

2000 年度 卒業論文

カーボンナノチューブのラマンスペクトル
－D バンドの起源－

電気通信大学 電子工学科 電子デバイス工学講座

9510148 北條 太郎

指導教官 齋藤 理一郎 助教授

提出日 平成 13 年 2 月 8 日

謝辞

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

また、本研究の基礎となる研究を行い、数々の有益なプログラムを開発して下さっていた 竹谷 隆夫さんに感謝致します。

また、本研究に数々の有益な御助言を頂いた木村忠正教授、湯郷成美助教授、一色秀夫助手に深謝を申しあげます。

最後に木村・齋藤・湯郷研究室の大学院生、卒研生の方々、事務業務を担当して頂いた山本純子さんに感謝致します。

平成 13 年 2 月 8 日

北條 大朗

目次

1	序論	1
1.1	背景	1
1.2	カーボンナノチューブの歴史	2
1.3	カーボンナノチューブの分子構造	2
1.3.1	カーボンナノチューブの種類	2
1.3.2	カイラルベクトル、カイラル角 (螺旋度)	4
1.3.3	並進ベクトル	5
1.3.4	対称ベクトル R	6
1.4	カーボンナノチューブの電子物性	6
1.5	カーボンナノチューブのフォノン分散関係	7
1.6	ラマン分光の基礎	7
1.6.1	ラマン効果の発見	7
1.6.2	レイリー散乱とラマン散乱	7
1.6.3	ラマン散乱の原理	10
1.6.4	炭素材料のラマンスペクトル	11
1.7	単層カーボンナノチューブ (SWCN) のラマン強度の実験	12
1.8	目的	14
2	方法	15
2.1	プログラム開発の為に計算方法	15
2.1.1	フォノン分散関係を求める運動方程式	15
2.1.2	チューブのフォノン分散関係	16
2.1.3	カーボンナノチューブのラマン強度	18
2.2	プログラムについて	21
2.2.1	既存のプログラムの説明	21

2.2.2	プログラムの問題点と改良点	23
2.2.3	ユニットセル単位で計算することによる問題点、改良点	24
3	結果・考察	26
3.1	カーボンナノチューブのラマンスペクトル	26
3.1.1	ユニットセル内に格子欠陥 1 個が存在するチューブ	26
3.1.2	ユニットセル内に格子欠陥が複数存在するチューブ	41
3.2	D バンドでのチューブの振動	50
4	結論、及び今後への提言	55
A	プログラムソース	58
A.1	欠陥が存在するチューブの最近接情報データを得るプログラム	58
A.2	欠陥が存在するチューブのフォノン分散関係を求めるプログラム	62
A.3	ユニットセルを任意倍するプログラム	82

第 1 章

序論

この章では、本研究に至るまでの背景からカーボンナノチューブについての基本的な知識、ラマン効果の基礎、本研究の目的を述べる。

カーボンナノチューブの基礎知識について詳しい解説は、カーボンナノチューブの基礎 (齋藤 弥八、坂東 俊治 共著 コロナ社) [1] を参照願いたい。

欧文での専門書としては、Physical Properties of Carbon Nanotubes (R.Saito、Gene Dresselhaus、 and M.S.Dresselhaus 共著 Imperial College Pres)[2] が出版されている。

ラマン効果についての詳しい解説は、ラマン分光学入門 (北川 禎三、 Anthony T.Tu 共著 科学同人)[3] や、ラマン分光法 (浜口 宏夫、平川 暁子 共編 学会出版センター)[4] 等の参考書が出版されている。

1.1 背景

本研究の対象としているカーボンナノチューブとは、グラファイトの一層 (グラフィン) を丸めて作られた円筒形の物質である。全て炭素原子でできた円筒形の 1 次元物質は、直径 0.5nm から 10nm 程度、長さ $1\mu\text{m}$ 程度の極めて微小な結晶で螺旋構造という特殊な構造を持つ。その巻き方によってさまざまな螺旋度や半径を持つチューブができる。

1997 年、A. M. Rao[6] らによってレーザーアブレーションの方法を用い、rope と呼ばれる螺旋度 (10,10) の単層カーボンナノチューブ (SWNT) からなる結晶が生成され、ラマン強度の実験の論文 [6] が報告がされた。また、H. Kataura[10] らによる螺旋度を持つ SWNT のラマン強度の実験も報告された。その後 R. Saitou、T. Takeya[7] らにより種々のカーボンナノチューブについて理論的解析がなされた。しかし、実験

値に現れる D バンドと呼ばれる 1350cm^{-1} 付近のラマンスペクトルが理論値では現れていない。D バンドの帰属については現在でも統一的な解釈は得られていないのだが、チューブの格子欠陥が原因であろうと推論されている。そこで、実際に格子欠陥のあるチューブのラマンスペクトルを計算してみて 1350cm^{-1} 付近にラマンスペクトルが現れるのかを確認する必要がある。

1.2 カーボンナノチューブの歴史

1985 年にダイヤモンド、グラファイトに次ぐ炭素の第 3 の同素体としてサッカーボール形分子 C_{60} が発見される。その後、 C_{60} を代表とする偶数個の炭素原子からなる閉殻構造を有する中空籠形の分子、フラーレンの研究は進められた。1991 年に NEC 基礎研究所の飯島らのグループはカーボンナノチューブの存在をアーク放電の陰極堆積物の中に見いだした。当時、アーク放電によって得られた煤の中には C_{60} 等が入っていたので、煤こそ価値のあるものであった。ほとんどのフラーレン研究者は C_{60} の生成に熱中していたため陰極堆積物には関心がなかった。しかし、飯島は煤の回収後に残されていた堆積物に注目し、これを電子顕微鏡で調べることにより多層ナノチューブを発見し、その重要性を指摘したのである。この 1 枚の TEM(透過電子顕微鏡) 写真発表から新しい炭素の研究は、次第にフラーレンからナノチューブに向けられることになる。1993 年、Ni や Co 触媒を用いた単層ナノチューブを NEC と IBM のグループが同時報告。1996 年、ライス大グループがレーザー蒸発法で単層ナノチューブを高集率化、1999 年には CVD(化学蒸着法) による合成、とナノチューブの生成法は確実に展開している。

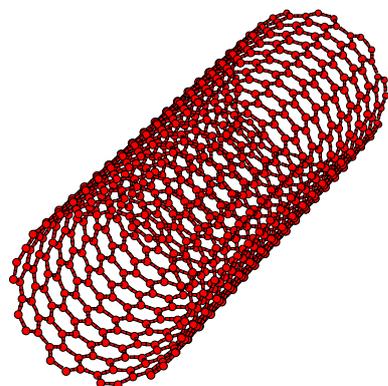
1.3 カーボンナノチューブの分子構造

1.3.1 カーボンナノチューブの種類

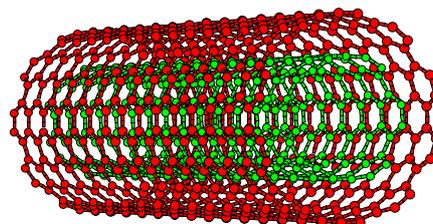
カーボンナノチューブは、フラーレンの拡大解釈されたものと考えられ、形状はグラファイト平面を丸めて円筒形にしたものである。その巻き方によってさまざまな半径、螺旋度を持つナノチューブができる。カーボンナノチューブの種類として図 1.1 の

- (a) 単層カーボンナノチューブ (SWNT)(六員環のみが存在)、
- (b) 多層カーボンナノチューブ (MWNT)(六員環のみが存在、図は 2 重のチューブ)、
- (c) フラーレン内包チューブ (図は C_{60} を 5 個内包したチューブ)、

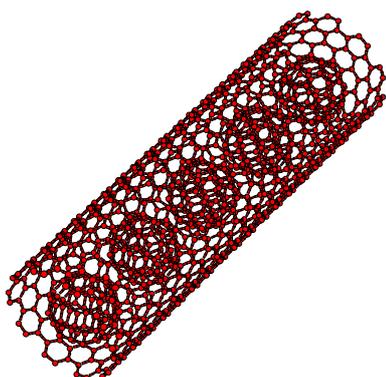
(d) 直径の異なる円筒形チューブをつないだもの (六員環だけでなく五、七員環が存在) があげられる。また、実験で生成されるナノチューブの多くは、(e) の様に、端にキャップ (六、五員環が存在) をもっている。



