

1995 年度 卒業論文

カーボンナノチューブの振動構造

9210104

谷口正幸

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らによって C_{60} が発見されフラーレン製成過程で偶然にカーボンナノチューブが発見されてから、まだわずか数年しか経っていないがフラーレンについて世界中で相当に研究されている。

フラーレンやカーボンナノチューブはそれ自体の構造に基づいた特異な電子状態や振動構造を持つ。

本研究ではカーボンナノチューブがある炭素原子の最近接原子の配置を考え、その炭素原子から延びる結合をバネと考え、変角やバネの伸び縮みを考慮した運動方程式を立て、fortranを用いて振動解析を行ないまずグラファイトについて行いグラファイトを丸めたものがカーボンナノチューブなのでその後カーボンナノチューブがどのような振動をするかという計算を行なった。

もくじ

1	序論	1
1.1	カーボンナノチューブの歴史的背景	2
1.2	カーボンナノチューブの持つ構造	2
1.3	カーボンナノチューブの先端の形と成長	5
1.4	計算を行なうにあたって	5
1.4.1	ラグランジアン	6
1.4.2	ラグランジュの運動方程式	6
1.4.3	振動系の運動方程式	6
2	計算方法	9
2.1	最近接原子の振動構造	9
2.1.1	バネの伸縮に関するポテンシャルエネルギー	9
2.1.2	変角に関するポテンシャルエネルギー	10
2.1.3	運動方程式と対角化	11
2.2	グラファイトの振動構造	12
2.2.1	グラファイトのユニットセル	12
2.2.2	グラファイトの振動構造	13
2.3	カーボンナノチューブの振動構造	16
3	結果と考察	18
A	付録	23

1 序論

フラーレンとは炭素クラスターの、黒鉛、ダイヤモンドに次ぐ第三の形態であり、多くの研究分野から注目を浴びており、世界中で盛んに研究が行なわれている。しかしフラーレンは発見されてからまだ日が浅く、 C_{60} と C_{70} 以外のフラーレンは微量しか合成できず、フラーレンの詳しい性質はまだあまり知られていない。

フラーレンのなかで円筒状に長く伸びたものをバッキーチューブ、またはカーボンナノチューブという。カーボンナノチューブはフラーレンの製造過程で偶然に発見された。フラーレンを伸ばしたものであるため両端が閉じているが、本物のチューブは電極上に成長するため、片方はどうなっているか分からない。観測されたチューブでは単層ではなく超フラーレンのような多層構造を持っている。

実際に観測された最も細いカーボンナノチューブは直径が約 22 のものである。これは先に述べた巨大フラーレンと比較すると C_{540} の直径に相当する。

カーボンナノチューブの大きな特徴は七員環を含むものが発見されたことである。五員環がフラーレンを球状に閉じさせるのに対して、七員環は逆にフラーレンを広げる性質を持つ。一定の直径で成長していたチューブは五員環によって細くなり始めるが、七員環によって広げられ再び一定の直径で延びる。これによって様々な形のカーボンナノチューブを作ることが可能である。もしフラーレンでも七員環を含むものが発見されたら、これまで以上の大騒ぎが起こるだろう。なぜなら五員環、六員環のみからなるフラーレンは、ボールかチューブにしかかなりえないが、七員環を含むことができればそのような制限はいっさいなくなるからである。七員環を含んだカーボンナノチューブではドーナツリング型のフラーレンを作ることにも可能である。このような分子が、自由自在に作れるようになれば、分子機械としての応用も可能であろう。フラーレン類はまさに夢の化合物と呼ぶにふさわしい可能性を秘めている。 [1]

1.1 カーボンナノチューブの歴史的背景

1985年、フラーレンは英国 Sussex 大学の H.W.Kroto、米国 Rice 大学の R.E.Smalley らの実験により発見された。彼らは、黒鉛のレーザー蒸発実験を行ない、炭素プラズマが冷却さ生ずる炭素クラスターのなかに C_{60} と C_{70} が多く存在することを発見した。このことはすでに 1970 年に豊橋技科大の大澤映二によって予測されていた。そしてフラーレンのユニークな点は特異な分子構造とその多様性にあり、その領域は化学の分野であった。ところが、その後フラーレンは固体物理の研究者を引き込み、研究状況は一変した。その一人の飯島澄男は TEM (透過型電子顕微鏡) による研究対称として、個々のフラーレン分子の直接観察が考えたが、フラーレン分子の成長機構と類時点のありそうな、球状黒鉛粒子の成長機構を調べる方向へ向かった。そして球状黒鉛を探して始めて分かったことが、アーク放電法で作られるススの中には黒鉛粒子は見つからないということであった。しかしながらこれらが放電用炭素電極の負極側の表面に堆積されていることをつき止めた。この電極上には球状黒鉛粒子の他に針状の黒鉛も成長していた。この針状結晶はナノメートルサイズの極めて細い管状の炭素であるらしいことが分かったこの針状黒鉛の一部にカーボンナノチューブは発見された。

1.2 カーボンナノチューブの持つ構造

カーボンナノチューブの持つ主な特徴として

- 入れ子構造
- らせん構造

がある。

【入れ子構造】

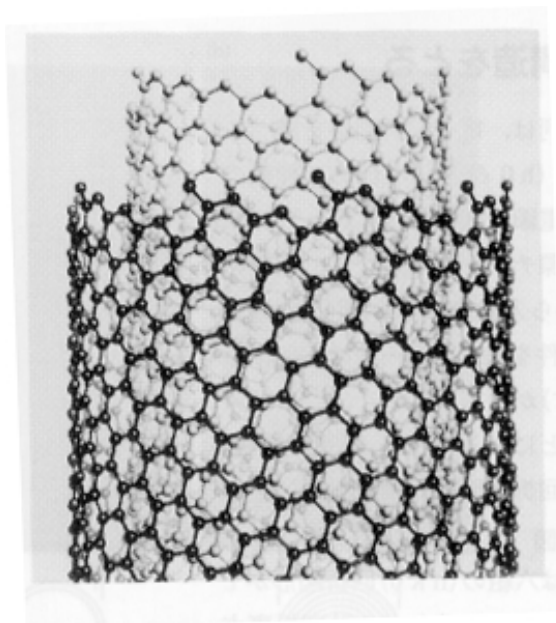


図 1.1: 二層の円筒からなるカーボンナノチューブのコンピュータグラフィック¹

カーボンナノチューブの持つ主な特徴の一つに上の写真(図 1.1)のような入れ子構造がある。入れ子構造というのは茶筒のような円筒を何層も入れたような形である。内側の円筒と外側の円筒は 0.34nm でバルク状黒鉛の c 面間隔に等しく円筒間の結合はファンデルワールス力であると考えられる。

【らせん構造】

上の写真(図 1.1)を見ると六員環のネットワークがらせん状に配置されているのが分かる。この構造をらせん構造と言い、全てのカーボンナノチューブが持つ。らせんの度合はカイラルベクトルというもので定義され、これによって全てのカーボンナノチューブのらせん度がわかる。カイラルベクトルは円筒面の赤道に当たり、この赤道が六員環のネットワークに対する傾きをカイラル角と言う。この二つによってカーボンナノチューブはどのようならせん構造を持っているかが分かる。

カイラルベクトルはカーボンナノチューブの展開図を作ることによってより理解できる。a と b、c と d をつなげることによってカーボンナノチューブができる。a と b の部分が五員環となって c と d の部分が七員環となる。つなげた時に a と b は

¹/home2/students/taniguti/tex/pict/tube.ps

同じ点になるので a から b に線を引くとこれが 五員環より左側のチューブのカイラルベクトル C_{h5} となって c と d を結ぶと七員環より右側のカイラルベクトル C_{h7} となる。 C_{h7} の左にある θ が七員環より右側の円筒のカイラル角であり五員環より左側のカイラル角は 0 となる。この C_{h5} と C_{h7} によって全てのチューブがどのようにつながっても定義することができる。互いのチューブを結び付けている部分が abcd で囲まれる部分で a と d を結ぶベクトルを joint ベクトル (\vec{j}) という。この展開図を組み立てた時に \vec{j} と重なるベクトルが bc 間のベクトルでありこのベクトルは \vec{j} が常に 60° 回転した位置 j_{60} にある。

