

修士論文

カーボンナノチューブの光学遷移スペクトル

東北大学大学院理学研究科

物理学専攻

小林 直樹

平成16年

概要

カーボンナノチューブとは、グラファイトを円筒型に丸めた物質であり、その螺旋度によって半導体、金属の性質を示す。合成されたナノチューブは半導体ナノチューブと金属ナノチューブが束となっている。そのため電子の励起が起こると無輻射で電子とホールが金属ナノチューブに遷移するため発光が観測されなかった。しかし、Weismanらはナノチューブを界面活性剤(硫化ドデシルナトリウム, SDS)でミセル化し、水溶液中に分散させ、発光を観測した。ナノチューブの状態密度は1次元物質特有の鋭いピーク(ファンホープ特異性)があり、光の吸収、発光はそのピーク間(E_{ii} , $i = 1, 2, 3, \dots$)で起こる。通常、光の吸収は E_{22} で起こり、フォノンを放出し E_{11} で発光する。そのピーク的位置は螺旋度によって変るため、吸収、発光エネルギーからナノチューブの螺旋度を表す指数(n, m)を同定することができる。

従来、我々はタイトバインディング(TB)法を用いて光学遷移エネルギーを計算した。TB法では直径が大きな(1nm~)ナノチューブの実験結果とあうようにパラメータを決めたが、1nm以下のナノチューブではあわない。その原因は、ナノチューブの曲率及び電子間、電子-ホール相互作用のような多体効果によるものである。

本研究では直径が小さいナノチューブの光学遷移スペクトルを再現するため、曲率の効果を考慮した拡張タイトバインディング(ETB)計算を開発し実行した。この計算では取り入れることができないナノチューブの多体効果も直径、螺旋度の関数として計算した。

その結果、直径が小さいナノチューブでも光学遷移スペクトルを再現できた。また、ETBを用いてナノチューブの歪みによる光学遷移エネルギーの変化を計算することで、温度変化によるSDSでミセル化した単層カーボンナノチューブのフォトルミネッセンスのピークシフトの要因を推測できた。

目次

第1章	序論	1
1.1	背景	1
1.2	目的	1
1.3	本論文の構成	2
1.4	光学遷移実験	2
1.4.1	単層ナノチューブでのフォトルミネッセンス	2
1.4.2	フォトルミネッセンスの環境依存性	4
1.4.3	フォトルミネッセンスの温度依存性	4
第2章	単層ナノチューブの立体構造	6
2.1	ナノチューブの立体構造	6
2.2	グラファイトの単位胞, ブリルアン領域	8
2.3	ナノチューブのブリルアン領域	9
第3章	カーボンナノチューブの電子構造	11
3.1	グラファイトのエネルギーバンド	11
3.1.1	π バンド	11
3.1.2	σ バンド	14
3.2	単層カーボンナノチューブのエネルギーバンド	19
3.3	ナノチューブの状態密度	20
3.4	Trigonal warping 効果	21
第4章	カーボンナノチューブの光学遷移	22
4.1	片浦プロット	22
4.2	曲率効果	24
4.2.1	炭素原子の座標	24
4.2.2	Slater-Koster 型タイトバインディング	26
4.3	構造最適化	26
4.4	ナノチューブの歪みによる E_{ii} の変化	28
第5章	カーボンナノチューブの多体効果	30
5.1	有効質量	30
5.1.1	半導体ナノチューブ	30

5.1.2	金属ナノチューブ	31
5.1.3	有効質量の関数フィッティング	32
5.2	光学遷移エネルギーでの多体効果	33
5.2.1	多体効果の直径依存性	33
5.2.2	多体効果のカイラリティ依存性	37
5.3	ナノチューブの励起子効果	40
第6章	結論と今後の課題	45
6.1	曲率効果	45
6.2	多体効果	45
6.3	歪み効果	45
6.4	今後の課題	46
	謝辞	47
	参考文献	48
	発表実績	50
	付録A 最小二乗法	51
	付録B プログラムの並列化	53
B.1	クラスタマシンの仕様	53
B.2	並列化方法	53
B.3	並列結果	54

第1章 序論

1.1 背景

カーボンナノチューブは、1991年にNECの飯島(現名城大学 理学部教授)によって、黒鉛を直流アーク放電で蒸発した際の陰極堆積物の中から電子顕微鏡観察によって発見された[1]。ナノチューブとは、炭素原子が六角網目状に配列したグラフェンシートを筒状に巻いたチューブで、その直径はナノメートルオーダーである。最初に発見されたナノチューブは、グラフェンシートが同心円状に幾重にも重なった構造の、多層カーボンナノチューブ(multi wall carbon nanotube: MWNT)と呼ばれる物質であった。その後、1枚のグラフェンシートを巻いた単層カーボンナノチューブ(single wall carbon nanotube: SWNT)が、鉄族の遷移金属を触媒として含む黒鉛電極を蒸発して作られることが1993年に見出された[2][3]。その後、様々な方法でSWNTが作製されるようになったが、合成されたナノチューブの試料はバンドルを作っているため、このような試料では発光が観測されなかった。しかし、Wiesmanらにより、合成したナノチューブを界面活性剤でミセル化[4]し、水溶液中に分散させ孤立させたナノチューブ試料で初めて発光が観測されて以来、ナノチューブでのフォトルミネッセンス等の光学遷移実験が盛んにおこなわれるようになった。

従来、我々は最近接の相互作用のみを考えたタイトバインディング法を用いて光学遷移エネルギーを計算した。しかし、タイトバインディング法はグラファイトを基として、直径が大きな(1nm~)ナノチューブの実験結果とあうようにパラメータを決めたため、1nm以下のナノチューブでのフォトルミネッセンス等で得られた値とは一致しないことが指摘されていた。その原因は、ナノチューブの曲率及び電子間、電子-ホール相互作用のような多体効果によるものである。第一原理計算を用いるとこれらを考慮することができるが、膨大な計算時間が必要となる。

1.2 目的

そこで、本研究では直径が小さいナノチューブでの光学遷移スペクトルを再現することを目的とする。ここで曲率の効果を考慮した拡張タイトバインディング(ETB)計算を開発、実行する。また、この計算では取り入れることができないナノチューブの多体効果も直径、螺旋度を考慮して計算をおこない、スペクトルにおける効果の大きさを評価することを目的とする。

1.3 本論文の構成

ここでは本論文の構成を述べる．1章では，本研究の背景，目的を述べ，近年盛んに行われているナノチューブの光学遷移実験を説明する．

2章では，単層カーボンナノチューブの分子構造について説明する．ナノチューブの形は円筒形であり， (n, m) の2つの値により，直径，螺旋度が決めることができる．

3章では，カーボンナノチューブの電子構造について説明する．カーボンナノチューブはグラファイトを継ぎ目なく円筒形に丸めた構造であるので，その電子状態はグラファイトの電子状態を基にして求めることができる．そこでまず，タイトバインディング法を用いてグラファイトの電子状態を求めた．その値を用い，ナノチューブの円周方向に周期境界条件を加えることにより，ナノチューブの電子状態を求めることができる．また，ナノチューブの螺旋度によって金属や半導体の性質を示すことも説明する．

4章では，光学遷移エネルギーの計算について説明する．2002年に Weisman らによってナノチューブの発光が観測されて以来，ナノチューブでの光学遷移実験が盛んに行われるようになった．しかし，3章で示したタイトバインディング法では実験で得られた光学遷移エネルギーを再現することができなかった．そこで，ナノチューブの曲率を考慮した拡張タイトバインディング (ETB) で計算した結果，実験結果と同様の振る舞いを得ることができた．

5章では，ナノチューブの多体効果について示す．共鳴ラマン分光で得られた光学遷移エネルギーは，4章で計算した値より大きな値を示す．これは，タイトバインディング法では電子-電子相互作用，電子-ホール (励起子) 相互作用を考慮していないためである．そこで，これらの多体効果を計算することにより，実験と計算値の差を説明した．

1.4 光学遷移実験

1.4.1 単層ナノチューブでのフォトルミネッセンス

通常，合成されたナノチューブの試料はバンドルを作っている．このような試料では発光が観測されなかった．しかし，Wiesman らにより，HiPCO (high pressure CO) 法で合成したナノチューブを界面活性剤である硫化ドデシルナトリウム (Sodium Dodecyl Sulfate : SDS) でミセル化 [4] (図 1.1(b)) し，水溶液中に分散し孤立させたナノチューブ試料では発光が観測された．図 1.1(a) は SDS でミセル化したナノチューブ試料の吸収・蛍光スペクトルである．この図で，赤線が蛍光スペクトル，青線が吸収スペクトルであり，それぞれ最低励起状態での遷移によるものである．吸収・蛍光それぞれのスペクトルの特徴が一致することから，多数の半導体ナノチューブによるバンドギャップ間での PL によるものであることが分かる．励起波長と発光波長の関数として蛍光スペクトルのマップを図 1.2(a)(b) に示す．図 1.2(a) は HiPCO 法によって生成されたサンプル [5]，図 1.2(b) はアルコール CCVD (catalyst chemical vapor deposition) サンプル [7][8] で測定したものである．このときの励起波長，発光波長はナノチューブの状態密度 (3.3 節参照) のピーク間のエネルギー E_{22} ， E_{11} に対応した値となり (図 1.2(c))，それぞれのピークの位置からナノ

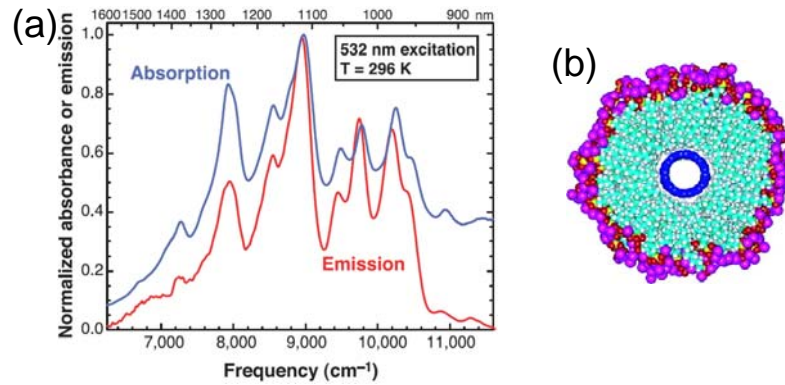


図 1.1: 吸収・発光スペクトル [4]: (a)SDS でミセル化した孤立ナノチューブでの第一ファンホープ特異点間の励起 (青線), 発光 (赤線) スペクトル. 数種類の半導体ナノチューブのバンドギャップ間での PL. (b)SDS でミセル化したナノチューブのモデル. ¹

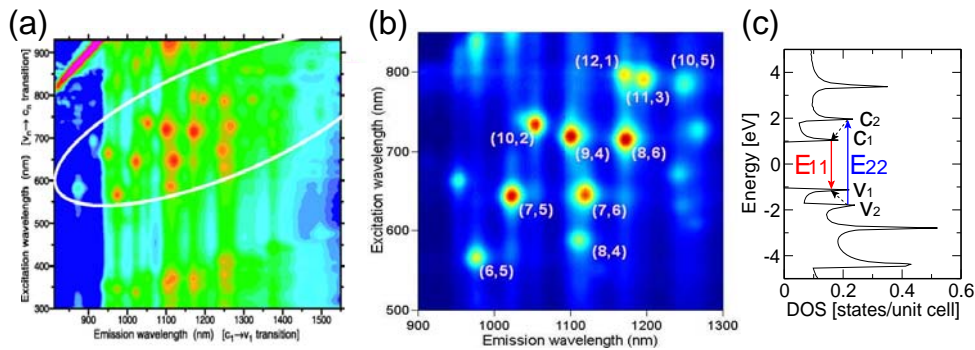


図 1.2: 発光強度 [5][6]: (a)(b)SDS でミセル化した単層カーボンナノチューブでの励起, 発光波長での蛍光強度. (c) ナノチューブの状態密度. E_{22} (2nd vHS 間) で励起, E_{11} (1st vHS 間) で発光. ²

チューブの 2 つの整数 (n, m) で表される立体構造 (2.1 節参照) を同定することができる.

¹eps/038PLexp.eps

²eps/039PLspec.eps

1.4.2 フォトルミネッセンスの環境依存性

1.4.1 節の SDS でミセル化したナノチューブ以外に、本間らにより Si ピラー間 (図 1.3(b)) に架橋したカーボンナノチューブでも発光が観測された [9] . 図 1.3 は架橋ナノチューブの蛍光スペクトルである . 縦軸が励起エネルギー (E_{22}) , 横軸が発光エネルギー (E_{11}) である . 図 1.3(a) で架橋ナノチューブのピークを赤丸 , SDS でミセル化したナノチューブでのピークを黒点で示してあり , 架橋ナノチューブの方が SDS でミセル化したものより励起 , 発光エネルギーともブルーシフトしていることが分かる . このことから , ナノチューブがおかれている環境によって光学遷移エネルギーが約 20meV 変化することが分かる .

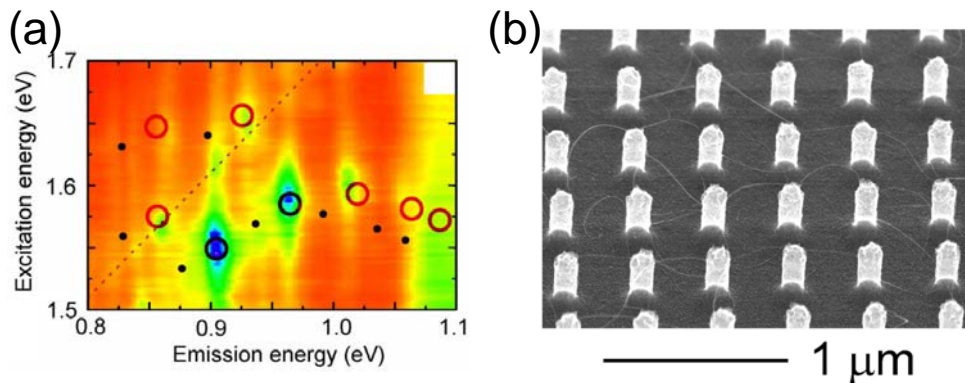


図 1.3: (a) 架橋ナノチューブの発光強度 : 励起 , 発光エネルギーでプロットした PL 強度 . 黒丸は SDS でミセル化したナノチューブでの PL ピークの位置 , 赤丸が架橋ナノチューブでの PL ピーク . (b) Si ピラー間のナノチューブの電子顕微鏡像 . Si ピラーが周期的に並び , ピラー間に単層ナノチューブがある .³

1.4.3 フォトルミネッセンスの温度依存性

ナノチューブでの励起 , 発光エネルギーは温度によっても変化する . 図 1.4(a) 重水中で硫化ドデシルベンゼンナトリウム (sodium dodecylbenzene sulfonate , SDBS) でミセル化したサンプル [10] , 図 1.4(b) はゼラチン SWNT/SDS フィルムサンプル [11] , 図 1.5 は架橋ナノチューブサンプル [12] で温度を変化させたときの実験結果である . SDBS でミセル化したサンプルでは温度が下がると type I (3.2 節参照) ナノチューブは励起エネルギーは減少 , 発光エネルギーは増加し (図 1.4(a) の軸は波長であるため , 軸をエネルギーとすると上下左右が反転する .) , type II ナノチューブでは type I とは逆に変化し , $(n - m)$ の値が増加するにつれシフト幅も増加する . ゼラチン SWNT/SDS フィルムサンプルでも同様に type I , type II とともに SDBS でミセル化したサンプルと同じ向きにシフトする . 架橋ナノチューブでは温度が下がるにつれ , type に関係なく発光エネルギーは増加する . これは , ナノチューブがおかれている環境によるものであり , 界面活性剤でミセル化したナ

³eps/044PLsuspend.eps

ノチューブでは温度が変化することで界面活性剤が変形し，その変形によってノチューブが歪むと推測できる．また，架橋ノチューブでは温度変化によってノチューブが熱膨張していると推測できる．

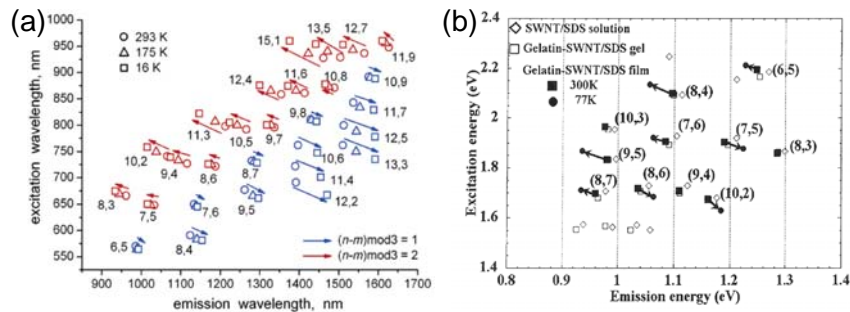


図 1.4: ミセル化したナノチューブでの PL 温度依存 : (a) 重水中で SDBS でミセル化したサンプル [10] , (b) ゼラチン SWNT/SDS フィルムサンプル [11] で，温度を変化させると PL のピークがシフトする . $(n - m) \bmod 3$ の値によってピークシフトの向きが逆向きになる .⁴

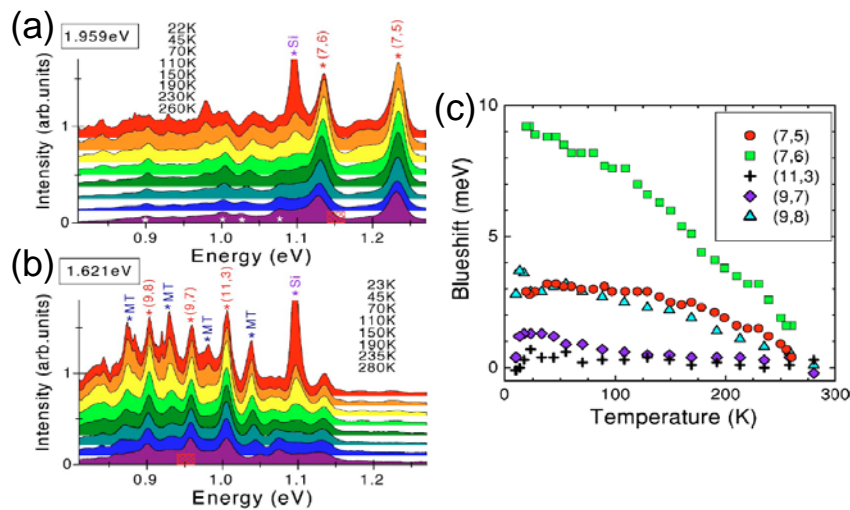


図 1.5: 架橋ナノチューブの PL 温度依存 [12] : (a)(b) 架橋ナノチューブで，温度を変化させると PL のピークがシフトする . (c) (n, m) の値に関係なく温度を下げるとブルーシフトする .⁵

