

修士論文

# カーボンナノチューブのエッジ状態と超伝導

東北大学大学院理学研究科

物理学専攻

鈴木 雅裕

平成19年

# 謝辞

本研究を行うにあたり、ご指導いただきました齋藤理一郎教授(東北大学大学院 理学研究科)に厚く御礼申し上げます。

直接ご指導頂いた佐々木健一様(CREST、JST 博士研究員)には研究全般で多くの助言、助力を頂きました。深く感謝致します。

佐藤健太郎様には、電子格子相互作用の計算を始めとする計算プログラムに関する質問や、計算機環境について、多くの助言を頂きました。感謝致します。

同じ研究室の他のメンバーの方々にも、研究生活について多くの事を教わり、支えて頂きました。有難うございます。

秘書室の若生洋子様、鹿野真澄様、隅野節子様には提出書類の相談など、学生生活を進める上で必要なことに関し、非常にお世話になりました。

同じ部屋の方々にも、研究で辛いときに励まし支えてくださり感謝致します。

最後に、私を見守り、遠くから支えてくださった家族に感謝致します。

鈴木 雅裕

# 目次

謝辞	1
<b>第1章 序論</b>	<b>3</b>
1.1 背景	3
1.2 本研究の目的	5
1.3 本論文の構成	5
1.4 研究背景	6
1.4.1 エッジ状態	6
1.4.2 カーボンナノチューブの超伝導の実験	9
<b>第2章 結晶構造</b>	<b>13</b>
2.1 グラフェンの結晶構造	13
2.2 カーボンナノチューブの結晶構造	13
<b>第3章 電子構造</b>	<b>18</b>
3.1 グラフェンの電子構造	18
3.2 ナノチューブの電子構造	20
3.3 エッジ状態	21
3.3.1 エッジ状態の導出	22
3.3.2 第2近接相互作用	25
<b>第4章 フォノン</b>	<b>27</b>
4.1 分散関係の計算方法	27
4.2 グラフェンのフォノンの分散関係	28
4.3 カーボンナノチューブのフォノン分散関係	30
4.4 電子格子相互作用行列	30
4.4.1 広がった状態の電子格子相互作用	31
4.4.2 端の効果	37
4.4.3 エッジ状態の電子格子相互作用	38

<b>第 5 章</b>	<b>アハラノフ-ボーム効果によるエッジ状態の検証</b>	<b>40</b>
5.1	アハラノフ-ボーム効果	40
5.2	局在長の磁場依存性	42
5.2.1	金属ジグザグナノチューブ	44
5.2.2	半導体的ジグザグナノチューブ	45
5.2.3	金属的ナノチューブにおける曲率効果	45
5.3	計算結果	48
<b>第 6 章</b>	<b>エリアシュベルグ方程式</b>	<b>51</b>
6.1	ナノチューブに対するエリアシュベルグ方程式の導出	51
6.2	超伝導転移温度の計算	56
<b>第 7 章</b>	<b>まとめ</b>	<b>59</b>
7.1	結論	59
7.2	今後の課題	60
<b>第 8 章</b>	<b>本研究で使用したプログラム</b>	<b>61</b>
8.1	バンド構造	61
8.1.1	実行ファイル：tswnttbtube.f90	61
8.1.2	サブルーチン：swnt-tbtubeif.f90	61
8.2	フォノンのエネルギー分散と固有ベクトル	62
8.2.1	実行ファイル：tswntfctube.f90	62
8.2.2	サブルーチン：swnt-fctubeif.f90	62
8.3	電子格子行列要素の計算	62
8.3.1	実行ファイル：tswntelph.f90	63
8.3.2	サブルーチン：swnt-elphmxif.f90	63
8.4	超伝導転移温度の計算	63
8.4.1	実行プログラム 1：alpha_edge.f90	63
8.4.2	実行ファイル 2：cal_Tc.f90	63
8.4.3	サブルーチン：edge_sub.f90	64
8.5	Pov-Ray ファイルの作成	64
8.5.1	実行ファイル：tswntpov.f90	64
8.5.2	サブルーチン：geometry_pov.f90	64
	<b>参考文献</b>	<b>65</b>
	<b>発表実績</b>	<b>67</b>

# 第1章 序論

## 1.1 背景

単層カーボンナノチューブはグラフェン(単層のグラファイトシート)を筒状に丸めた物質であり、その直径は数 nm 程度、軸方向の長さは 100~1000 nm 程度の準 1 次元物質である。複数のカーボンナノチューブが同心円状に重なっているものを多層ナノチューブと呼ぶ。多層ナノチューブは層数が 10 程度で直径が 10 nm 程度のものである。グラフェンのエネルギーバンド構造は二つのフェルミ点を頂点とする円錐形をしている。グラフェンをチューブに丸めると軸回りの波数が離散化する。波数がフェルミ点を通る場合、系はギャップレスで金属的、そうでないときはギャップが開き半導体となる。[1]

単層及び多層カーボンナノチューブにおいて 10 K を越える超伝導転移温度を示す系が報告され注目を集めている。Tang ら [2] は直径が約 4 Å と極細の単層カーボンナノチューブにおいて超伝導転移温度 15 K を観測している。また、武末ら [3] は直径が 10 nm 程度の多層カーボンナノチューブにおいて、超伝導転移温度 12 K を観測している。

低次元の超伝導は、低い状態密度、強い量子ゆらぎなどにより抑制されることがよく知られている。特に金属的なカーボンナノチューブは低温でバリステイックな伝導を示し、電子格子相互作用が小さいと考えられている。また、フェルミ面付近の状態密度は 10 K を越える超伝導転移温度を出せるほど大きくない。従って、超伝導に不利な要素を越えてカーボンナノチューブが超伝導を引き起こすメカニズム解明は重要な問題である。カーボンナノチューブが超伝導転移を引き起こすには、フェルミ面付近の状態密度か電子格子相互作用の強さ、あるいはその両方を上げることが必要不可欠であるため、前述の実験では、何らかの方法でこれらの要素が上げられていると思われる。

本研究では武末ら [3] が行った実験に注目し、ナノチューブにおける超伝導発現のメカニズムを考察した。実験では端が開いた多層カーボンナノチューブに対して、電極とカーボンナノチューブとの接合の仕方を変えて電気抵抗の温度依存性を測定している。結果はカーボンナノチューブの全ての層で端と電極が接合している場合で超伝導転移温度 12 K を観測した一方で、端と電極が接触せず、多層カーボンナノチューブの最外層と電極が面で接合している場合は超伝導転移が観測されなかった(図 1.1 参照)。本研究ではこのカーボンナノチューブと電極の接合依存性に注目し、カーボンナノチューブの端と電極との接合の仕方により超伝導転移の有無が決まることからカーボンナノチューブの端の状態

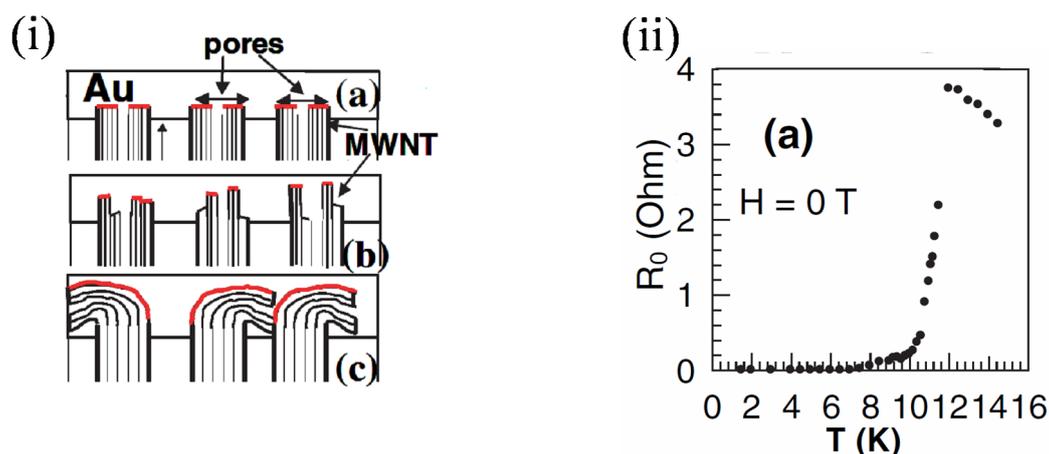


図 1.1: (i) 多層カーボンナノチューブと電極との接合の違い。(a) は多層カーボンナノチューブの全ての層が端で電極と接合している。(b) は一部の層が端で電極と接合している。(c) は層と電極が端で接合しておらず、最外層と電極が面接合している<sup>1</sup>。(ii)(a) の接合でのカーボンナノチューブの電気抵抗の温度変化。 $T = 12K$  で電気抵抗の急激な現象が見られる<sup>2</sup>。

が超伝導の発現に重要な役割を果たしていると考え、カーボンナノチューブの端に局在する電子状態、エッジ状態、に注目した。

エッジ状態とは、藤田ら [4] により理論的に予言された表面状態の一種で、グラフェンやカーボンナノチューブのジグザグ端に局在する電子状態である。エッジ状態はフェルミエネルギーにフラットなバンドをつくり端付近の局所状態密度が増加する。エッジ状態はグラファイトにおいて近年、小林ら、新見らによる走査トンネル顕微法 (STM) を用いた実験で検証された [5–8]。図 1.2(i) は Niimi らが測定したグラファイト層の段差 (ステップ) 付近の STM 画像である。ナノチューブにおけるエッジ状態の報告はまだないが存在していると考えられる。カーボンナノチューブにおける広がった状態とフォノンの結合は弱いことが鈴浦らにより指摘されている。これは広がった状態の波動関数の特殊性により後方散乱が強く抑制されるためである。エッジ状態の波動関数はグラファイトの六角格子に存在する A、B 副格子の片方にしか振幅を持たないために後方散乱抑制のメカニズムが働かず、電子格子相互作用は広がった状態に比べて強いことが予測される。エッジ状態のもつ高い局所状態密度、および強い電子格子相互作用は超伝導発現に有利である。また、多層ナノチューブで観測されている端依存性にも整合する。

本研究は、カーボンナノチューブにおけるエッジ状態を磁場を用いて観測する方法を提

<sup>1</sup>eps/jikken-1.eps

<sup>2</sup>eps/jikken-2.eps

<sup>3</sup>eps/Niimi-STM.eps

<sup>4</sup>eps/Kobayashi.eps

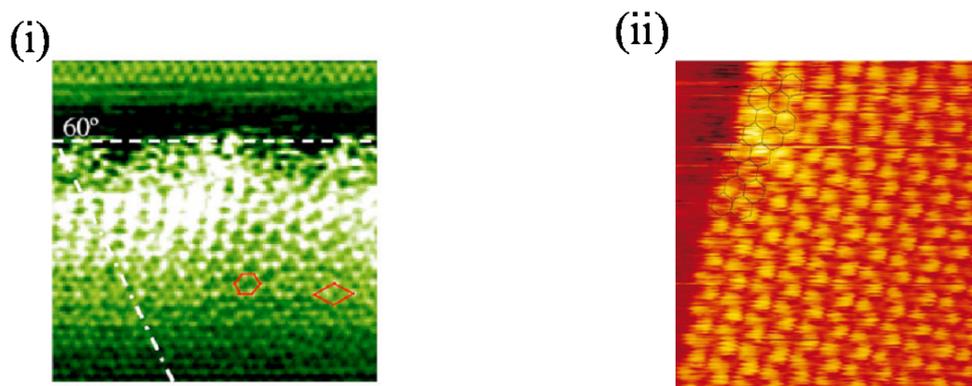


図 1.2: (i)Niimi らが走査トンネル顕微鏡法で測定した、グラファイトステップのジグザグ端付近の図 [8]。画像の水平方向の点線がジグザグ端である。ジグザグ端付近で波動関数の振幅が大きい値を持つことがわかる<sup>3</sup>。(ii)Kobayashi らが走査トンネル顕微鏡法で観測したグラファイトステップ端の図 [6]。ジグザグ端付近で波動関数の振幅が大きくなっている (図の左上の明るくなっている部分がジグザグ端)<sup>4</sup>。

案し、エッジ状態の超伝導体について考察する。

## 1.2 本研究の目的

本研究の目的は、(1) ナノチューブにおけるエッジ状態を磁場を用いて検証をする方法を提案すること、及び(2) エッジ状態に関する電子格子相互作用を第一原理的に計算し超伝導転移温度を計算することである。(1) に関してはチューブの軸方向に磁場を加えることによるアハロノフ-ボーム効果でエッジ状態が広がった状態に移行することを考察する。(2) に関しては、エッジ状態に関する電子格子相互作用を端の存在を考慮して第一原理的に計算し、強結合系での超伝導状態の電子を記述するエリアシュベルグ方程式をエッジ状態について数値的に解くことでカーボンナノチューブの超伝導転移温度を計算する。

## 1.3 本論文の構成

2章ではカーボンナノチューブおよびエッジの結晶構造について説明する。グラフェンの結晶構造とカーボンナノチューブの結晶構造の関係や、カーボンナノチューブの結晶構造が螺旋度(カイラリティ)  $C_h = (n, m)$  によって決定することを説明する。

3章ではカーボンナノチューブの端に局在する電子状態であるエッジ状態について、そ

の波動関数を強束縛法を用いて解析的に導き、またその性質についても説明する。波数空間でエッジ状態が存在できる領域や、局在長の振る舞いについても説明する。

4章ではカーボンナノチューブのフォノンについて、その分散関係と固有ベクトルを説明する。また、グラフェンとカーボンナノチューブでのフォノン分散関係の違いについても説明する。また、カーボンナノチューブの電子格子相互作用について、説明する。

5章ではカーボンナノチューブの軸方向に磁場をかけた際にアハロノフ-ボーム効果により起こる、エッジ状態と広がった状態との間の転移について説明する。

6章では超伝導体の電子状態を記述する方程式であるエリアシュベルグ方程式をカーボンナノチューブに対して導く。また、エリアシュベルグ方程式を解き、カーボンナノチューブの超伝導転移温度を計算し、その結果について説明する。

7章では5、6章で計算した結果についてまとめ、考察する。今後の課題についても説明する。

## 1.4 研究背景

以下に、これからの議論に必要な理論的な背景について説明する。

### 1.4.1 エッジ状態

藤田らは、グラファイトシートをカットして作る準1次元的な長方形のグラファイトリボンを考え、その短辺のエッジがアームチェア型とジグザグ型(今後それぞれアームチェアリボン、ジグザグリボンと呼ぶことにする)の場合に対し、最近接原子間の飛び移り積分のみを考慮した強束縛法を用いて電子状態を計算した [4]。図 1.3 はアームチェアリボンとジグザグリボンの図である。計算結果を図 1.4 に示す。飛び移り積分の値は単純のために全て等しいと仮定している。図 1.4(a) より、ジグザグリボンではリボンの長辺方向の波数  $k$  が  $2\pi/3 < |k| < \pi$  の範囲でフェルミ面にフラットなバンドが現れ、一方図 1.4(b) より、アームチェアリボンではフラットなバンドは現れないことがわかった。このフラットバンドはグラフェンのバンド構造には存在しないバンドであり、端の存在がフラットバンドの存在に重要な役割を果たしていることを藤田らは述べている。藤田らはこのフラットバンドの電子状態をエッジ状態と呼んでいる。また、藤田らはエッジ状態の電子の波動関数の振る舞いについても説明しており(図 1.5 参照)、 $k = \pi$  の時には波動関数の振幅が端のみ存在し(図 1.5(a))、 $k$  を  $2\pi/3$  の方に近づけていくと波動関数は内部に広がっていき(図 1.5(b)(c))、 $k = 2\pi/3$  で広がった状態になる(図 1.5(d)) ことを示している。

また、藤田らはジグザグリボンの磁気構造についても、ハバードモデルを用いて計算している。藤田らは  $N=10$  のジグザグリボンに対し、様々な格子点上での局所磁気モーメント  $m$  を計算し、オンサイトクーロン斥力  $U$  を変化させたときに局所磁気モーメントが

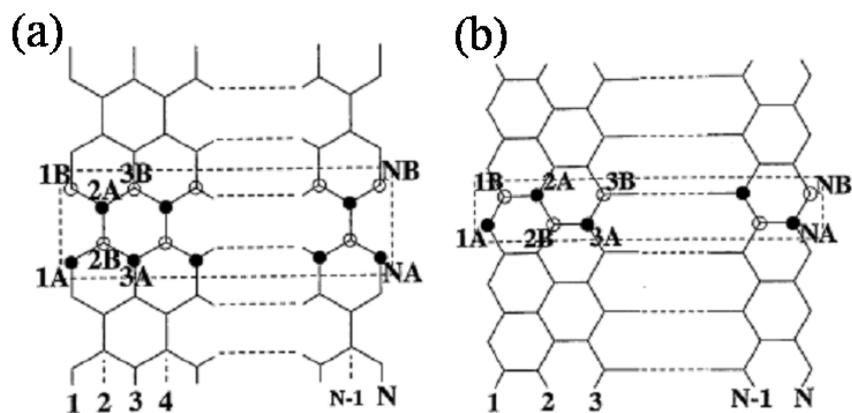


図 1.3: グラファイトリボンの図 ([4] より転載)。(a) がアームチェアリボン (b) がジグザグリボンである。リボンは2つの副格子を組としたチェーンの形をしているので A,B を副格子を区別する記号、N は A,B の組が端から数えて何番目の組であることを区別する記号としている。

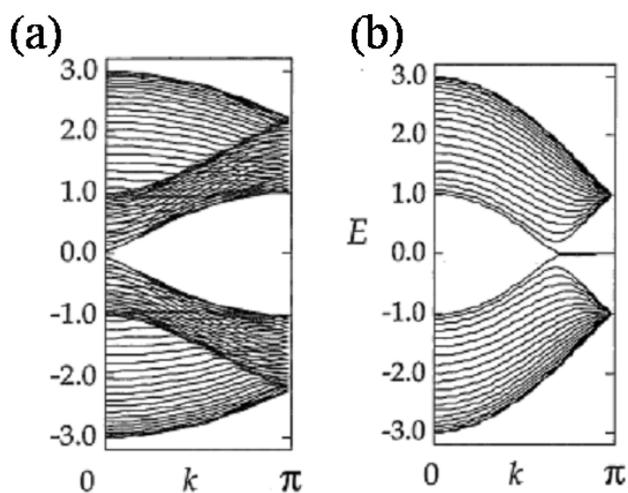


図 1.4:  $N=20$  のグラファイトリボンに対して強束縛法で計算したバンド構造 ([4] より転載)。(a) がアームチェアリボン (b) がジグザグリボン。(b) ではフェルミ面にフラットなバンドが現れているが、(a) ではフェルミ面にフラットなバンドはないことがわかる。

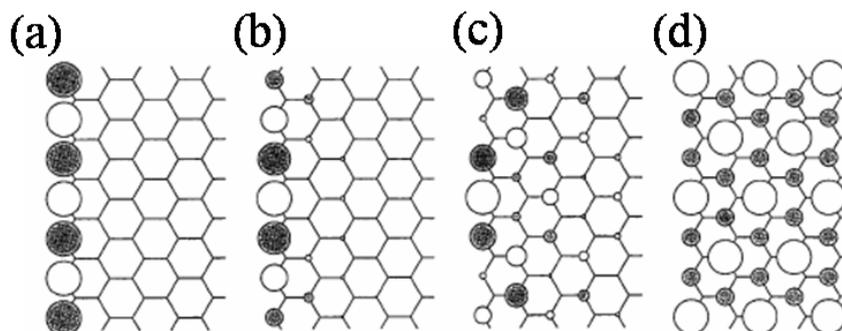


図 1.5: エッジ状態の波動関数。丸の大きさは波動関数の実部の絶対値、黒丸、白丸は波動関数の符号の正負を表している ([4] より転載)。(a)  $k = \pi$  (b)  $k = 8\pi/9$  (c)  $7\pi/9$  (d)  $k = 2\pi/3$  の時のエッジ状態の波動関数をそれぞれ示している。

どのように変化するかを調べた結果、ジグザグエッジ直上の格子点では、 $U$  が非常に小さい時 ( $U/t \approx 0.1$ ) でも大きな局所磁気モーメント ( $m \approx 0.2$ ) を持つことを示した (図 1.6 参照)。これは  $U$  がある程度大きな値 ( $U > 2.0$ ) を持たないと有限の  $m$  を持たない、グラフェンの磁気構造とは大きく異なる。藤田らはこの違いの原因を、フェルミ面での状態密度の大きさであると述べている。

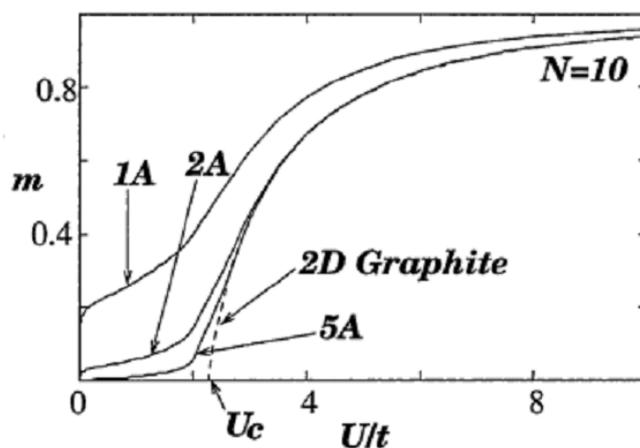


図 1.6: 局所磁気モーメント  $m$  の  $U$  依存性 ([4] より転載)。ジグザグリボンの 1A, 2A, 5A 原子直上の  $m$  の値 (実線) とグラフェンでの  $m$  の値 (破線) を示している。

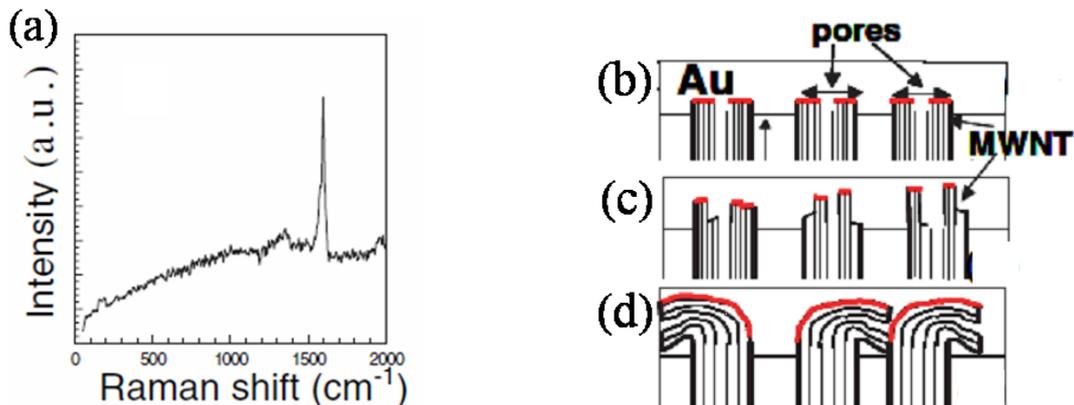


図 1.7: (a) 作成された MWNTs の共鳴ラマン分光の測定結果。レーザーのエネルギーは  $2.4\text{eV}$  である。  $1600\text{cm}^{-1}$  付近に非常に強いピークが現れている。この事は作成された MWNTs が高品質であることを示している。(b) 完全接合 (c) 部分接合 (d) バルク接合の Au/MWNTs 。赤線は MWNTs と金電極が電氣的に接合している部分 (全て [3] より転載)。

## 1.4.2 カーボンナノチューブの超伝導の実験

### Takesue らの実験

Takesue らは Au/多層カーボンナノチューブ (MWNTs)/Al 接合系において、Au 電極と MWNTs との接合の仕方を変えて電気抵抗の温度依存性を測定した結果、電極と MWNTs の全ての層が接合している場合のみ超伝導が発現することを報告した。以下に実験の詳細を記す。