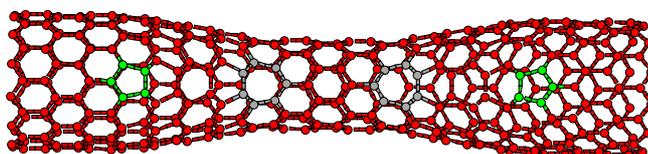
(a) 単層ナノチューブ



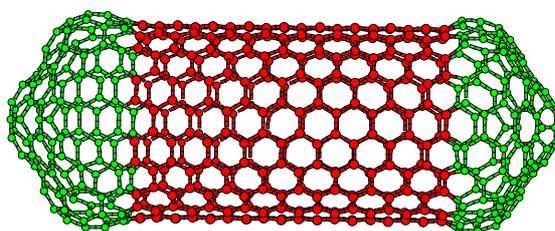
(b) 多層ナノチューブ



(c) フラーレン内包チューブ



(d) 異なる径のチューブを組み合わせたナノチューブ



(e) キャップをもつナノチューブ

図 1.1. カーボンナノチューブの種類

1.3.2 カイラルベクトル、カイラル角 (螺旋度)

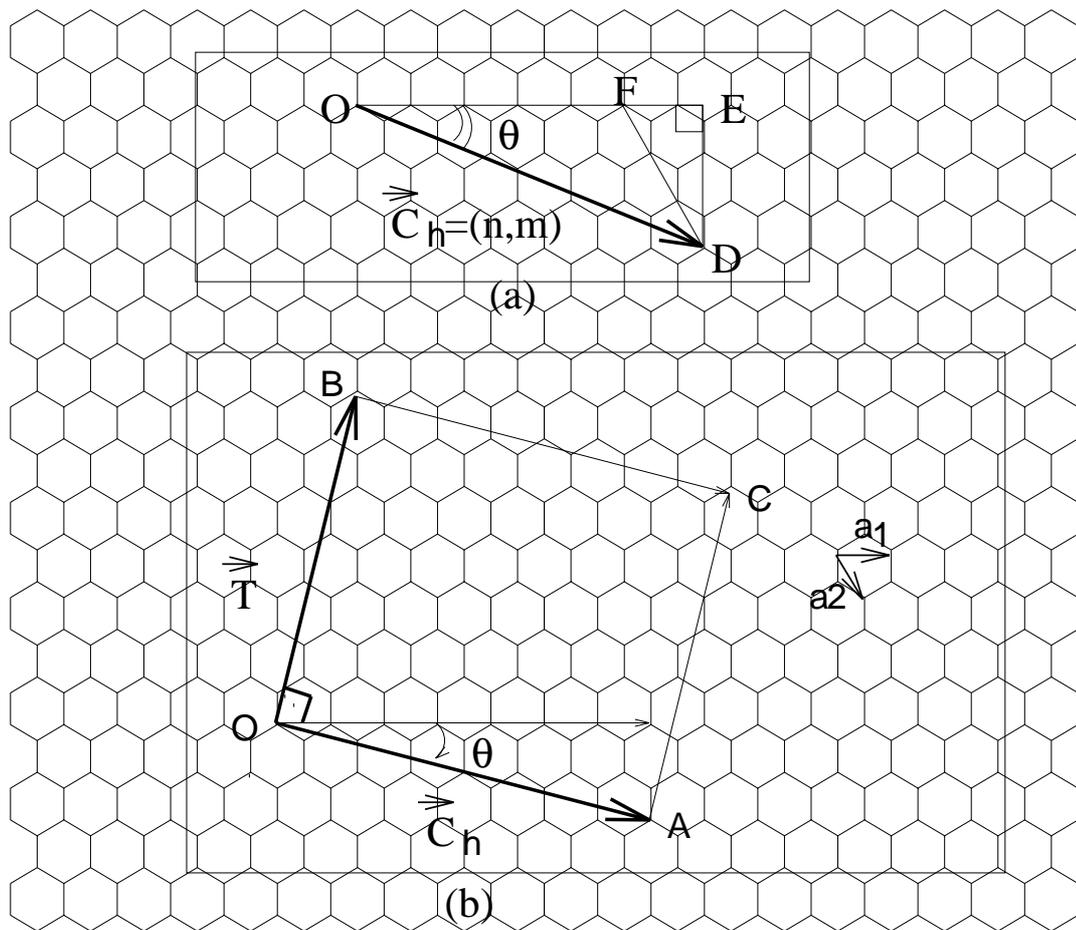


図 1.2. カーボンナノチューブの展開図 (竹谷氏 修士論文 (1997)[8] より引用)

図 1.2に、カーボンナノチューブの展開図を示す。まず、チューブの構造を理解する上で必要なものとして、カイラルベクトルがあげられる。図 1.2に示す通りカイラルベクトルとは円筒面の展開図においてチューブの赤道 (即ち円周) に相当するものである。OB と AC をつなげることによって円筒型チューブができる。またグラフィットの基本格子ベクトル a_1, a_2 を用いて

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

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

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

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

次に、 \mathbf{a}_1 と $|\mathbf{C}_h|$ のなす角をカイラル角 θ とよぶ。六角形の対称性より、 $\frac{\pi}{3}$ 以上、 $\frac{2\pi}{3}$ 以下の範囲で定義でき、図 1.2(b) を見て、 $\tan(\theta) = ED/OE$ より次式で表される。

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

ここで、図 1.2(b) でのチューブの展開図上で OB と AC をくっつけることによって円筒型のチューブができる。この円筒型の中でも、カイラルベクトル $\mathbf{C}_h = (n, 0)$ のものを zigzag 型、 $\mathbf{C}_h = (n, n)$ のものを arm-chair 型とよぶ。またこの時のカイラル角 θ はそれぞれ ± 30 度、 0 度である。

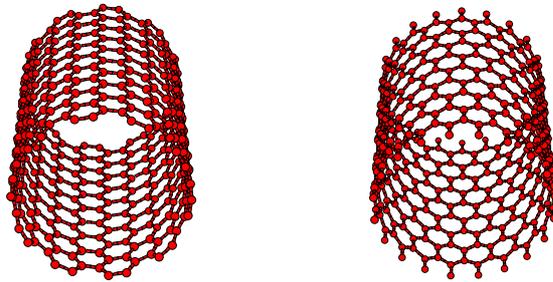


図 1.3.arm-chair 型 (左) と zigzag 型 (右)

1.3.3 並進ベクトル

図 1.2(b) で O から \mathbf{C}_h に垂直な方向に伸ばしていき O と最初に等価な格子点を B とおく。OB を並進ベクトル \mathbf{T} とよぶ。 \mathbf{T} は \mathbf{a}_1 、 \mathbf{a}_2 を用いて次式で表される。

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

ここで、 t_1, t_2 は \mathbf{C}_h と \mathbf{T} は垂直なことをもちいて内積の関係 $\mathbf{C}_h \cdot \mathbf{T} = 0$ から、以下のよう表される。

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

で表される。

チューブのユニットセルは図 1.2(b) で \mathbf{C}_h と \mathbf{T} からなる長方形 OABC である。このユニットセル内の六員環の数 N は面積 $|\mathbf{C}_h \times \mathbf{T}|$ を六員環 1 個の面積 ($|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|$) で割ると、求められ次式のようにになる。

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

これよりチューブのユニットセル内の炭素原子の数は $2N$ となる。

1.3.4 対称ベクトル \mathbf{R}

図 1.2(b) の格子点 O から出発してユニットセル内の N 個の格子点 (原子) をとるベクトルを対象ベクトル \mathbf{R} とよぶ。 \mathbf{R} は次式で表される。

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

ここで、 p, q は t_1, t_2 を用いて次式で定義できる。

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

1.4 カーボンナノチューブの電子物性

図 1.4は、ナノチューブの螺旋度と電気的性質、及びユニットセル内の原子数の関係を表すものである。 (n, m) は、ナノチューブの螺旋度 (カイラルベクトル)、その下の数がユニットセル内の原子数を示している。また、各螺旋度において白丸は金属的性質、黒丸は半導体的性質を示している。

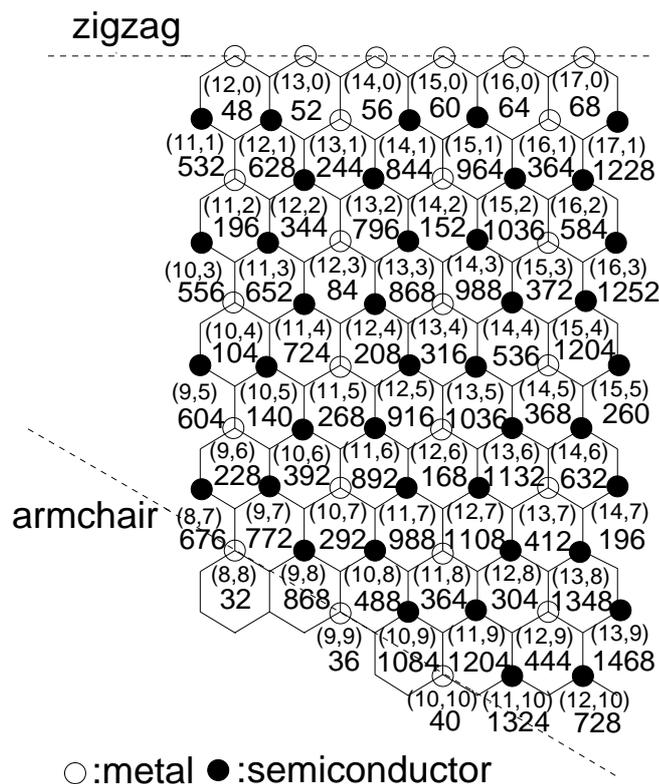


図 1.4. チューブの電子物性 (竹谷氏 修士論文 (1997)[8] より引用)

