

## 審査の結果の要旨

論文提出者氏名 星 健夫

電子構造理論の最近の課題は次の2つである。第一は、電子相関の強い系における電子相関の役割を明らかにすることおよび、それらの系における第一原理計算手法を確立すること；第二は、大きな系に関する第一原理手法を確立しナノスケールにおける応用研究を拡大すること、である。本論文はこの第二の課題に対する重要な寄与をなすものである。

著者は、タイトバインディング近似の下で、ワニエ関数のオーダー $N$  計算理論、ヒルベルト空間分割理論の2つの基礎理論を開発し、計算負荷（計算時間、記憶容量）が取り扱う電子の数に比例するいわゆるオーダー $N$  法の計算理論を確立した。さらに本論文では具体的な応用として、シリコン単結晶の亀裂破壊を取り上げ、亀裂形成の電子的基礎過程、亀裂伝播プロセスにおける過渡電子状態、亀裂拡大における電子的結合と弾性歪みとの競合を、理論的に明らかにした。

本論文は英文で書かれており、3部8章からなる。

第1部では、序論と、電子構造計算理論のレビューを与える。一般に、電子構造計算において、システムサイズを大きくすることと、計算精度を確保することは、相反する要求になる。このことを第1章で論じている。

第2章では、本論文が選択しているタイトバインディングハミルトニアンの普遍性および、特にタイトバインディングハミルトニアンを第一原理的にどの様に求めるべきか、線形マフィンティン軌道との関連などを論じている。これにより、システムサイズを大きくすることの意味とよって立つべき基礎を明確にしている。

第2部では、大規模電子構造計算の基礎理論を構築する。

第3章は、タイトバインディングハミルトニアンの準備に当てられている。また、用いられるタイトバインディングハミルトニアンによって、ダイヤモンド構造半導体(001)表面で見られる対称・非対称ダイマーが良く記述されることを示し、ハミルトニアンの一般性を述べている。

第4章では、ワニエ状態に基づく複数のオーダー $N$  法について述べている。従来、ワニエ関数は系の固有状態を求め、次にユニタリ変換により作られる。本論文では、適当に選ばれた局在状態（具体的にはボンド結合軌道）を出発に逐次的に構成する方法を用いている。これにより、一般化ワニエ状態が作られることを数学的に示し、また同じ軌道を摂動法により構成できることを示している。さらに、この方法を一般化して、密度行列を用いて、ヒルベルト空間分割によるハイブリッド電子構造計算法を構成している。この方法は、実空間を分割する従来のハイブリッド法と異なり、ヒルベルト空間分割であるから、結果に方法による接続の不連続性などが現れない優れた方法であることを示している。オーダー $N$  法は、一般化ワニエ関数を求める手順の中に、局在軌道として表現することにより導入されている。一般化ワニエ関数を求める手続きは、電子構造エネルギーを粗視化する手法とみなすことができることが述べられ、計算精度をエネルギーを用いて系統的に議論し

ている。

第5章では計算の手続きについて、メモリーサイズ、逐次近似の方法を含めて詳細に述べられている。

第3部では、大規模電子構造計算が必要な応用例として、ナノ結晶シリコンの脆性破壊過程を取り上げ議論する。

第6章ではシリコン単結晶における亀裂破壊の背景を説明している。それらは弾性領域での古典的破壊理論であるグリフィス理論と、シリコン(001)表面のシミュレーション結果を理解するための予備知識として非対称ダイマー構造およびステップ構造を説明している。

第7章ではナノ結晶シリコンの脆性破壊過程をとりあげ、原子数が数100から数十万個までの様々なサイズのサンプルに対し、(001)方向へのひっぱり試験に対応する分子動力学シミュレーションを行い以下の2点に注目している。(1)亀裂面の生成過程、特に表面再構成まで含めたナノスケールの構造、(2)マクロサンプルにおける破壊現象との違い、特にサイズを変えていくことで期待できるクロスオーバー。破壊の素過程として、結合切断から2段階の表面再構成プロセスが起こることを観測し、このメカニズムは混成解消として理解できることを述べ、電子構造計算による量子力学的な取り扱いが本質的である。サンプルサイズ依存性としては、1万原子以下の比較的小さい系では単一原子層からなる(001)面が現れ、表面上では、清浄表面で観測されている非対称ダイマーが生成されること、一方1万原子以上の大きな系ではステップ構造が生まれこれは化学(量子力学)的エネルギーとひずみエネルギーとの競合として理解できることが示されている。この競合が現れたことは、ミクロからマクロへのクロスオーバーの始まりとみなすことができることが述べられている。

まとめと今後の展望について述べたのが第8章である。そこでは、さらにシステムサイズを大きくするには変分オーダーN法部分に対する並列化が必要であること、また並列計算を用いてもマクロ系までを直接扱うことはできないことが、グリフィス理論から導かれる自発的亀裂進展サイズと量子力学計算のサイズ限界に関して議論されている。最後に、マクロ系までを扱う立場にたつならエネルギー汎関数におけるマップとして連続体理論への橋渡しが重要となることが述べられ、量子力学計算と連続体理論のハイブリッド計算の意味および重要性が述べられている。

以上を要するに、著者は、タイトバインディング近似の下で、ワニエ関数のオーダーN計算理論、ヒルベルト空間分割理論の2つの基礎理論に基づきオーダーN法の計算理論を確立し、シリコン単結晶の亀裂破壊における亀裂伝播プロセスにおける過渡電子状態、亀裂拡大における電子的結合と弾性歪みとの競合を、理論的に明らかにした。本論文で扱った問題は、電子構造エネルギーを粗視化する手法と位置付けることにより、新たなオーダーN法を開発し、広く応用可能なかたちで確立したものであり、物理工学への貢献は大きい。

よって本論文は博士の学位論文として合格であると認める。