⁴eps/043TdepSDS.eps

⁵eps/042Tdepend.eps

第2章 単層ナノチューブの立体構造

この章では本修士論文に必要なナノチューブの立体構造に関する定義を説明する。

2.1 ナノチューブの立体構造

ナノチューブの構造は、2次元グラフェンシートを継ぎ目なく丸めた円筒構造で、このとき重なる格子点を結んだベクトル(図 2.1 : \overrightarrow{OA})により決まる。 \overrightarrow{OA} をカイラルベクトル C_h という。 C_h は六方格子の基本格子ベクトル a_1, a_2 を用いて、

$$C_h = na_1 + ma_2 \equiv (n, m), \quad (2.1)$$

と表される。ここで、 n と m は整数であり、ナノチューブの立体構造は (n, m) で一意に決まる。ナノチューブの1周の長さ $L = |C_h|$ は、

$$L = |C_h| = a\sqrt{n^2 + m^2 + nm}, \quad (2.2)$$

であり、 $a = |a_1| = |a_2|$ は、六方格子の格子長 (0.249nm) であり、ナノチューブの炭素原子間距離 $a_{C-C} = 0.144\text{nm}$ の $\sqrt{3}$ 倍である。ナノチューブの直径 d_t は、

$$d_t = \frac{L}{\pi} = \frac{a\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}{\pi}, \quad (2.3)$$

で与えられる。また、螺旋角(図 2.1 : θ) も、

$$\tan \theta = \frac{\sqrt{3}m}{2n + m}, \quad (2.4)$$

で n と m の関数で求めることが出来る。ナノチューブは一般に螺旋構造を持っているが、 $(n, m) = (n, n)$ と $(n, m) = (n, 0)$ の場合には螺旋構造を持たない。前者はアームチェア (armchair, 肘掛け椅子) チューブ(図 2.2(a))、後者はジグザグ (zigzag) チューブ(図 2.2(b)) と呼ぶ。アームチェアとジグザクチューブ以外をカイラル (chiral) チューブ(図 2.2(c)) と呼ぶ。

図 2.1 で、 O から C_h に垂直な方向に伸ばしたとき、最初の格子点を B とし、 \overrightarrow{OB} を並進ベクトル T という。 T はチューブの軸方向の単位になり、 a_1, a_2 を用いて、

$$T = t_1 a_1 + t_2 a_2, \quad (2.5)$$

⁶eps/001tenkaizu.eps

⁷eps/004armchair-zigzag-chiral.eps

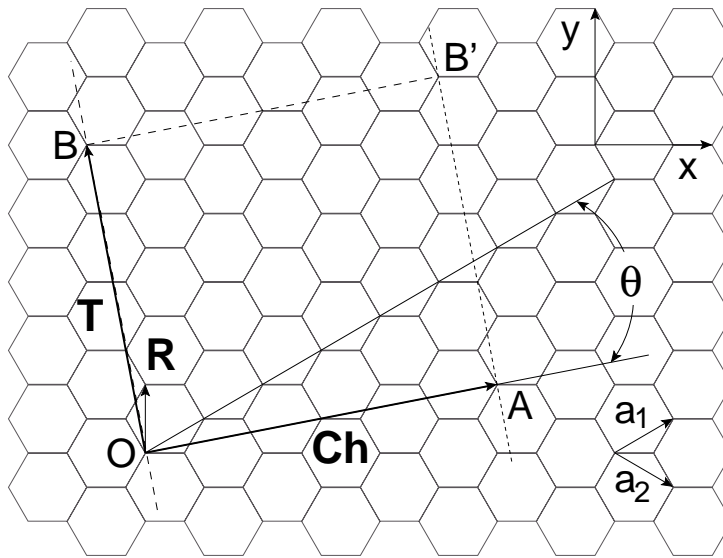


図 2.1: ナノチューブの展開図：OAB'B を繋げ，ナノチューブを構成する． C_h はカイラルベクトル， T は並進ベクトル．OAB'B の長方形がナノチューブのユニットセル． R は対称性ベクトル．⁶

と表すことができる． t_1, t_2 は， $C_h \cdot T = 0$ より，

$$t_1 = \frac{2m + n}{d_R}, \quad t_2 = -\frac{2n + m}{d_R}, \quad (2.6)$$

で与えられる．このとき， d_R は $(2m + n)$ と $(2n + m)$ の最大公約数であり， n と m の最大公約数 d を用いると，

$$d_R = \begin{cases} d & \text{mod}(n - m, 3) \neq 0 \\ 3d & \text{mod}(n - m, 3) = 0 \end{cases}, \quad (2.7)$$

で与えられる． T の大きさ T は，

$$T = |\mathbf{T}| = \frac{\sqrt{3}L}{d_R}, \quad (2.8)$$

で得られ，チューブの軸方向の周期を与える．ナノチューブの単位胞は， C_h と T からなる長方形 (図 2.1: OAB'B) で，単位胞の面積 ($|\mathbf{C}_h \times \mathbf{T}|$) を六員環の面積 ($|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|$) で割ると，単位胞中の六員環の数 N ,

$$N = \frac{|\mathbf{C}_h \times \mathbf{T}|}{|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|} = \frac{2(n^2 + m^2 + nm)}{d_R}, \quad (2.9)$$

で得られる．六員環の中には 2 個の原子があるので，チューブの単位胞中の炭素原子の数は $2N$ 個である．

ナノチューブ中の炭素原子の位置座標を記述するために，対称性ベクトル R を定義する．ナノチューブの $2N$ 個の原子は対称操作で結ばれすべて等価であり，ナノチューブの

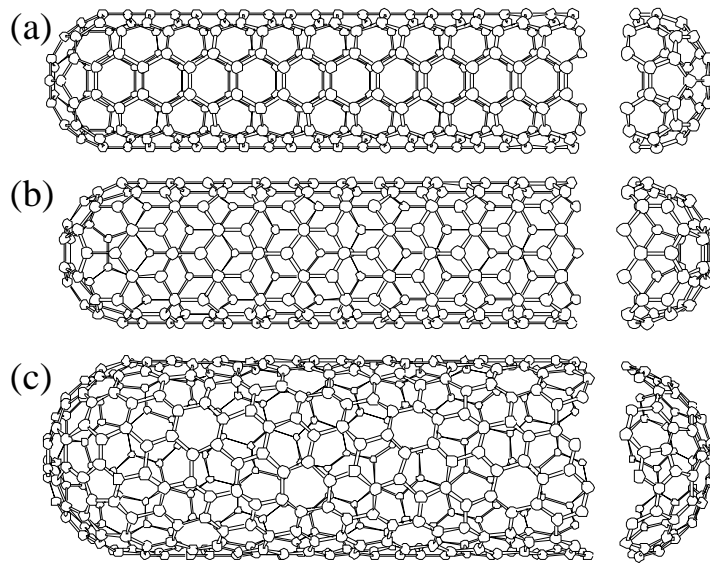


図 2.2: ナノチューブの分類: (a) アームチェアチューブ $C_h = (5, 5)$, (b) ジグザグチューブ $C_h = (9, 0)$, (c) カイラルチューブ $C_h = (10, 5)$. グラファイトの六角形の向きがチューブの軸に対して (a)-(c) で異なる.⁷

軸から等距離にある. 格子点 O から R^i , ($i = 1, \dots, N$) が単位胞中の異なる N 個の格子点を回る R を選ぶことができる. R は a_1, a_2 を用いて,

$$R = pa_1 + qa_2, \quad (2.10)$$

と表される. ここで, p, q は互いに素な整数であり, (2.6) 式の t_1, t_2 を用いて,

$$t_1q - t_2p = 1, \quad (0 < mp - nq < N), \quad (2.11)$$

と定義できる. 対称性ベクトルは, (n, m) のナノチューブの原子座標を作成するときや, 物理量の回転操作をするときに必要なナノチューブ固有のベクトルである.

2.2 グラファイトの単位胞, ブリルアン領域

グラファイトは六方格子であり, その単位胞は図 2.3 に示すように菱形になる. 単位胞の中には, 炭素原子が 2 個 (A, B) ある. 菱形の 2 辺が基本格子ベクトル a_1, a_2 に対応し,

$$a_1 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2} \right) a, \quad a_2 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2} \right) a, \quad (2.12)$$

と表される. また, 逆格子ベクトル b_1, b_2 は $a_i \cdot b_j = 2\pi\delta_{ij}$ の関係を用いて,

$$b_1 = \left(\frac{1}{\sqrt{3}}, 1 \right) \frac{2\pi}{a}, \quad b_2 = \left(\frac{1}{\sqrt{3}}, -1 \right) \frac{2\pi}{a}, \quad (2.13)$$

で与えられる． b_1, b_2 が作る菱形がブリルアン領域であるが，図 2.4 の六方格子に等価なブリルアン領域をとることが出来る．

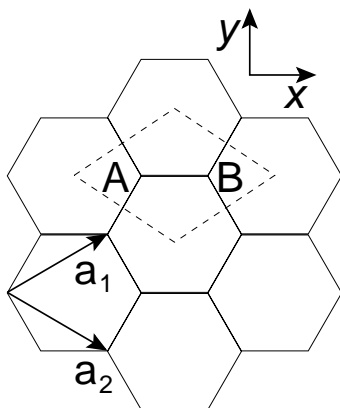


図 2.3: グラファイトの六方格子：点線で囲まれた菱形がユニットセル．ユニットセル内には 2 つの炭素原子 (A, B) がある． a_1, a_2 は基本格子ベクトル．⁸

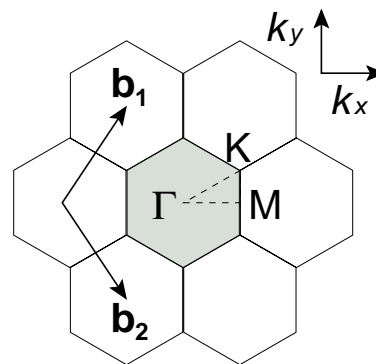


図 2.4: グラファイトの逆格子：灰色の部分がブリルアン領域． Γ, K, M 点を結ぶ三角形で分散関係を求める． b_1, b_2 は逆格子ベクトル⁹

2.3 ナノチューブのブリルアン領域

ナノチューブのカイラルベクトル C_h ，並進ベクトル T からなる単位胞に対応する逆格子ベクトル K_1, K_2 は，

$$C_h \cdot K_1 = 2\pi, \quad T \cdot K_1 = 0, \quad C_h \cdot K_2 = 0, \quad T \cdot K_2 = 2\pi, \quad (2.14)$$

より得られる． (n, m) に対応する (2.1) 式の C_h ，(2.5) 式の T から，

$$K_1 = \frac{1}{N}(-t_2 b_1 + t_1 b_2), \quad K_2 = \frac{1}{N}(m_2 b_1 - n b_2), \quad (2.15)$$

となる．この逆格子ベクトルの大きさは，(2.3) 式でのナノチューブの直径 d_t を用いて，

$$|K_1| = \frac{2}{d_t}, \quad |K_2| = \frac{2\pi}{T}, \quad (2.16)$$

となる．図 2.5 に $(4, 2)$ ナノチューブの C_h, T の単位胞に対応する逆格子ベクトル K_1, K_2 を示す．図 2.5 の線分がナノチューブの 1 次元ブリルアン領域である．

⁸eps/002G6koushi.eps

⁹eps/003GBZ.eps

¹⁰eps/034cuttingline42.eps

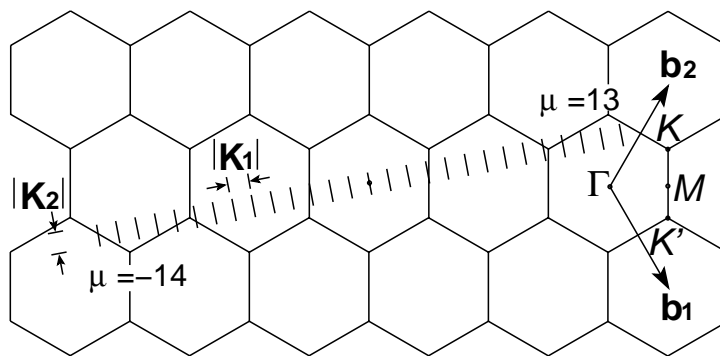


図 2.5: (4,2) ナノチューブのブリルアン領域: K_1, K_2 は, C_{6h}, T の単位胞に対応する逆格子ベクトル. 線分を μK_1 ($\mu = -\frac{N}{2}, \dots, \frac{N}{2} - 1$) だけ移動した線分上の分散関係を折りたたむと, 1次元のチューブのエネルギー分散関係 $E_\mu(k)$ を得る. μK_1 移動した線分が K または K' 点を通らない場合半導体, 通る場合金属になる.¹⁰

第3章 カーボンナノチューブの電子構造

3.1 グラファイトのエネルギーバンド

ナノチューブの電子状態は2次元グラファイトのエネルギーバンドにチューブの円周方向 (C_h) の周期境界条件を課すことで求める。よって、まず2次元グラファイトのエネルギーバンドを求める。図 2.4 に対称性の高い Γ , K , M 点を示した。この3点を結ぶ線上の電子状態を計算し、分散関係を求める。価電子として炭素原子の $2p_z$ 軌道間の π 結合によってできる π バンドをタイトバインディング近似で考える。

3.1.1 π バンド

π バンドの基底となるブロッホ軌道は、A 原子と B 原子のそれぞれの $2p_z$ からなるブロッホ軌道で、

$$\Phi_j(k, r) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{R_j} e^{ikR_j} \varphi(r - R_j), \quad (j = A, B), \quad (3.1)$$

で表される。ここで、和は格子状の同じ種類の原子の座標 R_j でとり、 R_j の数 N で規格化する。固体の固有状態 $\Psi_i(k, r)$ は、(3.1) 式のブロッホ軌道 $\Phi_j(k, r)$ の線形結合、

$$\Psi_i(k, r) = \sum_j C_{ij} \Phi_j(k, r), \quad (i, j = A, B), \quad (3.2)$$

で表されることができる。分子軌道のエネルギー E_i は、(3.2) 式の Ψ_i を用いて、

$$E_i = \frac{\langle \Psi_i | H | \Psi_i \rangle}{\langle \Psi_i | \Psi_i \rangle}, \quad (3.3)$$

と表される。(3.3) 式に (3.2) 式を代入すると、

$$E_i = \frac{\sum_{jj'} C_{ij}^* C_{ij'} \langle \varphi_j | H | \varphi_{j'} \rangle}{\sum_{jj'} C_{ij}^* C_{ij'} \langle \varphi_j | \varphi_{j'} \rangle} \equiv \frac{\sum_{jj'} H_{jj'} C_{ij}^* C_{ij'}}{\sum_{jj'} S_{jj'} C_{ij}^* C_{ij'}}, \quad (3.4)$$

のように原子軌道の積分に展開できる。 $H_{jj'}$, $S_{jj'}$ は、

$$H_{jj'} = \langle \varphi_j | H | \varphi_{j'} \rangle, \quad S_{jj'} = \langle \varphi_j | \varphi_{j'} \rangle, \quad (3.5)$$

と定義され、それぞれをトランスファー積分 (transfer integral)、重なり積分 (overlap integral) と呼ぶ。 $H_{jj'}$, $S_{jj'}$ は原子軌道による期待値で、トランスファー行列 (transfer matrix) H ,

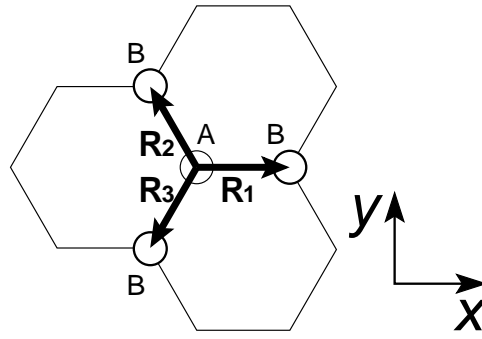


図 3.1: 最近接原子 : A 原子の最近接原子 (B 原子) . R_1 , R_2 , R_3 は A 原子を基準としたときの B 原子の座標 . ¹¹

重なり行列 (overlap matrix) S の行列要素である . エネルギー E_i が最小になるように , $H_{jj'}$, $S_{jj'}$ を一定とし , $C_{ij'}$, $C_{ij'}^*$, C_{ij} を固定して , E_i を C_{ij}^* で偏微分すると極小の条件から ,

$$\frac{\partial E_i}{\partial C_{ij}^*} = \frac{\sum_{j'} H_{jj'} C_{ij'}}{\sum_{j,j'} S_{jj'} C_{ij}^* C_{ij'}} - \frac{\sum_{j'} H_{jj'} C_{ij}^* C_{ij'}}{\left(\sum_{j,j'} S_{jj'} C_{ij}^* C_{ij'} \right)^2} \sum_{j'} S_{jj'} C_{ij'} = 0, \quad (3.6)$$

となる . (3.6) 式に (3.4) 式を代入すると ,

$$\sum_{j'} H_{jj'} C_{ij'} = E_i \sum_j S_{jj'} C_{ij'}, \quad (3.7)$$

を得る . ここで , 列ベクトル $C_i = \begin{pmatrix} C_{iA} \\ C_{iB} \end{pmatrix}$ を定義すると (3.7) 式は ,

$$HC_i = E_i SC_i, \quad (3.8)$$

となる . 移項して $(H - E_i S)C_i = 0$ としたとき , もし行列 $(H - E_i S)$ に逆行列が存在したとすると , 両辺に逆行列をかけて $C_i = 0$ となり , (3.2) 式の Ψ_i は分子軌道にならない . したがって , 行列 $(H - E_i S)$ に逆行列が存在しない . この条件から , 行列式は

$$\det(H - E_i S) = 0, \quad (3.9)$$

になる . (3.9) がエネルギー固有値 E_i を求める式になる .

