

修士論文

ナノカーボン物質の電子状態

東北大学 大学院 理学研究科
物理学専攻

目崎 高志

平成16年

目次

概要	4
目的	4
第1章 序論	5
1.1 背景	5
1.2 カーボンナノチューブの構造	5
1.2.1 2次元グラファイト	6
1.2.2 Chiral Vector: C_h	7
1.2.3 並進ベクトル	8
1.2.4 対称ベクトル	9
1.2.5 カーボンナノチューブの単位格子とそのブリルアンゾーン	10
1.2.6 カーボンナノチューブの対称性	11
第2章 ナノワイヤ	12
2.1 カーボンナノワイヤ	12
2.1.1 カーボンナノワイヤとは	12
2.1.2 カーボンナノワイヤの研究目的	13
2.1.3 HRTEM:高分解能電子顕微鏡	13
2.1.4 カーボンナノワイヤ電子的特性	14
2.1.5 重水素を用いた合成とラマン分光	15
2.1.6 共鳴ラマン散乱実験	15
2.2 カーボンナノチューブの振動	17
2.3 一種類のバネの場合	18
2.4 二種類のバネの場合	19
2.4.1 エネルギーの計算手法	20
2.5 カーボンナノチューブとカーボンナノワイヤについての計算結果	20
2.5.1 原子位置最適化	20
2.5.2 カーボンナノチューブの構造最適化	21
2.5.3 最内殻カーボンナノチューブの構造	21
2.5.4 ラジアル・ブリージング・モード	22
2.5.5 カーボンナノワイヤの構造最適化	23

2.5.6	カーボンナノワイヤのバンドギャップ	23
2.5.7	カーボンナノワイヤの振動	24
第3章	第一原理計算に必要な知識	25
3.1	近似法の選択	26
3.2	密度汎関数法	26
3.3	局所密度近似	27
3.4	擬ポテンシャル法	27
3.5	平面波展開	28
3.6	平面波のカットオフ	30
3.7	k 空間のサンプリング点	30
3.8	共役勾配法	31
3.9	Hellmann-Faynman 力	32
第4章	Osaka2002 の計算順	33
4.0.1	ソースコード以外に必要な物	34
4.1	擬ポテンシャルデータの作成	35
4.2	結晶データの作成	38
4.2.1	入力データの作成	38
4.2.2	結晶出力データ	39
4.3	基底状態計算	42
4.3.1	k サンプリング点	42
4.3.2	セルフコンシステント計算	43
4.3.3	バンド計算	43
第5章	第一原理計算プログラム Osaka2002 を用いた計算結果	46
5.1	目的	46
5.2	グラフィット	46
5.2.1	らせん操作 6_3	47
5.2.2	鏡面操作 m	47
5.2.3	c :グライド操作	48
5.2.4	結晶入力データ	50
5.2.5	バンド構造	50
5.2.6	カットオフエネルギーのバンド構造への影響	51
5.3	カーボンナノチューブ	53
5.3.1	直径の小さいカーボンナノチューブ	53
5.3.2	直径の小さいカーボンナノチューブの構造最適化	55
5.3.3	supercell のサイズとカットオフエネルギー	55
5.4	ピーポット	57
5.5	ナノグラフィットリボン	58

5.5.1	ナノグラファイトリボンの構造	58
5.5.2	ナノグラファイトリボンのバンド構造	59
第 6 章	結論	61
6.1	まとめ	61
6.2	今後の課題	61
付録		64
謝辞		78

概要

グラファイトの2次元物質であるグラファエンは様々な形態をとる。しかしそれぞれの形態ごとに物理特性はことなり、また明らかになっていないことが多い。まるめて筒状にすればカーボンナノチューブになり、短冊状に切れればナノグラファイトとなる。カーボンナノチューブの電子状態について、第一原理計算を用いて構造最適化等の計算を試みた。しかし、カーボンナノチューブの計算に要する計算規模や必要となるメモリ量から、かなり時間を要することがわかった。そこで、途中から Ge. G. Samsonidze が作成した拡張 Tightbinding 方計算プログラムを用い、構造最適化及び電子構造の研究を行った。1章ではカーボンナノチューブの構造について説明する。2章ではカーボンナノチューブのさらに内部に存在するカーボンナノワイヤについての構造についての説明と、カーボンナノワイヤの特性についての研究結果を記述する。3章では第一原理計算プログラム Osaka2002_nano を用いる場合の、基礎的な知識について説明する。4章では実際に Osaka2002_nano を動かす上での手順について説明する。5章では Osaka2002_nano をもちいた、ナノカーボン物質についての実際の計算結果を示した。

本研究では、カーボンナノチューブの内部に炭素鎖が入ったカーボンナノワイヤについての振動計算を行う。カーボンナノチューブ内のカーボンナノワイヤについて実験では、電子顕微鏡によりその存在が確認されているが、理論的見地からの証明は確認されていない。カーボンナノチューブ中のカーボンナノワイヤの存在を、カーボンナノワイヤの固有振動について計算することで証明する。カーボンナノチューブの電子状態を、非経験的手法を用いて物性計算した。計算を行う上でナノグラファイト物質についての計算を行う。

第1章 序論

1.1 背景

カーボンナノチューブとは、グラファイトの一層グラフェンが円筒形にくるまってできた素材である。円筒の直径は 0.5nm から 10nm 程度であり、長さも $1\mu\text{m}$ 程度の微小構造体である。グラファイトは炭素原子が sp^2 結合によって結合されている、一般に非常に固い物質であると知られているダイヤモンドは sp^3 結合である。グラファイトは平面上に、ダイヤモンドは立体的に炭素同士が結合している。カーボンナノチューブが盛んに研究されている理由は他にもある。その巻き方により螺旋度や半径がさまざまに変わる。その構造をきめるパラメータで電子的性質を一意に決められることが理論計算によって明らかにされている。[2]

1.2 カーボンナノチューブの構造

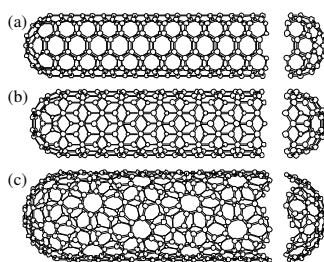


図 1.1: カーボンナノチューブの種類 [1] より引用。図 (a) はアームチェアナノチューブ。長さ方向に対して、垂直な炭素結合がある。図 (b) はジグザグチェアナノチューブ。長さ方向にたいして、平行な炭素結合がある。図 (c) はカイラルナノチューブ。螺旋構造を持つ。¹

カーボンナノチューブは図 1.1 のように、円筒の表面上に炭素で構成された六角形が規則正しく並んだ物質である。この六角形の結合部分が円筒に対してのが垂直もしくは、水平の場合とで、アームチェアナノチューブ、ジグザグナノチューブと 2 つの呼び方がある。これらの呼び方はカーボンナノチューブの切口の形状からきている。アームチェアの場合は、肘掛けのように軸に垂直な部分と、斜めになっている結合からなっており、ジグザグの場合はまさしく炭素結合がジグザグ

¹eps/rtube01.eps

状になっている。これ以外の六角形の傾きを持つものをカイラルナノチューブという [1]。

カーボンナノチューブの構造は、カイラルベクトルと二つの整数値のペアで指定することができる。[?]カイラルベクトル C_h を指定してチューブの直径 d_t やカイラル角 θ 、チューブの並進ベクトル T 、対称ベクトル R 単位格子あたりの原子数 N を計算で求めることができる。カーボンナノチューブの構造を決めるこれらのベクトルについて説明する。

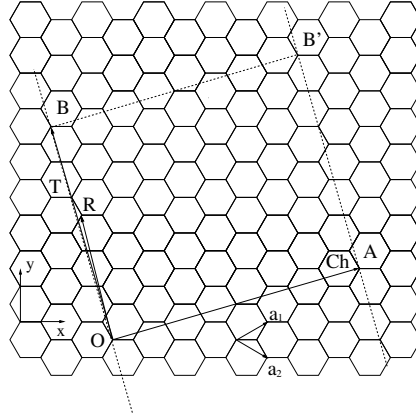


図 1.2: チューブの展開図; 開始点 O から他の 3 つの点 A, B, B' がチューブ 1 単位分になる \vec{OA} と \vec{OB} はそれぞれカイラルベクトルと並進ベクトルを示す。 R ベクトルは対称性ベクトルに当たる。それぞれのパラメータの値は $C_h=(6,2), T=(7,-5), N=42, R=(3,-4)$ ²

カーボンナノチューブは 2 次元面に広がったグラファイトを、巻いた物質である。まず元になるグラファイトの構造について説明する。3 次元のグラファイトは、2 次元グラファイトが層をなして重なっている。そして層間の距離は 3.35\AA である。これは面内の炭素間原子距離の 1.42\AA より大きい値である。層間の相互作用は二次元グラファイト内での相互作用より小さくなる。

1.2.1 2次元グラファイト

2 次元グラファイトの基本単位格子について説明する。図 1.3(a) において a_1 と a_2 のベクトルが基本格子ベクトルである。 xy 座標で表すと、それぞれの六角形の基本格子ベクトルは

$$\vec{a}_1 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, \frac{a}{2} \right), \quad \vec{a}_2 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, -\frac{a}{2} \right) \quad (1.1)$$

2 次元グラファイトの基本単位格子のサイズは基本格子ベクトルの絶対値より、 $a_1 = |\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = 1.42 \times \sqrt{3} = 2.46\text{\AA}$ となる。

²eps/honeycomb.eps

グラファイトの逆格子空間は図 1.3(b) で表される。ブリルアンゾーンは、点線で表された菱形である。図 1.3(b) の \vec{b}_1, \vec{b}_2 逆格子ベクトルとなる。実空間と同様にして、 \vec{b}_1, \vec{b}_2 は以下の様に表される。

$$\vec{b}_1 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{a}{2} \right), \quad \vec{b}_2 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{a} \right) \quad (1.2)$$

逆格子空間での逆格子 \vec{b}_1, \vec{b}_2 の方向は 90° 、基本単位格子ベクトルから回転している。(図 1.3(b) 参照) ブリルアンゾーンを選択するに当たって、灰色部分を選んだのは対称性が高いからである。対称性が高い Γ, K, M はそれぞれブリルアンゾーンの中心、角、縁の中心である。エネルギー分散関係は、これら Γ, K, M に沿って計算される

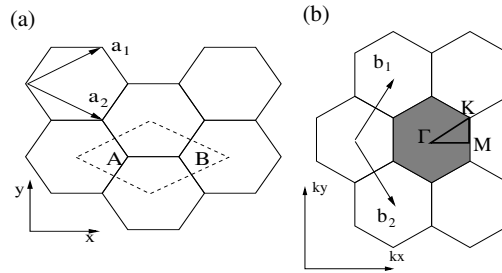


図 1.3: (a) グラファイトの菱形部分が単位格子。グラファイトは単位当たり AB 二つの炭素原子がある。基本格子ベクトルは a_1, a_2 (b) 図 (a) の逆格子空間。グラファイトのブリルアンゾーンは、灰色部分。 Γ, K, M が作る三角形の線分はグラファイトの分散関係を計算する範囲。逆格子ベクトルは b_1, b_2 ³

1.2.2 Chiral Vector: C_h

一本のカーボンナノチューブを特徴づける上で大事なのが、(図 1.2 での \vec{OA}) カイラルベクトルである。式 1.3 では巻かれる前の炭素のカイラルベクトル C_h はこの実空間での基本単位格子 $a_1 a_2$ によって決定される。

$$C_h = n a_1 + m a_2 \equiv (n, m) \quad (1.3)$$

カーボンナノチューブの直径 d_t は、 L/π で与えられる。 L はカイラルベクトルの大きさである。

$$d_t = L/\pi, L = |C_h| = \sqrt{C_h \cdot C_h} = a\sqrt{n^2 + m^2 + nm} \quad (1.4)$$

a は基本単位格子ベクトルの大きさであり、以下の関係がある。

³eps/grcell.eps

$$\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_1 = \mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{a}_2 = a^2, \quad \mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2} \quad (1.5)$$

$a = 1.44\text{\AA} \times \sqrt{3} = 2.48\text{\AA}$ として得られる。カイラル角 θ はカイラルベクトル C_h と単位格子ベクトルの一つ \mathbf{a} の間の角度である。 θ の範囲は $0 \leq |\theta| \leq 30^\circ$

1.2.3 並進ベクトル

並進ベクトル \mathbf{T} はカーボンナノチューブの軸方向での並進ベクトルである。図(1.2で \overrightarrow{OB}) にあたる。並進ベクトル \mathbf{T} はカイラルベクトル C_h に対して垂直である。基本単位格子でこの並進ベクトル \mathbf{T} を表す場合、以下のようになる。

$$\mathbf{T} = t_1 \mathbf{a}_1 + t_2 \mathbf{a}_2 \equiv (t_1, t_2) \quad (1.6)$$

並進ベクトル T は2次元平面のグラフェン上でカイラルベクトル C_h と垂直な関係にある。

t_1, t_2 は $C_h \cdot \mathbf{T} = 0$ と式(1.3)式、(1.5)、式(1.6)を用いることによって、決めることができる。

$$t_1 = \frac{2m+n}{d_R}, t_2 = -\frac{2n+m}{d_R} \quad (1.7)$$

d_R は $2n+m$ と $2m+n$ の最大公約数である。さらに n と m の最大公約数 d によって d_R を簡潔に表すことができる。

$$d_R = \begin{cases} d & n-m \text{ が } 3d \text{ の倍数ではない場合} \\ 3d & n-m \text{ が } 3d \text{ の倍数の場合} \end{cases} \quad (1.8)$$

となる。並進ベクトル \mathbf{T} の長さは

$$T = |\mathbf{T}| = \sqrt{3}L/d_R \quad (1.9)$$

この式からいえることは、 \mathbf{T} の長さは (n, m) の最大公約数によって大幅に変化するという事である。実際に $C_h=(6,2)$ のジグザグナノチューブでは $d_R = d=2$ で $\mathbf{T}=(7,-5)$ になる。

1次元のカーボンナノチューブで C_h と \mathbf{T} で構成される長方形(図1.2では $OAB'B$) 単位格子当りの六角形の数 n と m で構成出来る。

チューブの単位格子は図1.2で C_h と \mathbf{T} からなる長方形 $OABC$ である。この単位格子内の六員環の数 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なる。

$$N = \frac{\mathbf{C}_h \times \mathbf{T}}{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2} = \frac{2(m^2 + n^2 + nm)}{d_R} = \frac{2L^2}{a^2 d_R} \quad (1.10)$$

L と d_R は式 (1.3) 式 (1.8) で定義されている。

これによってチューブのユニットセル内の炭素原子数は $2N$ となる。

1.2.4 対称ベクトル

炭素原子の位置ベクトルは、 \mathbf{R} を整数倍することによって得られる。一般的に、単位胞内の対称ベクトル \mathbf{R} は、カイラルベクトルの開始点 \mathbf{O} から、制す奪いすることによって ($i\mathbf{R}(i = 1, 2, \dots, N)$) 単位格子内の各原子の位置を示すことができる。対称ベクトル \mathbf{R} は基本単位格子を用いて、以下の式で与えられる。

$$\mathbf{R} = p\mathbf{a}_1 + q\mathbf{a}_2 \equiv (p, q) \quad (1.11)$$

p, q は公約数をお互いに持たない数である。

$$\mathbf{T} \times \mathbf{R} = (t_1q - t_2p) t_1q - t_2p = 1(0 < mp - nq < N) \quad (1.12)$$

対称ベクトルはカーボンナノチューブの座標を作成するときに、カーボンナノチューブの回転対称性を表すパラメータである。

1.2.5 カーボンナノチューブの単位格子とそのブリルアンゾーン

カーボンナノチューブの単位格子はカイラルベクトル C_h と、並進ベクトル T によって決定される。図 1.4 において線分 WW' が一次元におけるカーボンナノチューブのブリルアンゾーンである。逆格子ベクトル k_1, k_2 は以下の関係が与えられる。

$$\begin{aligned} C_h \cdot K_1 &= 2\pi, & T \cdot K_2 &= 0 \\ C_h \cdot K_2 &= 0, & T \cdot K_1 &= 2\pi \end{aligned} \quad (1.13)$$

これより、

$$K_1 = \frac{1}{N}(-t_2 b_1 + t_1 b_2) \quad K_2 = \frac{1}{N}(-m b_1 - n b_2) \quad (1.14)$$

となり、グラファイトの逆格子ベクトルと、カイラルベクトル C_h と、並進ベクトル T から得られる。例として $C_h=(6,3)$ についての逆格子ベクトルを考える。 $T=(6,-5), N=60$ となる。これよりカーボンナノチューブの逆格子ベクトルは、 $K_1 = (6b_1 + 5b_2)/60$, $K_2 = (3b_1 - 6b_2)/60$ である。

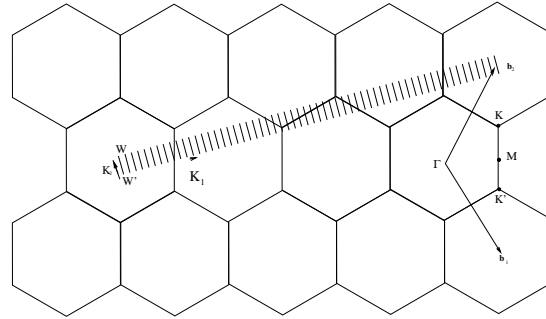


図 1.4: グラファイトの逆格子空間で、 WW' によって分割され部分がカイラルベクトル $(6,3)$ の場合のカーボンナノチューブのブリルアンゾーン。線分 WW' 上を K_1 ずらした線分を WW' に織り込むと一次元のカーボンナノチューブのブリルアンゾーンとなる。 K, K' は逆格子ベクトル⁴

図 1.4 においては WW' を N 個の K_1 だけ移動すると、2次元のグラファイトを WW' 方向に等間隔に切る線になる。この分割線がグラファイトのブリルアンゾーンの対称点のどこを通るかで、カーボンナノチューブの電子状態が決定される。分割線が対称点 K を通れば、金属的性質を、通らない場合には半導体となる。逆格子ベクトルがカイラルベクトルによって定められる為、金属になる条件は $n - m$ が 3 の倍数になる時である。

カーボンナノチューブのエネルギー分散関係は、グラファイトのエネルギー分散関係よりその特性がわかる。2次元グラファイトの逆格子空間を切り出すことで、得られるからである。 WW' によって切り出される k 空間がグラファイトのエネルギー

⁴eps/brtube.ps

ギ-バンドのどこを通過しているかで、電子状態が金属的性質をもつか、半導体的性質を持つかが判別される。2次元グラファイトのエネルギー分散関係は、ブリリアンゾーンにおいて、K点を通ると、金属的性質を持つ。

1.2.6 カーボンナノチューブの対称性

カーボンナノチューブの単位胞対称性を点群に基づいて説明する。カーボンナノチューブの構造を決定するのはカイラルベクトルである。そのカイラルベクトルが作る単位格子についての対称性について考える。