図 1.4の様にナノチューブは螺旋度により電子状態が変化する。又、図の右方に進むにつれ径は大きくなっている。

1.5 カーボンナノチューブのフォノン分散関係

まず、カーボンナノチューブのラマン強度を求めるためにはフォノン分散関係を求めなければならない。ナノチューブのフォノン分散関係を求める方法として、R. Saitou, T. Takeya[7] [8] らが用いたチューブの座標を直接使い 3 次元の力のテンソルを定義することによって、フォノン分散関係を求める方法を使用する。

1.6 ラマン分光の基礎

1.6.1 ラマン効果の発見

ラマン効果は 1928 年にカルカッタのインド科学振興協会の研究所において, Chandrasekhara Venkata Raman と共同研究者の K.S.Krishnan によって発見された。1923 年には、C.V.Raman の研究グループは、日光を光源とした水の光散乱を調べていて散乱光の中に入射光の波長と異なる散乱光が存在することを確認していた。しかし、その原因が本当に試料分子に起因する 2 次散乱であること、種々の化合物や相でみられる普遍的な現象であること、入射光と 2 次散乱光の振動数の差が赤外線の吸収で観測されている分子振動数に対応すること、を明らかにするために約 5 年間で費やした。初期の実験では、太陽光を望遠鏡で集光し、フィルターを通して試料に入射、2 次散乱光を直接あるいは別のフィルターを通して視認するというきわめて簡単な方法がとられていたが、研究の進展とともに、水銀灯を光源とし、散乱光のスペクトルを分光写真機で観測するようになった。1928 年、'A New Type of Secondary Radiation'[9] と題するラマン散乱に関する最初の報文を雑誌 *Nature* にて発表した。この大発見で Raman は 1930 年度ノーベル物理学賞を受賞したのである。

1.6.2 レイリー散乱とラマン散乱

単一の振動数 ν_i を持つレーザー光を物質に照射し、入射方向と異なる方向に散乱されてくる微弱な光を分光器を通して観測すると図 1.5 のようなスペクトルが得られる。ここにみられる散乱光のスペクトル線の振動数を整理すると ν_i 、 $\nu_i \pm \nu_1$ 、 $\nu_i \pm \nu_2$ のような関係が成立することが分かる。入射光と同じ振動数を与える光散乱をレイリー散乱 (Rayleigh scattering)、 $\nu_i \pm \nu_R$ ($\nu_R > 0$) を与える光散乱をラマン散乱 (Raman scattering) と呼ぶ。ラマン散乱のうち $\nu_i - \nu_r$ の振動数をもつ成分をストークス (Stokes) 散乱、 $\nu_i + \nu_R$ の成分をアンチストークス (anti-Stokes) 散乱と呼んで区別する。入射

光とラマン散乱光の振動差 $\pm\nu_R$ をラマンシフト (Raman shift) という。ラマンシフトは物質に固有であり、物質の種々の運動状態に対応するエネルギー準位に関係づけられる量である。

光の量子論では振動数 ν を持つ光は Einstein の関係式

$$E = h\nu \quad (1.9)$$

で与えられるエネルギー E を持つ光子 (photon) の集合とみなされる。ここで h は Planck の定数である。このような見方をすると、入射光子と物質との衝突過程と考えることができる。射光子と物質との弾性衝突による散乱がレイリー散乱、非弾性衝突による散乱がラマン散乱である。ストークス散乱では、入射光子のエネルギー $h\nu_i$ と散乱光子のエネルギー $h(\nu_i - \nu_R)$ の差、すなわち $h\nu_R$ だけのエネルギーが衝突の際に物質に与えられる。アンチストークス散乱では逆に、 $h\nu_R$ のエネルギーが物質から奪われる。

ラマン散乱の過程で授受されるエネルギーは、物質を散乱の起る前の状態 (始状態) から後の状態 (終状態) へ遷移させるのに必要なエネルギー (遷移エネルギー) に等しい。図 1.6 の物質の 2 準位モデルを使って考えよう。ここでは、物質はエネルギー E_a および E_b ($E_a < E_b$) をもつ 2 つのエネルギー準位としてモデル化されている。ストークス散乱では、最初、準位 E_a にあった物質が、 $h\nu_i$ の入射光子が $h(\nu_i - \nu_R)$ の光子に変換されるのに伴って、準位 E_b へ遷移する。散乱の前後でのエネルギー保存から、

$$h\nu_R = E_b - E_a \quad (1.10)$$

の関係が成立しなければならない。これがラマンシフトを物質のエネルギー準位と関係づける基本式である。アンチストークス散乱では物質は始め E_b の準位にあり、入射光子との衝突により E_a の準位へ遷移する。ラマンシフトは式で E_a と E_b を入れ替えた式で与えられ、したがって負の値をとることがわかる。

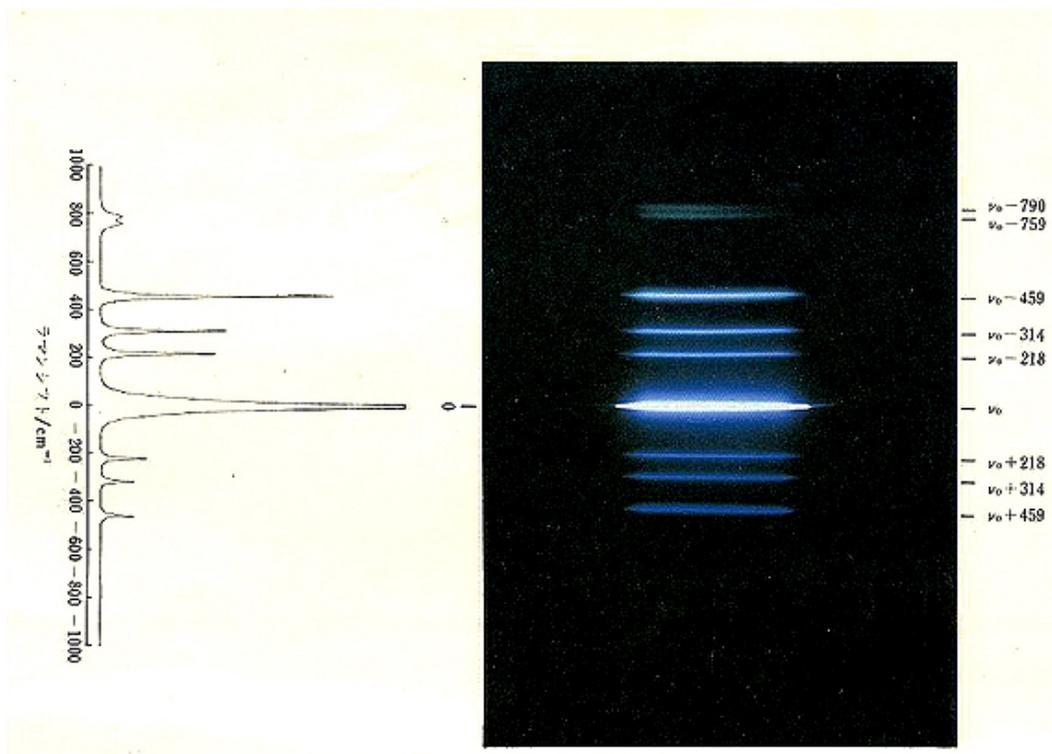


図 1.5. Ar⁺ レザー 488.0nm 発振線で励起した液体四塩化炭素のラマンスペクトル写真 (右側) と対応するスペクトル。(ラマン分光法 [4] より引用。)