試料となる MWNTs は アルミナ (酸化アルミニウム) の基板の上に鉄、コバルトを触媒として置き、そこにメタノールガスを流すことによって MWNTs を生成して作られた。作成された MWNTs は共鳴ラマン分光により、その品質がチェックされている (図 1.7(a) 参照)。この MWNTs を十分な長さ切ることで MWNTs の断面を滑らかに揃えて金と接合することで完全接合 (金電極と MWNTs の全ての層の端が接合している状態。1.7(b) 参照)、MWNTs を短い長さだけ切り金と接合することで部分接合 (一部の層が端で金電極と接合している状態。1.7(c) 参照)、MWNTs を切らずに金と接合することでバルク接合 (MWNTs の層と金電極は接合せず、最外層の面と電極が接合している状態。1.7(d) 参照) と 3 つの異なる接合をした Au/MWNTs/Al 接合系を作成した。図 1.7(b),(c) の接合系に対してゼロバイアス抵抗の温度依存性を測定したのが図 1.8 である。図 1.8(a) では  $T=12\text{K}$  で抵抗の急激な落ちが確認され、 $T=7.8\text{K}$  で抵抗値が 0 になっていて超伝導が発現していると考えられる。一方図 1.8(b) では  $T=3\text{K}$  で抵抗の落ちが見えるものの抵抗値が 0 になることはなく、超伝導は発現していないと考えられる。

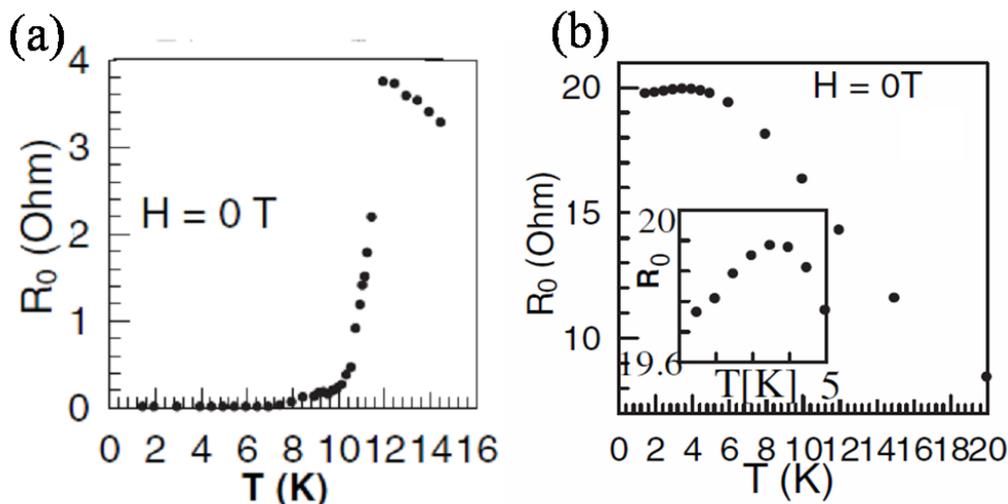


図 1.8: (a) 完全接合 (b) 部分接合 の Au/MWNTs/Al 接合系でのゼロバイアス抵抗の温度依存性 ([3] より転載)。(a) では  $T=12\text{K}$  で抵抗の急激な落ちがあり、ゼロバイアス抵抗の値がほぼ 0 になっているのが確認できる。一方、(b) では  $T=3\text{K}$  で抵抗の落ちがあるものの抵抗値が 0 にはなっていない。

Takesue らは微分抵抗値の磁場依存性を測定することで、接合系のマイスナ効果についても説明している。図 1.9 に測定結果を示す。図 1.9(a) では磁場が 0T の時は微分抵抗値が非常に小さく超伝導が発現している事を示している。磁場を強くしていくと微分抵抗値は上昇し、磁場が 3T になるとほぼ一定の抵抗値 ( $\approx 5\Omega$ ) を示すことから臨界磁場は 3T 程度と考えられる。Takesue らはこの臨界磁場の強さから磁場侵入長は 10nm 以上であることを述べ、この事から MWNTs は第 2 種超伝導体であると説明している。一方、図 1.9(b) では微分抵抗値の落ちは観測されているが、落ち幅は小さく、また非常に弱い磁場 ( $\approx 0.2\text{T}$ ) で消えてしまうことから超伝導が発現しているとは言えない。

### Tang らの実験

Tang らは直径が約  $4\text{\AA}$  と非常に小さい単層カーボンナノチューブ (SWNTs) を用いて、温度 12K で超伝導の発現を観測したことを報告している。以下に実験の詳細について記す。

Tang らはゼオライト中でトリプロピレンを溶解し、直径が  $4.2 \pm 0.2\text{\AA}$  の SWNTs を作成した。作成された SWNTs はゼオライト中で高い配向性で並んでおり、この試料 (試料 2) と、SWNTs が入っていないゼオライト (試料 1) の 2 つの試料で磁化の温度依存性を測り、その差をとることで SWNTs の磁化率の温度依存性を測定した。測定結果を図 1.10 に示す。磁場は SWNTs の軸方向に対して垂直方向にかけられている。試料 1 のゼオライトの

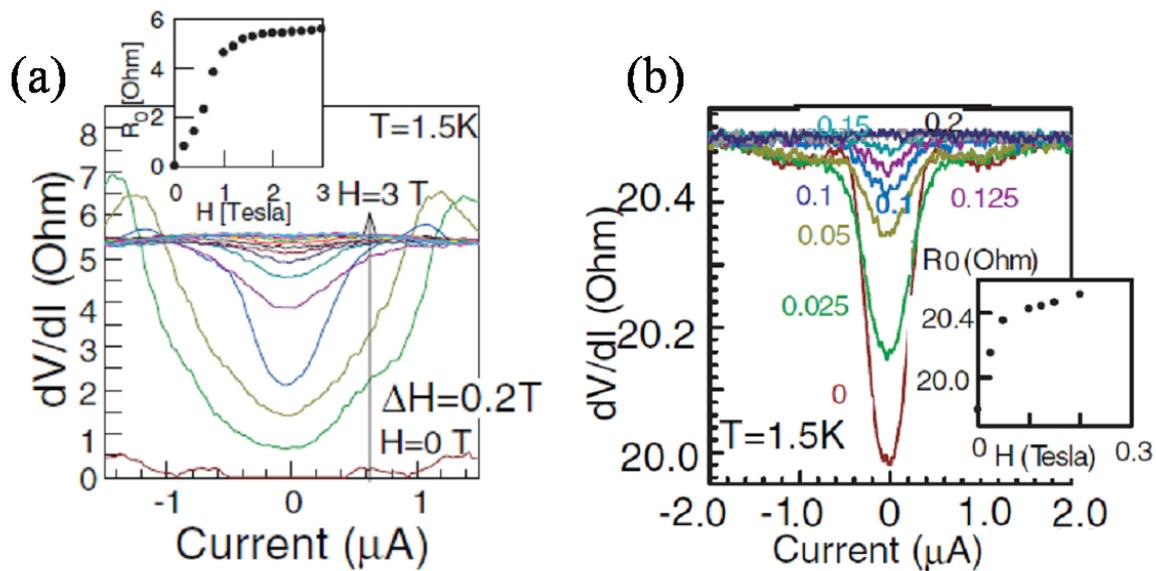


図 1.9: (a) 温度 1.5K での完全接合の微分抵抗の磁場依存性。磁場の強さは 0T から 3T まで 0.2T 刻みで変化させている。(b) 温度 1.5K での部分接合の微分抵抗の磁場依存性。磁場の強さは 0T から 0.2T まで 0.025T 刻みで変化させている ( [3] より転載)。

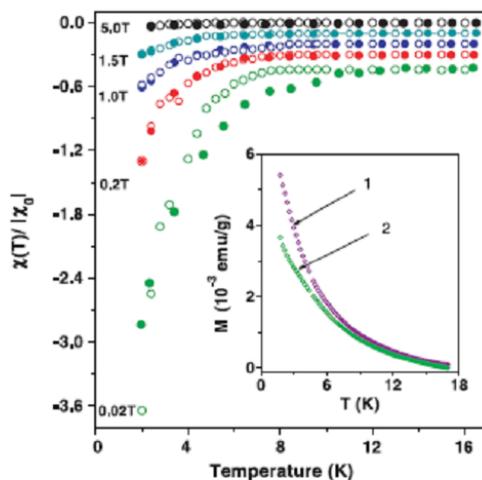


図 1.10: SWNTs の磁化率の温度依存性 ( [2] より転載)。かける磁場の強さを変えて測定している。磁場の強さが 0.02T と 0.2T の時に温度 10K 以下で強い反磁性が現れている。(内図) 試料 1、試料 2 の磁化の温度依存性。温度 1.6K、磁場の強さ 0.2T の条件で測定した結果である。

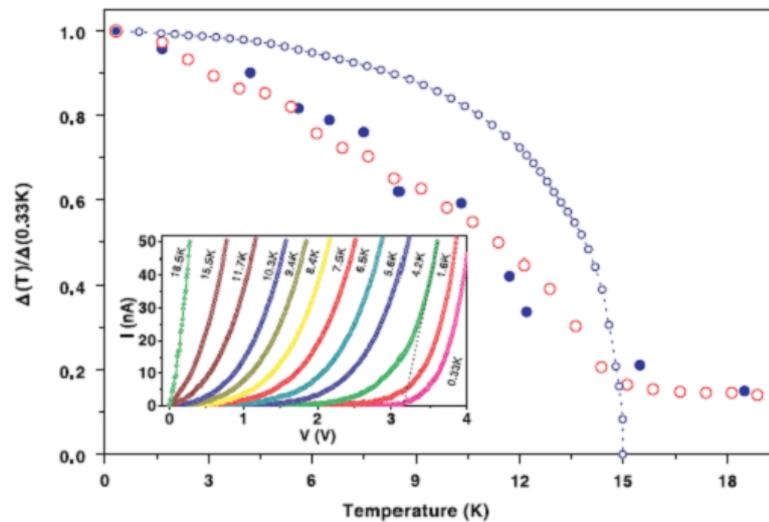


図 1.11: SWNTs の超伝導ギャップの温度依存性 ( [2] より転載)。白丸は理論値、黒丸は実験値、破線で繋がれた白丸は BCS ギャップである。(内図)I-V 曲線の温度依存性。温度を 0.33K から 18.5K まで 12 段階に変化させ測定している。

磁化はキュリー・ワイス則に従う常磁性成分 (図 1.10 内図参照) と温度に依存しない弱い反磁性成分で構成される。一方試料 2 の磁化は低温 (10K 以下) で試料 1 と違う温度依存性を示していることが図 1.10 内図よりわかる。2 つの試料の差をとり SWNTs のみの寄与を取り出すと、温度が 10K 以下で磁場の強さが 0.02T と 0.2T の時に強い反磁性が現れていることがわかる。この結果は 1 次元系でのマイスナ効果による結果と定量的に一致するので、温度 10K 以下で SWNTs は超伝導を発現していると考えられる。一方磁場を SWNTs の軸に平行にかけたときは磁化率の値は 10 分の 1 以下になることも Tang らは述べている。この結果も、軸に平行な方向の磁場に対してはマイスナ効果が起こらないという 1 次元系の性質と一致している。

Tang らは SWNTs の超伝導ギャップを測定し、理論と比較で定量的な一致を得ている。図 1.11 にその結果を示す。図 1.11 では波動関数の振幅の統計平均  $\langle |\Psi(x)| \rangle$  をモンテカルロ法で計算した値を用いて超伝導ギャップの理論値を求めている。実験値の測定方法は記されていないが、おそらく走査トンネル分光法などで波動関数の振幅を測定し、理論値と同様にして超伝導ギャップの値を求めたのだと思われる。実験値と理論値が非常に良い一致を見せていることが図 1.11 よりわかる。また、図 1.11 内図より、低温では電流が流れるための電圧の閾値があることがわかるが、このことは、低温でフェルミ面にキャリアがない、つまりフェルミ面付近にエネルギーギャップがあることを示唆しており、超伝導が発現していることを示している。

## 第2章 結晶構造

この章では、ナノチューブの結晶構造の同定に必要な基礎事項についてまとめ(2.1節)、単層カーボンナノチューブとエッジの形状を螺旋度で同定できることを示す(2.2節)。

### 2.1 グラフェンの結晶構造

グラフェン基本格子は6角形であり、2つの炭素原子を含んでいる。2つの副格子はA原子、B原子と呼ばれる。最近接炭素原子間の距離は  $a_{cc} = 0.142\text{nm}$  である。グラフェンの基本格子ベクトル  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$  は

$$\mathbf{a}_1 = \frac{\sqrt{3}a}{2}\mathbf{e}_x + \frac{a}{2}\mathbf{e}_y, \quad \mathbf{a}_2 = \frac{\sqrt{3}a}{2}\mathbf{e}_x - \frac{a}{2}\mathbf{e}_y \quad (2.1.1)$$

となる。ここで、 $a$  は基本格子ベクトルの大きさを  $a = \sqrt{3}a_{cc} = 0.246\text{nm}$  である(図2.1(a))。グラフェンは逆格子も6角形になり、その逆格子ベクトルは

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}, \quad (i, j = 1, 2) \quad (2.1.2)$$

の条件より

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}\mathbf{e}_x + \frac{\pi}{a}\mathbf{e}_y, \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}\mathbf{e}_x - \frac{\pi}{a}\mathbf{e}_y \quad (2.1.3)$$

で与えられる(図2.1(b))。逆格子空間で対称性が高い点には名前がついていて、6角形の中心を  $\Gamma$  点、6角形の辺の中点を M 点、6角形の頂点を K 点と呼ぶ。更に K 点は実空間での A 原子、B 原子の場合と同様に、K 点、K' 点と分けられる。K 点と K' 点はお互いに逆格子ベクトルによって移ることができない。

### 2.2 カーボンナノチューブの結晶構造

カーボンナノチューブはグラフェンを長方形に切り、円筒形に丸めた構造をしている。この際に、長方形をグラフェンに対してどのようにとるかによって様々な種類のカーボン

<sup>1</sup>eps/002G6koushi.eps

<sup>2</sup>eps/bz-g.eps

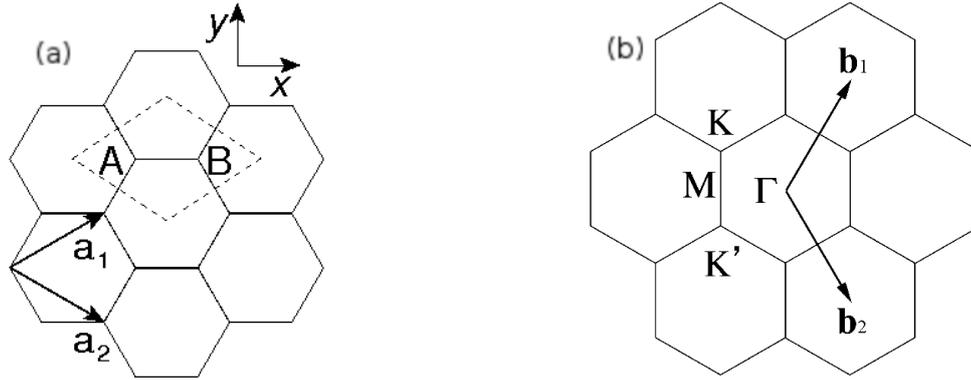


図 2.1: (a) グラフェンの基本格子ベクトル。副格子 A,B はお互いに基本格子ベクトルによっては移り変わらない<sup>1</sup>。(b) グラフェンの逆格子ベクトル。ブリルアンゾーンは実空間での 6 角形を 90 度回転した形となる。対称性の高い 6 角形の中心、頂点、辺の中点は  $\Gamma$ 、K(K')、M 点と呼ばれる。K 点、K' 点はお互いに逆格子ベクトルによっては移り変わらない<sup>2</sup>。

ナノチューブができる。図 2.2 はナノチューブのユニットセルの展開図である。O と A、B と B' をそれぞれ合わせるように長方形を丸めるとカーボンナノチューブのユニットセルができる。OA を結ぶベクトル  $C_h$  をカイラルベクトル、OB を結ぶベクトル  $T$  を並進ベクトルと呼ぶ。カイラルベクトルはカーボンナノチューブの円周を決めるベクトルで、次で定義される。

$$C_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 \equiv (n, m) \quad (m \leq n, m, n \in \mathbb{N}) \quad (2.2.1)$$

また、カイラルベクトルの定義域は、ベクトル  $\mathbf{a}_1$  との角度  $\theta$  が  $0 \leq \theta \leq \pi/6$  の範囲のときである。 $n, m$  が決定するとユニットセルが決まるのでカーボンナノチューブの種類は  $n, m$  の組合わせで特定され、カイラルベクトルの係数が  $n$  と  $m$  のカーボンナノチューブを  $(n, m)$  ナノチューブと呼ぶ。特に  $(n, 0)$  ナノチューブの事をジグザグナノチューブ、 $(n, n)$  ナノチューブの事をアームチェアナノチューブと呼ぶ。(図 2.3) ナノチューブの直径は  $d_t (\equiv |C_h|/\pi)$  と表記する。並進ベクトルは

$$C_h \cdot T = 0, \quad (2.2.2)$$

で定義される。

$$T = t_1\mathbf{a}_1 + t_2\mathbf{a}_2 \quad (2.2.3)$$

とおき、式 (2.2.1) を用いると

$$t_1 = \frac{2m + n}{d_R}, \quad t_2 = -\frac{2n + m}{d_R} \quad (2.2.4)$$

<sup>3</sup>eps/001tenkaizu.eps

<sup>4</sup>eps/tube\_n010m000.eps

<sup>5</sup>eps/tube\_n005m005.eps

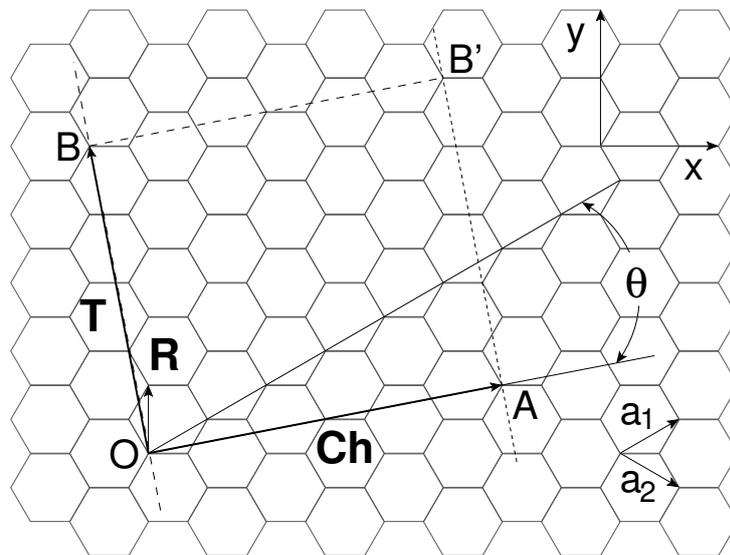


図 2.2: カーボンナノチューブのユニットセルの展開図。O と A、B と B' を結ぶことでカーボンナノチューブのユニットセルができる<sup>3</sup>。

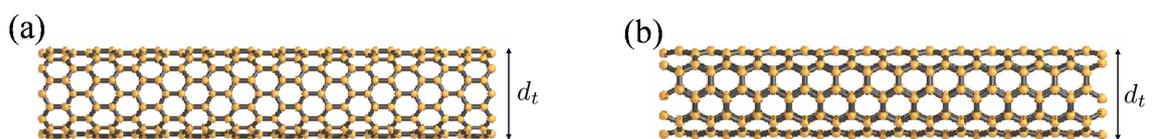


図 2.3: (a)(10,0) ジグザグナノチューブ。直径  $d_t$  は約  $8.0\text{\AA}$ <sup>4</sup>。 (b)(5,5) アームチェアナノチューブ。直径  $d_t$  は約  $6.8\text{\AA}$ <sup>5</sup>。

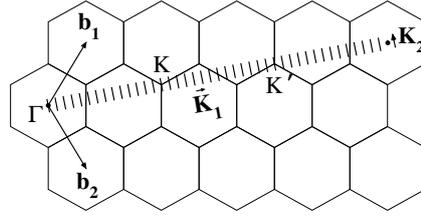


図 2.4: (6, 3) ナノチューブの逆格子ベクトルとブリルアンゾーン。ユニットセル内の六角形の数  $N = 42$  である<sup>6</sup>。

と求まる。ここで、 $d_R$  は  $2m + n$  と  $2n + m$  の最大公約数である。 $t_1, t_2$  は条件式 (2.2.2) を満たす  $(t_1, t_2)$  の内、最小値を取るものとして決定する。ユニットセルの中にある六角形の数  $N$  は

$$N = \frac{|\mathbf{C}_h \times \mathbf{T}|}{|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|} = \frac{2(m^2 + n^2 + mn)}{d_R} \quad (2.2.5)$$

で求まる。従って、ユニットセル中にある炭素原子の数は  $2N$  個になる。

次にカーボンナノチューブの逆格子ベクトル  $\mathbf{K}_1$  と  $\mathbf{K}_2$  を考える。 $\mathbf{K}_1, \mathbf{K}_2$  は  $\mathbf{C}_h, \mathbf{T}$  と

$$\begin{aligned} \mathbf{C}_h \cdot \mathbf{K}_1 &= 2\pi, & \mathbf{C}_h \cdot \mathbf{K}_2 &= 0 \\ \mathbf{T} \cdot \mathbf{K}_1 &= 0, & \mathbf{T} \cdot \mathbf{K}_2 &= 2\pi \end{aligned} \quad (2.2.6)$$

の関係を満たすので、 $\mathbf{K}_1, \mathbf{K}_2$  は

$$\mathbf{K}_1 = \frac{1}{N_u}(-t_2 \mathbf{b}_1 + t_1 \mathbf{b}_2), \quad \mathbf{K}_2 = \frac{1}{N_u}(m \mathbf{b}_1 - n \mathbf{b}_2) \quad (2.2.7)$$

と書ける。図 2.4 にカーボンナノチューブのブリルアンゾーンを示す。カーボンナノチューブは円周方向の周期境界条件より円周方向の波数が量子化される。一方軸方向の長さは普通  $|\mathbf{T}|$  に比べて非常に長いので、軸方向の波数は連続的と見なせる。従ってカーボンナノチューブのブリルアンゾーンは図 2.4 のように複数の線になることがわかる。この線 1 つ 1 つをカッティングラインと呼ぶ。ここで、 $t_1, t_2$  は 1 以外に公約数を持たないので、ある波数ベクトル  $\mathbf{K}$  と  $\mathbf{K} + N\mathbf{K}_1$  は等価であることがわかる。従ってカッティングラインは  $N$  本あることになる。よって、ナノチューブの波数ベクトル  $\mathbf{K}$  は

$$\mathbf{K} = \mu \mathbf{K}_1 + k \mathbf{K}_2 \quad (0 \leq \mu \leq N - 1, -\frac{1}{2} \leq k < \frac{1}{2}) \quad (2.2.8)$$

で与えられる。

カーボンナノチューブのエッジの形状も螺旋度を用いて定義することができる。図 2.2 でカイラルベクトル  $\mathbf{C}_h$  に沿ってグラフェンを切り取った時の線分 OA のラインの形状が

<sup>6</sup>eps/bz-swnt0603.eps

カーボンナノチューブのエッジの形状となる。典型的には  $C_h = (n, 0)$  の時のエッジの形状をジグザグエッジ、 $C_h = (n, n)$  の時のエッジの形状をアームチェアエッジと呼ぶ (図 2.5)。一般の螺旋度でのエッジの形状はそれらの足し合わせで得られる。

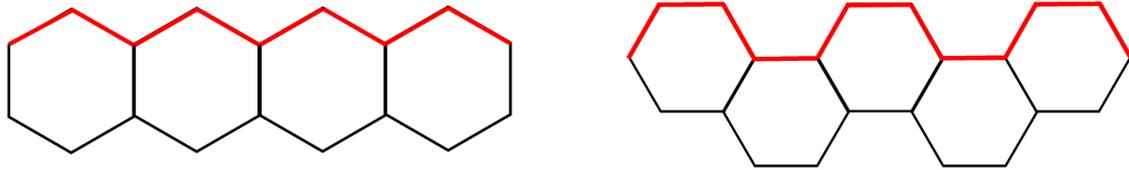


図 2.5: 赤い線がエッジを示している。(a) ジグザグエッジ<sup>7</sup>。(b) アームチェアエッジ<sup>8</sup>。一般のカイラルエッジはジグザグエッジの部分とアームチェアエッジの部分がある。