まず、カーボンナノチューブの中心軸に対して、水平方向と垂直方向を定める。対称性の高いジグザグ $(n, 0)$ 、アームチェア (n, n) はそれぞれ、垂直軸に対して n 回回転軸を持っている。これは軸に対して $360/n$ 回転させても原子の配置は元に戻るという事である。そして主軸に対して垂直に 2 回回転軸を持つ。それぞれの C_2 軸はカーボンナノチューブの原子結合もしくは、表面の六角形中心と交差する。このような性質を持つカーボンナノチューブは、点群の対称性においては D_n に属する。

第2章 ナノワイヤ

2.1 カーボンナノワイヤ

2.1.1 カーボンナノワイヤとは

カーボンナノワイヤとは、図 2.1 のようにカーボンナノチューブの中心に炭素原子が鎖を作っている物質である。炭素鎖を覆っているカーボンチューブの最内殻カーボンナノチューブは直径が $1\text{nm}=10\text{\AA}$ 以下となる。製造方法は水素ガスをチャンバー内に充満させ黒鉛電極間にアーク放電である。[4]

カーボンナノワイヤは sp^2 (多層カーボンナノチューブ), sp (炭素鎖) 両方の結合を持っており、他の炭素物質の複合的構成となっている。

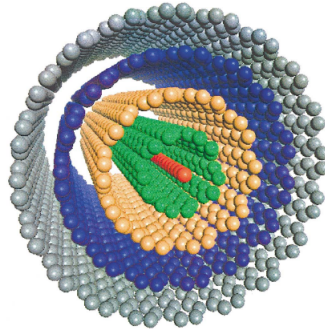


図 2.1: カーボンナノワイヤ:最内殻は (5,5) ナノチューブで内殻直径が 0.7\AA 程 [4]¹

名城大学の Zhao らは図 2.2 の HRTEM(高解像透過電子顕微鏡) 画像で、多層カーボンナノチューブ中のカーボンナノワイヤの存在を指摘した。図 2.2(a) では、多層カーボンナノチューブの中心内部において、左側が空洞部分と右側の線が見える部分にはカーボンナノチューブがあると観測した。さらに図 2.2(b) では多層カーボンナノチューブ内に、長さが 20nm のカーボンナノワイヤを観測した。

¹eps/nanowire-zhao.eps

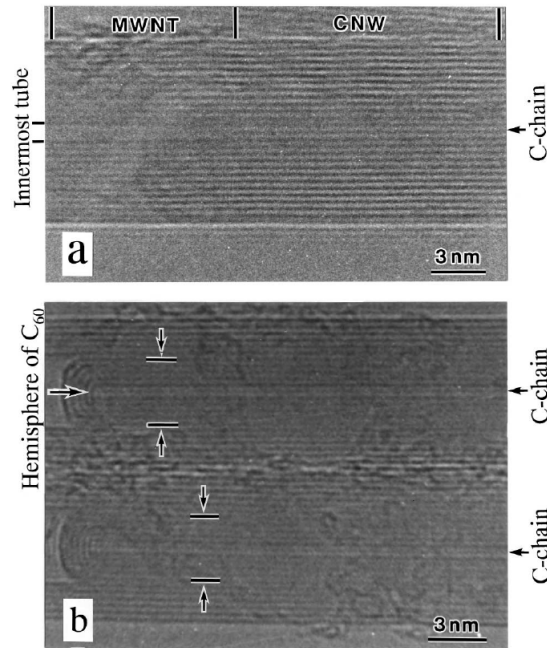


図 2.2: 図 (a) 多層カーボンナノチューブとカーボンナノワイヤの HRTEM 画像。左側が多層カーボンナノチューブのみがあり中心に空洞がある。右側には中心にカーボンナノワイヤがある。最内殻カーボンナノチューブのさらに中央に炭素鎖が見える。図 (b)HRTEM 画像では最内殻カーボンナノチューブがキャップを作っている。さらに 20nm の長さの炭素鎖が中央にある。[4]²

2.1.2 カーボンナノワイヤの研究目的

$8.0 \times 10^3 \text{ Pa}$ 水素ガス中において黒鉛電極間のアーク放電により作成された多層カーボンナノチューブ内のカーボンナノワイヤ [4] が 1860 cm^{-1} 当りのラマン散乱ピークをもつことを、理論計算を用いて再現できればこのラマン散乱ピークがカーボンナノワイヤによるものだとわかる。カーボンナノワイヤの電子状態を計算し、構造最適化後カーボンナノワイヤのラマン散乱を求める。またカーボンナノチューブとカーボンナノワイヤのエネルギー計算には、Ge. Samsonidze が作成したタイトバインディング計算式を用いた。この 2 つの物質の並進対称性から、軸方向には並進対称性があるが、一本の独立した系を扱うのが今回の物性計算の目的である。よって後に用いた第一原理計算法を用いることはしなかった。

2.1.3 HRTEM:高分解能電子顕微鏡

TEM とは透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope : TEM) の略称である。TEM は電子顕微鏡の基本となる働きをしてきたが、より高分解能の電子顕微鏡を HRTEM (High Resolution Transmission Electron Microscope) という。

²eps/nanowire-zhao-HRTEM.eps

TEM 技術は、現在までのナノテクノロジーの基盤となってきた。

TEM の基本的な結像方法は、「電子銃で電子を試料状に収束させ、対物レンズと投影レンズで蛍光板や写真フィルムに記録する方法」である。日本においては飯島グループがピーポット (カーボンナノチューブ内にフラーレンを内包) についての観察で、観察手段として用いている。

しかしカーボンナノチューブの様な、内部に空洞を持つ物質の場合、内部の構造をみる上であたかも空洞部分が炭素鎖があるように影が写ることがある (ゴースト現象)。TEM 画像のみでカーボンナノワイヤが存在するというのは、危険ではないかという指摘がある。[8]

2.1.4 カーボンナノワイヤ電子的特性

この指摘に対して、zhao らはラマン分光スペクトルによる実験で、カーボンナノチューブでは表れないピークを測定した。中心内部の炭素鎖は一次元での結合をしている。その結合は一重結合と三重結合が交互に連なってできたものと、二重結合が連続して構成されているものがある。[4] カーボンナノワイヤをラマン分光散乱によって測定すると、多層カーボンナノチューブの *G*-band モードの 3 つのピークが見られる。(1582, 1591, 及び 1610 cm^{-1}) そして、一般のカーボンナノチューブでは起らない 1825, 1852 cm^{-1} を観測した。

一般に炭素を一次元方向に並べた場合、ナノワイヤと同様に一重結合と三重結合が表交互に並ぶが、その結合距離とラマンの振動ピークは異なってくる。参考に表 2.3 に代表的な結合距離を掲載する。

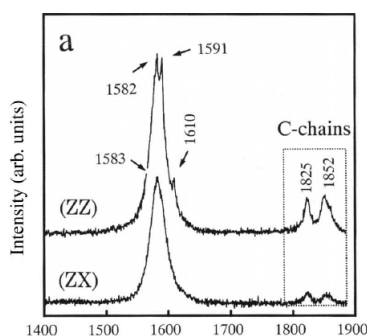


図 2.3: カーボンナノワイヤのラマン分光散乱実験を多層カーボンナノチューブとカーボンナノワイヤに対して行った。 z 方向から偏光し、 z 及び y 方向の偏光を持つ散乱光が見られた。(ZZ) 方向と点線で表された部分が炭素鎖による特有のピークの可能性 [4]

3

³eps/nanowire-zhao-raman.eps

炭素原子間の結合の名称	一重結合	二重結合	三重結合
共有結合の数	C-C SP ³ 混成	C=C SP ² 混成	C≡C SP 混成
原子間距離 [Å]	1.5	1.4	1.2

2.1.5 重水素を用いた合成とラマン分光

神野らは、多層カーボンナノチューブを水素窒素混合ガス中で直流放電において作成した。多層カーボンナノチューブをラマン分光を用いて測定したところ、図 2.4 のようにラジアルブリージングモードモード 272cm⁻¹,388cm⁻¹ を得た。また 1860cm⁻¹ も水素の混合率 90% の条件で確認された。水素を重水素に置き換えて、同様の実験を試みたところ、1860cm⁻¹ のラ系のバネ係数が分かると、振動数も計算することができる。系に一種類のバネと座標変化が 1 つの場合角振動数 ω はラマン散乱は同様にみられた。重水素は原子核は陽子と中性子で構成されている。陽子のみの水素と比べると、倍の重さであり、ラマン散乱が起ると振動も異なってくる。したがって 1860cm⁻¹ のピークは炭素に因るものだと分かる。

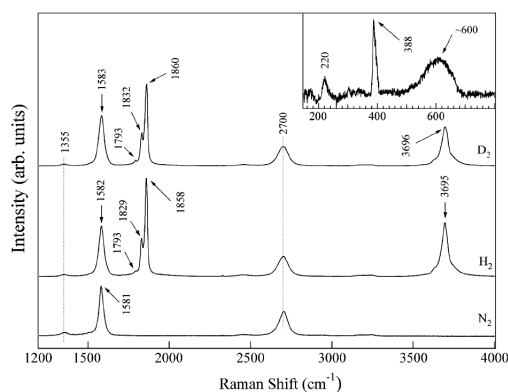


図 2.4: 水素ガス、重水素ガスの多層カーボンナノチューブのラマン分光 [4] ⁴

2.1.6 共鳴ラマン散乱実験

また片浦らはカーボンナノワイヤを内包する多層カーボンナノチューブに対して、共鳴ラマン散乱実験を行った。図 2.5 のようにレーザーの入射エネルギーが 2.41eV で一番大きなピークが得られた。共鳴ラマン散乱とは、対象の物質のバンドギャップに等しいエネルギーの入射があると、電子の遷移確率が大きくなることである。これによりカーボンナノワイヤのバンドギャップは、2.41eV であると考えられる。

⁴eps/Jinnno01.eps

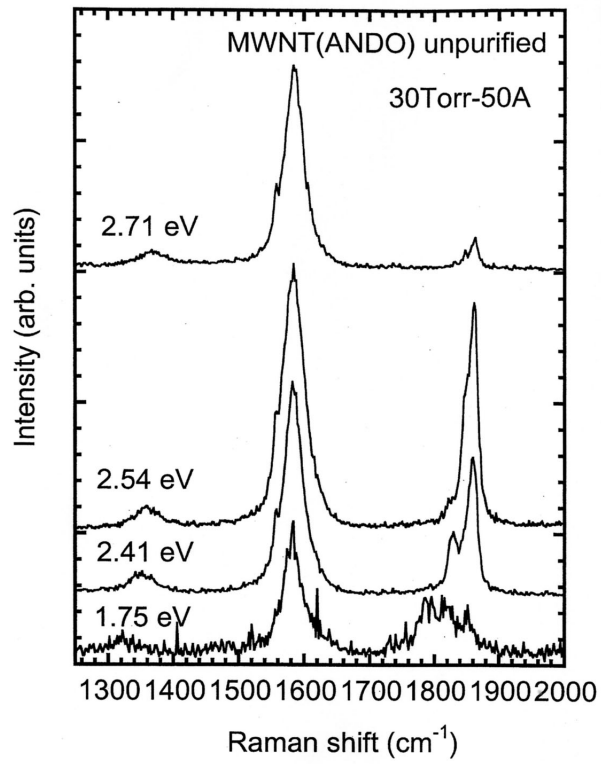


図 2.5: 片浦による共鳴ラマン散乱実験。2.4eV のレーザーで一番大きなピークが見られた。⁵

2.2 カーボンナノチューブの振動

結晶内のエネルギー計算を行うことが出来れば、結晶振動について調べることができる。結晶にかかる力は、エネルギーの原子位置 R に関する微分によって求めることができる。

$$F = \frac{\Delta E}{\Delta R} \quad (2.1)$$

安定した状態の結晶にかかる力は、格子変化量 ΔR とエネルギーに対して、2次関数の形をとって変化する。これは

$$E = \frac{k\Delta R^2}{2} \quad (2.2)$$

$$\Delta F = k\Delta R \quad (2.3)$$

とバネ係数 k の形である。

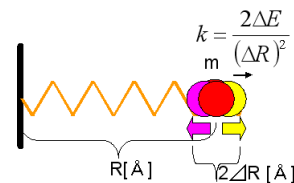


図 2.6: 系にバネが一つしかない場合⁶

系のバネ係数が分かると、振動数も計算することができる。系に一種類のバネと座標変化が 1 つの場合角振動数 ω は

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (2.4)$$

となる。角振動数は、系の振動の周波数に 2π を掛けたものであるから、振動数を波数の形に変換してやることで光の散乱を測るときの単位に変換することができる

これは図 2.7 のようにカーボンナノチューブの直径方向の振動時に振動方向を直径方向に取った場合と同じである。系全体の角振動数は以下の様にかかる。カーボンナノチューブの直径方向の振動はラジアル・ブリージング・モードと呼ばれる。RBM の場合、エネルギー変化量 ΔE を直径の変化量の自乗 ΔR^2 の関数でプロットした傾きがバネ係数となる。

⁶eps/bane1.eps

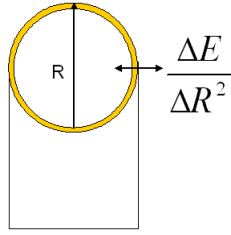


図 2.7: カーボンナノチューブの直径方向への振動⁷

これで、ラマン共鳴散乱による散乱のピークを再現できるはずである。

$$\Omega(k) = \frac{\omega(k)}{2\pi} \frac{1}{c \times 10^2} \quad (2.5)$$

$$c = 2.9979245809 \times 10^8 \text{m/s}$$

Ω は、振動数 $\omega(k)$ を cm^{-1} で表したものの。

2.3 一種類のバネの場合

図 2.3 のように 1 次元上に同じ種類のバネが等間隔で無限に並んでいる場合。系全体の角振動について考える。まず系に一つのバネのみの場合、

$$m\ddot{x} = -2Kx \quad (2.6)$$

$x(t) = \text{Re}(Ae^{i(ka-\omega t)})$ 初期条件 $x(0)=0$ とすると

$$\omega(k) = \sqrt{\frac{2K}{m}} \quad (2.7)$$

これが、単位胞当たり粒子が 1 つある場合になると振動は粒子一つ当りにかか力を以下の式を解くことになる。

$$m\ddot{x}_l = -K(x_l - x_{l-1}) - K(x_l - x_{l+1}) \quad (2.8)$$

振動は波数 K によって変化する様になる。

$$\omega(k) = \sqrt{\frac{K}{m}} \sin\left(\frac{ka}{2}\right) \quad (2.9)$$

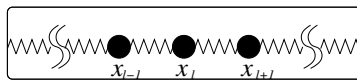


図 2.8: 系に 1 種類のバネが等間隔に並んでいる場合⁸

⁷eps/tube-rbm.eps

⁸eps/chain-1.eps

2.4 二種類のバネの場合

並進対称性が、 z 軸方向にある炭素が 1 次元状に周期的に並んでいる場合。炭素の結合は 1 重結合と 3 重結合とが交互に現れて存在する [7]。カーボンナノチューブ内での炭素鎖も同様に、二種類の結合が現れると推定される。単位格子内に 2 種類のバネ K_1, K_2 がある場合、方程式は以下のように書ける。

$$\begin{aligned} m\ddot{x}_{2l} &= -K_1(x_{2l} - x_{2l-1}) - K_2(x_{2l} - x_{2l+1}) \\ m\ddot{x}_{2l+1} &= -K_1(x_{2l+1} - x_{2l}) - K_2(x_{2l+1} - x_{2l+2}) \end{aligned} \quad (2.10)$$

$x_{2l} = \text{Re}(Ae^{i(2lka-\omega t)})$, $x_{2l+1} = \text{Re}(Ae^{i((2l+1)ka-\omega t)})$ とすると、固有振動 ω_{\pm} は

$$\omega_{\pm}(k) = \frac{1}{m^2} \left\{ (K_1 + K_2) \pm \sqrt{(K_1 + K_2)^2 \pm 4K_1K_2\sin^2(ka)} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (2.11)$$

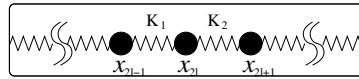


図 2.9: 系に 2 種類のバネが等間隔に並んでいる場合⁹

式 (2.11) で考えられる振動の k による分散曲線は、 $k = 0$ で振動数が 0 に近づくものと、有限値に近づく 2 種類の曲線が得られる。 $\omega(k = 0) \neq 0$ を光学分岐、 $\omega(k = 0) = 0$ を音響分岐という。光学分岐の場合粒子は各々反位相で振動し、音響分岐では逆に各粒子が同位相に振動する。[10]

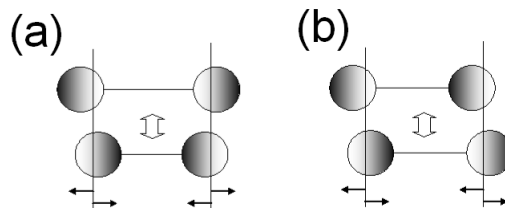


図 2.10: (a) 光学分岐では粒子はお互いに逆方向に変動する (b) 音響分岐では粒子はお互いに同じ方向に変動する

10

ナノワイヤの振動数を見る場合、光学分岐の $k = 0$ の振動数について計算する。

$$\omega_+(0) = \left\{ \frac{2(K_1 + K_2)}{m} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (2.12)$$

式 (2.12) によってラマン分光実験による、カーボンナノワイヤの振動ピーク 1860cm^{-1} と比べる。

⁹eps/chain-2.eps

¹⁰eps/mode.eps

2.4.1 エネルギーの計算手法

炭素の原子位置から、エネルギーを求めるのに extended tightbinding 法 (ETB 法) を用いたプログラムを使用した。このプログラムは MIT 大学の Samsonidse が作成したものを引用した [9]。ETB 法は従来のタイトバインディング法よりグラファイトやカーボンナノチューブ等のと物理計算に合うよう改良されたプログラムである。実際にはボア半径の 10 倍の半径にある炭素を考えると、密度汎関数法に基づいたパラメータを用いている。また元のタイトバインディング計算の理論は炭素の軌道 s, p_x, p_z, p_z を考慮にいたした Slater-Koster 法を用いている [1]。

2.5 カーボンナノチューブとカーボンナノワイヤについての計算結果

2.5.1 原子位置最適化

カーボンナノチューブの原子位置は、グラファイトをカイラル方向に丸めた場合の原子位置となる。しかし実在するカーボンナノチューブは、その直径や並進ベクトルさらに内部のそれぞれの炭素の原子位置も変化する。これらを、理論計算でエネルギーが最安定となるよう原子位置を再配置し、実際のカーボンナノチューブに近づけた。ここで原子一つ一つに対しての 3 次元座標について、最急降下方を用いて、すべての原子座標に対しての最適化を行った場合、原子数 $N_{\text{atom}} \times 3$ のパラメータについて計算を行わなければいけないが、計算時間短縮の必要なパラメータのみに対してのみもっともエネルギーの低い状態を計算することで時間をかけずに最適化した。