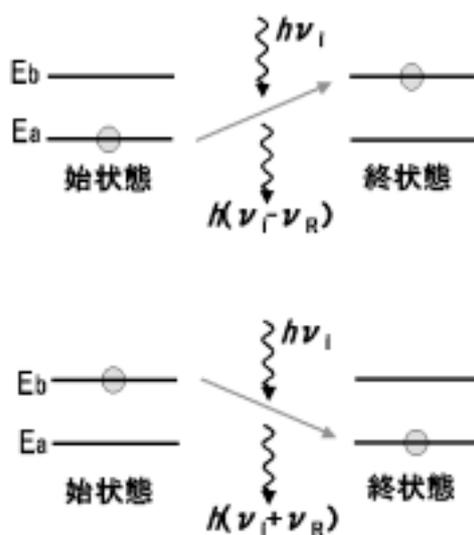


図 1.6. 物質の 2 準位モデルとラマン散乱。(上) ストークスラマン散乱。(下) アンチストークスラマン散乱。

1.6.3 ラマン散乱の原理

次にラマン強度を求める式について説明する。図 1.7 のように、分子に光を当てるとする。

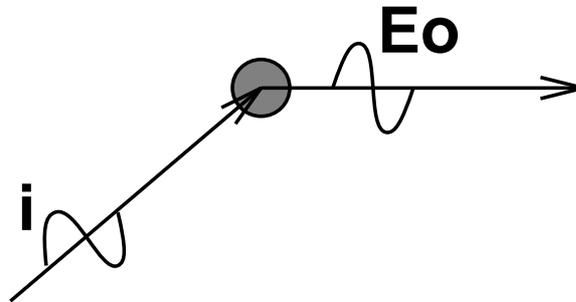


図 1.7. ラマン散乱模式図 (竹谷氏 修士論文 (1997)[8] より引用)

光は電磁波であるから、入射光の電場を \mathbf{E}_i 、その単位ベクトル \mathbf{e}_i を振動数を ω_i と置くと、電場は式 (1.11) のように書ける。

$$\mathbf{E}_i = E_{i0} \mathbf{e}_i \cos 2\pi \omega_i t \quad (1.11)$$

分子に電場がかかると分子の電荷分布に僅かな変化が起き、双極子モーメント \mathbf{P} が誘起される。この現象を分極と呼ぶ。電場が十分に弱いときには、誘起双極子モーメント \mathbf{P} は電場に比例するので、 \mathbf{P} は式 (1.12) のように書け、 α を分極率テンソルと呼ぶ。

$$\mathbf{P} = \alpha \mathbf{E}_i \quad (1.12)$$

分子は通常、振動しており、その振動数を ω_r とすると、 α も振動数 ω_r で周期的に変化する成分を持ち、式 (1.13) のように書ける。

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 \cos 2\pi \omega_r t \quad (1.13)$$

式 (1.11) と式 (1.13) を、式 (1.12) に代入すれば入射電磁波によって誘起される双極子モーメント \mathbf{P} が求まり、式 (1.14) のようになる。

$$\begin{aligned} \mathbf{P} = & E_{i0} \alpha_0 \mathbf{e}_i \cos 2\pi \omega_i t \\ & + \frac{1}{2} E_{i0} \alpha_1 \mathbf{e}_i \cos 2\pi (\omega_i - \omega_r) t \\ & + \frac{1}{2} E_{i0} \alpha_1 \mathbf{e}_i \cos 2\pi (\omega_i + \omega_r) t \end{aligned} \quad (1.14)$$

式 (1.14) を見ると、振動数 ω_i で周期的に変化する成分の他に、振動数 $\omega_i - \omega_r$ や $\omega_i + \omega_r$ で周期的に変化する成分があることが分かる。周期的に変化する成分を持つ双極子モーメントはその振動数と同じ振動数の電磁波を放射する。したがって、入射電磁波によって誘起される双極子モーメント P によって、振動数 ω_i 、 $\omega_i - \omega_r$ 、 $\omega_i + \omega_r$ を持つ電磁波が放射される。すなわち、式 (1.14) 第 1 項がレイリー散乱、第 2 項がラマン散乱 (ストークス)、第 3 項がラマン散乱 (アンチストークス) に相当する。

1.6.4 炭素材料のラマンスペクトル

参考文献に挙げているラマン分光法より炭素材料のラマンスペクトルについて書かれている部分について簡単に紹介する。尚、この本が出版された 1988 年には、まだカーボンナノチューブは発見されていない。以下、引用文である。

「炭素材料の評価にはラマン分光法がきわめて有効であり、他の手法では得られない内部構造に関する情報が得られる。図 に示すように、結晶性の高いグラファイトでは 1585cm^{-1} 付近に 1 本のラマンバンドが観測される。結晶性が低下するにつれて 1355cm^{-1} 付近に新たなラマンバンドが現れ、試料中の未組織炭素量の増加とともに相対強度増大することが知られている。 1355cm^{-1} のバンドの帰属については現在でも統一的な解釈は得られていないが、相対強度やバンド幅は炭素繊維をはじめとする炭素材料の微細構造の評価に用いられている。」

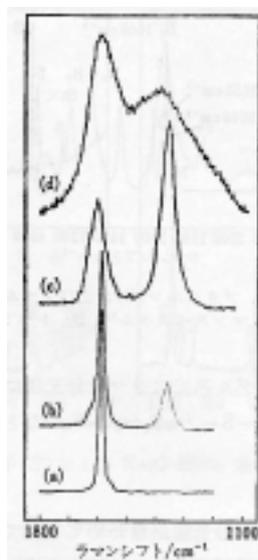


図 1.8. カーボン材料のラマンスペクトル。(a)HOPG(highly oriented pyrolytic graphite, 高結晶性熱分解グラファイト)、(b)熱分解カーボン、(c) グラッシーカーボン、(d) アモルファスカーボン。(ラマン分光法 [4] より引用。)

1.7 単層カーボンナノチューブ (SWCN) のラマン強度の実験

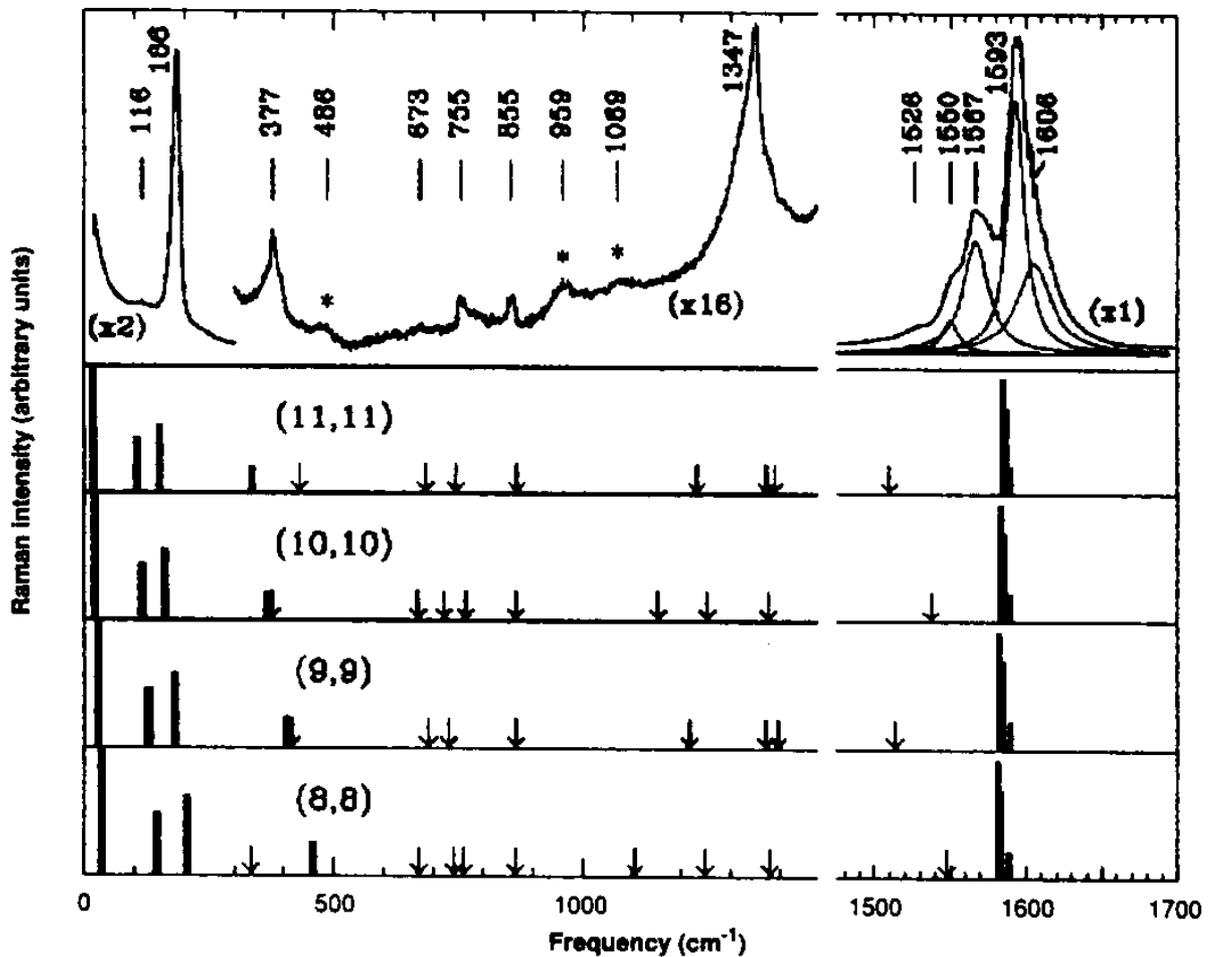


図 1.9. A. M. Rao[6] らのラマン強度の実験値 (一番上) と理論的解析

A. M. Rao[6] らによって螺旋度 (10,10) の単層カーボンナノチューブ (SWCN) のラマン強度の実験の論文 [6] が 1997 年、報告された (図 1.9)。しかしながら、この論文の中では、arm-chair 型といわれる螺旋度のないナノチューブの解析しかしていない。ラマン強度の実験において試料であるロープ状単層カーボンナノチューブ (SWCN) は、金属の触媒入りカーボンロッドを用いて、レーザー蒸発法で得ることができる。

