

1995 年度 卒業論文
カーボンナノチューブの構造

9210100

木村・齋藤研 竹谷 隆夫

電気通信大学 電子工学科 電子デバイス工学講座

指導教官 齋藤 理一郎 助教授

提出日 平成 8 年 2 月 6 日

概要

1985年にKrotoらに C_{60} が発見されて以来、日本電気基礎研究所の飯島らのグループらによってチューブが発見されたのはごく最近である。本研究の対象としているカーボンナノチューブは、グラファイト層を巻いて作られたものである。またチューブは、フラレンと生成方法が同じためにフラレンの副産物と考えられている。カーボンナノチューブは、フラレンの中には存在しないと思われている七員環がカーボンナノチューブ存在する場合があったり、任意螺旋対象度を持つ軸対象1次元構造をとったりするので、固有の量子効果を与える。

しかし最近発見されたばかりなので、構造や電子状態、振動構造などについてあまり良く知られていない。

本研究では、円筒形チューブ、太さの違うチューブなどの構造を考え、それをもとにチューブの座標を求め、チューブを設計し、電子状態、振動構造などを知る上で必要な原子の最近接を求めていった。

目次

1	序論	1
1.1	カーボンナノチューブの歴史的背景	1
1.2	カーボンナノチューブの分子構造	2
1.2.1	カイラルベクトル	2
1.2.2	並進ベクトル	3
1.2.3	対称ベクトル	3
1.3	xmol	4
1.4	目的	4
2	方法	5
2.1	円筒型	5
2.1.1	円筒型チューブの設計方法	5
2.1.2	円筒形チューブの最近接	8
2.1.3	Polygon を使ったチューブの設計	9
2.2	二つの太さの違うチューブを組み合わせたチューブ	10
2.2.1	設計の準備	10
2.2.2	設計のアルゴリズム	15
3	結果、考察	20
3.1	円筒形チューブ	20
3.2	円筒形チューブの最近接	22
3.3	太さの違うチューブ	23
4	結論	30

1 序論

本研究の対象としているカーボンナノチューブの形状は、グラファイト層を巻いたものである。チューブの特徴として任意螺旋対称度を持つ軸対称 1 次元構造をとることがあげられる。この特徴が固有の量子効果を与える。このことにより、多くの研究分野から注目を集め、今日まで爆発的に研究が行なわれている。またチューブは、フラレンと生成方法が同じためにフラレンの副産物と考えられている。以下ではナノチューブの歴史、構造とその性質について簡単に述べ、ついで本研究の背景、目的を述べる。

1.1 カーボンナノチューブの歴史的背景

フラレンは偶数個の炭素原子からなる閉殻構造を有する多面体クラスターである。 C_{500} 程度の巨大フラレンは、すでに発見されていた。今まで発見されてきたこのような巨大フラレンより更に大きな nano-scale サイズの炭素分子の集まりとして日本電気基礎研究所の飯島らのグループらによって発見されたものがあり、これがカーボンナノチューブとよばれるものである。飯島らは、希ガス下のアーク放電により生成するフラレンを含んだススよりも、放電後に負電極の周囲に残る堆積物に注目した。さらに注目すべきことは、ナノチューブのほとんどが 2 ~ 50 層からなる入れ子構造をとっていたことである。またさらに注目すべきことはチューブの先端があたかも長いフラレンの様に丸く閉じていたことである。このことはトロポジカルな考察から、六員環のみならず五員環が炭素ネットワークを形成していることがわかる。この意味でチューブは巨大なフラレンとみなすことができる。最近では七員環も発見されている。フラレンの中には存在しないと思われる七員環がカーボンナノチューブ存在することは驚きである。以上のように、カーボンナノチューブ存在はその発見以来次々と新たな報告がなされ、多くの分野での応用が期待されている。

1.2 カーボンナノチューブの分子構造

カーボンナノチューブは、フラレンの拡大解釈されたものと考えられ、形状はグラファイト平面を丸めて円筒形にしたものである。カーボンナノチューブの種類として螺旋型、入れ子構造、太さの違う円筒形チューブを組み合わせたものがあげられる。

1.2.1 カイラルベクトル

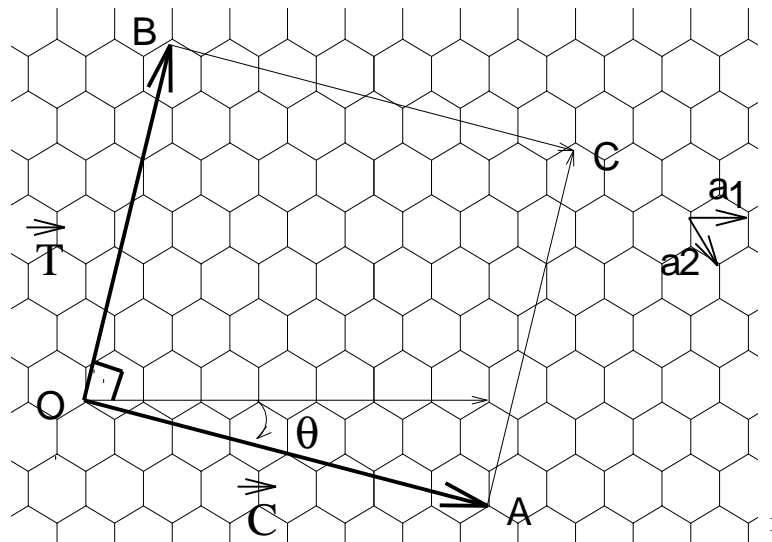


図 1. カーボンチューブの展開図

まず、チューブの構造を理解する上で必要なものとして、カイラルベクトルがあげられる。図 1(b) に示す通りカイラルベクトルとは円筒面の展開図においてチューブの赤道 (即ち円周) に相当するものである。OB と AC をつなげることによって円筒型チューブができる。またグラファイトの基本格子ベクトル a_1, a_2 を用いて

$$\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 = (n, m), (n, m \text{ は整数}, 0 < |m| < n) \quad (1.1)$$

で表される。 a_1, a_2 ベクトルの大きさは、炭素原子距離 a_{c-c} が 1.412 であることより、 $a = |\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| = \sqrt{3}a_{c-c}$ である。またチューブの円周の長さ L 、即ち $|\mathbf{C}_h|$ は図 1(a) より求められる。例えば $|\mathbf{C}_h| = (n, m)$ とすると $OF = na, FD = am$ 、 $\angle EFD = \pi/3$ より、 $FE = am/2$ 、 $ED = \sqrt{3}am/2$ より、次式で表される。

$$|\mathbf{C}_h| = L = \sqrt{OE^2 + ED^2} = a\sqrt{n^2 + m^2 + nm} \quad (1.2)$$

¹/home2/students/takeya/tex/pict/sotu1.eps

よってチューブの直径 dt は $dt = \frac{L}{n}$ で与えられる。

次に、 \mathbf{a}_1 と $|\mathbf{C}_h|$ のなす角をカイラル角 θ とよぶ。六角形の対称性より、 $\frac{2}{3}$ 以上、 $\frac{2}{3}$ 以下の範囲で定義でき、図 1(b) を見て、 $\tan(\theta) = ED/OE$ より次式で表される。

$$\theta = \tan^{-1} \frac{\sqrt{3}}{2n+m} \quad (1.3)$$

1.2.2 並進ベクトル

図 1(b) で O から \mathbf{C}_h に垂直な方向に伸ばしていき O と最初に等価な格子点を B とおく。 OB を並進ベクトル \mathbf{T} とよぶ。 \mathbf{T} は \mathbf{a}_1 、 \mathbf{a}_2 を用いて次式で表される。

$$\mathbf{T} = t_1 \mathbf{a}_1 + t_2 \mathbf{a}_2 = (t_1, t_2) \text{ (ただし } t_1, t_2 \text{ は互いに素)} \quad (1.4)$$