H_{AA} と H_{BB} のハミルトニアン行列の要素は最近接の近似を用いれば自分自身の原子軌道との積分しか残らないので ,

$$\begin{aligned} H_{AA} &= \frac{1}{N} \sum_{R,R'} e^{ik \cdot (R-R')} \langle \varphi(r-R') | H | \varphi(r-R) \rangle \\ &= \frac{1}{N} \sum_{R=R'} \epsilon_{2p} + (R = R' \pm a \text{ 以上の項}) \\ &= \epsilon_{2p}, \end{aligned} \quad (3.10)$$

¹¹eps/007fnn.eps

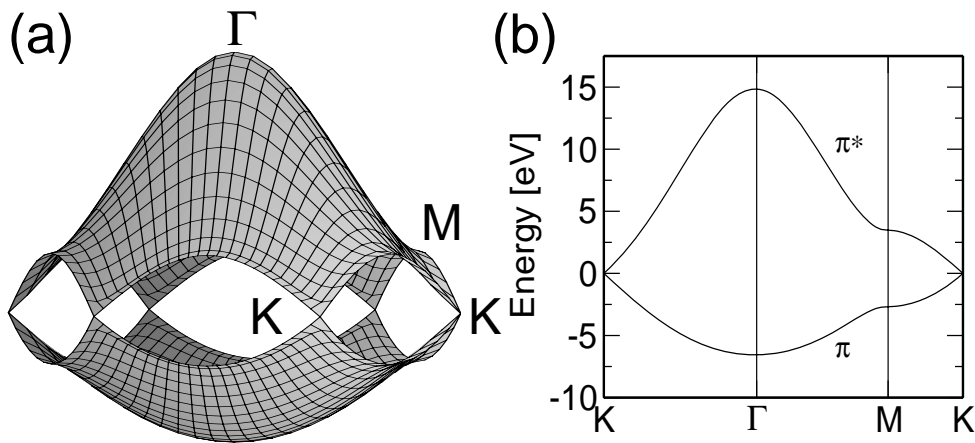


図 3.2: グラファイトの π バンド : (a)(3.14), (3.15) 式で $\epsilon_{2p} = 0, t = 3.033 \text{ eV}, s = 0.129$ の値を用いた, π, π^* バンドの立体表示 . (b) は図 2.4 の三角形での分散関係 . K 点で π, π^* バンドが接するゼロギャップ半導体になる .¹²

と与えられる . H_{AB} の行列要素は , A 原子の最近接の原子が B で 3 個 (図 3.1) あるので , R を固定すると ,

$$\begin{aligned} H_{AB} &= \frac{1}{N} \sum_{R'_j} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}-\mathbf{R}'_j)} \langle \varphi(r-R) | H | \varphi(r-R'_j) \rangle \quad (j = 1, 2, 3) \\ &= t(e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_1} + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_2} + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_3}) \\ &= tf(k), \end{aligned} \tag{3.11}$$

で与えられる . ベクトル \mathbf{R}_j の大きさが $a/\sqrt{3}$ であることに注意し , 実際の \mathbf{R}_j を代入すると ,

$$f(k) = e^{ik_x a/\sqrt{3}} + 2e^{-ik_x a/2\sqrt{3}} \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right), \tag{3.12}$$

で与えられる . 同様に , $H_{BA} = H_{AB}^*$ で与えられる . 重なり行列の行列要素 S_{ij} も , (3.12) 式の $f(k)$ を用いて , $S_{AA} = S_{BB} = 1, S_{AB} = sf(k) = S_{BA}^*$ で与えられる . したがって , ハミルトニアン行列と重なり行列は ,

$$H = \begin{pmatrix} \epsilon_{2p} & tf(k) \\ tf(k)^* & \epsilon_{2p} \end{pmatrix}, \quad S = \begin{pmatrix} 1 & sf(k) \\ sf(k)^* & 1 \end{pmatrix}, \tag{3.13}$$

である . (3.13) 式の H, S を用いて (3.9) 式を解くと , 固有値のエネルギー E が ,

$$E = \frac{\epsilon_{2p} \pm tw(k)}{1 \pm sw(k)}, \quad (\text{複合同順}) \tag{3.14}$$

¹²eps/005GEdisp2.eps

が求められる．ここで， \pm は結合性 π バンド，反結合性 π^* バンドに対応している．また， $w(k)$ はエネルギーバンドの分散を与えるもので，

$$w(k) = \sqrt{|f(k)|^2} = \sqrt{1 + 4 \cos \frac{\sqrt{3}k_x a}{2} \cos \frac{k_y a}{2} + 4 \cos^2 \frac{k_y a}{2}}, \quad (3.15)$$

となる．(3.14), (3.15) 式で $\epsilon_{2p} = 0, t = 3.033 \text{ eV}, s = 0.129$ の値を用いたときのエネルギー E の立体表示を図 3.2(a)，ブリルアン領域の対称的な点 K, Γ , M 点 (図 2.4) を通る三角形での分散関係を図 3.2(b) に示した．図 3.2 では，結合性 π バンドと反結合性 π^* バンドがフェルミエネルギー $E = 0$ の K 点で接するので，2次元グラファイトはゼロギャップ半導体になる．

3.1.2 σ バンド

グラファイトの σ π バンドの計算方法を示す．本研究には σ バンドの計算は必要としないが，ナノチューブの曲率を考慮して分散関係を計算する場合， σ 軌道と π 軌道の混成が起こる．グラファイトの σ バンドを計算する場合には p 軌道を σ, π 結合に分解して計算をおこなう．この計算方法は Slater-Koster の方法と呼ぶ．この方法をナノチューブの曲率を考慮する場合 (4.2 節) にも用いる．

グラファイトの σ バンドは，各炭素原子あたり $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ の原子軌道の積分， h_{ij}, s_{ij} を計算する．ハミルトニアン行列，重なり行列は，

$$H = \begin{pmatrix} H_{AA} & H_{AB} \\ H_{BA} & H_{BB} \end{pmatrix}, \quad S = \begin{pmatrix} S_{AA} & S_{AB} \\ S_{BA} & S_{BB} \end{pmatrix}, \quad (3.16)$$

と 4×4 行列に分割できる． H_{AA} は A 原子のプロット軌道での行列， H_{AB} は A 原子と B 原子のプロット軌道での行列を表す．

同じ原子の4つの軌道間の積分は， 4×4 の小行列で表すことができる．これを， H_{mm}, S_{mm} ($m = A, B$) と表すと，この小行列の非対角項は原子の軌道が直交しているので0である．対角項の積分は， H_{ii} は $2s$ 軌道または $2p$ 軌道の固有値 $\epsilon_{2s}, \epsilon_{2p}$ に近似し， $S_{ii} = 1$ となる． H_{mm}, S_{mm} の小行列の要素をまとめると

$$H_{mm} = \begin{pmatrix} \epsilon_{2s} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{2p} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{2p} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \epsilon_{2p} \end{pmatrix}, \quad S_{mm} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (3.17)$$

となる．

隣り合う原子で小行列を求めるとき，(3.16) 式の行列がエルミート行列であることを利用すると，小行列で，

$$H_{AB} = {}^t H_{BA}^*, \quad S_{AB} = {}^t S_{BA}^*, \quad (3.18)$$

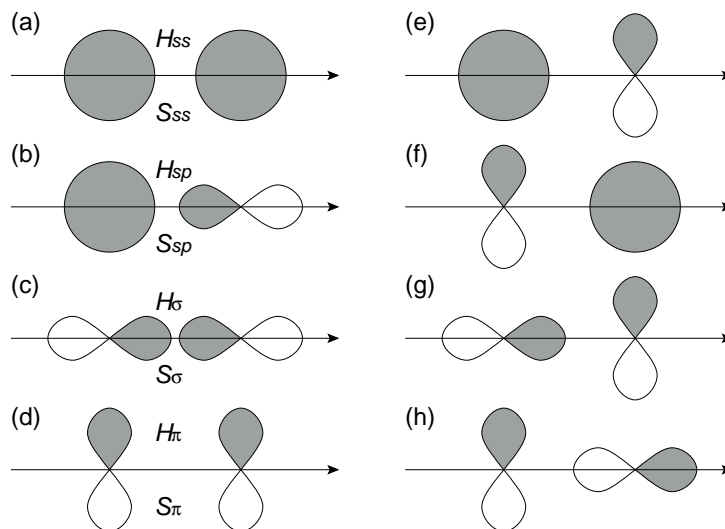


図 3.3: 炭素原子での軌道間積分の組み合わせ：積分が 0 にならない場合は (a)-(d) の 4 通りである．波動関数で灰色の部分の符号が+で，白色の部分で-である．(a) s 軌道と s 軌道，(b) s 軌道と p 軌道，(c) p 軌道の σ 結合，(d) p 軌道の π 結合．(e)-(h) の 4 つの場合は，積分が奇関数になるので積分結果が 0 になる．¹³

の関係がある．したがって H_{AB} と S_{AB} の行列を求めればよい．A 原子と図 3.1 で R_1 にある B 原子に対しての軌道間の積分で 0 にならない組み合わせは，図 3.3 の (a) から (d) の 4 つの場合である．(a) $2s$ と $2s$ の場合 (H_{ss}, S_{ss})，(b) $2s$ と $2p_x$ の場合 (H_{sp}, S_{sp})，(c) $2p_x$ と $2p_x$ の場合 (H_{σ}, S_{σ})，(d) $2p_y$ と $2p_y$ ($2p_z$ と $2p_z$) の場合 (H_{π}, S_{π})，ここで 8 個のパラメータは，原子の重なり積分 S が正の場合の原子軌道の組み合わせで定義する．この場合， H のパラメータは負の値となる．図 3.3 の (e) から (h) の 4 つの場合は，原子積分が 0 になる場合である．積分が 0 になるのは，積分区間の半分で+になり，残りの半分で-になるので合計して 0 になるからである．

次に，A 原子と図 3.1 で R_2, R_3 にある B 原子に対しての軌道間の積分を考える．この場合，p 軌道を原子を結ぶ方向 (σ 方向) とそれに垂直な方向 (π 方向) の成分に分けて計算することができるので (図 3.4)，図 3.3 で示したパラメータを用いることができる．図 3.4 で，A 原子の $2p_y$ 軌道， R_2 にある B 原子の $2p_x$ 軌道は，

$$|2p_y^A\rangle = \cos \frac{\pi}{6} |2p_{\sigma}^A\rangle + \sin \frac{\pi}{6} |2p_{\pi}^A\rangle, \quad (3.19)$$

$$|2p_x^B\rangle = \cos \frac{\pi}{3} |2p_{\sigma}^B\rangle + \sin \frac{\pi}{3} |2p_{\pi}^B\rangle, \quad (3.20)$$

のように分解できる．同様に， $2p$ 軌道を成分に分ければ図 3.3 で示した 8 個のパラメータ

¹³eps/015Corbital.eps

¹⁴eps/021GSorbital.eps

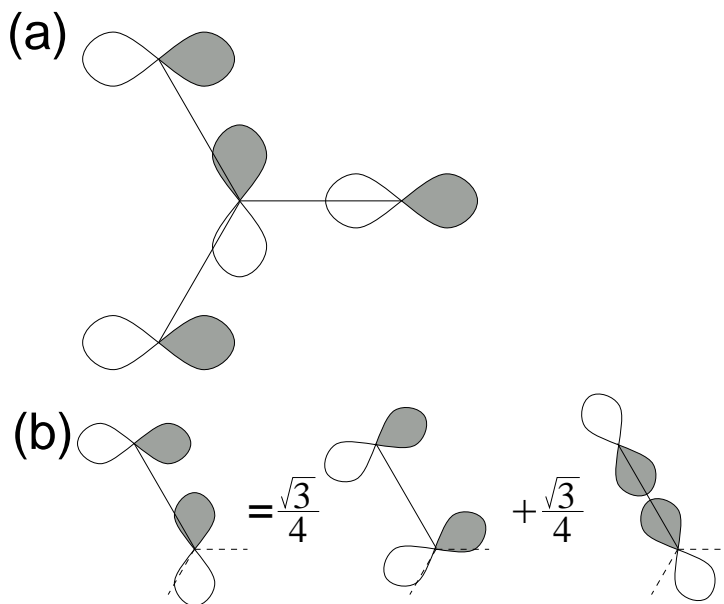


図 3.4: p 軌道の分解 : (a) $2p_y$ 軌道と $2p_x$ 軌道 . (b) p 軌道を σ 方向と π 方向に分けることができる .¹⁴

で全ての行列要素を計算できる .

$$H_{AB} = \begin{pmatrix} \langle 2s^A | H | 2s^B \rangle & \langle 2s^A | H | 2p_x^B \rangle & \langle 2s^A | H | 2p_y^B \rangle & 0 \\ \langle 2p_x^A | H | 2s^B \rangle & \langle 2p_x^A | H | 2p_x^B \rangle & \langle 2p_x^A | H | 2p_y^B \rangle & 0 \\ \langle 2p_y^A | H | 2s^B \rangle & \langle 2p_y^A | H | 2p_x^B \rangle & \langle 2p_y^A | H | 2p_y^B \rangle & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \langle 2p_z^A | H | 2p_z^B \rangle \end{pmatrix}, \quad (3.21)$$

$$\begin{aligned}
\langle 2s^A | H | 2s^B \rangle &= H_{ss} \left(e^{ik_x a/\sqrt{3}} + 2e^{-ik_x a/2\sqrt{3}} \cos \frac{k_y a}{2} \right), \\
\langle 2s^A | H | 2p_x^B \rangle &= H_{sp} \left(-e^{ik_x a/\sqrt{3}} + e^{-ik_x a/2\sqrt{3}} \cos \frac{k_y a}{2} \right), \\
\langle 2s^A | H | 2p_y^B \rangle &= -i\sqrt{3}H_{sp}e^{-ik_x a/2\sqrt{3}} \sin \frac{k_y a}{2}, \\
\langle 2p_x^A | H | 2s^B \rangle &= -H_{sp} \left(-e^{ik_x a/\sqrt{3}} + e^{-ik_x a/2\sqrt{3}} \cos \frac{k_y a}{2} \right), \\
\langle 2p_x^A | H | 2p_x^B \rangle &= -H_{\sigma}e^{ik_x a/\sqrt{3}} + \left(-\frac{1}{2}H_{\sigma} + \frac{3}{2}H_{\pi} \right) e^{-ik_x a/2\sqrt{3}} \cos \frac{k_y a}{2}, \\
\langle 2p_x^A | H | 2p_y^B \rangle &= \frac{i\sqrt{3}}{2} (H_{\sigma} + H_{\pi}) e^{-ik_x a/2\sqrt{3}} \sin \frac{k_y a}{2}, \\
\langle 2p_y^A | H | 2s^B \rangle &= i\sqrt{3}H_{sp}e^{-ik_x a/2\sqrt{3}} \sin \frac{k_y a}{2}, \\
\langle 2p_y^A | H | 2p_x^B \rangle &= \frac{i\sqrt{3}}{2} (H_{\sigma} + H_{\pi}) e^{-ik_x a/2\sqrt{3}} \sin \frac{k_y a}{2}, \\
\langle 2p_y^A | H | 2p_y^B \rangle &= H_{\pi}e^{ik_x a/\sqrt{3}} + \left(-\frac{3}{2}H_{\sigma} + \frac{1}{2}H_{\pi} \right) e^{-ik_x a/2\sqrt{3}} \cos \frac{k_y a}{2}, \\
\langle 2p_z^A | H | 2p_z^B \rangle &= H_{\pi} \left(e^{ik_x a/\sqrt{3}} + 2e^{-ik_x a/2\sqrt{3}} \cos \frac{k_y a}{2} \right).
\end{aligned} \tag{3.22}$$

このパラメータは原子間の距離によるが，炭素原子間の距離がグラファイト (0.144nm)

表 3.1: 炭素原子間の積分値 [13]

H	value(eV)	S	value
H_{ss}	-6.769	S_{ss}	0.212
H_{sp}	-5.580	S_{sp}	0.102
H_{σ}	-5.037	S_{σ}	0.146
$H_{\pi} = t$	-3.033	$S_{\pi} = s$	0.129
$\epsilon_{2s}^{(a)}$	-8.868		

^(a) ϵ_{2s} は $\epsilon_{2p} = 0$ としたときの相対的な値

の場合は表 3.1 に示した値となる．この値は，第一原理計算の結果を再現するように最小二乗法で求めたものである．表 3.1 の原子軌道のパラメータを用いて永年方程式 (3.9) を解くと，2次元グラファイトの σ バンドを求めることができる．図 3.5 には σ バンド 6 個と π バンド 2 個のエネルギー分散関係を示した．

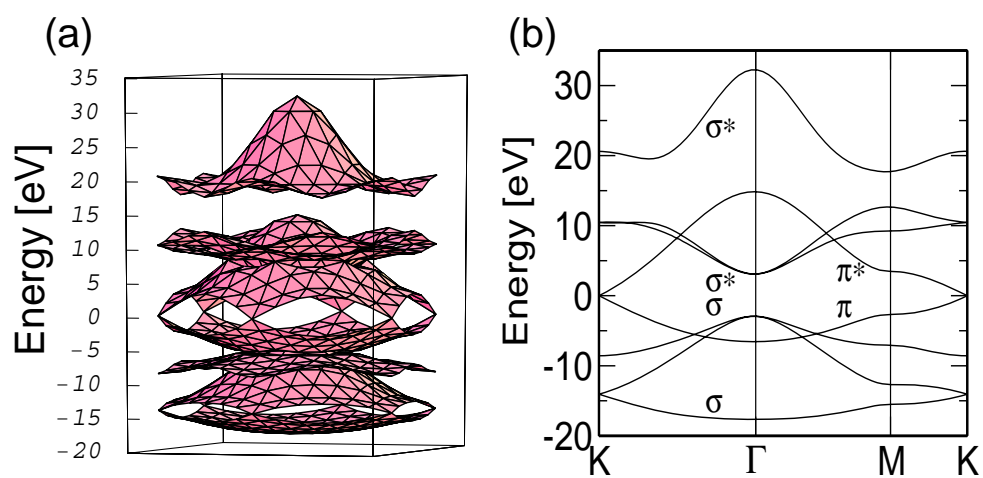


図 3.5: グラファイトの π, σ バンド : (a) 表 3.1 の原子軌道のパラメータを用いて永年方程式 (3.9) 式を解くことで求めたグラファイトの π, σ バンドの立体表示 . (b) は図 2.4 の三角形での分散関係 . ¹⁵

3.2 単層カーボンナノチューブのエネルギーバンド

単層ナノチューブの電子状態は，(3.14)，(3.15)式で求めたグラファイトのエネルギーバンドを円周 (C_h) 方向に周期境界条件を課し，量子化して得る．ナノチューブの1次元ブリルアン領域である図2.5の線分を μK_1 ($\mu = -\frac{N}{2}, \dots, \frac{N}{2} - 1$) だけ移動した線分上の分散関係を Γ 点を含む1次元ブリルアン領域に折り込むと，求めるナノチューブのエネルギー分散関係，

$$E_\mu(k) = E_{2g} \left(k \frac{\mathbf{K}_2}{|\mathbf{K}_2|} + \mu \mathbf{K}_1 \right), \quad \left(\mu = -\frac{N}{2}, \dots, \frac{N}{2} - 1, \quad -\frac{\pi}{T} < k < \frac{\pi}{T} \right), \quad (3.23)$$

が決まる．ここでの T 及び N は (2.8)，(2.9) 式で求めた値を用いる． C_h 方向の周期境界条件から K_1 方向の波数を量子化し，量子化した波数毎に T 方向の波数 k をもつ1次元エネルギーバンドを得る．チューブの単位胞中に N 個の六方格子があり，1個の六方格子に2個の炭素原子があるので， N 個の結合性1次元 π バンドと N 個の非結合性 π^* バンドができる． μK_1 ($\mu = -\frac{N}{2}, \dots, \frac{N}{2} - 1$) だけ移動した線分を等価な2次元グラファイトの第一ブリルアン領域に移動すると，2次元グラファイトの分散関係を K_2 方向に等間隔 ($|\mathbf{K}_1|$) に切る線になる．このとき，切口が K 点を通る場合はナノチューブの電子状態が金属の状態になり，通らない場合は半導体の状態になる．ナノチューブが金属になる (エネルギー分散が K 点を通る) のは， $n - m$ が3の倍数の場合である (図3.6)．さらに， $n - m$ が3の倍数で，(2.7) での $d_R = 3d$ のときは， $k = \pm 2\pi/3T$ でそれぞれの π, π^* バンドが接し (図3.7(a))， $d_R = d$ のときは， $k = 0$ で2組の π, π^* バンドが接する (図3.7(b))．また，半導体ナノチューブの場合， $(2n + m) \bmod 3 = 1, 2$ ($(n - m) \bmod 3 = 2, 1$) を typeI, typeII 半導体ナノチューブといい，光学遷移エネルギーのふるまいなどが異なる．エネルギーギャップはチューブの直径 d_t に反比例する．この結果をまとめると表3.2となる．