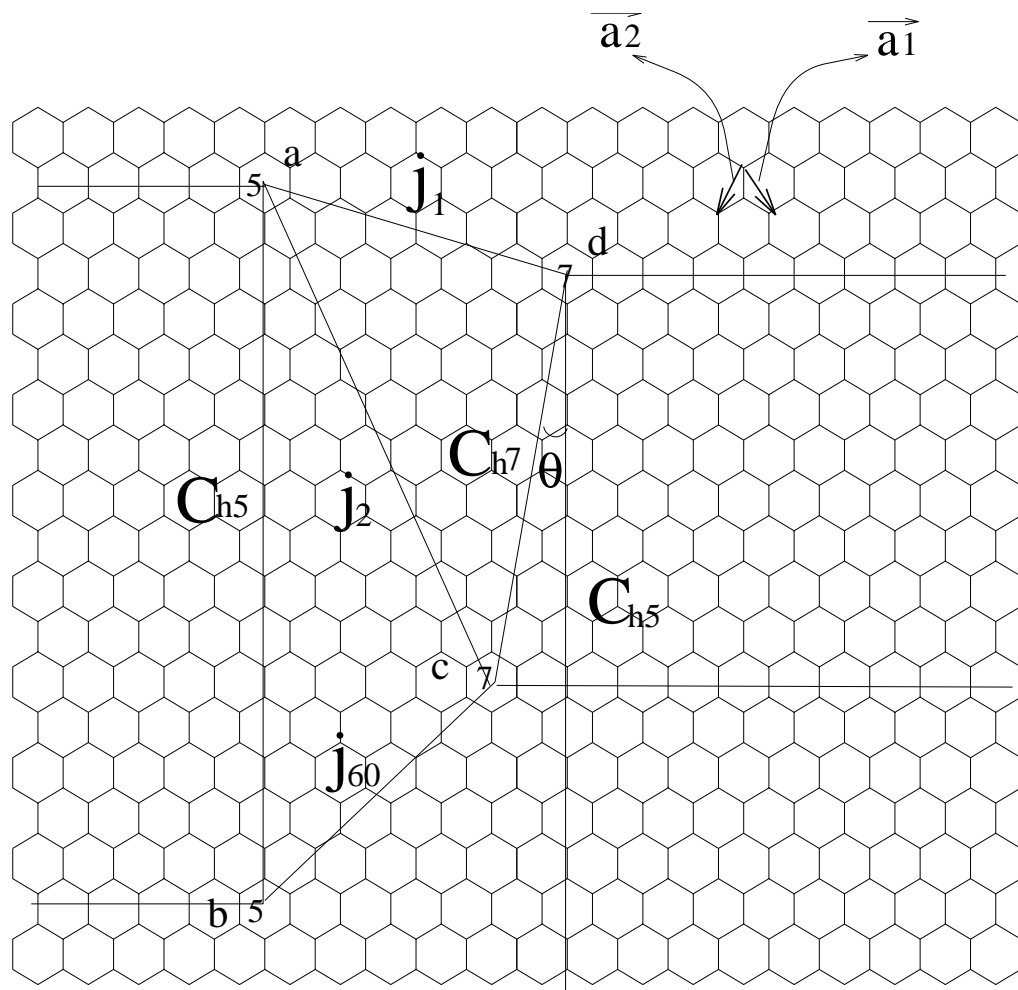


図 1.2: カーボンナノチューブの展開図²

カイラルベクトルを $C_h = m\vec{a}_1 + n\vec{a}_2$ として \vec{a}_1 、 \vec{a}_2 の長さを a_{c-c} とし、カイラルベクトルの長さ d を表すと

²/home2/students/taniguti/tex/pict/fig5.eps

$$d = \frac{\sqrt{3}a_{c-c}(m^2 + mn + n^2)^{1/2}}{\pi} \quad (1.1)$$

カイラル角は

$$\theta = \tan^{-1} \frac{\sqrt{3}n}{2m + n} \quad (1.2)$$

\vec{a}_1 、 \vec{a}_2 の長さ a_{c-c} は炭素原子間距離であり、1.42 Å である。

$m=n$ の時このようなカイラルベクトルを持つカーボンナノチューブを armchair 型と言い、 $n=0$ の時のカーボンナノチューブを zigzag 型という。カーボンナノチューブは armchair 型、zigzag 型、それ以外というように、三つの場合に分けることができる。それ以外の場合は存在しない。

1.3 カーボンナノチューブの先端の形と成長

カーボンナノチューブの先端の形は開いているものと多面体で閉じているもの、円錐形に閉じるものがある。閉じているカーボンナノチューブには必ず五員環が存在する。五員環の位置によって閉じる形も変わる。先端が開いている時は、先端が六員環のみが存在する。先端が閉じている時に成長は炭素結合を切り離し新たに炭素原子を供給しなくてはならない。先端が開いている時、円筒の円周上に完全に結合されていない炭素原子とらせん構造によるキंकができるために炭素原子を捕獲しやすく結合にあまった手がどんどん炭素原子を捕獲して行く。よってカーボンナノチューブは先端が開いている時に成長する。[2] しかしながら最近では先端が炭素原子を捕獲するのではなくカーボンナノチューブの根元で炭素原子を捕獲するために先端が閉じていても成長するといわれている。

1.4 計算を行なうにあたって

計算をするに当たって必要な式が

- ラグランジアン
- ラグランジュの運動方程式
- 運動方程式

この三つの式が柱となっている。簡単にラグランジアンとオイラーラグランジュについて簡単に述べておく。[3]

1.4.1 ラグランジアン

$$L = K - U \quad (1.3)$$

L : ラグランジアン、 K : 運動エネルギー、 U : ポテンシャルエネルギー

3.3 式で表される式をラグランジアンといい(運動エネルギー) - (ポテンシャルエネルギー) で表される。細かい証明は省略する。

1.4.2 ラグランジュの運動方程式

3.3 式のラグランジアンを用いて表すと

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_j} \right) - \frac{\partial L}{\partial q_j} = 0 \quad (1.4)$$

この式を見ても分かる様に実際にこの式は運動方程式となっている。第二項を右辺に移項すると正しく運動方程式となる。この式の証明も控えさせていただく。

1.4.3 振動系の運動方程式

本題のカーボンナノチューブの振動に入る前に、数多くの質点が互いに力を及ぼしあって振動している系を考える。質点系の各座標を x_i とし、自由度を n とする。ラグランジアンは 3.3 式より

$$L = K - U \quad (1.5)$$

である。この内運動エネルギー K は次の様に速度の二次形式で書けるものとする、

$$K = \sum_{i,j=1}^n a_{ij} \dot{x}_i \dot{x}_j \quad (1.6)$$

係数 a_{ij} は $a_{ij} = a_{ji}$ であり、一般に x_i の関数であって良い。運動はポテンシャルエネルギーの極小点 $(x_1^0, x_2^0, \dots, x_n^0)$ の近傍で起こるものとし極小点の回りで U を

テイラー展開すると、

$$U = U_0 + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial U}{\partial x_i}\right)_0 (x_i - x_i^0) \quad (1.7)$$

$$+ \frac{1}{2!} \sum_{i,j=1}^n \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x_i \partial x_j}\right) (x_i - x_i^0)(x_j - x_j^0) \quad (1.8)$$

$$+ \text{三次以上の項} \quad (1.9)$$

となる。偏微分係数につけた添字 0 は極小点での値をとることを意味する。極小点の定義より

$$\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial U}{\partial x_i}\right)_0 = 0 \quad (1.10)$$

が成り立つので

$$\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x_i \partial x_j}\right) (x_i - x_i^0)(x_j - x_j^0) > 0 \quad (1.11)$$

か成り立たなくてはならない。この内等号が成り立つのは $x_i = x_i^0 (i = 1, 2, \dots, n)$ の場合だけである。運動は三次以上の項は無視して良いくらいに、極小点の近くに限られているとすると U_0 は定数なので、エネルギーの原点を U_0 に移せば、除いても構わない。また極小点の座標を原点に選べば、全ての x_i^0 において良いはずである。ここで

$$K_{ij} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x_i \partial x_j}\right)_0 = K_{ji} \quad (1.12)$$

とすると、ポテンシャルエネルギーは

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n K_{ij} x_i x_j \quad (1.13)$$

とできる。

次に運動エネルギーの方も、座標の関数である。 a_{ij} は、この近似では極小点での値 $(a_{ij})_0 = m_{ij}$ ととれば十分であるから

$$K = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n m_{ij} \dot{x}_i \dot{x}_j \quad (1.14)$$

運動エネルギーは負になることはないので、 K は \dot{x}_i の正定値対称 2 次形式である。

よってラグランジアンは

$$L = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n (m_{ij} \dot{x}_i \dot{x}_j - K_{ij} x_i x_j) \quad (1.15)$$

この L を用いると運動方程式は次の様にして作ることができる。

$$\frac{\partial L}{\partial \dot{x}_k} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n m_{kj} \dot{x}_j + \sum_{i=1}^n m_{ik} \dot{x}_i \quad (1.16)$$

$$= \sum_{j=1}^n m_{kj} \dot{x}_j \quad (1.17)$$

$$\frac{\partial L}{\partial x_k} = -\frac{1}{2} \sum_{j=1}^n K_{kj} x_j - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n K_{ik} x_i \quad (1.18)$$

$$= -\sum_{j=1}^n K_{kj} x_j \quad (1.19)$$

だから、以下 k を i と書いて

$$\sum_{j=1}^n (m_{ij} \ddot{x}_j + K_{ij} x_j) \quad (1.20)$$

この式がまさに振動系の運動方程式であってこの n 元連立微分方程式をとくことが問題となる。

2 計算方法

本章では、カーボンナノチューブの振動構造についてどのような計算方法に基づいて計算し、どのような式が成り立つかを考える。ここでカーボンナノチューブの振動構造を考える前に最近接原子の成り立ちからこれらの原子からの振動構造を考える。

2.1 最近接原子の振動構造

グラファイトシートを見てみるとある炭素原子から最も近い位置に炭素原子が3つあることがわかる。この炭素原子がそれぞれバネでつながれていると考えて計算を行う。計算方法としてバネの伸縮に関するポテンシャルエネルギーと角度変化に関するポテンシャルエネルギーを考えてこれらをあわせて偏微分を行う。この結果が運動方程式となりこれから1次の項を抜き出す。これらの計算を Maple を用いて行う。この Maple に関する説明は最後の付録に述べる。

