

論文の内容の要旨

論文題目 金属ナノ系における電子構造を用いた分子動力学法の開発と応用

氏名 井口雄介

近年のオーダー N 法の発展により、シリコンなどの半導体においては大規模な系における電子構造を含めた分子動力学法が可能になった。これまでに行われたシリコンにおけるへき開の計算では、亀裂の進展や表面再構成において電子構造が重要な役割を担っていた。一方で従来、金属系の分子動力学計算は古典力学を用いて実行されることが多かった。しかし金属系においてもナノ系においては半導体系と同様に電子状態が分子動力学に大きな影響を与えうるのではないかと考えられる。そこで本論文では金属系の分子動力学計算に必要な理論と応用の二つの面から電子構造を用いた金属系の分子動力学法の発展を目指す。

Mehlらは基底を非直交にすることにより、従来の直交基底を用いたスレーター-コスター型のハミルトニアンを用いた強束縛近似計算に比べ、広いエネルギー幅で電子状態と全エネルギーを合わせることができることを示した。[1]彼らのパラメータ付けは結晶における平衡点周りの計算では、全エネルギーと電子状態をよく再現できる方法として知られている。しかしこの手法は重なり行列を用いて一般化対角問題を解くので、必ずしも解があるとは限らない。もし、重なり行列の固有値に負があったら、逆行列が計算できるとは限らないからである。原子が近づくと重なり行列の非対角成分がパラメータの関係上大きな値を持ちやすいため、負の固有値を持つようになりやすい。実際、分子動力学計算を行った場合、結晶状態に比べて低い配位数が高い頻度で現れ、重なり行列の固有値が負になりエネルギー固有値が計算できなくなることがよく起こる。

本論文ではこのような不安定性を排除するために、Mehlらの手法を拡張し、非正規非直交の基底を提案する。オリジナルの手法ではハミルトニアンの対角成分は有効電子密度の多項式によって決められる。これと同様の手法を重なり行列の対角成分にも適用する。これによって、たとえ原子間隔が狭くなり非対角成分が大きくなっても、固有値が負になる領域を狭くすることができる。これは広いエネルギー幅で電子状態を再現できるという性質を失わずに、より広

い原子配置空間で電子状態を計算可能になるということを意味する。実際に白金などについて非正規非直交基底のパラメータを与え、従来よりも広い原子配置でエネルギーが計算可能になったことを示した。

次に本論文では金属ナノワイヤ系において電子構造を含めた分子動力学計算を行い、電子構造が原子構造に与える影響を調べている。電子ビーム照射を用いて作製された金ナノワイヤは特異ならせん状の構造を取ることが近藤らによって近年報告されている。[2]この報告の中で近藤らはナノワイヤの構造が多層殻構造になっていることを明らかにし、また多くのナノワイヤで最外殻とその内側の殻の一周原子数の差が 7 であることからこの数を魔法数と命名した。これまでらせん状ナノワイヤについては多数の理論的研究がなされたが、以下の点について未だ系統的な説明は行われていない。(1)どのようにして面心立方格子がらせん状多層殻ナノワイヤに変化するのか。(2)魔法数の由来は何か。(3)なぜ金と白金で同様にらせん状構造が見いだされるのか。これらの疑問に答えるために、本論文では金らせんナノワイヤのモデルを提案し、分子動力学法を用いて計算を行っている。

本論文で提案するモデルは以下の通りである。もともと面心立方格子から切り出した(110)ナノワイヤは、非らせん多層殻構造をとっている。このナノワイヤは 4 つの(111)面と等価な面と 2 つの(001)面と等価な面を持つ六角形の断面を持つ。金の清浄表面では(001)表面は(111)表面によく似た六回対称な(001)-hex 面に再構成することが知られている。ナノワイヤの(001)面と等価な面においても、滑り変形が起きると清浄表面の時と同様に(001)面が(111)面に変化する。(001)面が(111)面の変化は粗な構造から密な構造への変化であるので、表面に原子を補充するとこの変形を安定化させることができる。これによって、最外殻の一周原子数が 1 増える。もともとの断面の最外殻が六角形の面心立方格子から切り出したナノワイヤは、最外殻とその内側の殻との一周する結合の数の差は 6 であった。これに 1 を加えると 7 になり、魔法数と一致する。魔法数の由来である。また対称性の良い断面における最外殻の一周原子数は偶になることが多い。これに表面再構成のための 1 を加えると一周原子数は奇数になる。一周原子数が奇数の場合、(111)面の並進周期が結合 2 つ分であるため、同じ原子をつなぐと必然的にらせん状になる。これがらせん状ナノワイヤの生成される理由である。このように表面に原子が補充されて、表面原子が内部原子と不整合が発生すること、そしてそれに引き続く表面再構成の二段階再構成