最急降下方の解放について示す。ある最適化したい値 x に対してエネルギー最小値を求めたい場合。 x に対して $\pm \Delta x$ のみ変動させパラメータに対するエネルギーの傾き f を求める。

$$f = \frac{\Delta E}{\Delta x} \quad (2.13)$$

その次に傾き方向に対して、極小値があるかエネルギー探索させ極小値が見つかった場合極小値付近でのより細かい変動値に切り替える。また極小値が見つからなかった場合は、探索範囲外に範囲を広げて、極小値探索を続ける。

以上の過程を取り、エネルギーが安定した状態を導き出す。

箇条書きにすると以下のようなになる。

カーボンナノチューブの直径 R を最適化する場合。

1. 初期パラメータ R_0 と初期エネルギー E_0 を計算
2. R_0 に対して、 $\pm 0.1\%$ の微小変位 Δx_{\pm} の操作、エネルギー変化 ΔE_{\pm} を得る。

3. ΔR_{\pm} と ΔE_{\pm} の傾き f から、 x が変位する方向を決める。
4. R を変位させ、傾き $f \times 20$ までの範囲で極小値を得られたら最適化終了。
5. 極小値が得られなかった場合は、 $R + 20f$ の点を初期値 R_0 として1に戻る。

2.5.2 カーボンナノチューブの構造最適化

カーボンナノチューブの原子位置最適化を行う場合、直径と並進ベクトルのサイズの変化に注意を向ける。なぜならカーボンナノワイヤがカーボンナノチューブ内に入った場合の一番に影響を受けるのは、カーボンナノワイヤの炭素原子からカーボンナノチューブの炭素原子までの距離と、カーボンナノチューブ内の原子密度だからである。 $C_h=(3,3)$ のナノチューブについて、構造最適化前のグラファイトをカイラルベクトル方向に丸めただけのものと構造最適化後の直径と並進ベクトルを比べると、表のように直径は大きくなった。

(3,3) カーボンナノチューブ	直径 [Å]	並進ベクトル [Å]
最適化前	4.182	2.46
最適化後	4.197	2.462

(3,3) カーボンナノチューブの構造最適化

また $C_h=(3,3)$ の様に直径が 4Å の様な小さいカーボンナノチューブではなく、半径がグラファイトの面間隔である 3.5Å である場合や、 1nm 以上の直径のカーボンナノチューブの構造最適化を行った。

(5,5) カーボンナノチューブ	直径 [Å]	並進ベクトル [Å]
最適化前	6.781	2.46
最適化後	6.843	2.46

(5,5) カーボンナノチューブの構造最適化

(8,6) カーボンナノチューブ	直径 [Å]	並進ベクトル [Å]
最適化前	9.52	25.46
最適化後	9.56	25.89

(8,6) カーボンナノチューブの構造最適化

2.5.3 最内殻カーボンナノチューブの構造

カーボンナノワイヤを内包するカーボンナノチューブの直径が 1nm 程度であると記述した。これを実際にカーボンナノチューブにカーボンナノワイヤを内包した状態での構造最適化を行い、直径 1nm が妥当な数字であるかを判定した。カイラルベクトル (3,3) のカーボンナノチューブは直径が 0.4nm と 1nm の半分以下であ

る。このカーボンナノチューブがカーボンナノワイヤを内包した場合の構造最適化の結果は図 2.11 のようにカーボンナノチューブの筒状の形はくずれ、図 2.11(b)(c)の順に平面を形成していく。図 2.11(d) ではナノグラファイトと歪んだカーボンナノワイヤが並んだ形になった。これにより直径が 0.4nm と小さい単層カーボンナノチューブではカーボンナノワイヤを内包できないことが分かった。ワイヤ部分は直線ではなく、ジグザグ型に並ぶようになった。

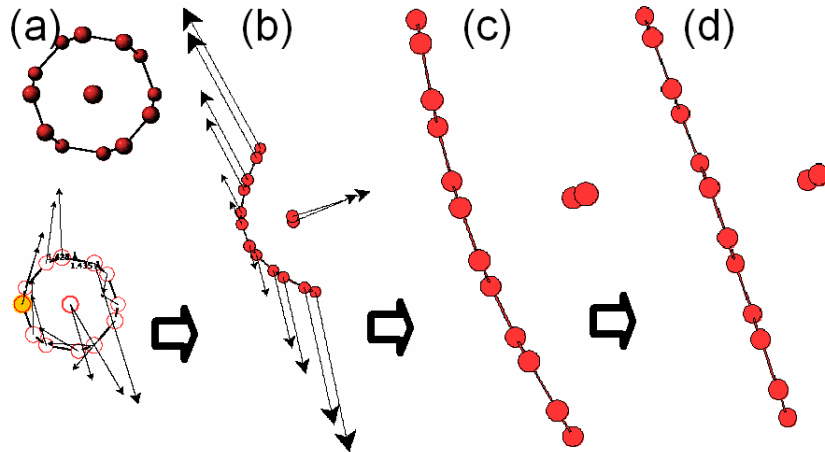


図 2.11: カーボンナノワイヤを内包した (3,3) カーボンナノチューブの構造最適化 (a) 初期配置 (b) 円環がくずれ半円状になるワイヤは半円に取り込まれる。半円と反対側に 2 個の炭素原子が取り残される。(c) 半円が引き伸ばされる。(d) 半円は平らになる¹¹

次に 1nm 程度の直径を持つカーボンナノチューブの中に、カーボンナノワイヤを配置して計算を行った。しかし、カーボンナノワイヤとカーボンナノチューブの軸方向の結び付きは、原子数の差からカーボンナノチューブが強い。格子の軸方向の長さはカーボンナノチューブの並進ベクトルの最適化の値となる。そのためカーボンナノワイヤの原子位置は、初期値がカーボンナノチューブとカーボンナノワイヤが同じ長さから最適化計算を始めた場合、ジグザグ状になり、炭素間距離を増やす方向に移動する。

2.5.4 ラジアル・ブリージング・モード

RBM(ラジアル・ブリージング・モード)とは 200cm^{-1} に表れるラマンスペクトルピークである。RBMはカーボンナノチューブの直径方向に振動する。カーボンナノチューブの直径とRBMの振動数は、反比例の関係にある。

$$\omega = \frac{254}{d_t[\text{nm}]} [\text{cm}^{-1}] \quad (2.14)$$

¹¹eps/wtube.eps

カーボンナノチューブの直径方向の振動に対して、直径 d_t とエネルギーの傾きからその振動数を計算した。 $C_h=(3,3)$ のナノチューブの場合、構造最適化した直径は 0.4199nm である。直径から計算できる振動数は式 2.14 より、 604cm^{-1} である。これに対して直径をわずかに変化させた場合のエネルギーの傾きから求めた直径方向のバネ定数 k を、式 2.4 に代入して計算した。結果として、振動数 $\omega_{\text{RBM}}=629\text{cm}^{-1}$ となった。それ例外に 5 つのカイラルベクトルに対しての RBM を計算したが、図 2.12 の様に振動と直径の式を再現した結果となった。

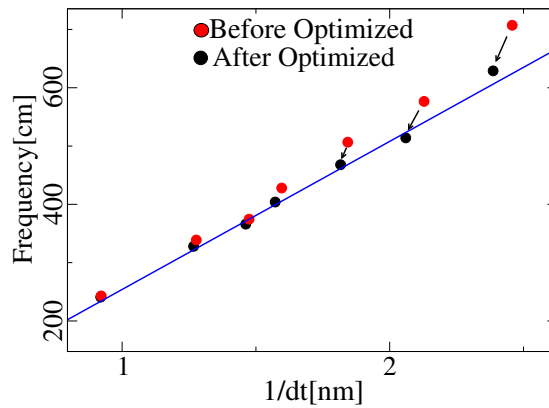


図 2.12: RBM:青線は式 (2.14) より直径の逆数と振動数の傾きを示している。丸はカーボンナノチューブのエネルギー変化から求めた振動数である。赤丸は構造最適化前、黒丸は構造最適化後¹²

2.5.5 カーボンナノワイヤの構造最適化

一次元状に等間隔に炭素原子が並んでいる状態から、一次元での炭素間距離について構造最適化を行った。カーボンナノワイヤは、単独では安定して存在できないが、カーボンナノチューブに入れる前の状態を計算した。最初の状態では炭素間距離が 1.50\AA で等間隔にならんでいるものとした。構造最適化後は、炭素間距離は 1.26\AA と 1.35\AA が交互に並ぶ原子配置になった。これは三重結合と一重結合が交互に並んでいると考えることができる。

2.5.6 カーボンナノワイヤのバンドギャップ

共鳴ラマン分光による実験結果では、カーボンナノワイヤのバンドギャップは 2.4eV という結果だった。構造最適化した状態でのカーボンナノワイヤのバンドギャップは図 2.13(a) では 1.9eV となった。ここから結合距離を変化させたところ、バンドギャップと結合距離は、図 2.13(b) で 0.1\AA の結合距離変化で、バンドギャッ

¹²eps/rbm2.ps

は 3eV 変わるほどの傾きとなる結果となった。このことから、カーボンナノワイヤの炭素結合距離はわずかの差で大きく電子状態が変化する物質であることがわかった。

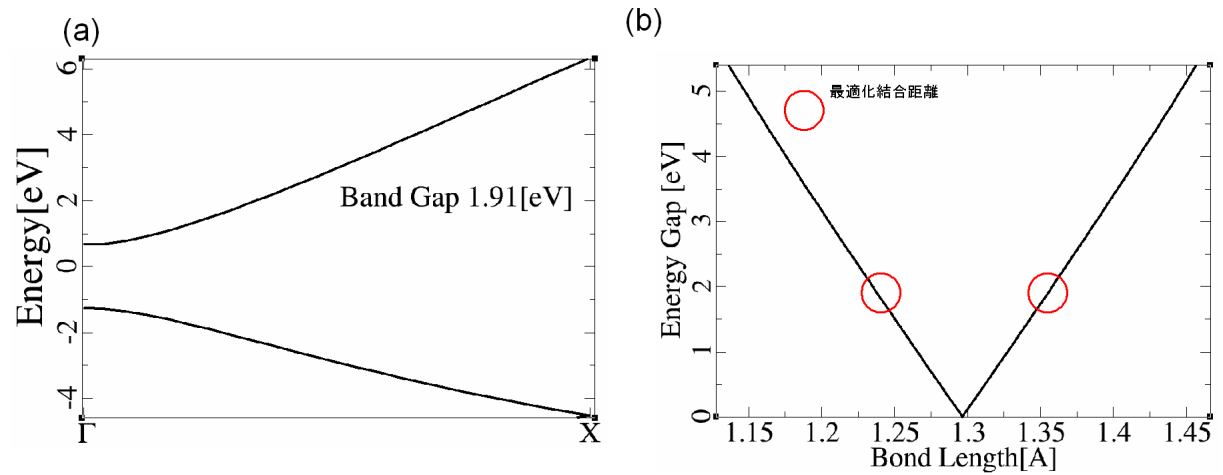


図 2.13: (a) カーボンナノワイヤのフェルミ面付近のバンド構造 (b) 炭素間距離の関数としたカーボンナノワイヤのバンドギャップ。中央のバンドギャップが 0 では結合距離は全て等しくなっている。赤丸が最適化された結合距離¹³

2.5.7 カーボンナノワイヤの振動

構造最適化したカーボンナノワイヤの振動について計算する。カーボンナノワイヤ系に 2 種類のバネが存在する場合の式 2.12 のバネ係数と振動数の式をもちいて計算したところ、 2060cm^{-1} の振動数が得られた。この値はカーボンナノワイヤのみの振動数として 2000^{-1} 前後の範囲内にある [7]。カーボンナノチューブ内の振動数が 1860cm^{-1} で、内部ではチューブによって振動が押えられるとしても、数十 $^{-1}$ であろうという予測があり、この振動数はかなり再現出来ていると考えることができる。

¹³eps/wire-b.eps

第3章 第一原理計算に必要な知識

第一原理計算とは、シュレディンガー方程式を経験的なパラメータを用いずに数学的に解くことによって、理論的に電子状態を表すことである。多電子系における電子の位置を交換することによって起こる多体波動関数の正負の反転により、多数の原子の結晶では膨大な計算量となってしまう。そこで、シュレディンガー方程式を解く上で、一体近似を用いることによってその計算の総量を減らしてやることができる。このような多体系に近似を用いた計算方法を固体物理での第一原理計算という。公開されている第一原理計算プログラム `Osaka2002_nano`(以下 `Osaka2002`) においてその原理と利用されている方法について説明する。詳細は `Osaka2002` のマニュアルにあり、ここでは必要な知識をまとめた [12]。

3.1 近似法の選択

物質の電子状態は、基礎方程式であるシュレディンガー方程式

$$\begin{aligned} H\Psi &= E\Psi \\ \Psi &= \sum C_{ijklmn\dots} |\phi_i(1)\phi_i(2)\phi_i(3)\phi_i(4)\phi_i(5)\phi_i(6)\dots| \end{aligned} \quad (3.1)$$

の解から求められるここでは H は系のハミルトニアン、 Ψ は多電子波動関数で、種々の軌道 ($\psi_i, \psi_j, \psi_k, \psi_l, \dots$) のスレーター行列式の線形結合からなる。しかし多原子、多電子系について解くのは容易ではなく種々の近似を用いられている。その一つとして、多原子波動関数を一つのスレーター行列

$$\Psi = |\phi_i(1)\phi_i(2)\phi_i(3)\phi_i(4)\phi_i(5)\phi_i(6)\dots| \quad (3.2)$$

で表す方法がある。1 電子軌道 ϕ を原子軌道の線形結合近似 (ハートリーフック方程式) で表す簡単な近似である。しかしこの方法は、原子数が少ないときは計算は可能であるが、大きな原子数では複雑な計算が必要になることが上げられる。

さらに、ハートリーフック近似では必要な結果を必ずしも得ることは出来ない。例えばハートリーフック近似による金属や半導体のフェルミ面には正しい値が出ないことが知られている。その解決策として、多電子配置の効果をポテンシャルに押し付け繰り込んだハミルトニアンを導入する、密度汎関数法の考え方ができた [17]。

3.2 密度汎関数法

密度汎関数法の原理とは、系の基底状態の全エネルギーが電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ の汎関数として表すことができるという定理 (Hohenberg and Kohn の定理) に基づき、図 3.1 のように系の電子密度が一般的な電荷密度に近いとすると、全エネルギー E は、電子密度の汎関数として、

$$E = \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[\rho(\mathbf{r})] \quad (3.3)$$

と表されるとする方法である。 v は外部ポテンシャル、 F は v に依存しない汎関数である。系のエネルギー E は真の電子密度分布の場合最小となる。 F は運動エネルギー、電子間相互作用に分けて考えることができ、電子間相互作用はさらに、電子間静電相互作用エネルギー U と、交換 相関エネルギー E_{xc} に分けて考えることができる。

$$F[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + U[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] - \mu \int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (3.4)$$

以上の様な汎関数 F と外部ポテンシャル v で構成されている系のエネルギーで電子密度分布 $\rho(\mathbf{r})$ を式 3.3 で変分すると、多体相互作用が電子の平均的な場の様に扱うことができる [13][17][14]。

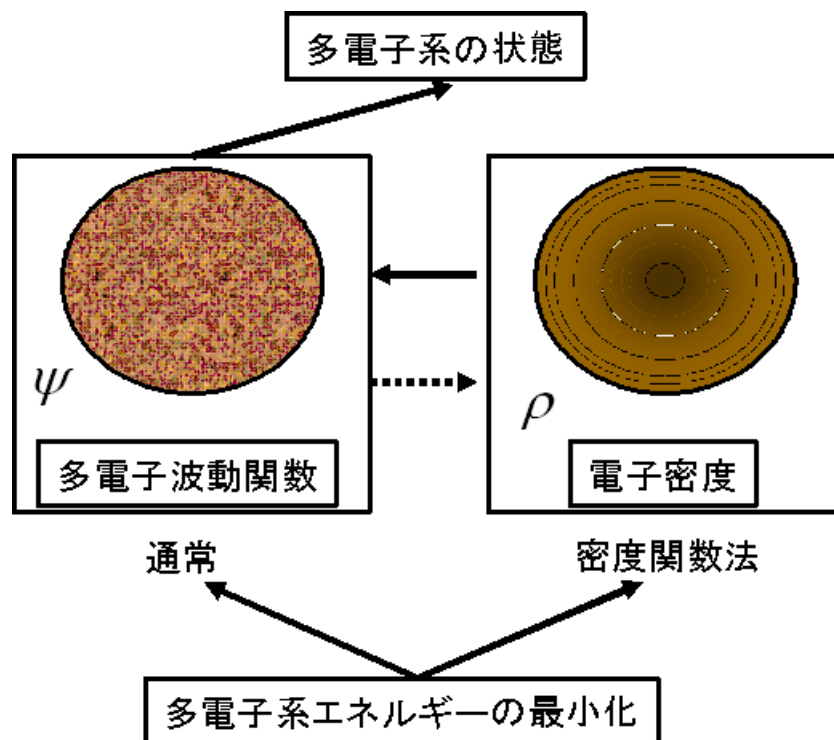


図 3.1: 密度汎関数法の概念図¹

3.3 局所密度近似

多電子系を密度汎関数法で単純化する場合、未知の電化密度の汎関数、すなわち交換相関エネルギーを求めなければならない。そこで系の微少な領域での、ポテンシャルが一様である電子ガスポテンシャルを仮定して、エネルギーと密度の関数関係を定め、それが場所の関数つまり局所の汎関数として、全体の量を求める方法である。

3.4 擬ポテンシャル法

第一原理により周囲に依存しない擬ポテンシャル法として Osaka 2002 では「ノルム保存」型を採用している。これは動径方向に節を持たず外殻領域で孤立原子の正しい波動関数と一致するように擬波動関数を決める。さらに擬波動関数のノルムの空間積分が波動関数のものと等しくなるように決める。

$$\int_0^{r_c} R_l^2(r) r^2 dr \quad (3.5)$$

¹eps/mitudo2.ps

そしてポテンシャルのカットオフ半径を決める。図 3.2 のようにカットオフ半径での擬波動関数の対数微分は真波動関数と一致する。さらにカットオフ半径より外側で擬ポテンシャルは、孤立原子の場合のポテンシャルと一致する [14][17]。