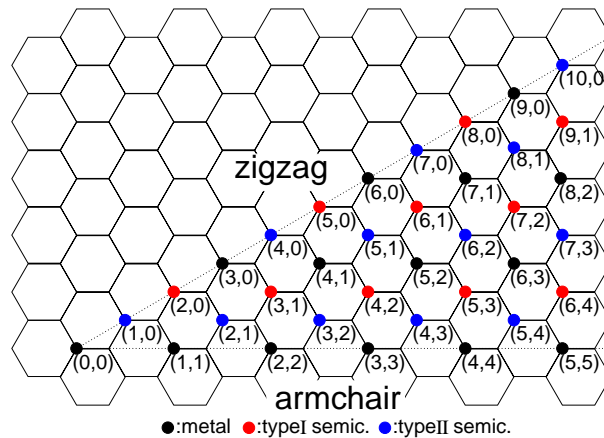


図3.6: ナノチューブの電子物性： (n, m) の値によって金属ナノチューブ (黒丸)，typeI (赤丸)，typeII (青丸) 半導体ナノチューブが決まる．¹⁶

¹⁶eps/006semi-metal.eps

¹⁷eps/035metaltyp.eps

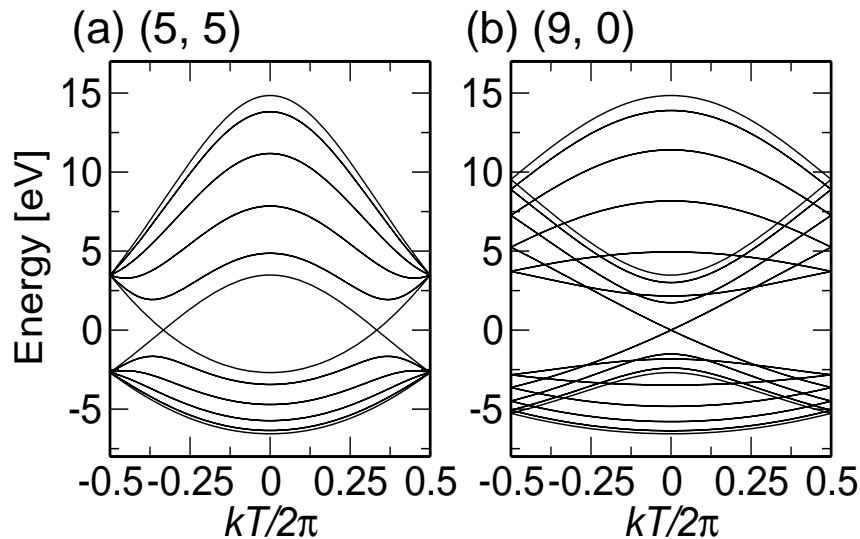


図 3.7: 金属ナノチューブのエネルギー分散関係 : (a)(5,5) ナノチューブのエネルギー分散関係 . フェルミエネルギーで $k = \pm 2\pi/3T$ で π, π^* バンドが接する . (b)(9,0) ナノチューブのエネルギー分散関係 . $k = 0$ で 2 組の π, π^* バンドが接する . ¹⁷

表 3.2: 単層ナノチューブの電子状態の分類 [14]

状態	条件	フェルミエネルギーに関するバンド
金属 (1)	$\text{mod}(n - m, 3) = 0, d_R = 3d$	$k = \pm 2\pi/3T$ で π, π^* バンド
金属 (2)	$\text{mod}(n - m, 3) = 0, d_R = d$	$k = 0$ で 2 組の π, π^* バンド
半導体 (typeI)	$\text{mod}(n - m, 3) = 2$	E_{gap} はチューブの直径 d_t に反比例
半導体 (typeII)	$\text{mod}(n - m, 3) = 1$	E_{gap} はチューブの直径 d_t に反比例

3.3 ナノチューブの状態密度

カーボンナノチューブのエネルギーバンドでは, 分散関係が平らになる k 点 ($\frac{\partial E(k)}{\partial k} = 0$) があり, このエネルギー E_c ではナノチューブの一次元状態密度は $\frac{1}{\sqrt{E - E_c}}$ 的な発散があり鋭いピークとなる (ファンホープ特異性)(図 3.8) . 金属ナノチューブの場合は, フェルミエネルギーで有限の状態密度をもち, 半導体ナノチューブでは状態密度が 0 となる . 状態密度の発散は $1/\sqrt{E - E_i}$ のようにエネルギーに関して非対称であり, この発散は 2 次元のファンホープ特異性である対数発散 $\log |E - E_i|$ や, 3 次元での特異性である微分が発散する $\sqrt{E - E_i}$ より強い . ファンホープ特異点間で光の吸収・発光が起こると, その強度は状態密度の発散の関係から非常に強くなる .

¹⁸eps/036DOS.eps

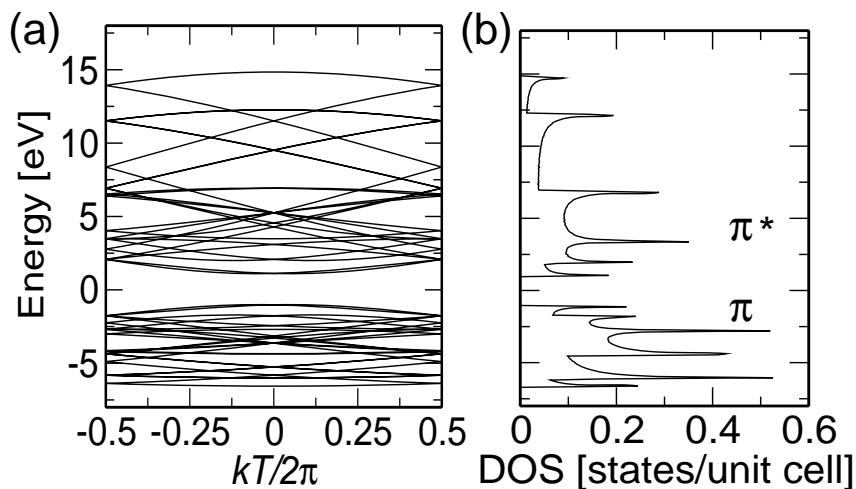


図 3.8: ナノチューブの状態密度：(4,2) ナノチューブの (a) エネルギー分散関係，(b) 状態密度．¹⁸

3.4 Trigonal warping 効果

グラファイトのブリルアン領域で，K 点付近の等エネルギー面を図 3.9 に示す．K 点付近（フェルミ面）付近では円形であった等エネルギー面が，K 点から離れるにつれ三角形になる [21]．この効果は，実験的にはカーボンナノチューブの共鳴ラマン分光でカイラル角の情報を実験的に得ることができ，理論的にはカイラル角により図 2.5 で示したカットイングラインの傾きが変わり，エネルギー分散関係の曲率が変化する．また，直径だけでなくカイラル角によって光学遷移エネルギーに違いが生じる．

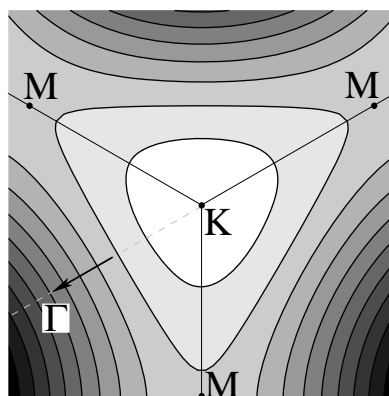


図 3.9: Trigonal warping 効果：K 点付近での等エネルギー面．等エネルギー面は K 点から離れるにつれ三角形に近づく．¹⁹

¹⁹eps/052twe.eps

第4章 カーボンナノチューブの光学遷移

カーボンナノチューブの電子構造の特徴は，構造の1次元性をによる1次元電子構造が実現していることである．その電子構造は光学遷移に強く影響し，光学遷移スペクトルとして観測される．この章では，フォトルミネッセンス (photoluminescence : PL) ，励起フォトルミネッセンス (photoluminescence excitation : PLE) 実験によって観測された光吸収・蛍光スペクトルとタイトバインディング (tight binding) 計算によって計算された光学遷移エネルギーの結果を比較する．

4.1 片浦プロット

カーボンナノチューブの1次元性の特徴として，状態密度が鋭いピーク (ファンホープ特異性) がある (3.3 節) ．この1次元性に特有の状態密度がナノチューブの電子状態を光学遷移実験により議論することが非常に有用である．3章でのタイトバインディング法を用いてさまざまな (n, m) に対応するナノチューブでのファンホープ特異点間のエネルギーギャップ (E_{ii}) をナノチューブの直径 ((2.3) 式) でプロットしたものが図 4.1(a) であり片浦プロットと呼ばれている [15] ． $E_{11}^S, E_{22}^S, \dots$ (図 4.1(a) 青丸) は半導体ナノチューブでの状態密度 (図 4.1(b)) ， E_{11}^M, \dots (図 4.1(a) 赤丸) は金属ナノチューブの状態密度 (4.1(c)) での光学遷移エネルギーに対応する．1つの (n, m) に対し E_{ii} の値はおよそ半径の逆数に比例した線上に現れる．片浦プロットから，1.58eV のレーザー光に対して，1.0nm の直径のナノチューブであれば E_{11}^S で半導体ナノチューブのみ共鳴することが読み取れる．1.4nm の直径の金属ナノチューブであれば，1.9eV のレーザー光に共鳴する．マイクロラマン分光法でナノチューブの直径が振動するモード (radial breathing mode, RBM) を測定すると，RBM の周波数 ω_{RBM} と直径は

$$\omega_{\text{RBM}} = \frac{248}{d_t} [\text{cm}^{-1}], \quad (4.1)$$

と反比例となるので [16] ，直径の大きさ $d_t[\text{nm}]$ と共鳴を満たす条件から (n, m) の同定が可能である．

しかし，3章で示したように，グラファイトのエネルギーバンドに周期境界条件を課してナノチューブのエネルギー分散関係を求め，ナノチューブの光学遷移エネルギーをもとめると，直径が 1.2nm 以上のナノチューブに対してはタイトバインディングパラメータを $\gamma_0 = -2.89\text{eV}$ とすることで，ラマン分光実験で得られた値を再現できるが，直径が

²⁰eps/017katauraplot.eps

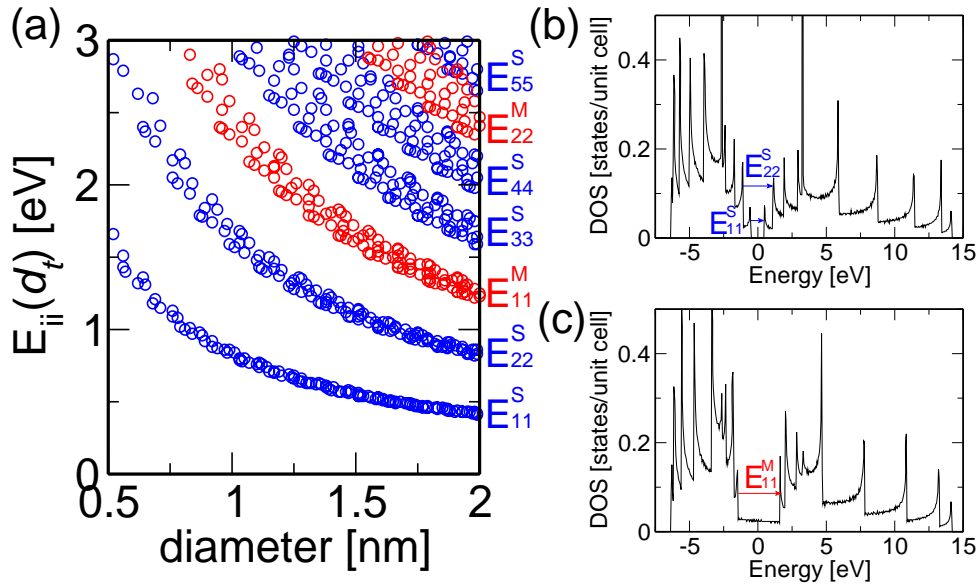


図 4.1: 光学遷移エネルギー：(a)vHS 間のエネルギーギャップを直径の関数としてプロットした．青丸が半導体，赤丸が金属．(b) 半導体ナノチューブの状態密度．vHS 間のエネルギーギャップ E_{11}^S , E_{22}^S を示した．(c) 金属ナノチューブの状態密度．vHS 間のエネルギーギャップ E_{11}^M を示した．²⁰

1.2nm 以下のナノチューブでは，PL などの実験で求めた値とは一致しない．図 4.2 に PL ，タイトバインディング計算，Weisman らによるフィッティング関数 [17] を用いて求めた光学遷移エネルギー (E_{11}^S , E_{22}^S) を示す．図 4.2 で黒丸が PL での測定値，緑丸がタイトバインディング計算，赤丸，青四角が Weisman らが PL の測定値に合うように経験的に求めたフィッティング関数，

$$\bar{\nu}_{11}(\text{mod}1) = \frac{1 \times 10^7 \text{cm}^{-1}}{157.5 + 1066.9d_t} - 711 \text{cm}^{-1} \frac{[\cos(3\theta)]^{1.374}}{d_t^{2.272}}, \quad (4.2)$$

$$\bar{\nu}_{11}(\text{mod}2) = \frac{1 \times 10^7 \text{cm}^{-1}}{157.5 + 1066.9d_t} + 347 \text{cm}^{-1} \frac{[\cos(3\theta)]^{0.886}}{d_t^{2.129}}, \quad (4.3)$$

$$\bar{\nu}_{22}(\text{mod}1) = \frac{1 \times 10^7 \text{cm}^{-1}}{145.6 + 575.7d_t} + 1326 \text{cm}^{-1} \frac{[\cos(3\theta)]^{0.828}}{d_t^{1.809}}, \quad (4.4)$$

$$\bar{\nu}_{22}(\text{mod}2) = \frac{1 \times 10^7 \text{cm}^{-1}}{145.6 + 575.7d_t} - 1421 \text{cm}^{-1} \frac{[\cos(3\theta)]^{1.110}}{d_t^{2.497}}, \quad (4.5)$$

を用いて求めた値である．(4.2)-(4.5) 式で d_t はナノチューブの直径， θ はカイラル角， $\text{mod}(n-m,3) = 1 \text{ or } 2$ ($\text{mod } 1 \text{ or } \text{mod } 2$) で違ったパラメータを用いている．実験値とフィッティング関数より求めた値は非常によく一致している．フィッティング関数とタイトバインディング計算で求めた値を比較すると以下の 2 点に分かる．

- 1) 直径が小さなところ ($\sim 1\text{nm}$) での分散のしかたが異なる
- 2) フィッティング関数に比べ，タイトバインディング計算で求めた値が全体的に低くなる

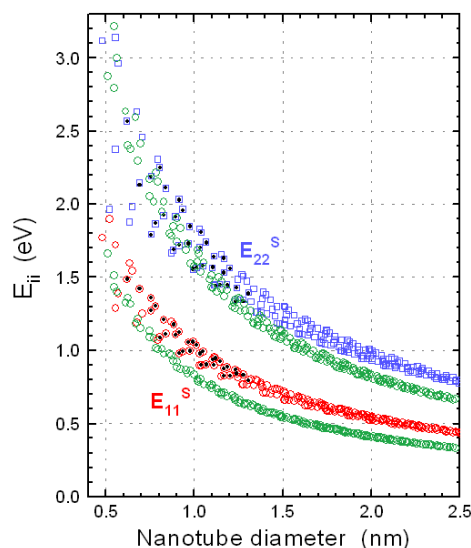


図 4.2: 光学遷移エネルギーの比較 [17]: 従来のタイトバインディング法 (緑丸) と Weisman らによる (4.2)-(4.3) で求めた (赤丸 (E_{11}^S), 青丸 (E_{22}^S)) の比較。²¹

1) は, タイトバインディング計算は平面なグラファイトのエネルギーバンドを基に計算しているため, π 軌道と σ 軌道が直交し, π 軌道と σ 軌道の混成を無視することができた。しかし, ナノチューブの直径が小さくなるにつれ曲率が大きくなり, π 軌道と σ 軌道の混成を無視することができなくなったことにより生じた。2) は, タイトバインディング計算では電子間のクーロン相互作用, エキシトン効果が考慮されないために差が生じたものである。以上の 2 点を考慮したタイトバインディング計算を次節以降に示す。

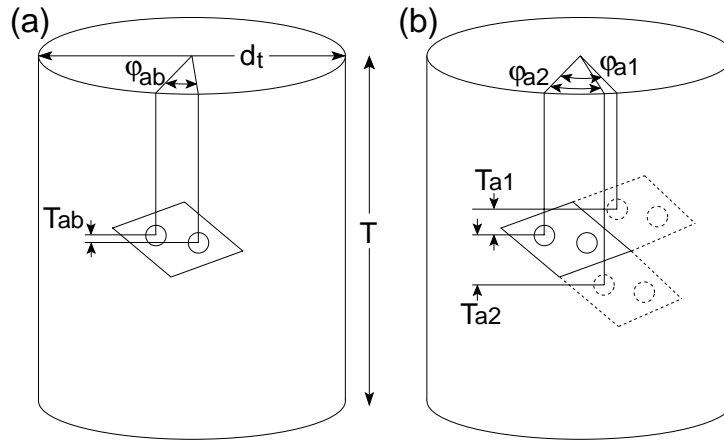
4.2 曲率効果

タイトバインディング法でナノチューブの光学遷移エネルギーを計算するとき, 従来の方法 (3 章) では直径が 1nm 以下のナノチューブに対応する PL などの実験で得られた値とは一致しない。それは, ナノチューブが円筒型の物質であり, その曲率によりグラファイトでは考慮する必要がなかった π 軌道と σ 軌道の混成を考えなければならないためである。 π 軌道と σ 軌道の混成を考慮するため, Slater-Koster 型タイトバインディング [18] を用い, 計算範囲を第一近接のみだけでなくカットオフ半径を 5.3\AA として計算を行う。

4.2.1 炭素原子の座標

ナノチューブ上の炭素原子の座標を求めるとき, まずグラファイトのユニットセル (図 2.3) と同様に A 原子と B 原子の座標を求める (図 4.3(a))。このユニットセルが周期的に並

²¹eps/046KplotW.eps

図 4.3: ナノチューブの座標 .²²

べてナノチューブ上の炭素原子の座標を求める (図 4.3(b))[19] .