がこの模型の中心となる概念である。

この模型を確かめるためにわれわれは電子構造計算を含めた分子動力学計算を行った。実際に上記の最外殻が六角形でそれに最外殻の一周原子数が 1 増えるように原子を付け加えた理想的な面心立方格子から切り出したナノワイヤを両端の重心を固定して温度で緩和させた。計算の結果、全ての系で表面再構成が起こりらせん状になった。この計算の中で、最初の段階で内部の原子から表面原子が解離して最外殻全体が丸くなり、そのあと(100)面から(111)面への変形が観測された。これは提案した 2 段階模型と一致する。

この表面原子の解離と(001)面から(111)面への変形がなぜ起こったのかを調べるために電子状態を調べた。局所的なエネルギーを調べてみると内部から解離した原子はエネルギー的に損をしている。特に配位数が減少したことにより s 電子の損が大きい。一方で d 電子では、表面が平らになったことにより(111)面が実質的に広がった分のエネルギーの得と、結合が切れた分のエネルギーの損がほぼ相殺する。結局解離した原子のエネルギー損は s 電子による部分が大きく寄与する。一方、解離した原子のまわりの原子は、配位数が変化しないため s 電子によるエネルギー損はない。 d 電子は表面が平らになったことによるエネルギー得があり、結合が切れたことによるエネルギー損はない。この表面が平らになったことによる d 電子のエネルギー得は、解離した原子にとって内部の原子から引きはがす力となる。よって、配位数が減ることによる s 電子のエネルギー損と表面が平らになることによる d 電子のエネルギー損のどちらが大きいかによって表面原子が内部の原子から解離するかどうかが決まる。この考えが正しいことを示すために、より小さな d バンド幅をもつ銅で対応する系の分子動力学計算を行った。 d バンド幅が小さい場合、 d バンドに由来するエネルギーの得が小さくなるのでより解離しにくくなるという予想ができる。実際、金の系において表面原子が解離した時間では、銅原子が解離することは無く、考えが正しいことが確かめられた。

次に(001)面にある原子の電子状態が、(111)面に変化する前後でどのように変化するか調べた。この場合、配位数が増えるため s 電子のエネルギーは得をする。また、(111)面に変化したことにより波動関数が広がりやすくなるため、 d 電子も得をする。よって局所的には表面再構成をした方がエネルギーが得である。しかし表面再構成をする際に周りの原子を引きずって結合を切る必要があるため、実際に再構成するかどうかは周囲の状況に依存する。今回の場合、す

で表面の原子の一部は内部の原子との結合が切れているので容易にひきずることができる。実際、対応する銅の系では再構成を起こすのにより高い温度が必要であった。

このように表面が再構成してらせん状ナノワイヤになるのには、表面原子が最初の段階で内部の原子から解離することが重要であり、その解離しやすさは d バンドの幅に比例する。銅や銀における $3d$ 、 $4d$ バンドの幅よりも金、白金における $5d$ バンドの幅の方が大きく、よりらせん状ナノワイヤになりやすいことがわかる。これが金と白金でらせん状ナノワイヤができる理由である。

以上から金の生成に関してモデルを提案し、最外殻がらせん状になる理由、魔法数の由来、なぜ金と白金が同様のらせん性を示すかを明らかにした。らせんの生成においては、 s 軌道と d 軌道の競合が主要な役割を果たしている。

本論文では、金属系における電子状態を含んだ分子動力学計算を行うのに有用だと思われる理論の拡張を提案した。また、らせん状ナノワイヤにおける理論と分子動力学計算の結果を通じてナノ系の理解の枠組みを提示した。らせん状ナノワイヤの生成では電子状態の競合が主要な仕組みとして働いている。バルク結晶では、表面はごく一部の割合の原子しか参加しないが、ナノ系においては表面と内部の原子の個数が同程度になる。この環境の違いによる原子の振る舞いの違いが競合を引き起こし、ナノ系では系全体の振る舞いを支配することになる。

[1] M. J. Mehl and D. A. Papaconstantopoulos, Phys. Rev. B **54**, 4519 (1996)

[2] Y. Kondo and K. Takayanagi, Science **289**, 606 (2000)