---

<sup>7</sup>eps/zigzag-edge.eps

<sup>8</sup>eps/armchair-edge.eps

## 第3章 電子構造

この章ではグラフェンの電子構造を強束縛法を用いて解き (3.1 節)、カーボンナノチューブの電子構造がグラフェンの電子構造を用いて書くことができ、また、カーボンナノチューブの電子構造はカッティングラインの位置により変化することを示す (3.2 節)。また、端がある (軸方向に有限な) カーボンナノチューブにおいて波動関数を強束縛法を用いて解析的に求めることでエッジ状態が存在することを示し、その性質についても説明する (3.3 節)。

### 3.1 グラフェンの電子構造

炭素の価電子は 4 個あり、グラフェンではその内の 3 つが  $sp^2$  混成軌道を作り炭素原子同士の結合を担い ( $\sigma$  電子)、残りの 1 つが自由電子として結晶中を動き回る ( $\pi$  電子)。各ユニットセルには炭素原子が 2 個あるので伝導電子は 2 つのエネルギーバンド ( $\pi, \pi^*$  バンド) を形成する。グラフェン中の位置  $\mathbf{r}$ 、波数  $k$ 、エネルギーバンド  $a (= \pi, \pi^*)$  の  $\pi$  電子の波動関数は、ブロッホの定理より

$$\Psi_{a,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N_u}} \sum_{u,s} C_s(a, k) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{u,s}} \phi_s(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{u,s}) \quad (3.1.1)$$

で表される。ここで  $s$  は A 原子または B 原子、 $u$  は六角形の位置、 $\phi$  は電子の原子軌道の波動関数を表している。この時のエネルギー固有値は

$$\begin{aligned} E_a(\mathbf{k}) &= \frac{\langle \Psi_{a,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) | H | \Psi_{a,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \rangle}{\langle \Psi_{a,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) | \Psi_{a,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \rangle} \\ &= \frac{\sum_{s,s'} C_{s'}^*(a, k) C_s(a, k) \sum_{u,u'} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_{u,s} - \mathbf{R}_{u',s'})} \langle \phi_{s'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{u',s'}) | H | \phi_s(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{u,s}) \rangle}{\sum_{s,s'} C_{s'}^*(a, k) C_s(a, k) \sum_{u,u'} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_{u,s} - \mathbf{R}_{u',s'})} \langle \phi_{s'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{u',s'}) | \phi_s(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{u,s}) \rangle} \\ &= \frac{\sum_{s,s'} C_{s'}^*(a, k) C_s(a, k) H_{s,s'}}{\sum_{s,s'} C_{s'}^*(a, k) C_s(a, k) S_{s,s'}} \end{aligned} \quad (3.1.2)$$

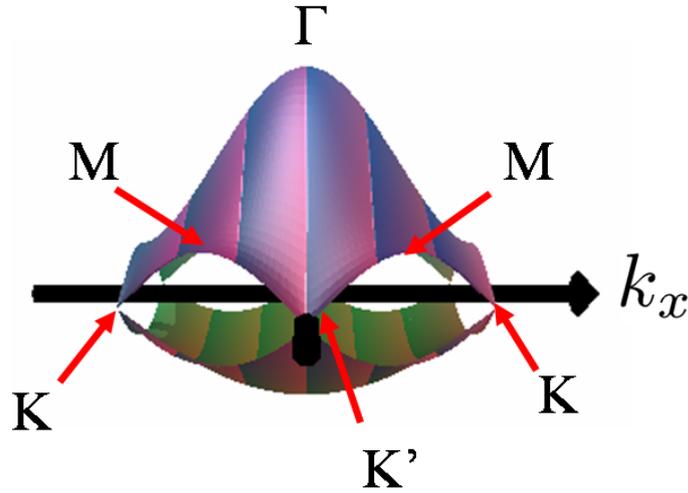


図 3.1: グラフェンの  $\pi$  バンドと  $\pi^*$  バンド。  $k_y$  は画面奥を正方向にとっている。K、K' 点でバンドギャップが 0 になっている<sup>1</sup>。

となる。強束縛法では、エネルギーが最小値をとるように  $C_s$  を決定するので、

$$\frac{\partial E_a(\mathbf{k})}{\partial C_{s'}} = \frac{\sum_s C_s(a, k) H_{s,s'}}{\sum_{s,s'} C_{s'}^*(a, k) C_s(a, k) S_{s,s'}} - \frac{\sum_{s,s'} C_{s'}^*(a, k) C_s(a, k) H_{s,s'}}{\left( \sum_{s,s'} C_{s'}^*(a, k) C_s(a, k) S_{s,s'} \right)^2} C_s S_{s,s'} = 0$$

$$\sum_{s'} C_{s'} H_{s,s'} - E_a(\mathbf{k}) C_{s'} S_{s,s'} = 0 \quad (3.1.3)$$

が成り立つ。ここでベクトル

$$\mathbf{C} \equiv \begin{pmatrix} C_A(a, \mathbf{k}) \\ C_B(a, \mathbf{k}) \end{pmatrix} \quad (3.1.4)$$

を定義すれば、永年方程式

$$HC - E_a(\mathbf{k})SC = 0$$

$$\det(H - E_a(\mathbf{k})S) = 0 \quad (3.1.5)$$

が得られる。

(3.1.5) 式によって得られたグラフェンの  $\pi$  バンドと  $\pi^*$  バンドの構造を図 3.1 に示す。グラフェンは K 点で  $\pi$  バンドと  $\pi^*$  バンドが接するが、フェルミ面で電子の状態密度は 0 になるのでゼロギャップ半導体である。

<sup>1</sup>eps/animation2-2.eps

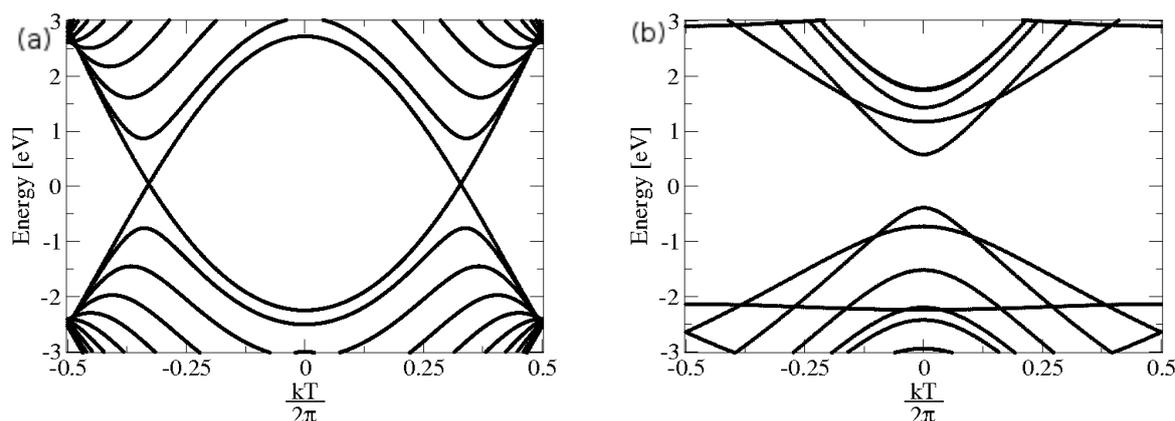


図 3.2: カーボンナノチューブの電子構造。この計算では (3.1.1) 式で  $p_z$  軌道だけでなく、 $s, p_x, p_y$  軌道も含めてシュレーディンガー方程式を解いた。(a)(10,10) ナノチューブの電子構造。カッティングラインが K 点を通るので、エネルギーギャップが閉じている<sup>2</sup>。(b)(10,0) ナノチューブの電子構造。カッティングラインが K 点を通らないので、エネルギーギャップが開いている<sup>3</sup>。

### 3.2 ナノチューブの電子構造

カーボンナノチューブの電子構造は、グラフェンの電子構造をカッティングライン上で切り取り、それらを重ね合わせることで得られる。例として、図 3.2(a) と図 3.2(b) に (10,10) ナノチューブと (10,0) ナノチューブの電子構造をそれぞれ示す。この計算では (3.1.1) 式のプロッホ波動関数に  $p_z$  電子のみでなく、 $s, p_x, p_y$  軌道も含めてシュレーディンガー方程式を解いた。図 3.2(a) の (10,10) ナノチューブはエネルギーギャップが開いていないが、図 3.2(b) の (10,0) ナノチューブはエネルギーギャップが開いていることが分かる。これはカーボンナノチューブのカッティングラインが K 点上を通るかどうかによって決まる。グラフェンは K 点でギャップが閉じていて金属である。そのためカーボンナノチューブのカッティングラインが K 点を通るとエネルギーギャップは閉じ、カーボンナノチューブは金属となる。一方カーボンナノチューブが K 点を通らないとギャップは開き、カーボンナノチューブは半導体となる。カッティングラインが K 点を取るには、図 3.3 での  $\Gamma$  点を通るカッティングラインから K 点までの距離  $\overline{YK}$  が  $|K_1|$  の整数倍であることが必要であ

<sup>2</sup>eps/elband\_n10m10.eps

<sup>3</sup>eps/elband\_n10m0.eps

<sup>4</sup>eps/YK.eps

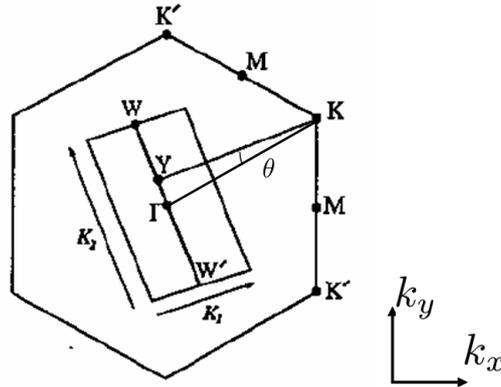


図 3.3: カーボンナノチューブのカuttingラインとグラフェンのブリルアンゾーン。 $\overline{YK}$  が  $|\mathbf{K}_1|$  の整数倍になるとカuttingラインが K 点を横切る。 $\theta$  は図 2.2 で定義した、カイラルベクトルと  $\mathbf{a}_1$  との角度に等しい<sup>4</sup>。

る。 $\overline{YK}$  は

$$\begin{aligned} \overline{YK} &= \overline{\Gamma K} \cos \theta \\ &= \overline{\Gamma K} \frac{\mathbf{C}_h \cdot \mathbf{a}_1}{|\mathbf{C}_h| |\mathbf{a}_1|} \\ &= \frac{2n + m}{3} |\mathbf{K}_1| \end{aligned} \tag{3.2.1}$$

と求まるので、カuttingラインが K 点を取る条件は

$$\text{mod}(2n + m, 3) = 0 \tag{3.2.2}$$

であり、この条件を満たすカーボンナノチューブを金属ナノチューブと呼び、満たさない物を半導体ナノチューブと呼ぶ。半導体ナノチューブは更に2つに分けられ、 $\text{mod}(2n+m, 3) = 1$ のカーボンナノチューブを typeI ナノチューブ、 $\text{mod}(2n+m, 3) = 2$ のカーボンナノチューブを typeII ナノチューブと呼ぶ。

### 3.3 エッジ状態

3.1 節、3.2 節では系が周期的であることを仮定して話を進めてきたが、この節では両端がジグザグ端のカーボンナノチューブ、つまり軸方向に非周期的なジグザグカーボンナノチューブの電子状態を説明する。

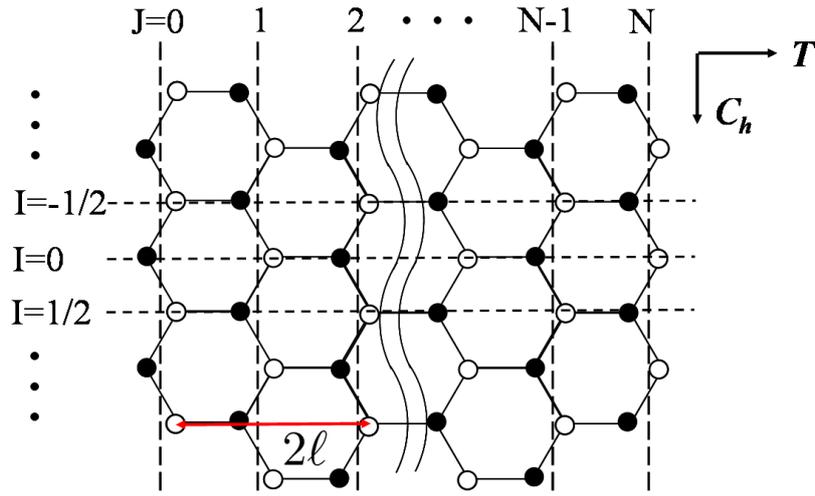


図 3.4: ジグザグナノチューブの2次元展開図。 $C_h$  方向には周期境界条件が課せられる。図の黒丸は A 原子、白丸は B 原子を表している。また、赤い矢印はジグザグナノチューブのユニットセルの軸方向の長さを示しており、その長さは  $2\ell = 0.426 \text{ nm}$  である<sup>5</sup>。

### 3.3.1 エッジ状態の導出

図 3.4 のように炭素原子の座標を  $I, J$  で表すとカーボンナノチューブの電子の波動関数は

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{N_u}} \sum_{I,J,s} \psi_s^{IJ} c_{I,J,s}^\dagger |0\rangle \quad (3.3.1)$$

と書ける。ここで  $I(J)$  は円周方向 (軸方向) の炭素原子の位置、 $s$  は副格子を区別するものである。また、 $c_{I,J,s}^\dagger$  は  $\pi$  電子の生成演算子であり、 $|0\rangle$  は  $\pi$  電子がない状態である。カーボンナノチューブの軸方向には周期境界条件が課せられるので、

$$\psi_s^{IJ} = e^{ik_c a I} \psi_s^{0J} \quad (3.3.2)$$

が成り立つ。ここで、 $k_c$  はカーボンナノチューブの円周方向の波数であり、周期境界条件より  $(n,0)$  ジグザグナノチューブでは

$$k_c = \frac{2\pi\mu}{n} \quad (\mu = 1, 2, \dots, n) \quad (3.3.3)$$

となる。また、系のハミルトニアンとして最近接原子間での電子の飛び移りのみを考えると

$$H = -\gamma_0 \sum_{\langle i,j \rangle} c_i^\dagger c_j \quad (3.3.4)$$

<sup>5</sup>eps/edge-graphen2.eps

となる。ここで、 $i, j$  は原子の番号、 $\sum_{\langle i, j \rangle}$  は最近接のみ和を取るという意味である。また  $\gamma_0$  は最近接原子間のトランスファー積分であり、全ての原子間で一定と仮定した。

(3.3.1)、(3.3.4) 式を用いて時間に依存しないシュレーディンガー方程式

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (3.3.5)$$

を解くと、以下の式が得られる。

$$E\psi_A^0 = -2\gamma_0 \cos\left(\frac{k_c a}{2}\right) \psi_B^0 \quad (3.3.6)$$

$$E\psi_B^N = -2\gamma_0 \cos\left(\frac{k_c a}{2}\right) \psi_A^N \quad (3.3.7)$$

$$E\psi_A^J = -\gamma_0 \left( 2 \cos\left(\frac{k_c a}{2}\right) \psi_B^J + \psi_B^{J-1} \right) \quad (1 \leq J \leq N) \quad (3.3.8)$$

$$E\psi_B^J = -\gamma_0 \left( 2 \cos\left(\frac{k_c a}{2}\right) \psi_A^J + \psi_A^{J+1} \right) \quad (0 \leq J \leq N-1) \quad (3.3.9)$$

ここで、 $\psi_s^{0J}$  を  $\psi_s^J$  と省略した。(3.3.6)、(3.3.8)、(3.3.9) 式を用いると  $J$  に対する漸化式が得られる。

$$\psi_s^{J+1} - \frac{\epsilon^2 - g^2 - 1}{g} \psi_s^J + \psi_s^{J-1} = 0 \quad \left( \epsilon \equiv \frac{E}{-\gamma_0}, \quad g \equiv 2 \cos\left(\frac{k_c a}{2}\right) \right) \quad (3.3.10)$$

この漸化式の決定方程式の解  $\alpha_{\pm}$  は

$$\alpha_{\pm} = \frac{\kappa \pm \sqrt{\kappa^2 - 4}}{2} \quad \left( \kappa \equiv \frac{\epsilon^2 - g^2 - 1}{g} \right) \quad (3.3.11)$$

となり、 $\kappa$  の値により、次の2つの場合に分類できる。

$$\alpha_{\pm} = \frac{\kappa \pm i\sqrt{4 - \kappa^2}}{2} = e^{\pm i\phi} \quad (-2 < \kappa < 2) \quad (3.3.12)$$

$$\alpha_{\pm} = \frac{\kappa \pm \sqrt{\kappa^2 - 4}}{2} = e^{\pm\varphi} \quad (-2 > \kappa, 2 < \kappa) \quad (3.3.13)$$

この内 (3.3.13) 式では  $\alpha_{\pm}$  が実数で指数関数となっている。これは、電子の波動関数の振幅が軸方向に指数関数的な振る舞いをするという事である。(3.3.13) 式の時に (3.3.10) 式を解くと

$$\begin{aligned} \psi_s^J &= \frac{\alpha_+^J - \alpha_-^J}{\alpha_+ - \alpha_-} \psi_s^1 - \frac{\alpha_+^{J-1} - \alpha_-^{J-1}}{\alpha_+ - \alpha_-} \psi_s^0 \\ &= \frac{\sinh(J\varphi)}{\sinh\varphi} \psi_s^1 - \frac{\sinh(J-1)\varphi}{\sinh\varphi} \psi_s^0 \end{aligned} \quad (3.3.14)$$

が得られる。 $\psi_s^1$  と  $\psi_s^0$  の関係は、(3.3.6)、(3.3.8)、(3.3.9) 式を解くことで得られ、

$$\begin{aligned}\psi_A^1 &= \frac{\epsilon^2 - g^2}{g} \psi_A^0 = \left( \kappa + \frac{1}{g} \right) \psi_A^0 = \left( \cosh \varphi + \frac{1}{g} \right) \psi_A^0 \\ \psi_B^1 &= \frac{\epsilon^2 - g^2 - 1}{g} \psi_B^0 = \kappa \psi_B^0 = \cosh \varphi \psi_B^0\end{aligned}\quad (3.3.15)$$

となる。(3.3.15) 式を (3.3.14) 式に代入すると波動関数の解として端に局在する解

$$\begin{aligned}\psi_A^J &= (\sinh \varphi)^{-1} \left[ \frac{1}{g} \sinh(J\varphi) + \sinh(J+1)\varphi \right] \psi_A^0 \\ \psi_B^J &= (\sinh \varphi)^{-1} \sinh(J+1)\varphi \psi_B^0\end{aligned}\quad (3.3.16)$$

が得られる。

$\varphi$  を決定する方程式は、(3.3.7) 式に (3.3.16) 式で  $J = N$  としたものを代入することで得られ、

$$\frac{1}{g} \sinh(N+1)\varphi + \sinh(N+2)\varphi = 0\quad (3.3.17)$$

となる。これは  $\psi_A^{N+1} = 0$  が成り立つことと同義である。(3.3.17) 式が自明な解  $\varphi = 0$  以外の解を持つには  $|g| < 1$  が成り立つ必要がある。従って

$$\frac{2\pi}{3} < k_c a < \frac{4\pi}{3}\quad (3.3.18)$$

の範囲でのみエッジ状態は存在できる。

(3.3.16) 式の  $\sinh(J\varphi)$  を書き直すと

$$\sinh(J\varphi) = \frac{1}{2} [\exp(J\varphi) - \exp(-J\varphi)]\quad (3.3.19)$$

となる。 $J$  は端からの距離を示すので、エッジ状態の局在の強さは  $\varphi$  が決めていることがわかる。そこで、エッジ状態の局在長  $\xi$  を次のように定義する。

$$\xi(k_c) \equiv \frac{\ell}{|\varphi(k_c)|}\quad (3.3.20)$$

ここで  $\ell$  は図 3.4 で定義され、 $\ell = \frac{3}{2}a_{cc} = 0.213\text{nm}$  である。 $\varphi$  が  $k_c$  の関数として求まるので局在長  $\xi$  も  $k_c$  の関数である。波動関数の軸方向の局在長が軸回りの波数の関数として求まるのは非常に興味深いことである。この事は 5 章で重要になる。

カーボンナノチューブが十分に長いときは、(3.3.17) 式より  $\varphi$  が

$$\begin{aligned}\frac{1}{g} + e^{|\varphi|} &\simeq 0 \\ |\varphi| &\simeq \log\left(\frac{1}{|g|}\right)\end{aligned}\quad (3.3.21)$$

と求まるので、局在長も

$$\xi(k_c) \simeq \frac{\ell}{\ln(|g|^{-1})} \quad (3.3.22)$$

と近似的に求まる。 $k_c a = \pi$ の時に局在長は0となり、そこから $k_c$ がずれるほど局在長は長くなり、 $k_c a = 2\pi/3, 4\pi/3$ で $\infty$ となり、広がった状態と接続する(図3.6)。広がった状態との接続は図3.5(a)のエッジ状態のエネルギーバンドを見ることでもわかる。エッジ状態のエネルギーバンドは、エッジ状態の存在できない範囲である、 $k_c a < 2\pi/3, k_c a > 4\pi/3$ にも連続的に繋がっている。これはエッジ状態と、端に局在していない広がった状態が連続的に繋がっていることを示している。この連続性は5章で重要となる。また、局在長が(3.3.22)式のように近似できるときは系のエネルギーも(3.3.11)式の $\kappa$ の定義より

$$\frac{\epsilon^2 - g^2 - 1}{g} \simeq g + \frac{1}{g}$$

$$\epsilon \simeq 0 \quad (3.3.23)$$

と求まる。従ってエッジ状態の電子は $E = 0$ にフラットバンドを形成する。

### 3.3.2 第2近接相互作用

次にハミルトニアンとして最近接に加え第2近接原子への飛び移りも考えると

$$H = \gamma_0 \sum_{\langle i,j \rangle} c_i^\dagger c_j + \gamma_n \sum_{(i,j')} c_i^\dagger c_{j'} \quad (3.3.24)$$

となる。ここで $\sum_{(i,j')}$ は第2近接のみ和を取るという意味であり、 $\gamma_n$ は第2近接原子へのトランスファー積分で、[9]での計算結果を引用し、 $\gamma_n = 0.3 \text{ eV}$ とした。これも全ての原子間で同じ値をとると仮定した。この時も同様にエッジ状態は現れるが、その分散関係は最近接のみの飛び移りを考えていたときとは変化する。図3.5は数値的に求めたジグザグナノチューブの分散関係である。トランスファー積分の値は $\gamma_0 = 3.0[\text{eV}], \gamma_n = 0.3[\text{eV}]$ に取った[9]。(a)ではエッジ状態が $E = 0$ のところにフラットなバンドをつくっているが(b)ではエネルギーバンドに有限の幅が現れ、 $k_c a = \pi$ で $E = -0.3[\text{eV}]$ となっている。なお、局在長は第2近接の飛び移りを考慮しない場合とほぼ変わらないことが図3.6からもわかる。

<sup>6</sup>eps/band\_zigzag\_Hnn.eps

<sup>7</sup>eps/band\_zigzag\_Hnnn.eps

<sup>8</sup>eps/xi.eps

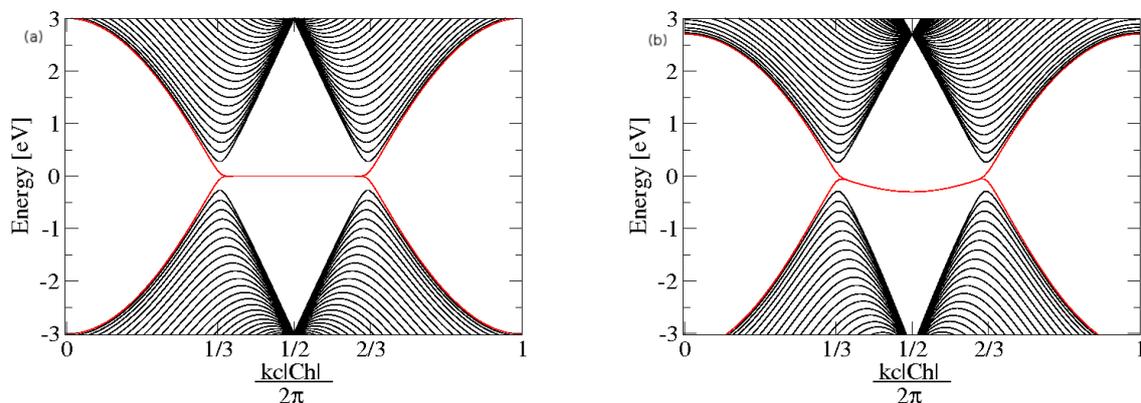


図 3.5: 数値的に計算した有限系ジグザグナノチューブの分散関係。(a) 最近接のみ<sup>6</sup>。(b) 最近接+第2近接<sup>7</sup>。赤い線の  $1/3 < k_c|C_h|/2\pi < 2/3$  の範囲がエッジ状態である。

