

氏 名	まる やま ゆたか 丸 山 豊
授 与 学 位	博 士 (工 学)
学 位 授 与 年 月 日	平 成 8 年 3 月 26 日
学 位 授 与 の 根 拠 法 規	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項
研 究 科 , 専 攻 の 名 称	東 北 大 学 大 学 院 工 学 研 究 科 (博 士 課 程) 材 料 物 性 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	混 合 基 底 第 一 原 理 計 算 に よ る マ イ ク ロ ク ラ ス タ ー 構 造 体 の 研 究
指 導 教 官	東 北 大 学 教 授 川 添 良 幸
論 文 審 査 委 員	東 北 大 学 教 授 川 添 良 幸 東 北 大 学 教 授 鈴 木 謙 爾 東 北 大 学 教 授 深 道 和 明 東 北 大 学 助 教 授 大 野 か お る

論 文 内 容 要 旨

マイクロクラスターとは、二個～数百個程度の原子や分子が会合した超微小な粒子のことである。この微小な系においては、巨視的な系で問題にならない熱的ゆらぎや、量子的ゆらぎが中心的役割を果たすため、バルクでは見られぬ特性が期待される。例えば存在比率の高い特定の会合数（マジック・ナンバー）の存在であるが、バルクでは見られぬ正二十面体構造などの幾何学的構造に関するもの、電子エネルギー準位の離散化に伴う光・電子物性の異常などである。これらのマイクロクラスターの特異な物性は、孤立系から凝縮系への移り変わりに伴う物理化学的現象と深く関わるものであり、基礎物性を探る上で重要な手がかりとなっている。現在様々な分野で特異な物性・特性を明らかにすべく研究がなされており、今後ますます高機能化していく材料の研究・開発においてもマイクロクラスターの有する特性、物性は非常に魅力的なものである。ここで重要なのは、マイクロクラスターそれ自身の物性という観点だけでなく、実際の材料設計・開発にあって不可欠なマイクロクラスターの集合体という観点からの研究である。そのため本研究ではマイクロクラスター自身、若しくは多数のマイクロクラスターから構成される物質全般を”マイクロクラスター構造体”と捉え、様々なマイクロクラスター構造体が示す特異な性質を、その幾何学的構造と電子的構造の両面から理論的に解明すると共に、その工学的利用可能性を探った。本論文はこれらの結果を全5章にわたってまとめたものであり、各章は以下の様に要約される。

第1章では上記に概説した本研究の目的とその背景について述べた。

第2章は研究手法に関してである。2-1節では第一原理計算の枠組みと、そこで用いられている近似についてまとめた。

2-2節では本研究のために新たに開発した全電子混合基底法の説明を行った。これは平面波と局在関数を基底関数として電子波動関数を展開するものであり、原子核付近に強く局在した状態を含む全電子状態を精度良く解く手法である。両基底関数間の非直交性のため生じる重なり積分 S を含む一般化固有値問題 ($H\Phi = \varepsilon S\Phi$) を、本研究では S を $S=TT^t$ とする Cholesky 分解を用いることによって通常の固有値問題 ($H = T^{-1}HT^{t-1}$, $\Psi = T^t\Phi$ である。また、2-3節以下では本手法をCar-Parrinello法に代表される第一原理分子動力学法においても用いるべく、新たな定式化も行った。

第3章では、フラレンと呼ばれる1985年に発見された C_{60} に代表される特異な中空籠型構造を持つ炭素マイクロクラスタの研究を行った。

まず、3-1節では上記フラレンの説明を簡潔に行い、3-2節でマイクロクラスタ構造体として C_{60} 結晶中における C_{60} の回転方位と電子構造との関係を研究した。

fcc 結晶格子中において C_{60} は室温で高速自由回転 (10^9 /sec) しているが、温度の低下 (260K以下) と共に特定方位の回転だけが残る、回転秩序 (orientational ordering) 相転移を fcc 相と sc 相の間で示すことが知られている。この場合のクラスタ間の相互作用、特に電子輸送現象はどのような影響を受けているのか、非常に興味のある問題である。一つの例として、 C_{60} 結晶の電気的な性質 (電気伝導度、誘電率) が上記の相転移点付近で不連続に変化する事が報告されているが、ほとんど研究がなされていない。そのため、ここでは対称性の異なる幾つかの C_{60} 回転方位を仮定して、バンド構造を比較した。その結果、対称性の高い場合、X 点で直接遷移型であったものが低い対称性の場合では L-X 点間の間接遷移型に変わるなど、バンドギャップの大きさと共に、 C_{60} 回転方位によってバンド構造が変化することが初めて示された。今後クラスタの回転方位を必要に応じてコントロールすることが可能となれば、これまでにない新しい機能を持つ半導体材料としての可能性が高まるものと期待される。