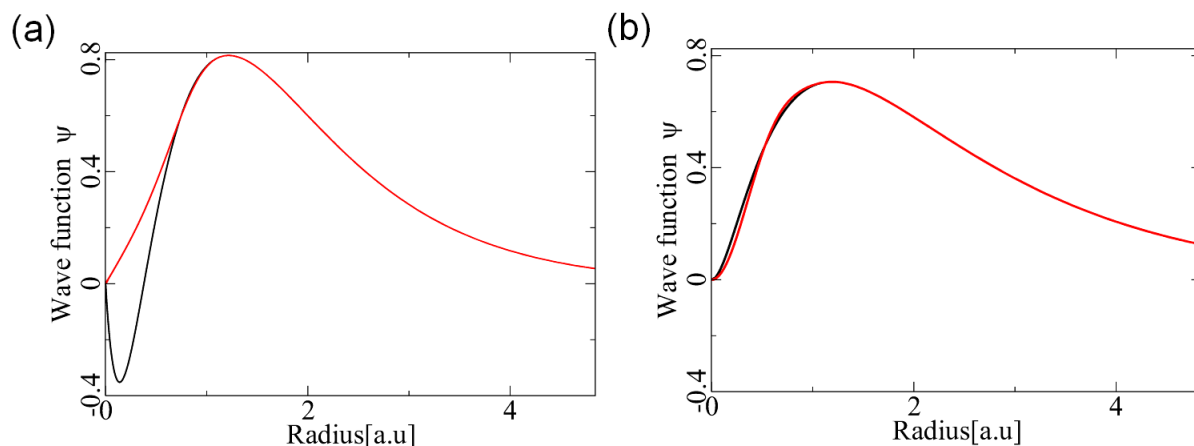


図 3.2: 真波動関数 (黒) と擬波動関数 (赤):(a)s 軌道、カットオフ半径 2.13[a.u] (b)p 軌道、カットオフ半径 2.57[a.u] ²

3.5 平面波展開

周期的境界条件を持つ系の場合、Bloch の定理を用いる事によって、固体の計算をする数学的手法である。結晶中の並進ベクトル $t = n_1 \mathbf{R}_1 + n_2 \mathbf{R}_2 + n_3 \mathbf{R}_3$ に対して次の式で表されるベクトルを逆格子ベクトルという。

$$R_i G_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (3.6)$$

逆格子ベクトルは k 空間内の任意の周期関数のフーリエ展開につかわれる。 $f(r)$ がブラベー格子ベクトルについて滑らかな関数であるとき、

$$f(r) = \sum_G A_G e^{iGr} \quad (3.7)$$

となる。(A_G はフーリエ展開係数) 波動関数の周期は波数 k とバンド 指数で表され、

$$\Psi_{kn}(r) = \exp(ikr) u_k^n(r) \quad (3.8)$$

これを逆格子ベクトルのフーリエ展開式に当てはめて、

$$f(r) = \sum_G A_G e^{iGr} \quad (3.9)$$

$$\Psi_{kn}(r) = \sum_G c_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}} \quad (3.10)$$

²eps/pepot02.eps

となり、平面波展開はブロッホの定理を満たし、さらに電荷密度を片寄りなくもたせることができる。

$$\Psi_{kn}(r) = \sum_G C_{k+G} e^{i(k+G)r} \quad (3.11)$$

$$\Psi(r) = \sum b_G(R) \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(k-G)r} \quad (3.12)$$

座標に対して並進ベクトル \mathbf{T} 進めると、

$$\begin{aligned} \Psi(r + \mathbf{T}) &= \sum b_G(k) \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(k-G)(r+\mathbf{T})} \\ &= \sum b_G(k) \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(k-G)r} e^{i\mathbf{k}\mathbf{T}} e^{-i\mathbf{G}\mathbf{T}} \\ &= \Psi(r) e^{i\mathbf{k}\mathbf{T}} \end{aligned} \quad (3.13)$$

となる。

これを全エネルギーの式 $H\Psi(r) = E\Psi(r)$ に当てはめると、

$$\begin{aligned} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right) \Psi &= E\Psi \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \sum b_G \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(k-G)r} + \sum_{G'} V_{G'} e^{-iG'r} \sum b_G(k) \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(k-G)r} &= \\ \frac{\hbar^2}{2m} (k-G)^2 \sum b_G(k) \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(k-G)r} + \frac{1}{\sqrt{V}} \sum V_{G'} e^{-iG'r} \sum b_G e^{i(k-G)r} &= \\ &= E \sum_G b_G e^{i(k-G)r} \end{aligned} \quad (3.14)$$

ここで、 $\int e^{-i(k-G)r} dr$ をかけると左辺の第一項は

$$\begin{aligned} \int -\frac{\hbar^2}{2m} (k-G)^2 \sum b_G(k) \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(k-G)r} e^{i(k-G'')r} dr \\ = \int -\frac{\hbar^2}{2m} (k-G)^2 \sum b_G(k) \end{aligned} \quad (3.15)$$

となり $G=G''$ 成分の時のみ残る。なお G は以下の関係を持つ

$$\int e^{i(k-G)r} e^{i(k-G'')r} dr = \delta_{G''G} \quad (3.16)$$

また第2項は同様に $\int e^{-i(k-G)r} dr$ をかけ $(G+G')=G''$ の時 G'' を消去

$$\int \frac{1}{\sqrt{V}} \sum b_{GG'} V_{G'} e^{i(G-G')r} e^{i(k-G'')r} dr \quad (3.17)$$

これによって $\frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{G''} V_{G''-G}$ が残る
よって 1,2 項を合わせると以下の様な式となる。

$$\frac{\hbar^2}{2m}(k-G)^2 b_G + \sum V_{G-G''} b_{G''}(k) = E(k) b_G(k) \quad (3.18)$$

3.6 平面波のカットオフ

平面波展開によって作られる式は、逆格子ベクトル G の総和である。理想ではもちろん無限の数の逆格子ベクトルを扱いたい、現実のコンピュータでは不可能である。そこでカットオフエネルギー E_{cut} (原子単位) というパラメータを計算限界とする。これでカットオフエネルギー以上の逆格子ベクトル G の影響を無視して計算する。もちろんカットオフエネルギーを大きくすればするほど、計算精度は良くなる。カットオフエネルギーの定義は

$$|k+G|^2 < E_{cut} \quad (3.19)$$

カットオフ半径 k_c は上式を満たす k の半径である。カットオフ半径 k_c 内の平面波の数は、

$$N_{pw} = \frac{\frac{4\pi}{3} k_c^3}{\Omega_c} \quad (3.20)$$

となる。 Ω_c は単位格子の体積である。平面波展開によって結晶の構造を計算する場合、対称な結晶の単位格子の体積と平面波数は式 (3.22) の関係となる。

第一原理計算での擬ポテンシャルは、トータルエネルギーと単位格子体積の関係に大きく影響する。カットオフエネルギーを一定にした場合と、平面波数を一定にした場合とではその影響が異なる。カットオフエネルギーを一定にした場合、平面波数が体積によって変化する。この場合トータルエネルギーと体積のグラフは不規則なジグザグを描くことになる。

結晶の格子定数を動かす場合には、変化量が小さい場合は計算精度も問題ないが、大きく動かしたい場合には、そこでまた平面波数にたいして、考える必要がある。

3.7 k 空間のサンプリング点

Osaka2002 では固体のエネルギー計算に、オペレータ Q の平均を計算する。 Q の平均は以下の式で与えられる。

$$Q = \frac{\Omega_c}{(2\pi)^3} \int_{BZ} Q_k d^3\mathbf{k} \quad (3.21)$$

$$Q_k = \langle \Psi_{kn} | \hat{Q} | \Psi_{kn} \rangle \quad (3.22)$$

\hat{Q} は Kohn-Sham ハミルトニアンで Q はバンド n の平均値となる。 Q_{kn} は Kohn-Sham の固有値である。よって Q を求める式でのサンプリング点によってバンドのエネルギー計算の精度が変化する。

Osaka2002 では k サンプリング点を作成する上で、再現精度を確認する方法として、Monkhorst-Pack の方法を用いている。[22]

まず Monkhorst-Pack の k 点の取り方は以下の通りである。

$$k_{rst} = u_{1r1} \mathbf{G}_1 + u_{s2} \mathbf{G}_2 + u_{3t} \mathbf{G}_3 \quad (3.23)$$

$$u_{ip} = \frac{2p - N_i - 1}{2N_i} \quad (p = 1, 2, \dots, N_i) \quad (3.24)$$

この k 点の取り方によって、 u_{ip} は $(-1/2 + 1/2N_1)$ から $(1/2 - 1/2N_i)$ までの間となる。この式によって k 空間は $N_1 \times N_2 \times N_3$ 個に分割される。

3.8 共役勾配法

共役勾配法とは、

$n \times n$ の対称行列 $Q(n, m)$ の行列に対して 2 つのベクトル u, v が $u^T Q v = 0$ ならば u と v は Q に対して、共役である。 $(Q$ が単位行列ならば直行条件の式) という共役性を利用した方法である。多数量の関数 $f(x_n)$ の極小値を求める数学的技法として、知られている。

基本的なアルゴリズムは、以下の通り。

1. 初期点 $x_i(0) (i = 1, n)$ を与える。(k=0) 回目
2. $x(0)$ での解 b との残差を計算 $r_i = b - f(x_i)$
3. 補助変数 $p_i (i = 1, n)$ の初期値を残差 r_i とする
4. $i = 1, \dots, n$ でそれぞれ $y_i^k = \sum_{j=1}^n f(p_j^k)$ を計算する。
5. y_i^k をもちいて次の x_i^{k+1} の変位係数 α を求める。

$$\alpha^k = \frac{\sum_{i=1}^n r_i^k P_i^k}{\sum_{i=1}^n y_i^k P_i^k}$$

6. 係数 α より、 $k+1$ の近似値は $x_i^{k+1} = x_i^k + \alpha^k p_i^k$ として定義

7. $k+1$ の残差を $r_i^{k+1} = r_i^k - \alpha^k y_i^k$ として計算する。

8. k 回目と $k+1$ 回目の残差を比べる量 β を計算する。

$$\beta^k = \frac{\sum_{i=1}^n r_i^{k+1}}{\sum_{i=1}^n y_i^k}$$

9. 補助変数 p を新しい値として計算する。

$$p_i^{k+1} = r_i^{k+1} + \beta^k p_i^k$$

10. 収束判定を行い、目標以下だったら (4) にもどり収束を繰り返す。

以上の手順を踏むことで、最適値を見つける。[18]

3.9 Hellmann-Faynman 力

結晶にかかる力について説明する。結晶に置けるある原子のある系は、結晶にかかる力を計算する上で Hellmann-Faynman の定理を利用している。この定理というのは、「ある系におけるパラメータ α の関数 $f(\alpha)$ は

$$\begin{aligned} f(\alpha) |\alpha\rangle &= E(\alpha) |\alpha\rangle \\ \langle \alpha | \alpha \rangle &= 1 \end{aligned} \quad (3.25)$$

が満足されると、

$$\frac{dE(\alpha)}{d\alpha} = \left\langle \alpha \left| \frac{\delta H(\alpha)}{\delta \alpha} \right| \alpha \right\rangle \quad (3.26)$$

となる。」これがヘルマン・ファインマンの定理である。

これを原子位置 R_I に関する全エネルギー微分に変更すると、

$$F_i = -\frac{dE_{tot}}{dR_I} = -\frac{d}{dR_I} \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (3.27)$$

となり原子に働く力となる。結晶における力がエネルギーを最小にする、単位格子の原子位置最適化に使われる。さらに同様の方法で、格子定数の最適化も行うことが出来る。

第4章 Osaka2002の計算順

第4章では Osaka2002 を用いた計算方法について述べる。シリコン（ダイヤモンド構造）を例にとって手順を書く。全体図は以下のようなになる。

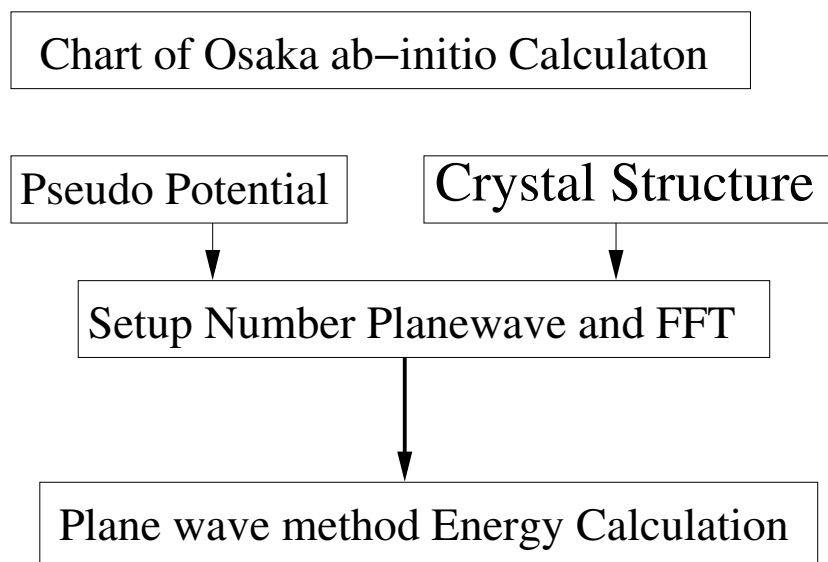


図 4.1: Osaka2002 の計算手順
原子ポテンシャルと結晶構造を求め、

計算に使う平面波数を決定後エネルギー基底状態を求める。¹

図 4.1 では、まず原子ポテンシャル (atomk.f) を求め、次に対象の物質の結晶を作成 (cryst.f90 等) する。この二つの計算が出来たらつぎに密度汎関数法で計算するサイズを計算する (inip.f90 等)。これが終わると Osaka2002 の中心である、基底状態の計算を行う事ができる (pwm.f90 等)。基底状態が求まったら、今度はバンド構造 (pwbcd.f90 等) を計算する。

¹eps/Osaka-chart.ps

4.0.1 ソースコード以外に必要な物

本論文では,intel fortran compiler 7.0 を搭載した linux マシンでの計算を行った。CPU は Intel(R) Pentium(R) 4 CPU 2.80GHz でのコンパイルとクラスタマシン Intel(R) Xeon(TM) CPU 2.80GHz での計算を行った。ライブラリとして Lapack を用いている。Lapack での必要なサブルーチンは zheev である。これは Lapack のホームページで入手できる。

4.1 擬ポテンシャルデータの作成

原子の擬ポテンシャルを作成する。Osaka2002の電子状態計算には、結晶に存在する原子の擬ポテンシャルデータと、結晶の構造データを事前に作成しておく必要がある。別の結晶で結晶構造ポテンシャルデータどちらかが同じならば、違うもう一方のデータを作ることによって計算ができる。

実行ファイル

atomk.f < g77 -o atom atomk.f >

入力ファイル

atom.dat 軌道データ等

実行方法

./atom

出力ファイル

atom.out

fort.3 波動関数

fort.10 波動関数、ポテンシャル

ort.11 軌道ごとの波動関数

fort.13 擬波動関数

fort.21 擬ポテンシャルデータ

fort.18 $\frac{q^2}{4 \pi \epsilon_0} V(q)$

pseudo.dat01 擬ポテンシャルデータ

擬ポテンシャルデータを作成する上で必要なデータをシリコンを例にとって説明する。

入力データは filename atom.dat 実行ファイルは ./atom である。出力ファイルは、

1. 計算の種類コード
2. 擬ポテンシャルの種類
3. 原子記号、計算法の種類
4. 原子の主量子数 n 、角運動量子数 l で表される内殻軌道の数、荷電子軌道の数
 n, l , スピンダウン、アップの占有数
5. 擬ポテンシャルのカットオフ半径 (原子単位)

である。実際にシリコンの計算を行う為の入力ファイル atom.dat は以下の様になる。

```
-----  
1|  pg      Silicon  
2|      tm2  
3| n=Si c=ca  
  |      0.0      0.0      0.0      0.0      0.0      0.0  
4|  3      2  
  |  3      0      2.00      0.00  
  |  3      1      2.00      0.00  
5| 2.13      2.57      0.00      0.00  
-----
```

計算結果を確認すると、各軌道での動径軌道方向の特徴が数値データで示されている。点線以下の部分の記述で 3s 軌道の特徴を表しており、極値が三つにあり零点以外でも 0 になる零点が二つあることが示されている。a extr は極値、r extr はその極値の位置 (原子単位) を表してる

```
-----  
n = 3  l = 0  s = 0.0  
      a extr      0.181  -0.345  0.737  
      r extr      0.056  0.384  1.778  
      r zero      0.150  0.724  
      r 90/99 %   3.315  4.884  
-----
```

計算で出力されるファイル (fort.10) は擬波動関数と、擬ポテンシャルのデータである。値は軌道ごとに出力される。図 4.2(a) はシリコンの擬波動関数を、図 4.2(b) は擬ポテンシャル関数をあらわしている。横軸は原子単位での直径方向、縦軸は波動関数 (a) ポテンシャルエネルギーを表している。と

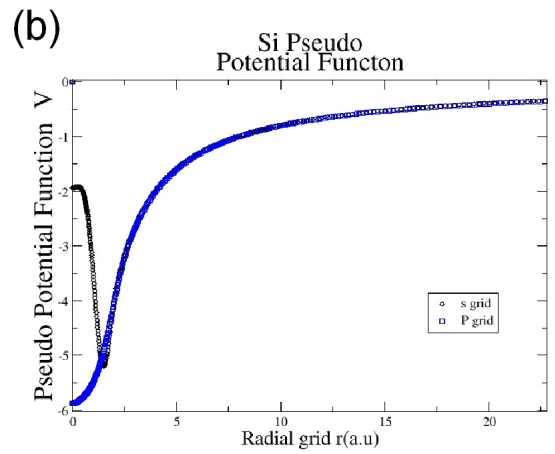
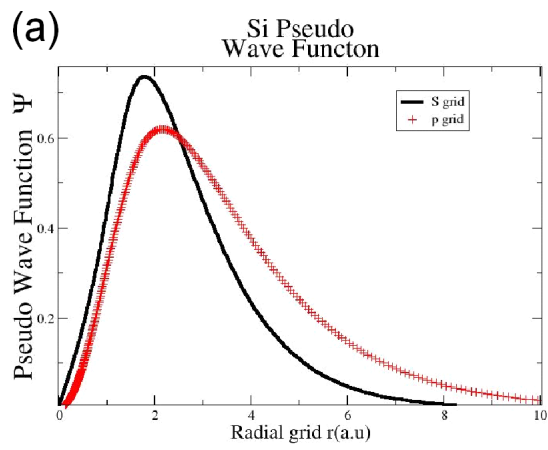


図 4.2: (a) シリコンの擬波動関数 (黒は s 軌道を赤は p 軌道を示す。) (b) シリコンの擬ポテンシャル (黒は s 軌道を青は p 軌道を示す。) ²

²eps/sips.ps

4.2 結晶データの作成

原子のポテンシャルを計算した後は、結晶構造を計算する。

4.2.1 入力データの作成

結晶データは、単位格子とその中の原子位置で表される。単位格子は Osaka2002 では基本単位格子 (primitive unit cell) ではなく、結晶を表すときに良く用いられる慣用単位格子 (conventional unit cell) を用いる。慣用単位格子は 3 つの基本ベクトルとそれらの間の角度で表される。

慣用単位格子の基本単位格子関係は、格子の種類によって依存する。単純格子、六方格子の場合は慣用単位格子と基本単位格子とは同一である。しかし他の基本格子の場合は違うことがあるので注意が必要である。結晶プログラムのファイル入出力

実行ファイル

```
cryst.f90 < make cryst>
```

入力ファイル (グラファイトの例)

```
gr.xtl
```

実行方法 (結晶データの名前が gr.xtl の場合)

```
./cryst
```

```
[mesaki@tube gr01] ~/opack/bin-old/cryst
```

```
input the crystal name with a period at the end.
```

```
gr. (入力)
```

```
cryst < ./cryst-input
```

```
[mesaki@tube gr01] cat cryst-input
```

```
gr.
```