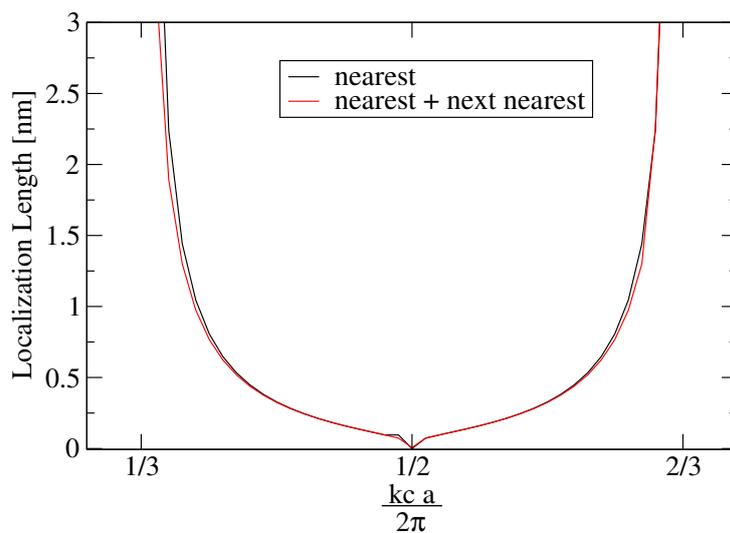


図 3.6: エッジ状態の局在長。軸回りの波数  $k_c$  によって局在長が変化する<sup>8</sup>。

## 第4章 フォノン

カーボンナノチューブの超伝導を考える上で重要な要素が電子格子相互作用であるが、これはフォノンのモードによって大きく異なる。従ってカーボンナノチューブのフォノンの性質を知ることは非常に重要である。本研究では Force constant モデルを用いてフォノンの分散関係と固有ベクトルを計算する。G.G.Samsonidzeらは第 20 近接までの原子を取り入れた計算を行い、実験とのよい一致を得た [10]。本研究もこの方法で計算を行った。

### 4.1 分散関係の計算方法

ある炭素原子  $i$  の運動方程式は

$$M \frac{d^2}{dt^2} \mathbf{u}_i = \sum_j K^{(ij)} (\mathbf{u}_j - \mathbf{u}_i) \quad (4.1.1)$$

と書ける。ここで  $M$  は炭素原子の質量、 $j$  は  $i$  原子の近接原子、 $\mathbf{u}_i$  は  $i$  原子の平衡位置からの変位である。また、 $K^{(ij)}$  は原子間力を与えるテンソルで

$$K^{(ij)} = \begin{pmatrix} K_{xx} & K_{xy} & K_{xz} \\ K_{yx} & K_{yy} & K_{yz} \\ K_{zx} & K_{zy} & K_{zz} \end{pmatrix} \quad (4.1.2)$$

で表され、 $i$  原子と  $j$  原子の距離や結晶構造によって決まる定数である。 $\mathbf{u}_i$  をフーリエ展開すると以下の式を得る。

$$\mathbf{u}_{k,s} = \frac{1}{N_\Omega} \sum_u e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{u,s} - \omega t)} \mathbf{u}_s \quad (4.1.3)$$

ここで、 $N_\Omega$  はフォノンの全状態数である。注意する点として、グラフェンの A 原子と B 原子は互いに基本並進ベクトルで結ばれていないので、フーリエ展開する際の原子の和は A 原子 (B 原子) のみでとる必要がある。

(4.1.1) 式に (4.1.3) 式を代入して

$$\left( \sum_j K^{(ij)} - M\omega^2 I \right) \sum_{k'} e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{R}_i} \mathbf{u}_{k',s_i} = \sum_j K^{(ij)} \sum_{k'} e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{R}_j} \mathbf{u}_{k',s_j} \quad (4.1.4)$$

両辺に  $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i}$  をかけて  $R_i$  で和を取ると

$$\sum_i e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{R}_i} = N_\Omega \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \quad (4.1.5)$$

の条件により

$$\left( \sum_j K^{(ij)} - M\omega^2 I \right) \mathbf{u}_{k',s_i} = \sum_j K^{(ij)} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_i-\mathbf{R}_j)} \mathbf{u}_{k,s_j} \quad (4.1.6)$$

を得る。ここで  $I$  は単位行列である。ここで

$$\mathbf{u}_k = {}^t(\mathbf{u}_k^A, \mathbf{u}_k^B) \quad (4.1.7)$$

を導入すると、式 (4.1.6) は次のように書き直せる。

$$D(\mathbf{k})\mathbf{u}_k = 0, \quad D(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} D^{AA}(\mathbf{k}) & D^{AB}(\mathbf{k}) \\ D^{BA}(\mathbf{k}) & D^{BB}(\mathbf{k}) \end{pmatrix} \quad (4.1.8)$$

これを  $3 \times 3$  の行列に分解して、ダイナミカルマトリックス

$$D^{ij}(\mathbf{k}) = \left( \sum_{j''} K^{(ij'')} - M\omega^2(\mathbf{k})I \right) \delta_{ij} - \sum_{j'} K^{(ij')} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_i-\mathbf{R}_j)} \quad (4.1.9)$$

を得る。ここで、 $j''$  の和は範囲内の全ての原子、 $j'$  の和は  $j$  と同じサブラティスの原子に対して取る。この永年方程式を解くことによりグラフェンのフォノンの分散関係を得ることができる。本研究では、 $j''$  の和を第 20 近接原子まで取り、 $K^{(ij)}$  の値については Dubay が求めた値 [11] を用いて計算した。

## 4.2 グラフェンのフォノンの分散関係

グラフェンのフォノン分散関係は図 4.1 のようになる。A 原子と B 原子の振動方向の自由度に対応して 6 つのモードが存在する。その内の 3 つは A 原子と B 原子が同じ方向に振動する音響モード、残りの 3 つは A 原子と B 原子が反対方向に振動する光学モードである。それぞれのモードの振動方向の単位ベクトル  $\mathbf{e}_q^s$  は以下ようになる。

oTA モード (out-of-plane-tangential acoustic mode) :

このモードはフォノンの波数ベクトル  $q$  に対して振動方向が垂直であり、かつグラフェン面とも垂直になっている。

$$\mathbf{e}_q^{oTA}(A) = \mathbf{e}_q^{oTA}(B) = \frac{1}{\sqrt{2}} \mathbf{e}_z$$

<sup>1</sup>eps/phdisp-g1.eps

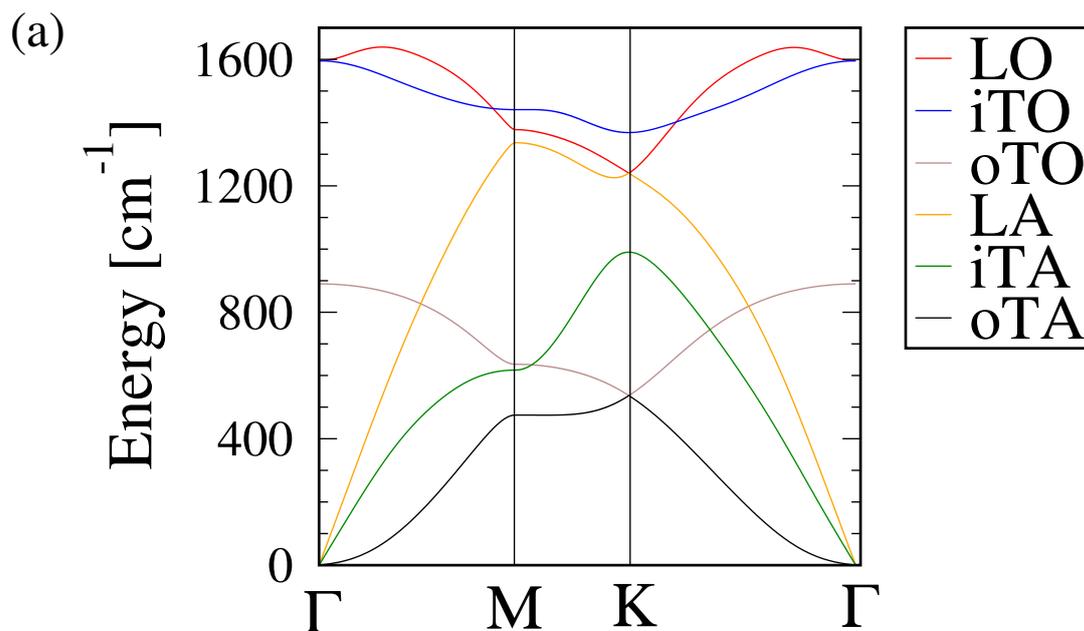


図 4.1: グラフェンのフォノンの分散関係。Γ 点でエネルギーが 0 になる 3 つのモードが音響モード、残りが光学モードとなる<sup>1</sup>。

iTA モード (in-plane-tangential acoustic mode) :

このモードはフォノンの波数ベクトル  $\mathbf{q}$  に対して振動方向が垂直であり、グラフェン面とは平行になっている。

$$\mathbf{e}_q^{iTA}(A) = \mathbf{e}_q^{iTA}(B) = -\frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\mathbf{q}}{|\mathbf{q}|} \times \mathbf{e}_z$$

LA モード (longitudinal acoustic mode) :

このモードはフォノンの波数ベクトル  $\mathbf{q}$  に対して振動方向が平行になっている。

$$\mathbf{e}_q^{LA}(A) = \mathbf{e}_q^{LA}(B) = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\mathbf{q}}{|\mathbf{q}|}$$

oTO モード (out-of-plane-tangential optic mode) :

oTA モードと振動の方向は一緒だが、A 原子と B 原子で振動方向が反対になる。

$$\mathbf{e}_q^{oTA}(A) = \frac{1}{\sqrt{2}} \mathbf{e}_z, \quad \mathbf{e}_q^{oTA}(B) = -\frac{1}{\sqrt{2}} \mathbf{e}_z$$

iTO モード (in-plane-tangential optic mode) :

iTA モードと振動の方向は一緒だが、A 原子と B 原子で振動方向が反対になる。

$$\mathbf{e}_q^{iTO}(A) = -\frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\mathbf{q}}{|\mathbf{q}|} \times \mathbf{e}_z, \quad \mathbf{e}_q^{iTO}(B) = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\mathbf{q}}{|\mathbf{q}|} \times \mathbf{e}_z$$

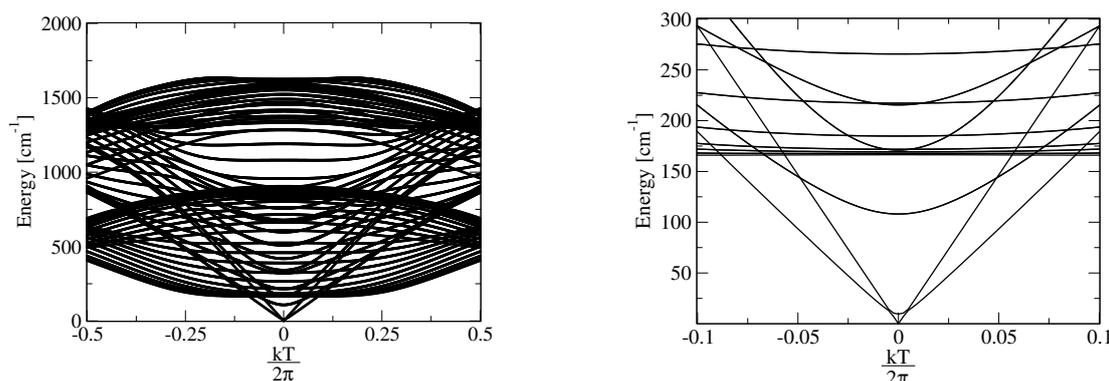


図 4.2: (a) (10,10) ナノチューブのフォノン分散関係<sup>2</sup>。(b)  $\Gamma$  点付近の拡大図<sup>3</sup>。

LO モード (longitudinal optic mode) : LA モードと振動の方向は一緒だが、A 原子と B 原子で振動方向が反対になる。

$$e_q^{LA}(A) = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\mathbf{q}}{|\mathbf{q}|}, \quad e_q^{LA}(B) = -\frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\mathbf{q}}{|\mathbf{q}|}$$

### 4.3 カーボンナノチューブのフォノン分散関係

(10,10) ナノチューブのフォノン分散関係を図 4.2 に示す。カーボンナノチューブのフォノン分散関係は、グラフェンのフォノン分散関係をカッティングライン上で切り取ったものとほぼ同じだが、違いとして oTA モード (カーボンナノチューブの場合はラジアルブリージングモード、RBM と呼ばれる) のエネルギーが  $\Gamma$  点付近で有限の値を持つことが挙げられる。これはグラフェンが丸まってカーボンナノチューブになることにより、原子の振動方向が動径方向となり、炭素原子間のボンド長が変化する事が原因である (図 4.3 を参照)。また、カーボンナノチューブの結晶構造は理想的な円筒でなく 6 角形が連なって円筒形を形成しているので原子の振動方向が理想的な方向にならず、例えば LO モードと iTO モードの混成などが起こる。一般に直径が小さいナノチューブの方がその傾向が強い。

### 4.4 電子格子相互作用行列

カーボンナノチューブにおけるラマン散乱や PL などの光学過程、電気伝導度などの輸送過程、電子の緩和過程など様々な現象に電子とフォノンの相互作用が関わってくる。従ってこれらの現象の理解には電子格子相互作用の理解が必要となる。本研究においても、電

<sup>2</sup>eps/phdisp\_n10m10.eps

<sup>3</sup>eps/phdisp\_n10m10-up.eps

<sup>4</sup>eps/oTA-RBM.eps

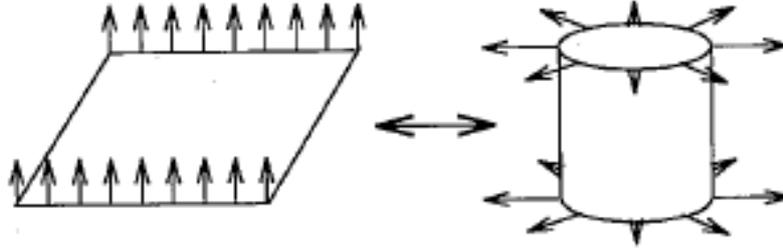


図 4.3: グラフェンでは  $\omega_{TA}$  モードは  $q = 0$  で一様並進運動となるが、ナノチューブでは直径方向への伸縮運動 (RBM モード) となる (図は [1] より転載)<sup>4</sup>。

子がクーパー対を作る際の引力相互作用の起源をフォノンであると考えているので、電子格子相互作用の理解は非常に重要である。

Jiang らは端がない、軸方向に周期的なカーボンナノチューブに対して強束縛法を用いて電子格子相互作用を計算した [12]。しかし、Jiang らの計算では原子間の相対運動が考慮されていないために、全ての炭素原子が一様並進運動する、波数 0 での音響フォノンモードでの電子格子相互作用が大きくなる問題があった。本研究では Jiang らの計算手法を用いて、さらに原子間の相対運動を考慮して電子格子相互作用を計算した。

#### 4.4.1 広がった状態の電子格子相互作用

まず初めに Jiang らが行った周期系での電子格子相互作用を、原子間の相対運動を考慮した形で導出する。

波数  $k$ 、エネルギーバンド  $a(=\pi, \pi^*)$  の電子の波動関数は 3.1.1 式より

$$\Psi_{a,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N_u}} \sum_s C_s(a, \mathbf{k}) \sum_u e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_{u,s}} \phi_s(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{u,s}) \quad (4.4.1)$$

で与えられる。ここで  $s$  は A 原子または B 原子、 $u$  はグラフェンユニットセル六角形の位置、 $\phi$  は電子の原子軌道の波動関数を表している。また系のハミルトニアンとして電子の運動エネルギーと炭素原子がつくるポテンシャルエネルギーを考えると

$$H = \frac{\hbar}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}), \quad V(\mathbf{r}) = \sum_{u,s} v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{u,s}) \quad (4.4.2)$$

を得る。状態  $(a, \mathbf{k})$  の電子と状態  $(a', \mathbf{k}')$  の電子の間のポテンシャルエネルギーは

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{a,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) | V(\mathbf{r}) | \Psi_{a',\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) \rangle &= \frac{1}{N_u} \sum_{s,s'} C_{s'}^*(a', \mathbf{k}') C_s(a, \mathbf{k}) \\ &\quad \sum_{u,u'} e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_{u,s} - \mathbf{k}'\cdot\mathbf{R}_{u',s'})} m(s, s') \end{aligned} \quad (4.4.3)$$

で与えられる。ここで、 $m(s, s')$  は

$$m(s, s') = \int d\mathbf{r} \phi_{s'}^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{u',s'}) \left[ \sum_{u'',s''} v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{u'',s''}) \right] \phi_s(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{u,s}) \quad (4.4.4)$$

である。積分に寄与する項として、 $\mathbf{R}_{u,s} = \mathbf{R}_{u',s'}$ 、 $\mathbf{R}_{u,s} = \mathbf{R}_{u'',s''}$ 、 $\mathbf{R}_{u',s'} = \mathbf{R}_{u'',s''}$  のいずれかを満たす項のみを計算する。これにより、電子のポテンシャルエネルギーはオンサイトポテンシャルとオフサイトポテンシャルに分けることができる。

$$m_\alpha = \int d\mathbf{r} \phi_{s'}^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{u',s'}) [v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{u,s}) + v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{u',s'})] \phi_s(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{u,s}) \quad (4.4.5)$$

平衡位置  $\mathbf{R}$  の炭素原子が位置  $\mathbf{r}$  につくる原子ポテンシャル  $v(\mathbf{r} - \mathbf{R})$  は、格子振動によって原子が位置  $\mathbf{R} - \delta\mathbf{R}$  にずれると変化し、その変化量  $\delta v$  は

$$\begin{aligned} \delta v &= v(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \delta\mathbf{R}) - v(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \\ &\approx \left[ v(\mathbf{r} - \mathbf{R}) + \frac{\partial v(\mathbf{r} - \mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}} \cdot \delta\mathbf{R} + \mathcal{O}(\delta\mathbf{R}^2) \right] - v(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \\ &\approx \nabla v(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \cdot \delta\mathbf{R} \end{aligned} \quad (4.4.6)$$

で表される。従って平衡位置  $\mathbf{R}_{0,s}$  にある原子の原子軌道上の電子が感じるポテンシャルの変化  $\delta V(\mathbf{r})$  は、原子同士の相対運動を考慮して

$$\begin{aligned} \delta V(\mathbf{r}) &= \sum_{u',s'} (v(\mathbf{r} + \mathbf{S}_{0,s} - \mathbf{R}_{u',s'} - \mathbf{S}_{u',s'}) - v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{u',s'})) \\ &\simeq - \sum_{u',s'} \nabla v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{u',s'}) \cdot (\mathbf{S}_{u',s'} - \mathbf{S}_{0,s}) \end{aligned} \quad (4.4.7)$$

と表せる。ここで  $\mathbf{S}_{u,s}$  は平衡点  $\mathbf{R}_{u,s}$  にある原子の平衡点からの変位である。 $\delta V(\mathbf{r})$  は原子同士の相対位置の変化にのみ依存する。

$$m_\gamma = \delta_{uu'} \delta_{ss'} \int d\mathbf{r} \phi_{s'}^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{u',s'}) \left[ \sum_{u'',s''} v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{u'',s''}) \right] \phi_s(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{u,s}) \quad (4.4.8)$$

電子格子相互作用のエネルギーは格子振動によるポテンシャルエネルギーの変化量として得られ、その行列要素は

$$\begin{aligned} M_{a,\mathbf{k} \rightarrow a',\mathbf{k}'} &= \langle \Psi_{a',\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) | \delta V(\mathbf{r}) | \Psi_{a,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \rangle \\ &= \frac{1}{N_u} \sum_{s,s'} C_{s'}^*(a', \mathbf{k}') C_s(a, \mathbf{k}) \\ &\quad \sum_{u,u'} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{u,s} - \mathbf{k}' \cdot \mathbf{R}_{u',s'})} \delta m(s, s') \end{aligned} \quad (4.4.9)$$

となる。また  $\delta m$  はデフォメーション (変形) ポテンシャルと呼ばれ、 $m$  と同様にオフサイト ( $R_{u,s} \neq R_{u',s'}$ ) とオンサイト ( $R_{u,s} = R_{u',s'}$ ) に分けることができ、それぞれ

$$\begin{aligned} \delta m_\alpha &= \int d\mathbf{r} \phi_{s'}^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{u',s'}) [\nabla v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{u,s}) \cdot (\mathbf{S}_{u,s} - \mathbf{S}_{u',s'})] \phi_s(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{u,s}) \\ \delta m_\beta &= \int d\mathbf{r} \phi_{s'}^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{u',s'}) [\nabla v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{u',s'}) \cdot (\mathbf{S}_{u',s'} - \mathbf{S}_{u,s})] \phi_s(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{u,s}) \\ \delta m_\gamma &= \delta_{uu'} \delta_{ss'} \int d\mathbf{r} \phi_{s'}^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{u',s'}) \\ &\quad \left[ \sum_{u'',s''} \nabla v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{u'',s''}) \cdot (\mathbf{S}_{u'',s''} - \mathbf{S}_{u,s}) \right] \phi_s(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{u,s}) \end{aligned} \quad (4.4.10)$$

となる。 $\delta m_\alpha$ 、 $\delta m_\beta$  がオフサイトデフォメーションポテンシャル、 $\delta m_\lambda$  がオンサイトデフォメーションポテンシャルである。ここで (4.4.9)、(4.4.10) 式の原子座標の和  $\sum_{u',s'}$ 、 $\sum_{u'',s''}$  は基準原子の座標  $R_{u,s}$  を中心に半径 10 bohr  $\approx 5 \text{ \AA}$  以内にある原子のみ取れば良い。なぜならこの範囲より外ではポテンシャルの変化は小さく、無視できるからである。

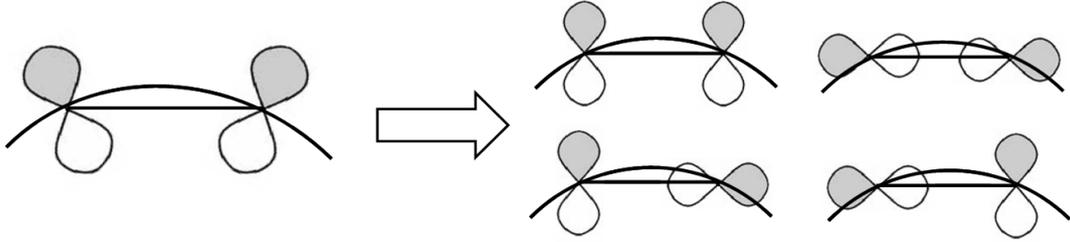


図 4.4: カーボンナノチューブの  $p_z$  軌道。 $p_z$  軌道はナノチューブ表面に垂直な方向を向いているが、2 原子間を結ぶ線分に対して平行、垂直成分に展開できる [12]<sup>5</sup>。

図 4.4 のように炭素原子の  $p_z$  軌道はカーボンナノチューブの表面に垂直になっているが、これを 2 原子間を結ぶ線分に対して平行な成分 ( $\sigma$  軌道) と垂直な成分 ( $\pi$  軌道) に分けることができる。そこで、デフォメーションポテンシャルをこの 2 成分に分解するために (4.4.11) 式のベクトルを定義する。