A 原子を基準として, B 原子の位置をチューブの軸方向 (T 方向) のずれ T_{ab} と円周方向のずれ φ_{ab} とすると, それぞれ

$$T_{ab} = a_{C-C} \sin \left(\theta - \frac{\pi}{6} \right), \quad (4.6)$$

$$\begin{aligned} \varphi_{ab} &= \frac{2\pi a_{C-C} \cos \left(\theta - \frac{\pi}{6} \right)}{|\mathbf{C}_h|} \\ &= \frac{a_{C-C} \cos \left(\theta - \frac{\pi}{6} \right)}{r}, \end{aligned} \quad (4.7)$$

で与えられる . ここで, a_{C-C} は最近接の炭素原子間距離, θ はカイラル角 ((2.4) 式), r はナノチューブの半径 ((2.3) 式) である . このユニットセルを並進移動させるとき, 軸方向に T_{a1}, T_{a2} , 円周方向に $\varphi_{a1}, \varphi_{a2}$ だけ移動させる . それぞれの大きさは,

$$T_{a1} = a_{C-C} \sin \theta, \quad (4.8)$$

$$\varphi_{a1} = \frac{a_{C-C} \cos \theta}{r}, \quad (4.9)$$

$$T_{a2} = a_{C-C} \sin \left(\theta - \frac{\pi}{3} \right), \quad (4.10)$$

$$\varphi_{a1} = \frac{a_{C-C} \cos \left(\theta - \frac{\pi}{3} \right)}{r}, \quad (4.11)$$

で与えられる . (4.6)-(4.11) 式を用いることにより, ナノチューブ上の炭素原子の座標を求めた .

²²eps/045Sopt.eps

4.2.2 Slater-Koster 型タイトバインディング

カーボンナノチューブの形は円筒型であるので、 p_z 軌道はナノチューブの側面に垂直方向に、 p_x , p_y 軌道は側面に平行方向に向いている．従来のタイトバインディング法はグラファイトの座標を基に直径が大きな (1.2nm \sim) ナノチューブでラマン分光実験と合うようにパラメータを決めたため、直径が小さな (\sim 1.2nm) ナノチューブの光学遷移エネルギーは実験結果とは合わなかった．そこで、ナノチューブの曲率を考慮し、 π 軌道と σ 軌道の混成 (図 3.4) を考える Slater-Koster 型タイトバインディングを用いて光学遷移エネルギーを計算した．また、タイトバインディング法でエネルギー分散関係を求める場合、図 3.3(a)-(d) の軌道間の積分が 0 にならない組み合わせの値を求める必要がある．従来のタイトバインディング法では炭素原子間距離を 0.144nm とし、最近接の原子のみで計算を行っていたため、それぞれの値をパラメータとして与えることができた．しかし、Slater-Koster 型タイトバインディング法を用いてナノチューブの曲率を考慮し、かつカットオフ半径を 5.3Å とすることにより原子間距離が変化する．炭素原子間距離での軌道間積分の変化を密度汎関数法で Porezag らが計算した値を図 4.4 に示す [20] ．

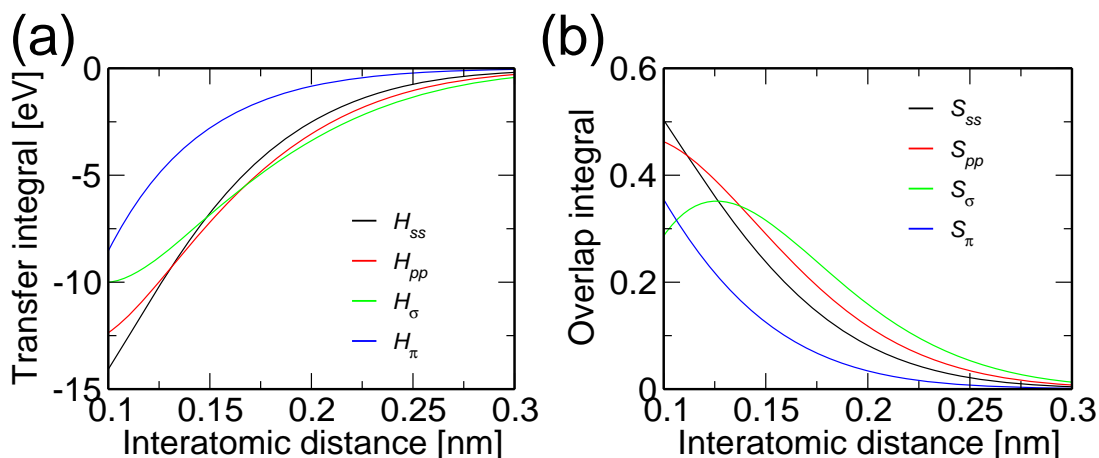


図 4.4: タイトバインディングパラメータ：炭素間距離の変化によるトランスファー積分，重なり積分の変化．[20]²³

4.3 構造最適化

実際のナノチューブの構造に近くなるようにナノチューブの構造最適化を行った．まず、ナノチューブの全エネルギーを求め、エネルギーが最小になるように炭素原子の座標を決める．原子間ポテンシャルは密度汎関数法を用いて求めた．構造最適化をおこなった結果ナノチューブの直径は (2.3) 式で求めた値よりも小さくなった．最適化をおこなったナノチューブの座標を用いて片浦プロットを計算した結果、実験で得られた光学遷移エネ

²³eps/016TBpara2.eps

ルギーで見られた $2n + m$ が一定のファミリーパターンを再現することができた。この、構造最適化を行い、曲率効果を考慮した計算が拡張タイトバインディング (ETB) 計算である。

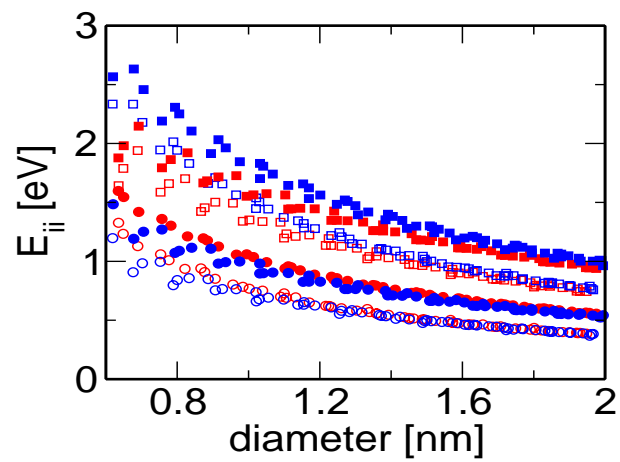


図 4.5: 片浦プロット (構造最適化) : ETB での計算結果 (E_{11}^S : E_{22}^S) と (4.2)-(4.2) での結果 (E_{11}^S : E_{22}^S) . 赤色が type I , 青色が type II 半導体ナノチューブ . ²⁴

²⁴eps/048ETB.eps

4.4 ナノチューブの歪みによる E_{ii} の変化

1.4.3 節で SDS(SDBS) でミセル化した単層カーボンナノチューブのフォトルミネッセンスのピークが、温度が下がると typeI ナノチューブは励起エネルギーは減少(増加)、発光エネルギーは増加(減少)し、typeII ナノチューブでは typeI とは逆に変化し、 $(n-m)$ の値が増加するにつれシフト幅も増加する。これは、温度が低下することでナノチューブの周りの界面活性剤が変形し、その変形によってナノチューブが歪むことによって起こっていると推測される。

ナノチューブの直径を変化させ光学遷移エネルギーの推移を ETB を用いて計算した。その結果を図 4.6 に示した。図 4.6(a), (b) は E_{11} , E_{22} の変化を変形しなかった値で規格化したものである。このとき、直径 d_t が 0.7 ~ 1.3nm の範囲で $n-m < 10$ の全ての半導体ナノチューブに対して計算をおこなった。図 4.6 から、光学遷移エネルギーの変化はナノチューブの直径には依存せず $n-m$ 値のみに依存することが分かった。また、 $n-m$ の値を 3 で割ったときの余りが 1 か 2 かで傾きが逆向きであることが分かる。

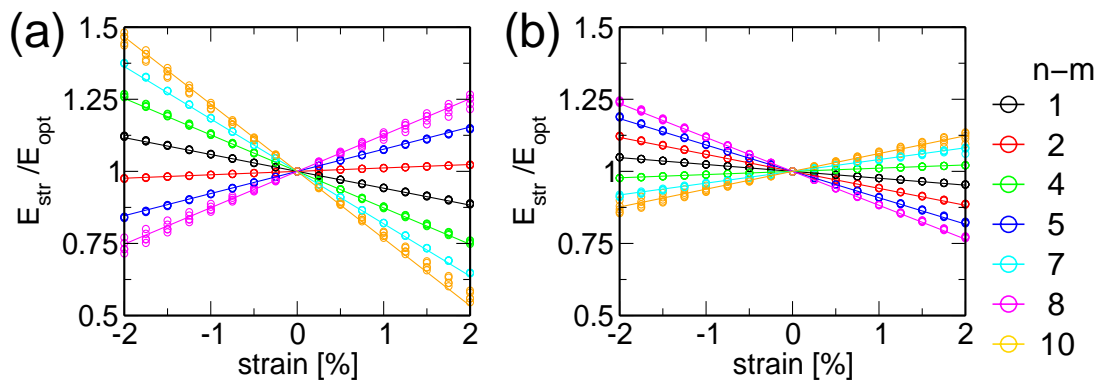


図 4.6: 直径の歪による (a) E_{11} , (b) E_{22} の変化。光学遷移エネルギーは $n-m$ の値に依存し、type によって傾きが異なる。²⁵

次に、ナノチューブの軸方向に変形したときの光学遷移エネルギーの推移を計算した。その結果を図 4.7 に示した。図 4.7(a), (b) は E_{11} , E_{22} の変化を変形しなかった値で規格化したものである。軸方向に変形させた時も直径を変化させた時と同様に光学遷移エネルギーの変化はナノチューブの直径には依存せず $n-m$ 値のみに依存することが分かった。また、 $n-m$ の値を 3 で割ったときの余りが 1 か 2 かで傾きが逆向きであることが分かる。

ナノチューブの直径及び軸方向に変形したときの光学遷移エネルギーの推移を図 4.8 に示した。図 4.8(a), (b) は E_{11} , E_{22} の変化を変形しなかった値で規格化したものである。直径及び軸方向に変形した場合、ナノチューブの直径、 $n-m$ の値には依存せず一定の割合で光学遷移エネルギーが変化する。

²⁵eps/049dtstr.eps

²⁶eps/050tstr.eps

²⁷eps/051tdtstr.eps

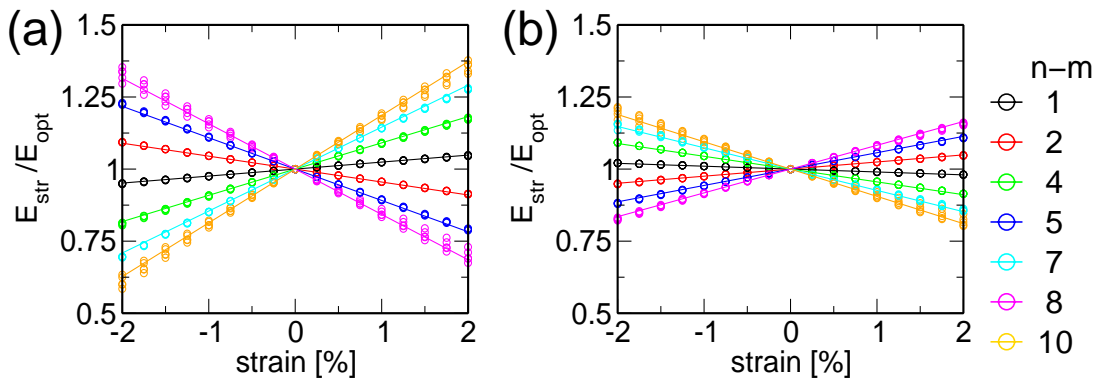


図 4.7: 軸方向の歪による (a) E_{11} , (b) E_{22} の変化. $n - m$ の値に依存し, type によって傾きが異なる. ²⁶

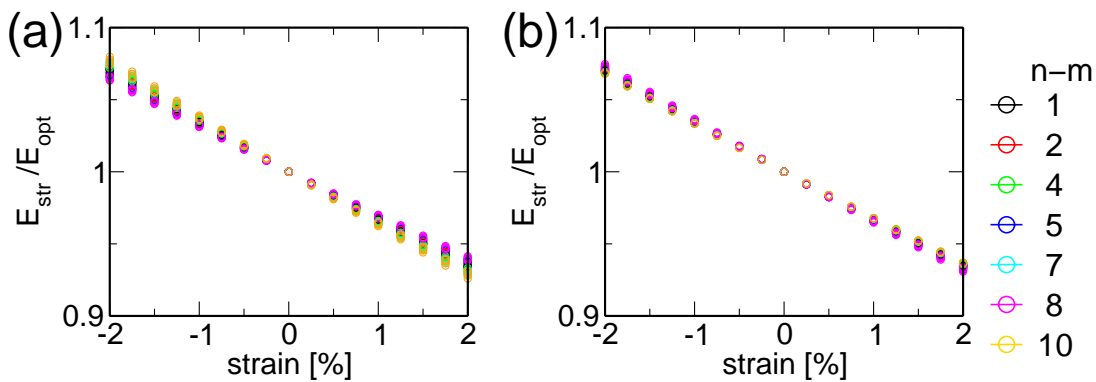


図 4.8: 直径・軸方向の歪による (a) E_{11} , (b) E_{22} の変化. $n - m$, type には依存しない. ²⁷

以上のことから, 重水中で SDBS でミセル化したサンプル, ゼラチン SWNT/SDS フィルムサンプルでのフォトルミネッセンスのピークが温度を低下させることでシフトするのは, ナノチューブが直径方向に膨張もしくは軸方向に縮むことが原因であることが推測される.

図 1.5 は架橋ナノチューブサンプルでは, ナノチューブの type に関係なく温度低下によってブルーシフトする. これは, ナノチューブの周囲からの効果ではなく, 温度が低下することによってナノチューブが直径, 軸方向とも収縮するためであると推測される.

第5章 カーボンナノチューブの多体効果

5.1 有効質量

カーボンナノチューブの多体効果を考慮するとき，キャリアである電子，ホールの有効質量が重要となる．5.1節ではETB計算で求めたエネルギー分散関係からキャリアの有効質量を求める．

5.1.1 半導体ナノチューブ

半導体ナノチューブの E_{11}^S, E_{22}^S での電子，ホールの有効質量をエネルギー分散関係よりもとめる． $E = E_{ii}$ となる k_{ii} における半導体ナノチューブの電子の有効質量 m_e^* ，ホールの有効質量 m_h^* を，

$$\frac{1}{m_e^*} = \frac{1}{\hbar} \left. \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k^2} \right|_{k=k_{ii}}, \quad (5.1)$$

$$\frac{1}{m_h^*} = -\frac{1}{\hbar} \left. \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k^2} \right|_{k=k_{ii}}, \quad (5.2)$$

で求め，ナノチューブの直径の関数でプロットすると図 5.1 となる．図 5.1 で E_{11} に対する有効質量 m_1 は typeI， E_{22} に対する有効質量 m_2 は typeII が重く， m_1 と m_2 の差は typeII の方が大きいことが分かる．これは，K 点付近でのカットティングラインの違いによるものである．ジグザグナノチューブで typeI の K 点付近でのカットティングラインを図 5.2(a)，typeII を図 5.2(b) に示し，図 5.2(c) に (13,0) ナノチューブ (破線，typeII)，(14,0) ナノチューブ (実線，typeI) の K 点付近のエネルギーバンド図を示す．typeI ナノチューブは分散関係が平行であり，typeII ナノチューブは分散関係の曲率が大きく異なっている．K 点付近の等エネルギー面は K 点から離れるにつれ円から三角形となる (Trigonal warping 効果 [21])．typeI の半導体ナノチューブでは， E_{11} に対応するカットティングラインはプリルアンゾーンの内側，typeII では外側となり， m_2 が Trigonal warping 効果により分散関係の曲率が大きく変わるため typeI，typeII で大きく差が生じている．

²⁸eps/013Semassdt.eps

²⁹eps/009cuttingline.eps

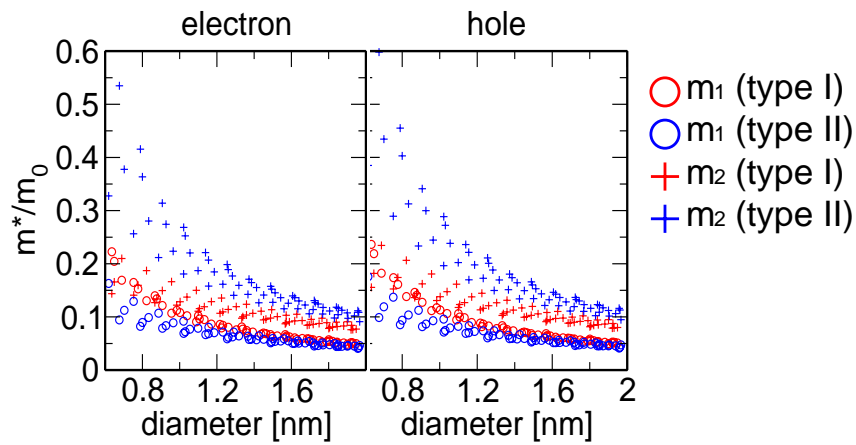


図 5.1: 半導体ナノチューブでのキャリアの有効質量 (直径依存): 左図が電子, 右図がホールの E_{11}^S, E_{22}^S での有効質量. \circ が m_1^S , $+$ が m_2^S , 赤色が type I, 青色が type II 半導体ナノチューブの有効質量を示す.²⁸

5.1.2 金属ナノチューブ

金属ナノチューブの E_{11}^M での電子, ホールの有効質量をエネルギー分散関係よりもとめる. 半導体ナノチューブの場合と同様に (5.1), (5.2) 式を用いて求めた有効質量をナノチューブの直径でプロットすると図 5.3 となる.

