

論文審査の結果の要旨

氏名 武田 拓真

本論文は全4章より構成されており、第1章では、研究の背景と目的、第2章では β 相五酸化三チタン、 λ 相五酸化三チタンの第一原理計算による構造および電子状態の評価、第3章では分子動力学法による β 相から λ 相への相転移の検証、第4章では研究の総括を述べている。以下に各章の概要を示す。

第1章では、本研究の背景として、相転移現象、相転移の例、五酸化三チタンの相転移現象について述べており、構造および熱力学的観点から説明している。また、構造相転移を予想・評価する手法として、分子動力学法について詳しく述べられており、各種分子動力学法の特徴や解析例について説明し、本論文の主題である五酸化三チタンの相転移現象の解析に分子動力学法を用いることの有用性を示している。

第2章では、 β 相、 λ 相五酸化三チタンのバンドギャップを再現するために行った、第一原理計算による構造エネルギーおよび電子状態の評価法について述べられており、構造最適化の条件、チタン原子および酸素原子のオンサイトクーロン相互作用などのパラメータを明らかにしている。また、構造最適化を行った後の構造を基準として、結晶格子軸に対して、軸長が変位するひずみを導入した系におけるポテンシャルエネルギーを評価することで、 c 軸方向への一軸引張応力により β 相が等エンタルピーのもと λ 相への相転移し得ることを見出している。さらに、フォノンモード計算により、引張ひずみを印加した β 相においてソフトフォノンが発生することを明らかにしている。一方、 λ 相から β 相へ相転移に関して、ひずみ印加による有効電荷、バンド構造、軌道分布の変化について述べられており、 λ 相において格子長比が異方的になることにより、単位格子中の非等価な3つのチタンサイトTi(1)、Ti(2)、Ti(3)の内、Ti(3)サイトにおける d 軌道の結合性相互作用が弱まることで、 β 相への相転移が駆動される可能性を示している。

第3章では、第一原理分子動力学法による β 相五酸化三チタンから λ 相五酸化三チタンへの相転移について述べられており、 c 軸方向への引張ひずみを印加した β 相が λ 相へ相転移する動的な過程を明らかにしている。有効電荷解析からは、Ti(3)サイトを中心とした大きな電荷変動および配位数の変化を伴って相転移が起こることを説明している。また、古典分子動力学法を用いて原子数を増やした大規模な計算においても、同様の引張ひずみを印加することにより、 β 相から λ 相に相転移することを見出している。さらに、原子数の多いスーパーセルにおける相転移では、局所的に生じた λ 相への構造相転移が時間とともに拡大していく様子を観測し、その相転移の拡大が異方的に進行していくことを明らかにしている。

第4章では、研究を総括するとともに、本論文で示されている計算手法を用いることによる異なる組成の酸化チタンや遷移金属酸化物の相転移挙動の解明、さらには外場誘起相転移を示す新規材料探索といった展望が述べられている。

本論文では、相転移物質である λ 相五酸化三チタンを研究対象として、第一原理計算および分子動力学を用いて λ 相と β 相の間の相転移現象を明らかにし、その相転移に対して構造ひずみを与える影響について述べている。引張ひずみの印加により β 相から λ 相への相転移することを見出したことは、 λ 相五酸化三チタンの相転移現象の理解を深めるだけでなく、新規相転移材料の開発に知見を与え、当該研究分野を発展させる結果であると評価できる。なお、本論文第2章、第3章は、大越慎一 教授との共同研究であるが、論文提出者が主体となって実験及び解析を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

以上の理由から、博士（理学）の学位を授与できると認める。