<sup>5</sup>eps/pz-rotate.eps

<sup>6</sup>eps/dp-offsite-alpha.eps

<sup>7</sup>eps/dp-offsite-beta.eps

<sup>8</sup>eps/dp-onsite-lambda.eps

<sup>9</sup>eps/dp-offsite.eps

<sup>10</sup>eps/dp-onsite.eps

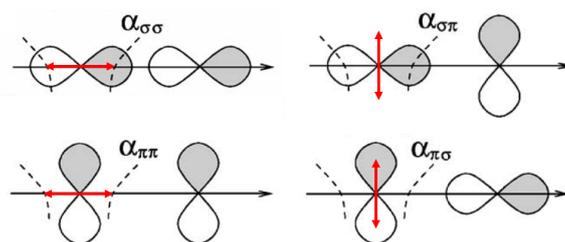


図 4.5: オフサイトのデフォメーションポテンシャル  $\delta m_\alpha$  における 2 原子の軌道とポテンシャル変化の組み合わせ。他の項は波動関数の対称性より 0 になるか、ポテンシャル変化が小さく無視できる<sup>6</sup>。

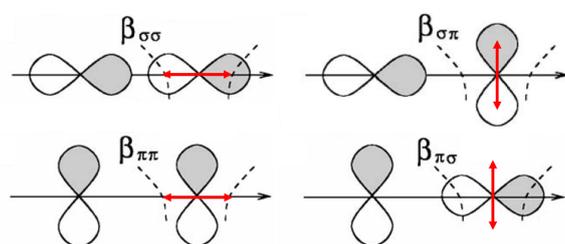


図 4.6: オフサイトのデフォメーションポテンシャル  $\delta m_\beta$  における 2 原子の軌道とポテンシャル変化の組み合わせ。他の項は波動関数の対称性より 0 になるか、ポテンシャル変化が小さく無視できる<sup>7</sup>。

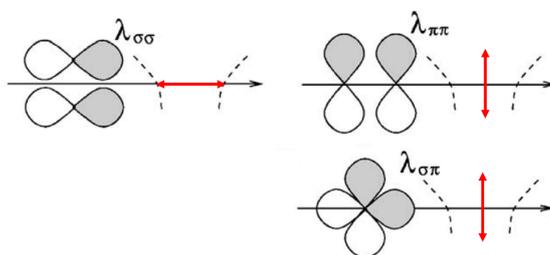


図 4.7: オンサイトのデフォメーションポテンシャル  $\delta m_\lambda$  における 2 原子の軌道とポテンシャル変化の組み合わせ。他の項は波動関数の対称性より 0 になるか、ポテンシャル変化が小さく無視できる<sup>8</sup>。

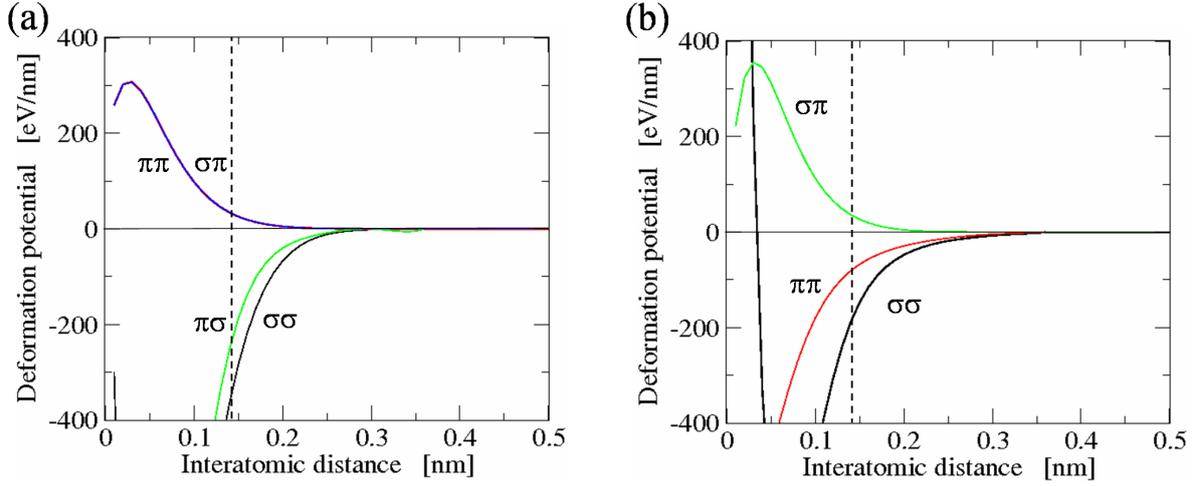


図 4.8: (a) オフサイトデフォメーションポテンシャルの原子間距離依存性<sup>9</sup>。(b) オンサイトデフォメーションポテンシャルの原子間距離依存性<sup>10</sup>。点線は最近接原子間距離  $a_{cc}=1.44\text{\AA}$  の位置を示している (Jiangらの論文より抜粋 [12])。

$$\begin{aligned}
 \alpha_{\mu\nu} &= \int d\mathbf{r} \phi_{\mu}^*(\mathbf{r}) \nabla v(\mathbf{r}) \phi_{\nu}(\mathbf{r} - \boldsymbol{\tau}) = \alpha_{\mu\nu}(\boldsymbol{\tau}) \mathbf{I}(\alpha_{\mu\nu}) \\
 \beta_{\mu\nu} &= \int d\mathbf{r} \phi_{\mu}^*(\mathbf{r}) \nabla v(\mathbf{r} - \boldsymbol{\tau}) \phi_{\nu}(\mathbf{r} - \boldsymbol{\tau}) = \beta_{\mu\nu}(\boldsymbol{\tau}) \mathbf{I}(\beta_{\mu\nu}) \\
 \lambda_{\mu\nu} &= \int d\mathbf{r} \phi_{\mu}^*(\mathbf{r}) \nabla v(\mathbf{r} - \boldsymbol{\tau}) \phi_{\nu}(\mathbf{r}) = \lambda_{\mu\nu}(\boldsymbol{\tau}) \mathbf{I}(\lambda_{\mu\nu}) \quad (4.4.11)
 \end{aligned}$$

ここで  $\mu, \nu$  は  $\sigma, \pi$  軌道を、 $\boldsymbol{\tau}$  は 2 原子間の相対ベクトルを示す。(4.4.11) のベクトルを用いて  $\delta m$  を展開すると次のようになる。

$$\begin{aligned}
 \delta m_{\alpha} &= \left( \sum_{\mu\nu} \chi^{\mu\nu} \alpha_{\mu\nu} (|\mathbf{R}_{u',s'} - \mathbf{R}_{u,s}|) \right) \cdot (\mathbf{S}_{u,s} - \mathbf{S}_{u',s'}) \\
 \delta m_{\beta} &= \left( \sum_{\mu\nu} \chi^{\mu\nu} \beta_{\mu\nu} (|\mathbf{R}_{u',s'} - \mathbf{R}_{u,s}|) \right) \cdot (\mathbf{S}_{u',s'} - \mathbf{S}_{u,s}) \\
 \delta m_{\lambda} &= \delta_{uu'} \delta_{ss'} \sum_{u'',s''} \left( \sum_{\mu\nu} \chi^{\mu\nu} \lambda_{\mu\nu} (|\mathbf{R}_{u'',s''} - \mathbf{R}_{u,s}|) \right) \cdot (\mathbf{S}_{u'',s''} - \mathbf{S}_{u,s}) \quad (4.4.12)
 \end{aligned}$$

ここで  $\chi^{\mu\nu}$  は電子の波動関数の  $p_z$  軌道を軌道  $\mu, \nu (= \sigma, \pi)$  へ射影したときの係数である。図 4.5、4.6、4.7 に  $\delta m_{\alpha}, \delta m_{\beta}, \delta m_{\lambda}$  に寄与を与える  $\mu, \nu$  の組み合わせを示した。 $\delta m_{\alpha}, \delta m_{\beta}, \delta m_{\lambda}$  に一番大きな寄与を与えるのは最近接原子であるが、最近接原子間では曲率効果による  $p_z$  軌道の方向のずれは小さくなる。従って  $\chi^{\pi\pi} \approx 1$  となり、 $\pi$  軌道から  $\pi$  軌道への飛び移りが主な寄与を与える。図 4.8 を見ると  $\pi$  軌道から  $\pi$  軌道への飛び移りはオフサイ

トデフォメーションポテンシャルが約 30 eV/nm、オンサイトデフォメーションポテンシャルが約 80 eV/nm とオンサイトデフォメーションポテンシャルの方が 2 倍以上大きい。Suzuuraらは金属ナノチューブにおいて、広がった状態の波動関数の対称性よりオンサイトデフォメーションポテンシャルが打ち消されることを示した [13]。従って金属ナノチューブにおいて、広がった状態の電子格子相互作用に寄与するのはオフサイトデフォメーションポテンシャルとなる。

次に格子振動をフォノンで書き表す。位置  $\mathbf{R}_{u,s}$  にある原子の平衡点からの変位  $\mathbf{S}_{u,s}$  は

$$\mathbf{S}_{u,s} = \mathbf{S}_{u,s}(\mathbf{q}, \nu) = A_\nu(\mathbf{q}) e^\nu(\mathbf{R}_{u,s}) e^{-i\omega_\nu(\mathbf{q})t} \quad (4.4.13)$$

で与えられる。ここで  $\mathbf{q}$  はフォノンの波数ベクトル、 $\nu$  はフォノンの振動モードを区別する添字である。 $A_\nu(\mathbf{q})$  はフォノンの振幅で

$$A_\nu(\mathbf{q}) = \sqrt{\frac{\hbar}{2N_u M \omega_\nu(\mathbf{q})}} \quad (4.4.14)$$

となる。また、 $e^\nu(\mathbf{R}_{u,s})$  は位置  $\mathbf{R}_{u,s}$  の原子の振動方向ベクトルで

$$e^\nu(\mathbf{R}_{u,s}) = e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_{u,s}} U(\mathbf{R}_{u,s}) e_q^\nu(s) \quad (4.4.15)$$

である。ここで、 $U(\mathbf{R}_{u,s})$  は基準位置  $\mathbf{R}_{0,s}$  の座標を  $\mathbf{R}_{u,s}$  へ移す行列、 $e_q^\nu(s)$  は基準位置  $\mathbf{R}_{0,s}$  でのフォノンの固有ベクトルである。デフォメーションポテンシャルの座標依存性は 2 原子間の相対座標  $\mathbf{R}_{u',s'} - \mathbf{R}_{u,s}$  にのみ依存するので、 $\mathbf{R}_{u,s}$  を  $\mathbf{R}_{0,s}$  に動かすと、全ての  $u$  からの寄与が等しい形に書ける。従って電子格子相互作用行列要素は次のようになる。

$$M_{\alpha, \mathbf{k} \rightarrow \alpha', \mathbf{k}'}^\nu = - \left( \frac{\hbar}{2N_u M \omega_\nu(\mathbf{q})} \right)^{\frac{1}{2}} D_{\alpha, \mathbf{k} \rightarrow \alpha', \mathbf{k}'}^\nu \quad (4.4.16)$$

$$\begin{aligned} D_{\alpha, \mathbf{k} \rightarrow \alpha', \mathbf{k}'}^\nu &= D_\lambda + D_\alpha + D_\beta \\ D_\lambda &= \sum_s C_s^*(a', \mathbf{k}') C_s(a, \mathbf{k}) e^{-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{R}_{0,s}} \\ &\quad \times \sum_{u', s'} \left[ \left( \sum_{\mu, \nu} \chi^{\mu\nu} \lambda_{\mu\nu} (|\mathbf{R}_{u', s'} - \mathbf{R}_{0,s}|) \right) \cdot \left( e_{\mathbf{k}' - \mathbf{k}}^\nu(\mathbf{R}_{u', s'}) - e_{\mathbf{k}' - \mathbf{k}}^\nu(\mathbf{R}_{0,s}) \right) \right] \\ D_\alpha &= \sum_{s, s'} C_{s'}^*(a', \mathbf{k}') C_s(a, \mathbf{k}) \sum_u e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_{u', s'} - \mathbf{R}_{0,s})} e^{-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{R}_{0,s'}} \\ &\quad \times \left[ \left( \sum_{\mu, \nu} \chi^{\mu\nu} \alpha_{\mu\nu} (|\mathbf{R}_{u', s'} - \mathbf{R}_{0,s}|) \right) \cdot \left( e_{\mathbf{k}' - \mathbf{k}}^\nu(\mathbf{R}_{u', s'}) - e_{\mathbf{k}' - \mathbf{k}}^\nu(\mathbf{R}_{0,s}) \right) \right] \\ D_\beta &= \sum_{s, s'} C_{s'}^*(a', \mathbf{k}') C_s(a, \mathbf{k}) \sum_{u'} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_{u', s'} - \mathbf{R}_{0,s})} e^{-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{R}_{0,s}} \\ &\quad \times \left[ \left( \sum_{\mu, \nu} \chi^{\mu\nu} \beta_p (|\mathbf{R}_{u', s'} - \mathbf{R}_{0,s}|) \right) \cdot \left( e_{\mathbf{k}' - \mathbf{k}}^\nu(\mathbf{R}_{u', s'}) - e_{\mathbf{k}' - \mathbf{k}}^\nu(\mathbf{R}_{0,s}) \right) \right] \end{aligned} \quad (4.4.17)$$

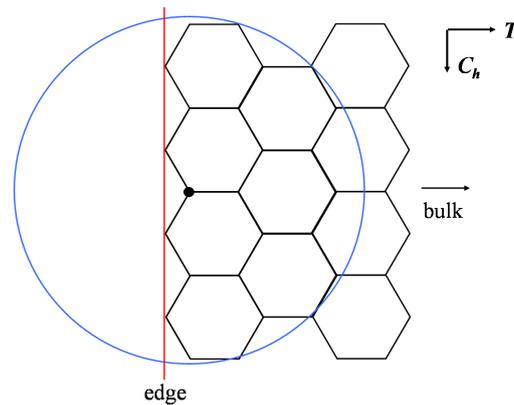


図 4.9: 端がある場合のジグザグナノチューブの展開図。ナノチューブの端 (赤線) より左側には原子が存在しないのでポテンシャル変化の寄与は端よりも右側の原子からのみ与えられる<sup>11</sup>。

#### 4.4.2 端の効果

(4.4.9)、(4.4.10) 式においてポテンシャル変化の寄与を与える原子として基準原子から半径  $5 \text{ \AA}$  以内の原子を考えた。カーボンナノチューブが周期系の場合は基準原子をどの六角形にとっても得られるポテンシャル変化の寄与は変わらない。しかしカーボンナノチューブに端がある場合、基準原子がカーボンナノチューブの端から近い時には、端より外側には原子がないために、ポテンシャル変化の寄与を与える原子の数が端からの距離により異なる。従って、ポテンシャル変化の寄与が端からの距離により変化する。例として、図 4.9 では基準原子 (黒丸) が端から近いためにポテンシャル変化の寄与を与える原子は範囲内 (青線で囲まれた部分) の右半分にしか存在しない。従ってポテンシャル変化の量がナノチューブの中心付近とは異なる。一方基準原子が端から  $5 \text{ \AA}$  以上離れると、青線が端の外側に出ていかないため、得られるポテンシャル変化はナノチューブの中心付近と変わりがなくなる。

この端の効果により、光学フォノンモードによるポテンシャル変化の寄与が端で増大される。例として、LO モードのフォノンが与えるポテンシャル変化の寄与を考察する。LO モードのフォノンの波数  $q$  が  $q = 0$  付近の時、炭素原子は図 4.10 のように振動する。基準原子が端から離れている場合、基準原子の最近接原子は 3 つあり、全て同じ方向に振動している。その内 2 つは基準原子との相対距離が短くなり、残りの 1 つは相対距離が長くなる。これにより、ポテンシャル変化の寄与がキャンセルし、小さくなる。これに対し、基準原子が端にある場合は、最近接原子は 2 つとなる。この 2 原子は両方とも基準原子との相対距離が離れる方向に振動している。この時はポテンシャル変化の寄与はキャンセル

<sup>11</sup>eps/edge-effect.eps

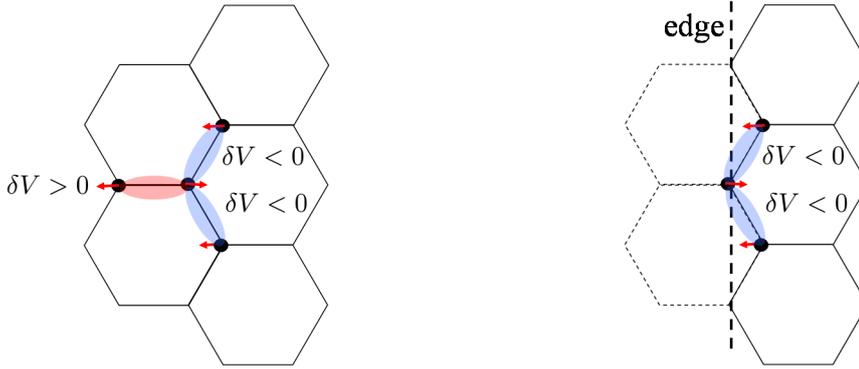


図 4.10: LO フォノンモードによるポテンシャル変化の寄与。(a) 基準原子が端から遠い場合 (バルク)。3つの最近接原子からの寄与はキャンセルし、小さくなる<sup>12</sup>。(b) 基準原子が端にある場合。最近接原子は2つになり、ポテンシャル変化の寄与がキャンセルされなくなる。その結果、(a)の場合に比べてポテンシャル変化の量が増大する<sup>13</sup>。

せず、大きくなる。

また、4.4.1節で金属ナノチューブにおいて、広がった状態の波動関数の対称性よりオンサイトデフォメーションポテンシャルが打ち消されることを述べたが、エッジ状態では片方の副格子のみ振幅を持つことによりその対称性が崩れるために強いオンサイトデフォメーションポテンシャルが電子格子相互作用に寄与する。一方でオフサイトデフォメーションポテンシャルは、最近接原子間の飛び移りからの寄与がなくなるためにほぼ寄与しなくなるが、オンサイトデフォメーションポテンシャルの方がオフサイトデフォメーションポテンシャルよりも大きいために電子格子相互作用は強くなる。

この2つの効果によりカーボンナノチューブの端での電子格子相互作用は、カーボンナノチューブの中央付近の電子格子相互作用と比べて強くなる。

### 4.4.3 エッジ状態の電子格子相互作用

エッジ状態の電子格子相互作用  $\alpha_{ki}(\mathbf{q})$  は広がった状態の電子格子相互作用を用いて次で与えられる。

$$\begin{aligned} \alpha_{ki}(\mathbf{q}) &= \langle \Psi_{ki+q_c}^{edge}(\mathbf{r}) | \delta V(\mathbf{r}) | \Psi_{ki}^{edge}(\mathbf{r}) \rangle \\ &= \sum_{k,k'} \langle \Psi_{ki+q_c}^{edge}(\mathbf{r}) | \Psi_{k'}(\mathbf{r}) \rangle \langle \Psi_{k'}(\mathbf{r}) | \delta V(\mathbf{r}) | \Psi_k(\mathbf{r}) \rangle \langle \Psi_k(\mathbf{r}) | \Psi_{ki}^{edge}(\mathbf{r}) \rangle \end{aligned} \quad (4.4.18)$$

ここで  $\Psi_{ki}^{edge}(\mathbf{r})$  はエッジ状態の波動関数、 $\Psi_k(\mathbf{r})$  は広がった状態の波動関数である。4.4.2節で、広がった状態の電子格子相互作用は波動関数の副格子間の対称性により、オンサイ

<sup>12</sup>eps/dp-LO-period.eps

<sup>13</sup>eps/dp-LO-edge.eps

トデフォメーションポテンシャルがキャンセルするが、エッジ状態は片方の副格子のみ振幅を持つため、エッジ状態の電子格子相互作用にはオンサイトデフォメーションポテンシャルが寄与することがわかった。従って、広がった状態の波動関数も片方の副格子の原子軌道のみで展開することで、オンサイトデフォメーションポテンシャルの寄与がキャンセルされずに求まる。従って広がった状態の波動関数として片方の副格子の原子軌道のみ (A 原子) で展開した

$$\begin{aligned}\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= \frac{1}{\sqrt{N_u}} \sum_{I,J} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_{I,J,A}} \phi_A(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{I,J,A}) \\ &= \frac{1}{\sqrt{N_u}} \sum_{I,J} e^{ik_c a I} e^{ik_t \ell J} \phi_A(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{I,J,A})\end{aligned}\quad (4.4.19)$$

の形を用いる。エッジ状態の波動関数は

$$\Psi_{k_c}^{edge}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N(k_c)}} \sum_{I,J} e^{ik_c a I} e^{-\frac{\ell J}{\xi(k_c)}} \phi_A(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{I,J,A})\quad (4.4.20)$$

で与えられる。ここで  $N(k_c)$  は波動関数の規格化因子である。これによりエッジ状態と広がった状態の内積は

$$\begin{aligned}\langle \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) | \Psi_{k_i}^{edge}(\mathbf{r}) \rangle &= \frac{1}{\sqrt{N_u N(k_c)}} \int d\mathbf{r} \sum_{I,J} e^{i(k_i - k_c) a I} e^{-\left(\frac{1}{\xi(k_i)} + k_t\right) \ell J} \phi_A^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{I,J,A}) \phi_A(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{I,J,A}) \\ &= \frac{1}{\sqrt{N_u N(k_c)}} \sum_J \delta_{k_i, k_c} e^{-\left(\frac{1}{\xi(k_i)} + k_t\right) \ell J}\end{aligned}\quad (4.4.21)$$

で与えられる。従ってエッジ状態の電子格子相互作用行列  $\alpha_{k_i}(\mathbf{q})$  は

$$\begin{aligned}\alpha_{k_i}(\mathbf{q}) &= \frac{1}{\sqrt{N(k_c) N(k_c + q_c)}} \sum_{J,J'} \sum_{k_t, q_t} e^{-\frac{1}{\xi(k_i)} \ell J} e^{-\frac{1}{\xi(k_i + q_c)} \ell J'} e^{-ik_t \ell J} e^{i(k_t + q_t) \ell J'} M_{\mathbf{k}}(\mathbf{q}) \\ &= \frac{1}{\sqrt{N(k_c) N(k_c + q_c)}} \sum_{J,J'} \sum_{q_t} \delta_{J,J'} e^{-\frac{1}{\xi(k_i)} \ell J} e^{-\frac{1}{\xi(k_i + q_c)} \ell J'} e^{iq_t \ell J'} M_{\mathbf{k}}(\mathbf{q}) \\ &= \frac{1}{\sqrt{N(k_c) N(k_c + q_c)}} \sum_{J, q_t} e^{-\left(\frac{1}{\xi(k_i)} + \frac{1}{\xi(k_i + q_c)}\right) \ell J} e^{iq_t \ell J} M_{\mathbf{k}}(\mathbf{q})\end{aligned}\quad (4.4.22)$$

となる。ここで、 $\mathbf{k} = (k_i, k_t)$ 、 $\mathbf{q} = (q_c, q_t)$  であり、また  $M_{\mathbf{k}}(\mathbf{q})$  は

$$M_{\mathbf{k}}(\mathbf{q}) = \langle \Psi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(\mathbf{r}) | \delta V(\mathbf{r}) | \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \rangle\quad (4.4.23)$$

である。

## 第5章 アハラノフ-ボーム効果によるエッジ状態の検証

エッジ状態はグラフェンの端に局在する電子状態で Fujita ら [4] によってその存在が予言された。実験では近年 Niimi ら [8]、Kobayashi ら [6] が走査トンネル分光法を用いてグラファイトにおける層の段差付近でエッジ状態を観測している。実験での報告はまだないが、カーボンナノチューブはグラフェンを丸めたものであるので、グラフェンと同様に、端がジグザグ端であればエッジ状態が存在していると考えられる。

この章ではアハラノフ-ボーム効果によりカーボンナノチューブでのエッジ状態の存在を検証できることを示す。

### 5.1 アハラノフ-ボーム効果

図 5.1 のようにジグザグナノチューブの軸方向に磁場  $B$  をかけると、軸回りにベクトルポテンシャル  $A$  が発生する。 $A$  のチューブ表面での軸回りの成分を  $A_c$  とすると、 $(n, 0)$  カーボンナノチューブの軸回りの波数  $k_c$  は、周期的境界条件より離散化された波数から

$$k_c = \frac{2\pi j}{na} + \frac{eA_c}{\hbar} \quad (j = 0, 1, \dots, n) \quad (5.1.1)$$