ここで、 t_1, t_2 は \mathbf{C}_h と \mathbf{T} は垂直なことより内積の定理と、ユークリッドの互除法をもちいて以下のように表される。

$$t_1 = \frac{2m+n}{d_R}, t_2 = -\frac{2n+m}{d_R} \text{ (} d_R \text{ は、 } (2m+n) \text{ と } (2n+m) \text{ の最大公約数)} \quad (1.5)$$

で表される。

次に、チューブのユニットセルは図 1(b) で \mathbf{C}_h と \mathbf{T} からなる長方形 $OABC$ である。このユニットセル内の六員環の数 N は面積 $|\mathbf{C}_h \times \mathbf{T}|$ を六員環 1 個の面積 ($|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|$) で割ると、求められ次式のようにになる。

$$N = 2 \frac{(n^2 + m^2 + nm)}{d_R} \quad (1.6)$$

これよりチューブのユニットセル内の六員環の数は、オイラーの定理より、 $2N$ となる。ここで、図 1 でのチューブの展開図上で OB と AC をくっつけることによって円筒型のチューブができる。この円筒型の中でも、カイラルベクトル $\mathbf{C}_h = (n, 0)$ のものを zigzag 型、 $\mathbf{C}_h = (n, n)$ のものを arm-chair 型とよぶ。またこの時のカイラル角 θ はそれぞれ ± 30 度、 0 度である。

1.2.3 対称ベクトル

図 1(b) の格子点 O から出発してユニットセル内の N 個の格子点 (原子) をとるベクトルを対象ベクトル \mathbf{R} とよぶ。 \mathbf{R} は次式で表される。

$$\mathbf{R} = p\mathbf{a}_1 + q\mathbf{a}_2 = (p, q), \text{ (ただし } p, q \text{ は互いに素)} \quad (1.7)$$

ここで、 p, q は t_1, t_2 を用いて次式で定義できる。

$$t_1q - t_2p = 1, (0 < mp - nq < N) \quad (1.8)$$

この対称ベクトル R は展開図からコンピュータ上でチューブを設計するにあたって役に立つ。

1.3 xmol

xmol は Research Equipment Inc. 及び、dba Minnesota Supercomputer Center, Inc. が製作した分子描画ソフトである。各原子の座標を与えると、拡大・縮小・回転が自由に行なえ、また原子間距離や二面角を自動的に計算してくれる。アニメーション形式のデータを与えると、振動等の動画が表示できる。

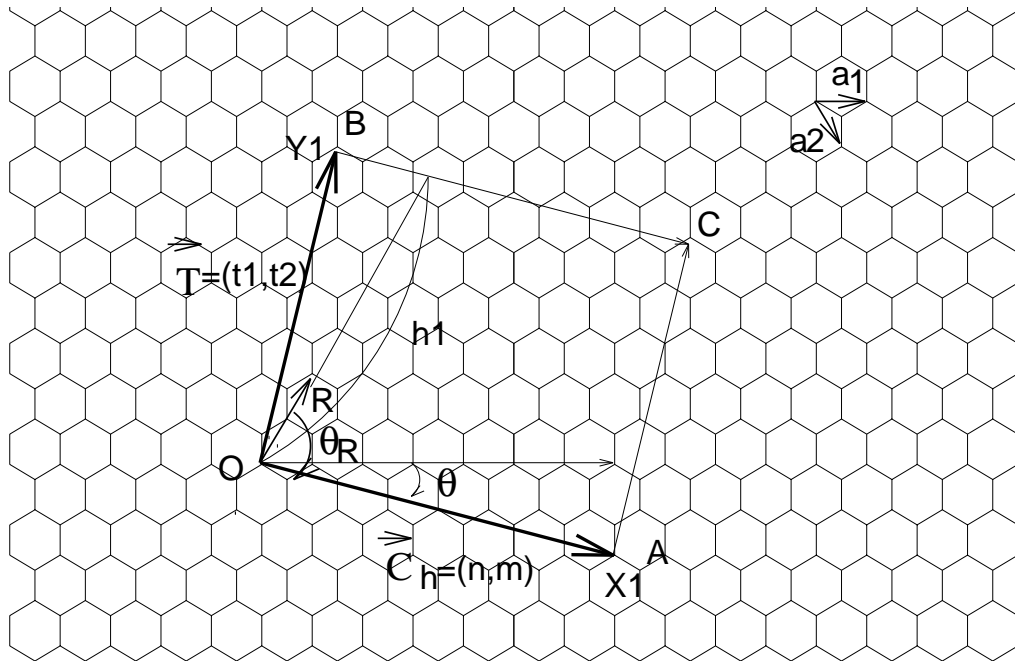
1.4 目的

カーボンナノチューブは最近発見されたものであるために、構造、電子状態、振動構造があまり知られていない。電子状態、振動構造を知るためにはチューブの構造を調べ立体的にコンピュータ上で設計し炭素原子の座標を求めることが必要である。本研究では円筒型、太さの違う円筒型を組み合わせたチューブなどの構造を調べ、コンピュータ上でプログラムをつくりチューブを設計し、電子状態、振動構造を知る上での必要なデータを求めるプログラムを作る。ただし、設計にはチューブの展開図から立体を設計するので大変時間がかかる。

2 方法

2.1 円筒型

2.1.1 円筒型チューブの設計方法



2

図 2. 円筒形チューブの展開図

図 2 の円筒形の展開図においてまず二次元座標 $(X1 - Y1)$ を図のように考える。即ち $X1$ 軸を \vec{C}_h 方向、 $Y1$ 軸を \vec{T} 方向とする。ここで章 1.2.3 で用いた対象ベクトル R を使う。格子点 O から出発した $kR (k=1, \dots, N)$ の $Y1$ 方向成分 $(kR \sin(\theta_R))$ がユニットセル外にでたとき、 $Y1$ 方向に C_h 方向はそのまま、 $-T$ だけ平行移動させる。ここで N はユニットセル内の六員環の数で、 θ_R は $X1$ 方向 (\vec{C}_h) と \vec{R} のなす角でカイラル角を使い次式で表される。

$$\theta_R = \tan^{-1} \frac{\sqrt{3}m}{2n+m} - \tan^{-1} \frac{\sqrt{3}q}{2p+q} \quad (2.1)$$

ここで、各カイラル成分は $\vec{C}_h = (n, m)$ 、 $\vec{R} = (p, q)$ である。よって $Y1$ 座標は $h1 = |\vec{T}| \sin \theta_R$ 、 $k2$ を $k|\vec{R}|/h1$ の整数部分とすると次式で表される。

