

氏 名	なか むら かず ま 中 村 和 磨
学位の種類	博 士 (理 学)
学位記番号	理 博 第 2697 号
学位授与の日付	平 成 15 年 5 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	理 学 研 究 科 化 学 専 攻
学位論文題目	Theoretical study on structural and vibrational properties of disordered systems: The case of amorphous selenium (不規則系の構造及び振動スペクトルに関する理論的研究：アモルファス Se についての考察)
論文調査委員	(主 査) 教 授 加 藤 重 樹 教 授 斉 藤 軍 治 教 授 寺 嶋 正 秀

論 文 内 容 の 要 旨

原子配列に関する周期性の欠如の為に、構造不規則系では結晶系とは本質的に異なった問題が生じる。こうした問題を理解する上で重要なことは、系の構造を正確に把握することである。これまでの研究では、系内に存在する短距離秩序（最近接配位数、結合長、結合角）の解明に焦点が当てられてきた。しかし、赤外吸収 (IR)/Raman スペクトルなどを明らかにするためには、短距離秩序だけでなく、系内の中距離秩序に関する知見が重要となる。申請者は、代表的な構造不規則系であるアモルファス Se (a-Se) を例にとり、この構造と振動スペクトルに関する理論解析を行ない、振動スペクトルに影響する構造的及び電子的因子を明らかにすることを試みている。

申請者は、まず、規則螺旋 Se 鎖の振動物性について調べている。規則螺旋 Se 鎖の振動解析においては、振動数と波数の間の分散関係、振動スペクトルに関する選択則を解析的に導出できる。規則螺旋鎖と a-Se は共に鎖状構造を基調としているので、両者のスペクトルの比較はスペクトルへの不規則性の影響を調べる上での出発点となっている。

次に、不規則 Se 鎖の IR/Raman スペクトルを分子動力学計算により求めている。申請者は、不規則 Se 鎖のための力場を種々の Se クラスタに対する ab initio 分子軌道計算に基づいて構築し、分子動力学計算によりガラス構造と振動モードを求めている。不規則 Se 鎖内で生じている電荷移動は through bond 及び through space 相互作用により記述されるが、前者に対して、bond-current/bond-polarizability モデルを採用し、必要なパラメータを ab initio 計算により求めている。結果、得られた振動スペクトルに中距離秩序が大きな役割を果たしていることを見いだしている。

最後に、申請者は、上のモデルでは無視された through space 相互作用のスペクトル形状に対する影響について取り扱っている。すなわち、分子動力学計算により求められた構造に対して ab initio 計算を基礎とする半経験的電子ハミルトニアンを用いて電子状態を求め、赤外スペクトルの計算を行なっている。Through space 相互作用を考慮に入れることにより、低振動数領域の強度が強くなり、実験値との一致が良くなることを見いだしている。

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

原子配列に関する周期性の欠如の為に、構造不規則系では結晶系とは本質的に異なった問題が生じる。こうした問題を理解する上で重要なことは、系の構造を正確に把握することである。これまでの研究では、系内に存在する短距離秩序（最近接配位数、結合長、結合角）の解明に焦点が当てられてきた。しかし、赤外吸収 (IR)/Raman スペクトルなどを明らかにするためには、短距離秩序だけでなく、系内の中距離秩序に関する知見が重要となる。申請者は、代表的な構造不規則系であるアモルファス Se (a-Se) を例にとり、この構造と振動スペクトルに関する理論解析を行ない、振動スペクトルに影響する構造的及び電子的因子を明らかにすることを試みている。

申請者は、まず、規則螺旋 Se 鎖の振動物性について調べている。規則螺旋 Se 鎖の振動解析においては、振動数と波数の間の分散関係、振動スペクトルに関する選択則を解析的に導出できる。規則螺旋鎖と a-Se は共に鎖状構造を基調としてい

るので、両者のスペクトルの比較はスペクトルへの不規則性の影響を調べる上での出発点となっている。

次に、不規則Se鎖のIR/Ramanスペクトルを分子動力学計算により求めている。申請者は、不規則Se鎖のための力場を種々のSeクラスターに対するab initio分子軌道計算に基づいて構築し、分子動力学計算によりガラス構造と振動モードを求めている。不規則Se鎖内で生じている電荷移動はthrough bond及びthrough space相互作用により記述されるが、前者に対して、bond-current/bond-polarizabilityモデルを採用し、必要なパラメータをab initio計算により求めている。結果、得られた振動スペクトルに中距離秩序が大きな役割を果たしていることを見いだしている。

最後に、申請者は、上のモデルでは無視されたthrough space相互作用のスペクトル形状に対する影響について取り扱っている。すなわち、分子動力学計算により求められた構造に対してab initio計算を基礎とする半経験的電子ハミルトニアンを用いて電子状態を求め、赤外スペクトルの計算を行なっている。Through space相互作用を考慮に入れることにより、低振動数領域の強度が強くなり、実験値との一致が良くなることを見いだしている。

以上、申請者の研究は、アモルファスSeを題材として、構造不規則系の振動スペクトルの特徴を理論的に明らかにしたものとして高く評価でき、博士（理学）の学位論文として十分な内容を含むものと考えられる。

なお、本申請論文に報告されている研究業績を中心として、これに関連した分野について試問した結果、合格と認めた。