と変化する。この磁場による波数の変化により現れる効果をアハラノフ-ボーム効果 (AB 効果) と呼ぶ。(5.1.1) 式をストークスの定理を用いて変形して

$$\begin{aligned} k_c &= \frac{2\pi}{na} \left( j + \frac{naeA_c}{2\pi\hbar} \right) \\ &= \frac{2\pi}{na} \left( j + \frac{e}{\hbar} \oint_C \mathbf{A} \cdot d\mathbf{s} \right) \\ &= \frac{2\pi}{na} \left( j + \frac{e}{\hbar} \int_S \mathbf{B} \cdot d\mathbf{S} \right) \\ &= \frac{2\pi}{na} \left( j + \frac{\Phi}{\Phi_0} \right) \end{aligned} \quad (5.1.2)$$

---

<sup>1</sup>eps/ABeffect.eps

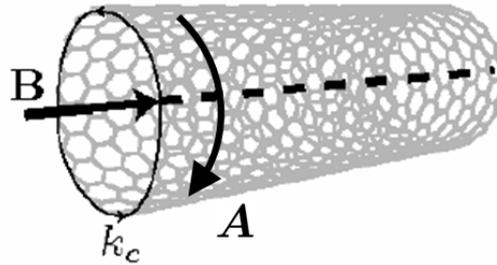


図 5.1: 磁場中のカーボンナノチューブ。軸方向に磁場  $B$  をかけると軸回りにベクトルポテンシャル  $A$  が発生する<sup>1</sup>。

となる。ただし、線積分はカーボンナノチューブの円周に沿って、面積分はカーボンナノチューブの断面に対して行った。また最後の行で

$$\Phi = \int_S \mathbf{B} \cdot d\mathbf{S}, \quad \Phi_0 \equiv \frac{hc}{e} \quad (5.1.3)$$

とした。 $h$  はプランク定数、 $\Phi_0 = 4.1 \times 10^5 [\text{T} \text{ \AA}^2]$  は磁束量子である。チューブを貫く磁束  $\Phi$  は、 $S$  をカーボンナノチューブの断面積 ( $S = (na)^2/4\pi$ ) とすると  $BS$  となるので

$$\frac{\Phi}{\Phi_0} = \frac{BS}{\Phi_0} = \frac{Bn^2}{B_0} \quad (5.1.4)$$

となる。ここで、 $B_0 = (4\pi/a^2)\Phi_0 = 8.5 \times 10^5 \text{ T}$  である。AB 効果による波数の変化量は、カーボンナノチューブを貫く磁束の量で決まり、これは断面積に比例する。カーボンナノチューブは断面積が小さいために、波数を変化させるために非常に強い磁場を必要とする。例えば直径 2nm のカーボンナノチューブで  $\Phi/\Phi_0 = 1$  を得るには  $B \approx 1000\text{T}$  もの強い磁場が必要となる。しかし、図 3.6 を見るとエッジ状態の局在長は  $k_c = 2\pi/3a, 4\pi/3a$  付近で急速に大きくなるのがわかる。従って局在長が長いエッジ状態 (軸周りの波数が  $k_c = 2\pi/3a, 4\pi/3a$  付近をとる状態) は波数の変化に対して非常に敏感であることが言える。そのため数十テスラの磁場で局在長を大きく (無限大からチューブの長さの半分程度まで) 変化させることができ、それによりカーボンナノチューブの端での電子の状態密度が変化する。磁場を変化させながら電子密度の変化を観測することでエッジ状態を検証できる。次節では局在長の磁場依存性を計算する。

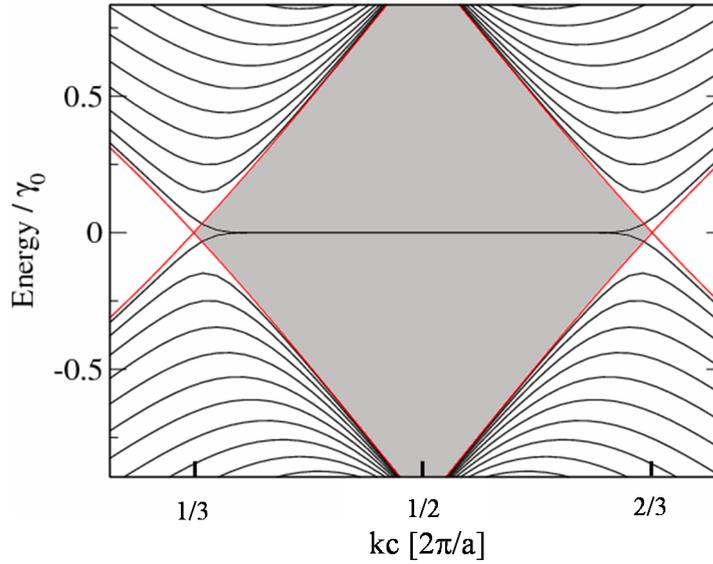


図 5.2: 影部分がエッジ状態の存在領域。フェルミ面付近の 2 本のバンドが領域内に入っているのが分かる。この 2 本のバンドが領域内でエッジ状態となる。また、この 2 本のバンドがエッジ状態の存在領域の境界線 (赤線) と交差する点が局在長が無限大になる状態であり、この点で領域外の広がった状態と連続的に繋がっている<sup>2</sup>。

## 5.2 局在長の磁場依存性

エッジ状態の存在できる領域は、(3.3.12) 式より

$$\epsilon^2 - g^2 - 1 > 2g, \quad \epsilon^2 - g^2 - 1 < -2g \tag{5.2.1}$$

である。ここで  $\epsilon = E/\gamma_0, g = 2 \cos(k_c a/2)$  である。これを解くと、

$$\begin{aligned} \epsilon &> (g + 1), & \epsilon &< -(g + 1), \\ \epsilon &< (g - 1), & \epsilon &> -(g - 1) \end{aligned} \tag{5.2.2}$$

の領域がエッジ状態の存在領域として得られる。この領域を図 5.2 の灰色の部分に示した。領域の境界線とエッジ状態のバンドの接点が局在長無限大の状態であり、領域外の広がった状態と連続的に繋がっている。

第 3 章 (3.3.20) 式から、エッジ状態の局在長は

$$\xi(k_c) = \frac{\ell}{|\varphi(k_c)|} \tag{5.2.3}$$

<sup>2</sup>eps/band\_critical.eps

で与えられる。ここで、 $\varphi(k_c)$  は  $k_c$  と  $N$  の関数として次式から求まる。

$$\begin{aligned} \frac{1}{g(k_c)} \sinh(N+1) \varphi(k_c) + \sinh(N+2) \varphi(k_c) &= 0 \\ g(k_c) &= 2 \cos\left(\frac{k_c a}{2}\right) \end{aligned} \quad (5.2.4)$$

局在長が長い場合 ( $\varphi(k_c) \approx 0$ )、つまり  $K$  点、 $K'$  点付近  $\varphi(2\pi/3a) = \varphi(4\pi/3a) = 0$  の  $g(k_c)$  の振る舞いを見るために (5.2.4) 式を  $\varphi(k_c)$  の 1 次までべき級数展開すると

$$\begin{aligned} \frac{2(N+1)}{g(k_c)} \varphi(k_c) + 2(N+2) \varphi(k_c) &\approx 0 \\ g(k_c) &\approx -\frac{N+1}{N+2} \end{aligned} \quad (5.2.5)$$

となり、局在長が無限大の時の電子の軸回りの波数を  $k_c^{\text{cri}}$  と定義すると、 $k_c^{\text{cri}}$  は (3.3.10) 式より、

$$\begin{aligned} 2 \cos\left(\frac{k_c^{\text{cri}} a}{2}\right) &= -\frac{N+1}{N+2} \\ k_c^{\text{cri}} a &= 2 \cos^{-1}\left(-\frac{N+1}{2(N+2)}\right) \\ &= 2 \cos^{-1}\left[-\frac{1}{2}\left(1 - \frac{1}{N+2}\right)\right] \end{aligned} \quad (5.2.6)$$

と求まる。今カーボンナノチューブの長さが十分長い、つまり  $N \gg 1$  の時に  $1/(N+2)$  の 1 次までべき級数展開すると

$$\begin{aligned} k_c^{\text{cri}} a &= 2 \left( \frac{2\pi}{3} - \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{1}{N+2} \right) + \mathcal{O}\left(\frac{1}{N^2}\right) \\ &= \frac{4\pi}{3} - \frac{2}{\sqrt{3}} \frac{1}{N} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{N^2}\right) \end{aligned} \quad (5.2.7)$$

となり、局在長が無限大になる波数  $k_c^{\text{cri}}$  を得る。しかし、磁場を加えることで、AB 効果により波数を連続的に変化させることができ、 $k_c = k_c^{\text{cri}}$  をとる電子状態をつくることができる。その時に必要な磁束は、(5.2.7) 式に (5.1.2) 式を代入すると求めることができ、

$$\begin{aligned} \frac{2\pi}{n} \left( j + \frac{\Phi}{\Phi_0} \right) &= \frac{4\pi}{3} - \frac{2}{\sqrt{3}} \frac{1}{N} \\ \frac{\Phi}{\Phi_0} &= \frac{n}{\pi} \left( \frac{2\pi}{3} - \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{1}{N} \right) - j \\ &= \frac{2n}{3} - \frac{n}{\sqrt{3}\pi} \frac{1}{N} - j \quad (j = 0, 1, 2, \dots) \end{aligned} \quad (5.2.8)$$

となる。この時に必要な磁場は

$$B = \frac{B_0}{n^2} \left[ \frac{2n}{3} - \frac{n}{\sqrt{3}\pi} \frac{1}{N} - j \right] \quad (5.2.9)$$

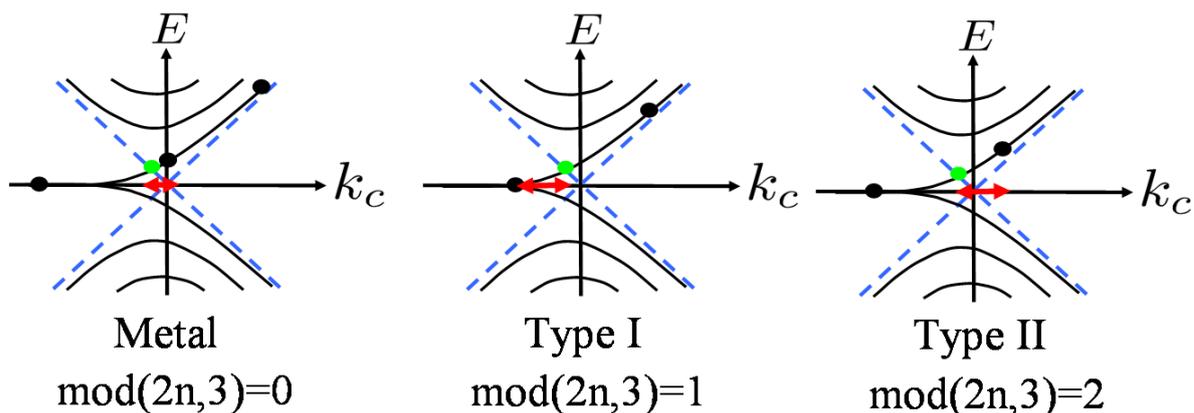


図 5.3: エッジ状態と広がった状態の移り変わりを見るために AB 効果により動かす必要のある波数の変化量。黒丸が  $k_c = 2\pi j/na (j = 0, 1, 2, \dots)$ 、緑の丸が  $k_c = k_c^{cri}$ 、赤矢印が必要な波数の変化量を示している。金属、半導体 I、半導体 II のタイプ別に必要な変化量が違う<sup>3</sup>。

である。  $j$  の値によって必要な磁場は変化するが、今は  $k_c^{cri}$  に最も近い波数の状態について考える。

以下、ジグザグナノチューブが金属であるか半導体であるかで必要な磁場の強さが大きく異なる事を示す。

### 5.2.1 金属ジグザグナノチューブ

金属ナノチューブでは、(3.2.2) 式より

$$\text{mod}(2n, 3) = 0 \tag{5.2.10}$$

が成り立つため、  $k_c^{cri}$  に最も近い波数の  $j$  の値とその時に必要な磁場  $B^{cri}$  は

$$j = \frac{2n}{3}, \quad B^{cri} = -\frac{B_0}{\sqrt{3}\pi n N} \tag{5.2.11}$$

となる (図 5.3 参照)。例として  $n=60, N=1000$  の時 (直径 4.7 nm、長さ 430 nm) の金属ジグザグナノチューブの場合、  $B^{cri}=2.6$  T となる。

<sup>3</sup>eps/type.eps

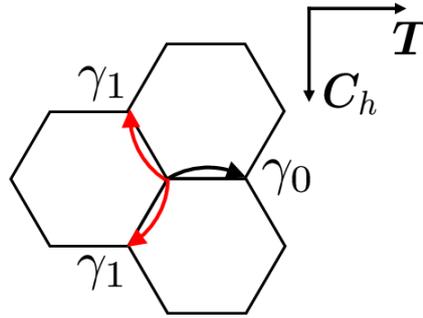


図 5.4: 曲率効果により、円周方向へのトランスファー積分の値が変化する。ここで  $\gamma_0 = 3.0\text{eV}$ 、 $\gamma_1 = (1 + \alpha/n^2)\gamma_0$  と取った<sup>4</sup>。

### 5.2.2 半導体的ジグザグナノチューブ

一方半導体ナノチューブの場合、 $k_c^{cri}$  に最も近い波数の  $j$  の値とその時に必要な磁場  $B^{cri}$  は

$$j = \frac{2n}{3} \pm \frac{1}{3}, \quad B^{cri} = -\frac{B_0}{n^2} \left( \pm \frac{1}{3} + \frac{n}{\sqrt{3}\pi N} \right) \quad (5.2.12)$$

となる。ここで、 $\pm$  は  $+$  が半導体 II ナノチューブ、 $-$  が半導体 I ナノチューブの場合である。金属ナノチューブの時と同じ、 $n=60, N=1000$  の場合を例として考えると、半導体 I ナノチューブの場合  $B^{cri}=76\text{ T}$ 、半導体 II ナノチューブの場合  $B^{cri}=81\text{ T}$  となる。金属ナノチューブの方が半導体ナノチューブに比べて  $k_c^{cri}$  に非常に近い波数の状態を取ることができるため必要とする磁場が小さいことがわかる (図 5.3 参照)。 $|B| \geq |B^{cri}|$  では、波数変化により、広がった状態からエッジ状態へと移り変わることができる。これを  $N$  について書き直すと金属ナノチューブでは

$$N \geq \frac{B_0}{\sqrt{3}\pi n |B|} \quad (5.2.13)$$

となる。これは、ある特定の磁場に対して一定の長さ以上のナノチューブのみが広がった状態とエッジ状態の移り変わりを起こす事を示している。同様の議論がナノチューブの直径 ( $\propto n$ ) についても行える。

### 5.2.3 金属的ナノチューブにおける曲率効果

カーボンナノチューブの曲率効果を考慮した場合に (5.2.13) 式が受ける影響を考える。曲率効果は図 5.4 のように、ナノチューブの円周方向への電子の飛び移りに対してラン

<sup>4</sup>eps/curvature-effect.eps

スファア積分を

$$\gamma_1 = \left(1 + \frac{\alpha}{n^2}\right) \gamma_0 \quad (5.2.14)$$

と変化させることで取り入れる。ここで、 $\alpha$ の値は [14] に書かれている値を参照し、 $\alpha = \pi^2/8$ とする。この時、(5.2.4) 式は曲率効果の影響を受け変化する。なぜなら (5.2.4) 式は強束縛法で解くことで得た漸化式 (3.3.6) -(3.3.9) 式を解く際の境界条件として得られたものであり、(3.3.6)-(3.3.9) 式が (5.2.14) 式の補正を受けるからである。この補正は

$$g(k_c) = 2 \left(1 + \frac{\alpha}{n^2}\right) \cos\left(\frac{k_c a}{2}\right) \quad (5.2.15)$$

とすることで、 $g(k_c)$  に繰り込むことができる。曲率効果を取り入れたときの局在長が無限大になる波数  $k_c^{cri}$  は (5.2.5)-(5.2.7) 式より

$$\begin{aligned} k_c^{cri} a &= 2 \cos^{-1} \left[ -\frac{1}{2} \left(1 + \frac{\alpha}{n^2}\right)^{-1} \left(1 - \frac{1}{N+2}\right) \right] \\ &\approx 2 \cos^{-1} \left[ -\frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{N+2} - \frac{\alpha}{n^2}\right) \right] \\ &\approx \frac{4\pi}{3} - \frac{2}{\sqrt{3}} \frac{1}{N} - \frac{2}{\sqrt{3}} \frac{\alpha}{n^2} \end{aligned} \quad (5.2.16)$$

となる。(5.2.8) 式より、軸回りの波数を  $k_c^{cri}$  まで変化させるのに必要な磁場は

$$B = \frac{B_0}{n^2} \left[ \frac{2n}{3} - \frac{n}{\sqrt{3}\pi} \frac{1}{N} - \frac{1}{\sqrt{3}\pi} \frac{\alpha}{n} - j \right] \quad (5.2.17)$$

となる。金属ナノチューブの場合に  $B^{cri}$  は

$$\begin{aligned} B^{cri} &= \frac{B_0}{n^2} \left[ -\frac{n}{\sqrt{3}\pi} \frac{1}{N} - \frac{1}{\sqrt{3}\pi} \frac{\alpha}{n} \right] \\ &= -\frac{B_0}{\sqrt{3}\pi n N} - \frac{B_0 \alpha}{\sqrt{3}\pi n^3} \end{aligned} \quad (5.2.18)$$

となり、(5.2.13) 式より

$$N \geq \left( \sqrt{3}\pi n \frac{|B|}{B_0} - \frac{\alpha}{n^2} \right)^{-1} \quad (5.2.19)$$

の範囲で広がった状態とエッジ状態の移り変わりを起こす。(5.2.13) 式と比べて、(5.2.19) 式では  $n = (B_0 \alpha / \sqrt{3}\pi B)^{1/3}$  で  $N$  が発散してしまうので、 $n > (B_0 \alpha / \sqrt{3}\pi B)^{1/3}$  の範囲でのみ広がった状態とエッジ状態の移り変わりが起こる。例えば、 $B=20$  T とすると、 $n \geq 21.3$  となり、直径 1.7 nm 以上の金属ジグザグナノチューブしか移り変わりが起こらない。

(5.2.19) 式より、ナノチューブの長さ、直径によって広がった状態とエッジ状態の移り変わりを示すために必要な磁場が決まることがわかった。しかし、エッジ状態の局在長が

無限大の状態は、広がった状態と区別がつかない。局在長がナノチューブの軸方向の長さ  $L$  の半分程度になれば端での電子の状態密度を測定することによってエッジ状態と広がった状態の違いを見ることができると考える。ここで、 $L$  は

$$L \equiv N\ell = 0.213N \text{ nm} \quad (5.2.20)$$

で定義される。従って、局在長がナノチューブの長さの半分になる状態まで、AB効果を用いて軸回りの波数を変化させた場合を考えてみる。(5.2.3)式より

$$\begin{aligned} \frac{L}{2} &= \frac{\ell}{|\varphi(k_c)|} \\ \varphi(k_c) &= \frac{2}{N} \end{aligned} \quad (5.2.21)$$

が得られる。ただし  $\varphi(k_c)$  の符号を正にとった。この時に (5.2.4) 式を  $1/N$  の1次まで展開する。

$$\begin{aligned} \frac{1}{g(k_c)} \sinh\left(2 + \frac{2}{N}\right) + \sinh\left(2 + \frac{4}{N}\right) &= 0 \\ \frac{1}{g(k_c)} \left( \sinh(2) + \frac{2}{N} \cosh(2) \right) + \left( \sinh(2) + \frac{4}{N} \cosh(2) \right) &\approx 0 \end{aligned} \quad (5.2.22)$$

$$\begin{aligned} g(k_c) &\approx - \left( 1 - \frac{\frac{2}{N} \cosh(2)}{\sinh(2) + \frac{4}{N} \cosh(2)} \right) \\ &\approx - \left( 1 - \frac{2}{N} \coth(2) \right) \end{aligned} \quad (5.2.23)$$

$g(k_c)$  には曲率効果も含めた形を用い、 $k_c$  について求めると、

$$\begin{aligned} k_c a &= 2 \cos^{-1} \left[ -\frac{1}{2} \left( 1 + \frac{\alpha}{n^2} \right)^{-1} \left( 1 - \frac{2}{N} \coth(2) \right) \right] \\ &\approx 2 \cos^{-1} \left[ -\frac{1}{2} \left( 1 - \frac{2}{N} \coth(2) - \frac{\alpha}{n^2} \right) \right] \\ &\approx \frac{4\pi}{3} - \frac{4}{\sqrt{3}N} \coth(2) - \frac{2\alpha}{\sqrt{3}n^2} \end{aligned} \quad (5.2.24)$$

を得る。金属ナノチューブについて (5.2.19) 式の時と同様に  $B^{cri}$  を求めて  $N$  について書き直すと、ある強さの磁場をかけたときに広がった状態から局在長が  $\xi = L/2$  であるエッジ状態まで移り変わることのできる金属ナノチューブの直径、長さは

$$N \geq 2 \coth(2) \left( \sqrt{3}\pi n \frac{|B|}{B_0} - \frac{\alpha}{n^2} \right)^{-1} \quad (5.2.25)$$

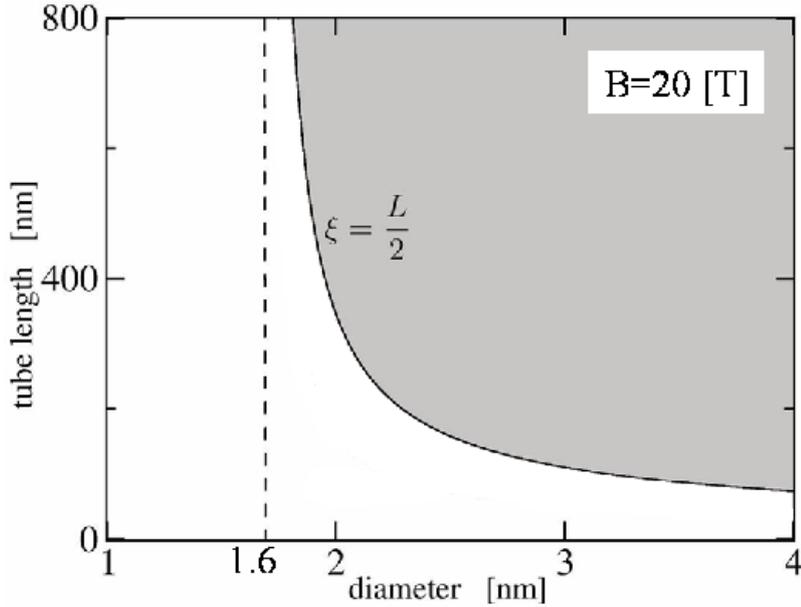


図 5.5: 金属ジグザグナノチューブにおいて  $B=20\text{T}$  の磁場でエッジ状態と広がった状態の間の転移が起こる領域 (影部分)。磁場を 0 から 20T へ変化させることで広がった状態から局在長が  $\xi = L/2$  のエッジ状態へと転移する<sup>5</sup>。

で得られる。(5.2.19) 式と比べてナノチューブの長さが  $2 \coth(2)$  倍必要となる。また、直径は

$$n > \left( \frac{B_0 \alpha}{\sqrt{3} \pi B} \right)^{\frac{1}{3}} \tag{5.2.26}$$

より大きい必要があり、これは (5.2.19) 式の時と等しく、 $B=20\text{ T}$  では  $n \geq 21.3$  (直径 1.7 nm 以上)、 $B=40\text{ T}$  では  $n \geq 16.8$  (直径 1.3 nm 以上) である。

### 5.3 計算結果

(5.2.25) 式をナノチューブの直径  $d_t$  と長さ  $L$  で書き直すと

$$L \geq 2 \coth(2) \ell \left( \frac{\sqrt{3} \pi^2 |B|}{a B_0} d_t - \frac{\pi^2 \alpha}{a^2} d_t^2 \right)^{-1} \tag{5.3.1}$$

となる。ここで、 $L = N \ell$ 、 $d_t = na/\pi$ 、 $\ell = 0.213\text{ nm}$  である。(5.2.11)、(5.2.12)、(5.3.1) 式より、エッジ状態と広がった状態の間の移り変わりを起こすのに必要な磁場の強さは (i)