$$Y1 = (k|\vec{R}| - k2h1) \times \sin(\theta_R) \quad (2.2)$$

このようにすると、 \vec{R} はユニットセル内の異なる格子点を N 個とる これを 原子とする。

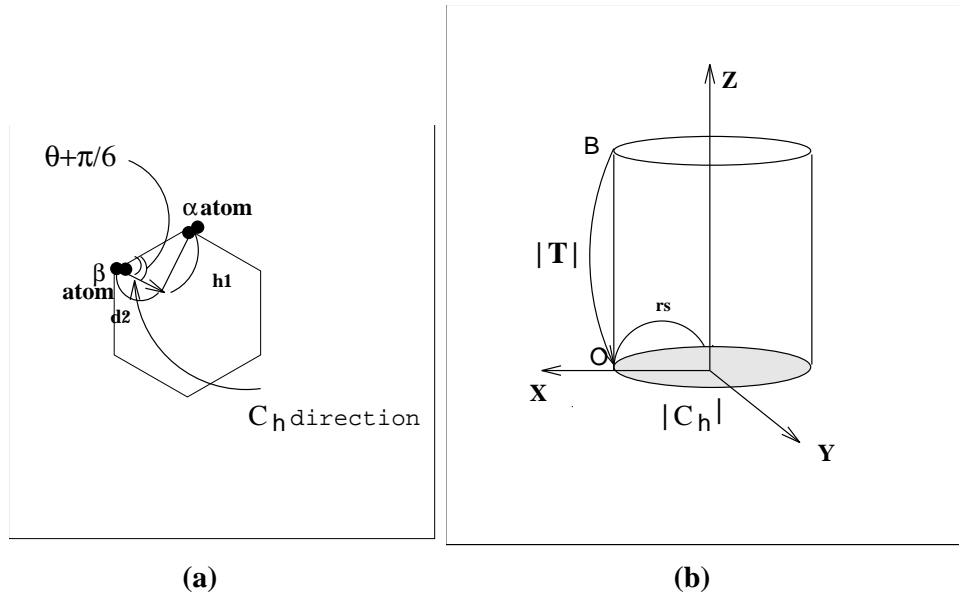


図 3. (a) 原子と 原子 (b) 図 2 の展開図を丸めてチューブにしたもの

次にユニットセル内には先ほど述べたように $2N$ 個原子がありことより $k\vec{R}$ のとらない N 個格子点を 原子とすると、図 3(a) の様に \vec{T} 方向を基準に各 原子に対して左斜め下の最近接の 原子とのバンド方向と \vec{C}_h 方向のずれを d_2 、 \vec{T} 方向のずれを h_2 とすると、 \vec{T} 方向と \vec{C}_h のなす角は $(\theta + \pi/6)$ より、次式で表される。

$$d_2 = a_{c-c} \cos(\theta + \pi/6) \tag{2.3}$$

$$h_2 = -a_{c-c} \sin(\theta + \pi/6) \tag{2.4}$$

で表される。ここで OB と AC をつなげて図 3(b) の様な円筒形にして 3 次元座標で考えた時、円筒の軸を Z 軸とすると図 2 での、 Y 軸 (\vec{T}) 方向が Z 軸となり、点 O が X 軸にあるようにし、 \vec{C}_h が XY 平面上にありチューブの円周になるように設定すると、3 次元の $k\vec{R}$ のとる原子 (原子) の XY 座標は、例え Z 座標が違ってても XY 平面への正射影した原子は、チューブの円周の長さが $|\vec{C}_h|$ の円上にあり、各 原子間の円弧の長さが $(k + 1) \|\text{vec}R\| \cos \theta - k \|\vec{R}\| \cos \theta = \|\vec{R}\| \cos \theta = \text{一定}$ であるこ

³/home2/students/takeya/tex/pict/entou.eps

とより底円 ($|\vec{C}_h|$) 上では θ_1 の円周角で周期的に現れていく。 θ_1 を次式に示す。

$$\theta_1 = \frac{2}{|\vec{C}_h|} \frac{|\vec{R}| \cos R}{R} \quad (2.5)$$

また 原子は周期は θ_1 であるが 原子より θ_2 だけずれて現れる。 θ_2 を次式に表す。

$$\theta_2 = \frac{2}{|\vec{C}_h|} |\vec{d}_2| \quad (2.6)$$

よってこれらの式とチューブの半径が $r_s = \frac{|\vec{C}_h|}{2}$ であることを利用して円筒座標によりチューブのユニットセル内の座標を求めると 原子の作るチューブの XYZ 座標は次式のように表される。

$$X = r_s \cdot \cos(k - \theta_1) \quad (2.7)$$

$$Y = r_s \cdot \sin(k - \theta_1) \quad (2.8)$$

$$Z = Y1 \quad (2.9)$$

$$(k = 1 \dots N) \quad (2.10)$$

原子の作るチューブの XYZ 座標は次式のように表される。

$$X = r_s \cdot \cos(k - \theta_1 - X_2) \quad (2.11)$$

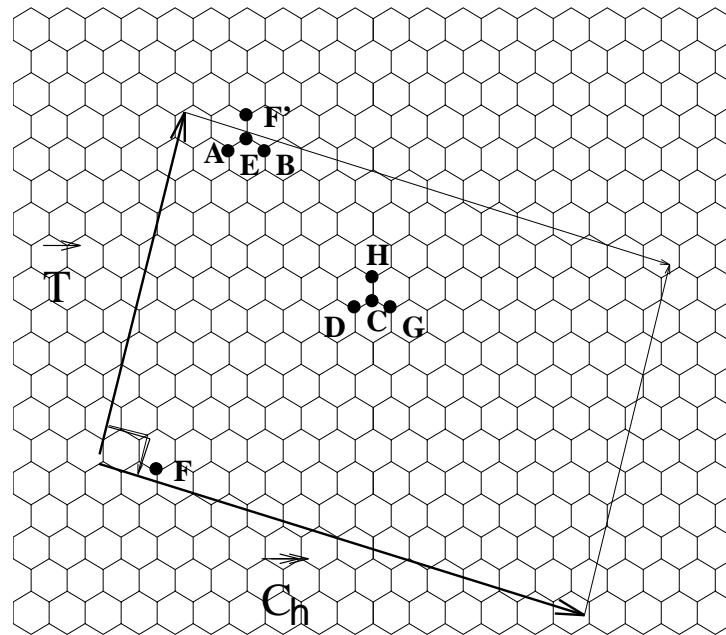
$$Y = r_s \cdot \sin(k - \theta_1 - X_2) \quad (2.12)$$

$$Z = Y1 + h2 \quad (Y1 > 0) \quad (2.13)$$

$$= Y1 + h2 + |\vec{T}| \quad (Y1 < 0)(k = 1 \dots N) \quad (2.14)$$

以上のことを用いて円筒型チューブの座標を求めるプログラムを付録のプログラム 1 に示す。このプログラムはカイラルベクトル成分 (n,m) を代入するだけですべての円筒型チューブの座標を求め、コンピュータ上 (xmol) で設計することができる。

2.1.2 円筒形チューブの最近接



4

図 4 チューブの最近接

チューブのユニットセル内では図 4 を見てわかるように、ある 1 つの原子に対して最も近い (最近接) 原子は 3 つある。例えば、原子 C に対する最近接は D, G, H というふうになる。ここで気になるのは端の方だが、チューブはユニットセル単位で T 方向に周期的につながっていくのでユニットセル外にある最近接原子は T 方向に $\pm T$ のどちらかに平行移動したものとなる。図 4 では E 原子に対する最近接原子である F' 原子は F' 原子を \vec{T} 方向に $-|\vec{T}|$ だけ平行移動した F 原子と等価になる。よって E に対する最近接原子は A, B, F になる。ところで、炭素の原子間距離 (最近接距離) a_{c-c} は 1.421 Å であり、G 原子と H 原子との距離がおおよそ $1.7a_{c-c}$ であることよりプログラム 1 の座標データをもとに誤差も考えて、ユニットセル内のある一つの原子に対して 1.6 Å 以下の原子を抜き出すように考えれば良い。チューブの最近接を求めるプログラムを付録のプログラム 2 に示す。このプログラムではユニットセル内の原子に 1 から $2N$ (N はユニットセル内六員環の数) の原子番号をふり、何番の原子に何番の原子が最近接であるかという結果を出力する。