2.1.1 バネの伸縮に関するポテンシャルエネルギー

バネの伸縮に関するポテンシャルエネルギーを求める上で計算方法として平衡位置の座標を指定し、そこからの伸びを与え計算を行う。

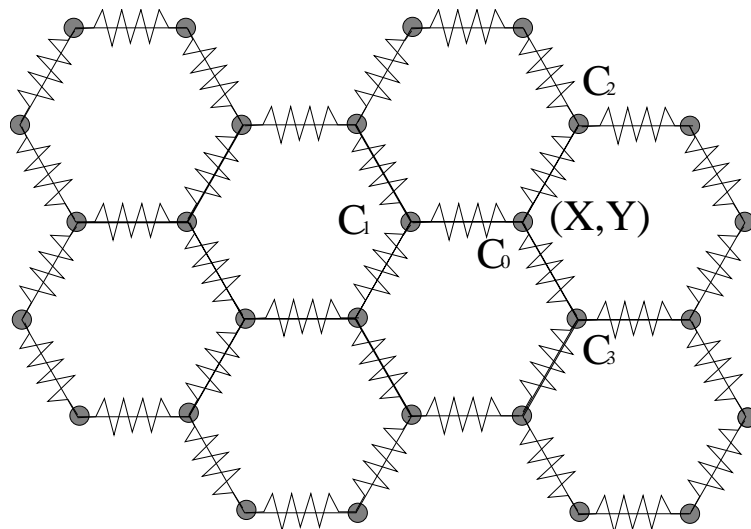


図 2.3: 結合をバネとしたグラファイトシート³

³/home2/students/taniguti/tex/pict/rinkou.eps

中心に置かれた原子の座標を (x_0, y_0) と置き最近接原子の一つ C_1 を (X, Y) と置くその時にそれ以外の最近接原子 C_2, C_3 は 120° 、 -120° 回転させたものなので回転行列を用いて

$$C_0 = (x_0, y_0) \quad (2.21)$$

$$C_1 = (X + x_0, Y + y_0) \quad (2.22)$$

$$C_2 = \left(-\frac{1}{2}X - \frac{\sqrt{3}}{2}Y + x_0, \frac{\sqrt{3}}{2}X - \frac{1}{2}Y + y_0\right) \quad (2.23)$$

$$C_3 = \left(-\frac{1}{2}X + \frac{\sqrt{3}}{2}Y + x_0, -\frac{\sqrt{3}}{2}X + \frac{1}{2}Y + y_0\right) \quad (2.24)$$

となる。

ここで各炭素原子がそれぞれ振動をして $(x_1, y_1), (x_2, y_2), (x_3, y_3)$ だけの変位があったとすると平衡位置からどれだけの距離が伸びたかがわかる。よってその伸びは C_0C_1 間の変位を d_{01} 、 C_0C_2 間の変位を d_{02} 、 C_0C_3 間の変位を d_{03} とすると

$$d_{01} = \sqrt{((X + x_1)^2 + (Y + y_1)^2)} - \sqrt{(X^2 + Y^2)} \quad (2.25)$$

$$d_{02} = \sqrt{\left(-\frac{1}{2}X - \frac{\sqrt{3}}{2}Y + x_2\right)^2 + \left(\frac{\sqrt{3}}{2}X - \frac{1}{2}Y + y_2\right)^2} - \sqrt{\left(-\frac{1}{2}X - \frac{\sqrt{3}}{2}Y\right)^2 + \left(\frac{\sqrt{3}}{2}X - \frac{1}{2}Y\right)^2} \quad (2.26)$$

$$d_{03} = \sqrt{\left(-\frac{1}{2}X + \frac{\sqrt{3}}{2}Y + x_3\right)^2 + \left(-\frac{\sqrt{3}}{2}X - \frac{1}{2}Y + y_3\right)^2} - \sqrt{\left(-\frac{1}{2}X + \frac{\sqrt{3}}{2}Y\right)^2 + \left(-\frac{\sqrt{3}}{2}X - \frac{1}{2}Y\right)^2} \quad (2.27)$$

以上の変位より C_0 に対するバネの伸縮に対するポテンシャルエネルギーは

$$U_{spring} = \frac{1}{2}kd_{01}^2 + \frac{1}{2}kd_{02}^2 + \frac{1}{2}kd_{03}^2 \quad (2.28)$$

となる。

2.1.2 変角に関するポテンシャルエネルギー

先の図を見てみると $C_0\vec{C}_1$ と $C_0\vec{C}_2$ が作る角度が 120° から θ に変化していることが分かる。平衡状態で 120° なので変角に対するポテンシャルエネルギーが最小と

なる所はこの 120° の所である。このことからポテンシャルエネルギーは

$$U_{angle} = \frac{1}{2}k_h(\cos \theta + 120^\circ)^2 \quad (2.29)$$

となる。この式から見ても $\cos \theta$ を求めれば変角に関するポテンシャルエネルギーが求めることが出来る。 C_0 から C_1 に向かうベクトルを \vec{r}_1 、 C_2 に向かうベクトルを \vec{r}_2 、 C_3 に向かうベクトルを \vec{r}_3 とすると

$$\cos \theta_1 = \frac{(X + x_1)(-\frac{1}{2}X - \frac{\sqrt{3}}{2}Y + x_2) + (Y + y_1)(\frac{\sqrt{3}}{2}X - \frac{1}{2}Y + y_2)}{\sqrt{(X + x_1)^2 + (Y + y_1)^2}\sqrt{(-\frac{1}{2}X - \frac{\sqrt{3}}{2}Y + x_2)^2 + (\frac{\sqrt{3}}{2}X - \frac{1}{2}Y + y_2)^2}} \quad (2.30)$$

$$\cos \theta_2 = \frac{(X + x_1)(-\frac{1}{2}X + \frac{\sqrt{3}}{2}Y + x_2) + (Y + y_1)(-\frac{\sqrt{3}}{2}X - \frac{1}{2}Y + y_2)}{\sqrt{(X + x_1)^2 + (Y + y_1)^2}\sqrt{(-\frac{1}{2}X + \frac{\sqrt{3}}{2}Y + x_2)^2 + (-\frac{\sqrt{3}}{2}X - \frac{1}{2}Y + y_2)^2}} \quad (2.31)$$

$$\cos \theta_3 = \frac{(-\frac{1}{2}X - \frac{\sqrt{3}}{2}Y + x_2)(-\frac{1}{2}X + \frac{\sqrt{3}}{2}Y + x_2) + (\frac{\sqrt{3}}{2}X - \frac{1}{2}Y + y_2)(-\frac{\sqrt{3}}{2}X - \frac{1}{2}Y + y_2)}{\sqrt{(-\frac{1}{2}X - \frac{\sqrt{3}}{2}Y + x_2)^2 + (\frac{\sqrt{3}}{2}X - \frac{1}{2}Y + y_2)^2}\sqrt{(-\frac{1}{2}X + \frac{\sqrt{3}}{2}Y + x_2)^2 + (-\frac{\sqrt{3}}{2}X - \frac{1}{2}Y + y_2)^2}} \quad (2.32)$$

それぞれの $\cos \theta$ を代入して

$$U_{angle} = \frac{1}{2}k_h(\cos \theta_1 + 120^\circ)^2 \quad (2.33)$$

$$+ \frac{1}{2}k_h(\cos \theta_2 + 120^\circ)^2 \quad (2.34)$$

$$+ \frac{1}{2}k_h(\cos \theta_3 + 120^\circ)^2 \quad (2.35)$$

上式が変角に対するポテンシャルエネルギーである。

2.1.3 運動方程式と対角化

前節でバネの伸縮に対するポテンシャルエネルギーと変角に対するポテンシャルエネルギーがそれぞれももまった。これから運動方程式はポテンシャルエネルギーをそれぞれの変数で偏微分することによって得られる。この運動方程式を 0 近傍で運動方程式をテイラー展開し 2 次までで近似すると 1 次の係数が抜け出せる。これを deigrs という fortran のプログラムに代入することによって対角化が行われ固有値、固有ベクトルを求めることができる。

テイラー展開して 1 次の項の係数を抜き出す作業を Maple という数式計算のソフト

を用いて行う。Maple で行った一連の作業を最終項の付録に記す。

ここでの計算は x_1 に関してのみ記したがもちろん $x_0, y_0, y_1, x_2, y_2, x_3, y_3$ に付いても同じ作業を行う。それによって行列ができる。

ここで求めた行列に対して対角化を行うと 3 つの固有値が 0 となっていた。

2.2 グラファイトの振動構造

カーボンナノチューブはグラファイトシートを丸めたものと考えられるので次に前章を踏まえてグラファイトの振動構造について考えて見る。

2.2.1 グラファイトのユニットセル

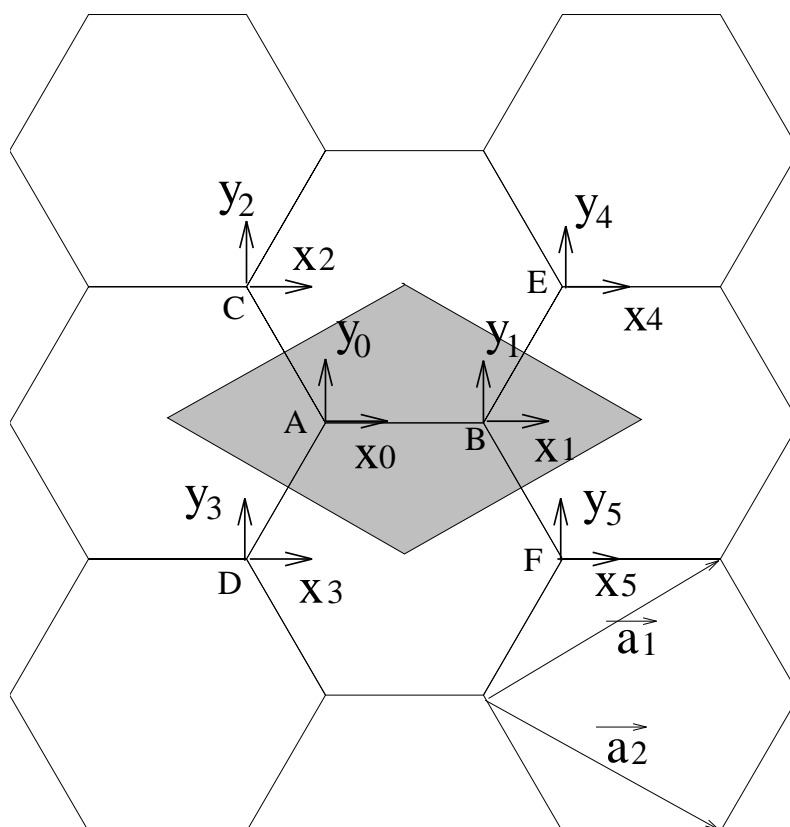


図 2.4: グラファイトのユニットセル ⁴

⁴/home2/students/taniguti/tex/pict/grap-unit-cell.eps

上図を見ると六員環とそれを囲むように菱形 (点線部) が見える．この菱形がグラファイトのユニットセルである．このユニットセルが単位となってグラファイトを構成する．ユニットセルとは基本並進ベクトルによって囲まれた部分でこの基本並進ベクトルの大きさだけ進むとまたユニットセルにぶつかる．すなわちブロッホの定理を満たす．等価な点が存在する．