出力ファイル

```
gr.prim
```

```
fort.22 原子位置
```

```
fort.15 格子の型と原子座標 (conventional)
```

```
fort.12 対称性
```

結晶データは元素名.xtl (この場合は si.xtl) と書く。ダイヤモンド構造のシリコンの場合は、

```

1| TITLE SI
  |DIMENSION 3
  |CELL
2|  5.43070    5.43070    5.43070  90.00000  90.00000  90.00000
3|SYMMETRY NUMBER 227 LABEL FD-3M QUALIFIER ORIGIN_1
  |
  |ATOMS
  |NAME      X      Y      Z  POT  CHARGE  TEMP  OCCUP  SCAT
4| SI1      0.00000  0.00000  0.00000 si   4.0000  0.5000  1.0000  SI4+

```

それぞれの項目は

1. タイトル
2. 格子定数
3. 空間群の番号
4. 各原子の座標、相対座標 (conventional unit cell)、荷電子数、(この場合は s,p 軌道)

ここで空間内の原子は、存在する全てを表すことはしない。規約サイト数 N_{ka} という結晶の対称性では結ばれない原子数だけ記述すればいいのである。シリコンの空間群 227 の場合一つの原子だけで単位格子の全ての原子と対称性があるので、一つでいいのである。

4.2.2 結晶出力データ

結晶構造の計算終了後出来た出力ファイルは、元素名.prim (この場合 si.prim) である。si.prim では格子定数、次に規約サイト N_{ka} という順番で表示されている。以下に出力例を示す。

```

TITLE SI
      date:
DIMENSION 3
LATTICE PARAMETERS (A,B,C,CA,CB,CC) in a.u.
      10.2625349  10.2625349  10.2625349
      0.0000000  0.0000000  0.0000000
Space group
      227  Oh7      Fd-3m      ORIGIN_1
IL      NG      NC

```



```

2      48      1      ORI
The conventional vectors
      10.2625349      0.0000000      0.0000000
      0.0000000      10.2625349      0.0000000
      0.0000000      0.0000000      10.2625349
The primitive vectors
      0.0000000      5.1312675      5.1312675
      5.1312675      0.0000000      5.1312675
      5.1312675      5.1312675      0.0000000
The primitive reciprocal vectors without 2Pi
      -0.0974418      0.0974418      0.0974418
      0.0974418      -0.0974418      0.0974418
      0.0974418      0.0974418      -0.0974418
VUNCL(ab^3) = 270.211578      1080.84631
UNIT of G space = 0.612244962

KIND OF ATOMS
1
Wycoff Positions
  ATM (      x,      y,      z)      Nos      Wycf      Code
  1 ( 0.00000, 0.00000, 0.00000)      1/ 1      8a      0 0/1      0 0/1      0 0/1
NUMBER OF ATOMS
2
L.L. AND U.U.      VALENCE      ELEMENT
  1      2      4.0000      1      si
POSITIONS RELATIVE TO A UNIT CONVENTIONAL CELL      TYPE      SYM(IG)
  1      0.0000000      0.0000000      0.0000000      1      si      1
  2      0.2500000      0.2500000      0.2500000      1      si      13
KION (the last index of k-th kind element)
  2
IAA (the kind index of all the atoms)
  1      1

```

出力したファイルを、mathematica で出力すると、以下の図の様になる。mathematica による結晶可視化ファイルは Osaka2002 に付属しており、「CrystAnal.nb」というファイルを使用した。

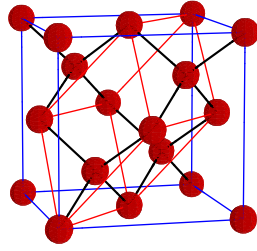


図 4.3: シリコンの結晶構造³

³eps/si-prim.ps

4.3 基底状態計算

4.3.1 k サンプリング点

Osaka では k 点のサンプリング点の取り方を選択することができる。それぞれについて説明する。

(i) 自動計算法 Monkhorst-Park の方法を用いて、サンプリング点を決める。Monkhorst-Park の方法の利点は、境界点を避けるようににして k 点を算出するところである。

(ii) 自動計算 (非一様サンプリング)

異方性が高い結晶にたいしてのサンプリングで用いる。基本ベクトル g_1, g_2, g_3 の方向の分割

(iii) 手動計算

自動計算による分割法では、上手くいかない場合用いる。 k 点が少ない場合でも有効なサンプリング点を取ることは大事になる。平面波数計算プログラムのファイル入出力

実行ファイル

```
inip  
make inip
```

入力ファイル

```
inip.para      結晶のファイル名、カットオフ半径、サンプリング点  
gr.prim  
c_.pot        atom で計算した fort.13  
c_.pwf        atom で計算した pseudo.dat
```

実行方法

```
./inip
```

出力ファイル

```
inip_gr.out   計算結果  
inip_gr.sum   まとめ  
inip_gr.inp   エネルギー計算のインプットファイル  
inip_gr.kpt   サンプリング点について  
fort.15       サンプリング点
```

4.3.2 セルフコンシステント計算

基底状態計算プログラムのファイル入出力

実行ファイル

pwm
make pwm

入力ファイル

pwm.para
gr.prim
inip_gr.inp
c_.pot atomで計算したfort.13
c_.pwf atomで計算したpseudo.dat

実行方法

./pwm

出力ファイル

pwm_gr.wfn	波動関数
pwm_gr.var	LATTICE PARAMETERS 等
pwm_gr.sum	まとめ
pwm_gr.strs	格子にかかる力
pwm_gr.rho	電荷密度分布
pwm_gr.out	計算結果
pwm_gr.frc	結晶にかかる力
pwm_gr.eks	エネルギー
pwm_gr.etot	エネルギー計算のまとめ

実際に結晶の基底状態を計算する場合、パラメータファイルには収束条件についての各バンドに対しての計算回数上限や、共役勾配過程の回数を記入する。基底状態以外のエネルギー計算を行う場合についてのパラメータも同様のファイルに対して設定を行う

4.3.3 バンド計算

シリコンのバンド計算についてのグラフバンド計算プログラムのファイル入出力

実行ファイル

pwbcd
make pwbcd

入力ファイル

bcd.para
gr.xtl

出力ファイル

bnd_si.out 計算出力
bnd_si.tbl バンドのプロットファイル
fort.15
fort.18
fort.2

バンド計算を行う際、注意することはバンド計算を行う際のブリルアンゾーンの各点は、結晶構造の入力字は primitive base で与えられることである。シリコンの場合、primitive base と conventional base の関係は面心立方格子の場合に当てはまる。

バンド計算の出力ファイルでは、二通りの k 点が表示されるので、確認する必要がある。出力ファイル bnd_*.out(*には任意の文字) では以下のように出力されている部分がある。以下はシリコンのブリルアンゾーンでの、サンプリング点についての出力。

```
===== KsegSetup =====  
n of nodes =      6  
  1  GM      0 0 0/ 1      0 0 0/ 1      0.00000      1      1      0  
  2  X        0 2 2/ 4      4 0 0/ 4      0.57735      2      3      0  
  3  K        3 3 6/ 8      6 6 0/ 8      0.61237      3     12      0  
  4  U        2 5 5/ 8      8 2 2/ 8      0.61237      3     12      3  
  5  GM      0 0 0/ 1      0 0 0/ 1      0.00000      1      1      1
```

また、TSPACE のライブラリ群から格子の型を結晶構造から読み込むことで、ブリルアンゾーンでの対称点を呼び出すことが出来る。TSPACE とは、Osaka2002 で採用している空間群のプログラムで柳瀬章が作成した。[15] 格子の型から、ブリルアンゾーンを分割した際に対称性の高いもの、サンプリング点がブリルアンゾーンの境界のどちら側にいるか等を判断し、よりブリルアンゾーン表面にあるもの等を優先的に選出することができる。

実際の計算では、出力データは分割番号と energy の値のみが出力される。グラフに出力した場合は、 k 点の位置など考慮されない図になる。しかしバンド計算のデータは、ayband と呼ばれるプログラムでグラフにすることができる。ayband は規約表現にしたがって、各バンドをなめらかに表示することができる。ayband は柳瀬章によりつくられたプログラムである。使用方法は付録に記載。

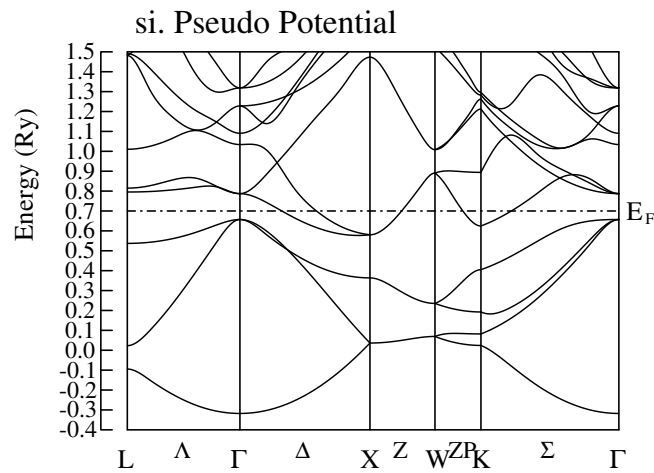


図 4.4: シリコンのバンド構造⁴

⁴eps/si-band.ps

第5章 第一原理計算プログラム Osaka2002を用いた計算結果

5.1 目的

第一原理計算プログラムの利点は、ポテンシャルデータと結晶構造を考えれば、どのような物質にも対応出来るという点である。ここでは炭素原子で出来たナノカーボンといわれる物質について、電子状態計算を行う。

5.2 グラファイト

グラファイトの2次元的構造は、1章で記述した通りである。しかし3次元上ではグラファイトは図5.2(a)のように層をなして重なっており、さらに一層ごとにずれが存在する。空間群でのこの一層ごとのずれは、 6_3 空間群は194番となる。空間群で194番の対称性というのは、 $P6_3/mmc$ という対称性を持つ。図5.2(b)ではその対称性を示しており以下には [11] を元にしたこの図の対称性の記号について説明する。

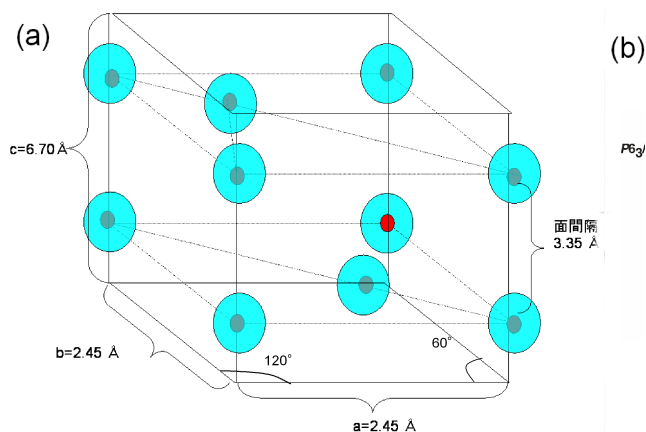


図 5.1: (a) グラファイトの結晶構造 (b) グラファイトの属する対称性 [11] ¹

¹eps/grsy2.eps

5.2.1 らせん操作 6_3

まず最初の 6_3 はらせん回転軸についての記号である。らせんは回転対称性と、並進対称性を組み合わせたもので、 6_3 の場合 60 度回転してさらに $3/6$ だけ回転軸に沿って移動した手に対称点が存在する。この次にもう一度同じ操作を繰り返すと 2 回目に自分自身に戻るという操作である。図 5.2.1 では 120 度ずつの回転対称性が z 軸方向に $1/2$ ずれて重なっている。 $\frac{1}{2}+$ にある点は、+ にあるものから 60 の回転操作が加わっている。 6_3 は $360/6$ 度の回転操作と $3/6$ の回転軸方向へずらすことによって元の点に戻る事を意味する。

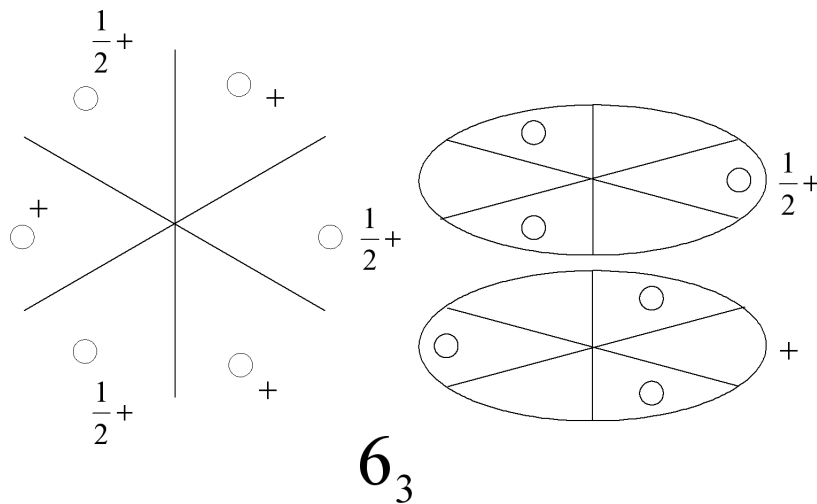


図 5.2: 6_3
らせん 6_3 ²

5.2.2 鏡面操作 m

m は鏡面操作を表す。鏡映操作は図??(a)で \circ をおいた場合、 x 軸に対して鏡映操作を行うと \bullet が x 軸を鏡面とする点として現れる。図 5.3(a)(b) では x 軸、 y 軸にそれぞれ鏡映操作をしているので mm である。

鏡映操作と回転対称性のみで 2 次元のグラフィートの対称性について記述すると図 5.4 の様になる。図 5.4 では 2 回対称性が楕円 3 回対称性が三角形、六回対称性が六角形で表されている。

5

⁵eps/p6mm.eps

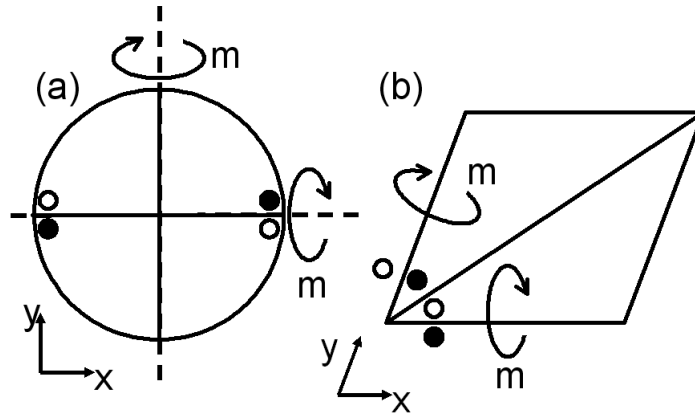


図 5.3: 鏡映操作 (a) 円を x 軸 y 軸それぞれ鏡面操作 m (b) 菱形に x 軸 y 軸それぞれ鏡面操作 m

3

5.2.3 c: グライド操作

2次元でのグラフィットの記述はできた。次は3次元の並進操作が加わる。p6₃mmcの最後のcは、グライド操作という。これはc軸を含む鏡映面について鏡映操作をし、次にc軸方向について並進操作を行う事である。図5.5ではcグライドについての説明である。図5.5(a)ではab軸からみた場合、図5.5(b)ではac軸からみた場合の、cグライドについての説明である。⊙はグライド操作によって鏡映操作を行ったことを示す。

⁶ 図5.4のp6mmにそれぞれ、6回対称操作をらせん操作6₃と置き換え、p6₃mmにグライド操作cを行うと、p6₃mmcになる。図5.6では説明した対称操作を順

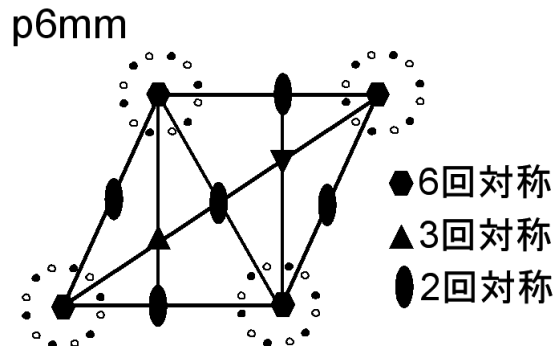


図 5.4: 対称操作 6mm

4

⁶eps/cglid.eps

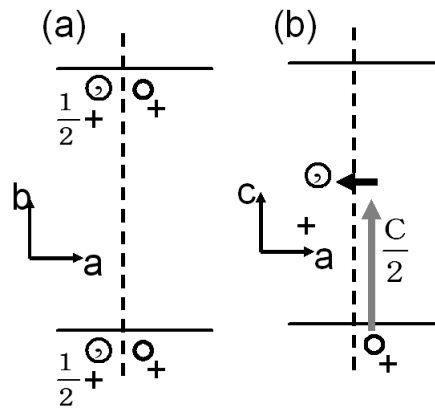


図 5.5: グライド操作:図 (a) は ab 軸から見た c グライド操作、図 (b) は ac 軸から見た c グライド操作

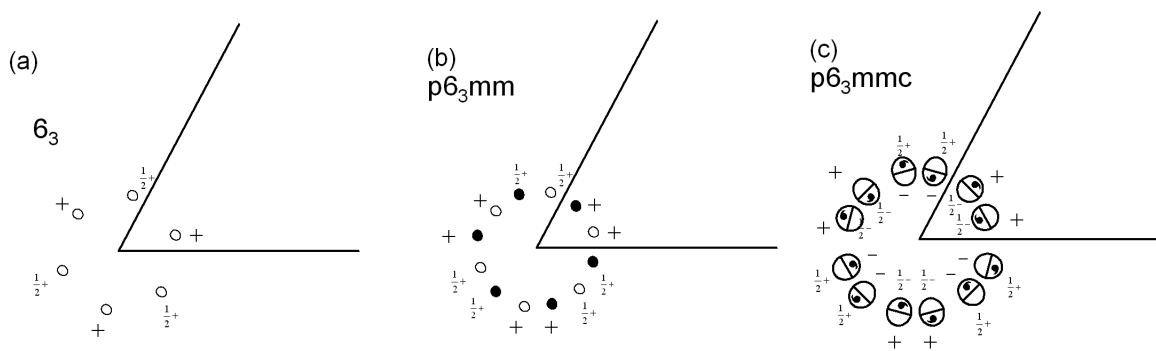


図 5.6: 対称操作 6_3mmc

図 (a) 対称操作 6_3 、図 (b) 鏡映操作 mm を追加、図 (c) c グラインドを追加⁷

に加えていった場合の対称空間群 $P6_3mmc$ の図である。 \odot は鏡映操作によってできた極点の重なりを表しており、 z 軸向の位置が 2 つ設定されているのはそのためである。

