

固体増殖材におけるトリチウムの移行過程において、固体内の欠陥や表面状態が大きな影響を与えていることが明らかになっている。これらの現象を理解するためには水素同位体と欠陥、表面状態との相互作用を明らかにする必要があるが、既往の研究の多くは実験結果の現象論的解釈に留まっており、相互作用の機構については十分に理解されていない。不定比性や格子欠陥など、構造の不均一性が物質の挙動に及ぼす影響を解明することは、固体増殖材に限らず金属酸化物一般において重要な課題である。本論文においては Li_2O に対して赤外吸収分析と光電子分光測定を行い、固体内もしくは表面における水素同位体と欠陥との相互作用を明らかにすることを目的としている。透過法による FT-IR 測定からは固体内の O-H 伸縮振動について、XPS, UPS 測定からは表面近傍の電子状態について情報が得られている。また、実験で観察された現象を原子構造や電子移動の効果から理解するため、量子化学計算による解析を行っている。本論文はこのような研究の成果を6つの章にまとめたものである。

第1章は序章であり、研究の背景と目的が述べられている。

第2章は赤外吸収分析による固体内-ODの観測であり、 Li_2O 単結晶に熱吸収およびイオン照射により重水素を導いた。 D_2 ガスの 973K における熱吸収後、急冷(680K/0.5min)と徐冷(680K/200min)を施した試料の赤外吸収スペクトルをそれぞれ測定している。急冷、徐冷試料の両方に、室温において 2715cm^{-1} 、473K において 2510cm^{-1} にピークが観察され、これらのピークは加熱時の挙動から、それぞれ Li_2O 固体内で LiOD 相として存在している-OD、LiOD 相の分解後に固体内で分散して存在している D^+ による-OD($\text{Li}_2\text{O}-\text{D}^+$)によるものと帰属している。また、室温において急冷試料には 2700cm^{-1} から 2550cm^{-1} の領域に複数のピークが観測されている。これらのピークは F-center の回復温度である 523K 以上で消滅することから、急冷によって導入された F-center の影響を受けた-OD によるものであると帰属している。1MeV D^+ を照射した試料については、熱吸収試料において $\text{Li}_2\text{O}-\text{D}^+$ に帰属されたピークと、F-center の影響を受けた-OD に帰属されたピークとが観測されている。 $\text{Li}_2\text{O}-\text{D}^+$ によるピークは照射中のみ観測され、照射停止とともに F-center の影響を受けた-OD によるピークの強度が増加している。照射中には Li 空孔に配向していた-OD が、照射後の Li 空孔の回復にともなって F-center の影響を受けるサイトへと緩和する過程を反映していると考えている。

第3章は量子化学計算による水素同位体の存在状態の評価であり、赤外吸収分析の結果が示している F-center と Li 空孔が-OH に与える影響について評価している。計算コードにはガウス型基底関数を用いる全電子 SCF コードである CRYSTAL98 と、平面波基底関数を用いる擬ポテンシャル密度汎関数法(DFT)コードである CASTEP とを用いている。欠陥近傍の構成イオンの緩和について2つの計算コードから評価し、計算の精度内で十分に一致することを確認している。次に完全結晶中と F-center, Li 空孔が近接位置に存在する場合の-OH の安定位置を求めている。その結果 F^0 center の場合には O-H 結合をした状態のみでなく、O-H 結合が切れて F^0 center に捕獲された状態をとることを示唆している。各々の場合について系から H を取り出すのに必要なエネルギーを評価すると、Li 空孔に配向した-OH と F^0 center に捕獲された H とが、他の場合と比べて安定であることが示されている。 F^0 center に捕獲された H については、Mulliken の電子密度解析から F^0 center の電子が H へと移動したことが明らかになったが、これは F^0 center による H の還元反応だと考えている。

第4章は酸化リチウム中における水素同位体の存在状態と拡散機構について示している。中性子照射を受けた Li_2O 中でのトリチウムの拡散は、 F^0 center による捕獲と還元と、その後の酸化反応の繰り返しで進むと考えている。そこで H が F^0 center に捕獲される反応についてポテンシャル曲線を計算し、この反応の活性化エネルギーとして 0.75eV を得ている。この値は Li_2O 中のトリチウム拡散における活性化エネルギーの報告値の範囲内にあり、この捕獲反応が拡散に関わる可能性が量子化学計算から示された

としている。

第5章は光電子分光法による酸化リチウム表面の電子状態観測であり、表面状態を変えた試料を水蒸気に曝露し、試料表面の価電子スペクトルを観察している。水蒸気に曝露した試料の価電子スペクトルを各温度で測定し、得られたスペクトルを Li_2O 中の O 2p の成分、表面に解離吸着した水酸基の 1π と 3σ 軌道とにそれぞれ帰属している。真空中で加熱した試料には水酸基によるピークが観察されない条件において、Ar スパッタリングと D_2 ガス下での加熱を施した試料には水酸基によるピークが観察され、スパッタリングや還元処理によって表面に活性な吸着サイトが形成され、水の吸着が容易になったことを示している。

第6章は結論であり、本研究で得られた成果をまとめている。

以上を要するに、本論文は金属酸化物中の欠陥と水素との相互作用について、酸化リチウムを例として、赤外吸収分析と量子化学計算により多くの知見を得たものである。特に、F-center と Li 空孔の影響を受けた水素同位体の存在状態を明らかにし、F-center と Li 空孔が水素同位体に与える影響をイオン間のクローン相互作用と欠陥が捕獲した電子と水素同位体との相互作用とで説明した。また照射試料における拡散に、 F^0 center によるプロトンの還元反応が関わる可能性を示した。表面における反応については光電子分光測定から、表面に生成した欠陥や酸素不足層が水分子の解離吸着に対して活性なサイトとしてはたらくことを明らかにしている。このような成果は今後の核融合炉セラミック増殖材開発および金属酸化物と水素同位体との相互作用に関する研究の進展に寄与するところが大きい。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。