2.2.2 グラファイトの振動構造

前章で述べたようにグラファイトの振動構造を考えて行く際、ユニットセルでの振動構造を考えてゆくが、ここでどのように考えたかを述べる．

グラファイトのユニットセルは先に述べたように菱形をしている．[4] このユニットセル中には炭素原子は2つありこの2つの炭素原子に着目してみる．ユニットセルの基本並進ベクトルを \vec{R} とすると炭素原子を \vec{R} だけ動かすと等価な炭素原子がある．これによってグラファイトが周期性を持つことがわかり、先に述べたように固有値を持つことはすでにわかっているのでブロッホの定理を満たすことがわかる．等価な点同志に対する伸縮を考えると、先の図のように振動の方向を定義すると、A-B間のポテンシャルエネルギーは

$$U_{AB} = \frac{1}{2}K(\sqrt{(x_1 + a_{c-c} - x_0)^2 + (y_0 - y_1)^2} - a_{c-c})^2 \quad (2.36)$$

同様に A-C 間、A-D、B-E 間、B-F 間についても同じ用にポテンシャルエネルギーを求めると

$$U_{AC} = \frac{1}{2}K(\sqrt{(\frac{1}{2}a_{c-c} + x_0 - x_2)^2 + (\frac{\sqrt{3}}{2}a_{c-c} + y_2 - y_0)^2} - a_{c-c})^2 \quad (2.37)$$

$$U_{AD} = \frac{1}{2}K(\sqrt{(\frac{1}{2}a_{c-c} + x_0 - x_3)^2 + (\frac{\sqrt{3}}{2}a_{c-c} + y_0 - y_3)^2} - a_{c-c})^2 \quad (2.38)$$

$$U_{BE} = \frac{1}{2}K(\sqrt{(\frac{1}{2}a_{c-c} + x_4 - x_1)^2 + (\frac{\sqrt{3}}{2}a_{c-c} + y_4 - y_1)^2} - a_{c-c})^2 \quad (2.39)$$

$$U_{BF} = \frac{1}{2}K(\sqrt{(\frac{1}{2}a_{c-c} + x_5 - x_1)^2 + (\frac{\sqrt{3}}{2}a_{c-c} + y_1 - y_5)^2} - a_{c-c})^2 \quad (2.40)$$

A-B 間以外はユニットセルから飛び出しているため、このユニットセル内のポテンシャルエネルギーは $1/2$ になると考えて、このユニットセル全体のポテンシャルエ

エネルギーは

$$U = U_{AB} + \frac{1}{2}(U_{AC} + U_{AD} + U_{BE} + U_{BF}) \quad (2.41)$$

となる。

この U 式を各変数で偏微分することによって、その変数に対する運動方程式が求まる。そして、線形近似をするために、テイラー展開をし、線形近似した運動方程式がそれぞれ求まる。その線形近似した運動方程式を次に示す。

$$\begin{aligned} m\ddot{x}_0 &= \frac{5}{4}hx_0 - hx_1 - \frac{1}{8}hx_2 - \frac{1}{8}hx_3 + 0x_4 + 0x_5 \\ &\quad + 0y_0 + 0y_1 + \frac{\sqrt{3}}{8}hy_2 - \frac{\sqrt{3}}{8}hy_3 + 0y_4 + 0y_5 \\ m\ddot{x}_1 &= -hx_0 + \frac{5}{4}hx_1 + 0x_2 + 0x_3 - \frac{1}{8}hx_4 - \frac{1}{8}hx_5 \\ &\quad + 0y_0 + 0y_1 + 0y_2 + 0y_3 - \frac{\sqrt{3}}{8}hy_4 + \frac{\sqrt{3}}{8}hy_5 \\ m\ddot{y}_0 &= 0x_0 + 0x_1 + \frac{\sqrt{3}}{8}hx_2 - \frac{\sqrt{3}}{8}hx_3 + 0x_4 + 0x_5 \\ &\quad + \frac{3}{4}hy_0 + 0y_1 - \frac{3}{8}hy_2 - \frac{3}{8}hy_3 + 0y_4 + 0y_5 \\ m\ddot{y}_1 &= 0x_0 + 0x_1 + 0x_2 + 0x_3 - \frac{3}{8}hx_4 + \frac{3}{8}hx_5 \\ &\quad + 0y_0 + \frac{3}{4}hy_1 + 0y_2 + 0y_3 - \frac{3}{8}hy_4 - \frac{3}{8}hy_5 \end{aligned} \quad (2.42)$$

ここで C、D、E、F の炭素原子はそれぞれ A、B の炭素原子と等価な原子、すなわちブロッホの定理を満たす並進移動させた点であると考えられるので、それぞれ x, y 方向の振動変位は

$$x_2 = x_1 \exp(-i\vec{k}\vec{R}_1)$$

$$x_3 = x_1 \exp(i\vec{k}\vec{R}_2)$$

$$x_4 = x_0 \exp(-i\vec{k}\vec{R}_2)$$

$$x_5 = x_0 \exp(i\vec{k}\vec{R}_1)$$

$$y_2 = y_1 \exp(-i\vec{k}\vec{R}_1)$$

$$y_3 = y_1 \exp(i\vec{k}\vec{R}_2)$$

$$\begin{aligned}
 y_4 &= y_0 \exp(-i\vec{k}\vec{R}_2) \\
 y_5 &= y_0 \exp(i\vec{k}\vec{R}_1)
 \end{aligned}
 \tag{2.43}$$

この変位を全て (2.43) 式から (2.42) 式に代入すると 4×4 行列が求まり \vec{k} (波数ベクトル) を変数として波数空間での範囲を考え、すなわちブリルアンゾーンの範囲を考えてフォノン分散関係を求める。ブリルアンゾーンは下の図 2.5 の様になる。

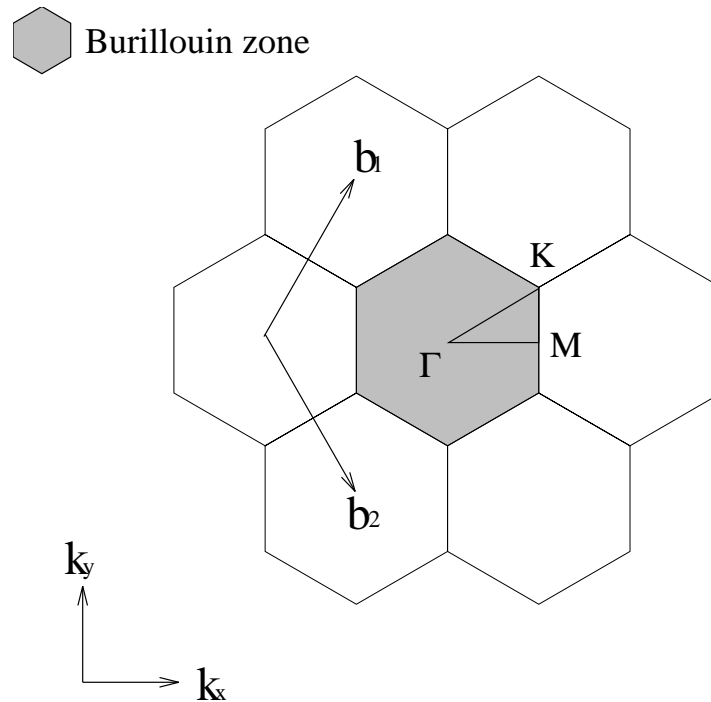


図 2.5: グラファイトのブリルアンゾーン⁵

K, Γ, M は対称性が最も高くなる様な点であり、この K, Γ, M に沿ってそれぞれの波数に対する固有値を求める。ここで、 b_1, b_2 ベクトルは逆格子ベクトルであり、このベクトルは

$$\vec{b}_1 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{a} \right)
 \tag{2.44}$$

$$\vec{b}_2 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, -\frac{2\pi}{a} \right)
 \tag{2.45}$$

と基本格子ベクトル \vec{a}_1, \vec{a}_2 から求めることができる。この逆格子ベクトルから考えて、ブリルアンゾーン内の $K, \Gamma, \Gamma, M, M, K$ の範囲は

