

論文審査の結果の要旨

氏名 佐藤 暢 哉

ペロブスカイト型酸化物には強誘電性や圧電性を示す物質があり、それらは応用上の重要性からも広く研究されている。これらの誘電特性はA・Bサイトの置換によって制御されることが多いが、一方で、酸素アニオンを窒素やフッ素で置換する研究も近年さかに行われている。本論文は、酸素を水素アニオンで置換した新奇なペロブスカイト型酸水素化物 $ATiO_2H$ ($A = Li, Na, K, Rb, Cs$)を第一原理電子状態計算により解析したものである。さらに、プロトン核磁気共鳴(NMR)遮蔽テンソルを原子毎の寄与に分解する手法を考案し、金属水素化物、水酸化物、さらに酸水素化物における遮蔽の微視的機構を調べ、それらの違いを議論した。

本論文は8つの章から構成される。

第1章は緒言であり、ペロブスカイト型酸化物の示す様々な特性とアニオン置換の効果について俯瞰されている。また、水素アニオンで置換したペロブスカイト型酸水素化物が合成された場合に期待される新奇な電子状態・物質特性についても述べられている。さらに、結晶中の水素の荷電状態や位置の解析の鍵となるプロトンNMRについても解説されている。

第2章は本論文で用いられる密度汎関数法のレビューである。特に、擬ポテンシャル法により得られた結果から、本来の電子波動関数を再構成するPAW法について解説されている。また、NMR遮蔽テンソルの計算に用いられる二つのアプローチおよび軌道磁化の計算手法(modern theory of orbital magnetization)が解説されている。

第3章では、ペロブスカイト型酸水素化物 $KTiO_2H$ について第一原理電子状態計算の結果が示されている。特に、構造最適化により得られた水素位置と原子間距離、生成エネルギー評価に基づく結晶構造の安定性が議論されている。さらに、価電子帯上端に面内酸素の2p軌道と水素の1s軌道からなる二次元的な電子状態が実現していることが見出された。フッ素置換の場合との比較から、水素原子の低い電子親和力や、2p軌道と1s軌道の対称性の違いがこの二次元的電子状態の実現に重要な役割を果たしていることが指摘された。

第4章ではさらに、一連のペロブスカイト型酸水素化物 $ATiO_2H$ ($A = Li, Na, K, Rb, Cs$)に対する系統的な計算結果が示されている。最適化後の結晶構造はいずれも斜方晶である。いずれの物質でも価電子帯上端に二次元的な状態が現れるが、Aサイトのイオン半径の違いにより結晶のc軸が短くなるに従い二次元性が弱まっていくこと、誘電率テンソルと圧電テンソルも同様にAサイトのイオン半径の違いにより説明できることが明らかとなった。

第5章ではNMR遮蔽テンソルの分解手法が議論されている。遮蔽テンソルからNMRケミカルシフトの計算が可能であるが、その寄与をより詳細に解析するために、遮蔽テンソルを (i) Wannier軌道毎、(ii) バンド毎、(iii) バンド束毎、(iv) 空間の各点、の寄与へ分解する手法が提案されている。いずれの分解についてもmodern theory of orbital magnetizationを用いて統一的に表現できる。各分解のゲージ依存性についても解析を行い、空間各点への分解では他の分解方法で現れる困難が回避できることが示されている。さらに、空間各点への分解に基づき、Bader解析を用いて原子毎の寄与への分解手法が導入されている。

第6章では、第5章で提案された空間各点・原子への分解手法を用いて、典型的な金属水素化物と水酸化物の遮蔽の解析が行われている。金属水素化物では水素周辺の寄与が支配的であり、ケミカルシフトは水素の荷電状態を反映しているという従来の描像と合致するが、水酸化物では主要な寄与は近接する酸素周辺にあることが示されている。一方、ケミカルシフトの圧力依存性から、水素化物では従来のような金属-水素原子間距離で単純に理解することはできないことが明らかにされた。

第7章では、NMR遮蔽テンソルの分解手法を KTiO_2H に適用した結果が示されている。 KTiO_2H では主要な寄与は金属水素化物と同様、水素原子周辺に現れるが、近接するチタン原子周辺からの寄与も無視できないことが明らかとなった。さらに圧力依存性から、 KTiO_2H のケミカルシフトは、チタン-水素距離から予想されるよりも大きいことが明らかとなった。これは、ペロブスカイト型酸水素化物のケミカルシフトが、近接チタン原子の寄与など、従来とは異なる機構で決まっている可能性を示唆している。

第8章では本論文の結論と今後の研究の展望が述べられている。

以上のように、本論文は密度汎関数法に基づくNMR遮蔽テンソルの解析手法を発展させ、またペロブスカイト型酸水化物の結晶構造・電子状態・誘電特性を明らかにしたもので、審査委員一同学位論文として相応しいと判断する。なお、本論文のうち第3章から7章は他の研究者との共同研究であるが、手法開発・シミュレーションの実行・解析は、論文提出者が主体となって研究を行ったものであり、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

したがって、博士(理学)の学位を授与できると認める。