<sup>5</sup>eps/critical2.eps

軸方向の長さ  $L$  (ii) 直径  $d_t$  (iii) 曲率効果 (iv) ナノチューブのタイプ (金属、半導体 I、半導体 II) の 4 つの要素で決定される事がわかる。(iv) については磁場がないときの波数が  $k_c = 2\pi/3, 4\pi/3$  を取れる場合 (金属) と取れない場合 (半導体) で、必要な磁場が大きく異なる事を (5.2.11)、(5.2.12) 式で示した。残りの (i) から (iii) の影響をこれから考察する。

(i) 長さは  $k_c = k_c^{cri}$  でのエッジ状態のエネルギーを決定し、その値は (5.2.1)、(5.2.6) 式より

$$E(k_c = k_c^{cri}) = \pm \gamma_0 \frac{1}{N} = \pm \gamma_0 \frac{\ell}{L} \quad (5.3.2)$$

である。 $L$  が大きくなるとエネルギーギャップが  $1/L$  に比例して小さくなり、 $k_c^{cri}$  の値が  $4\pi/3a$  に近づく。その結果広がった状態とエッジ状態の間の移り変わりに必要な磁場の強さは小さくなる。

(ii) ナノチューブの直径は磁場に対してナノチューブを貫く磁束の数を決定し、また軸回りの周期境界条件より磁場のないときの波数

$$k_c = \frac{2\pi j}{na} = \frac{2j}{d_t} \quad (j = 0, 1, 2, \dots) \quad (5.3.3)$$

を決定する。従って磁場による  $k_c$  の変化量  $\Delta k_c$  を決定し、その値は

$$\Delta k_c = \frac{2\pi \Phi}{na \Phi_0} = \frac{a^2 B_0}{2\pi^2 B} d_t \quad (5.3.4)$$

となり、 $d_t$  に比例する。

(iii) 曲率効果は (5.2.14) 式で  $g(k_c)$  に繰り込まれる。この時エッジ状態と広がった状態との境界線は (5.2.1) 式より

$$\begin{aligned} \epsilon &= \pm(g(k_c) \pm 1) \\ &= \pm \left( 2 \left( 1 + \frac{\alpha}{n^2} \right) \cos \left( \frac{k_c a}{2} \right) \pm 1 \right) \end{aligned} \quad (5.3.5)$$

となるので、境界線が交わる  $\epsilon = 0$  での波数は

$$\begin{aligned} 2 \left( 1 + \frac{\alpha}{n^2} \right) \cos \left( \frac{k_c a}{2} \right) \pm 1 &= 0 \\ k_c a &= 2 \cos^{-1} \left( \pm \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{\alpha}{n^2} \right)^{-1} \right) \\ &\approx 2 \cos^{-1} \left( \pm \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{\alpha}{n^2} \right) \right) \\ &\approx \frac{2\pi}{3} + \frac{2}{\sqrt{3}} \frac{\alpha}{n^2}, \quad \frac{4\pi}{3} - \frac{2}{\sqrt{3}} \frac{\alpha}{n^2} \end{aligned} \quad (5.3.6)$$

となり、曲率効果のない場合 ( $k_c a = 2\pi/3, 4\pi/3$ ) と比べて  $k_c a = \pi$  の方向に近づいている。これにより、エッジ状態と広がった状態の境界まで波数を変化させるのに必要な磁場の強

さが大きくなる。また境界線のずれにより、 $L \rightarrow \infty$ としても、エッジ状態と広がった状態の間の移り変わりを起こすのに有限の磁場が必要となる。

図 5.5 に磁場の強さが  $B = 20\text{T}$  の場合に (5.3.1) 式を満たす領域を示す。図 5.5 の影になっている領域では  $20\text{T}$  より小さい磁場で局在長が  $L/2$  に到達する。また、ナノチューブの直径は  $1.6\text{ nm}$  以上でないとならないうが、磁場を  $20\text{T}$  よりも強くしていくと、(5.2.26) 式より  $B^{1/3}$  に反比例して必要な直径の大きさは小さくなっていく。直径が  $2\text{ nm}$  程度の金属ジグザグナノチューブでは長さが  $400\text{ nm}$  以上あれば  $20\text{ T}$  の磁場で広がった状態とエッジ状態の間の移り変わりを、ナノチューブの端での電子の状態密度の変化として観測できることがわかる。この大きさのナノチューブは単層カーボンナノチューブとして実際に存在すると考えられるので、金属ジグザグナノチューブにおいて、AB 効果を用いてエッジ状態の存在を実験的に検証できると考えられる。例えば磁場中 STM で、磁場を変化させながらナノチューブのエッジ付近の電子の状態密度を測定すると、磁場の強さに応じて電子の状態密度が端に偏っていく様子を連続的に見ることができると考えられる。

## 第6章 エリアシュベルグ方程式

BCS 理論では、電子間引力の起源である格子振動を媒介した有効電子 電子相互作用において、格子振動の自由度を消すことにより電子の自由度のみを持った有効ハミルトニアンを用いてギャップ方程式を導いた。しかし、電子格子相互作用が強い物質に関しては、この近似では定量的に正しい結果が得られない。このような物質に対しては格子振動の自由度も含めたハミルトニアンを用いて、電子の自己エネルギーや有効電子 電子相互作用の遅延効果を取り入れる必要がある。G.M.Eliashberg は、BCS 理論の Gor'kov 方程式に対応する式として、強結合理論における電子の Green 関数の方程式を導出した [15]。これをエリアシュベルグ方程式という。

この章では、カーボンナノチューブに対するエリアシュベルグ方程式の導出を行い、エリアシュベルグ方程式を数値的に解くことで得たカーボンナノチューブの超伝導転移温度と超伝導ギャップを示す。

### 6.1 ナノチューブに対するエリアシュベルグ方程式の導出

エッジ状態の電子の有限温度 Green 関数は

$$G_k(u, u') \equiv -\langle T c_{k_c}(u) c_{k_c}^\dagger(u') \rangle \quad (6.1.1)$$

で定義される。ここで、 $c_{k_c}(u)(c_{k_c}^\dagger(u))$  はハイゼンベルグ表示での電子の消滅 (生成) 演算子でありシュレーディンガー 表示での電子の消滅 (生成) 演算子  $c_{k_c}(c_{k_c}^\dagger)$  とは

$$\begin{aligned} c_{k_c}(u) &= e^{Hu} c_{k_c} e^{-Ht} \\ c_{k_c}^\dagger(u) &= e^{Hu} c_{k_c}^\dagger e^{-Ht} \end{aligned} \quad (6.1.2)$$

の関係で結び付けられる。また  $T$  はウィックの記号と呼ばれる演算子で、

$$\begin{aligned} \langle TA(u)B(u') \rangle &= \langle A(u)B(u') \rangle \quad (u > u') \\ &\pm \langle B(u')A(u) \rangle \quad (u < u') \end{aligned} \quad (6.1.3)$$

となる。複号は + が A,B がボソンの生成消滅演算子の場合、- が A,B がフェルミオンの生成消滅演算子の場合である。また  $\langle \rangle$  は大正準集団に対する有限温度での統計平均であ

る。\$T\$ の演算を \$u - u'\$ に対する階段関数を使って書き直すと電子の Green 関数は

$$G_k[u, u'] = -\theta(u - u') \langle c_k(u) c_k^\dagger(u') \rangle + \theta(u' - u) \langle c_k^\dagger(u') c_k(u) \rangle \quad (6.1.4)$$

と書くことができる。\$c\_{k\_c}(u), c\_{k\_c}^\dagger(u)\$ の \$u\$ での微分は (6.1.2) 式より

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial u} c_{k_c}(u) &= H c_{k_c}(u) - c_{k_c}(u) H \\ \frac{\partial}{\partial u} c_{k_c}^\dagger(u) &= H c_{k_c}^\dagger(u) - c_{k_c}^\dagger(u) H \end{aligned} \quad (6.1.5)$$

で与えられる。従って電子の Green 関数の \$u\$ での微分は (6.1.4)、(6.1.5) 式より

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial u} G_k[u, u'] &= -\delta(u - u') \langle c_k(u) c_k^\dagger(u') \rangle - \delta(u - u') \langle c_k^\dagger(u') c_k(u) \rangle \\ &\quad - \theta(u - u') \left\langle \frac{\partial}{\partial u} c_k(u) c_k^\dagger(u') \right\rangle + \theta(u' - u) \langle c_k^\dagger(u') \frac{\partial}{\partial u} c_k(u) \rangle \\ &= -\delta(u - u') \\ &\quad - \theta(u - u') \langle (H c_k(u) - c_k(u) H) c_k^\dagger(u') \rangle \\ &\quad + \theta(u' - u) \langle c_k^\dagger(u') (H c_k(u) - c_k(u) H) \rangle \end{aligned} \quad (6.1.6)$$

となる。(6.1.6) 式を電子の Green 関数の運動方程式と呼ぶ。また系のハミルトニアンは、電子とフォノンの運動エネルギーの項と電子格子相互作用エネルギーの項を考えると

$$\begin{aligned} H &= \sum_{k_c} \epsilon_{k_c} c_{k_c}^\dagger c_{k_c} + \sum_{\mathbf{q}, \nu} \hbar \omega_\nu(\mathbf{q}) (b_{\mathbf{q}, \nu}^\dagger b_{\mathbf{q}, \nu}) \\ &\quad + \frac{1}{\sqrt{N_u}} \sum_{k_c} \sum_{\mathbf{q}, \nu} \left[ \alpha_{k_c}(q_c, q_t, \nu) (b_{\mathbf{q}, \nu} + b_{-\mathbf{q}, \nu}^\dagger) \right] c_{k_c + \mathbf{q}_c}^\dagger c_{k_c} \end{aligned} \quad (6.1.7)$$

で与えられる。エッジ状態の電子とフォノンの相互作用では軸方向の運動量は保存していないので \$q\_t\$ に関して全ての和を取らなくてはならない。ここで、\$q\_t\$ と \$\nu\$ の和を内部自由度のように考えるとハミルトニアンを次のように書き直せる。

$$\begin{aligned} H &= \sum_{k_c} \epsilon_{k_c} c_{k_c}^\dagger c_{k_c} + \sum_{\mathbf{q}} \hbar \omega(\mathbf{q}) b_{\mathbf{q}}^\dagger b_{\mathbf{q}} \\ &\quad + \frac{1}{\sqrt{N_u}} \sum_{k_c} \sum_{q_c} \left[ \tilde{\alpha}_{k_c}(q_c) (b_{q_c} + b_{-q_c}^\dagger) \right] c_{k_c + q_c}^\dagger c_{k_c} \end{aligned} \quad (6.1.8)$$

ここで、

$$\sum_{q_t, \nu} \alpha_{k_c}(\mathbf{q}, \nu) (b_{\mathbf{q}, \nu} + b_{-\mathbf{q}, \nu}^\dagger) = \tilde{\alpha}_{k_c}(q_c) (b_{q_c} + b_{-q_c}^\dagger) \quad (6.1.9)$$

と書き直した。(6.1.6) 式に (6.1.8) 式を代入して電子の Green 関数の運動方程式を解くと

$$\left[ -\frac{\partial}{\partial u} - \epsilon_{k_c} \right] G_{k_c}(u, u') = \delta(u - u') - \frac{1}{\sqrt{N_u}} \sum_{q_c} \tilde{\alpha}_{k_c}^*(q_c) \Gamma(q_c, k_c, u, u') \quad (6.1.10)$$

が得られる。ここで  $\Gamma(q_c, k_c, u, u')$  は

$$\begin{aligned}\Gamma(q_c, k_c, u, u'') &\equiv -\langle T\phi_{q_c}(u)c_{k_c+q_c}(u'')c_{k_c}^\dagger(u') \rangle \\ \phi_{q_c}(u) &\equiv b_{q_c}^\dagger(u) + b_{-q_c}(u)\end{aligned}\quad (6.1.11)$$

で定義される。電子のグリーン関数の運動方程式を解くには  $\Gamma(q_c, k_c, u, u')$  を解く必要がある。そこで  $\Gamma(q_c, k_c, u, u', u'')$  についての運動方程式を考えてみる。(6.1.4) 式の様、階段関数を用いて  $\Gamma(q_c, k_c, u, u', u'')$  を書き直すと

$$\begin{aligned}\Gamma(q_c, k_c, u, u'', u') &= \left[ (\theta(u - u'') - \theta(u' - u'')) \langle \phi_{q_c}(u)c_{k_c+q_c}(u'')c_{k_c}^\dagger(u') \rangle \right. \\ &\quad - (\theta(u - u') - \theta(u'' - u')) \langle \phi_{q_c}(u)c_{k_c}^\dagger(u')c_{k_c+q_c}(u'') \rangle \\ &\quad - (\theta(u' - u) - \theta(u'' - u)) \langle c_{k_c}^\dagger(u')\phi_{q_c}(u)c_{k_c+q_c}(u'') \rangle \\ &\quad - (\theta(u' - u'') - \theta(u - u')) \langle c_{k_c}^\dagger(u')c_{k_c+q_c}(u'')\phi_{q_c}(u) \rangle \\ &\quad + (\theta(u'' - u) - \theta(u' - u)) \langle c_{k_c+q_c}(u'')\phi_{q_c}(u)c_{k_c}^\dagger(u') \rangle \\ &\quad \left. + (\theta(u'' - u') - \theta(u - u')) \langle c_{k_c+q_c}(u'')c_{k_c}^\dagger(u')\phi_{q_c}(u) \rangle \right]\end{aligned}\quad (6.1.12)$$

となる。従って  $\Gamma(q_c, k_c, u, u'', u')$  の  $u$  の微分は

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial u}\Gamma(q_c, k_c, u, u'', u') &= \delta(u - u'') \left[ \langle \phi_{q_c}(u)c_{k_c+q_c}(u'')c_{k_c}^\dagger(u') \rangle - \langle c_{k_c}^\dagger(u')\phi_{q_c}(u)c_{k_c+q_c}(u'') \rangle \right. \\ &\quad \left. + \langle c_{k_c}^\dagger(u')c_{k_c+q_c}(u'')\phi_{q_c}(u) \rangle - \langle c_{k_c+q_c}(u'')\phi_{q_c}(u)c_{k_c}^\dagger(u') \rangle \right] \\ &\quad + \delta(u - u') \left[ -\langle \phi_{q_c}(u)c_{k_c}^\dagger(u')c_{k_c+q_c}(u'') \rangle + \langle c_{k_c}^\dagger(u')\phi_{q_c}(u)c_{k_c+q_c}(u'') \rangle \right. \\ &\quad \left. + \langle c_{k_c+q_c}(u'')\phi_{q_c}(u)c_{k_c}^\dagger(u') \rangle - \langle c_{k_c+q_c}(u'')c_{k_c}^\dagger(u')\phi_{q_c}(u) \rangle \right] \\ &\quad + \langle T\frac{\partial}{\partial u}\phi_{q_c}(u)c_{k_c+q_c}(u'')c_{k_c}^\dagger(u') \rangle \\ &= \langle T\frac{\partial}{\partial u}\phi_{q_c}(u)c_{k_c+q_c}(u'')c_{k_c}^\dagger(u') \rangle\end{aligned}\quad (6.1.13)$$

となる。ただし1行目から2行目への変換の際にフェルミオンの生成、消滅演算子に対する交換関係

$$c_k(u)c_{k'}^\dagger(u') - c_{k'}^\dagger(u')c_k(u) = \delta_{kk'}\delta(u - u')\quad (6.1.14)$$

を用いた。 $\phi_{q_c}(u)$  の  $u$  微分は

$$\frac{\partial}{\partial u}\phi_{q_c}(u) = \hbar\omega(q_c)\phi_{q_c}(u) + \frac{1}{\sqrt{N_u}}\sum_l \tilde{\alpha}_l(q_c)c_{l+q_c}^\dagger(u)c_l(u)\quad (6.1.15)$$

で得られる。従って  $\Gamma(q_c, k_c, u, u'', u')$  の  $u$  の微分は

$$\frac{\partial}{\partial u} \Gamma(q_c, k_c, u, u'', u') = \langle T \left( \hbar\omega(q_c)\phi_{q_c}(u) + \frac{1}{\sqrt{N_u}} \sum_l \tilde{\alpha}_l(q_c) c_{l+q_c}^\dagger(u) c_l(u) \right) c_{k_c+q_c}(u'') c_{k_c}^\dagger(u') \rangle \quad (6.1.16)$$

となる。(6.1.16) 式を更に  $u$  で微分すると

$$\left[ \frac{\partial^2}{\partial u^2} - \omega_q^2 \right] \Gamma(q_c, k_c, u, u'', u') = \frac{2\omega_q}{\sqrt{N_u}} \sum_l M_l(q_c) \langle T c_{l+q_c}^\dagger(u) c_l(u) c_{k_c+q_c}(u'') c_{k_c}(u')^\dagger \rangle \quad (6.1.17)$$

と書ける。ここでフォノンのグリーン関数を

$$D(q_c, u, u') \equiv \langle T \phi_{q_c}(u) \phi_{q_c}^\dagger(u') \rangle \quad (6.1.18)$$

で定義する。 $T$  はボソンに対するウィックの記号である。電子との相互作用のない自由フォノンについては運動方程式

$$\left[ \frac{\partial^2}{\partial u^2} - \omega_q^2 \right] D(q_c, u - u') = 2\omega_q \delta(u - u') \quad (6.1.19)$$

が成立する。(6.1.20) 式を (6.1.18) 式に代入することで

$$\begin{aligned} \Gamma(q_c, k_c, u, u'', u') &= \frac{1}{\sqrt{N_u}} \int du_1 D(q_c, u - u_1) \\ &\quad \times \sum_l M_l(q_c) \langle T c_{l+q_c}^\dagger(u_1) c_l(u_1) c_{k_c+q_c}(u'') c_{k_c}^\dagger(u') \rangle \end{aligned} \quad (6.1.20)$$

と書き直せる。

(6.1.21) 式には 2 体のグリーン関数  $\langle c^\dagger c c c^\dagger \rangle$  が現れるが、この 2 体のグリーン関数の運動方程式を解くと 3 体のグリーン関数、3 体のグリーン関数の運動方程式を解くと 4 体のグリーン関数と、高次の項が現れることになる。運動方程式を解くために、2 体のグリーン関数を 1 体のグリーン関数の積の形に近似する。

$$\begin{aligned} &\sum_l M_l(q_c) \langle T c_{l+q_c}^\dagger(u_1) c_l(u_1) c_{k_c+q_c}(u) c_{k_c}^\dagger(u') \rangle \\ &\simeq M_{k_c}(q_c) \langle T c_{k_c+q_c}(u) c_{k_c+q_c}^\dagger(u_1) \rangle \langle T c_{k_c}(u_1) c_{k_c}^\dagger(u') \rangle \\ &\quad - \langle T c_{k_c+q_c}(u) c_{-k_c-q_c}(u_1) \rangle \langle T c_{-k_c}^\dagger(u_1) c_{k_c}^\dagger(u') \rangle \end{aligned} \quad (6.1.21)$$

第 2 項は超伝導状態の系に特有の項で、異常グリーン関数の積となっている。異常グリーン関数はクーパー対のグリーン関数で

$$F(k_c, u, u') \equiv -\langle T c_{k_c} c_{-k_c} \rangle \quad (6.1.22)$$

で定義される。(6.1.21) 式、(6.1.22) 式を (6.1.10) 式に代入して

$$\begin{aligned}
& \left[ -\frac{\partial}{\partial u} - \epsilon_{k_c} \right] G_{k_c}(u, u') \\
&= \delta(u - u') \\
& - \frac{1}{N_u} \int_0^{u_1} \sum_{q_c} D(q_c, u - u_1) |\alpha_{k_c}(q_c)|^2 G(k_c + q_c, u - u_1) G(k_c, u_1 - u') \\
& + \frac{1}{N_u} \int_0^{u_1} \sum_{q_c} D(q_c, u - u_1) |\alpha_{k_c}(q_c)|^2 F(k_c + q_c, u - u_1) F^*(k_c, u_1 - u') \quad (6.1.23)
\end{aligned}$$

が得られる。ここで  $G, F, D$  を  $u - u'$  に対してフーリエ展開する。

$$\begin{aligned}
G(k_c, u - u') &= \frac{1}{\beta} \sum_n G(k_c, i\omega_n) e^{i\omega_n(u-u')} \\
F(k_c, u - u') &= \frac{1}{\beta} \sum_n F(k_c, i\omega_n) e^{i\omega_n(u-u')} \\
D(k_c, u - u') &= \frac{1}{\beta} \sum_n D(k_c, i\Omega_n) e^{i\Omega_n(u-u')} \quad (6.1.24)
\end{aligned}$$

ここで  $\omega_n, \Omega_n$  はそれぞれフェルミオン、ボソンの松原振動数と呼ばれ、

$$\begin{aligned}
\omega_n &\equiv \frac{(2n+1)\pi}{\beta} \\
\Omega_n &\equiv \frac{2n\pi}{\beta} \quad (6.1.25)
\end{aligned}$$

で定義される。(6.1.25) 式を (6.1.24) に代入することでエリアシュベルグ方程式

$$[i\omega_n - \epsilon_{k_c} - \Sigma(k_c, i\omega_n)] G(k_c, i\omega_n) - \Delta(k_c, i\omega_n) F^*(k_c, \omega_n) = 1 \quad (6.1.26)$$

$$[i\omega_n + \epsilon_{k_c} + \Sigma(k_c, -i\omega_n)] F^*(k_c, \omega_n) - \Delta^*(k_c, i\omega_n) G(k_c, i\omega_n) = 0 \quad (6.1.27)$$

が得られる。ここで  $\Sigma(k_c, i\omega_n), \Delta(k_c, i\omega_n)$  は

$$\begin{aligned}
\Sigma(k_c, i\omega_n) &\equiv -\frac{1}{N_u\beta} \sum_m \sum_{q_c} |\alpha_{k_c}(q_c)|^2 D(q_c, i\omega_n - i\omega_m) G(k_c + q_c, i\omega_m) \\
\Delta(k_c, i\omega_n) &\equiv \frac{1}{N_u\beta} \sum_m \sum_{q_c} |\alpha_{k_c}(q_c)|^2 D(q_c, i\omega_n - i\omega_m) F(k_c + q_c, i\omega_m) \quad (6.1.28)
\end{aligned}$$

で定義される。

## 6.2 超伝導転移温度の計算

超伝導転移温度  $T_c$  付近の温度では、 $F(k_c, i\omega_n)$  と  $\Delta(k_c, i\omega_n)$  は  $G(k_c, i\omega_n), \Sigma(k_c, i\omega_n)$  と比べて小さく考えられる。従って  $T \simeq T_c$  で  $\Delta(k_c, i\omega_n) F^*(k_c, \omega_n) \simeq 0$  と近似して (6.1.27)

式、(6.1.28) 式を線型化することができる。

$$\begin{aligned} G(k_c, i\omega_n) &= \frac{1}{i\omega_n - \epsilon_{k_c} - \Sigma(k_c, i\omega_n)} \\ F(k_c, i\omega_n) &= -G(k_c, i\omega_n)\Delta(k_c, i\omega_n)G(k_c, -i\omega_n) \end{aligned} \quad (6.2.1)$$

(6.2.1) 式を (6.1.29) 式に代入することでギャップ方程式

$$\begin{aligned} \Delta(k_c, i\omega_n) &= -\frac{1}{N_u\beta} \sum_m \sum_{q_c} D(q_c, i\omega_n - i\omega_m) \\ &\quad \times G(k_c + q_c, i\omega_m)\Delta(k_c + q_c, i\omega_m)G(k_c + q_c, -i\omega_m) \end{aligned} \quad (6.2.2)$$

を得る。この方程式は自己無頓着な形に書かれている。一方自己エネルギーについても線型化近似により自己無頓着な形の方程式

$$\Sigma(k_c, i\omega_n) \equiv -\frac{1}{N_u\beta} \sum_m \sum_{q_c} |\alpha_{k_c}(q_c)|^2 D(q_c, i\omega_n - i\omega_m) \frac{1}{i\omega_m - \epsilon_{k_c+q_c} - \Sigma(k_c + q_c, i\omega_m)} \quad (6.2.3)$$