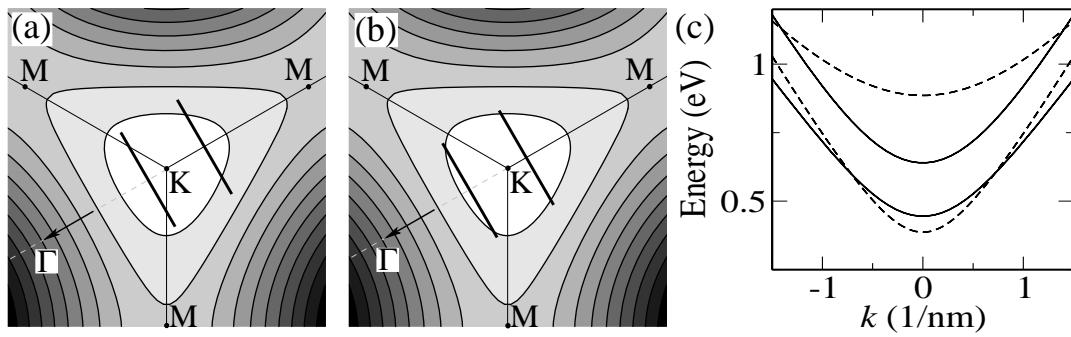


図 5.2: (a)(b) 2次元グラファイトのブリルアン領域で K 点付近でのカッティングライで, Trigonal warping effect での等エネルギー面を示した. 平行な線分が typeI(a), typeII(b) 半導体ジグザグナノチューブのカッティングライン. (c) typeI(実線), typeII(破線) 半導体ジグザグチューブの LUMO, 2ndLUMO. ²⁹

5.1.3 有効質量の関数フィッティング

ナノチューブの有効質量は直径, カイラリティに依存する. そこで, 直径, カイラリティに加え, チューブの曲率の効果を含んだフィッティング関数,

$$m_i(d_t, \theta) = \frac{A_i}{d_t} + \frac{B_i}{d_t^2} + C_i \frac{\cos 3\theta}{d_t} + D_i \frac{\cos 3\theta}{d_t^2}, \quad (5.3)$$

を用い最小二乗法で計算する [22]. (付録 A に計算方法を示した.) 半導体ナノチューブの m_1, m_2 , 金属ナノチューブの m_1 でフィッティングしたパラメータの値を表 5.1 に示す. この有効質量の値は直径に依存する項が約 10% と大きく, カイラリティに依存する項は小さい. 電子とホールの有効質量の違いはフェルミレベル付近での分散関係の非対象性によるものであるが, いまだ実験では示されていない. typeI と typeII の半導体ナノチューブの有効質量の違いは, 図 5.2 に示したとおり, Trigonal warping effect により生じている.

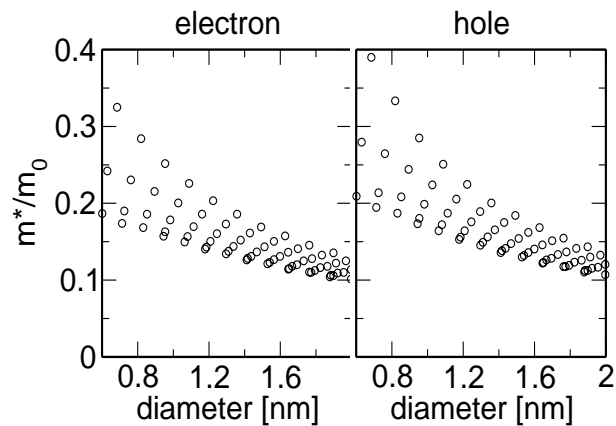


図 5.3: 金属ナノチューブでのキャリアの有効質量 (直径依存) : 左図が電子, 右図がホール
の E_{11}^M での有効質量. ³⁰

5.2 光学遷移エネルギーでの多体効果

HiPco 法で作製し, SDS で分散したサンプルを励起エネルギーを 1.52eV から 2.71eV まで連続的に可変なレーザーを用いて共鳴ラマン分光 (resonance Raman spectroscopy, RRS) で得られた光学遷移エネルギー E_{ii} を図 5.4 に示す [23]. ここでナノチューブの直径は (4.1) 式を用いて RBM 周波数 ω_{RBM} から求めた. このサンプルでは, 半導体単層カーボンナノチューブが 22 種類, 金属単層カーボンナノチューブが 18 種類含まれており, それぞれの光学遷移エネルギー E_{22}^S , E_{11}^M の値が得られる. 図 5.4 で, 実験で得られた光学遷移エネルギーを, 4.2, 4.3 節の ETB で求めた値を, typeII 半導体ナノチューブをそれぞれ赤丸, 青丸, 金属ナノチューブを黒丸で示した. また, SDS で囲まれたサンプルでの PL 測定値 [17] から (n, m) の値を同定することができ, $2n + m$ が一定であるファミリーパターンが現れていることがわかる [23]. RRS の測定値と ETB で求めた値 (図 5.5) の差はナノチューブでの多体効果によるものである.

5.2.1 多体効果の直径依存性

第一原理計算 [29][25] では, 1 次元物質である半導体カーボンナノチューブでの多体効果はバルクの半導体に比べ非常に強いことが示されている. 半導体ナノチューブでの多体効果は, 電子-電子相互作用によるブルーシフトと電子-ホール (励起子) 相互作用によるレッドシフトで与えられる. この 2 つのシフトはお互いに打ち消しあう. 2 次元グラファイトシートを用いてアームチェアに近い ($\theta \sim 30^\circ$) 半導体ナノチューブでそれぞれ打ち消しあった多体効果の結果を Kane と Mele によって直径の log 関数として示されている [26]. この log 関数のモデルを用いて共鳴ラマン分光のデータでアームチェアに近い半導体ナノ

³¹eps/023RRSE-dti.eps

³²eps/024RRSdE-dti.eps

表 5.1: 有効質量のフィッティング関数 ((5.3) 式) のパラメータ

i	type	A_i^S (nm)	B_i^S (nm ²)	C_i^S (nm)	D_i^S (nm ²)
electron					
1	I	0.0825	0.0159	-0.00867	0.0253
1	II	0.181	-0.00885	-0.0109	-0.0422
2	I	0.0813	0.0172	0.0121	-0.0388
2	II	0.186	-0.0169	-0.0612	0.172
hole					
1	I	0.0799	0.0235	-0.00791	0.0243
1	II	0.181	0.00680	-0.00402	-0.0566
2	I	0.0794	0.0239	0.0155	-0.0445
2	II	0.179	0.00662	-0.0678	0.185
i	type	A_i^M (nm)	B_i^M (nm ²)	C_i^M (nm)	D_i^M (nm ²)
electron					
1		0.278	-0.0403	-0.0436	-0.0407
hole					
1		0.279	-0.0116	-0.0299	-0.0712

チューブの (p/d_t) 依存を実験を再現するように最小二乗法によってフィッティングを行った。ここで, $p = 1, 2, 3, 4, \dots$ は $E_{11}^S, E_{22}^S, E_{11}^M, E_{33}^S, \dots$ である。しかし, 光学遷移エネルギーで (p/d_t) 依存だけで多体効果を記述できるのは直径が大きな ($d_t > 1.2\text{nm}$) ナノチューブのみである。図 5.6 に (p/d_t) の関数として RRS データ (E_{ii}^{RRS}) と計算した E_{ii}^{ETB} の差 (ΔE_{ii}) を示す。図 5.6 の実線が Kane と Mele によって示された直径に依存した \log 関数 $E^{\log}(d_t)$ であり, ΔE_{ii} でアームチェアに近い ($\theta \sim 30^\circ$) にフィッティングした関数

$$E^{\log}(d_t) = 0.55 \left(\frac{2p}{3d_t} \right) \log \left[3 / \left(\frac{2p}{3d_t} \right) \right], \quad (5.4)$$

である。(5.4) 式で, typeI, typeII 半導体ナノチューブを分けることができる。 $\theta \sim 30^\circ$ の場合で考慮しているため, (5.4) 式からのずれはカイラル角によるものである。図 5.6 には金属ナノチューブに対しても半導体ナノチューブと同様に示している。金属ナノチューブの光学遷移エネルギー (E_{11}^M) に対しても (5.4) 式を用いてアームチェアチューブに合わせることができる。

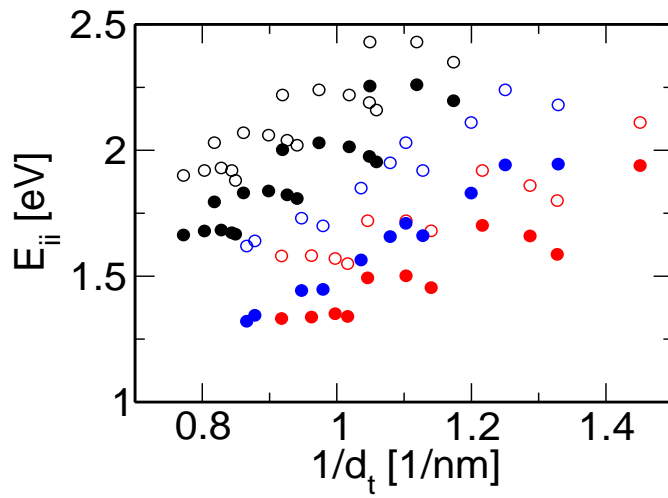


図 5.4: RRS と ETB の比較．実験で得られた光学遷移エネルギーを \circ , ETB で求めた値を \bullet , typeI,typeII 半導体ナノチューブをそれぞれ赤丸 , 青丸 , 金属ナノチューブを黒丸で示した .³¹

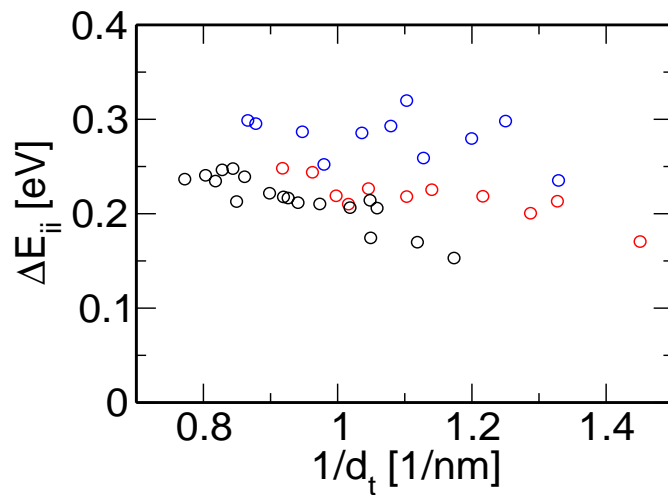


図 5.5: RRS と ETB の差 : 図 5.4 での実験値と計算値の差 . typeI,typeII 半導体ナノチューブをそれぞれ赤丸 , 青丸 , 金属ナノチューブを黒丸で示した .³²

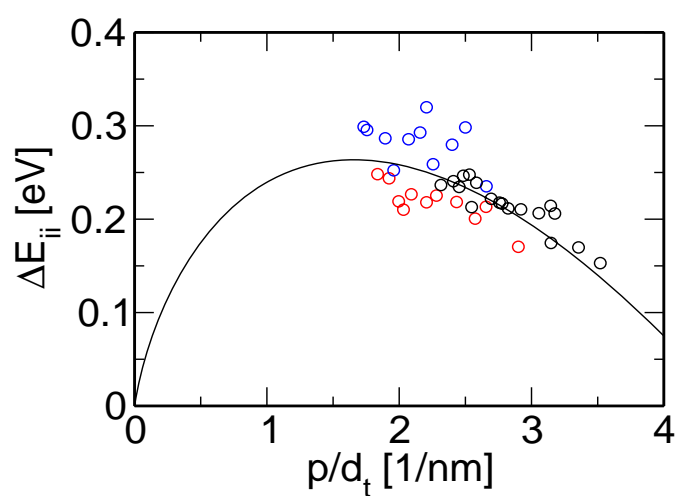


図 5.6: p/d_t 関数での RRS と ETB の差 : 図 5.5 での実験値と計算値の差を p/d_t ($p = 1, 2, 3, 4, \dots$ は $E_{11}^S, E_{22}^S, E_{11}^M, E_{33}^S, \dots$) の関数でプロット. ³³

5.2.2 多体効果のカイラリティ依存性

半導体単層カーボンナノチューブ

図 5.6 での実線は，多体効果を直径の \log 関数 ((5.4) 式) で求めたものである．実線からのずれ ($\pm 70\text{meV}$) は光学遷移エネルギー E_{ii} のカイラリティ依存によるものである．図 5.7(a) に共鳴ラマン分光の結果 $E_{22}^{S(\text{RRS})}$ から ETB での計算結果 $E_{22}^{S(\text{ETB})}$ ，直径依存の \log 関数で求めた多体効果 $E^{\log}(d_t)$ を引いた値を直径の関数としてプロットしたものを示す． $[E_{22}^{S(\text{RRS})} - E_{22}^{S(\text{ETB})} - E^{\log}(d_t)]$ の 0 ラインからのずれはカイラル角に依存する多体効果によるものである．

図 5.7(b) に半導体ナノチューブでの電子の有効質量 $m_2^S(n, m)$ (5.1 節) を示す．有効質量の大きさは直径とカイラル角に依存し，(5.3) 式で与えることができる． $m_2^S(n, m)$ のカイラリティ依存は，図 5.7(b) の実線で示したフィッティングを行ったアームチェアライン

$$m_2^S(d_t, \theta = 30^\circ) = \frac{A_2^S}{d_t} + \frac{B_2^S}{d_t^2}, \quad (5.5)$$

からの変位で与えられる．変位の大きさはカイラル角が小さい ($\theta \sim 0, \text{zigzag}$) ほうが大きく，typeII 半導体チューブは typeI とは逆向きに変位し， $(2n + m)$ が一定のファミリーパターンが現れている．図 5.7(a) でのファミリーパターンは図 3.2(b) のファミリーパターンに酷似している．個々のナノチューブに対し $[E_{22}^{S(\text{RRS})} - E_{22}^{S(\text{ETB})} - E^{\log}(d_t)]$ と有効質量の相関関係を図 5.7(c) に示す．実験の結果 (図 5.7(a)) と有効質量の比例関係により，多体効果の有効質量に依存した補正項 E_{22}^{EMC} は

$$\begin{aligned} E_{22}^{\text{EMC}} &= E_{22}^{S(\text{RRS})} - E_{22}^{S(\text{ETB})} - E^{\log}(d_t) \\ &= 0.48 \left[m_2^S(n, m) - m_2^S(d_t, \theta = 30^\circ) \right] \\ &= 0.48 \left(C_2^S \frac{\cos 3\theta}{d_t} + D_2^S \frac{\cos 3\theta}{d_t^2} \right), \end{aligned} \quad (5.6)$$

であり，図 5.7(c) の実線で示した．多体効果のカイラリティ依存と有効質量が比例関係であることから，直径とカイラル角の関数として多体効果のカイラリティ依存を見積もることができる．Perebeions らはべき乗関数にて励起子エネルギーを有効質量を用いて示している [27]．

多体効果は荷電子帯でのホールの有効質量にも依存するが，図 5.7 に示したとおり伝導帯の電子の有効質量だけを考慮すればよい．

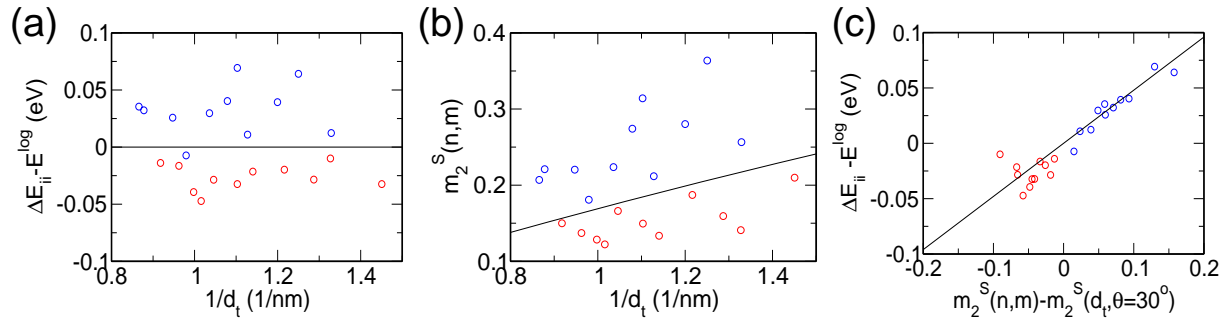


図 5.7: (a) 実験値 $E_{22}^{S(\text{RRS})}$ から ETB での計算値 $E_{22}^{S(\text{ETB})}$, 直径に依存する多体効果 $E^{\log}(d_t)$ を引いた値 .0 での実線で type を分けることができる . (b) 様々な (n, m) での有効質量 . 実線はアームチェアナノチューブでの値 ($m_2^S(d_t, \theta = 30^\circ)$) . (c) $[E_{22}^{S(\text{RRS})} - E_{22}^{S(\text{ETB})} - E^{\log}(d_t)]$ を $m_2^S(n, m) - m_2^S(d_t, \theta = 30^\circ)$ でプロット . type I, type II 半導体ナノチューブをそれぞれ赤丸, 青丸で示した .³⁴

金属単層カーボンナノチューブ

金属ナノチューブでも, 半導体ナノチューブと同様の計算を行う . 図 5.8(a) に $[E_{11}^{M(\text{RRS})} - E_{11}^{M(\text{ETB})} - E^{\log}(d_t)]$ を $(1/d_t)$ の関数として, 図 5.8(b) に光学遷移エネルギー E_{11}^M に対応する分散関係から求めた有効質量 m_1^M を $(1/d_t)$ の関数として示した . $[E_{11}^{M(\text{RRS})} - E_{11}^{M(\text{ETB})} - E^{\log}(d_t)]$ を有効質量から $m_1^M(d_t, \theta = 30^\circ)$ (図 5.8(b) 実線) を引いた値でプロットしたものを図 5.8(c) 示した . 金属ナノチューブでは半導体ナノチューブとは逆に, $m_1(n, m) - m_1(d_t, \theta = 30^\circ)$ が増加するにつれ $[E_{11}^{M(\text{RRS})} - E_{11}^{M(\text{ETB})} - E^{\log}(d_t)]$ は減少する . 図 5.8(c) のデータは

$$\begin{aligned}
 E_{11}^{EMC} &= E_{11}^{M(\text{RRS})} - E_{11}^{M(\text{ETB})} - E^{\log}(d_t) \\
 &= -0.19 \left[m_1^M(n, m) - m_1^M(d_t, \theta = 30^\circ) \right] \\
 &= -0.19 \left(C_1^M \frac{\cos 3\theta}{d_t} + D_1^M \frac{\cos 3\theta}{d_t^2} \right), \quad (5.7)
 \end{aligned}$$

でフィッティングできる . ここで, $m_1^M(n, m) - m_1^M(d_t, \theta = 30^\circ)$ は半導体ナノチューブの時と同様に (5.3)(5.5) 式で求めることができる . このときのパラメータは表 5.1 で示した . 図 5.8(c) で多体効果が負の傾きを持つのは, 自由電子のスクリーニングがカイラリティーに依存することによる . アームチェアナノチューブ以外の金属ナノチューブでは曲率の効果により小さなギャップが生じる (図 5.9(b))[13] . 図 5.9(b) に (12,0) ジグザグナノチューブの状態密度を示す . この小さなギャップはカイラル角が小さくなるにつれ増加し, ジグザグナノチューブで最大となる . したがって, スクリーニング効果はアームチェアナノチューブで最大となり, カイラル角が小さくなるにつれ小さくなっていくことが予測される . アームチェアナノチューブの場合, 多体効果によるブルーシフトは $E^{\log}(d_t)$ ((5.4) 式) で得られる . カイラル角が小さなナノチューブでは, スクリーニングが小さいことによる $E^{\log}(d_t)$ の補正を (5.7) 式で補正することができる .

