

氏名(本籍)	なり た のぶ お 成 田 信 男 (千 葉 県)
学位の種類	博 士 (工 学)
学位記番号	博 乙 第 1874 号
学位授与年月日	平成 14 年 11 月 30 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 2 項該当
審査研究科	数理物質科学研究科
学位論文題目	新しい層状炭素物質グラフィンの研究
主査	筑波大学教授 理学博士 戸 嶋 信 幸
副査	筑波大学教授 工学博士 赤 木 和 夫
副査	筑波大学教授 理学博士 大 成 誠之助
副査	筑波大学教授 理学博士 中 尾 憲 司
副査	筑波大学助教授 理学博士 中 村 潤 児

論 文 の 内 容 の 要 旨

本論文は、グラフィン (graphyne) とそのファミリーについて、局所密度近似に基づいた密度汎関数法を用いた第一原理計算によりそれらの安定構造を決定し、電子状態を求めて物性についての知見を得ることを目的としている。グラフィンとそのファミリーは新しい炭素の層状同素体で、現在その合成研究が広く行われている。これらはグラファイトの 6 員環を結ぶ炭素-炭素結合の一部をアセチレン結合で置き換えた構造をしており、 sp^2 結合と sp 結合を共に含むというこれまでの炭素物質では知られていない特徴を持っている。このため、新しい物性を示す可能性があり興味を持たれている。このような未知の物質に対しては第一原理からの研究が必要で、本論文は初めて第一原理計算を実行した結果を与えている。

まず 2 次元グラフィンとそのファミリー (アセチレン結合の数を増やしたもの) について、結合エネルギーが最大となる安定構造を求め、その最適化されたポテンシャルを用いて電子構造を調べた。2 次元グラフィンの結合エネルギーはグラファイトの約 90% で十分に安定であること、その電子状態はギャップが約 0.5eV の半導体であることが分かった。また 6 員環を結ぶ直線部の炭素原子数が増加すると、結合エネルギーは減少しギャップは大きくなること、及び直線部はアセチレン結合を保持することが計算により初めて確認された。

3 次元グラフィンについては、 c -軸方向の層の配列構造を 6 種類仮定して構造最適化を行い、安定なものは上下に炭素原子がなるべく重ならない構造をとること、その結合エネルギーはグラファイトの約 90% であること、層内の構造は 2 次元の場合と同じであり層間距離はグラファイトより 2, 3% 大きいことが分かった。また電子状態は、半導体となるもの、2 次元グラファイトと同様に価電子帯と伝導帯が一点で接するもの、及びバンド図からは金属と思われるがフェルミレベルで状態密度が 0 となるものの 3 つのタイプになることが分かった。最後のタイプは大変興味深い、安定性は大きくはない。

次に、カリウムをインターカレートした場合について、第 1 ステージの 5 つの構造を仮定して構造と電子状態を調べた。層間距離は代表的なグラファイト層間化合物 C_8K よりもかなり短くなるが、層間の炭素間距離は C_8K と同じ程度か、僅かに長い場合とに分かれる。これは、カリウムの入る空隙の種類に依っている。また層内の炭素間距離もカリウムの入る位置により変化する。電荷移動については、全体的には電子がカリウムからグラフィン層に移り、これらの層間化合物はドナー型である。グラフィン層内の電荷分布は一様ではなく、カリウムに最も

近い炭素は負の電荷を帯びるが、次に近い炭素の電荷はカリウムが入る位置に依って正になる場合と負になる場合がある。これらの層間化合物の電子状態は全て金属的となるが、フェルミレベルでの状態密度は余り大きくならないことも分かった。最後にグラフィン層内にカリウム原子がインターカレートされる場合を調べたが、それは安定に存在できないことが分かった。

審 査 の 結 果 の 要 旨

グラフィンとそのファミリーは独特の構造を有し、興味ある物性を示す可能性があるために、現在それらの合成が広く研究されている物質である。その構成パーツはいくつか合成されており、近い将来にグラフィンとそのファミリーの合成が実現されるものと期待される。これまでに経験的な理論計算は行われているが、このような未知の物質に対しては第一原理からの研究が必要である。本論文において、著者は初めてグラフィンとそのファミリーについて第一原理計算を行い、安定構造と電子状態に関する多くの知見を得ており、今後のグラフィンとそのファミリーの研究に対して基礎を与えるものとして、本論文の価値は十分に大きいものと言える。

よって、著者は博士（工学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。