

氏名	たつみ 巽	かず 一	よし 巖
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)		
学位記番号	工 博 第 2194 号		
学位授与の日付	平成 14 年 9 月 24 日		
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当		
研究科・専攻	工学研究科材料工学専攻		
学位論文題目	First Principles Quantitative Study on Local Environments of Solute Atoms in Advanced Inorganic Materials (第一原理計算による先端無機材料における溶質原子の局所構造の定量的研究)		
論文調査委員	(主査) 教授 足立裕彦	教授 山口正治	教授 田村剛三郎

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、従来の実験的手法では解析が困難であった先端無機材料における溶質原子の局所環境について、非経験的な量子化学計算による理論的研究の成果をまとめたものであって、次の7章からなっている。

第1章は序論であり、その前半では本論文の目的について述べられている。実験のみでは理解が困難な溶質原子の局所環境について、高精度な理論計算を用いて調べることが重要であるとし、これを本論文における研究目的としている。後半部では本論文で取り上げた先端無機材料である LaNi<sub>5</sub> 水素吸蔵材料、セラミックス固溶体サイアロン (SiAlON) 及び窒化珪素の高圧相について、具体的な背景が述べられている。

第2章では、本論文で用いた計算手法について概説されている。さらに、その計算精度を確認する目的で、関連する化合物の格子定数の理論値と実験値が比較されている。理論値と実験値は数%内の誤差で合致しており、同計算手法による定量的な構造予測が可能であることが示唆されている。

第3章では、LaNi<sub>5</sub> 水素吸蔵材料を原子レベルでモデル化する上で最も基本的な知見となる水素化物の結晶構造や一次固溶体中の水素の占有サイトについて調べられている。水素化物相である  $\beta$  相の結晶構造は、現在においても一意的に決定されていない。本研究での理論計算で予測された  $\beta$  相の原子配列は、実験において P6<sub>3</sub>mc の空間群の枠組みで解析されている構造に非常に近いことが示されている。さらに、一次固溶体中の水素の占有サイトに関して、水素周囲の配位環境とエネルギーの比較から、占有サイトの安定性は Ni-H の結合本数で定性的に説明されている。水素が LaNi<sub>5</sub> の格子間に導入されると、Ni 副格子は著しく緩和することから、LaNi<sub>5</sub> の水素の吸蔵・脱離における La 原子の重要な役割の1つとして、その原子半径の大きさから、格子の安定な緩和を可能にしていることが指摘されている。

第4章では、測定がされていない水素化物の弾性定数を理論計算より求められている。第3章で得られた水素化物の結晶構造の理論モデルをもとに、水素化による弾性的性質の変化が、歪に伴う原子位置の緩和(内部変位)も考慮して調べられている。LaNi<sub>5</sub> とその水素化物 ( $\beta$  相) での理論値同士の比較から、水素化による弾性的性質の変化は次の2点に要約されている。第一の点は、弾性定数は全体として、低下することである。第二の点は LaNi<sub>5</sub> で見られる c 軸方向の異方性が水素化では消失することである。第一の点に関しては、水素原子は、Ni-H 間の結合距離を保つように、マクロな歪に対して大きく内部変位することが明らかにされ、これに起因すると説明されている。第二の点については、水素導入により、Ni-Ni 間の c 軸方向に強い結合が弱化し、代わって等方的な Ni-H 結合が生じることに起因すると説明されている。

第5章では、セラミックスでの固溶体であるサイアロンの溶質原子の分布については原子・電子構造の乱れを可能な限り抑えるように溶質原子同士が近接することが示唆されている。

第6章では、高圧領域での窒化珪素の結晶相について理論計算から探索されている。この研究では溶質原子は関与しないが、本計算手法により未知の結晶構造を調べることが可能であることを示すために、本論文に含められている。理論計算から、近年合成が成功されたスピネル相はおよそ 210GPa まで安定であり、それ以降の高圧下では、スピネル型から

CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 型の構造に相転移する可能性が示されている。

第7章は、結論であり、本論文で得られた成果について要約している。

### 論文審査の結果の要旨

本論文は、実験的な構造解析が困難な先端無機材料中の溶質原子の局所環境について、高精度な非経験的量子化学計算により原子・電子のレベルから明らかにすることを目的とした研究をまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. 現在まで議論が分かれてきた LaNi<sub>5</sub> の水素化物及び水素固溶体の原子配列について理論的な検討がなされた。水素固溶体においては、水素占有サイトの安定性は Ni-H 結合の本数により定性的に決められることが示された。LaNi<sub>5</sub> の水素の吸蔵・脱離における La 原子の重要な役割として、次のことが指摘されている。すなわち、La 原子は原子サイズが大きいため、水素導入時の Ni 副格子の緩和を容易にしているということである。

2. 実験での測定が困難な LaNi<sub>5</sub> 水素化物の弾性定数が理論計算より求められた。その結果、水素化により弾性率は低下し、より等方的になることが明らかとなった。化学結合の観点からこれを調べた結果、Ni-H 間の結合がこの変化を支配していることが示された。

3. セラミックス固溶体であるサイアロン (SiAlON) における溶質原子の分布について、原子配列モデルを系統的に構築し、その安定性の評価と平均結合距離や電子構造についての考察がなされた。サイアロンにおいては原子・電子構造の乱れを可能な限り抑えるように溶質原子同士が近接することが示唆された。

4. 高圧領域での窒化珪素の結晶相について理論計算からの探索がなされた。スピネル相窒化珪素は約 210GPa の高圧まで安定であり、それ以降では、CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 型の構造に相転移することが理論から予測された。

本論文は、第一原理量子化学計算を、金属やセラミックスなどの実用材料に積極的に適用し、溶質原子の局所環境と材料特性との関係を明らかにしたものであり、学術上、実際上、寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。また、平成14年8月28日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。