⁴/home2/students/takeya/tex/pict/saikin1.eps

2.1.3 Polygon を使ったチューブの設計

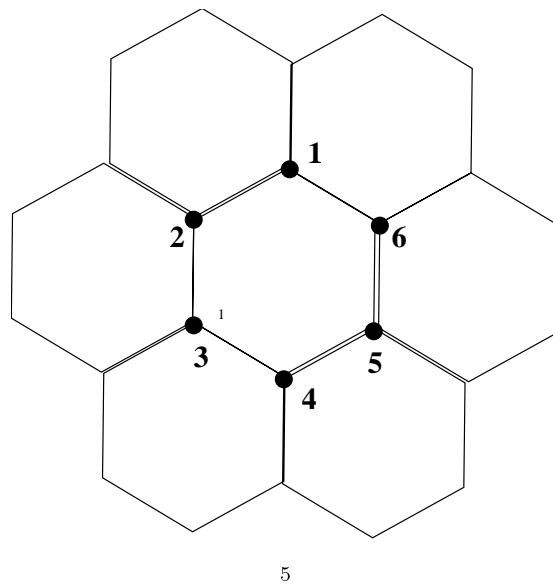


図 5 六員環の集まり

Maple による Polygon でのユニットセル単位チューブの設計の設計にはプログラム 1 による座標データとプログラム 2 による最近接データをもとにして、ある 1 つの原子に対して一つの六員環を抜き出すプログラムを作ることが必要となってくる。次に一つの六員環を求めるアルゴリズムを示す。

図 5 のように 1 から 6 まで一つの六員環を構成する原子に番号をふる。まず最初に 1 からは始めるものとする。1 と最近接な 3 つ原子のうち 2 つの原子を選ぶ。これを 2、6 とする。次に 2 から最近接な 3 つの原子のうち 6 と最も近い原子を選ぶ。これを 3 とする。次に 3 からの 3 つの最近接な原子のうち 2 と最も近い原子を選ぶ。これを 4 とする。次に 4 から 3 つの最近接である原子のうち 6 と最近接な原子を選ぶ。これを 5 とする。

以上のようにすると一つの六員環を抜き出すことができる。後は重複する六員環がないように気をつけて、ユニットセル内の N 個の六員環を抜き出すようにする。六員環を抜き出すプログラムを付録のプログラム 3 に示す。

⁵/home2/students/takeya/tex/pict/roku2.eps

の立体角はそれぞれ六員環の一辺分即ち $2\pi \cdot \frac{1}{6}$ 減ったり、増えたりして $2\pi - \pi/3$ 、 $2\pi + \pi/3$ となる。よって図 6(a) より $\angle ACR + \angle BDS = 5\pi/3$ 、 $\angle CAP + \angle DBQ = 7\pi/3$ の関係が求められ、 $\angle RCD = \angle SDC = \angle PAB = \angle ABQ = \pi/2$ より、junction 部分の角度について次のような関係が求められる。

$$\angle CAB + \angle DBA = \frac{2\pi}{3} \quad (2.15)$$

$$\angle ACD + \angle BDC = \frac{4\pi}{3} \quad (2.16)$$

よって \mathbf{J} は \mathbf{J}' を六員環の一辺分の立体角である $\pi/3$ だけ回転したベクトルであり、junction 部分 (辺 CA と DB がくっつく) であるから当然長さも等しいことがわかる。次に五員環、七員環を作るチューブのそれぞれのカイラルベクトル成分を $\mathbf{C}_{h5} = (n_5, m_5)$ 、 $\mathbf{C}_{h7} = (n_7, m_7)$ 、 $\mathbf{J} = (j_1, j_2)$ 、 $\mathbf{J}' = (j'_1, j'_2)$ とおく。ただし各成分は整数である。ここで図 6 の六方格子の基本格子ベクトル \vec{a}_1, \vec{a}_2 をそれぞれ $\pi/3$ 回転させたベクトルを $\Re\vec{a}_1$ 、 $\Re\vec{a}_2$ とおくと次式の様なる。

$$\Re\vec{a}_1 = \vec{a}_1 - \vec{a}_2, \Re\vec{a}_2 = \vec{a}_1 \quad (2.17)$$

次に (2.15) 式の関係より、 \mathbf{J} ベクトルは \mathbf{J}' ベクトルを $\pi/3$ だけ回転させたものである。よって \mathbf{J} ベクトルを $\pi/3$ だけ回転させたものを $\Re\mathbf{J}$ とおくと (2.17) 式より次式で表される。

$$\Re\mathbf{J} = j_1(\vec{a}_1 - \vec{a}_2) + j_2\vec{a}_1 = (j_1 + j_2, -j_1) = (j'_1, j'_2) \quad (2.18)$$

ここで図 6(a) より、次のベクトル関係式が得られる。

$$\vec{DC} + \vec{CA} + \vec{AB} = -\vec{C}_{h5} + \vec{J} + \vec{C}_{h7} = \vec{DB} = \vec{J}' \quad (2.19)$$

よって (2.18) と (2.19) 式より \mathbf{J} ベクトルは次の様に表される。

$$\vec{J} = j_1\vec{a}_1 + j_2\vec{a}_2 = (j_1, j_2) = (n_5 + m_5 - n_7 - m_7, n_7 - n_5) \quad (2.20)$$

\mathbf{J}' も (2.18) と (2.20) 式より求められる。

この様に太さの違うチューブを組み合わせた時の junction 部分はその 2 種類のチューブのカイラルベクトル $\mathbf{C}_{h5} = (n_5, m_5)$ と $\mathbf{C}_{h7} = (n_7, m_7)$ だけで一意に決まることがわかる。ただし $|\vec{C}_{h5}| > |\vec{C}_{h7}|$ の関係をみたさなければいけない。

次に junction 部分の原子数であるが、まず最初に \vec{J} と \vec{C}_{h5} の内積により次の角度を

求める。

$$\begin{aligned}\angle ACD &= \cos^{-1} \frac{\vec{C}_{h5} \cdot \vec{J}}{|\vec{C}_{h5}| \cdot |\vec{J}|} \\ \angle BDS &= \frac{2}{3} - \angle ACD\end{aligned}\quad (2.21)$$

上式を利用して junction 部分 (四角形 ACDB) の面積を求め、六員環 1 個の面積 ($\frac{3\sqrt{3}}{2}a_{c-c}$) で割ると junction 部分の六員環の個数が得られ、次式ようになる。

$$N_s = \frac{1}{2} \left[\left(n_5 + \frac{m_5}{2} \right) j_1 + \left(\frac{n_5}{2} + m_5 \right) j_2 + \frac{3}{2} |m_5 j_1 - n_5 j_2| - (j_1^2 + j_1 j_2 + j_2^2) \right] \quad (2.22)$$

これとオイラーの定理より junction 部分の炭素の原子数 $2N_s$ が求められる。

次に、図 6(a) の展開図をもとにチューブを設計すると図 6(b) の様に点 O を中心とする線分 OC, 線分 OD を合わせた円錐部分のなかに junction 部分があるものと考えられる。ここで図 6(a) の点 O は線分 CD の二等分線と線分 AB の二等分線の交わる点である。なぜなら (c) の様な 3 次元のチューブにしたときに線分 CD と線分 AB の中点 H, M それぞれは線分 CD 上のすべての点と線分 AB 上のすべての点のなかで O からの距離が最小の位置になければいけないからである。よって図 6(a) で $OM \perp CD$ 、 $OH \perp AB$ が与えらられる。

ここで図 6(a) において $OA = OB$ 、 $OC = OD$ 、 $AC = BD$ より、 $\triangle OAC \equiv \triangle OBD$ となる。よって $\angle ACO = \angle BDO$ 、 $\angle OCD = \angle ODC$ 、 $\angle ACD + \angle BDC = \angle OCD + \angle ODC = 2 \cdot \frac{\pi}{3}$ より、 $\triangle OCD$ は正三角形となる。同様にして $\angle AOC = \angle DOB$ 、よって $\angle AOB = \angle COD = \frac{\pi}{3}$ より $\triangle OAB$ は正三角形となる。