5.2.4 結晶入力データ

結晶構造を Oskak2002nano で入力する際には、以上の対称性を考慮し以下の様な入力データとなる。入力データは付録に掲載。

結晶構造の計算後、mathematica で結晶構造を見ると、図 5.7 のような単位格子を得る。図の青い線に囲まれている部分が単位格子である。格子内の $1/4$ と $3/4$ にグラファイトの層があり、 $1/4$ と $3/4$ とでずれが生じていることが、格子内の原子位置から分かる

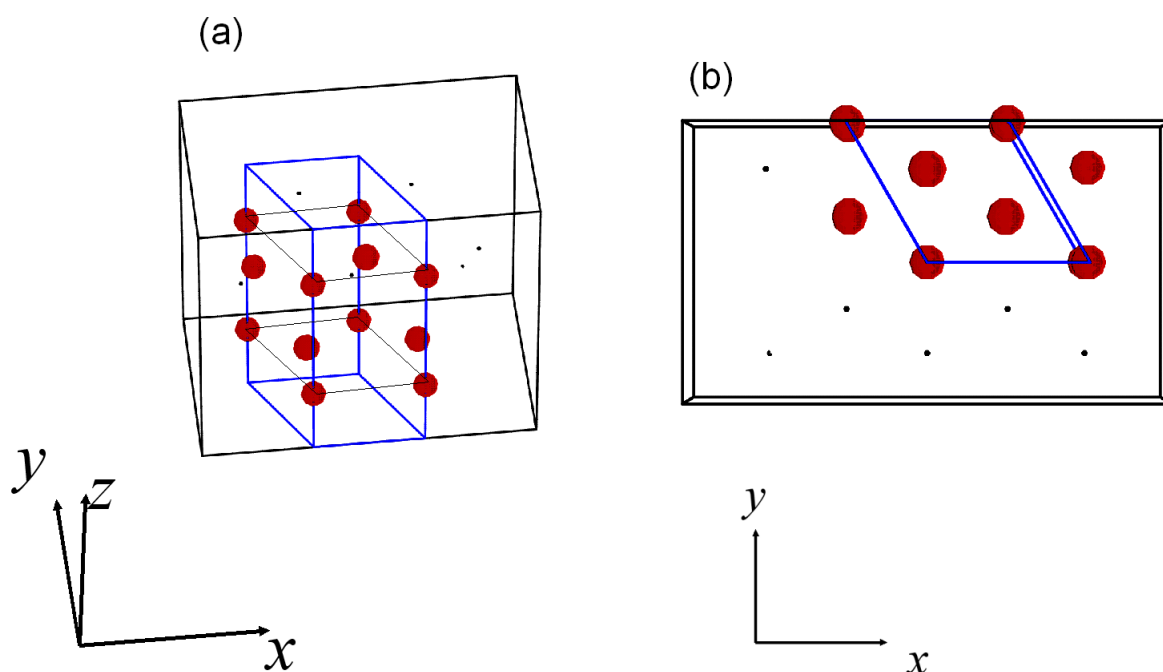


図 5.7: (a) 斜上から見た単位格子、(b) 真上から見た単位格子 ⁸

5.2.5 バンド構造

結晶構造を計算した後は、基底状態計算を行い、バンド構造を計算した。グラファイトのブリルアンゾーンは図 5.8 の様に六角柱の形をしている。図 5.8 の様に、ブリルアンゾーンでの赤い点を対称点に取った。図 5.9 の様なバンド図をかくことができる。この図 5.9(a) ではカットオフエネルギー $24.6R_y$ として計算した。カットオフエネルギーは、エネルギー計算での計算精度のパラメータである。このパラメータがどれほどバンド構造に影響は 5.9(b) と比べることで分かる。

⁸eps/gr004.eps

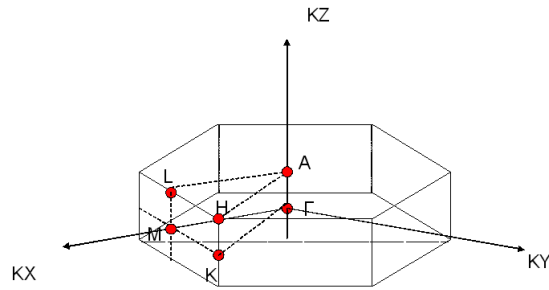


図 5.8: グラファイトのブリルアンゾーン⁹

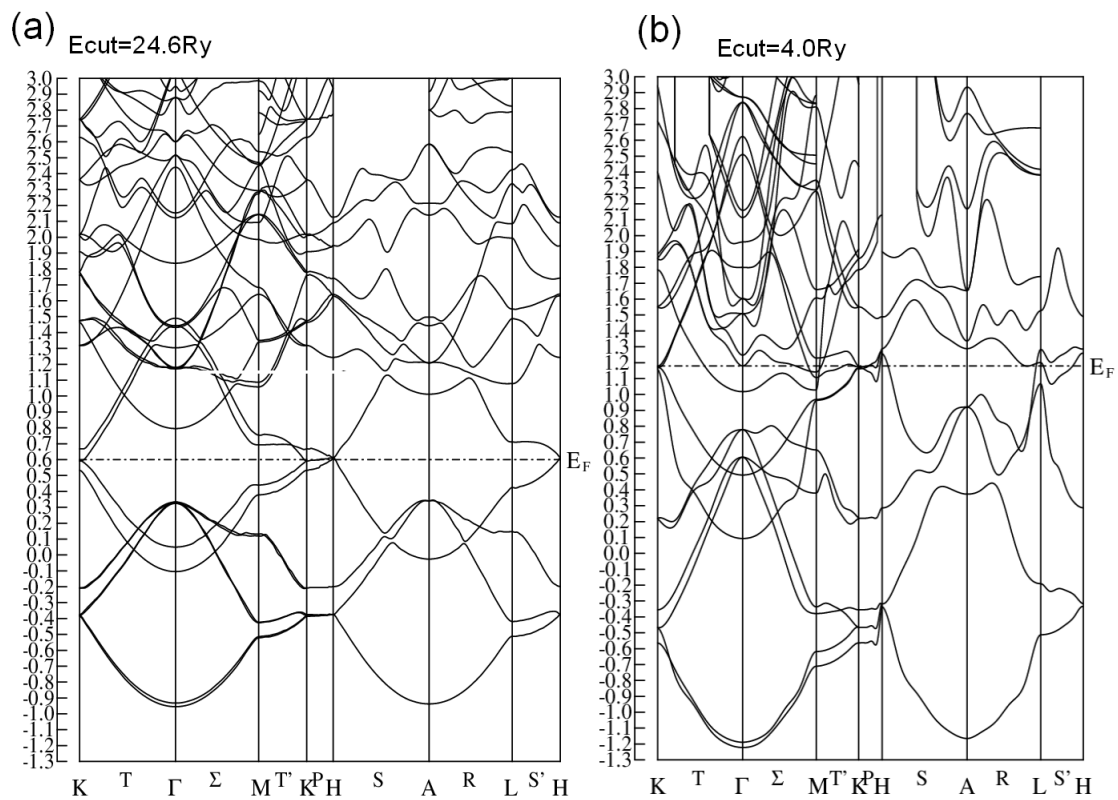


図 5.9: グラファイトバンド構造 (a) カットオフエネルギー $E_{\text{cut}}=24.6\text{Ry}$ (b) $E_{\text{cut}}=4\text{Ry}$ ¹⁰

5.2.6 カットオフエネルギーのバンド構造への影響

$E_{\text{cut}}=24.6\text{Ry}$ の場合どの程度バンド構造を再現出来ているかを、他の第一原理計算による計算結果と比べた。図 5.10(a) では $E_{\text{cut}}=62\text{Ry}$ としたバンド構造の計算結果である。図 5.10(b) では Osaka2002 による $E_{\text{cut}}=24\text{Ry}$ の計算規模のバンド構造である。二つを比べると、Osaka2002 の $E_{\text{cut}}=24\text{Ry}$ でもある程度の計算精度

⁹eps/grb.eps

¹⁰eps/ecutd.eps

が得ることが出来ていると分かる。

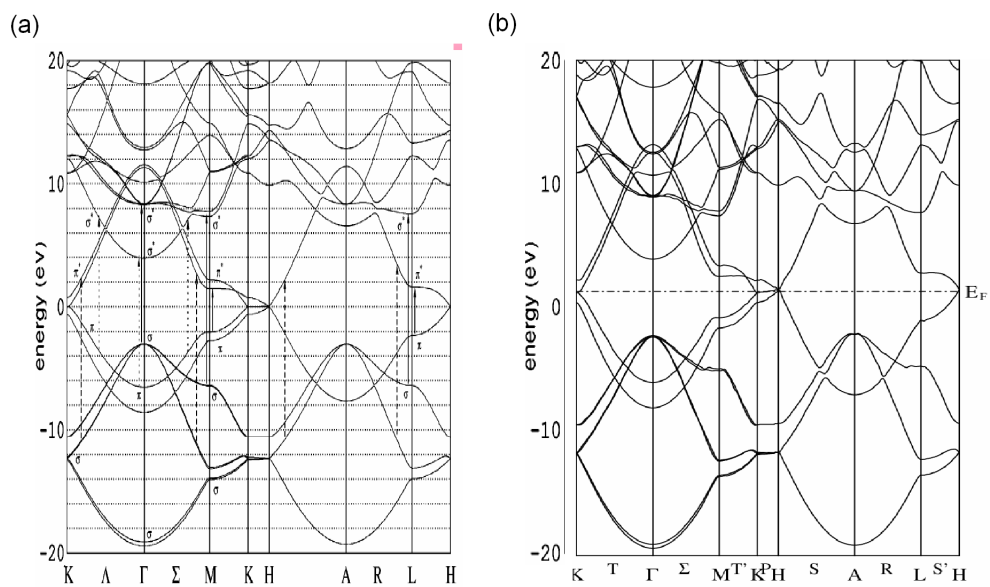


図 5.10: グラファイトバンド構造 (a) $E_{\text{cut}}=62\text{Ry}$ [19](b)Osaka2002 によるバンド構造 $E_{\text{cut}}=24\text{Ry}$ ¹¹

¹¹eps/ecutd01.eps

5.3 カーボンナノチューブ

カーボンナノチューブの電子状態計算を Osaka で行う場合気をつけることは、点群の対称性は Osaka2002 では、有効ではないことである。空間群の対称性を用いて結晶構造を記述する Osaka2002 では、カイラルベクトルに依存するカーボンナノチューブの多様な対称性を記述することは難しい。よって空間群の対称性にも合う点対称を持つカーボンナノチューブのみに絞って計算を行うことにした。さらに対称性の他にカーボンナノチューブの計算を行う上で問題となるのがその直径と原子数である。カーボンナノチューブは単位当りの原子数 $2N$ が、

$$2N = 2 \frac{(n^2 + m^2 + nm)}{d_R} \quad (5.1)$$

で与えられる。アームチェアとジグザグのカイラルベクトルでは、単位格子当りの原子数が小さくて済むが、同じ程度の直径で別のカイラルナノチューブでは、多くの原子数を要することになる。

例として $(n, m)=(8,0)$ のカイラルベクトルの場合、原指数は 32 個で直径が 6.355 Å であるが同程度の直径を持つカイラルベクトルを得ようとしたら以下の表の様な単位当りの原子数を必要とする。

	直径 Å	原子数
(8, 0)	6.355	32
(8, 1)	6.762	292
(7, 2)	6.488	268
(6, 3)	6.294	84

(5.2)

上の表から、同じ程度の直径でもカイラルベクトルによって、単位格子に必要な原子数が違うことが分かる。今回は直径が小さい、ジグザグとアームチェアのナノチューブの場合に絞って計算した。

5.3.1 直径の小さいカーボンナノチューブ

直径の小さいカーボンナノチューブのうち $C_h=(6,0)$ について、計算した。(6,0) カーボンナノチューブはジグザグ型で、半径が 2.35 Å である。原子の配列は図 5.11 の様にカーボンナノチューブは 2 段違いに規則正しくなっており、単位格子は 2 段分のカーボンナノチューブを取り込むことだ。単位格子の原子数は 12 個である。カーボンナノチューブ束の配置は図 5.12(a) の様に六方格子の形をしている。オレンジの線が単位格子である。カーボンナノチューブ同士の距離はグラファイトの面間距離の十倍だけ離れた。単位格子中のカーボンナノチューブは図 5.12(b) の様に単位格子の O 点を中心とし a 軸 b 軸にそれぞれの段違いの炭素原子と鏡映をなす様に配置した。

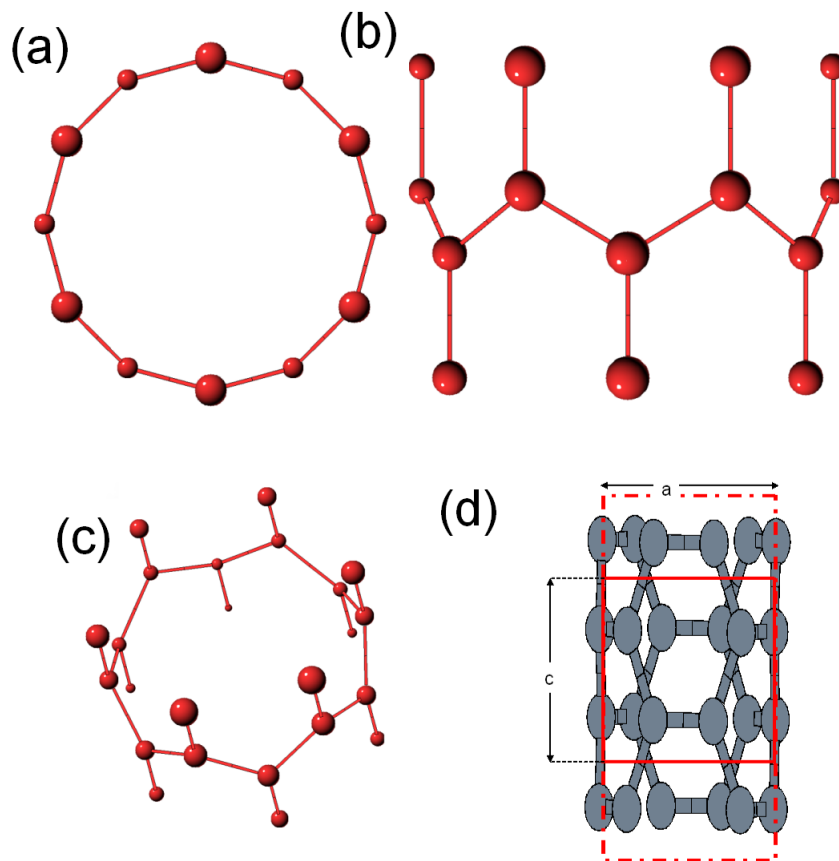


図 5.11: $(n,m)=(6,0)$ カーボンナノチューブ (a) 真上からみた図 (b) 真横から見た図 (c) 斜めから見た図 (d) c 軸の単位格子の取り方¹²

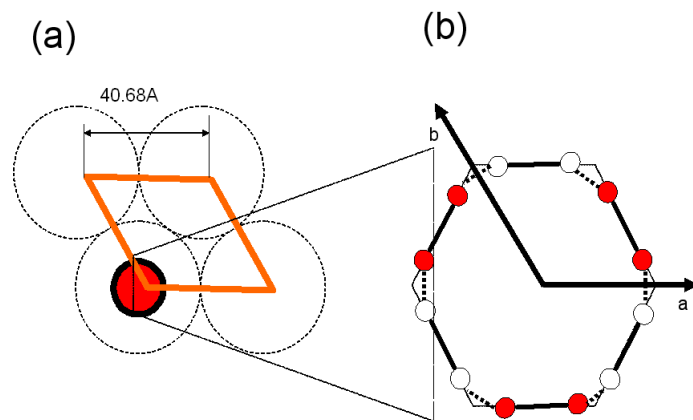


図 5.12: カーボンナノチューブの結晶構造 (a) カーボンナノチューブの単位格子 (b) 結晶内のカーボンナノチューブの配置¹³

¹²eps/tube0303.eps

¹³eps/tube-cell.eps

5.3.2 直径の小さいカーボンナノチューブの構造最適化

(6,0) カーボンナノチューブの構造最適化を行った。カーボンナノチューブの半径が 2.35\AA である。これにカーボンナノチューブ同士の面間隔の距離を加え、格子のサイズは 22.1\AA とした。そしてカットオフエネルギーは 9.0Ry とした。原子位置最適化計算に 315 時間かかった。計算結果では系のトータルエネルギーの減少とカーボンナノチューブの半径の拡大が確認された。しかしグラフィートのカットオフエネルギーとバンド構造の精度の差を分かるように、カットオフエネルギー 10Ry 程度ではエネルギー計算としては精度に不安がある。独立したカーボンナノチューブを扱うには、計算規模の増加を押えなければならない。それには supercell のサイズとカットオフエネルギーがトータルエネルギーにどの程度影響するかを知る必要がある。

(6,0) 最適化	トータルエネルギー (Ry)	直径 \AA
最適化前	-250.4	2.344
最適化後	-251.3	2.708

5.3.3 supercell のサイズとカット オフエネルギー

カーボンナノチューブがある程度離れた supercell を想定して、どの程度離れた場合、カーボンナノチューブ同士の影響が小さいと考えられるか計算した。図 5.13 では格子とトータルエネルギーのグラフとしてプロットした。これをみると格子のサイズが 16\AA 程度あればエネルギー変化は少ない。

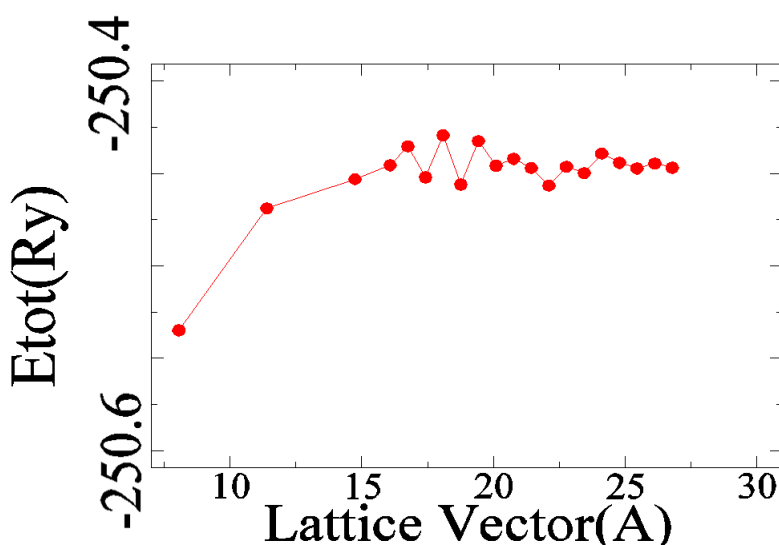


図 5.13: カーボンナノチューブの間隔とトータルエネルギーを $E_{\text{cut}}=9\text{Ry}$ として計算¹⁴

¹⁴eps/tube-lcell.eps

そして、 16\AA の格子サイズでカットオフエネルギーとトータルエネルギーの変化を計算した。図 5.14 では計算時間とトータルエネルギーについて、それぞれカットオフエネルギーとの関係をプロットした。計算時間は 15Ry の時点で 1 回のエネルギー計算に 3 日以上かかることを示しており、 15Ry の時点でトータルエネルギーの収束はまた十分では無いことを示している。

