

京都大学	博士 (工 学)	氏名	鈴木 毅 裕
論文題目	Simulation of inorganic crystals in aqueous solutions by first principles calculations (水溶液中での無機結晶の第一原理計算によるシミュレーション)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、水溶液中での無機結晶の平衡熱力学を理論計算によってシミュレーションすることを目的として、量子力学の第一原理に基づいた計算手法を提案し、それを実施した結果をまとめたものであって、以下の4章から構成される。</p> <p>第1章は序論であり、研究背景として無機材料粒子を水溶液中で合成・使用することの工業的意義について概説したあと、材料特性を制御する重要な情報として水溶液中での化学種と表面形態(モルフォロジー)の2つに着目し、それらを制御することで得られた材料の実験成果や応用例およびそれらの情報を理論的に獲得する手法についての文献を紹介し、従来研究における課題を明確に論じている。その上で第一原理計算に基づいて水溶液中における無機結晶の熱力学的データを系統的に獲得する計算手法を提案し実行するという本論文の目的を掲げている。</p> <p>第2章では、アルカリ土類金属について、水溶液中における化学種の存在領域を電極電位と水素イオン濃度の2次元座標上に図示した電位-pH図(プールベ図)を求めている。そのために、関連する全ての結晶について密度汎関数法に基づき、平面波を基底関数としたプロジェクター・オーギュメントド・ウェーブ(PAW)法による第一原理計算と、その計算で求められた力の定数に基づいたフォノン計算を調和近似のもとで実施し、常温での自由エネルギーを評価している。計算から得られたフォノン振動の計算値と、ラマンおよび赤外の振動分光から得られた実測値とを比較し、計算の妥当性を検証している。そしてフォノン計算の定量的な検証から零点振動エネルギーが、とくに水酸化物の生成自由エネルギーに於いては無視できない大きさの寄与があることを示している。次に、それらの結果を水溶液についての熱力学的な実験データと組み合わせる手法により、アルカリ土類金属であるMg, Ca, Sr, Baそれぞれについて電位-pH図を算出している。得られた結果を実験値と比較することで、計算手法の有用性を検証するとともに、Mgの電位-pH図において水酸化マグネシウムとマグネシウムイオン間の平衡線にみられる誤差について検討を加え、水酸化物のフォノン計算における調和近似に由来するものであると指摘している。</p> <p>第3章では、イオン性結晶を対象に、水溶液中での結晶の形態を決める表面エネルギーの結晶方位依存性を調査し、その水溶液の陰イオン濃度依存性を検討している。求められた表面エネルギー値を用いて、粒子全体の表面エネルギーが最小化するウルフプロットを実施し、結晶の平衡状態での形態を議論している。表面への水和の効果については、表面に直接吸着したイオンを第一原理計算に採り入れたうえで、水の分極効果を採用するために、導体様スクリーニングモデルを適用しており、水和の効果が表面構造および表面エネルギーへ及ぼす影響について議論している。またカチオン</p>			

京都大学	博士 (工 学)	氏名	鈴木 毅 裕
<p>とアニオンが交互に積層する極性面について、表面再構成や終端面の違いといった表面の状態の違いを考慮した検討を行っている。密度汎関数法に基づき、局在基底関数を用いた第一原理計算の結果として得られた結晶方位と終端面による表面エネルギーの序列は、実験結果を解析して求められたものと矛盾なく一致している。すなわち AgBr の場合は、水溶液の陰イオン濃度が増大するにつれて、水素イオンが吸着した Br 面終端の (111) 表面が (100) 非極性表面に対して相対的に安定化し、結晶形態が立方体から十四面体を経て、八面体へ変化する様子が再現された。そして、計算結果と実験結果の差についてさらに詳細に検討することより、Br 面終端の (111) 表面モデルでは、水素イオンよりは、実験の際に共存していたカリウムイオンの吸着を考えるべきであることを指摘している。さらに AgBr と類似した岩塩型結晶の AgCl, AgI, NaBr について同様の計算を系統的に行った結果、いずれの系においても、実験で求められた形態が (111) 表面エネルギーと (100) 表面エネルギーの計算結果によって矛盾なく説明できることを明らかにしている。</p> <p>第 4 章は結論であり、本論文で得られた成果について要約し、水溶液中での無機結晶の平衡熱力学を議論するための第一原理計算手法の妥当性と問題点について包括的に議論している。</p>			

## (論文審査の結果の要旨)

本論文は、水溶液中での無機材料結晶の平衡熱力学を理論計算によってシミュレーションすることを目的として、量子力学の第一原理に基づいた計算手法を提案し、実行した結果をまとめたものであり、主たる成果は次のとおりである。

1. アルカリ土類金属について、水溶液中における化学種の存在領域を電極電位と水素イオン濃度の2次元座標上に図示した電位-pH図(プルベ図)を第一原理的に求める計算手法を提案している。そのために、関連する全ての結晶について第一原理計算と、第一原理計算で求められた力の定数に基づいたフォノン計算を実施し、常温での自由エネルギーを評価している。そして、その結果を水溶液についての熱力学的な実測データと組み合わせる手法をとっている。この計算手法に基づいてアルカリ土類金属それぞれの電位-pH図を示しており、この結果を実験値から得られた図と比較することで、計算手法の有用性を検証するとともに、近似モデルの問題点を指摘している。
2. AgBrをはじめとするイオン性結晶を対象に、水溶液中での結晶の形態を決める表面エネルギーの結晶方位依存性を調査し、水溶液の陰イオン濃度依存性を検討している。表面への水和の効果については、表面に直接吸着したイオンを第一原理計算に採り入れたうえで、導体様スクリーニングモデルを適用する手法で取り扱っている。この計算で得られた結晶方位と終端面による表面エネルギーのヒエラルキーは、実験結果を解析して求められたものと矛盾なく一致した。すなわち水溶液の陰イオン濃度が増大するにつれて、水素イオンが吸着したBr面終端の(111)表面が(100)非極性表面に対して相対的に安定化し、結晶形態が立方体から十四面体を経て、八面体へ変化する様子が再現され、計算手法の妥当性を検証している。また類似の岩塩型構造による系統的な計算から、(100)面と(111)面の2つの表面エネルギーの関係と、結晶形態変化の様子との関連性について指摘している。

以上、本論文は、第一原理計算に基づいたシミュレーションによって、無機結晶材料の水溶液中での熱力学的データを系統的に獲得する手法を開発し、具体的な検討結果に基づいて、その問題点を指摘したものである。無機結晶材料は工業的に水溶液中で合成・使用されることが多いが、熱力学データは不明なものも多く、本研究の成果は、学術上、實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24年2月17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、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。