

論文審査の結果の要旨

氏名 小杉 太一

本論文の主題は、密度汎関数理論に基づく第一原理計算手法を用いたフラーレン族結晶 (C_{60} や C_{28}) の多形の研究であり、そこでは安定性や電子状態がどのように発現するかの明快な説明が与えられると同時に、新規結晶構造の探索方針および探索結果についても議論されている。フラーレン族結晶の研究の理論的指針となりうる重要な成果であると言える。

本論文は7つの章から構成されている。第1章では本研究の背景と関連するこれまでの研究を概観し、その中から生まれた問題意識および本研究の目的が述べられている。第2章では、本研究で用いられた多電子理論的背景（密度汎関数理論や Kohn-Sham 理論）について述べられている。第3章から第5章にかけては本研究で用いる計算手法についての記述が続き、第6章以降で研究結果及び考察が行われている。まず第3章で述べられているのは、結晶の安定性を議論するのに有効なオリジナルな解析手法の提唱である。この方法は結晶の全エネルギーを各原子に巧妙に割り振るというものであり、そのことにより結晶全体の安定性の起源を曖昧さなしに局所的な化学結合に基づき議論することが可能になる。第4章では熱力学的安定性を議論するのに必要となるフォノンの計算手法について述べられており、これまで大規模な計算を必要としてきたマクロな分極の効果を容易に取り入れるための新しい方法が提唱されている。第6章以降ではこれらの方法をフラーレン族結晶に適用した結果について述べられており、第6章では C_{60} の二次元や三次元の斜方晶系ポリマーや三次元斜方六面体ポリマーの安定性の起源と金属性の起源を明らかにする計算結果を詳述している。第7章では第6章で得られた知見に基づき C_{28} の新しい結晶について予想し、実際に構造最適化をして得られた三次元斜方六面体ポリマー結晶構造について述べている。

1990年のフラーレン族結晶の発見以来、高温高圧における(準安定)結晶の多形が次々に見つかり、新たな物性を持つ炭素系物質が見つかるのではないかと大変注目され続けてきた。密度汎関数理論に基づく

第一原理計算も 1990 年ごろから実用的な理論的ツールとして確立し、以来いくつかの計算が実施されてきた。この結晶の物性を実験・計算の両面から調べて突き合わせるにより研究は進展したのではあるが、その安定性の起源や電子物性の起源について掘り下げて調べ上げようとする理論的研究の例は数少ない。理論研究の手法をレベルアップして、この系に対する理解を深めようとする意欲ある研究が本論文では述べられている。フォノン計算の高度化・高速化、全エネルギー分割法の提案と化学結合という視点からの計算結果の系統的な解析、これまで試みられることのなかったアプローチからの準安定構造の探索、これらの試みが全て理想的な形で研究成果につながったわけではないが、それぞれがレベルの高い試みであると認めることができ、フラーレン族結晶の理解を深めるのに寄与している（または寄与するものと期待できる）と認められる。

本研究の成果を順に列挙すると以下のようになる。

(1) 局在ワニエ軌道を用いたフォノン計算の高度化・高速化

原子間力を計算する際、通常はマクロな分極の効果を無視するか、あるいは摂動論を使って力づくで求めるしか方法がなかった。そのため自由度の大きな系ではこれを近似的にしか求めるしかなかったのであるが、局在ワニエ軌道を用いればマクロな分極の効果を十分高速に計算できるため、その限りではない。そのことに気づいて定式化して計算を実行したのは本論文が初めてであり、高精度のフォノンの計算を多自由度系に対して実行可能にした功績は大きい。

(2) エネルギー分割法を用いた解析手法の確立

通常、第一原理計算を行って全エネルギーまたは自由エネルギーを求め安定性を求めれば、それを解析して安定性の起源を追求することはしない。これまでそのような試みは多数行われてきたが、必ずしも成功はしていない。この問題にあえて挑み、エネルギー分割法を用いて全エネルギーを各原子に分割する方法を考案して、化学結合の視点から結晶の安定性を議論することに成功したことは特筆すべきである。

(3) フラーレン族結晶の安定性の起源と金属性の起源の解明

上記エネルギー分割法をフラーレン族結晶に適用して、構造安定性がどのような機構で、どのような競合を経て決まるのかを明らかにし

た。また、独自の解析を行い、金属性がどの軌道の占有・非占有に基づき決まるのかを明らかにした。

(4) C_{28} 結晶の構造の探索と新規構造の予測

上記機構に基づき C_{28} 結晶の構造に関して予測を行い、さらに構造最適化の計算を行うことにより新規構造が得られた。この構造は実験で見つかった構造と一致することはなかったが、その見つかった構造と異なるものがさらに存在する可能性を示したことは、多形の複雑さを示す好例であると捉えることができる。

以上のように、論文提出者は、フラーレン族結晶の第一原理計算に有効な計算手法および解析手法を開発し、それを用いてフラーレン族結晶の安定性や電子状態に対する理解を深めるのに成功した。手法に関してもその応用計算も既存のものを逸脱して新しい局面を切り開いたもので、その独創性が認められたため、博士（理学）の学位論文として十分の内容をもつものと認定し、審査員全員で合格と判定した。なお、本論文は、共同研究者らとの共同研究であるが、論文提出者が主体となって計算の遂行や結果の解析を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。