3-3節では二次元のクラスタ構造体として、Cu 表面に単層吸着した C_{60} と C_{70} 薄膜の STM 像で見られる特異なパターンと、そのバイアス電圧依存性を明らかにするための研究を行った。基板の影響は、分子間距離と吸着構造によって取り込まれているとし、実験で得られた像や基板との対称性等を考慮して、適当な吸着方位を仮定するなどした吸着モデルを用いた。計算から得られた電荷密度分布と実験との詳細な比較検討から、正 (負) バイアス電圧で観測された STM 像は五 (六) 員環付近に電荷分布を持つ LUMO (HOMO) バンドに起因するものであることを明らかにした。

このように STM 像のパターンは、フラレンの吸着方位と共に HOMO-LUMO ギャップ付近の電子状態に強く依存しており、この特性を材料工学的に利用しようとするアイデアも生まれつつある。例えば、吸着したフラレンを記録媒体としたナノスケール超高密度記録素子の可能性である。STM バイアス電圧による電子状態の違いに対応して情報を読み書きしたり、 C_{60} 、 C_{70} をそれぞれ二進法の 0、1 と捉え、両者の配列をコントロールすることでもこれまでの記憶素子の 1,000 倍を超える記録密度が得られると期待される。実現化には、フラレンの物性理解とともにナノスケールでの制御・測定技術のより一層の進歩が必要と考えられるが、非常に大きな可能性を秘めたものである。

マイクロクラスタ構造体の構成単位として様々な利用可能性が考えられているフラレンであるが、その生成機構に関しては今なお不明な点が多く、フラレンの生成機構に関する興味は素朴ではあるが非常に重要なテーマの一つである。3-4節では、フラレンの高効率・大量生成を可能にするには、実験データの蓄積と共に詳細な生成素過程の理解が必要である、との観点からクラスタ構造体の構成単位である C_{60} 精製素過程の詳細を、第一原理分子動力学法を用いて追跡した。内容的には、実現困難なフラレンの炭素原子からの生成過程をシミュレートするのではなく、幾つかの基礎的な過程の詳細を追跡した。

結果として、 C_{60} 自身の安定構造に対するシミュレーションにおいては、電子励起の効果が無視できないこと、また、理想的な C_{60} (I_h) と、その構造異性体 (C_{2v}) に対する C_2 の吸着反応を調べ、その違いを明らかにするなどした。フラレンの大量生成を可能にするには、実験データの蓄積と共に詳細な生成素過程の理解が必要であり、今後とも本研究の様な基礎的なシミュレーションが重要であると考えられる。

3-5節では炭素クラスタの最後の研究として、新物質創製の基本単位である人工疑似元素としての可能性を持つ、金属内包フラレンの生成機構についての研究を行った。

本来、存在比率から言っても C_{60} への内包化が一番起こりやすいと考えられるが、生成方法や生成条件、内包原子種などで大きく異なる結果をめぐって現在様々な議論が行われているところである。内包化にあっては分子動力学的な解析が特に必要なことは言うまでもないことであるが、そもそものフラレン生成機構がよく解っていないことや、実際の生成時間とシミュレート可能な時間スケールとで大きな差があるため、計算可能な範囲で内包化過程の本質的理解を得られる事象を検討することが必要となる。

実際の応用に際しては、安定性などの特性の面から C_{60} に対する内包化が重要であり、これを積極的にコントロールすることが必要となる。本計算ではプラズマ中における Li^+ と C_{60} の間の反応に注目する。衝突により C_{60} に原子が直接入射し、内包する過程が内包化をコントロールするのに有利であると考えられるからである。

結果としては、内包化の基本的プロセスであると考えられる直接入射内包過程を第一原理分子動力学を用いてシミュレートし、 Li 原子の内包化を確認すると共に安定位置に関する知見を得ることができた。実験的には Li 原子の場合 6 eV からの内包化が報告されており、本研究の入射に要した運動エネルギー 5 eV はこれを再現するものと考えられる。