A. Thess[11] らのグループは、NiCo 螺旋触媒入りカーボンロッドを使い、電気炉内ダブルレーザー蒸発法で、螺旋度 (10,10) の SWCN を非常に高い収率で得ることに成功した。一方では、H. Kataura [10] らによって螺旋度を持つ SWCN も得られている。彼らは NiCo の触媒入りカーボンロッドを使い、シングルレーザー蒸発法を用いて、Thess[11] らのグループには、収率では及ばないものの、同じ直径であるが螺旋度に

は変化があるものが得られている。しかしながら、生成される SWCN の螺旋度や半径は非常に狭い分布にあるので成長温度などの成長条件に敏感である。例えば、カーボンロッドの重さに対して、触媒である Ni/Co を 1.2 % とし、カーボンロッドを 500 Torr の Ar ガスフロー中で温度 1190 ° C に保ち生成したローブは直径が 1.0-1.4 nm であるのに対して、触媒を Ph/Pd を 2.4 % とし 500 Torr の Ar ガスフロー中で温度 1100 ° C の場合、生成したローブは直径が 0.8-1.0 nm である。

図 1.9 に A. M. Rao [6] による励起光源が 514.5 nm である Ar⁺ レーザーを用いて、螺旋度 (10,10) の単相カーボンナノチューブのラマン強度の実験と、理論解析結果 [6] を示す。一番上がラマン強度実験であり、その下からそれぞれ順に螺旋度 (11,11)、(10,10)、(9,9)、(8,8) の同じ螺旋度を持つ半径の違うナノチューブの理論値を示している。

群論の予想より螺旋度があるもの、ないもののラマン活性モードはそれぞれ 16、15 個あることがわかっている。図 1.9 の実験値 [6] より、15 個のラマンスペクトルがあることがわかる。実験値において、1526 から 1606 cm⁻¹ 付近のピークは、G バンド (graphite band) と呼ばれ、グラファイトシートの振動モードに対応するものである。高周波数領域にラマン活性周波数は図 1.9 を見てわかるように、半径依存性が見られない。

図 1.9 実験値で見られる、1347 cm⁻¹ の強度であるが、図 1.9 の理論値 [6] と比べてわかるように理論値には表れていない。これは D バンド (disorder band) と呼ばれ、ナノチューブの、格子欠陥に起因すると言われている。今回は特に、この D バンドに注目して理論計算を行っている。

一方、186 cm⁻¹ の付近のモードは単相カーボンナノチューブ (SWCN) 固有のモードである A_{1g} (ブリージングモード) である。また、この A_{1g} は、カーボンロッド中の NiCo の濃度変える等、作成条件を変えると系統的にスペクトルが変化することが H. Kataura らによって報告 [10] されている。例えば、励起光源が 488 nm である Ar⁺ を用いた場合、162、182 cm⁻¹ にラマンスペクトルが得られるが、励起光源が 514.5 nm にすると 162 cm⁻¹ のスペクトルは消え、182 cm⁻¹ のピークは、185 cm⁻¹ へシフト化する。さらに、他の発振器を使って A_{1g} モードのラマン強度を測定すると、わずかな波長の変化に対して、スペクトルは大幅な変化することが観測されると、報告している。これらの共鳴効果は SWCN の電子の状態密度のシャープな振動構造を反映して生じていると思われる。

図 1.9 の理論値 [6] で表れている、最も低い周波数にある E_{2g} モードであるが、 0cm^{-1} 付近のレイリー散乱のために実験値には表れていない。

1.8 目的

実験値に現れる D バンドと呼ばれる 1350cm^{-1} 付近のラマンスペクトルについて、どのようなカーボンナノチューブで現れるのかを考える。実際には、竹谷氏 [8] が開発したカーボンナノチューブのラマンスペクトルを計算するプログラムを改良して格子欠陥のあるナノチューブのラマン強度を求められるようにし、本当に D バンドが格子欠陥に因るバンドであるかどうかを調べる。

第 2 章

方法

この章では、最初に竹谷氏 [8] がプログラムを開発する際に使用した計算方法を述べる。詳しくは、1997 年度 竹谷 隆夫 修士論文 [8] もしくは、Physical Properties of Carbon Nanotubes[2] を参照して頂きたい。次に、今回の実験のためにプログラムをどのように改良、開発したのか、またそのプログラムの使用方法を述べる。

2.1 プログラム開発の為の計算方法

2.1.1 フォノン分散関係を求める運動方程式

まず、フォノン分散関係を求めるために、ユニットセル内の N 個の炭素原子の運動方程式

$$M_i \ddot{\mathbf{u}}_i = \sum_j K^{(ij)} (\mathbf{u}_j - \mathbf{u}_i), \quad (i = 1, \dots, N), \quad (2.1)$$

を解く。ここで、 M_i は原子の質量、 $\mathbf{u}_j = (x_j, y_j, z_j)$ 、 $\mathbf{u}_i = (x_i, y_i, z_i)$ は i, j 番目のそれぞれの原子の位置座標、 $K^{(ij)}$ は i 番目の j 番目原子に対する 3×3 の力のテンソルである。また、式 (2.1) は i 番目の原子に対して第 1 近接から、第 n 近接までの j 番目の原子の和をとり、 n の数が多ければ多いほど、より現実的な分散関係を得ることができる。今回のプログラムでは第 4 近接まで計算している。

周期的構造において力学的マトリックスの要素は、力のテンソル $K^{(ij)}$ と、位相因子 $e^{i\mathbf{k} \cdot \Delta \mathbf{R}_{ij}}$ になっている。この力学的マトリックスを用いて、カーボンナノチューブのフォノン分散関係を求める。

2.1.2 チューブのフォノン分散関係

3 次元の力のテンソル

カーボンナノチューブのフォノン分散関係を求めるために、直接表 2-1 の力の定数パラメーターを使い、ナノチューブの座標より 3 次元の力のテンソルを求めを使い、フォノン分散関係を求める。

Radial		Tangential			
$\phi_r^{(1)} =$	36.50	$\phi_{ii}^{(1)} =$	24.50	$\phi_{to}^{(1)} =$	9.82
$\phi_r^{(2)} =$	8.80	$\phi_{ii}^{(2)} =$	-3.23	$\phi_{to}^{(2)} =$	-0.40
$\phi_r^{(3)} =$	3.00	$\phi_{ii}^{(3)} =$	-5.25	$\phi_{to}^{(3)} =$	0.15
$\phi_r^{(4)} =$	-1.92	$\phi_{ii}^{(4)} =$	2.29	$\phi_{to}^{(4)} =$	-0.58

表 2-1. 力の定数パラメーター

表 2-1 の単位は、 10^4dyn/cm であり、第 1 近接から第 4 近接までの力の定数のパラメータを示している。

ナノチューブの単位胞内に $2N$ 個の炭素原子がある時、フォノン分散関係を解くためには、 $6N \times 6N$ の力学的マトリックスを解けば良い。ここでナノチューブには、 A 、 B の 2 種類の同等な炭素原子が存在する。よって幾何学的に同等な 2 種類の炭素原子を、今、 A_i 、 $B_j (i, j = 1 \cdots N)$ とすると、この 2 種類の原子は各、章 1.3.4 の対称ベクトル \mathbf{R} を用いて $A1$ 、 $B1$ 原子を $p-1$ 回作用させることによって求めることができる。

$$A1 \xrightarrow{\mathbf{R}^{p-1}} Ap, \quad \text{and} \quad B1 \xrightarrow{\mathbf{R}^{p-1}} Bp, \quad (p = 1, \cdots, N). \quad (2.2)$$

得られた力のテンソルに、位相因子である $\exp ik\Delta z_{ij}$ を掛けることにより、力学的マトリックスを求めることができる。ここで Δz_{ij} は、 $\Delta \mathbf{R}_{ij}$ のチューブの波数方向 k が、ナノチューブの軸方向であることより、 z (ナノチューブの軸方向) 成分のみで良い。

1D ナノチューブの円筒面効果のための力の定数のパラメーターの補正

3 次元カーボンナノチューブの分散関係は、前節で用いた方法によって求めることができる。しかし、表 2-1 の力の定数のパラメーターは、平面グラフィートのパラメーターであり、ナノチューブの円筒面効果においては良く定義されたパラメーターではない。

