

審査の結果の要旨

論文題目 酸化リチウム中での水素同位体と照射欠陥との相互作用のモデリング

論文提出者 小田 卓司

次世代のエネルギー源として期待されるD-T核融合炉では、増殖材料中で生成されたトリチウムの速やかな回収を実現することが、安全で効率的な燃料サイクルを確立する上で重要な課題である。化学的安定性から有力なトリチウム増殖材料候補と見なされているLi酸化物においては、照射欠陥がトリチウム放出挙動へ有意な影響を及ぼすことが示唆されている。照射欠陥は炉の運転とともに増加するため、その影響の理解は、トリチウム挙動を解明する上で必要不可欠である。本論文は、計算機シミュレーションと実験を相補的に利用することで、 Li_2O 中での水素同位体と照射欠陥との相互作用を原子スケールで解明し、モデル化することを目的としたものであり、7章から構成される。

第1章では、トリチウム放出挙動に関する既往の研究がレビューされるとともに、Li酸化物の中で、O原子よりもLi原子の方が半径が小さいという Li_2O 固有の特徴に着目した理由が示され、本論文の目的が述べられている。

第2章では、量子力学計算で評価したポテンシャル曲線または既往研究で報告されている諸物性値への適用性より、2つのモデルが構築されている。そして、既存の2つのモデルと本論文で構築した2つのモデルについて諸物性値の再現性が調べられ、弾性定数等の静的な計算で評価される値については、全てのモデルで実験値と良い一致が得られることが確認されるが、Li拡散定数、熱膨張挙動、融点等の高温でのダイナミクスが重要となる物性については、計算結果に強いモデル依存性が見られ、また中には傾向が異なるものがあることが示されている。これらの結果に基づき、以降の議論では、熱膨張挙動や融点について妥当な結果を与えるモデルと、Li拡散定数について良い結果を与えるモデルを用いることで、ポテンシャルモデル依存性の低減を図ることが明示されている。

第3章では、欠陥を含む Li_2O 中の Li^+ 拡散は、超イオン伝導性による拡散が支配的になる高温領域と、 Li^+ 空孔や Li^+ 格子間イオンが誘起する拡散が支配的になる低温領域に大別されることが示され、超イオン伝導状態では他の蛍石構造を持つ結晶と同様に Li^+ の $\langle 100 \rangle$ 方向への選択的なジャンプが起こることが確認されている。また、 Li^+ 空孔拡散において、有効振動数にVineyardの理論式を用いた場合に、古典モデルと分子動力学計算で拡散定数の良い一致が得られるが、拡散障壁と有効振動数は結晶膨張率に依存し、その依存性を考慮しない場合には誤差が数10%増加することが示されている。また、既往研究で広く利用されているアインシュタインモデルやデバイモデルの振動数を有効振動数として採用する場合には、拡散定数に有意な誤差が含まれ、 Li_2O 中での Li^+ 空孔拡散においては拡散定数値が数倍過大評価されるとしている。そして、一般化形式で与えられるVineyardのモデルにより、適切な拡散のモデル化を行うことができる可能性があること、量子力学計算を用いて有効振動数と拡散障壁を計算することにより、分子力学計算で問題と

なる結果のポテンシャルモデル依存性が回避されより精度の高いモデル化が期待できることが述べられている。

第4章では、分子動力学計算による弾き出しエネルギーの弾き出し方位依存性が評価され、Liの弾き出しがOに比べて容易に生じることを示している。方位平均した弾き出しエネルギーが、同じ結晶構造を有する UO_2 の実験値と同程度であること、個々の方位における閾値エネルギーに関しては、Li、Oいずれの場合にも強い方位依存性が見られることから、金属に比べて多様な結晶構造を持つ金属酸化物の照射応答挙動が、結晶構造に強く依存することを明らかにしている。また、照射で付与された10~100 eV程度のエネルギーの散逸挙動を分析することで、照射後1 ps程度で系は熱平衡状態に達することを確認し、自己アニーリングが生じる時間スケールを0.5 ps程度と見積もっている。Oの自己アニーリングの時間スケールはLiに比べて短いという自己アニーリングの時間スケールの比較から、欠陥の拡散障壁の大きさが重要であると考え、自己アニーリングの時間スケールは、系内の原子が持つ運動エネルギーの最大値が欠陥の拡散障壁を下回る時間と同程度であることを確認している。

第5章では、重水素イオン照射下での赤外吸収分析により、 Li_2O 中で欠陥と相互作用する水素同位体の挙動をその場観察し、量子力学計算によるエネルギー計算や振動数解析の結果との比較が行われている。そして、水素同位体がLi空孔と相互作用し、置換型 D^+ として $-\text{OD}^+$ を形成することで安定化することを実験と計算の両方で示している。また、密度汎関数理論に基づく平面波基底、ultrasoft 擬ポテンシャル法による振動数計算により、B3LYP法、局在化ガウス基底による全電子計算と同様に、精度良く振動数を評価することが可能であることを確認している。

第6章では、量子力学計算により、F centers 周辺での水素の安定性が調べられている。F centersの近傍で $-\text{OH}^+$ を形成した場合、あるいはF centersに捕捉された場合に、局所安定構造を持つこと、F centersの種類によらず、水素の電荷状態は前者では $+1$ 、後者では -1 であり、これらの状態間の遷移エネルギーは、F centersの電荷状態に強く依存し、 F^0 ではH捕捉力が強く、隣接する H^+ は容易に捕捉されることを明らかにしている。その一方で、 F^{2+} のH捕捉力は弱く、 H^+ の状態がより安定であることも示している。 F^+ では、捕捉の障壁は1~2 eV程度であり、隣接する H^+ を熱的に捕捉する可能性が示されている。

第7章では、本論文の結論と今後の課題がまとめられている。

以上要するに、本論文では、水素同位体と欠陥との相互作用に関連する素過程を、計算機シミュレーションと実験を併用して原子スケールで分析し、それらをモデル化するための手法を提示したものである。これらはシステム量子工学、特に核融合炉トリチウム増殖材中におけるトリチウムの挙動ならびにトリチウムと欠陥との相互作用の解明に寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。