が得られる。(6.2.3) を数值的に解くことにより  $G(k_c, i\omega_n)$  と  $\Sigma(k_c, i\omega_n)$  を求めることができ、それらの値を (6.2.2) に代入することでギャップをギャップ自身のみの関数として書くことができる。ここでギャップを

$$\Delta = \begin{pmatrix} \Delta(k_c + q_{c0}, i\omega_0) \\ \Delta(k_c + q_{c0}, i\omega_1) \\ \vdots \\ \Delta(k_c + q_{ci}, i\omega_n) \end{pmatrix} \quad (6.2.4)$$

とおくと、(6.2.2) 式は

$$\begin{aligned} \Delta &= A\Delta \\ A_{(in),(jm)} &= -\frac{1}{N_u\beta} D(q_{cj} - q_{ci}, i\omega_n - i\omega_m) \\ &\quad \times G(k_c + q_{cj}, i\omega_m)G(k_c + q_{cj}, -i\omega_m) \end{aligned} \quad (6.2.5)$$

と書き直せる。(6.2.5) の左辺を右辺に代入することにより

$$\Delta = A^\infty \Delta = \lambda_{\max}^\infty \Delta \quad (6.2.6)$$

と書ける。ここで  $\lambda_{\max}$  は  $A$  の最大固有値。なぜなら最大固有値以外の固有値  $\lambda$  からの寄与は  $\lambda_{\max}$  からの寄与に比べて  $\left(\frac{\lambda}{\lambda_{\max}}\right)^\infty$  のスケールになり、最終的に  $\lambda_{\max}$  からの寄与しか残らないからである。求めたい解は  $\Delta = 1^\infty \Delta$  なので  $A$  の最大固有値が 1 となるよう

な温度が超伝導転移温度  $T_c$  である。ちなみに  $T > T_c$  では最大固有値が 1 以下、 $T < T_c$  では最大固有値が 1 以上となる。

図 6.1 に計算した超伝導転移温度をエッジ状態のバンド幅  $W$  の関数として示した (バンド幅の定義は図 6.2 を参照)。超伝導転移温度をバンド幅の関数として計算した理由はバンド幅  $W$  は電子の自己エネルギーや外部の環境によって補正を受け、3.3 節の図 3.5 で示した時のバンド幅  $W=0.3[\text{eV}]$  から変化するため、またバンド幅が変化することでフェルミ面での状態密度が変化し、超伝導転移温度も変化すると考えられるためである。また、クーロン斥力の効果を入れるため、

$$\begin{aligned} & |\alpha_{k_c}(q_c)|^2 D(q_c, i\omega_n - i\omega_m) \\ \rightarrow & |\alpha_{k_c}(q_c)|^2 D(q_c, i\omega_n - i\omega_m) - 6U_c \end{aligned} \quad (6.2.7)$$

と変更し、 $U_c$  をパラメーターとして与えた。

クーロン斥力を考慮しない場合は、バンド幅  $W$  が  $0.4 [\text{eV}]$  以内で超伝導転移温度が  $50[\text{K}]$  以上と非常に高くなっている。これはフェルミ面付近の状態密度が高いことに加え、強い電子格子相互作用が引き起こしていると考えられる。バンド幅が  $0.45[\text{eV}]$  付近で超伝導転移温度が急激に落ちるのは、電子格子相互作用に大きく寄与する、局在長が短い状態のエネルギーがフェルミ面からフォノンのカットオフエネルギー ( $0.22[\text{eV}]$ ) 以上離れ、電子格子相互作用に関われなくなるからである。クーロン斥力を加えると電子格子相互作用は弱められ、超伝導転移温度は大幅に低くなる。

---

<sup>1</sup>eps/Tc-Wdep-U5.eps

<sup>2</sup>eps/bandwidth.eps

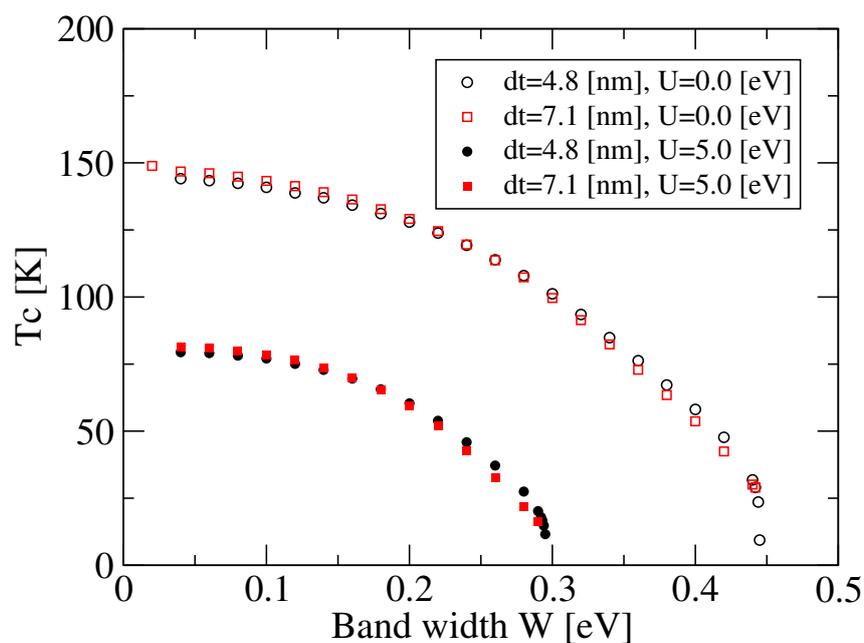


図 6.1: カーボンナノチューブの超伝導転移温度の、エッジ状態のバンド幅に対する依存性。フェルミエネルギーはバンド幅の  $-1/2$  に取った。(60,0)、(90,0) ナノチューブに対して計算した<sup>1</sup>。

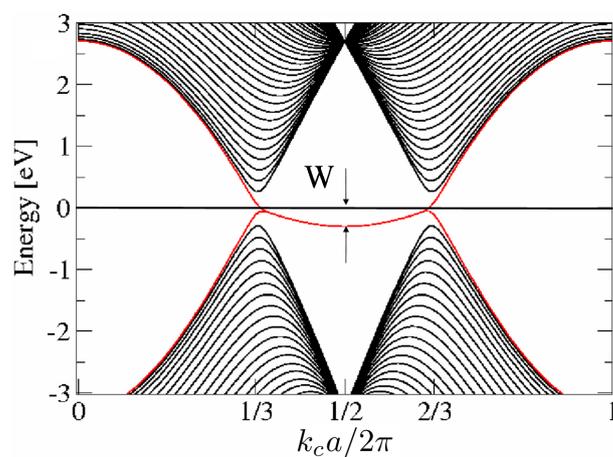


図 6.2: エッジ状態のバンド幅。  $k_c a / 2\pi = 1/2$  でのバンド幅をエッジ状態のバンド幅と定義した<sup>2</sup>。

## 第7章 まとめ

### 7.1 結論

本研究では、(i) カーボンナノチューブのエッジ状態を実験的に検証する方法を提案する事 (ii) カーボンナノチューブのエッジ状態の電子格子相互作用を第一原理的に計算し、超伝導転移温度を計算することを目的に計算を行った結果、次の結論を得た。

- アハラノフ-ボーム効果によってエッジ状態と広がった状態が移り変わり、局在長の変化を端での状態密度の変化として測定することで、カーボンナノチューブのエッジ状態の存在を実験的に検証することができる。
- エッジ状態と広がった状態の間の移り変わりを起こすために必要な磁場は、金属ナノチューブの方が半導体ナノチューブよりも小さい。これは軸回りの波数の量子化条件から来る違いである。
- エッジ状態と広がった状態の間の移り変わりに必要な磁場の強さを定量的に計算した結果、直径 2 nm、長さ 400 nm のジグザグ金属ナノチューブでは 20 T の磁場で移り変わりを起こせることがわかった。
- エッジ状態に対して電子格子相互作用を第一原理的に計算した結果、広がった状態に比べて電子格子相互作用が増大することがわかった。これは (1) エッジ状態の波動関数は片方の副格子にのみ振幅を持つために、Suzuura ら [13] により指摘されている後方散乱抑制のメカニズムがエッジ状態には働かない事 (2) 端での変形ポテンシャルが増大し、光学フォノンとの電子格子相互作用が強くなる事が原因である。
- 計算されたエッジ状態の電子格子相互作用を用いてエリアシュベルグ方程式を数値的に解き、超伝導転移温度をエッジ状態のバンド幅の関数として出した結果、バンド幅が 0.4 eV 程度までは 50 K 以上の高い転移温度を得た。これは強い電子格子相互作用によるものである。一方、バンド幅が 0.45 eV 付近では超伝導転移温度が急激に低くなるが、これは端の効果を最も強く受け電子格子相互作用に大きな寄与を与える、局在長が短いエッジ状態のエネルギーが、フェルミ面から大きく外れて電子格子相互作用に関われなくなったために起こると考えられる。

## 7.2 今後の課題

本研究では、電子の波動関数は端を考慮した計算結果を用いているが、フォノンの固有ベクトルは端を考慮していない周期系での計算結果を用いている。しかし Takesue らの実験 [3] では、電極とナノチューブの端を接合しているため、ナノチューブは固定端になっている可能性がある。端がある場合のフォノン分散関係は Igami らがグラフェンに対して解析的、数値的に計算した結果、エッジに局在するフォノン状態があることを示している [16]。従って、端に局在するフォノンとエッジ状態との相互作用がエッジ状態の電子格子相互作用にどの程度寄与を与えるか考察することは今後の課題である。

また今回は超伝導ギャップが小さくなる温度でエリアシュベルグ方程式を解いたが、さらに温度が低い場合にエリアシュベルグ方程式を線型化せずに解くことで超伝導ギャップの温度依存性を求めることができる。超伝導転移温度より低い温度での超伝導ギャップの大きさを求めるのも今後の課題となる。

## 第8章 本研究で使用したプログラム

### 8.1 バンド構造

カーボンナノチューブのバンド構造は for/swnt-tbtube/ 以下にあるプログラムを用いて計算した。

#### 8.1.1 実行ファイル：tswnttbtube.f90

カイラルベクトル  $(n,m)$  を入力すると、ナノチューブの軸方向の波数  $k_t$  に対するバンド構造を、出力ファイル elband.dat に書き出す。ナノチューブの軸方向の長さは tswnt-tbtube.f90 中の変数  $l$  で指定されており、変更可能である。

#### 8.1.2 サブルーチン：swnt-tbtubeif.f90

InitSwntTBTube と SwntTBTubeIF の2つのサブルーチンが入っている。

InitSwntTBTube ではカイラルベクトル  $(n,m)$  とナノチューブの長さ  $l$  を入力すると、軸周りの量子化された状態数  $nc$  と軸方向の量子化された状態数  $nt$  を出力する。 $nc, nt$  を用いて軸周りの波数  $k_c$  と軸方向の波数  $k_t$  は次のように書かれる。

$$\begin{aligned} k_c &= \frac{2\pi\mu}{|C_h|} \quad (\mu = 0, 1, 2, \dots, nc - 1) \\ k_t &= \frac{2\pi\nu}{L} \quad (\nu = -\frac{nt}{2} + 1, -\frac{nt}{2} + 2, \dots, \frac{nt}{2}) \end{aligned} \quad (8.1.1)$$

ここで求めた波数  $(k_c, k_t)$  をもう1つのサブルーチン SwntTBTubeIF で用いる。

SwntTBTubeIF では波数  $(k_c, k_t)$  を入力すると、その波数に対する電子のエネルギー  $ener$  と固有状態  $ampl$  が出力される。固有状態  $ampl$  の計算は省略することもでき、計算の有無は  $evflag$  という入力変数で決定される。 $evflag=0$  では固有状態は計算せず、 $evflag=1$  では固有状態を計算する様になっている。なお、入力変数  $evflag$  は実行ファイル tswnttbtube.f90 中で指定している。

## 8.2 フォノンのエネルギー分散と固有ベクトル

カーボンナノチューブのフォノンの計算は for/swnt-fctube/ 以下のプログラムで計算した。

### 8.2.1 実行ファイル：tswntfctube.f90

カイラルベクトル  $(n,m)$  を入力すると、軸回りの波数  $q_c$ 、軸方向の波数  $q_t$  と、この波数の時のフォノンの振動数  $\text{freq}(im)$  ( $im=1,2,\dots,6$ ) を出力ファイル phdisp.dat に出力する。im はモードの数に対応している。freq(im) は入力変数 phsort が phsort=0 の時にはエネルギーの低い順に freq(1), freq(2), freq(3), freq(4), freq(5), freq(6) となる。従って波数によって im の値が等しくてもモードが違う場合がある。一方 phsort=1,2 の時には freq(im) はモード順に並び、im=1 :oTA, im=2 :iTA, im=3 :LA, im=4 :oTO, im=5 :iTO, im=6 :LO となる。

### 8.2.2 サブルーチン：swnt-fctubeif.f90

InitSwntFCTube と SwntFCTubeIF の2つのサブルーチンが入っている。

InitSwntFCTube ではカイラルベクトル  $(n,m)$  とナノチューブの長さ  $l$  を入力すると軸周りの量子化された状態数  $nc$  と軸方向の量子化された状態数  $nt$  を出力する。nc,nt を用いてフォノンの波数  $(q_c, q_t)$  は次のように書かれる。

$$\begin{aligned} q_c &= \frac{2\pi\mu}{|C_h|} \quad (\mu = 0, 1, 2, \dots, nc - 1) \\ q_t &= \frac{2\pi\nu}{L} \quad (\nu = -\frac{nt}{2} + 1, -\frac{nt}{2} + 2, \dots, \frac{nt}{2}) \end{aligned} \quad (8.2.1)$$

SwntFCTubeIF ではフォノンの波数  $(q_c, q_t)$  とパラメーター evflag、psort を入力するとフォノンのエネルギー freq と固有ベクトル dspl が出力される。evflag はフォノンの固有ベクトルの計算の有無を決定するパラメーターで、evflag=1 で計算せず、evflag=0 で計算するようになっている。また、psort はフォノンのエネルギー固有値の並び換えに関するパラメーターで、psort=0 でエネルギーの低い順、psort=1,2 でモード順にフォノンの固有値を並び換える(モードの順番に関しては 8.2.1 節を参照)。

## 8.3 電子格子行列要素の計算

エッジ状態の電子とフォノンの相互作用行列の計算は for/swnt-elphmx/以下のプログラムで計算した。

### 8.3.1 実行ファイル：tswntelph.f90

カイラルベクトル  $(n,m)$  を入力し、電子の初期状態の波数  $(k_{ci},k_{ti})$  を実行ファイル中で指定すると相互作用に関わるフォノンの波数  $(q_c,q_t)=(k_{cf}-k_{ci},k_{tf}-k_{ti})$  と、その場合の電子格子行列要素の値  $mx$  を出力ファイル  $mx.dat$  に出力する。

### 8.3.2 サブルーチン：swnt-elphmxif.f90

エッジ状態の電子とフォノンの相互作用行列を計算する際に用いるサブルーチンは、InitSwntElPhMx と SwntEdgePhMdIF の2つである。

InitSwntElPhMx ではカイラルベクトル  $(n,m)$  とナノチューブの長さ  $l$  を入力すると軸周りの量子化された状態数  $n_c$  と軸方向の量子化された状態数  $n_t$  を出力する。 $l$  は実行ファイル tswntelph.f90 中で指定されている。

SwntEdgePhMdIF ではエッジ状態の電子の初期状態の波数  $(k_{ci},k_{ti})$  と相互作用に関わるフォノンの波数  $(q_c,q_t)$  を入力するとエッジ状態の電子格子行列要素が出力される。エッジ状態の電子格子相互作用の計算には  $\pi$  電子のみを用いており、またエッジ状態の性質として片方のサブラティスのみに局在するので、エッジ状態の初期状態、終状態の波動関数は片方のサブラティスの  $\pi$  電子成分のみが振幅を持つように、サブルーチン SwntEdgePhMdIF 中で指定してある。

## 8.4 超伝導転移温度の計算

超伝導転移温度の計算は、for/swnt-super/swnt-super/以下のプログラムで計算した。

### 8.4.1 実行プログラム1：alpha\_edge.f90

alpha\_edge.f90 では  $(n,0)$  ナノチューブのエッジ状態の電子格子行列要素を計算する。ジグザグナノチューブのカイラルベクトル  $(n,0)$  と長さ  $l$  を指定すると6章で出てくる  $\alpha_{k_c}(q,\nu)$  を出力する。出力ファイル名は  $L\cdots N\cdots .dat$  である。 $\cdots$  にはそれぞれ  $l$  と  $n$  の値が入る。例えば  $l=20$  nm、 $n=60$  を指定すると、出力ファイル名は  $L0020N060.dat$  となる。ここで作られた出力ファイルは超伝導転移温度を計算する際に読み込まれる。

### 8.4.2 実行ファイル2：cal\_Tc.f90

cal\_Tc.f90 では、カイラルベクトル  $(n,0)$  と長さ  $l$  と転移温度を探す際の上限温度  $a$ 、下限温度  $b$  を指定すると、指定した温度範囲に超伝導転移温度があればその転移温度を

表示し、指定した温度範囲に超伝導転移温度がなければエラーメッセージを表示するプログラムである。転移温度の特定は二分法で行っている。

### 8.4.3 サブルーチン：edge\_sub.f90

edge\_sub.f90 は カイラルベクトル  $(n,0)$  と長さ  $l$  と温度  $temp$  を指定することで、その温度でのギャップ方程式の最大固有値を出力するサブルーチンである。最大固有値が 1 となる温度が超伝導転移温度であるので、サブルーチンを cal\_Tc.f90 で何回も走らせ、固有値が  $1.000 \pm 0.001$  以内の固有値を出した温度を超伝導転移温度としている。

## 8.5 Pov-Ray ファイルの作成

研究とは直接関係はないが、カーボンナノチューブとグラフェンを表示する Pov-Ray ファイルを作成するプログラムを作ったのでここに記しておく。Pov-Ray ファイルの作成は for/povray/tube/2007-12/ 以下のプログラムで行った。

### 8.5.1 実行ファイル：tswntpov.f90

カイラルベクトル  $(n,m)$  とカーボンナノチューブの長さ (ユニットセル単位)  $LB$  を入力すると指定したカイラルと長さのナノチューブを表示する Pov-Ray ファイルを作成する。また、格子欠陥を作ることもでき、その際には実行ファイル中の “lattice vacancy creation part” と書かれた部分のコメントアウトをはずせば良い。変数  $lv$  の値を変化させると、その数値に対応した番号をふられた格子点が欠陥として抜けるようになっている。番号の対応はその格子点が  $R$  ベクトルを何回作用させて作られたものかに対応しているが、格子点の位置との相関は、何回か違う数値を  $lv$  に代入して試してみるしかない。

### 8.5.2 サブルーチン：geometry\_pov.f90

geometry\_pov.f90 には 2 つのサブルーチン geometry\_pov\_3D と geometry\_pov\_graphene が入っており、それぞれカーボンナノチューブとそれを切り開いたグラフェンを表示する Pov-Ray ファイルを作成するサブルーチンとなっている。作成される Pov-Ray ファイルの名前はそれぞれ tube.n...m...pov、graphene.pov となっている。... には  $n,m$  の値が入り、例えば (10,5) ナノチューブを表示する Pov-Ray ファイルの名前は tube\_n010m005.pov となる。

## 参考文献

- [1] R. Saito, G. Dresselhaus, and M.S. Dresselhaus. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. Imperial College Press, London, 1998.
- [2] Z. K. Tang, L. Zhang, N. Wang, X. X. Zhang, G. H. Wen, G. D. Li, J. N. Wang, C. T. Chan, and P. Sheng. *Science*, 292:2462, 2001.
- [3] I. Takesue, J. Haruyama, N. Kobayashi, S. Chiashi, S. Maruyama, T. Sugai, and H. Shinohara. *Phys. Rev. Lett.*, 96:57001, 2006.
- [4] M. Fujita, K. Wakabayashi, K. Nakada, and K. Kusakabe. Peculiar localized state at zigzag graphite edge. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 65:1920, 1996.
- [5] Y. Kobayashi, K. Fukui, T. Enoki, K. Kusakabe, and Y. Kaburagi. Observation of zigzag and armchair edges of graphite using scanning tunneling microscopy and spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 71:193406, 2005.
- [6] Y. Kobayashi, K. Fukui, T. Enoki, and K. Kusakabe. Edge state on hydrogen-terminated graphite edges investigated by scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. B*, 73:125415, 2006.
- [7] Y. Niimi, T. Matsui, H. Kambara, K. Tagami, M. Tsukada, and H. Fukuyama. Scanning tunneling microscopy and spectroscopy studies of graphite edges. *Appl. Surf. Sci.*, 241:43–48, 2005.
- [8] Y. Niimi, T. Matsui, H. Kambara, K. Tagami, M. Tsukada, and Hiroshi Fukuyama. Scanning tunneling microscopy and spectroscopy of the electronic local density of states of graphite surfaces near monoatomic step edges. *Phys. Rev. B*, 73:085421, 2006.
- [9] D. Porezag, Th. Frauenheim, Th. Köhler, G. Seifert, and R. Kaschner. Construction of tight-binding-like potentials on the basis of density-functional theory: Application to carbon. *Phys. Rev. B*, 51(19):12947–12957, May 1995.

- [10] Ge. G. Samsonidze, R. Saito, N. Kobayashi, A. Grüneis, J. Jiang, A. Jorio, S. G. Chou, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. *Appl. Phys. Lett.*, 85:5703, 2004.
- [11] O. Dubay and G. Kresse. Accurate density functional calculations for the phonon dispersion relations of graphite layer and carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 67(3):035401, Jan 2003.
- [12] J. Jiang, R. Saito, Ge. G. Samsonidze, S. G. Chou, A. Jorio, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. *Phys. Rev. B*, 72:235408, 2005.
- [13] Hidekatsu Suzuura and Tsuneya Ando. Phonons and electron-phonon scattering in carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 65(23):235412, May 2002.
- [14] K. Sasaki, S. Murakami, R. Saito, and Y. Kawazoe. Controlling edge states of zigzag carbon nanotubes by the aharonov-bohm flux. *Phys. Rev. B*, 71:195401, 2005.
- [15] G. M. Eliashberg. *Sov. Phys. JETP*, 11:696, 1960.
- [16] M. Igami, M. Fujita, and S. Mizuno. *Appl. Surf. Sci.*, 130-132:870, 1998.

# 発表実績

## 論文発表

### • 共著

1. K.Sasaki, M. Suzuki, R. Saito: ‘ Aharonov-Bohm effect for the edge states of zigzag carbon nanotubes ’, Phys. Rev. B, **77**, 045138 (2008) .

## 学会発表

### • 第一著者

1. 鈴木雅裕, 佐々木健一, 齋藤理一郎: ‘ Aharonov-Bohm 効果によるエッジ状態 広がった状態間の転移 ’, 日本物理学会第 62 回年次大会, 北海道大学, (2007.9.21-24) .

### • 共著

1. K. Sasaki, M. Suzuki, R. Saito, S. Onari, Y. Tanaka: ‘ Theory of superconductivity of carbon nanotubes and graphene ’, The 4th Korea-Japan Symposium on Carbon Nanotube , Kansai Seminar House, Kyoto, Japan, (2007.10.28-31) .
2. 佐々木健一, 鈴木雅裕, 齋藤理一郎, 大成誠一郎, 田仲由喜夫: ‘ グラフェン超伝導のフェルミエネルギー依存性 ’, 日本物理学会第 62 回年次大会, 北海道大学, (2007.9.21-24) .
3. 佐々木健一, 鈴木雅裕, 齋藤理一郎, 大成誠一郎, 田仲由喜夫: ‘ カーボンナノチューブにおけるエッジ超伝導理論 ’, 日本物理学会 2007 年春季大会, 鹿児島大学, (2007.3.18-21) .
4. 齋藤理一郎, 佐々木健一, 鈴木雅裕: ‘ ナノカーボンにおけるエッジ状態と超伝導 ’, ナノカーボン研究会, 上林温泉塵表閣, (2007.2.26) .
5. 佐々木健一, 鈴木雅裕, 齋藤理一郎: ‘ カーボンナノチューブにおけるエッジ状態の超伝導 ’, 日本物理学会 2006 年秋季大会, 千葉大学, (2006.9.23-26) .
6. 佐々木健一, 鈴木雅裕, 齋藤理一郎: ‘ カーボンナノチューブにおけるエッジ状態のバンド幅制御と超伝導 ’, 第 31 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム, 三重県総合文化センター, (2006.7.12-14) .