

# 計算機で見た固体の中の水素

## Hydrogen in condensed matter investigated by computer simulation

常行真司・東大院理／東大物性研

宇宙存在度がとびぬけて大きい水素は、水や有機物を構成して水素結合という特別な分子間結合を担うほか、さまざまな物質に不純物として入り、ごく少量であっても金属の水素脆性や半導体の不活性化といった劇的な現象を引き起こす。ところが不純物としての水素は量が少なく、内殻電子を持たないため、X線や中性子など原子位置の情報が直接得られる実験手段での観測が極めて難しい。そのため赤外分光、ラマン分光、 $\mu$ SR、プロトンNMRなどを用いて、やや間接的に不純物水素の存在位置を推定することが行われている。一方、密度汎関数理論など第一原理電子状態理論に基づく物質構造と物性の計算機シミュレーション手法は、実験とは独立にミクロな構造・物性情報を得られる有力な研究手段である。現実的に利用できる計算量には限界があることから、量子多体系に対して用いる近似の精度、格子欠陥や界面など複雑な不規則構造の探索範囲、あるいはダイナミクスを追跡する時間範囲などに制限があり、計算機シミュレーションは必ずしも万能ではない。しかしながら実験データと相補的に組み合わせるならば、見えない水素を「見る」手法としてきわめて有用であると考えられる。

本講演では、計算機シミュレーションが明らかにしつつある誘電体( $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ )中の不純物水素の振る舞いについて紹介する。固体中の水素は位置によって  $\text{H}^+$ (プロトン)としても  $\text{H}^-$ (ヒドリド)としても振る舞うことが知られており、とくに酸素の  $\text{H}^-$ 置換によるキャリア制御が近年注目されている(本シンポジウムの細野秀雄氏の講演を参照)。 $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$  中の水素は格子間位置にあるときはたいていの場合  $\text{H}^+$ としてふるまう。ところが酸素欠陥がありキャリアとしての電子が存在する場合には、酸素欠陥位置に捕まり  $\text{H}^-$ になる[1,2]。すなわち不純物水素、酸素欠陥、キャリア電子の量と電気伝導性には、きわめて強い関係があることになる。またプロトンの化学シフトは、陰イオン( $\text{H}^-$ )であるにもかかわらず正となる。通常の実験手段では水素の観察が難しく、そのために不純物水素が存在すること自体見過ごされていたとすれば、実験の解析に修正が求められるかもしれない。

[1] Y. Iwazaki, T. Suzuki and S. Tsuneyuki, J. Appl. Phys. 108, 083705 (2010)

[2] Y. Iwazaki, Y. Gohda and S. Tsuneyuki, APL MATERIALS 2, 012103 (2014)