

論文審査の結果の要旨

氏名 山本 良幸

水素不純物の研究は重要な物質科学の課題であるが、測定の困難さや密度汎関数理論(DFT)による計算精度の不十分さなどの理由に理解が進んでいない。そのため高精度の理論計算により物性を明らかにすることがブレークスルーにつながり得る。この背景の下、本学位請求論文(以下、本博士論文と記す)では、固体の電子状態計算では最も高精度な拡散モンテカルロ(DMC)計算を用い、シリカ中の水素不純物の安定性に関する理論的研究を行った。本博士論文では、中性水素不純物 H^0 が熱力学的に不安定であることを明確に示し、さらに H^0 が準安定に存在する根拠を示した。このことにより、 H^0 が電子スピン共鳴(ESR)で測定にかからないがミュオン(μ SR)を用いると測定されるという実験上の謎を解き明かした。また、その計算手法を用いて水素不純物が複合体を形成して安定に存在できることを予測した。

本博士論文は英語で書かれており、7つの章より構成されている。第1章から第3章までは導入部である。まず第1章では、シリカ中の水素の H^0 に関する上記の謎を指摘している。また、DFTに基づく先行研究は H^0 が熱力学的に不安定であり ESR 測定を支持しているが、 μ SR の結果を説明できていない現状を指摘している。第2章は、本博士論文で用いる DFT と DMC の計算の原理、さらに様々な荷電状態に対する水素のエネルギーの計算手法について紹介している。第3章では、Nudged elastic band(NEB)法に基づき水素の拡散経路を計算するための手法について述べている。従来の NEB では荷電状態が変化するような場合にはそのまま適用できないが、それを拡張した申請者独自の手法を用いることにより適用可能になることを述べている。

博士論文の主要な結果は、第4章から第6章にまとめられている。

第4章では、二種類の結晶シリカ(q - SiO_2 , r - SiO_2)における三種類の荷電状態(H^- , H^0 , H^+)に対する安定構造と安定性を求める方法の詳細と計算結果について述べている。計算を行った結果、熱力学的には H^0 は不安定であるという ESR の結果は説明できるが、 μ SR の結果は説明できないことが確認された。

第5章では、 μ SR の結果を説明する糸口として、 H^0 は準安定であり、それが拡散して安定な状態に変化するために高い障壁を超えなければならないからであるという作業仮説を立てて、拡散障壁の高さを計算した。本研究では、中性の安定構造から荷電状態の安定構造への拡散経路として、各状態間を直線的に拡散する場合と最小エネルギー経路をたどって拡散する場合の両方の計算を行い、以下の結果を得た。前者の経路に沿っては 1eV 程度の拡散障壁があるのに対して後者の場合は障壁が下がる。その高さは

数百 meV 程度の障壁があると推定できる。これはミューオンの寿命である $2\mu\text{s}$ の間に、熱的に超えるには十分に高い障壁である。したがって速度論的に実験を説明することができる。

第 6 章では、水素不純物が複合体を形成して結晶中に存在する可能性について述べている。考慮したのは水素分子状の構造で存在するもの (H_2) と水素原子どうしは結合していないが最近接の Si 原子とそれぞれ結合を持つもの (H^*_2) である。q-SiO₂, r-SiO₂ での最適化構造を求め、r-SiO₂ に対しては H_2 が中性状態で安定に存在するが H^*_2 は不安定であることが分かった。 H_2 から電子が一つ抜けた状態は ESR で測定できることが予測される。また、その振動数の値に基づき、ラマン測定が可能であることが示された。q-SiO₂ に対しても、 H_2 の安定性が確認できた。

最後の第 7 章では、得られた結果がまとめられた。

以上、各章の紹介と共に本博士論文で得られた知見を解説した。本博士論文は、シリカ中の水素不純物を DMC 計算で研究した初めての論文であり、ESR と μSR の相違を水素の拡散障壁により説明を行ったという点で新規性が認められる。水素複合体の存在の予測も新規性が高い。また、これまでの DFT に基づく水素不純物の研究を見直して理論を再構築するという方向に先鞭をつけるものとして本博士論文は高く評価できる。以上の評価により、審査員全員が学位論文として十分なレベルにあり、博士 (理学) の学位を授与できると判断した。

なお、本博士論文の第 4 章から第 6 章までの内容は、共同研究者との共同研究を含むが、それは Physical Review B 誌に投稿済みである。本博士論文提出者が主体となって計算および結果の解釈を行ったものであり、本博士論文提出者の寄与が十分であると判断される。またこの件に関して、共同研究者の常行真司氏、明石遼介氏、吉沢香奈子氏、前園涼氏から同意承諾書が提出されている。