⁵/home2/students/taniguti/tex/pict/burillouin-zone.eps

K, Γ 間

$$k_1 \text{ 方向 } 0 < k_1 < \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}$$

$$k_2 \text{ 方向 } 0 < k_2 < \frac{2\pi}{3a}$$

Γ, M 間

$$k_1 \text{ 方向 } 0 < k_1 < \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}$$

$$k_2 \text{ 方向 } 0$$

M, K 間

$$k_1 \text{ 方向 } \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}$$

$$k_2 \text{ 方向 } 0 < k_2 < \frac{2\pi}{3a}$$

というような範囲になる。この範囲を踏まえて、プログラムを作成し固有値を求める。

2.3 カーボンナノチューブの振動構造

この章では、グラファイトの振動構造を踏まえてカーボンナノチューブの振動構造について述べる。

カーボンナノチューブの振動構造は、グラファイトの振動構造と同様にポテンシャルエネルギーを求めてから振動モードを計算する。グラファイトの場合ユニットセル内のポテンシャルエネルギーを求めたが、カーボンナノチューブの場合ユニットセルがチューブ全体となっているのでユニットセル全体のポテンシャルエネルギーを求めることは困難である。しかしながら最近接の原子どうしのポテンシャルエネルギーを求めることによってカーボンナノチューブの振動構造を求めることができる。そしてグラファイトの振動構造同様に波数空間について考える。ここでカーボンナノチューブは3次元で定義するものであるが、カーボンナノチューブは並進対称性がカーボンナノチューブの軸方向にあるので1次元チューブとして考えることができる。すなわち1次元ブリルアンゾーンとして考えることができる。実空間でのカーボンナノチューブの図と波数空間でのブリルアンゾーンの図を次ぎに示す。

Active

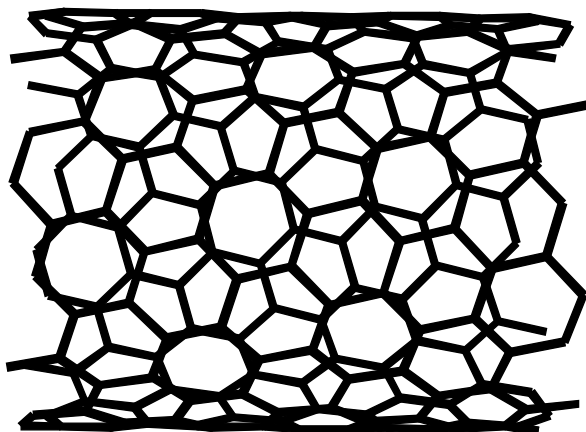


図 2.6: 実空間でのカーボンナノチューブ⁶

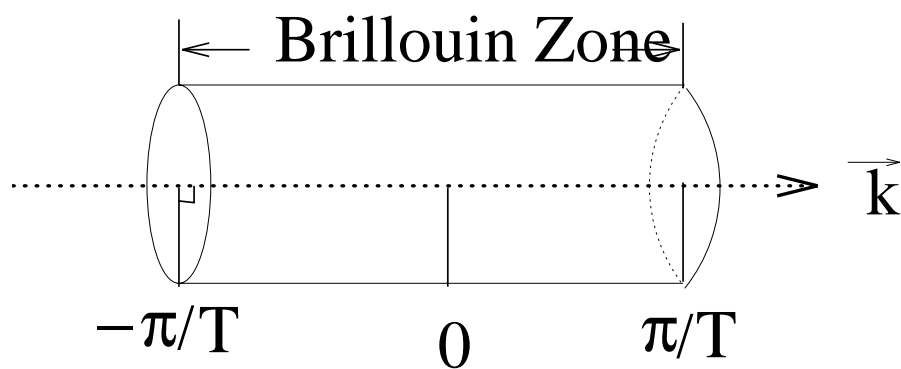


図 2.7: カーボンナノチューブのブリルアンゾーン⁷

⁶/home2/students/taniguti/tex/pict/grap-mode.eps

⁷/home2/students/taniguti/tex/pict/grap-mode.eps

3 結果と考察

最近接原子同士の振動では固有値が 8 つの内の 3 つが 0 となっていた。これは中心の原子が回転と並進運動をした時にはその原子自身は振動をしていないために並進運動の 2 方向と回転の 1 つのモードが 0 となっているためである。

グラフィットの振動構造では、ポテンシャルエネルギーを計算して線形近似をすることによって次の行列を求めることができた。

$$\begin{pmatrix} \frac{5}{4}h & -h(1 + \frac{1}{8}e^{-i\vec{k}\vec{a}_2} + \frac{1}{8}e^{-i\vec{k}\vec{a}_1}) & 0 & h(\frac{\sqrt{3}}{8}e^{-i\vec{k}\vec{a}_2} - \frac{\sqrt{3}}{8}e^{-i\vec{k}\vec{a}_1}) \\ -h(1 + \frac{1}{8}e^{i\vec{k}\vec{a}_2} + \frac{1}{8}e^{i\vec{k}\vec{a}_1}) & \frac{5}{4}h & h(\frac{\sqrt{3}}{8}e^{i\vec{k}\vec{a}_2} - \frac{\sqrt{3}}{8}e^{i\vec{k}\vec{a}_1}) & 0 \\ 0 & h(\frac{\sqrt{3}}{8}e^{-i\vec{k}\vec{a}_2} - \frac{\sqrt{3}}{8}e^{-i\vec{k}\vec{a}_1}) & \frac{3}{4}h & -h(\frac{3}{8}e^{-i\vec{k}\vec{a}_2} + \frac{3}{8}e^{-i\vec{k}\vec{a}_1}) \\ h(\frac{\sqrt{3}}{8}e^{i\vec{k}\vec{a}_2} - \frac{\sqrt{3}}{8}e^{i\vec{k}\vec{a}_1}) & 0 & -h(\frac{3}{8}e^{i\vec{k}\vec{a}_2} + \frac{3}{8}e^{i\vec{k}\vec{a}_1}) & \frac{3}{4}h \end{pmatrix}$$

線形近似して求めた行列

この行列を FORTRAN を使ってプログラムを作り対角化をして求めた、グラフィットの振動モードが次ページのフォノン分散関係となった。

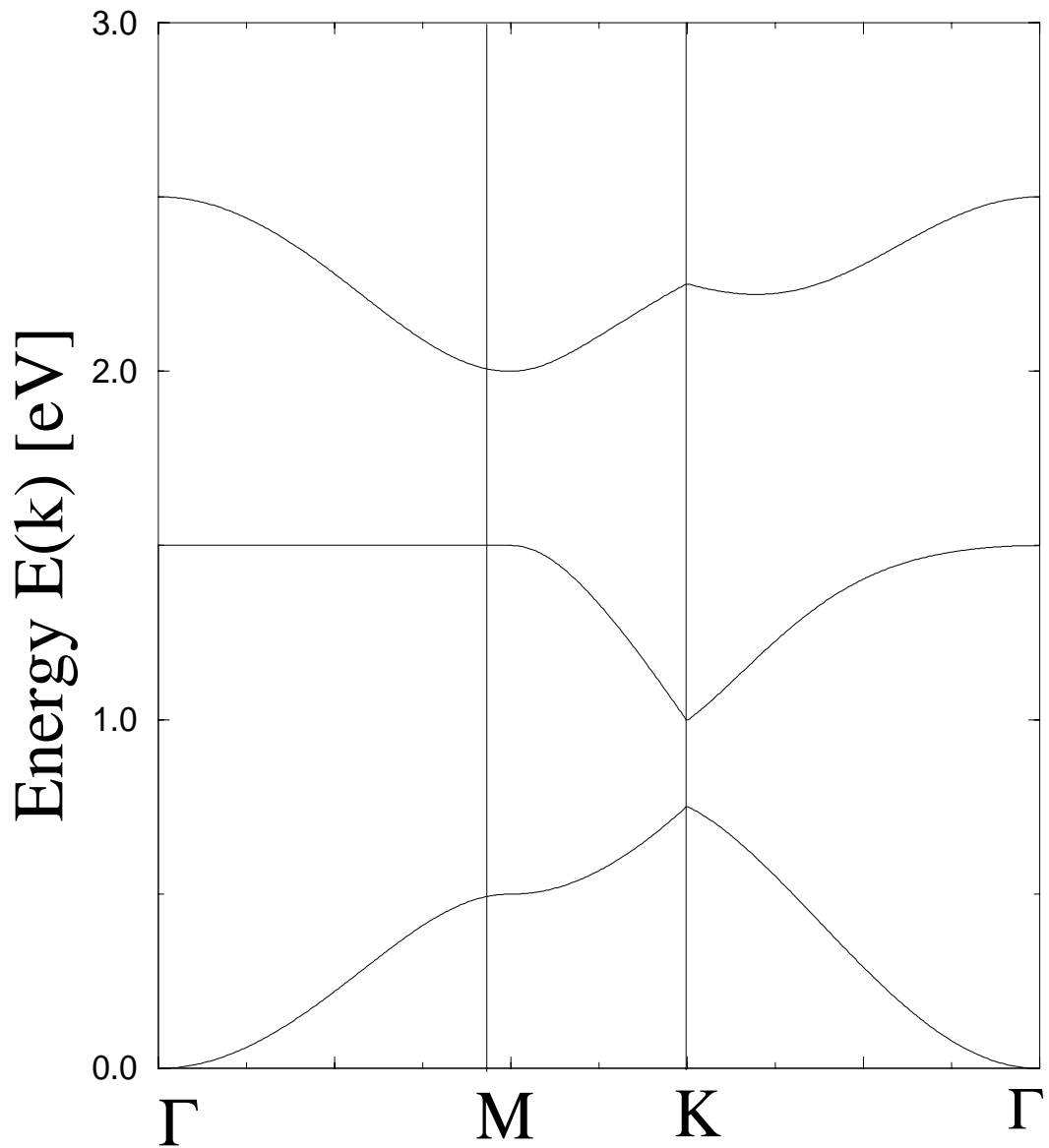


図 3.8: グラファイトの振動モード。⁸

これを見てみると、振動モードが 4 本できていた。しかしながら、どの波数をとってみてもエネルギーが 0 となっているモードができていた。このモードについて固

⁸/home2/students/taniguti/tex/pict/grap-mode.eps

有ベクトルを調べてみた結果、

Γ 点の固有ベクトル $(-0.386, 0, 0.893, 0)$

M 点の固有ベクトル $(0.707, 0, -0.707, 0)$

K 点の固有ベクトル $(-0.386, 0, 0.893, 0)$

と、このようになっていた。このモードに対する固有ベクトルをしてみると、 (x_0, x_1, y_0, y_1) に対応しているので、どの点で見ても x_1, y_1 に対する点の値が 0 となっているのが分かる。よって B 点すなわちユニットセル中の右側の点は振動していないことが分かる。

