

京都大学	博 士 (理 学)	氏名	松井 正冬
論文題目	Role of Interchain Interaction in Determining the Band Gap of Trigonal Selenium: A Density Functional Theory Study with a Linear Combination of Bloch Orbitals (三方晶系セレンのバンドギャップ決定における鎖間相互作用の役割：ブロッホ軌道の線形結合を用いた密度汎関数法による研究)		
(論文内容の要旨)			
セレンは圧力や温度によって半導体金属転移を起こすことが知られており、その種々の構造のうち常温常圧下で最安定なのが三方晶系セレン (trigonal selenium; t-Se) である。この t-Se の鎖状構造はパイエルス歪みによって単純立方格子から生じたものとみなせる。パイエルス歪みにより、単純立方格子での 2/3 に占有された金属的 p バンドは、価電子バンドである結合性 σ バンド、非結合性 lone pair (LP) バンドと、導電バンドである反結合性 σ^* バンドへと分裂する。圧力や温度の変化によって LP バンドから σ^* バンドへの電荷移動が起きて鎖間相互作用が増大すると、パイエルス歪みが弱まってバンドギャップは減少する。このように電荷移動を伴う鎖間相互作用は t-Se のバンドギャップ形成において決定的な役割を果たす。この電荷移動の物理化学的機構を明らかにすることは、高圧相やアモルファス、ナノ結晶などの他の構造のセレンの性質を理解するうえでも重要である。 電荷移動は、局在化した基底を持つ分子波動関数法では、電子供与体の占有軌道と電子受容体の非占有軌道の相互作用と定義され、明確な解析が可能である。一方、結晶系に対する平面波密度汎関数法を用いた研究では、無限周期的なバンド軌道を表す平面波基底の非局在性のため、電子移動が直接評価されることは無かった。そこで、本論文を構成する研究では、平面波密度汎関数法において得られる t-Se のブロッホ軌道を、孤立セレン鎖 (isolated Se chain; IC-Se) に対して得られるセレン鎖に局在化されたブロッホ軌道の線形結合で表すことにより、結晶内での電子供与体と電子受容体の軌道間の電子移動の解析を可能にし、鎖間相互作用がもたらすバンドギャップ形成のメカニズムを明らかにした。以下にその詳細を述べる。 まず、IC-Se を、鎖間の距離を伸ばした super-cell を用いた計算で定義し、結晶系のブロッホ軌道を、フーリエ変換とユニタリー変換を用いることにより、IC-Se のブロッホ軌道の線形結合で表した。その線形結合展開に基づき、電荷移動による鎖間結合を定量的に評価するために、相互作用の各バンド軌道への寄与を、電子供与、逆供与、反発の各項へ分割する電荷分解解析 (charge decomposition analysis; CDA) を行った。また、静電、分極、反発、及び電荷移動による相互作用がバンドエネルギーに与える影響を評価するために、相互作用軌道エネルギー解析 (interaction orbital energy analysis; IOEA) を開発した。その解析では、実空間での重なり行列及びハミルトニアン行列を相互作用に基づきモデル化し、それをフーリエ変換した固有値方程式を解くことで、相互作用に対応するバンド軌道が得られる。 平面波密度汎関数法によるバンド計算の結果、t-Se では最低非占有軌道 (LUMO) と直接バンドギャップは H 点に現れ、最高占有軌道 (HOMO) は L 点に現れた。CDA により、unit cell あたりの電荷移動量は 0.414e で、LP バンドから σ^* バンドへの寄与が主要であり、ほぼ 6 本の最隣接鎖との間で起きていることがわかった。電子移動による鎖間相互作用は非常に非等方的で、3 本に対しては電子供与体として、他の 3 本			

には電子受容体として働いていることを見出した。更に、IOEA によりバンドギャップ形成機構が明らかになった。孤立状態では価電子バンド及び伝導バンドの各々の幅は狭く、それらの間のバンドギャップは広い。一方、結晶中では、鎖間反発相互作用によりそれぞれのバンド幅が広がりバンドギャップが閉じる傾向と、鎖間電荷移動相互作用によりバンドギャップが開く傾向が見出された。その結果、逆格子空間内において、反発相互作用が大きく電荷移動が小さい点で、バンドギャップが現れることがわかった。

このバンドギャップを決める軌道への鎖間相互作用の寄与を解明するために、実空間と逆格子空間において軌道間相互作用の解析を行った。そのために、円柱座標系を導入することにより三回螺旋構造である IC-Se のバンド分散の折り畳みを解き、それらを円柱座標の波数ベクトルを用いた相対座標表示で表すことにより、バンドギャップ決定に重要となる軌道間の重なりを同定した。実空間内での 6 本の最隣接鎖間の重なりを解析したところ、t-Se の三回螺旋対称操作に対して等価となる 3 本の鎖との間で、位相因子が軌道間の波数ベクトルの差で与えられる周期性が生じ、その帰結として、逆格子空間内の対称性の良い A 点と H 点において、波数ベクトルが異なる軌道間の相互作用が消滅することが分かった。また波数ベクトルが同一の軌道間の重なりにおいては、2 組の 3 本鎖間での位相の干渉がその大きさを決定していることがわかった。その結果、H 点では σ^* 軌道及び LP 軌道間の大きな反発相互作用によってギャップが閉じ、一方 σ^* と LP 軌道間の電荷移動は位相の干渉により小さいためギャップが開かず、直接バンドギャップが現れたことがわかった。一方、L 点では、対称性の低下により、波数ベクトルが異なる LP 軌道間の反発が消滅しないことが価電子バンド軌道エネルギーを押し上げ、HOMO が生じる原因となっていることを見出した。

(論文審査の結果の要旨)

近年では、バンド構造自体は平面波密度汎関数法による第一原理計算により容易に求めることが可能となってきたが、平面波密度汎関数法により得られる波動関数の非局在性により、そのバンド構造を決定している分子間相互作用を同定し物性を理解することができなかった。一方、そのような分子間相互作用の解析には、**tight-binding** 法や半経験的手法が用いられてきたが、その低い精度のために、第一原理計算で得られるバンド構造に対する直接的な解析が困難であった。これらの困難を解決するためには、非局在化軌道を与える平面波密度汎関数法をそのまま用いて分子間相互作用を**well-defined**に定義できる手法が求められていた。

本論文では、**super-cell** を用いた **IC-Se** により孤立鎖を定義し、平面波密度汎関数法により得られる非局在化した波動関数を適切な軌道変換により **IC-Se** の局在化したブロッホ関数の線形結合で表すことにより、第一原理計算による平面波密度汎関数法の枠組みの中で鎖間の相互作用を **well-defined** に解析する方法を確立し、実際に、**t-Se** 結晶におけるバンドギャップを決める鎖間相互作用が、**IC-Se** 間の軌道相互作用に基づいて理解できることが示された。特に、複雑なバンドギャップを形成する **t-Se** の鎖間の反発相互作用や電荷移動相互作用の大きさが、軌道の三回螺旋対称性と並進対称性によって非常に明解に説明された。また、本手法は、**t-Se** 結晶のみならず、分子性結晶や層状結晶などにも適用が可能であり、今後の大きな発展が期待される。

よって、本論文は博士（理学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 26 年 11 月 19 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。