次に図 6(a) の展開図をくっつけた絵を図 7 に示す。

よって、例えば $\angle BOD = 0$ の場合 ($\vec{C}_{h5} = (n_5, 0), \vec{C}_{h7} = (n_7, 0)$ ect...) は、2つのチューブの軸方向は一緒であるのに対して、 $\angle BOD = \pi/2$ の場合 ($\vec{C}_{h5} = (n_5, 0), \vec{C}_{h7} = (n_7, n_7)$ ect...) のは、2つのチューブの軸方向は $2\pi/s$ だけずれることがわかる。

図7を見てわかるように楕円の中心は円錐の中心に対してそれぞれ PF, QG だけずれていることがわかる。PF, QG は図7より、

$$\begin{aligned} PF &= |\vec{C}_{h5}| \sin^2 \pi/s \\ QG &= |\vec{C}_{h7}| \sin^2 \pi/s \end{aligned} \quad (2.26)$$

であることが求められる。よって実際の円錐の中心軸の長さは、

$$FG = OF - OG = (|\vec{C}_{h5}| - |\vec{C}_{h7}|) \sin^2 \pi/s \quad (2.27)$$

であることがわかる。

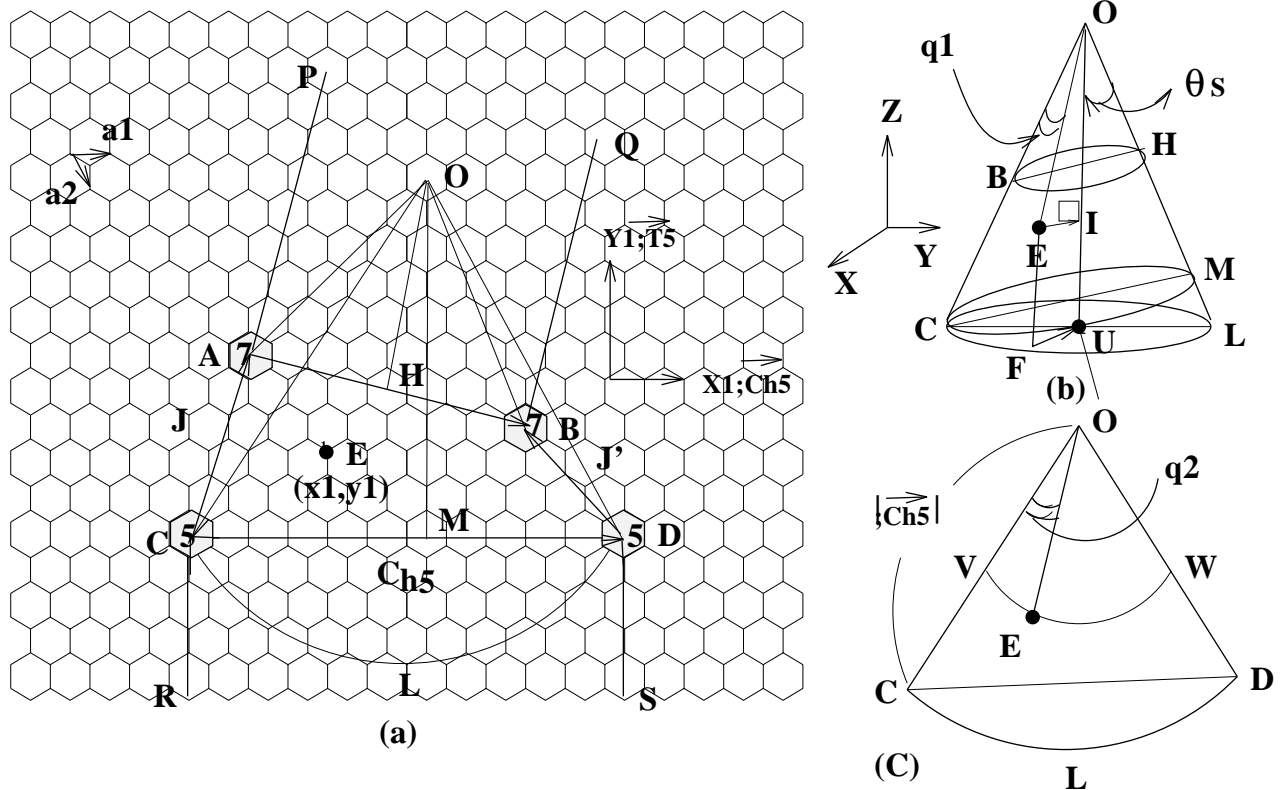
最後に楕円の長径 a と短径 b との比であるが、これは五員環の方の楕円と七員環の方にできる楕円は大きさは違うが相似である。よって長径 a と短径 b との比の大きさも等しい。この比を次に示す。

$$\frac{b}{a} = \left(1 + \frac{4}{3} \sin^2 \pi/s - \frac{2\sqrt{3}}{3} \tan \pi/s\right) \approx 0.918 \quad (2.28)$$

このように太さの違うチューブを設計するにあたって、必要なパラメータは円筒形チューブと同じくカイラルベクトルだけでよい。

ただし円筒形チューブは n, m の二つの整数だったのに対して、太さの違うチューブの場合は二つのチューブが存在していることより、 n_5, m_5, n_7, m_7 の4つの整数が必要である。このことを参照して以下に設計にあつたアルゴリズムを述べる。

2.2.2 設計のアルゴリズム



8

図 8. 太さの違うチューブの展開図

まず最初に、junction 部分の座標を考える。図 8(a) のように点 C の位置を原点として \vec{C}_{h5} 方向を X1 軸、 \vec{C}_{h5} の並進ベクトル \vec{T}_5 方向を Y1 軸として 2 次元平面で考える。

そのようにして、junction 部分である台形 ACDB 内部の原子座標を求める。この原子の座標を $E = (x_1, y_1)$ とする。

次に、点 O の座標 (t_3, e_3) は、

$$(t_3, e_3) = (1/2|C_{h5}^{\vec{}}|, \sqrt{3}/2|C_{h5}^{\vec{}}|) \quad (2.29)$$

で表される。ここで点 O は図 8(b) の様に円錐の頂点になる。ここで例えば E 原子についての座標を求める場合、まず図 (c) をもちいて考える。 $\angle COE = q_1$ とすると、

⁸/home2/students/takeya/tex/pict/arugo1.eps

$\angle COD = \pi/3$ 、弧 $CLD = |C_{h5}^{\vec{}}|/2$ 、弧 $VEW = OE \times \pi/3$ 、弧 $VE = VEW \times \frac{\pi}{1/6}$
より、

$$\begin{aligned} OE &= \sqrt{(t1 - x1)^2 + (e1 - y1)^2} \\ UC &= |C_{h5}^{\vec{}}|/6 \\ \angle CIF &= 2 \frac{VE}{VW} \\ OI &= OE \times \cos(\theta_s) \\ EI &= OE \times \sin(\theta_s) \end{aligned} \quad (2.30)$$

よって junction 部分の 3 次元座標は図 8(b) の様に X,Y,Z 軸を定め、点 O を原点とし、点 C(五員環の位置) が XZ 平面上にあるようにすると、円錐座標を用いて次式で表される。

$$\begin{aligned} X &= EI \times \cos(\angle CIF) \\ Y &= EI \times \sin(\angle CIF) \\ Z &= -OI \end{aligned} \quad (2.31)$$