³⁵eps/029Chiral_depM.eps

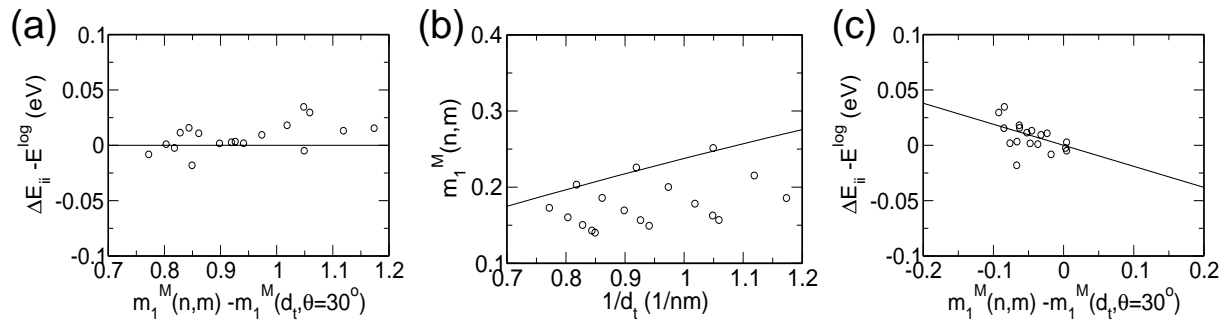


図 5.8: (a) 実験値 $E_{11}^{M(RRS)}$ から ETB での計算値 $E_{11}^{M(ETB)}$, 直径に依存する多体効果 $E^{\log}(d_t)$ を引いた値 . (b) 様々な (n, m) での有効質量 . 実線はアームチェアナノチューブでの値 ($m_1^M(d_t, \theta = 30^\circ)$) . (c) $[E_{11}^{M(RRS)} - E_{11}^{M(ETB)} - E^{\log}(d_t)]$ を $m_1^M(n, m) - m_1^M(d_t, \theta = 30^\circ)$ でプロット . ³⁵

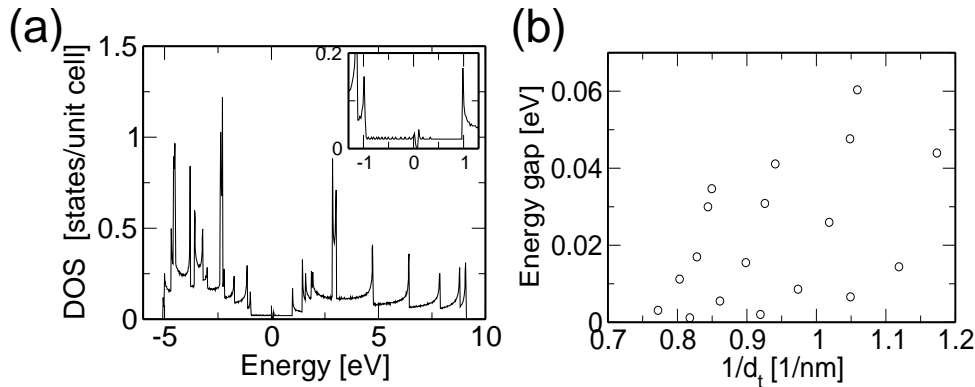


図 5.9: 金属ナノチューブの状態密度とエネルギーギャップ : (a) ETB で計算した $(12,0)$ ナノチューブの状態密度 . 挿入図はフェルミ面付近での状態密度 . (b) 様々な (n, m) での金属ナノチューブのギャップの値 . ³⁶

4.2 節の曲率, 4.3 節の構造最適化での ETB の計算結果に 5.2 節の多体効果を考慮した結果を図 5.10 に示した . 共鳴ラマン分光で得られた光学遷移エネルギーを , ETB で求めた値を , typeI, typeII 半導体ナノチューブをそれぞれ赤丸, 青丸, 金属ナノチューブを黒丸で示した . 図 5.10 から曲率効果, 多体効果を考慮することでタイトバインディング計算でも 40 種類の (n, m) に対して全て 10meV の精度で実験結果を再現することができる .

³⁶eps/033GapM.eps

³⁷eps/053ETBfit.eps

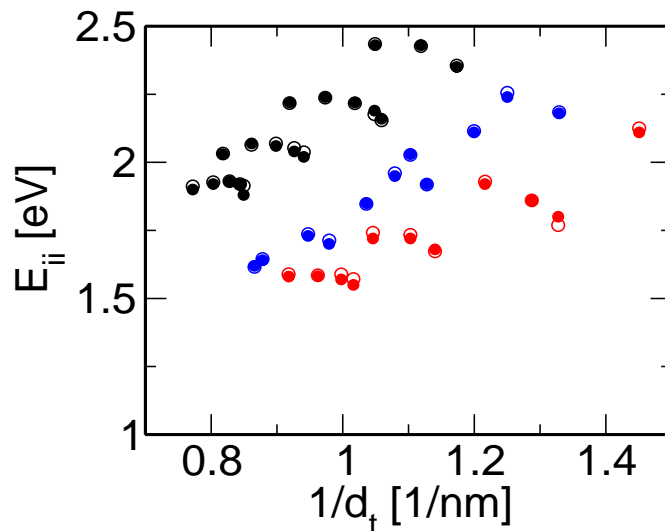


図 5.10: RRS 実験結果と曲率，多体効果を考慮した ETB 計算結果の比較：実験で得られた光学遷移エネルギーを \bullet ，ETB で求めた値を \circ ，typeI,typeII 半導体ナノチューブをそれぞれ赤丸，青丸，金属ナノチューブを黒丸で示した。³⁷

5.3 ナノチューブの励起子効果

カーボンナノチューブのよな 1 次元電子系では，ファンホープ特異点以外に励起子の効果が重要な役割を果たす．一般に半導体では，光学遷移により終状態で荷電子態にホール，伝導体に電子が 1 個ずつ励起され，それぞれの電荷によるクーロンポテンシャルにより水素元素のような束縛状態を作るり，安定化する．電子とホール間のクーロンポテンシャルは $-e^2/r$ で働き，電子とホール間の距離 r で求めることができるため，励起子状態は半導体中の最低励起状態での光学遷移では支配的となる．3 次元，2 次元，1 次元での基礎吸収端スペクトルのモデルを図 5.11 に示す．1 次元系での励起子状態の束縛エネルギーは，3 次元や 2 次元系に比べ大きくなり，光学遷移の強度のほとんどが励起子遷移に移行してしまう．これを振動子強度総和則 (f-sum rule) という．単層カーボンナノチューブにおいても，このような励起子効果が現れることを安藤は理論的に予測している [28]．

5.2 節で求めた多体効果を，変分関数を用いて励起子のバインディングエネルギーを求めることで評価する．励起子がナノチューブの円周方向には等しく，軸方向にガウス関数

$$\varphi(\mathbf{r}) = A \exp\left(-\frac{z^2}{a^2}\right), \quad (5.8)$$

で分布していると考え (図 5.12)．この時の変分パラメータ α は励起子の軸方向の広が

³⁸eps/008exciton.eps

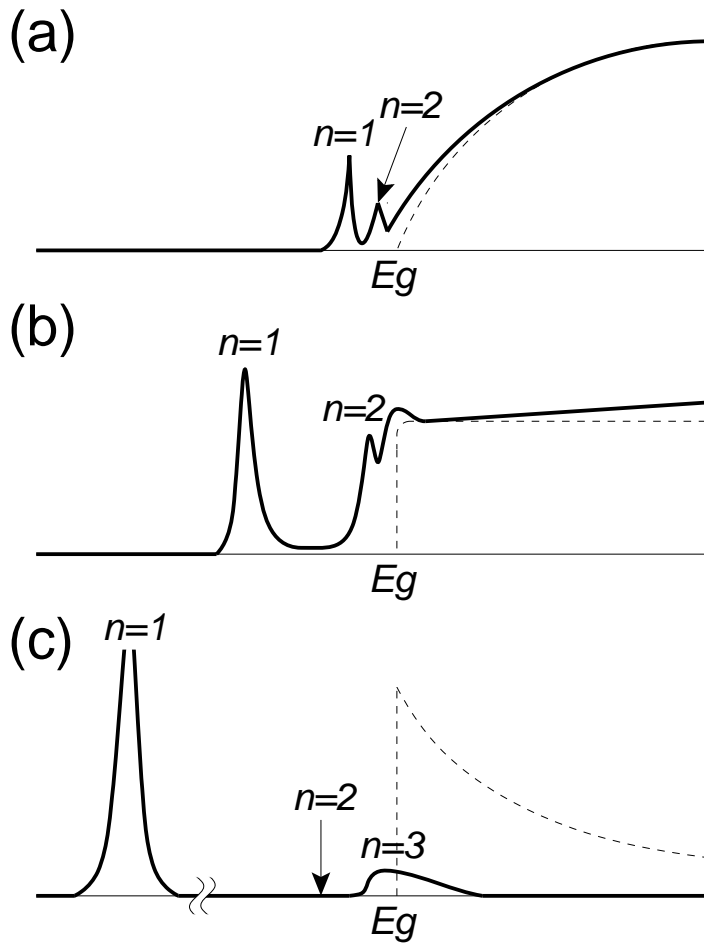


図 5.11: (a)3次元, (b)2次元, (c)1次元基礎吸収端スペクトルのモデル: 破線は励起子効果を考えないときのバンド間遷移.³⁸

りである。(5.8)式で,

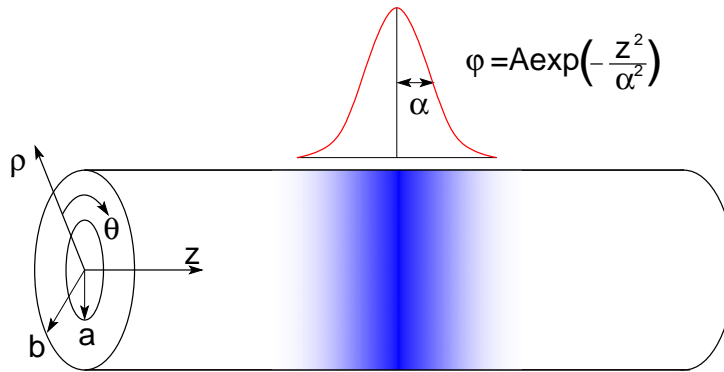
$$\int |\varphi(\mathbf{r})|^2 = 1, \quad \begin{cases} \rho & : a \rightarrow b \\ \theta & : 0 \rightarrow 2\pi \\ z & : -\infty \rightarrow \infty \end{cases}, \quad (5.9)$$

$$b - a = 3.35\text{\AA}, \quad (5.10)$$

の条件を与えることで, A の値が決まり, (5.8)式は

$$\varphi(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{\pi^3(b^2 - a^2)}\alpha}} \exp\left(-\frac{z^2}{\alpha^2}\right), \quad (5.11)$$

と変分関数を定めることができる。この時, ρ はナノチューブの中心からの放射方向の距離, θ は円周方向の角度, z は軸方向の距離である。 a と b の間にナノチューブの側面があり, $b - a$ は $2p_z$ 軌道の放射方向の大きさで, グラファイトの面間隔である 3.35\AA を用

図 5.12: 励起子の広がり³⁹

いた．(5.11) 式の変分関数を用いて励起子エネルギー E_{exc} を

$$\begin{aligned}
 E_{\text{exc}} &= \left\langle \varphi(\mathbf{r}) \left| -\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right| \varphi(\mathbf{r}) \right\rangle - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \iint \frac{|\varphi_e(\mathbf{r}_e)|^2 |\varphi_h(\mathbf{r}_h)|^2}{|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h|} d\mathbf{r}_e d\mathbf{r}_h \\
 &= \frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{1}{\alpha^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \iint \frac{|\varphi_e(\mathbf{r}_e)|^2 |\varphi_h(\mathbf{r}_h)|^2}{|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h|} d\mathbf{r}_e d\mathbf{r}_h, \quad (5.12)
 \end{aligned}$$

で求める．(5.12) 式の第 1 項はキャリアの運動エネルギー，第 2 項は電子-ホール間のクーロンポテンシャルである． m^* は 5.1 節で求めた電子，ホールの有効質量での換算質量， ϵ はナノチューブと周りの環境を含めた誘電率である．ナノチューブが非常に細い構造をしているため，ナノチューブ内に電子とホールがある場合のほとんどの電気力線はナノチューブの外部を通るため，周囲の環境を含めた誘電率とした．(5.12) 式の計算は数値的に行った．ナノチューブの軸方向に 8α の範囲で軸方向，円周方向，直径の放射方向にそれぞれ 20 点，計 8000 点で (5.12) 式を計算した．(10,0) ナノチューブで $\epsilon = 5$ としたときの (5.12) 式の α を変えた時の運動エネルギー（赤線），ポテンシャルエネルギー（緑線），励起子エネルギー（黒線）を図 5.13 に示した．黒線の最小のエネルギー値が励起子エネルギー， α が励起子の軸方向への広がりである．

³⁹eps/040exciton.eps

⁴⁰eps/055excE.eps

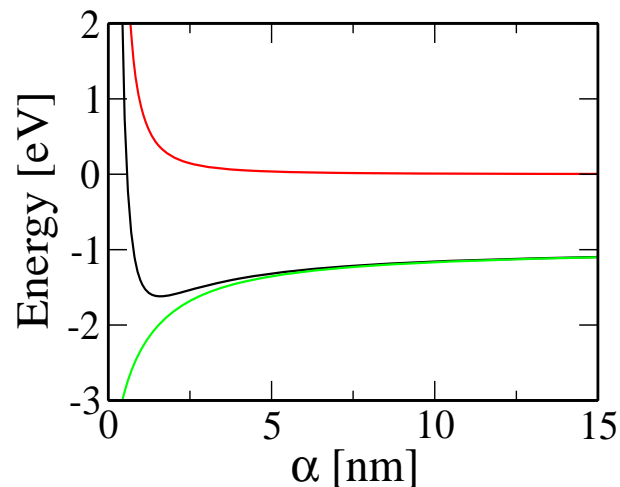


図 5.13: (10,0) ナノチューブでの $\epsilon = 5$ としたときの運動エネルギー (赤線), ポテンシャルエネルギー (緑線). 黒線の最小のエネルギー値が励起子エネルギー, α が励起子の軸方向への広がり.⁴⁰

次に, (13,0), (19,0), (25,0) ナノチューブで誘電率 ϵ を 1 ~ 20 まで変化させたときのバインディングエネルギー E_{exc} の大きさの変化を図 5.14 に示した. 図 5.14 から, 直径が大きなナノチューブの方が E_{exc} が小さいことがわかる. このことは, 直径が小さいほうが 1 次元構造に近づくため, 励起子効果がより強く現れるためである. また, ナノチューブのバインディングエネルギーは 0.1eV 程度であるので [28], 図 5.14 から, 周囲の環境も含めた誘電率は $\epsilon = 20$ 程度であると推測できる. $\epsilon = 20$ での励起子の軸方向への広がりを図 5.15 に示す. 励起子の広がり typeII より typeI の方が大きい. このことは, 電子, ホールの有効質量が typeII より typeI の方が軽いことが影響していると考えられる. また, Luie らはカーボンナノチューブでの励起子の広がり 10nm 程度であると報告している [29]. 変分関数 ((5.11) 式) を用いた場合でも, 図 5.14 より励起子の軸方向への広がり 10nm 程度であった. これらのことから, 直径が 1nm 程度である場合, ナノチューブでの励起子の波動関数をガウス関数で近似し, (5.11) 式の変分関数を用いることでナノチューブの励起子エネルギーを見積もることが可能である.

⁴¹eps/056ebElog.eps

⁴²eps/057dt-alpha.eps

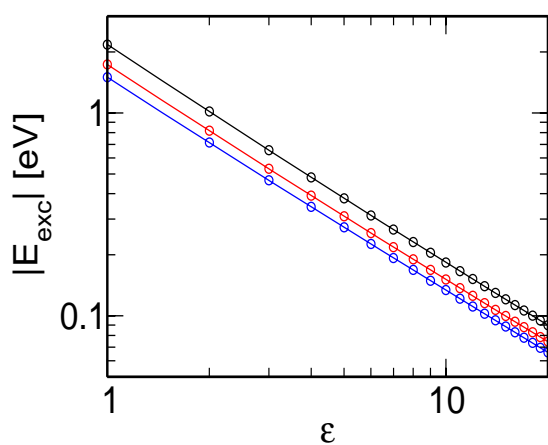


図 5.14: 誘電率での E_{exc} の大きさの変化．黒丸 (13,0)，赤丸 (19,0)，青丸 (25,0) ナノチューブ．⁴¹

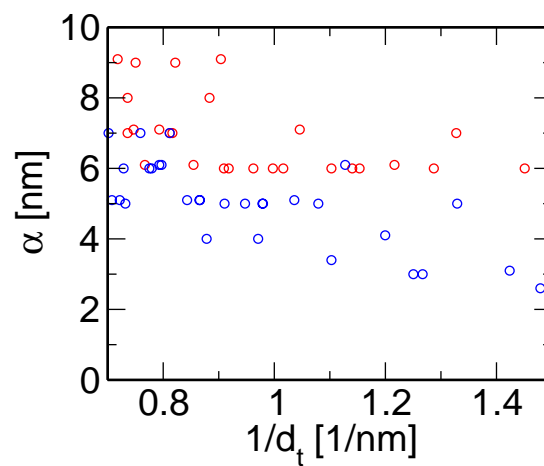


図 5.15: 誘電率 $\epsilon = 20$ での励起子の軸方向への広がり．typeI が赤丸，typeII が青丸．⁴²

第6章 結論と今後の課題

6.1 曲率効果

従来のタイトバインディング法では、直径が 1nm 以上のナノチューブの実験値にあうようにパラメータを決めたため、直径が小さいナノチューブでの実験値とはあわなかった。そこで、本研究にて曲率を考慮し、かつ構造最適化を行った拡張タイトバインディング (ETB) 法を開発し、実行することで直径が小さなナノチューブに対しても実験値で現れていた $2n + m$ が一定のファミリーパターンを 0.3eV の精度で再現することができた。

6.2 多体効果

SDS でミセル化したナノチューブでの共鳴ラマン分光で得られた光学遷移エネルギーと、ETB 法で計算した値との差は多体効果が原因である。そこで、ナノチューブの多体効果を直径に依存するものとカイラリティに依存するものに分けて考えた。直径に依存する効果は Kane と Mele が提案していた log 関数モデルを用い、アームチェアナノチューブの多体効果を求めた。この log 関数を用いることで、半導体ナノチューブの type を分けることができ、log 関数からのずれをカイラリティに依存する多体効果とした。

