

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 京極真也

本論文は、「カーボンナノチューブにおけるナノスケール変形と電子状態の微視的研究」と題し、論文提出者が行った研究の成果をまとめたものである。論文は6章から成っている。

第1章は序論である。グラフェン、炭素ナノチューブ (CNT) の構造と電子物性を概観した後、CNTの変形に関する透過型電子顕微鏡実験が紹介され、CNTが潰れ変形を起こし、さらに潰れたCNTが捻じれ変形を起こしていることが説明されている。続いて、変形したCNTの電子状態に関する過去の理論計算の結果が紹介され、それらの問題点、現時点での未解明な点がまとめられている。これらの研究背景を踏まえて、本研究の目標は、第一原理に立脚した理論手法により、CNTの変形機構を明らかにすること、変形したCNTの構造安定性と電子状態の変調を解明・予測すること、であると設定されている。

第2章は、本論文で用いた理論手法の概略と、それに基づく具体的な計算法が述べられている。1,000原子規模から構成される変形CNTに対しては、密度汎関数理論 (Density-Functional Theory: DFT) を用いて、構造最適化と電子状態計算を行うこと、10,000原子規模の変形CNTは、経験的ポテンシャルであるBrenner-Lennard-Jones (以下、BLJとよぶ) ポテンシャルにより構造最適化を行い、強束縛近似により電子状態を調べることが説明されている。密度汎関数理論の交換相関エネルギーに対しての局所密度近似 (Local-Density Approximation: LDA) とヴァン・デア・ワールス力を考慮した近似 (以下、vdW-DFとよぶ) が導入されている。それぞれの手法による、2層グラフェンの結合エネルギーの層間距離依存性が調べられ、その精度が議論されている。

第3章から第5章に本研究で得られた計算結果とその物理的意味が示され、変形CNTの電子構造論が展開されている。

3.1節では、アームチェア型のCNTの潰れ変形についての結果が述べられている。いずれのCNTも潰れ変形により、二層グラフェンのような平坦領域とそれをつなぐ両端の円形領域という特徴的な構造を示すことが明らかにされている。さらに、直径2.7 nm から6.2 nmまでの各種アームチェアCNTの潰れ変形後のエネルギーの変化を、円形の場合のそれと比較し、潰れ変形が起きる臨界直径が、LDAでは6.0 nm、vdW-DFでは5.0 nmと、第一原理計算により初めて求められている。さらに円形CNTと潰れCNTとの双安定性が生じる臨界直径が2.8 nmであることが求められ、潰れ変形CNTの構造安定性が詳細に解明されている。次に潰れたアームチェアCNTの、フェルミ準位近傍の電子構造の直径依存性が示されている。直径が小さい場合には、円形の場合と同様に金属的な振舞いを示すが、3.8 nm以上の直径のCNTが潰れた場合には、ギャップが開き半導体的となることが示されている。

3.2節では、ジグザグ型CNTの潰れ変形の結果が示されている。アームチェア型CNTの潰

れ変形と同様な構造的特徴が明らかにされ、潰れに対する臨界直径が求められている。アームチェア型CNTに比べて臨界直径が2 nm 程度大きくなることが明らかにされている。これは、ジグザグ型が潰れ変形を起こした場合には、平坦領域はスリップ型という積層構造となり、ABスタッキングによるエネルギー利得に及ばないことが原因であることが示されている。フェルミ準位付近の電子構造が計算され、直径に依存したギャップの変化が詳細に明らかにされている。

3.3節は、アームチェア、ジグザグとは異なる、一般的なカイラル指数をもつCNT（カイラルCNT）の潰れ変形についての結果が報告されている。とくに、AAスタッキングあるいはABスタッキングからわずかに捻じれた平坦領域を持つ、潰れたカイラルCNTでは、平坦領域でモアレ縞が生じ、それが電子状態に大きな効果を及ぼすこと、すなわち、フェルミ準位付近の波動関数は、AAスタッキング領域に局在し、ディラックコーンは大きく変調されることが見出されている。

第4章では、潰れたCNTの捻じれ変形の物理を解明するうえで重要な、円形の二層グラフェンの積層構造の捻じれに対するエネルギー変化が調べられ、続いて第5章で、有限長のカイラルCNTの潰れ変形と捻じれ変形についての結果が示されている。計算は主にBLJポテンシャルによって行われているが、鍵となる構造に対してはLDA計算が実行され、計算精度が担保されている。直径4 nm 程度で、様々な捻じれ角を有するカイラルCNTを14種取り上げ、構造最適化計算が実行されている。平坦領域のスタッキングはABが最もエネルギー利得が大きい。したがってそれぞれの捻じれ角に対して、スタッキングがABに近づくように各原子が移動し、その結果、CNT全体としては、ナノスケールの捻じれ変形を起こすことが明らかにされている。ナノスケール変形を原子スケール相互作用の観点から、初めて明らかにした計算結果と言える。

第6章は本研究の結論であり、結果の要約とそこから得られた知見、実験的検証の可能性が述べられている。本研究における大規模DFT計算は、物理工学専攻岩田潤一講師らによって開発されたRSDFTコードが使用され、公表論文では岩田講師も共著者となることが予定されている。しかし、本提出論文の計算結果は全て論文提出者が行ったものであり、結果の物理的解釈も論文提出者が先導したものである。

以上、本研究は、量子論の第一原理に立脚した全エネルギー電子構造理論を主たる手法とし、経験的手法を巧みに取り入れ、炭素ナノチューブのナノスケールの変形機構を原子間相互作用に基づく微視的理論により解明し、変形ナノチューブの電子構造を明らかにしたものであり、得られた成果は物理工学分野における顕著な寄与と評価できる。よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。