謝辞

本研究及び論文作成に当たり、終始御懇切なる御指導、御鞭撻を賜りました指導教官である斎藤理一郎助教授に衷心より御礼の言葉を申し上げます。

また、本研究を進めるにあたり、熱心な御指導をいただくとともに種々の御高配を賜りました木村忠正教授、湯郷成美助教授に深謝の意を表します。

また、研究活動とともにし、多くの援助をいただいた竹谷隆夫氏、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・斎藤研究室の大学院生、卒研生の方々に感謝します。

参考文献

- [1] C_{60} フラーレンの化学 「化学」編集部編 化学同人
- [2] カーボンナノチューブ 飯島澄男 固体物理 Vol.27 No.6 1992 441
- [3] 解析力学 田辺行人、品田正樹 裳華房 1991
- [4] 量子物理学 齋藤理一郎 培風館

A 付録

Maple を用いた計算結果の一部

バネの伸縮からもとめたポテンシャルエネルギーから運動方程式の 1 次の係数を求める。

```
read(banex1);
```

$$J := \frac{1}{2}h \left(\sqrt{a^2 + b^2} - \sqrt{a^2 + 2ax + x^2 + b^2 + 2by + y^2} \right)^2 + \frac{1}{2}h \left(\left(\left(-\frac{3}{2}s - \frac{1}{2}a - \frac{1}{2}\sqrt{3}(t+b) + c \right)^2 + \left(\frac{1}{2}\sqrt{3}(s+a) - \frac{3}{2}t - \frac{1}{2}b + d \right)^2 \right)^{1/2} - \sqrt{\left(-\frac{3}{2}s - \frac{1}{2}a - \frac{1}{2}\sqrt{3}(t+b) \right)^2 + \left(\frac{1}{2}\sqrt{3}(s+a) - \frac{3}{2}t - \frac{1}{2}b \right)^2} \right)^2 + \frac{1}{2}h \left(\left(\left(-\frac{3}{2}s - \frac{1}{2}a + \frac{1}{2}\sqrt{3}(t+b) + e \right)^2 + \left(-\frac{1}{2}\sqrt{3}(s+a) - \frac{3}{2}t - \frac{1}{2}b + f \right)^2 \right)^{1/2} - \left(\left(-\frac{3}{2}s - \frac{1}{2}a + \frac{1}{2}\sqrt{3}(b+y) \right)^2 + \left(-\frac{1}{2}\sqrt{3}(s+a) - \frac{3}{2}t - \frac{1}{2}b \right)^2 \right)^{1/2} \right)^2$$

$$g := -\frac{1}{2}h \left(\sqrt{a^2 + b^2} - \sqrt{a^2 + 2ax + x^2 + b^2 + 2by + y^2} \right) (2a + 2x) / \sqrt{a^2 + 2ax + x^2 + b^2 + 2by + y^2}$$

$$v := -\frac{h \left(\sqrt{a^2 + b^2} - \sqrt{\%1} \right) a}{\sqrt{\%1}} + \left(-\frac{h \left(\sqrt{a^2 + b^2} - \sqrt{\%1} \right)}{\sqrt{\%1}} - \left(-\frac{h \left(\sqrt{a^2 + b^2} - \sqrt{\%1} \right) a}{\%1^{3/2}} - \frac{ha}{\%1} \right) a \right) x + O(x^2)$$

$\%1 := a^2 + y^2 + b^2 + 2by$

$$s := 0$$

$$t := 0$$

$$y := 0$$

$$c := 0$$

$$d := 0$$

$$e := 0$$

$$f := 0$$

$$z1 := \frac{h a^2}{a^2 + b^2} x + O(x^2)$$

$$w := \frac{h a^2}{a^2 + b^2}$$

$$la := \frac{h a^2}{a^2 + b^2}$$

変角から求めたポテンシャルエネルギーから運動方程式の 1 次項の係数を求める
す。

read(anglex1x1);

$$U := \frac{1}{2} k \left(\left(l + \frac{1}{2} \right)^2 + \left(p + \frac{1}{2} \right)^2 + \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \right)$$

$$l := \left((a+x-s) \left(-\frac{3}{2}n - \frac{1}{2}a - \frac{1}{2}\sqrt{3}(m+b) + c - s \right) + (b+y-t) \left(\frac{1}{2}\sqrt{3}(n+a) - \frac{3}{2}m - \frac{1}{2}b + d - t \right) \right) / \left((a^2 + 2ax - 2as + x^2 - 2xs + s^2 + b^2 + 2by - 2bt + y^2 - 2yt + t^2)^{1/2} \left(\left(-\frac{3}{2}n - \frac{1}{2}a - \frac{1}{2}\sqrt{3}(m+b) + c - s \right)^2 + \left(\frac{1}{2}\sqrt{3}(n+a) - \frac{3}{2}m - \frac{1}{2}b + d - t \right)^2 \right)^{1/2} \right)$$

$$p := \left((a+x-s) \left(-\frac{3}{2}n - \frac{1}{2}a + \frac{1}{2}\sqrt{3}(m+b) + e - s \right) + (b+y-t) \left(-\frac{1}{2}\sqrt{3}(n+a) - \frac{3}{2}m - \frac{1}{2}b + f - t \right) \right) / \left((a^2 + 2ax - 2as + x^2 - 2xs + s^2 + b^2 + 2by - 2bt + y^2 - 2yt + t^2)^{1/2} \left(\left(-\frac{3}{2}n - \frac{1}{2}a + \frac{1}{2}\sqrt{3}(m+b) + e - s \right)^2 + \left(-\frac{1}{2}\sqrt{3}(n+a) - \frac{3}{2}m - \frac{1}{2}b + f - t \right)^2 \right)^{1/2} \right)$$

$$v := \left(\left(\left(-\frac{3}{2}n - \frac{1}{2}a - \frac{1}{2}\sqrt{3}(m+b) + c - s \right) \left(-\frac{3}{2}n - \frac{1}{2}a + \frac{1}{2}\sqrt{3}(m+b) + e - s \right) + \left(\frac{1}{2}\sqrt{3}(n+a) - \frac{3}{2}m - \frac{1}{2}b + d - t \right) \left(-\frac{1}{2}\sqrt{3}(n+a) - \frac{3}{2}m - \frac{1}{2}b + f - t \right) \right) / \left(\left(\left(-\frac{3}{2}n - \frac{1}{2}a - \frac{1}{2}\sqrt{3}(m+b) + c - s \right)^2 + \left(\frac{1}{2}\sqrt{3}(n+a) - \frac{3}{2}m - \frac{1}{2}b + d - t \right)^2 \right)^{1/2} \left(\left(-\frac{3}{2}n - \frac{1}{2}a + \frac{1}{2}\sqrt{3}(m+b) + e - s \right)^2 + \left(-\frac{1}{2}\sqrt{3}(n+a) - \frac{3}{2}m - \frac{1}{2}b + f - t \right)^2 \right)^{1/2} \right) \right)$$

$$\frac{1}{2} k \left(\left((a+x-s)^2 + (b+y-t)^2 \right) / \left((a^2 + 2ax - 2as + x^2 - 2xs + s^2 + b^2 + 2by - 2bt + y^2 - 2yt + t^2)^{1/2} \sqrt{4^2 + 3^2} \right) + \left(\frac{1}{2} \right)^2 + \left((a+x-s)^2 + (b+y-t)^2 \right) / \left((a^2 + 2ax - 2as + x^2 - 2xs + s^2 + b^2 + 2by - 2bt + y^2 - 2yt + t^2)^{1/2} \sqrt{2^2 + 1^2} \right) + \left(\frac{1}{2} \right)^2 + \left(\frac{4^2 + 3^2}{\sqrt{4^2 + 3^2} \sqrt{2^2 + 1^2}} + \frac{1}{2} \right)^2 \right)$$

$$\%1 := -\frac{1}{2}\sqrt{3}(n+a) - \frac{3}{2}m - \frac{1}{2}b + f - t$$

$$\%2 := -\frac{3}{2}n - \frac{1}{2}a + \frac{1}{2}\sqrt{3}(m+b) + e - s$$

$$\%3 := \frac{1}{2}\sqrt{3}(n+a) - \frac{3}{2}m - \frac{1}{2}b + d - t$$

$$\%4 := -\frac{3}{2}n - \frac{1}{2}a - \frac{1}{2}\sqrt{3}(m+b) + c - s$$

$$q := \frac{1}{2}k \left(2 \left(\frac{(a+x-s)\%5 + (b+y-t)\%4}{\sqrt{\%3}\sqrt{\%5^2 + \%4^2}} + \frac{1}{2} \right) \left(\frac{\%5}{\sqrt{\%3}\sqrt{\%5^2 + \%4^2}} \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{1}{2} \frac{((a+x-s)\%5 + (b+y-t)\%4)(2a+2x-2s)}{\%3^{3/2}\sqrt{\%5^2 + \%4^2}} \right) + 2 \right. \\ \left. \left(\frac{(a+x-s)\%2 + (b+y-t)\%1}{\sqrt{\%3}\sqrt{\%2^2 + \%1^2}} + \frac{1}{2} \right) \left(\frac{\%2}{\sqrt{\%3}\sqrt{\%2^2 + \%1^2}} \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{1}{2} \frac{((a+x-s)\%2 + (b+y-t)\%1)(2a+2x-2s)}{\%3^{3/2}\sqrt{\%2^2 + \%1^2}} \right) \right)$$