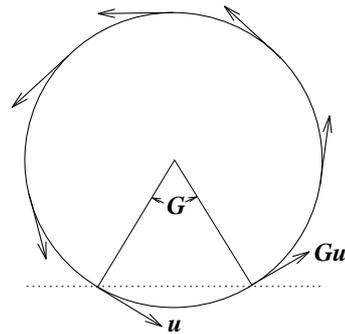


図 2.1. ナノチューブの円筒面効果 (竹谷氏 修士論文 (1997)[8] より引用)

例えば、図.2.1においてナノチューブの回転モードの点における各原子の振動方向 (例えば u 、 Gu 方向) は、ナノチューブの軸方向に垂直でかつ、表面に平行であることが必要である。そして、この回転モードの周波数 ω_{rot} は点において、 $\omega_{rot} = 0$ であることが、物理的に必要とされる。しかしながら、表 2-1 の力の定数のパラメータを用いて章 2.1.2 で用いた方法を使った場合、例えば螺旋度 (10,10) のナノチューブでは、点における回転モードの周波数 $\omega_{rot}^{(10,10)}$ は、 $\omega_{rot}^{(10,10)} = 4\text{cm}^{-1}$ となってしまふ。しかし、その他の 3 つの音響モードは点においては、 $\omega = 0\text{cm}^{-1}$ となる。今、図 2.1 において点線は、最近接原子間のボンドを表している。ここで、この 2 原子の各回転方向である u 、 Gu は、ボンド方向 (図. 点線) とナノチューブの軸方向で作られる平面内にはないことがわかる。

力の定数のパラメータ上にナノチューブの円筒面効果をはたらくことを調べ、これがナノチューブのフォノン分散における周波数のオーダーが 10^3cm^{-1} であるために無視できない効果であることが分かる。

そこで、次に示す 2 原子間の結合長に依存するよう力の定数を補正することによって、この問題を解決した。

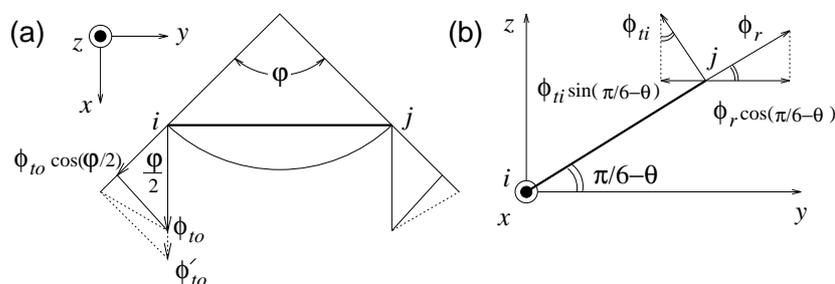


図 2.2. 力の定数パラメータの補正 (a) チューブ円筒面、(b) グラファイト平面 (竹谷氏 修士論文 (1997)[8] より引用)

まず、 ϕ_{to} (tangential out-of-plane) の成分について考える。図 2.2 (a) において i 番目の原子における ϕ_{to} の方向は、ナノチューブの表面 (曲線) に垂直かつ、軸方向に垂直でなければいけない。しかしながら一方では、 i 番目と j 番目の原子を考えた時、 j 番目の原子は i 番目の原子をナノチューブの軸の回りに φ だけ回転した原子であり、その時の ϕ_{to} (tangential out-of-plane) の方向は、2 原子間の結合方向 (太い直線) と垂直となっており、ナノチューブの表面に垂直とはなっていない。この 2 つの方向の違いは、2 原子間の結合長に依存する角度、 $\varphi/2$ だけ違う。従って、 i, j 2 原子間の結合に垂直な ϕ_{to} (tangential out-of-plane) の成分の中で、ナノチューブの表面に垂直な動径方向の成分は、 $\phi_{to} \cos(\varphi/2)$ でになってしまう。よって、2D グラファイトを丸めてナノチューブした時の ϕ_{to} の成分の大きさが変化しないために、以下の様な補正をする。

$$\phi'_{to} = \phi_{to} + \phi_{to} \left(1 - \cos \left(\frac{\varphi}{2} \right) \right). \quad (2.3)$$

式 (2.3) の補正は、結合長や φ が増加するにつれて、補正が大きくなることを表している。(注: 2D グラファイトを丸めてチューブにした時、結合長は短くなる)。この様に、ナノチューブの円曲表面に垂直でかつ動径方向の振動は、チューブの結合長に依存していることがわかる。

次に ϕ_r 、 ϕ_{ti} の補正であるが、同様に、 z 軸の回りに $\varphi/2$ の回転によって変化する y 軸 (ボンド方向) の力の定数のパラメーターの要素のみを考えればいいので次式の補正を得ることができる。

$$\phi'_r = \phi_r + \phi_r \cos \left(\frac{\pi}{6} - \theta \right) \left(1 - \cos \left(\frac{\varphi}{2} \right) \right). \quad (2.4)$$

$$\phi'_{ti} = \phi_{ti} + \phi_{ti} \sin \left(\frac{\pi}{6} - \theta \right) \left(1 - \cos \left(\frac{\varphi}{2} \right) \right), \quad (2.5)$$

ここで、 ϕ_r 、 ϕ_{ti} 、 ϕ_{to} は、表.2-1 のパラメーターである。

2.1.3 カーボンナノチューブのラマン強度

序論の 1.6.3 ラマン散乱の原理 (p.9) で述べたように、振動によって分極率の変化が起きることによりラマン散乱が生じる。したがって、分極率を求めればラマン強度の計算を行なうことができる。この経験的な方法として結合分極近似を用いて計算を行う。

単位胞内に \mathcal{N} 個の原子がある時結合分極近似は次式で表される。

$$I_{\eta'\eta}(\omega) \propto \omega_L \omega_S^3 \sum_{f=1}^{3\mathcal{N}} \frac{\langle n(\omega_f) \rangle + 1}{\omega_f} \left| \sum_{\alpha\beta} \eta'_\alpha \eta_\beta P_{\alpha\beta,f} \right|^2 \delta(\omega - \omega_f). \quad (2.6)$$

ここで、 ω_L 、 ω_s はそれぞれ、入射光、散乱光の光の周波数である。また、 η 、 η' は、入射光、散乱光のそれぞれ、単位分極ベクトルである。 $\omega \equiv \omega_L - \omega_s$ は、ラマンシフトである。 ω_f は、 f 番目のフォノンモードの周波数であり、

$\langle n(\omega_f) \rangle = 1/(\exp(\hbar\omega_f/k_B T) - 1)$ は、温度 $T = (k_B\beta)^{-1}$ で、 f 番目のフォノンモードの占有率を示している。 $P_{\alpha\beta,f}$ は、 f 番目のモードの分極テンソルであり、 $\alpha, \beta = x, y, z$ である。分極テンソル $P_{\alpha\beta,f}$ は、次式で与えられる。

$$P_{\alpha\beta,f} = \sum_{\ell\gamma} \left[\frac{\partial P_{\alpha\beta}}{\partial u_\gamma(\ell)} \right]_0 \chi_\gamma(\ell|f), \quad (\gamma = x, y, z, \ell = 1, \dots, \mathcal{N}, f = 1, \dots, 3\mathcal{N}) \quad (2.7)$$

ここで、 $P_{\alpha\beta}$ は、 ℓ 番目の原子の γ 座標 ($u_\gamma(\ell)$) に関する分極を表している。また、 $\chi_\gamma(\ell|f)$ は、 f 番目のモードにおける ℓ 番目の原子の固有ベクトルを示す。

式 (2.7) を計算するために、ゼロオーダー近似を使う。この近似は、結合分極パラメータを $\alpha_{\parallel} \equiv \alpha_{\parallel}(R)$ 、 $\alpha_{\perp} \equiv \alpha_{\perp}(R)$ の様な結合長 R の関数とし、結合と寄与しない原子 (第一近接原子のみ) の振動は無視できる近似である。よって、この近似に従うと次式を得ることができる。

$$P_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \left[\sum_{\ell,B} \left\{ \frac{\alpha_{\parallel}(B) + 2\alpha_{\perp}(B)}{3} \right\} \delta_{\alpha\beta} + \left\{ \alpha_{\parallel}(B) - \alpha_{\perp}(B) \right\} \left(\frac{R_\alpha(\ell, B)R_\beta(\ell, B)}{R(\ell, B)^2} - \frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta} \right) \right], \quad (2.8)$$