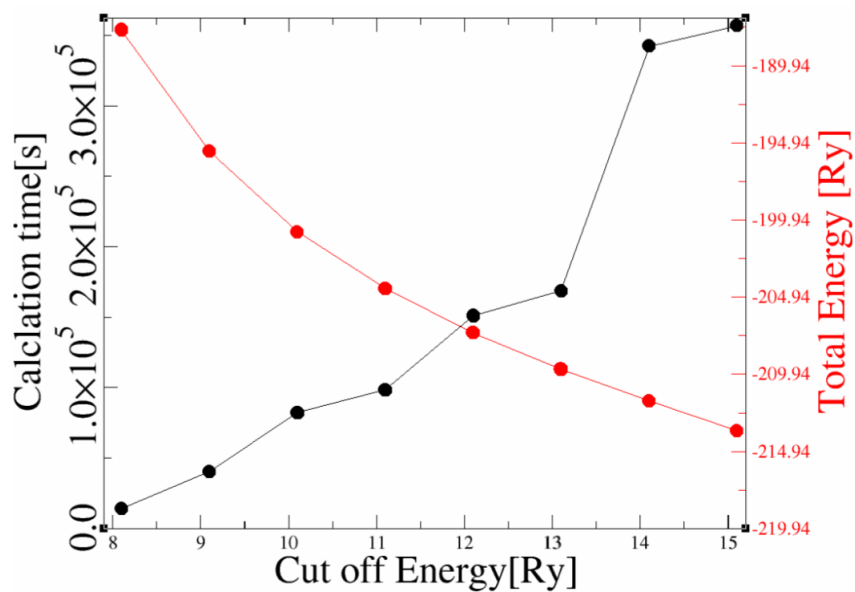


図 5.14: (赤) カットオフエネルギーとトータルエネルギー (黒) カットオフエネルギーと計算時間¹⁵

¹⁵eps/tube-cut.eps

5.4 ピーポット

ピーポットとはカーボンナノチューブ内に、 C_{60} が内包されている物質である。では c_{60} とはなにかということであるが、 C_{60} はサッカーボール状に炭素の結合が六角形と五角形の混成でできた球状の物質である。

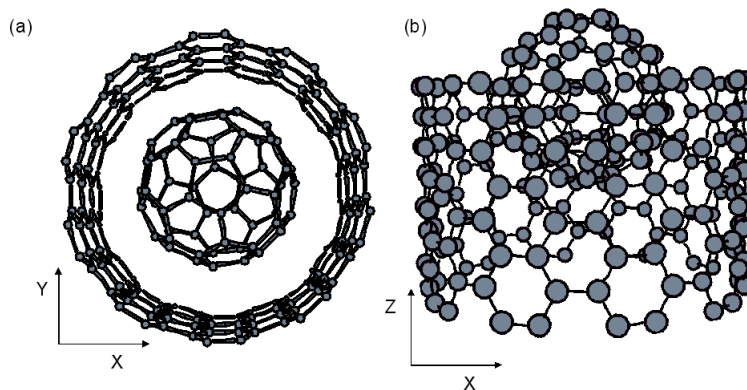


図 5.15: ピーポット:(10,10) のカーボンナノチューブ内に C_{60} ¹⁶

図 5.15(a) のようにカーボンナノチューブ内の中心軸に C_{60} がある。図 5.15(b) では単位当りのカーボンナノチューブ C_{60} を両方見えるようずらして表示している。

実際に計算する場合の単位格子は、図 5.16(a)(b) のにカーボンナノチューブと同じ六方格子をもちいた。しかし空間群の対称性は無いものとして計算した。ピーポット同士はグラファイトの層間の 2 倍程離れた距離を取るようにした。

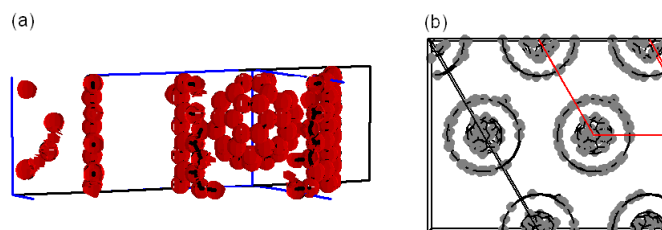


図 5.16: ピーポットの結晶構造:(a)Osaka2002 で計算用の結晶入力 (b) ピーポットの基本格子¹⁷

実際にエネルギー計算をしたところ、メモリサイズの問題が出てきた。現在計算に使用している XeonCPU には最大 1.8GB の使用領域が確保されている。しかし 10Ry 以下の E_{cut} でもこのメモリサイズを越える配列を扱わなければいけなかった。

¹⁶eps/pepot.eps

¹⁷eps/pepot02.eps

5.5 ナノグラファイトリボン

5.5.1 ナノグラファイトリボンの構造

グラファイトは、通常層をなして重なっている。しかしナノグラファイトリボンは1枚の2次元グラファイトが有限の幅を持った図5.17のような短冊状の物質である[20]。図5.17は幅がそれぞれ(a)N=2(b)N=4(c)N=6のナノグラファイトである。ジグザグナノグラファイトリボンの幅は図5.18のように数える[21]。

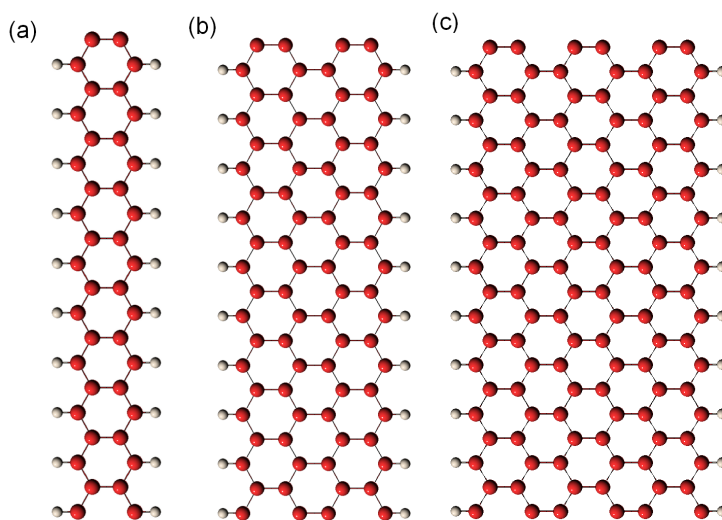


図 5.17: ナノグラファイトリボン幅 (a)N=2(b)N=4(c)N=6 ¹⁸

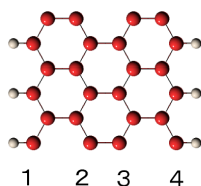


図 5.18: ジグザグナノグラファイトリボンの幅の数え方 [21] ¹⁹

実際に計算をする場合にはグラファイトと同様に図5.19のように層を作る。ナノグラファイトリボンの場合は層にずれを起こさずに層同士がお互いに真上から見ると重なるようにした。そしてナノグラファイトリボンが平面で隣合う距離は水素末端の間が炭素間距離程度とした。図5.19(a)の層になったナノグラファイトの中で、結晶の単位格子は x 軸方向に、ナノグラファイトの並進対称性があるとして、水素の両端の距離にグラファイトの面間距離 3.35\AA を足した長さを単位格子 x 軸の長さとした。次に y 軸方向は六員環が一つ収まる長さとした。 z 軸方向は面間距離 3.35\AA の倍数とした。ブルリアンゾーンは図5.19(b)の様にとった。カットオフエネルギーはすべて 20Ry としてエネルギー計算を行った。

¹⁸eps/nagr08.eps

¹⁹eps/nagr13.eps

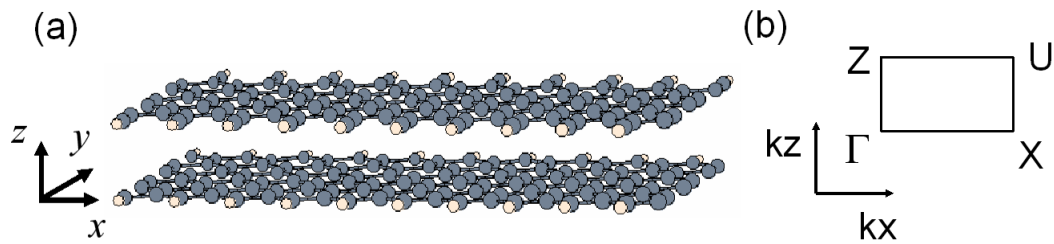


図 5.19: (a) 層状のナノグラファイト (b) ナノグラファイトのブリュアンゾーン²⁰

5.5.2 ナノグラファイトリボンのバンド構造

ナノグラファイトのバンド構造を計算した。ナノグラファイトの幅が $N=6$ とした。面間隔が 3.34\AA の場合 (図 5.20) と 6.68\AA の場合 (図 5.21) についてナノグラファイトのバンド構造をそれぞれ計算した。また、すでに密度汎関数法によりナノグラファイトのバンド構造を計算した論文を図 (a) に Osaka2002 による計算結果を図 (b) に載せた。図 5.20(a)(b) を見ると、ZX 間のフラットなバンドが再現されていることが分かる。しかし図 5.20(a) の XU 間でのバンドの縮退などは、Osaka2002 による計算では再現できなかった。図 5.21(a) では、図 5.20(a) では見られなかった ΓX 間で X 付近でのフラットなラインがあり図 5.21(b) のグラフでも確認できた。しかし Osaka2002 の計算ではフラットなバンドになるのが 5.21(a) に比べると X よりである。

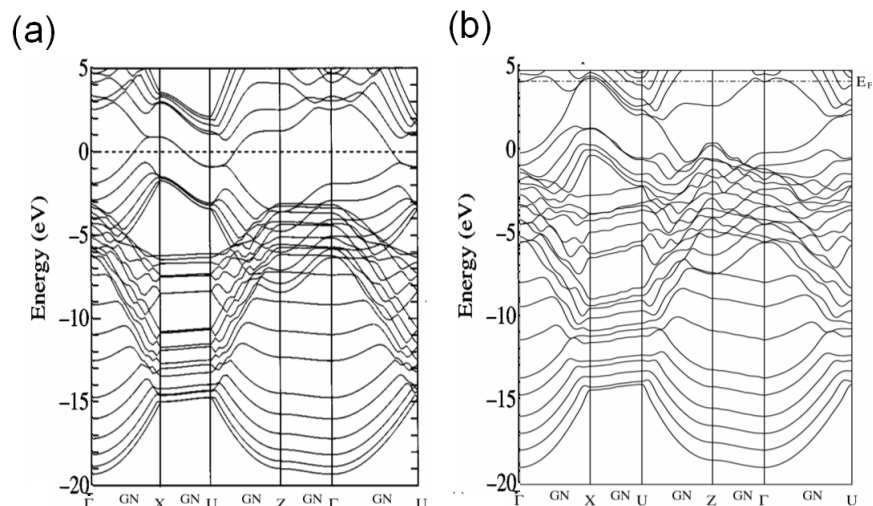


図 5.20: ナノグラファイトのバンド構造 (a) $E_{\text{cut}} = 40\text{Ry}$ [20](b) Osaka2002 の計算、 $E_{\text{cut}} = 30\text{Ry}$ ²¹

²¹eps/nagr15.eps

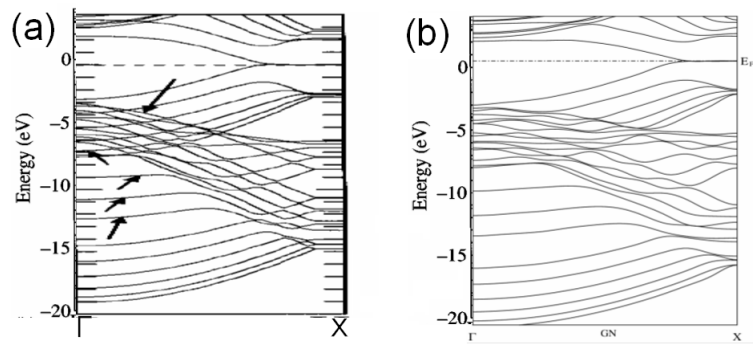


図 5.21: ナノグラファイトのバンド構造 (a) $E_{\text{cut}} = 40\text{Ry}$ [20](b)Osaka2002 の計算、 $E_{\text{cut}} = 20\text{Ry}$ ²²

第6章 結論

6.1 まとめ

第一原理計算による単体の物質についての、構造最適化は計算規模の問題から難しい。しかし本研究では3次元全ての方向に孤立している物質が対称ではない。カーボンナノチューブでは軸方向に、ナノグラファイトリボンでは平面で並進対称性が存在し、電子状態を計算することができた。また extended タイトバインディング法による構造最適化によってえられたCNTとカーボンナノワイヤについては、満足する結果を導き出すことに成功した。カーボンナノワイヤの振動数 2060 cm^{-1} とバンドギャップ 1.9 eV という計算結果はカーボンナノチューブ中のカーボンナノワイヤの存在を肯定する値である。

単体のカーボンナノワイヤがCNT内に入った場合、影響は最内殻CNTの直径が 1 nm 程度であることから、グラファイトの面間相互作用以下である。このことからカーボンナノワイヤが、外のCNTに引っ張られて振動数が落ちたとしても、単体の場合と大きく変化することは考えにくい。よって単体の場合の振動数でも、CNT内のカーボンナノワイヤの存在を肯定する根拠となると考えられる。

6.2 今後の課題

拡張タイトバインディング法を用いた今回の計算で行えなかったことは、カーボンナノチューブ中のカーボンナノワイヤの構造最適化と固有振動についての計算を行うことである。これはカーボンナノチューブとカーボンナノワイヤの格子サイズが違うことから構造最適化計算が行えなかった事による。これはカーボンナノチューブの並進ベクトルとカーボンナノワイヤの結合距離が比例した関係に無いためである。この2つの並進対称性を保ったまま、構造最適化を行うにはカーボンナノワイヤが何個程度繋がった状態なら、並進対称性がある1次元上の系として扱えるかということをかんがえなくてはいけない。

また第一原理計算プログラムを研究グループに導入することはできたが、独立した分子には計算精度を発揮出来ないことがわかった。この点をどうするかというのは大きな課題である。

参考文献

- [1] R.Saito, G.Dresselhaus, and M.S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes* (Imperial College Press, London, 1998).
- [2] 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)
- [3] Gerald Burns 著 ; 寺内暉, 中村輝太郎訳 *結晶としての個体* (東海大学出版会, 1989)
- [4] X. Zhao, Y. Ando, Y. Liu, M. Jinno, and T. Suzuki *Phys. Rev. Lett.* **90**, 18(2003)
- [5] M. Jinno, *etal.* 第27回フラーレンナノチューブシンポジウム
- [6] M. Jinno, *etal.* *Chem. Phys. Lett.* **398** 256(2004)
- [7] J. Kastner, *etal.* *Macromolecules* **28**, 344 (1995).
- [8] 美浜和広 *物理学最前線 大槻義彦編 3 HTEMの分解能を決める因子*
- [9] Ge. G. Samsonideze *etal.* *App. Phys. Lett.* **85**,23(2004)
- [10] 作道 恒太郎 *固体物理 格子振動・誘電体* (裳華房 1993)
- [11] 今野 豊彦 *物質の対称性と群論* (共立出版株式会社 2001)
- [12] 白井 光雲 *第一原理擬ポテンシャル法による電子状態プログラム 「Osaka2002_nano」* (2003)
- [13] 菅野 暁 里子 充俊、大西 櫛平 *密度汎関数法とその応用* (講談社 1994)
- [14] 藤原 毅雄 *固体電子構造 -物質設計の基礎-*(朝倉書店 1999)
- [15] 柳瀬 章著 *空間群のプログラム TSPACE*(裳華房 1995)
- [16] Gerald Burns 著 ; 寺内暉, 中村輝太郎訳 *結晶としての個体* (東海大学出版会, 1989)

- [17] 川添良幸、三上益弘、大野かおる コンピュータ・シミュレーションによる物質科学 (共立出版 1996)
- [18] 戸川 隼人 新しい応用の数学 17 共役勾配法 (新曜社 1977)
- [19] A. G. Marinopoulos, *etal.* Phys. Rev. B **69**, 245419(2004)
- [20] Y. Miyamoto, *etal.* Phys. Rev. B**59**, 15(1999)
- [21] K. Nakada, *etal.* Phys. Rev. B **54**,17954(1996)
- [22] H. J. Monkhorst, *etal.* Phys. Rev. B **13**, 5188(1976)

付録

Osaka2002での計算に必要なファイルの入出力を記述

Osaka2002での結晶入力データを載せる。
グラファイトの結晶入力データ

```
TITLE graphite from Wycoff VOL I p.26
```

```
DIMENSION 3
```

```
CELL
```

```
2.4560000 2.4560000 6.69600 90.00000 90.00000 120.00000
```

```
SYMMETRY NUMBER 194
```

```
ATOMS
```

NAME	X	Y	Z	POT	CHARGE	TEMP	OCCUP	SCAT
C1	0.00000	0.00000	0.25000	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C2	0.66666	0.33333	0.25000	c	4.0000	0.5000	1.0000	C

(6,0)カーボンナノチューブ

の結晶入力データ

```
TITLE carbon nano tube
```

```
DIMENSION 3
```

```
CELL
```

```
22.106920 22.106920 4.240000 90.000000 90.000000 120.000000
```

```
SYMMETRY NUMBER 177 QUALIFIERHEXAGONAL
```

```
ATOMS
```

NAME	X	Y	Z	POT	CHARGE	TEMP	OCCUP	SCAT
C1	0.118496	0.031751	0.081368	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C2	0.118496	0.031751	0.416274	c	4.0000	0.5000	1.0000	C

ナノグラファイトの結晶入力データ層間距離が 3.34Å の場合

TITLE nano graphite

DIMENSION 3

CELL

2.095781 15.05000 3.340000 90.00000 90.00000 90.00000

SYMMETRY NUMBER 1

ATOMS

NAME	X	Y	Z	POT	CHARGE	TEMP	OCCUP	SCAT
C1	0.206612	0.11096	0.50000	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C2	0.793388	0.15814	0.50000	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C3	0.793388	0.25249	0.50000	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C4	0.206612	0.29967	0.50000	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C5	0.206612	0.39402	0.50000	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C6	0.793388	0.44120	0.50000	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C7	0.793388	0.53555	0.50000	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C8	0.206612	0.58272	0.50000	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C9	0.206612	0.67708	0.50000	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C10	0.793388	0.72425	0.50000	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C11	0.793388	0.81860	0.50000	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C12	0.206612	0.86578	0.50000	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
H1	0.206612	0.04385	0.50000	h	4.0000	0.5000	1.0000	H
H2	0.206612	0.93289	0.50000	h	4.0000	0.5000	1.0000	H