$$\%1 := -\frac{1}{2}\sqrt{3}(n+a) - \frac{3}{2}m - \frac{1}{2}b + f - t$$

$$\%2 := -\frac{3}{2}n - \frac{1}{2}a + \frac{1}{2}\sqrt{3}(m+b) + e - s$$

$$\%3 := a^2 + 2ax - 2as + x^2 - 2xs + s^2 + b^2 + 2by - 2bt + y^2 - 2yt + t^2$$

$$\%4 := \frac{1}{2}\sqrt{3}(n+a) - \frac{3}{2}m - \frac{1}{2}b + d - t$$

$$\%5 := -\frac{3}{2}n - \frac{1}{2}a - \frac{1}{2}\sqrt{3}(m+b) + c - s$$

$$r := \frac{1}{2}k \left(2 \left(\frac{\%7}{\sqrt{\%3}\sqrt{\%6^2 + \%5^2}} + \frac{1}{2} \right) \right. \\ \left(\frac{\%6}{\sqrt{\%3}\sqrt{\%6^2 + \%5^2}} - \frac{1}{2} \frac{\%7(-2s+2a)}{\%3^{3/2}\sqrt{\%6^2 + \%5^2}} \right) + 2 \\ \left(\frac{\%4}{\sqrt{\%3}\sqrt{\%2^2 + \%1^2}} + \frac{1}{2} \right) \\ \left(\frac{\%2}{\sqrt{\%3}\sqrt{\%2^2 + \%1^2}} - \frac{1}{2} \frac{\%4(-2s+2a)}{\%3^{3/2}\sqrt{\%2^2 + \%1^2}} \right) \right) + \frac{1}{2}k \left(2 \right. \\ \left(\frac{\%7}{\sqrt{\%3}\sqrt{\%6^2 + \%5^2}} + \frac{1}{2} \right) \left(-\frac{1}{2} \frac{\%6(-2s+2a)}{\%3^{3/2}\sqrt{\%6^2 + \%5^2}} \right. \\ \left. - \frac{\%7}{\%3^{3/2}\sqrt{\%6^2 + \%5^2}} \right. \\ \left. - \frac{1}{2} \left(-\frac{3}{2} \frac{\%7(-2s+2a)}{\%3^{5/2}} + \frac{\%6}{\%3^{3/2}} \right) (-2s+2a) \right) + 2 \\ \left(-\frac{1}{2} \frac{\%7(-2s+2a)}{\%3^{3/2}} + \frac{\%6}{\sqrt{\%3}} \right) \\ \left(\frac{\%6}{\sqrt{\%3}\sqrt{\%6^2 + \%5^2}} - \frac{1}{2} \frac{\%7(-2s+2a)}{\%3^{3/2}\sqrt{\%6^2 + \%5^2}} \right) / \sqrt{\%6^2 + \%5^2} + 2 \\ \left(\frac{\%4}{\sqrt{\%3}\sqrt{\%2^2 + \%1^2}} + \frac{1}{2} \right) \left(-\frac{1}{2} \frac{\%2(-2s+2a)}{\%3^{3/2}\sqrt{\%2^2 + \%1^2}} \right)$$

$$\begin{aligned}
& - \frac{\%4}{\%3^{3/2} \sqrt{\%2^2 + \%1^2}} \\
& - \frac{1}{2} \left(\frac{-\frac{3}{2} \frac{\%4(-2s+2a)}{\%3^{5/2}} + \frac{\%2}{\%3^{3/2}}}{\sqrt{\%2^2 + \%1^2}} (-2s+2a) \right) + 2 \\
& \left(-\frac{1}{2} \frac{\%4(-2s+2a)}{\%3^{3/2}} + \frac{\%2}{\sqrt{\%3}} \right) \\
& \left(\frac{\%2}{\sqrt{\%3} \sqrt{\%2^2 + \%1^2}} - \frac{1}{2} \frac{\%4(-2s+2a)}{\%3^{3/2} \sqrt{\%2^2 + \%1^2}} \right) / \sqrt{\%2^2 + \%1^2} \Big) x +
\end{aligned}$$

$O(x^2)$

$$\%1 := -\frac{1}{2} \sqrt{3}(n+a) - \frac{3}{2} m - \frac{1}{2} b + f - t$$

$$\%2 := -\frac{3}{2} n - \frac{1}{2} a + \frac{1}{2} \sqrt{3}(m+b) + e - s$$

$$\%3 := a^2 + s^2 - 2as + 2by - 2bt + y^2 + b^2 + t^2 - 2yt$$

$$\%4 := (a-s)\%2 + (b+y-t)\%1$$

$$\%5 := \frac{1}{2} \sqrt{3}(n+a) - \frac{3}{2} m - \frac{1}{2} b + d - t$$

$$\%6 := -\frac{3}{2} n - \frac{1}{2} a - \frac{1}{2} \sqrt{3}(m+b) + c - s$$

$$\%7 := (a-s)\%6 + (b+y-t)\%5$$

$$n := 0$$

$$m := 0$$

$$s := 0$$

$$t := 0$$

$$y := 0$$

$$c := 0$$

$$d := 0$$

$$e := 0$$

$$f := 0$$

$$\begin{aligned}
z := & \frac{1}{2} k \left(2 \left(\frac{a \%4 + b \%3}{\sqrt{a^2 + b^2} \sqrt{\%4^2 + \%3^2}} + \frac{1}{2} \right) \right. \\
& \left. \left(\frac{\%4}{\sqrt{a^2 + b^2} \sqrt{\%4^2 + \%3^2}} - \frac{(a \%4 + b \%3) a}{(a^2 + b^2)^{3/2} \sqrt{\%4^2 + \%3^2}} \right) + 2 \right)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \left(\frac{a\%2 + b\%1}{\sqrt{a^2 + b^2} \sqrt{\%2^2 + \%1^2}} + \frac{1}{2} \right) \\
& \left(\frac{\%2}{\sqrt{a^2 + b^2} \sqrt{\%2^2 + \%1^2}} - \frac{(a\%2 + b\%1)a}{(a^2 + b^2)^{3/2} \sqrt{\%2^2 + \%1^2}} \right) + \frac{1}{2}k \left(2 \right. \\
& \left(\frac{a\%4 + b\%3}{\sqrt{a^2 + b^2} \sqrt{\%4^2 + \%3^2}} + \frac{1}{2} \right) \left(- \frac{\%4 a}{(a^2 + b^2)^{3/2} \sqrt{\%4^2 + \%3^2}} \right. \\
& \left. - \frac{a\%4 + b\%3}{(a^2 + b^2)^{3/2} \sqrt{\%4^2 + \%3^2}} \right. \\
& \left. - \frac{\left(-3 \frac{(a\%4 + b\%3)a}{(a^2 + b^2)^{5/2}} + \frac{\%4}{(a^2 + b^2)^{3/2}} \right) a}{\sqrt{\%4^2 + \%3^2}} \right) + 2 \\
& \left(- \frac{(a\%4 + b\%3)a}{(a^2 + b^2)^{3/2}} + \frac{\%4}{\sqrt{a^2 + b^2}} \right) \\
& \left(\frac{\%4}{\sqrt{a^2 + b^2} \sqrt{\%4^2 + \%3^2}} - \frac{(a\%4 + b\%3)a}{(a^2 + b^2)^{3/2} \sqrt{\%4^2 + \%3^2}} \right) / \\
& \sqrt{\%4^2 + \%3^2} + 2 \left(\frac{a\%2 + b\%1}{\sqrt{a^2 + b^2} \sqrt{\%2^2 + \%1^2}} + \frac{1}{2} \right) \left(\right. \\
& \left. - \frac{\%2 a}{(a^2 + b^2)^{3/2} \sqrt{\%2^2 + \%1^2}} - \frac{a\%2 + b\%1}{(a^2 + b^2)^{3/2} \sqrt{\%2^2 + \%1^2}} \right. \\
& \left. - \frac{\left(-3 \frac{(a\%2 + b\%1)a}{(a^2 + b^2)^{5/2}} + \frac{\%2}{(a^2 + b^2)^{3/2}} \right) a}{\sqrt{\%2^2 + \%1^2}} \right) + 2 \\
& \left(- \frac{(a\%2 + b\%1)a}{(a^2 + b^2)^{3/2}} + \frac{\%2}{\sqrt{a^2 + b^2}} \right) \\
& \left(\frac{\%2}{\sqrt{a^2 + b^2} \sqrt{\%2^2 + \%1^2}} - \frac{(a\%2 + b\%1)a}{(a^2 + b^2)^{3/2} \sqrt{\%2^2 + \%1^2}} \right) / \\
& \left. \sqrt{\%2^2 + \%1^2} \right) x + O(x^2) \\
& \%1 := -\frac{1}{2}\sqrt{3}a - \frac{1}{2}b \\
& \%2 := -\frac{1}{2}a + \frac{1}{2}\sqrt{3}b \\
& \%3 := \frac{1}{2}\sqrt{3}a - \frac{1}{2}b \\
& \%4 := -\frac{1}{2}a - \frac{1}{2}\sqrt{3}b \\
w := & \frac{1}{2}k \left(2 \left(\frac{a\%4 + b\%3}{\sqrt{a^2 + b^2} \sqrt{\%4^2 + \%3^2}} + \frac{1}{2} \right) \left(- \frac{\%4 a}{(a^2 + b^2)^{3/2} \sqrt{\%4^2 + \%3^2}} \right. \right. \\
& \left. - \frac{a\%4 + b\%3}{(a^2 + b^2)^{3/2} \sqrt{\%4^2 + \%3^2}} \right. \\
& \left. - \frac{\left(-3 \frac{(a\%4 + b\%3)a}{(a^2 + b^2)^{5/2}} + \frac{\%4}{(a^2 + b^2)^{3/2}} \right) a}{\sqrt{\%4^2 + \%3^2}} \right) + 2 \\
& \left(- \frac{(a\%4 + b\%3)a}{(a^2 + b^2)^{3/2}} + \frac{\%4}{\sqrt{a^2 + b^2}} \right)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \left(\frac{\%4}{\sqrt{a^2+b^2}\sqrt{\%4^2+\%3^2}} - \frac{(a\%4+b\%3)a}{(a^2+b^2)^{3/2}\sqrt{\%4^2+\%3^2}} \right) / \\
& \sqrt{\%4^2+\%3^2} + 2 \left(\frac{a\%2+b\%1}{\sqrt{a^2+b^2}\sqrt{\%2^2+\%1^2}} + \frac{1}{2} \right) \left(\right. \\
& - \frac{\%2a}{(a^2+b^2)^{3/2}\sqrt{\%2^2+\%1^2}} - \frac{a\%2+b\%1}{(a^2+b^2)^{3/2}\sqrt{\%2^2+\%1^2}} \\
& \left. - \frac{\left(-3 \frac{(a\%2+b\%1)a}{(a^2+b^2)^{5/2}} + \frac{\%2}{(a^2+b^2)^{3/2}} \right) a}{\sqrt{\%2^2+\%1^2}} \right) + 2 \\
& \left(- \frac{(a\%2+b\%1)a}{(a^2+b^2)^{3/2}} + \frac{\%2}{\sqrt{a^2+b^2}} \right) \\
& \left(\frac{\%2}{\sqrt{a^2+b^2}\sqrt{\%2^2+\%1^2}} - \frac{(a\%2+b\%1)a}{(a^2+b^2)^{3/2}\sqrt{\%2^2+\%1^2}} \right) / \\
& \sqrt{\%2^2+\%1^2}
\end{aligned}$$