ここで、 B は単位胞内において ℓ 番目の原子と結びついているボンドを示し、 $\mathbf{R}(\ell, B)$ は、 ℓ 番目の原子から、ボンド B によって、結合している ℓ' 番目の原子へのベクトルを示す。 $R_\alpha(\ell, B)$ 、 $R(\ell, B)$ はそれぞれ、 $\mathbf{R}(\ell, B)$ の α 成分の要素、 $\mathbf{R}(\ell, B)$ の大きさである。また、 $\alpha_{\parallel}(B)$ 、 $\alpha_{\perp}(B)$ は、ボンド B に関してそれぞれ平行、垂直方向の分極率である。ここで、先ほど述べたように、 $\alpha_{\parallel}(B)$ 、 $\alpha_{\perp}(B)$ は、結合長 $R(\ell, B)$ の関数とする。

$$\mathbf{R}(\ell, B) = \mathbf{R}_0(\ell, B) + \mathbf{u}(\ell') - \mathbf{u}(\ell), \quad (2.9)$$

式 (2.7) の u_γ に関するところは、 $R(\ell, B)$ を用いて次式の様に変形できる。

$$\frac{\partial}{\partial u_\gamma(\ell)} = \sum_B \frac{\partial}{\partial R(\ell, B)} \frac{\partial R(\ell, B)}{\partial u_\gamma(\ell)} = - \sum_B \frac{\partial}{\partial R(\ell, B)} \frac{R_\gamma(\ell, B)}{R(\ell, B)}. \quad (2.10)$$

また、次の関係式を使い、 ℓ 番目の原子と結びつくボンドの合計をとる。

$$\frac{\partial R_\alpha(\ell, B)}{\partial u_\gamma(\ell)} = -\delta_{\alpha\gamma}, \quad (2.11)$$

$$\frac{\partial R(\ell, B)}{\partial u_\gamma(\ell)} = \sum_\alpha \frac{\partial R(\ell, B)}{\partial R_\alpha(\ell, B)} \frac{\partial R_\alpha(\ell, B)}{\partial u_\gamma(\ell)} = -\frac{\partial R(\ell, B)}{\partial R_\gamma(\ell, B)} = -\frac{R_\gamma(\ell, B)}{R(\ell, B)}. \quad (2.12)$$

また、式 (2.8)、(2.10) より、 $\frac{\partial P_{\alpha\beta}}{\partial u_\gamma(\ell)}$ は、次ぎの $\frac{\partial \alpha}{\partial u_\gamma}$ 、 $\frac{\partial R_\alpha(\ell, B)}{\partial u_\gamma}$ 、 $\frac{\partial R(\ell, B)}{\partial u_\gamma}$ の項があることに注意して、式 (2.10)、(2.11)、(2.12) を用いて $P_{\alpha\beta, f}$ を求めることができる。

$$\begin{aligned} P_{\alpha\beta, f} = & -\sum_{\ell B} \left[\frac{\mathbf{R}_0(\ell, B) \cdot \vec{\chi}(\ell|f)}{R_0(\ell, B)} \times \left\{ \left(\frac{\alpha'_{\parallel}(B) + 2\alpha'_{\perp}(B)}{3} \right) \delta_{\alpha\beta} \right. \right. \\ & + \left. \left(\alpha'_{\parallel}(B) - \alpha'_{\perp}(B) \right) \left(\frac{R_{0\alpha}(\ell, B)R_{0\beta}(\ell, B)}{R_0(\ell, B)^2} - \frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta} \right) \right\} \\ & + \left(\frac{\alpha_{\parallel}(B) - \alpha_{\perp}(B)}{R_0(\ell, B)} \right) \left\{ \frac{R_{0\alpha}(\ell, B)\chi_\beta(\ell|f) - R_{0\beta}(\ell, B)\chi_\alpha(\ell|f)}{R_0(\ell, B)} \right. \\ & \left. \left. - \frac{\mathbf{R}_0(\ell, B) \cdot \vec{\chi}(\ell|f)}{R_0(\ell, B)} \times \frac{2R_{0\alpha}(\ell, B)R_{0\beta}(\ell, B)}{R_0(\ell, B)^2} \right\} \right], \quad (2.13) \end{aligned}$$

ここで、

$$\alpha'_{\parallel}(B) \equiv \frac{\partial \alpha_{\parallel}(B)}{\partial R(\ell, B)}, \quad \text{と} \quad \alpha'_{\perp}(B) \equiv \frac{\partial \alpha_{\perp}(B)}{\partial R(\ell, B)}, \quad \text{は} \quad (2.14)$$

分極率パラメータの微分である。今回、SWCN の分極率パラメータとして、(d) のパラメータ用い、この分極率パラメータと結合分極近似からラマン強度を計算している。

表 2-2. 結合長に寄与するナノチューブと関係する炭素クラスターの分極率パラメータ

Molecule	Bond Lengths [Å]	$\alpha_{\parallel} + 2\alpha_{\perp}$ [Å ³]	$\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$ [Å ³]	$\alpha'_{\parallel} + 2\alpha'_{\perp}$ [Å ²]	$\alpha'_{\parallel} - \alpha'_{\perp}$ [Å ²]
CH ₄ ^{a)}	C – H (1.09)	1.944			
C ₂ H ₆ ^{a)}	C – C (1.50)	2.016	1.28	3.13	2.31
C ₂ H ₄ ^{a)}	C = C (1.32)	4.890	1.65	6.50	2.60
C ₆₀ ^{b)}	C – C (1.46)		1.28	2.30 ± 0.01	2.30 ± 0.30
	C = C (1.40)		0.32 ± 0.09	7.55 ± 0.40	2.60 ± 0.36
C ₆₀ ^{a)}	C – C (1.46)		1.28 ± 0.20	1.28 ± 0.30	1.35 ± 0.20
	C = C (1.40)		0.00 ± 0.20	5.40 ± 0.70	4.50 ± 0.50
SWCN ^{c)}	C = C (1.42)		0.07	5.96	5.47
SWCN ^{d)}	C = C (1.42)		0.04	4.7	4.0

a) D. W. Snoke and M. Cardona

b) S. Guha et al.

c) E. Richter et al. (unpublished data which is used in their work).

d) 今回用いたパラメーター

2.2 プログラムについて

前節まで竹谷氏 [8] がプログラムを開発する際に使用した計算方法を述べたが、ここでは、そのプログラムの説明、実際に使用する際の問題点、今回の実験のための改良点を述べる。

2.2.1 既存のプログラムの説明

まず、竹谷氏の開発したプログラムについて簡潔に説明する。カーボンナノチューブのフォノン分散関係とラマン強度は以下の 6 個のプログラムを使用することにより計算できる。なお、プログラムは全て FORTRAN で書かれている。

(1) 座標計算をするプログラム

任意のカイラルベクトルを持つチューブの座標を作成することができる。

プログラムファイル名:tube-xyz1.f

入力ファイル:(n,m) 標準入力 10 10

出力ファイル: tube.xyz(xmol 用座標 2 行目に n,m,theta を含む)、en.xyz2(最近接情報データ n,m, chiral angle を含む)、t-ch(T と Ch チューブのフォノンを計算するのに必要)、nk-size(parameter ファイル 原子数が定義されている tu-phonon1.f で使う。)

(2) 最近接情報データを得るためのプログラム

プログラムファイル名:saikin1.f

入力ファイル:en.xyz2 (tube-xyz1.f の出力)

出力ファイル:tube.near(最近接用データ n,m chiral angle も含む)、saikn1(最近接用データ)、roku3(六角形の抜き出し用データ)

(3) ナノチューブのフォノン分散関を得るプログラム

プログラムファイル名:tu-phonon1.f

include 文: nk-size(原子数を定義)

入力ファイル:en.xyz2 (プログラム tube-xyz1.f の出力)、 t-ch (プログラム tube-xyz1.f の出力)

出力ファイル:tu-phonon1.dat(フォノン分散関係)、 velo(フォノン速度 分散を求めたときのみ使用)、 tu-eval(固有値、固有ベクトル)、 g-eval(全ての固有値の値)、 tasi(nvk 番目の固有ベクトル)、 kei、 tensor

(nk: 原子数、 ns: 最大近接原子数、 nj:k 点の分割数、 ndmax: 求められる最大近接 (第何 ndmax 近接まで)、 ndmax1; 第何近接まで求めるか?)