層間距離が 6.68Å の場合

TITLE nano graphite

DIMENSION 3

CELL

2.459512 20.06000 6.700000 90.00000 90.00000 90.00000

SYMMETRY NUMBER 1

ATOMS

NAME	X	Y	Z	POT	CHARGE	TEMP	OCCUP	SCAT
C1	0.000000	0.21685	0.50000	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C2	0.500000	0.25224	0.50000	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C3	0.500000	0.32303	0.50000	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C4	0.000000	0.35842	0.50000	c	4.0000	0.5000	1.0000	C

C9	0.000000	0.42921	0.50000	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C10	0.500000	0.46461	0.50000	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C11	0.500000	0.53539	0.50000	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C12	0.000000	0.57079	0.50000	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C17	0.000000	0.64158	0.50000	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C18	0.500000	0.67697	0.50000	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C19	0.500000	0.74776	0.50000	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C20	0.000000	0.78315	0.50000	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
H1	0.000000	0.16650	0.50000	h	4.0000	0.5000	1.0000	H
H2	0.000000	0.83350	0.50000	h	4.0000	0.5000	1.0000	H

pepot の結晶入力ファイル

TITLE carbon nano tube

DIMENSION 3

CELL

26.893669 26.893669 10.923472 90.000000 90.000000 120.000000

SYMMETRY NUMBER 1 QUALIFIERHEXAGONAL

ATOMS

NAME	X	Y	Z	POT	CHARGE	TEMP	OCCUP	SCAT
C1	0.250952	-0.000134	0.606193	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C2	0.283614	0.089645	0.718729	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C3	0.288538	0.170434	0.606284	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C4	0.265151	0.234787	0.718761	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C5	0.215493	0.275617	0.606212	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C6	0.144946	0.289969	0.718762	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C7	0.060433	0.275981	0.606270	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C8	-0.030335	0.234848	0.718753	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C9	-0.117793	0.170521	0.606207	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C10	-0.194051	0.089563	0.218750	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C11	-0.251199	0.000103	0.106273	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C12	-0.283961	-0.089701	0.218752	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C13	-0.288338	-0.170273	0.106231	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C14	-0.264839	-0.234549	0.218759	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C15	-0.215642	-0.275842	0.106257	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C16	-0.145147	-0.290264	0.218742	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C17	-0.060408	-0.275734	0.106216	c	4.0000	0.5000	1.0000	C

C18	0.030376	-0.234537	0.218775	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C19	0.117945	-0.170654	0.106285	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C20	0.194232	-0.089741	0.218747	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C21	0.275761	0.060408	0.106224	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C22	0.290050	0.145021	0.218763	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C23	0.275959	0.215728	0.106277	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C24	0.234622	0.264858	0.218752	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C25	0.170314	0.288356	0.106239	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C26	0.089648	0.283748	0.218770	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C27	-0.000125	0.251286	0.106260	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C28	-0.089561	0.194110	0.218739	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C29	-0.170536	0.117815	0.106227	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C30	-0.234651	0.030325	0.218773	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C31	-0.276095	-0.060479	0.106281	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C32	-0.290034	-0.144946	0.218746	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C33	-0.275682	-0.215501	0.106252	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C34	-0.234623	-0.264915	0.218781	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C35	-0.170493	-0.288642	0.106262	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C36	-0.089686	-0.283681	0.218757	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C37	0.000141	-0.251001	0.106246	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C38	0.089666	-0.194115	0.218790	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C39	0.170731	-0.117963	0.106270	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C40	0.234556	-0.030396	0.218734	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C41	0.250943	-0.000130	0.331199	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C42	0.283389	0.089426	0.443206	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C43	0.288318	0.170311	0.331204	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C44	0.264769	0.234331	0.443200	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C45	0.215479	0.275613	0.331197	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C46	0.144983	0.289770	0.443211	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C47	0.060381	0.275769	0.331231	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C48	-0.030161	0.234542	0.443215	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C49	-0.117792	0.170495	0.331194	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C50	-0.193784	0.089646	0.443230	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C51	-0.250992	0.000092	0.331226	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C52	-0.283455	-0.089425	0.443210	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C53	-0.288307	-0.170264	0.331188	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C54	-0.264707	-0.234279	0.443206	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C55	-0.215476	-0.275637	0.331235	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C56	-0.145015	-0.289787	0.443235	c	4.0000	0.5000	1.0000	C

C57	-0.060390	-0.275702	0.331218	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C58	0.030190	-0.234479	0.443226	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C59	0.117865	-0.170531	0.331221	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C60	0.193833	-0.089724	0.443208	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C61	0.275636	0.060374	0.331161	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C62	0.289751	0.144995	0.443182	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C63	0.275748	0.215550	0.331203	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C64	0.234349	0.264745	0.443237	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C65	0.170249	0.288228	0.331169	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C66	0.089418	0.283427	0.443211	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C67	-0.000107	0.251094	0.331208	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C68	-0.089660	0.193839	0.443244	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C69	-0.170442	0.117768	0.331172	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C70	-0.234468	0.030152	0.443210	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C71	-0.275840	-0.060409	0.331204	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C72	-0.289811	-0.144994	0.443241	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C73	-0.275561	-0.215398	0.331159	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C74	-0.234295	-0.264700	0.443209	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C75	-0.170360	-0.288393	0.331223	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C76	-0.089442	-0.283424	0.443253	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C77	0.000134	-0.250898	0.331194	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C78	0.089698	-0.193819	0.443202	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C79	0.170578	-0.117899	0.331212	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C80	0.234492	-0.030201	0.443241	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C81	0.250891	-0.000132	0.556102	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C82	0.283451	0.089433	0.668135	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C83	0.288176	0.170210	0.556020	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C84	0.264743	0.234346	0.668081	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C85	0.215434	0.275564	0.556070	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C86	0.145025	0.289842	0.668114	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C87	0.060373	0.275639	0.556034	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C88	-0.030194	0.234511	0.668086	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C89	-0.117770	0.170456	0.556087	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C90	-0.193831	0.089678	0.668119	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C91	-0.250843	0.000111	0.556040	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C92	-0.283465	-0.089456	0.668094	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C93	-0.288258	-0.170245	0.556065	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C94	-0.264789	-0.234356	0.668105	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C95	-0.215375	-0.275483	0.556035	c	4.0000	0.5000	1.0000	C

C96	-0.144976	-0.289770	0.668075	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C97	-0.060369	-0.275647	0.556089	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C98	0.030182	-0.234545	0.668096	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C99	0.117783	-0.170447	0.556024	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C100	0.193849	-0.089669	0.668082	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C101	0.275640	0.060373	0.556053	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C102	0.289799	0.144984	0.668088	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C103	0.275519	0.215390	0.556045	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C104	0.234348	0.264754	0.668106	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C105	0.170249	0.288242	0.556054	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C106	0.089475	0.283492	0.668072	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C107	-0.000120	0.250884	0.556082	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C108	-0.089665	0.193843	0.668119	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C109	-0.170440	0.117765	0.556044	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C110	-0.234499	0.030191	0.668080	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C111	-0.275622	-0.060369	0.556055	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C112	-0.289832	-0.144999	0.668103	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C113	-0.275562	-0.215412	0.556031	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C114	-0.234367	-0.264743	0.668086	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C115	-0.170208	-0.288166	0.556082	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C116	-0.089450	-0.283443	0.668100	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C117	0.000132	-0.250895	0.556038	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C118	0.089679	-0.193872	0.668073	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C119	0.170453	-0.117785	0.556067	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C120	0.234511	-0.030191	0.668120	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C121	0.250933	0.000006	0.780606	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C122	0.283444	0.089434	0.893226	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C123	0.288237	0.170361	0.780615	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C124	0.264901	0.234444	0.893220	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C125	0.215320	0.275575	0.780608	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C126	0.145018	0.289838	0.893207	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C127	0.060249	0.275668	0.780589	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C128	-0.030173	0.234670	0.893193	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C129	-0.117881	0.170335	0.780591	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C130	-0.193840	0.089678	0.893218	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C131	-0.251006	-0.000027	0.780594	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C132	-0.283637	-0.089476	0.893195	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C133	-0.288219	-0.170332	0.780613	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C134	-0.264775	-0.234341	0.893246	c	4.0000	0.5000	1.0000	C

C135	-0.215355	-0.275617	0.780587	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C136	-0.145107	-0.289952	0.893194	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C137	-0.060242	-0.275584	0.780582	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C138	0.030188	-0.234534	0.893199	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C139	0.117938	-0.170380	0.780584	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C140	0.193924	-0.089756	0.893212	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C141	0.275568	0.060226	0.780636	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C142	0.289891	0.145064	0.893262	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C143	0.275629	0.215350	0.780604	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C144	0.234382	0.264778	0.893165	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C145	0.170347	0.288203	0.780616	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C146	0.089458	0.283567	0.893237	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C147	0.000011	0.251022	0.780584	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C148	-0.089682	0.193870	0.893166	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C149	-0.170327	0.117889	0.780610	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C150	-0.234625	0.030160	0.893213	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C151	-0.275670	-0.060261	0.780603	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C152	-0.289873	-0.145015	0.893169	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C153	-0.275602	-0.215311	0.780621	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C154	-0.234419	-0.264848	0.893227	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C155	-0.170356	-0.288226	0.780584	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C156	-0.089464	-0.283478	0.893136	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C157	-0.000014	-0.250959	0.780596	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C158	0.089753	-0.193905	0.893237	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C159	0.170389	-0.117919	0.780594	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C160	0.234529	-0.030195	0.893145	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C161	0.002578	-0.110206	0.389531	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C162	0.041354	-0.060374	0.320313	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C163	0.093542	-0.029615	0.388921	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C164	0.030801	-0.110064	0.500848	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C165	0.086985	-0.060323	0.500430	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C166	-0.055454	-0.128539	0.390189	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C167	-0.076878	-0.097755	0.321567	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C168	-0.122053	-0.097800	0.391152	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C169	-0.087313	-0.147412	0.502060	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C170	-0.128420	-0.128410	0.502678	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C171	0.020688	-0.030741	0.254183	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C172	-0.039515	-0.049783	0.254829	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C173	-0.045936	0.000019	0.255209	c	4.0000	0.5000	1.0000	C

C174	0.051447	0.030815	0.254207	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C175	0.010281	0.049843	0.254826	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C176	-0.128262	-0.049804	0.391533	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C177	-0.089505	-0.000008	0.322251	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C178	-0.078477	0.049805	0.391488	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C179	-0.141087	-0.030782	0.503431	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C180	-0.110314	0.030726	0.503421	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C181	0.123208	0.029739	0.388908	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C182	0.101762	0.060480	0.320341	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C183	0.112787	0.110281	0.389573	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C184	0.147299	0.060447	0.500436	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C185	0.140894	0.110203	0.500842	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C186	0.000001	-0.128435	0.608732	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C187	-0.060113	-0.147468	0.609359	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C188	-0.073126	-0.128582	0.721275	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C189	0.024270	-0.097766	0.720295	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C190	-0.020927	-0.097744	0.789935	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C191	0.020904	0.097806	0.321532	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C192	-0.024271	0.097802	0.391175	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C193	0.073076	0.128597	0.390123	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C194	0.060072	0.147435	0.502025	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C195	-0.000037	0.128463	0.502639	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C196	-0.140969	-0.110181	0.610594	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C197	-0.147414	-0.060474	0.611011	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C198	-0.112877	-0.110288	0.721930	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C199	-0.101809	-0.060460	0.791167	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C200	-0.123283	-0.029730	0.722520	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C201	0.110425	-0.030659	0.607972	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C202	0.141107	0.030832	0.607968	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C203	0.078500	-0.049746	0.719891	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C204	0.089485	0.000075	0.789201	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C205	0.128290	0.049884	0.719911	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C206	-0.010308	-0.049730	0.856461	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C207	-0.051435	-0.030735	0.857087	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C208	0.045849	0.000038	0.856071	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C209	0.039412	0.049775	0.856438	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C210	-0.020712	0.030748	0.857117	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C211	0.128441	0.128566	0.608743	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C212	0.087307	0.147505	0.609336	c	4.0000	0.5000	1.0000	C

C213	0.122048	0.097893	0.720237	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C214	0.076828	0.097812	0.789891	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C215	0.055436	0.128648	0.721299	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C216	-0.086992	0.060399	0.611001	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C217	-0.030878	0.110159	0.610572	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C218	-0.093601	0.029667	0.722558	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C219	-0.041390	0.060419	0.791170	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C220	-0.002630	0.110288	0.721893	c	4.0000	0.5000	1.0000	C

バンド計算を行う際に使用したファイルbcd.para
シリコン

JobType

bnd

Input file name

si.prim

number of k points specifying symmetry lines (NKPTS)

6

KB(3), ICB (in prim)

2 2 2 4 L

0 0 0 1 GM

0 2 2 4 X

1 2 3 4 W

3 3 6 8 K

0 0 0 1 GM

number of division per line (NDIV)

1

number of levels you want to draw (NBUP) usually NEPC

12

scan zone only (iscan)

1

print control (ilp)

1

use symmetry (isymm)

1

the next parameters if any

グラフィット

JobType

bnd

Input file name

gr.prim

number of k points specifying symmetry lines (NKPTS)

8

KB(3), ICB (in prim)

1	1	0	3	K
---	---	---	---	---

0	0	0	1	G
---	---	---	---	---

1	0	0	2	M
---	---	---	---	---

1	1	0	3	K
---	---	---	---	---

2	2	3	6	H
---	---	---	---	---

0	0	1	2	A
---	---	---	---	---

1	0	1	2	L
---	---	---	---	---

2	2	3	6	H
---	---	---	---	---

number of division per line (NDIV)

5

number of levels you want to draw (NBUP) usually NEPC

12

scan zone only (iscan)

1

print control (ilp)

1

use symmetry (isymm)

1

the next parameters if any

ナノグラフィット

JobType

bnd

Input file name

gr.prim

number of k points specifying symmetry lines (NKPTS)

6

KB(3), ICB (in prim)

0 0 0 1 G

1 0 0 2 X

1 0 1 2 M

0 0 1 2 Z

0 0 0 1 G

1 0 1 2 M

number of division per line (NDIV)

10

number of levels you want to draw (NBUP) usually NEPC

18

control (ncont1)

1

scan zone only (iscan)

1

print control (ilp)

1

the next parameters if any

拡張タイトバインディングで構造最適化を行う場合のプログラム
Ge. G. Samsonideze が開発したプログラムをカーボンナノチューブやカーボンナ
ノワイヤを構造最適化する上で改良。

- optimize-mpi-lat.f90 格子サイズの最適化
- optimize-mpi-wire.f90 カーボンナノワイヤの振動解析
- optimize-mpi-z.f90 カーボンナノワイヤ構造最適化

入出力ファイルはすべて同じである。

optimize-mpi-lat.f90 の場合

実行ファイル

```
make optmpl
```

入力ファイル

```
unitcell.list
```

```
tube-ini.xyz
```

実行方法

```
bsub <optmplat.sh
```

```
Job <****> is submitted to default queue <normal>.
```

出力ファイル

```
log.****
```

```
tube-opt.xyz
```

ナノグラフィットの結晶構造を作成するプログラム

ナノグラフィットの結晶の原子位置を作成する。

実行ファイル

```
makextl
```

```
ifc makextl.f90 -w -o makextl
```

入力ファイル

```
makextl.input
```

実行方法

```
./makextl
```

出力ファイル

```
gr.xtl  
gr.prim
```

平面波数計算補助プログラムのファイル入出力
カットオフエネルギーを決めてカットオフ半径計算する。

実行ファイル

```
ecut  
ifc ecut.f90 -w -o ecut
```

入力ファイル

```
gr.xtl
```

実行方法

```
./ecut
```

出力ファイル

```
inip.para
```

バンド計算補助プログラムのファイル入出力

バンド計算をする前に、結晶の対称性からブリルアンゾーンの対称点を選ぶ。TSPACE
の

実行ファイル

```
bndconv  
ifc -o bndconv bndconv.f90 TSPACE.o
```

入力ファイル

```
gr.prim
```

実行方法

```
./bndconv
```

Input Crystal Name with a period at the end.

```
gr.          ###結晶ファイル名###
```

```
__Number__  kname_____ kx_____ ky_____ kz_____ /I  
          1 GM          0          0          0          1          1
```

231 U	4	0	4	8	4
247 T	0	4	4	8	4
251 R	4	4	4	8	8

Input Your Number of Kpoints

2 #####バンド計算の対称点の数###

Input Kpoints order

1 #####対称点の順番###

231 #####対称点の順番###

出力ファイル

bcd.para

バンド計算グラフ化プログラム ayband のファイル入出力

バンド計算を行った際に出来た出力ファイルから、結晶の対称性にあったバンドグラフをプロットする。

実行ファイル

ayband

make ayband

入力ファイル

gr.prim 結晶構造

fort.3 バンドのグラフ設定

fort.2 pwbcd で計算したバンドファイル

実行方法

./ayband < gr.

出力ファイル

fort93

謝辞

本研究においてお世話になった様々な方に感謝申し上げます。

齋藤理一郎教授には、学部の4年生の時から計3年間ご指導して頂きました。研究についての方針や疑問点等について、また学業以外の事についても親身になって答えて頂き誠にありがとうございました。

泉田渉助手には、物理関係のアドバイスをしていただき誠にありがとうございました。

電気通信大学の木村忠正教授には、学部時代から指導していただき、東北大学へ移ってからもなにかと、便宜を働いていただき誠にありがとうございました。

Alexander Gruneis 様には、カーボンナノチューブの基礎を教えて頂き、またfortranプログラムも教えて頂きました。誠にありがとうございました。

MITのSamsonidse 様には拡張タイトバインディングの計算プログラムを使わせていただき誠にありがとうございました。

名城大学の神野先生には、多層カーボンナノチューブの共鳴ラマン分光の論文について教えて頂き誠にありがとうございました。

名城大学のZhao先生には、カーボンナノワイヤの共鳴ラマン分光のデータを頂き誠にありがとうございました。

産業技術総合研究所の片浦先生には、共鳴ラマン分光実験のデータを頂き誠にありがとうございました。

筑波大学の岡田先生には座標ピーポットのデータを頂き誠にありがとうございました。

大阪大学の白井先生には、Osaka2002_nanoを使わせて頂いただけでなく、質問に丁寧に答えて頂き誠にありがとうございました。

電気通信大学の渡辺美帆子様には事務関係の仕事や、そのほか手続きで大変お世話になり、誠にありがとうございました。

東北大学秘書の若生洋子様と鹿野真澄様には、東北大学での不馴れな自分を手伝って頂き、様々な事務手続きについて教えて頂き誠にありがとうございました。

東北大学齋藤グループ秘書の隅野節子様には手続きで大変お世話になり、誠にありがとうございました。

物性理論研究室の先生には、常日頃丁寧なご指導を頂き誠にありがとうございました。

Jie Jang をはじめとする同じ物性理論研究室の学生の皆様には公私ともに、研究室で楽しい時間を過ごさせて頂き大変ありがとうございました。

最後に仙台での学業への専念できるよう経済的に援助して頂き、精神的にも強く励ましてくれた父、精一、母、敏子、妹、友紀そして親族の皆様にご心より感謝申し上げます。