次に、図 8(a) で $C_{h5}^{\vec{}}$ が X1 平面上にあるとして、 $C_{h5}^{\vec{}}$ の作るチューブ (RC と DS をくっつけてできるチューブ) の座標を x_5, y_5, z_5 とする。これによって三次元で考えたとき、円周 CD ($|C_{h5}^{\vec{}}|$) は XY 平面上にきて、五員環はチューブの軸を Z 軸においたとき X 軸上に来る。図 8(b) を見て、まず最初に五員環が点 O(原点) の位置に来るように平行移動する。これを x_5', y_5', z_5' とすると、 $C_{h5}^{\vec{}}$ が作る楕円 CMC の長径 CM は XZ 平面上にあることより、

$$\begin{aligned} x_5' &= x_5 - |C_{h5}^{\vec{}}|/2 \\ y_5' &= y_5 \\ z_5' &= z_5 \end{aligned} \quad (2.32)$$

次に $C_{h5}^{\vec{}}$ の作るチューブの軸は、円錐の軸 (Z 軸) より図 7 を見てわかるように式 (2.23) の θ_s だけずれていることより、XZ 平面に対して原点 O を中心に図 8(b) の場合は $-\theta_s$ だけ回転させれば良い。この座標を x_5'', y_5'', z_5'' とすると、回転行列を使い、

$$x_5'' = x_5' \cos(\theta_s) + z_5' \sin(\theta_s)$$

$$\begin{aligned}
 y5'' &= y5' \\
 z5'' &= -z5' \sin(\theta_S) + z5' \cos(\theta_S)
 \end{aligned}
 \tag{2.33}$$

で表される。最後に五員環の位置が図 8(b) の点 C の位置に来るように平行移動すれば良い。この座標を X, Y, Z とすると、

$$\begin{aligned}
 X &= x5'' + IC = x5'' + |C_{h5}^{\vec{}}| \times \sin(\theta_S) \\
 Y &= y5'' \\
 Z &= z5'' - |C_{h5}^{\vec{}}| \times \cos(\theta_S)
 \end{aligned}
 \tag{2.34}$$

で表される。

次に、図 8(a) で \vec{C}_{h7} が X1 平面上にあるとして、 \vec{C}_{h7} の作るチューブ (AP と BQ をくっつけてできるチューブ) の座標を x_7, y_7, z_7 とする。これによって三次元で考えたとき、円周 AB ($|\vec{C}_{h7}|$) は XY 平面上にきて、七員環はチューブの軸を Z 軸においたとき X 軸上に来る (当然、楕円の長径も X 軸上に来る)。図 8(b) を見て、まず最初に七員環が点 O (原点) の位置に来るように平行移動する。これを x_7', y_7', z_7' とすると、

$$\begin{aligned} x_7' &= x_7 - |\vec{C}_{h7}| / (2) \\ y_7' &= y_7 \\ z_7' &= z_7 \end{aligned} \quad (2.35)$$

で表される。次に \vec{C}_{h7} の作るチューブの軸は、円錐の軸 (Z 軸) より図 7 を見てわかるように θ_s だけずれていることより、XZ 平面に対して原点 O を中心に図 8(b) の場合は $-\theta_s$ だけ回転させれば良い。この座標を x_7'', y_7'', z_7'' とすると、回転行列を使い、

$$\begin{aligned} x_7'' &= x_7' \cos(\theta_s) + z_7' \sin(\theta_s) \\ y_7'' &= y_7' \\ z_7'' &= -z_7' \sin(\theta_s) + z_7' \cos(\theta_s) \end{aligned} \quad (2.36)$$

で表される。また七員環の位置は図 7 を見てわかるように、五員環の位置 (X 軸) と式 (2.25) で表される φ だけずれていることより、今度は XY 平面に対して原点 O を中心に φ だけ回転させれば良い。この座標を x_7''', y_7''', z_7''' とすると

$$\begin{aligned} x_7''' &= x_7'' \cos(\varphi) - y_7'' \sin(\varphi) \\ y_7''' &= x_7'' \sin(\varphi) + y_7'' \cos(\varphi) \\ z_7''' &= z_7'' \end{aligned} \quad (2.37)$$

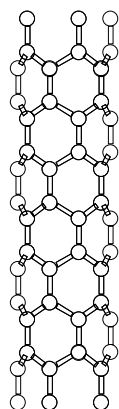
で表される。最後に七員環の位置が図 8(b) の点 B の位置に来るように平行移動すれば良い。この座標を X, Y, Z とすると、

$$\begin{aligned} X &= x_7''' + |\vec{C}_{h7}| \times \sin(\theta_s) \times \cos(\varphi) \\ Y &= y_7''' + |\vec{C}_{h7}| \times \sin(\theta_s) \times \sin(\varphi) \\ Z &= z_7''' - |\vec{C}_{h7}| \times \cos(\theta_s) \end{aligned} \quad (2.38)$$

で表される。以上のようにすると、太さの違うチューブが $C_{h5}^{\vec{}} = (n5, m5)$ 、 $C_{h7}^{\vec{}} = (n7, m7)$ の 4 つのカイラル成分だけで設計することができる。この太さの違うチューブの座標を求めるプログラムを付録のプログラム 5 に示す。

3 結果、考察

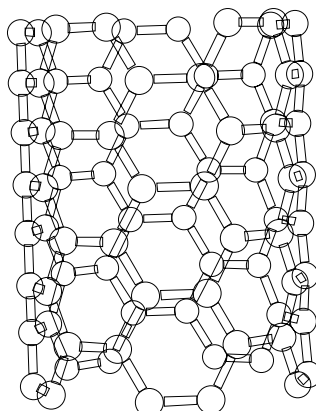
3.1 円筒形チューブ



x

9

図 9(a).4T(並進ベクトル) で構成される $\vec{C}_h = (5, 0)$ の zigzag 型円筒形チューブ

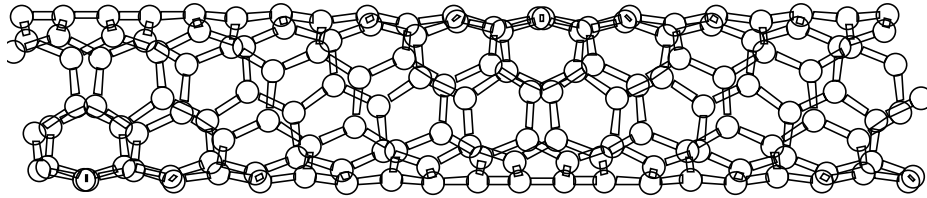


10

図 9(b).4T(並進ベクトル) で構成される $\vec{C}_h = (5, 5)$ の arm-chair 型円筒形チューブ

⁹/home2/students/takeya/pict/5-0.xyz

¹⁰/home2/students/takeya/pict/5-5.xyz



11

図 9(c). ユニットセルで構成される $\vec{C}_h = (4, 3)$ の円筒形チューブ

第 2 章の 1 で述べた円筒形チューブの設計方法をもとにプログラム 1 を作成し、炭素原子の座標を求め xmol を使ったチューブの図を図 9(a),(b),(c) に示す。プログラム 1 は $\vec{C}_h = (n, m)$ のカイラル成分 n, m の二つの整数を入れるだけですべての円筒形チューブを設計でき、座標を求めることができる。図 9(a) は $\vec{C}_h = (5, 0)$ の zigzag 型円筒形チューブであり、チューブの軸に対して、 $\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$ の \vec{a}_1 が垂直になっていることがわかる。

図 9(b) $\vec{C}_h = (5, 5)$ の arm-chair 型円筒形チューブであり、チューブの軸に対して、 \vec{a}_1, \vec{a}_2 がそれぞれ $\pi/3, -\pi/3$ だけずれていることがわかる。図 9(a),(b),(c) を見てわかる様に六員環はチューブの軸に対して螺旋構造をとっていることが確認できる。

