

## 審査の結果の要旨

論文提出者氏名 井口雄介

電子構造理論の最近の大きな課題の一つは、大規模系に対する第一原理計算手法を確立し、ナノスケールにおける応用研究を展開することである。

著者は、大規模金属系に対する量子力学的分子動力学法の確率を目的として、環境効果を考慮したタイトバインディング・ハミルトニアン形式を取り上げ、これが大規模系に対する最も有効な形式であることを論じた後、現在与えられている形式を種々検討し必要な改良点を議論し、それらの応用として金ナノワイヤーを議論したものである。

本論文は、4章および付録4部から成り立っている。

第1章では、分子動力学計算において電子構造をあからさまに含むものと含まないものに分けて、これまで行われてきた計算を概括した。その上で、最も適切な形式として Slater-Koster 型ハミルトニアンを用いる分子動力学法を取り上げ、その課題を説明し、本論文の構成と目的を述べている。

第2章では、電子構造計算理論に基づいて Slater-Koster 型ハミルトニアンの導出を説明している。次に Slater-Koster 型のハミルトニアンに環境依存性を付け加えるための種々の試みを紹介し、特に環境依存性を重なり行列で表した Kirchhoff らの強束縛近似ハミルトニアン（以下ではグループが米国 Naval Research Laboratory に属するから NRL ハミルトニアンと呼ぶことにする）の長所・短所について議論している。密度汎関数理論では全エネルギーを電子バンドエネルギーとそれ以外に分け、後者を斥力ポテンシャルとして表現する。NRL 強束縛近似では、斥力ポテンシャルの部分もバンドエネルギーの中に組み込むように、非正規非直交基底を採用して電子系ハミルトニアンを定義し直す。NRL ハミルトニアンはバルクな系を正しく表現できるように構成されるが、ナノ系の分子動力学に適用すると種々問題が生じることを明確に指摘し、その問題点を詳細に解析した。第一は原子間距離が著しく近づいたとき、第二にそしてもっと深刻であるのは、異なる環境の原子が混在するとき、または化合物系である。第二の問題は電荷移動に関して、十分な考慮が行われていないためで、さらに、電荷移動があるときにはバンドエネルギーには含めることの出来ない斥力ポテンシャルを導入しなくてはならないことを示した。第一、第二の問題に対する処方箋を詳細に示したが、同時に必要かつ十分な検討と対応は今後にゆだねることを述べている。

第3章では、金ナノワイヤ系に NRL ハミルトニアンを用いた分子動力学法を適用し、その結果を述べている。電子線の技術を用いて作製された金ナノワイヤはらせん状多層殻構造を持つ。らせん状ナノワイヤについては、これまでいくつかの計算が行われてきたが以下の3つの基本的な問題が未解決のままである。(1)どのように面心立方格子から、らせん状ナノワイヤへ変化するのか。(2)最外殻と内側殻の一周原子数の差が一定値7（魔法数と呼ぶ）になるのはなぜか。(3)らせん状ナノワイヤ形成に電子状態の何

がどれほど影響を与えるのか。本論文では、最初の 2 つの問題に答える模型を提案し、実際にワイヤ状系に分子動力学法を適用することによって実験結果と一致することを確認し、電子状態解析により 3 番目の問題に答えている。

結晶から切り出した (110) 方向に長さ軸を持ったナノワイヤは、その側面には (001) 面と (111) 面が現れる非らせん状態である。(111) 面は稠密面である。一方、(001) 面は清浄表面では表面再構成して (111) 面が形成されるので、ナノワイヤの表面でも表面再構成することが期待される。しかしその際表面の原子密度が上がるので表面を覆う原子数が不足し、この表面再構成は [110] 原子列を追加することで安定化する。実際、非らせん状多層殻ナノワイヤに [110] 原子列を一行付け加えた系で分子動力学計算を実行した結果、表面原子が内部原子と解離する現象と、それに続く、(001) 面にスリップが入って表面再構成を起こすことが見出された。さまざまな太さの非らせん状多層殻ナノワイヤにおいて、この 2 段階の再構成が起き、らせん構造が生じ、かつ魔法数に対応する各殻上の原子数の差を確認した。

さらに 2 段階のそれぞれにおける電子状態の変化について議論を行い、2 段階のそれぞれが s 電子と d 電子のエネルギーの競合で起こっていることを確かめた。第一の段階（乖離）では、d 軌道のエネルギー得が s 軌道のエネルギー損を上回ると解離する。(001) 面が (111) 面へ変化する際には、d 電子状態密度が非対称に変化して、エネルギーの重心が下がり局所的にエネルギーが減少する。さらに、この模型の有効性を確かめるために、Au ナノワイヤと Cu ナノワイヤで分子動力学の結果の比較を行い、Cu ナノワイヤでは d 電子バンド幅が狭いため乖離が起きない、または高温にしても時間がかかることを見出している。このことは実験的に Cu ではらせん状多層ナノワイヤが見出されていないことに対応する。

第 4 章は、結論と纏めである。付録 A は、重なり行列を含む Slater-Koster 型ハミルトニアンの下での各種物理量の具体的表式を与えている。付録 B では、d 軌道までの Slater-Koster 係数とその位置微分の一覧が与えられる。付録 C は、本論文で用いた NRL のパラメータ表である。付録 D では、Pt ナノワイヤ系における分子動力学計算の結果をもとに、NRL のパラメータの電荷移動におけるポテンシャルとエネルギーの評価における問題とそれに対する対応策について検討を加え、現れている現象といくつかの補正の結果について詳細な検討を加えている。

以上を要するに、著者は、金らせん状多層殻ナノワイヤの形成に対する 2 段階模型を提案し、金属系分子動力学手法により実際に金ナノワイヤ系では 2 段階のプロセスが本質的であること示すとともに、多層殻構造、魔法数、らせん構造の生ずる機構を明らかにした。さらに金属ナノスケール系の分子動力学を一般的に実現するための手法に対するいくつかの条件を明らかにした。これにより、大規模金属系の分子動力学手法の確立に一つの新たな道筋を示したものであり、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。