$$\%1 := -\frac{1}{2}\sqrt{3}a - \frac{1}{2}b$$

$$\%2 := -\frac{1}{2}a + \frac{1}{2}\sqrt{3}b$$

$$\%3 := \frac{1}{2}\sqrt{3}a - \frac{1}{2}b$$

$$\%4 := -\frac{1}{2}a - \frac{1}{2}\sqrt{3}b$$

$$o := \frac{3}{2} \frac{b^2 k}{(a^2 + b^2)^2}$$

グラフィットの場合の Maple への入力ファイル

```
##### Maple の入力ファイル ##### Masayuki Taniguti

# ユニットセル内の全ポテンシャルエネルギー。
# p=ac-c s=x0 t=y0 x=x1 y=y1 c=x2 d=y2 e=x3 f=y3
# g=x4 h=y4 o=x5 v=y5
# とする

U:=k/2*(sqrt((-x+p-s)**2+(t-y)**2)-p)**2
  +1/2*k/2*(sqrt((s+p/2-c)**2+(sqrt(3)/2*p+d-t)**2)-p)**2
  +1/2*k/2*(sqrt((s+p/2-e)**2+(sqrt(3)/2*p-f+t)**2)-p)**2
  +1/2*k/2*(sqrt((p/2+g-x)**2+(sqrt(3)/2*p+h-y)**2)-p)**2
  +1/2*k/2*(sqrt((p/2+o-x)**2+(sqrt(3)/2*p-v+y)**2)-p)**2;

# 運動方程式 (ポテンシャルエネルギーを偏微分)

q:=diff(U,s);

# 運動方程式の線形近似。(テイラー展開)

r:=taylor(q,s=0,2);

d:=0;
e:=0;
h:=0;
g:=0;
v:=0;
c:=0;
t:=0;
y:=0;
x:=0;
f:=0;
o:=0;

z:=r;

# 1 次の項の係数を抜き出す

readlib(coeftayl):

a:=coeftayl(z,s=0,1);

# 因数分解

b:=factor(a);
```

Maple で計算したグラフィットの振動モード

$$\begin{aligned}
U &:= \frac{1}{2}k \left(\sqrt{x^2 - 2xp + 2xs + p^2 - 2ps + s^2 + t^2 - 2ty + y^2 - p} \right)^2 \\
&\quad + \frac{1}{4}k \left(\sqrt{\left(s + \frac{1}{2}p - c\right)^2 + \left(\frac{1}{2}\sqrt{3}p + d - t\right)^2 - p} \right)^2 \\
&\quad + \frac{1}{4}k \left(\sqrt{\left(s + \frac{1}{2}p - e\right)^2 + \left(\frac{1}{2}\sqrt{3}p - f + t\right)^2 - p} \right)^2 \\
&\quad + \frac{1}{4}k \left(\sqrt{\left(\frac{1}{2}p + g - x\right)^2 + \left(\frac{1}{2}\sqrt{3}p + h - y\right)^2 - p} \right)^2 \\
&\quad + \frac{1}{4}k \left(\sqrt{\left(\frac{1}{2}p + o - x\right)^2 + \left(\frac{1}{2}\sqrt{3}p - v + y\right)^2 - p} \right)^2 \\
q &:= \frac{1}{2}k \left(\sqrt{x^2 - 2xp + 2xs + p^2 - 2ps + s^2 + t^2 - 2ty + y^2 - p} \right) \\
&\quad (2x - 2p + 2s) / \\
&\quad \sqrt{x^2 - 2xp + 2xs + p^2 - 2ps + s^2 + t^2 - 2ty + y^2} + \frac{1}{4}k \\
&\quad \left(\sqrt{\left(s + \frac{1}{2}p - c\right)^2 + \left(\frac{1}{2}\sqrt{3}p + d - t\right)^2 - p} \right) (2s + p - 2c) / \\
&\quad \sqrt{\left(s + \frac{1}{2}p - c\right)^2 + \left(\frac{1}{2}\sqrt{3}p + d - t\right)^2} + \frac{1}{4}k \\
&\quad \left(\sqrt{\left(s + \frac{1}{2}p - e\right)^2 + \left(\frac{1}{2}\sqrt{3}p - f + t\right)^2 - p} \right) (2s + p - 2e) / \\
&\quad \sqrt{\left(s + \frac{1}{2}p - e\right)^2 + \left(\frac{1}{2}\sqrt{3}p - f + t\right)^2} \\
r &:= \left(\frac{1}{2} \frac{k (\sqrt{\%3} - p) (2x - 2p)}{\sqrt{\%3}} + \frac{1}{4} \frac{k (\sqrt{\%2} - p) (p - 2e)}{\sqrt{\%2}} \right. \\
&\quad \left. + \frac{1}{4} \frac{k (\sqrt{\%1} - p) (p - 2c)}{\sqrt{\%1}} \right) + \left(\frac{k (\sqrt{\%3} - p)}{\sqrt{\%3}} \right. \\
&\quad \left. + \frac{1}{2} \left(-\frac{1}{2} \frac{k (\sqrt{\%3} - p) (2x - 2p)}{\%3^{3/2}} + \frac{1}{2} \frac{k (2x - 2p)}{\%3} \right) (2x - 2p) \right. \\
&\quad \left. + \frac{1}{2} \frac{k (\sqrt{\%1} - p)}{\sqrt{\%1}} \right. \\
&\quad \left. + \frac{1}{4} \left(-\frac{1}{2} \frac{k (\sqrt{\%1} - p) (p - 2c)}{\%1^{3/2}} + \frac{1}{2} \frac{k (p - 2c)}{\%1} \right) (p - 2c) \right. \\
&\quad \left. + \frac{1}{2} \frac{k (\sqrt{\%2} - p)}{\sqrt{\%2}} \right. \\
&\quad \left. + \frac{1}{4} \left(-\frac{1}{2} \frac{k (\sqrt{\%2} - p) (p - 2e)}{\%2^{3/2}} + \frac{1}{2} \frac{k (p - 2e)}{\%2} \right) (p - 2e) \right) s + \\
&\quad O(s^2)
\end{aligned}$$

$$\%1 := \left(\frac{1}{2}p - c\right)^2 + \left(\frac{1}{2}\sqrt{3}p + d - t\right)^2$$

$$\%2 := \left(\frac{1}{2}p - e\right)^2 + \left(\frac{1}{2}\sqrt{3}p - f + t\right)^2$$

$$\%3 := x^2 - 2xp + t^2 + p^2 + y^2 - 2ty$$

$$d := 0$$

$$e := 0$$

$$h := 0$$

$$g := 0$$

$$v := 0$$

$$c := 0$$

$$t := 0$$

$$y := 0$$

$$x := 0$$

$$f := 0$$

$$o := 0$$

$$z := -\frac{1}{2} \frac{k(\sqrt{p^2} - p)p}{\sqrt{p^2}} + \left(2 \frac{k(\sqrt{p^2} - p)p}{\sqrt{p^2}} - \left(\frac{k(\sqrt{p^2} - p)p}{(p^2)^{3/2}} - \frac{k}{p}\right)p\right) s + \mathcal{O}(s^2)$$

$$a := 2 \frac{k(\sqrt{p^2} - p)p}{\sqrt{p^2}} - \left(\frac{k(\sqrt{p^2} - p)p}{(p^2)^{3/2}} - \frac{k}{p}\right)p$$

$$+ \frac{1}{2} \left(-\frac{1}{2} \frac{k(\sqrt{p^2} - p)p}{(p^2)^{3/2}} + \frac{1}{2} \frac{k}{p}\right)p$$

$$b := -\frac{1}{4} \frac{k(-13(p^2)^{3/2} + 3p^3 + 5p^2\sqrt{p^2})}{(p^2)^{3/2}}$$