¹¹/home2/students/takeya/pict/4-3.xyz

3.2 円筒形チューブの最近接

プログラム 1 とチューブの最近接を求めるプログラム 2 の $\vec{C}_h = (5, 0)$ の場合の出力結果を次の表 1 に示す。

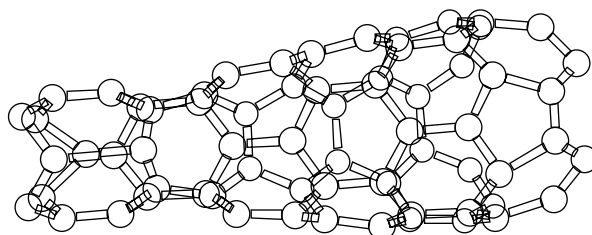
20										
4.2358996538546C_h= 5 0										
1	1.94619	0.00000	0.00000	1	4	2	6	1.41200	-0.70600	-0.70590
2	1.57450	-1.14394	3.52990	2	19	1	17	-1.41150	0.70600	0.70640
3	1.57450	1.14394	2.11800	3	4	6	8	-0.70600	1.41200	-0.70590
4	1.94619	0.00000	1.41200	4	1	3	19	-1.41200	0.70600	0.70640
5	0.60141	1.85094	0.00010	5	8	6	10	1.41200	-0.70600	-0.70590
6	1.57450	1.14394	3.53000	6	3	1	5	-1.41200	0.70590	0.70600
7	-0.60141	1.85094	2.11810	7	8	10	12	-0.70600	1.41200	-0.70590
8	0.60141	1.85094	1.41210	8	3	5	7	0.70590	-1.41200	0.70600
9	-1.57450	1.14394	0.00020	9	12	10	14	1.41200	-0.70600	-0.70590
10	-0.60141	1.85094	3.53010	10	7	5	9	-1.41200	0.70590	0.70600
11	-1.94619	0.00000	2.11820	11	12	14	16	-0.70600	1.41200	-0.70590
12	-1.57450	1.14394	1.41220	12	7	9	11	0.70590	-1.41200	0.70600
13	-1.57450	-1.14394	0.00030	13	16	14	18	1.41200	-0.70600	-0.70590
14	-1.94619	0.00000	3.53020	14	11	9	13	-1.41200	0.70590	0.70600
15	-0.60141	-1.85094	2.11830	15	16	18	20	-0.70600	1.41200	-0.70590
16	-1.57450	-1.14394	1.41230	16	11	13	15	0.70590	-1.41200	0.70600
17	0.60141	-1.85094	0.00040	17	20	2	18	1.41200	-0.70640	-0.70600
18	-0.60141	-1.85094	3.53030	18	15	13	17	-1.41200	0.70590	0.70600
19	1.57450	-1.14394	2.11840	19	2	4	20	1.41150	-0.70640	-0.70600
20	0.60141	-1.85094	1.41240	20	15	17	19	0.70590	-1.41200	0.70600

表.1 チューブの最近接の出力結果;(a) $\vec{C}_h = (5, 0)$ のチューブの座標 (b) 最近接のデータ

表.1(a) は一行目にユニットセル内の原子数、二行目に並進ベクトル \mathbf{T} の大きさ、カイラル成分 \vec{C}_h が示されており、三行目から各原子番号に対する座標になっている。ただし単位は \AA である。(b) は各原子に対する最近接の原子番号とチューブのに対する差 (Z 座標の差) を示している。(a) と対応して例えば原子番号 1 に対する最近接の原子番号は 4,2,6 で 1 との Z 座標の差はそれぞれ 1.412, -0.706 , -0.7059 である。(b) を見て各原子に最近接原子が三あることが確認できる。このデータがあれば、円筒形チューブの電子状態、振動構造などを計算できる。

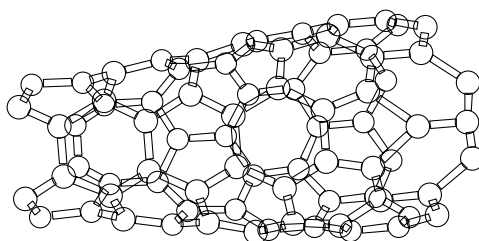
3.3 太さの違うチューブ

第2章の太さの違うチューブの座標を求めるプログラム⁵ 作成した後実行し、座標を求め、xmol による図を図10. に示す。



12

図10(a) $\vec{C}_{h5} = (4, 4)$ 、 $\vec{C}_{h7} = (4, 0)$ の太さの違うチューブを組み合わせたもの。

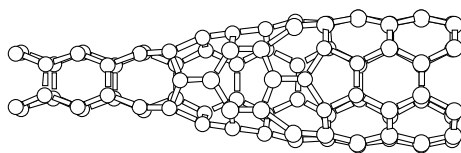


13

図10(b) $\vec{C}_{h5} = (8, 0)$ 、 $\vec{C}_{h7} = (3, 3)$ の太さの違うチューブを組み合わせたもの。

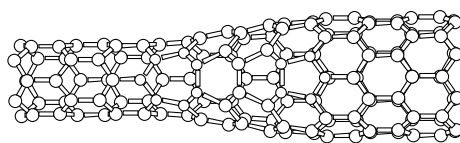
¹²/home2/students/takeya/pict/44-40.xyz

¹³/home2/students/takeya/pict/80-33.xyz



14

図 10(c) $\vec{C}_{h5} = (4, 4)$ 、 $\vec{C}_{h7} = (2, 2)$ の太さの違うチューブを組み合わせたもの。

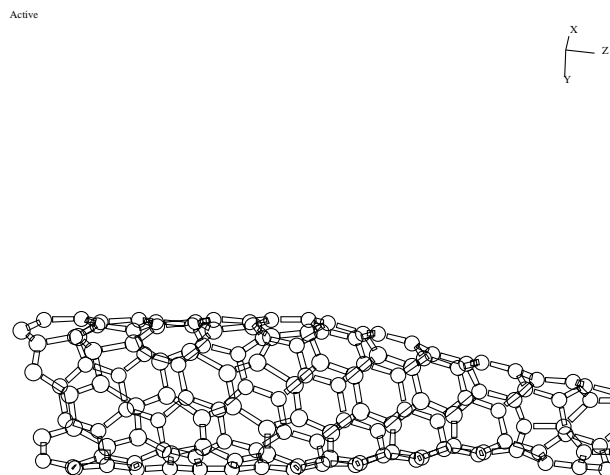


15

図 10(d) $\vec{C}_{h5} = (8, 0)$ 、 $\vec{C}_{h7} = (5, 0)$ の太さの違うチューブを組み合わせたもの。

¹⁴/home2/students/takeya/pict/44-22.xyz

¹⁵/home2/students/takeya/pict/80-50.xyz



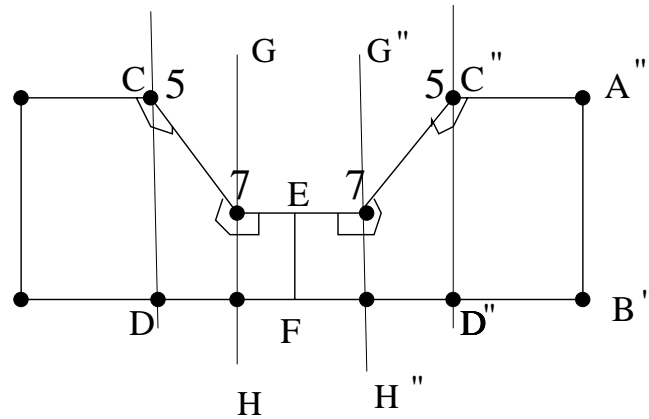
16

図 10(e) $\vec{C}_{h5} = (6, 3)$ 、 $\vec{C}_{h7} = (4, 1)$ の太さの違うチューブを組み合わせたもの。

図 10 より、太さの違うチューブを組み合わせた場合六員環だけでなく五員環、七員環が存在することがわかる。七員環が存在することはフラレンには無かったことである。(a),(b) より zigzag 型、 arm-chair 型の組合せは五員環と七員環の位置は図 10(a),(b) ではわかりづらいが、 xmol の中で回転させることにより、ちょうど反対向きになっていることが確認できた。また図 11(c)、 (d) の様に arm-chair 型 - arm-chair 型、 zigzag 型 - zigzag 型の組合せは五員環と七員環の位置は同じ向きになっていることが確認できた。