電子の有効質量をエネルギー分散関係から求めると、Trigonal warping 効果によりカイラリティで有効質量が変化することが分かった。有効質量のファミリーパターンは直径に依存する多体効果の log 関数からのずれのファミリーパターンと酷似していることから、カイラリティに依存する多体効果を有効質量の関数として求めることができた。

ETB 計算結果を用い、多体効果を直径、カイラリティに依存する関数で求めることで、直径が 1.2nm 以下の 44 種類の (n, m) のナノチューブに対しても実験結果を 10meV の精度で再現することができた。

6.3 歪み効果

ETB 法を用いてナノチューブの歪みによる光学遷移エネルギーの変化を計算した結果、光学遷移エネルギーは $n - m$ の値に依存し、また type によって振る舞いが異なることが分かった。この振る舞いと同様のことが、界面活性剤でミセル化した単層カーボンナノチューブのフォトルミネッセンスで温度を変化させたときのピークシフトで起こる。このことから、ミセル化したナノチューブは温度を下げることで界面活性剤は変形し、その影

響を受け直径方向に膨張もしくは軸方向に縮むと推測される。

6.4 今後の課題

本研究で、ETB法を用いることで直径が小さなナノチューブに対しても曲率効果を考慮できるようになったが、多体効果はナノチューブの周囲の環境によって考慮する必要がある。このことは、5.3節で用いたようにナノチューブの周囲の環境も含めて誘電率を決めることにより、環境に応じた誘電率の値を用いることで励起子エネルギーの値を求めることができる。また、その場合の電子間相互作用も誘電率の関数で求められることが望ましい。

ETBを用いてナノチューブの歪みによる光学遷移エネルギー計算を行ったが、今回は計算時間短縮のため直径または軸方向に歪ませるのみで、構造最適化を行わなかった。今後、ナノチューブの歪みによる計算を行う場合、構造最適化を行わなければならない。また、フォトルミネッセンスの温度低下によるピークシフトでは、界面活性剤に覆われたナノチューブに関してのみ行ったが、架橋ナノチューブやその他の状況下に置かれたナノチューブの場合、ナノチューブの歪み以外の効果を考慮する必要があると思われる。

謝辞

本研究および論文作成にあたり，終始懇切なる御指導御鞭撻を賜りました指導教官である齋藤理一郎教授に心より御礼の言葉を申し上げます．

本研究だけではなく私生活についても御指導を賜りました泉田渉助手に深く感謝の意を表します．

また，本研究を行うにあたり，物理初心者の私にアドバイスをして頂きました Jie Jiang 様，Alexander Grüneis 様をはじめ，齋藤グループの皆様にも多大なる感謝を致します．

本研究での拡張タイトバインディングプログラム開発に多大なる御協力をいただきました MIT の Georgii G. Samsonidze 様，多体効果の計算で御協力いただきました UFMG の Ado Jorio 様，ナノチューブの歪み効果の計算で御協力いただきました UFC の Antonio G. Souza Filho 様，本大学の物性コロキウムにて興味深い実験結果を提供していただきました Rice 大学の R. Bruce Weisman 様をはじめ多くの助言をして頂きました共同研究の皆様にも感謝いたします．

さらに，研究に忙しい中，物性理論研究室の皆様とは勉強や遊びと一緒に過ごすことができ，非常に充実した2年間を過ごすことができました．感謝の意を表したいと思います．

また，事務業務をして頂きました若生洋子様，鹿野真澄様，隅野節子様，渡辺美帆子様にも感謝いたします．

最後に，経済的にも精神的にも支えくださった私の家族に感謝申し上げます．

参考文献

- [1] S. Iijima, *Nature (London)* **354**, 56–58 (1991).
- [2] S. Iijima and T. Ichihashi, *Nature (London)* **363**, 603 (1993).
- [3] D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, and R. Beyers, *Nature (London)* **363**, 605 (1993).
- [4] M. J. O’Connell, S. M. Bachilo, X. B. Huffman, V. C. Moore, M. S. Strano, E. H. Haroz, K. L. Rialon, P. J. Boul, W. H. Noon, C. Kittrell, J. Ma, R. H. Hauge, R. B. Weisman, and R. E. Smalley, *Science* **297**, 593–596 (2002).
- [5] S. M. Bachilo, M. S. Strano, C. Kittrell, R. H. Hauge, R. E. Smalley, and R. B. Weisman, *Science* **298**, 2361–2366 (2002).
- [6] Y. Miyauchi, S. Chiashi, Y. Murakami, Y. Hayashida, and S. Maruy, *Chem. Phys. Lett* **387**, 198–203 (2004).
- [7] S. Maruyama, R. Kojima, Y. Miyauchi, S. Chihashi and M. Kohno, *Chem. Phys. Lett.*, **360**, 229 (2002)
- [8] Y. Murakami, Y. Miyauchi, S. Chihashi, and S. Maruyama, *Chem. Phys. Lett.* **374**, 53 (2003).
- [9] J. Lefebvre, J. M. Fraser, Y. Homma, and P. Finnie, *Appl. Phys. A* **78**, 1107 (2004).
- [10] K. Arnold, S. Lebedkin, O. Kiowski, F. Hennrich, and M. M. Kappes, *Nano Lett.* **4**, 2349 (2004).
- [11] S. Kazaoui, Y. Kim, B. Nalini, and N. Minami, *The 27th Fullerene-Nanotube General Symposium*, abstracts 2P-41 (2004).
- [12] J. Lefebvre, P. Finnie, and Y. Homma, *Phys. Rev. B* **70**, 045419 (2004).
- [13] R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes* (Imperial College Press, London, 1998).
- [14] 齋藤理一郎, 篠原久典, *カーボンナノチューブの基礎と応用* (培風館, 2004).

- [15] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezu, S. Suzuki, Y. Ohtsuka, and Y. Achiba, *Synthetic Metals* **103**, 2555–2558 (1999).
- [16] A. Jorio, R. Saito, J. H. Hafner, C. M. Lieber, M. Hunter, T. McClure, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 1118–1121 (2001).
- [17] R. B. Weisman and S. M. Bachilo, *Nanoletters* **3**, 1235–1238 (2003).
- [18] J. C. Slater and G. F. Koster, *Phys. Rev.* **94**, 1498 (1954).
- [19] V. N. Popov, *New J. of Phys.* **6**, 17 (2004).
- [20] D. Porezag, Th. Frauenheim, Th. Köhler, G. Seifert, and R. Kaschner, *Phys. Rev. B* **51**, 12947 (1995).
- [21] R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **61**, 2981–2990 (2000).
- [22] Ado Jorio, C. Fantini, M. A. Pimenta, R. B. Capaz, Ge. G. Samsonidze, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, R. Saito, J. Jiang, N. Kobayashi, A. Grüneis, et al., *Phys. Rev. B*, **71**, 075401 (2005).
- [23] C. Fantini, A. Jorio, M. Souza, A. J. Mai Jr., M. S. Strano, M. S. Dresselhaus, and M. A. Pimenta, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 147406 (2004).
- [24] C. D. Spataru, S. Ismail-Beigi, L. X. Benedict, and S. G. Louie, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 077402 (2004).
- [25] E. Chang, A. Ruini G. Buss and, and E. Molinari, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 196401 (2004).
- [26] C. L. Kane and E. J. Mele, *Phys. Rev. Lett* **93**, 177401 (2004).
- [27] V. Perebeions, J. Tersoff, and Ph. Avouris, *Phys. Rev. Lett* **92**, 257402 (2004).
- [28] T. Ando, *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 1066 (1997).
- [29] C. D. Spataru, S. Ismail-Beigi, L. X. Benedict and S. G. Louie, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 077402 (2004)

発表実績

学会発表

1. 小林直樹, 齋藤理一郎, A. Grüneis, J. Jiang
曲率とエキシトン効果を考慮した光学遷移エネルギー計算
日本物理学会 第 59 回年次大会 (講演番号 30aZP-9) 平成 16 年 3 月 30 日
2. N. Kobayashi, R. Saito, A. Grüneis, J. Jiang, Ge. G. Samsonidze
Curvature and exciton effect on optical transition energy of single wall carbon nanotube
第 27 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム (講演番号 2P-37) 平成 16 年 7 月 29 日
3. N. Kobayashi, R. Saito, J. Jiang, Y. Oyama, A. Grüneis, Ge. G. Samsonidze
Optical transition energy calculation for structure optimized single wall carbon nanotube
第 28 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム (講演番号 1P-26) 平成 17 年 1 月 7 日

論文

1. Ge. G. Samsonidze, R. Saito, N. Kobayashi, A. Grüneis, J. Jiang, A. Jorio, S. G. Chou, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus
Family Behavior of the Optical Transition Energies in Single-Wall Carbon Nanotubes of Smaller Diameters.
Applied Physics Letters, **85**, 5703 (2004).
2. A. Jorio, C. Fantini, M. A. Pimenta, R. B. Capaz, Ge. G. Samsonidze, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, J. Jiang, N. Kobayashi, A. Grüneis, and R. Saito
(n, m) dependent effects on the Resonance Raman Spectroscopy for small diameter single-wall carbon nanotube.
Physical Review B, **71**, 075401 (2005).

付録A 最小二乗法

5.1節の(5.1), (5.2)式で求めた有効質量をチューブの直径及びカイラリティの関数として最小二乗法を用いてフィッティングする．最小二乗法では(5.1), (5.2)式で求めた有効質量 m_i^{cal} と関数，

$$m_i^{\text{fit}}(d_t, \theta) = \frac{A}{d_t} + \frac{B}{d_t^2} + C \frac{\cos 3\theta}{d_t} + D \frac{\cos 3\theta}{d_t^2} \quad (\text{A.1})$$

で求めた値 m_i^{fit} の差の二乗和(残差二乗和)が最小になるように係数を求める．具体的には，残差二乗和 S を各係数(A,B,C,D)で偏微分した式を $= 0$ とした連立方程式を解く．すなわち，

$$S = \sum_i (m_i^{\text{cal}} - m_i^{\text{fit}})^2 \quad (\text{A.2})$$

として，

$$\begin{cases} \frac{\partial S}{\partial A} = -2 \sum_i (m_i^{\text{cal}} - m_i^{\text{fit}}) \frac{1}{d_t} = 0 \\ \frac{\partial S}{\partial B} = -2 \sum_i (m_i^{\text{cal}} - m_i^{\text{fit}}) \frac{1}{d_t^2} = 0 \\ \frac{\partial S}{\partial C} = -2 \sum_i (m_i^{\text{cal}} - m_i^{\text{fit}}) \frac{\cos 3\theta}{d_t} = 0 \\ \frac{\partial S}{\partial D} = -2 \sum_i (m_i^{\text{cal}} - m_i^{\text{fit}}) \frac{\cos 3\theta}{d_t^2} = 0 \end{cases} \quad (\text{A.3})$$

これらをA, B, C, Dの連立方程式として解く．すると，

$$\begin{cases} \sum_i \left(\frac{A}{d_t^2} + \frac{B}{d_t^3} + C \frac{\cos 3\theta}{d_t^2} + D \frac{\cos 3\theta}{d_t^3} \right) = \sum_i \frac{m_i^{\text{cal}}}{d_t} \\ \sum_i \left(\frac{A}{d_t^3} + \frac{B}{d_t^4} + C \frac{\cos 3\theta}{d_t^3} + D \frac{\cos 3\theta}{d_t^4} \right) = \sum_i \frac{m_i^{\text{cal}}}{d_t^2} \\ \sum_i \left(\frac{A}{d_t^2} \cos 3\theta + \frac{B}{d_t^3} \cos 3\theta + C \frac{\cos^2 3\theta}{d_t^2} + D \frac{\cos^2 3\theta}{d_t^3} \right) = \sum_i \frac{m_i^{\text{cal}}}{d_t} \cos 3\theta \\ \sum_i \left(\frac{A}{d_t^3} \cos 3\theta + \frac{B}{d_t^4} \cos 3\theta + C \frac{\cos^3 3\theta}{d_t^2} + D \frac{\cos^3 3\theta}{d_t^3} \right) = \sum_i \frac{m_i^{\text{cal}}}{d_t^2} \cos 3\theta \end{cases} \quad (\text{A.4})$$

$$\begin{pmatrix} \sum_i \frac{1}{d_t^2} & \sum_i \frac{1}{d_t^3} & \sum_i \frac{1}{d_t^2} \cos 3\theta & \sum_i \frac{1}{d_t^3} \cos 3\theta \\ \sum_i \frac{1}{d_t^3} & \sum_i \frac{1}{d_t^4} & \sum_i \frac{1}{d_t^3} \cos 3\theta & \sum_i \frac{1}{d_t^4} \cos 3\theta \\ \sum_i \frac{1}{d_t^2} \cos 3\theta & \sum_i \frac{1}{d_t^3} \cos 3\theta & \sum_i \frac{1}{d_t^2} \cos^2 3\theta & \sum_i \frac{1}{d_t^3} \cos^2 3\theta \\ \sum_i \frac{1}{d_t^3} \cos 3\theta & \sum_i \frac{1}{d_t^4} \cos 3\theta & \sum_i \frac{1}{d_t^3} \cos^2 3\theta & \sum_i \frac{1}{d_t^4} \cos^2 3\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ B \\ C \\ D \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sum_i \frac{m_i^{\text{cal}}}{d_t} \\ \sum_i \frac{m_i^{\text{cal}}}{d_t^2} \\ \sum_i \frac{m_i^{\text{cal}}}{d_t} \cos 3\theta \\ \sum_i \frac{m_i^{\text{cal}}}{d_t^2} \cos^2 3\theta \end{pmatrix} \quad (\text{A.5})$$

(A.5) 式の係数行列にかかる行列を消去して、右辺に移せば4つのパラメータ(表 5.1)を得ることができる．実際に typeI 半導体ナノチューブの m_1 に対してフィッティングを行い、カイラル角でプロットしたものを図 A.1 に示す．(5.1) 式で求めた値は黒丸、フィッティング関数で計算した値は赤丸である．

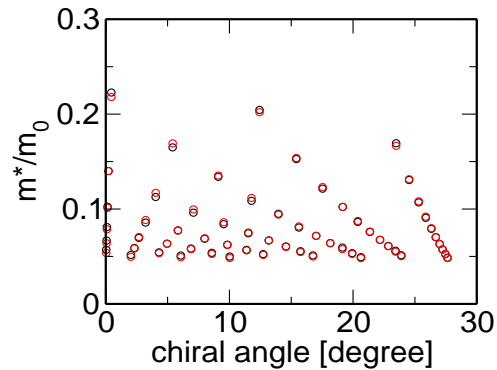


図 A.1: 有効質量のフィッティング結果

付 録 B プログラムの並列化

本研究室では、昨年度よりクラスタマシンを導入したことにより MPI プログラムを用いてプログラムの並列処理が可能となった。この章では、本研究での構造最適化を (3,3) ナノチューブに対するの並列計算方法と結果を示す。

B.1 クラスタマシンの仕様

クラスタマシンとは、複数の計算機（ノード）を高速ネットワークで結合し、一台の大きな計算機として使用できるようにしたものである。本研究室のシステムは管理ノード 1 台、計算ノード 12 台からなっており、それぞれがギガビットネットワークで接続されている。管理ノードは Pentium 4 (2.80GHz)1 基、メモリが 1GB 搭載されており、計算ノードは Xeon (2.80GHz)2 基、メモリが 2GB 搭載されており、最大 24CPU を使って並列処理が可能である。このシステムもオペレーティングシステム（OS）は RedHat Linux である。

B.2 並列化方法

ナノチューブの構造最適化プログラムは、図 2.5 で示した一本のカッティングライン上で k 点を 20 点とってエネルギー計算を行い最適化を行っている。この 20 点での計算は互いに独立しているため並列計算可能である。実際に作製したプログラムは非常に膨大となるため、同じアルゴリズムを用いて並列化した 1 から 1000 までの加算プログラムで並列化方法を表 B.1 に示す。

1 行：program 文
 3 行：MPI で利用する定数などの型宣言の定義ファイル 'mpif.h' をインクルード
 4～8 行：変数宣言
 10 行：MPI 実行環境を起動
 11 行：コミュニケータ MPL_COMM_WORLD 中のプロセス数を tnode に返す
 12 行：コミュニケータ MPL_COMM_WORLD 中での認識番号 (0～tnode-1) を myrank に返す
 14～22 行：各プロセスでの計算範囲の設定
 24 行：sum の初期化 26～28 行：各プロセスの計算範囲で加算

30 行：出力用プロセスでの gsum の初期化
31 行：各プロセスでの加算結果 (sum) を出力用プロセスの gsum に加算
33 行：加算結果を出力
35 行：MPI 実行環境の終了
36 行：stop 文
37 行：end 文

B.3 並列結果

ナノチューブの構造最適化プログラムを並列計算ができるよう改良し、(3,3) ナノチューブの構造最適化を行った。そのときのプロセス数と計算時間を図 B.1 に示した。1 プロセスでの計算時間は約 44 分、20 プロセスでの計算時間は約 3 分であり、1/15 程度の時間で計算が可能となった。このことから、同じ計算をパラメータを変えて計算する場合、クラスタマシンを用いて MPI プログラムで並列化を行うことは非常に有用である。

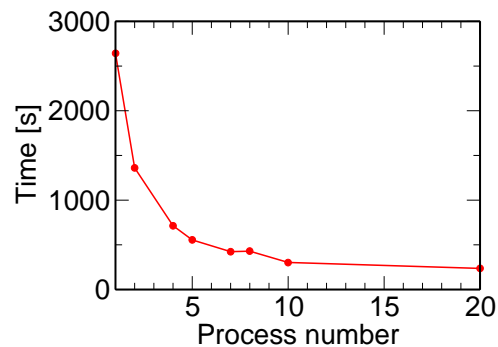


図 B.1: 構造最適化プログラムの並列結果

表 B.1: MPI サンプルプログラム

```
01 program MPI_test_program
02
03 include 'mpif.h'
04 integer i,j,n
05 parameter (n=1000)
06 integer sum,gsum
07 integer lb,lc,is,ie
08 integer myrank, tnode, error
09
10 call mpi_init(error)
11 call mpi_comm_rank(MPI_COMM_WORLD, myrank, error)
12 call mpi_comm_size(MPI_COMM_WORLD, tnode, error)
13
14 lb = n/tnode
15 lc = mod(n,tnode)
16 if(myrank+1.le.lc) then
17     is = myrank*lb+myrank+1
18     ie = is + lb
19 else
20     is = myrank*lb+lc+1
21     ie = is + lb - 1
22 end if
23
24 sum = 0.0d0
25
26 do j = is, ie
27     sum = sum + j
28 end do
29
30 if( myrank .eq. 0) gsum = 0
31 call MPI_REDUCE(sum, gsum, 1, MPI_REAL, MPI_SUM, 0, MPI_COMM_WORLD, error)
32
33 If( myrank .eq. 0) write(*,*) gsum
34
35 call mpi_finalize(error)
36 stop
37 end program MPI_test_program
```