第 4 章では金属、特に Al クラスターの殻構造と幾何学的構造に関する研究を行っている。殻構造とは、等方的有効ポテンシャル中の 1 粒子準位が示すエネルギー準位構造のことである。特に単純金属のクラスターの価電子はこれによく従い、マジック・ナンバーなどもこの殻構造モデルにより説明される。

Al の原子価は 3 であるため中性クラスター形成では閉殻電子構造と成り難い。このため Al クラスターは一般的に酸素分子と激しく反応するが、 Al_{13} のみ酸素と反応しないことが報告されている。安定性の理由として、電子構造的に閉殻をなす事が挙げられるが、幾何学的構造については良く分かっていない。 13 を会合数とするクラスターの幾何学的構造としては、正二十面体構造が考えられるが、単純金属と異なり p 電子をもつ Al 原子で正二十面体構造が成り立つ上に、電子構造的にも殻構造が成り立つということは必ずしも自明ではない。それゆえ、ここでは Al_{13} に対する殻構造の役割と幾何学的安定性を明らかにするために、正二十面体構造と面心立方構造の二つの電子構造を比較した。

結果として、両構造ともに HOMO は三重縮退の $2p$ 対称性を持つ波動関数を有するが、正二十面体構造の場合に殻構造は成り立ち、面心立方構造の場合には成り立たなかった。また、HOMO-LUMO ギャップは前者の方が大きく、電子的、幾何学的により安定であることが分かった。正二十面体構造は凝縮系では準結晶以外では見られぬ構造である。クラスターと準結晶で見られる正二十面体構造が、孤立系と凝縮系の違いの中でどの様に安定性や電子状態に影響を及ぼしているのか、また逆に正二十面体構造を成り立たせている原因を考えるのは非常に興味深いことである。

第 5 章では結語であり、本論文で得られた結果を要約して述べている。

審査結果の要旨

高度情報化社会の要求する超高密度・超高速コンピューター素子開発には、現在の半導体工作技術の限界と言われていたサブミクロンを遥かに越えたナノメートルスケールの材料設計技術が必須である。本論文は、独自開発の混合基底第一原理分子動力学法を炭素及び金属マイクロクラスター構造体の電子状態と動的挙動に適用することにより、初めてパラメーターなしにこれらの可能性を予言的に明らかにしたもので、全編5章よりなる。

第1章は序論である。

第2章では、局所密度近似に基づく第一原理計算の概要から始まり、本論文で独自に開発した混合基底第一原理計算法を詳述している。原子位置を固定して電子状態を計算するバンド計算法と、カー・バリネロによって導入された動的挙動を研究するための第一原理分子動力学法に分け、各々に対する混合基底法の定式化を試みている。

第3章では、炭素クラスターの中でも最近特に注目を集めている籠形の分子であるフラーレンに注目して、混合基底第一原理計算を行った結果を述べている。その具体的内容は、4部に分けられる。(1) 結晶中における C_{60} 回転方位と電子構造：この計算により、初めて C_{60} の作る fcc 結晶が間接ギャップを持つ半導体であることが明らかにされた。(2) 基板上における C_{60} , C_{70} 薄膜の電子構造と STM 像：Si 及び Cu 基板上に整列したフラーレンの電子状態を計算し、特徴ある STM 像の発現理由を明らかにした。また、超高密度メモリーの実現可能性を示唆している。(3) C_{60} の構造安定性と反応性：電子状態の励起まで取り込んだ新しい第一原理分子動力学法により、フラーレンの温度に対する安定性の詳細を研究した。(4) 金属内包フラーレンの生成機構：超伝導性が期待される金属内包フラーレンの生成過程を第一原理分子動力学法によってシミュレートし、大量生成の可能性を示した。

第4章では、金属マイクロクラスターの電子状態と安定構造を混合基底第一原理によって計算している。例題として、 Al_2 及び Al_{13} クラスターを取り上げ、原子間距離がバルクに比べて短いこと、 Al_{13} ではバルクから予想される面心立方構造ではなく正二十面体構造が安定であることを定量的に示した。これらの結果は、ナノメートルスケールのマイクロクラスターでは表面の効果が大きく、バルクとは全く違った物性を有することを第一原理的に明らかにしたものである。

第5章は結語である。

以上要するに、本論文は、炭素及び金属が作るマイクロクラスター構造体の電子状態とそれらの動的挙動を、第一原理コンピューターシミュレーションにより明らかにしたもので、材料物性学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。