プログラム 5 は $\vec{C}_{h5} = (n5, m5)$ 、 $\vec{C}_{h7} = (n7, m7)$ のカイラル成分 $n5, m5, n7, m7$ の四つの整数を入れるだけですべての太さの違うチューブを設計でき、座標を求めることができる。

¹⁶/home2/students/takeya/pict/63-41.xyz

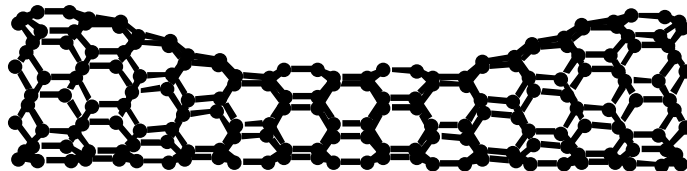


17

図 11. 太さの違うチューブのユニットセル

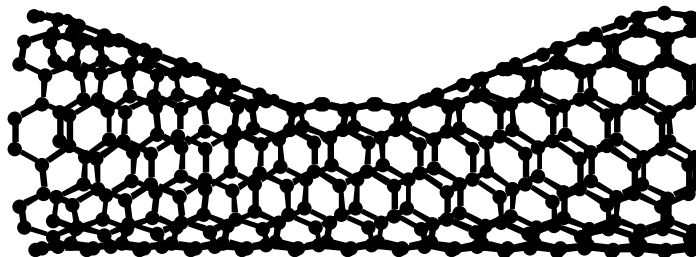
次に太さの違うチューブのユニットセルであるが、図 12 のように二つの太さの違うチューブをつなぎ合わせたチューブ (ABDFEC) とするとこのチューブを線分 EF に対してだけ反転させたものをチューブ $A''C''EFD''B''$ とすると、太さの違うチューブのユニットセルは、チューブ $ACEC''A''B''D''FDB$ であると考えられる。よって五員環と七員環が 2 個ずつ現れる。今回は \vec{C}_{h5} の作るチューブ、 \vec{C}_{h7} の作るチューブのユニットセルの大きさをそれぞれ T_5 、 T_7 とすると線分 HH'' の大きさが $2nT_7$ ($n=1, \dots$)、線分 AC の大きさが nT_5 ($n=1, \dots$) と変えられる様にプログラムを設計した。ただし、まだ二つのチューブの軸の同じチューブのユニットセルしか製作していない。

¹⁷/home2/students/takeya/xfig/f-unito.eps



18

図 12. $\vec{C}_{h5} = (8, 0), \vec{C}_{h7} = (5, 0)$ の太さの違うチューブのユニットセル



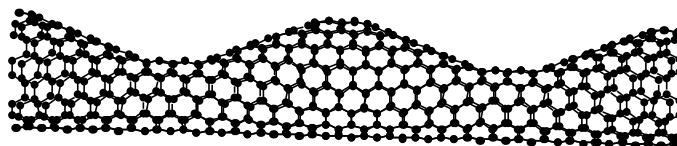
19

図 13. $\vec{C}_{h5} = (8, 8), \vec{C}_{h7} = (5, 5)$ の太さの違うチューブのユニットセル

¹⁸/home2/students/takeya/pict/u80-50.xyz

¹⁹/home2/students/takeya/pict/u88-55.xyz

図 12,13 の様なチューブをいくつか組み合わせることによって、図 14 の様な超格子構造を構造を作ることができる。



20

図 14(a) $\vec{C}_{h5} = (8, 8), \vec{C}_{h7} = (5, 5)$ の太さの違うチューブの 2T のユニットセル

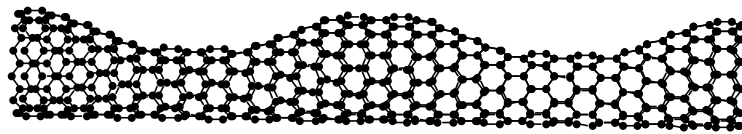


21

図 14(b) $\vec{C}_{h5} = (8, 8), \vec{C}_{h7} = (5, 5)$ の太さの違うチューブの 3T のユニットセル

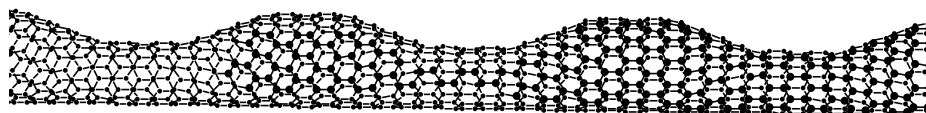
²⁰/home2/students/takeya/pict/2u88-55.xyz

²¹/home2/students/takeya/pict/3u88-55.xyz



22

図 14(c) $\vec{C}_{h5} = (12, 0), \vec{C}_{h7} = (8, 0)$ の太さの違うチューブの 2T のユニットセル



23

図 14(c) $\vec{C}_{h5} = (12, 0), \vec{C}_{h7} = (8, 0)$ の太さの違うチューブの 3T のユニットセル

²²/home2/students/takeya/pict/2u120-80.xyz

²³/home2/students/takeya/pict/3u120-80.xyz

4 結論

すべての円筒形チューブはカイラル成分 $\vec{C}_h = (n, m)$ の二つの整数のパラメータだけで定義でき、また設計できる。また太さの違うチューブも、カイラル成分 $\vec{C}_{h5} = (n5, m5)$ 、 $\vec{C}_{h7} = (n7, m7)$ の四つの整数のパラメータだけで定義でき、また設計できる。このことは、たくさんのパラメータを使うより、例えば一つのチューブの電子状態、振動構造を他のチューブのものとの関係づける上でとても有効である。

本研究の最終目標であった螺旋型、ドーナツ型はまだコンピュータ上では設計していないが、紙でできたグラファイトを用いて螺旋型、ドーナツ型の模型を製作したところ五員環と七員環の向きが反対側にあったことより、zigzagu 型、arm-chair 型の組合せのユニットセルをいくつかつなげていくことによって、できるものと思われる。

謝辞

本研究を進めるにあたって多大な御指導、御助言を頂きました本学電子工学科齊藤理一郎助教授に心より御礼を申し上げます。

また、本研究に数々の有益な御助言を頂いた木村忠正教授、湯郷成美助教授に深謝を申しあげます。

また、研究活動とともにし、多くの援助をいただいた谷口正幸氏、吉川将宇氏に深謝いたします。

そして、数々の御援助、御助言をしていただいた中平政男氏、はじめ木村・齋藤研究室の大学院生、卒研究生の方々に感謝します。

参考文献

- [1] Tunneling Conductance Connected Carbon Nanotubes. R.saito, and G.Dresselhaus, and M.S.Dresselhaus.(August 4,1995)
- [2] フラーレン及びカーボンナノチューブの数学と電子構造. 齊藤理一郎
- [3] C_{60} フラーレンの化学 「化学」編集部編 化学同人
- [4] カーボンナノチューブ 飯島澄男 固体物理 Vol.27 No.6 1992 441
- [5] MS-FORTRAN 入門. 黒瀬能津