プログラムは nk の値を入れて毎回、コンパイルする必要あり。

(4) 対称性の分類

プログラムファイル名:raman/symmetry1.f

実行: symmetry1.out 1010

入力ファイル:1010.xyz(tube-xyz1.f の出力 tube.xyz の名前変更)、 1010.dat2(tu-phonon1 の出力 tu-eval の名前変更)

出力ファイル:1010.sym(全ての mode で出力)、 1010.symd(縮重をさけて出力)

(5) ラマン強度 (立体角で平均を取ったもの)

プログラムファイル名:r-it1.f

注意: 基準振動の原子の成分の単位ベクトルを計算するとき全く振動しない原子の場合には、エラーが起きたのでその場合には単位ベクトルを 0 ベクトルとして、raman 強度に寄与しないように修正されている。

実行:r-it1.out 1010((10,10) チューブの場合)

入力ファイル:1010.xyz(tube-xyz.f の出力 tube.xyz の名前変更)、 1010.near(saikin1.f

の出力 tube.near の名前変更)、 1010.dat2 (tu-phonon1 の出力 tu-eval の名前変更)
出力ファイル:1010-i.dat (ラマン強度データ)

(6) raman 強度のあるものだけを取り出すプログラム

プログラムファイル名:find-freq.f

実行:find-freq.out 1010((10,10) チューブの場合)

入力ファイル:1010-i.dat (r-it.f の出力、ラマン強度データ)、 1010.symd (symmetry1.f
縮重をさけて出力)

出力ファイル:1010-f.dat

以上 6 個のプログラムで欠陥のないチューブについては、どのようなカイラルベクトルをもった場合でもラマンスペクトルを計算することができる。但し、ユニットセル内に原子数 1500 個以上をもつチューブの場合は、計算できないようになっているので、それ以上の原子数のあるチューブを計算したい場合はプログラム内の計算可能な原子数のパラメーターを変える必要がある。

2.2.2 プログラムの問題点と改良点

竹谷氏 [8] の開発したプログラムで格子欠陥のあるチューブのラマンスペクトルを計算しようとする、まずプログラム saikin1.f が欠陥があるために途中で止まってしまう。そこで、このプログラムを改良し格子欠陥がある場合、無い場合どちらにも対応できるプログラム (プログラムファイル名:saikin2.f) を新たに開発した。このプログラムにより、格子欠陥があるチューブの場合でも最近接情報データを得ることができるようになる。

次に任意に欠陥を作ったチューブのファイルと saikn2.f で得られる、欠陥のあるチューブの最近接情報データを用いてプログラム tu-phonon1.f でフォノン分散関係を計算してみる。しかしこのプログラムも欠陥があることが原因となり途中で止まってしまふ。原子 1 個ずつ近接原子数を計算するように改良し tu-phonon2.f を開発した。この後のプログラムは問題なく使用することができた。

以上 2 つのプログラムを改良、開発したことによって、どのような欠陥をもった場合のチューブでもラマンスペクトルを計算することが可能となった。尚、より詳しい

改良点については、竹谷氏の修士論文付録のプログラムソース [8] と、この論文の付録に記したプログラムソースを比較して頂きたい。

2.2.3 ユニットセル単位で計算することによる問題点、改良点

前節までで述べたように、欠陥をもった場合のチューブでもラマンスペクトルを計算することは可能となったのだが、新たに問題点が発生した。これまでのプログラムはでユニットセル単位で計算を行ってきたのだが、チューブのカイラルベクトルによってユニットセルの長さは変わってくる。短いユニットセルをもつチューブの場合、近接原子はそのユニットセルを伸ばした場合で考えてしまっている。このため、例えば図 2.4 に示すようにアームチェア型のチューブの場合には、明らかに格子欠陥が存在するチューブとは言えないチューブについて計算していることになってしまう。

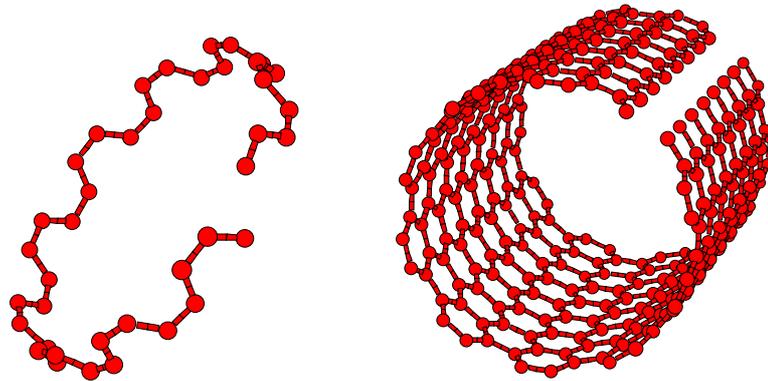


図 2.3. ここまでのプログラムで (10,10) チューブを計算した場合。左図の様にユニットセルに欠陥を 1 つ作ると、実際に計算するのは右図 (無限長) の様なチューブを計算していることになってしまう。

今回のプログラムでは、第四近接まで考えて計算しているので、ユニットセルを何倍かした時に、欠陥と欠陥が第四近接内に存在してしまうのは好ましくない。そこで、ユニットセルを何倍かした後に任意に欠陥を空けれるようにしようと考えた。ここで問題になるのは、入力ファイルである。ユニットセルを任意で何倍かすることの出来るプログラム (nanbai.f) が既に関係されていたので、それを改良し今回使用する入力ファイルに合ったフォーマットのファイルが出力できるプログラム (nanbai2.f) を開発した。注意点としては、saikin2.f、tu-phonon2.f をそのまま使えるようにしたかった

ので、出力ファイルは `en2.xyz` に上書きされる様になっている。よって何倍するかを間違えた場合には、チューブの座標を作るところからやり直す必要がある。

第 3 章

結果・考察

3.1 カーボンナノチューブのラマンスペクトル

カイラルベクトルを任意で定めて種々のチューブのラマンスペクトルを計算した結果を示し考察する。

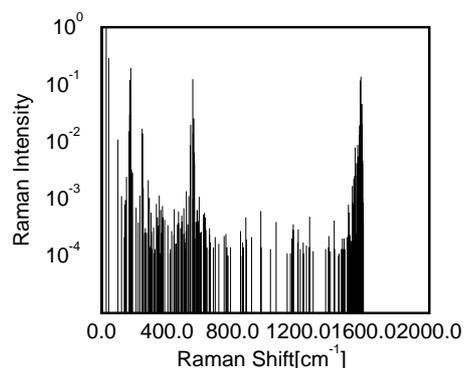
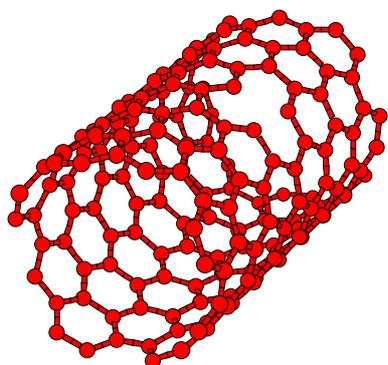
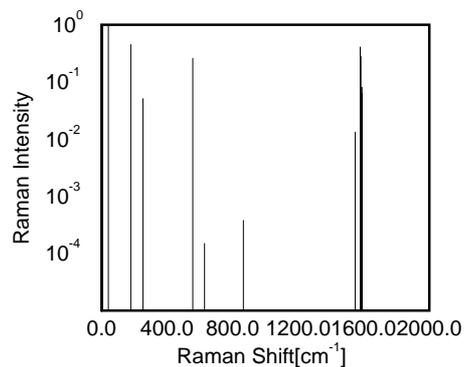
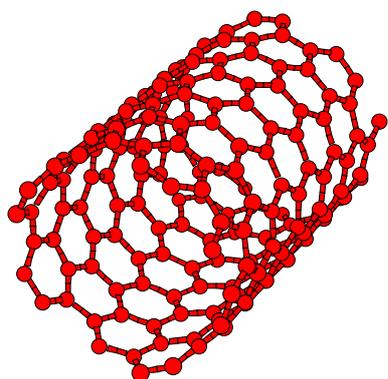
3.1.1 ユニットセル内に格子欠陥 1 個が存在するチューブ

最初に格子欠陥がユニットセル内に 1 個存在するカーボンナノチューブのラマンスペクトルを示す。それぞれ比較しやすいように欠陥が存在するもの、しないものを上下 2 段にして表示している。左が計算したチューブ、右がラマンスペクトルのグラフとなっている。グラフは縦軸にラマン強度を任意目盛りで、横軸に波数をとっている。尚、縦軸のみ対数表示となっている。

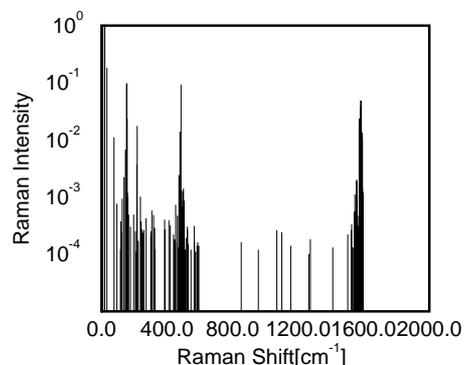
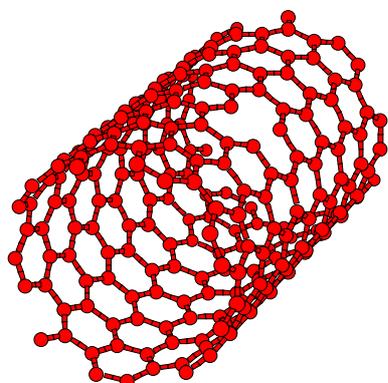
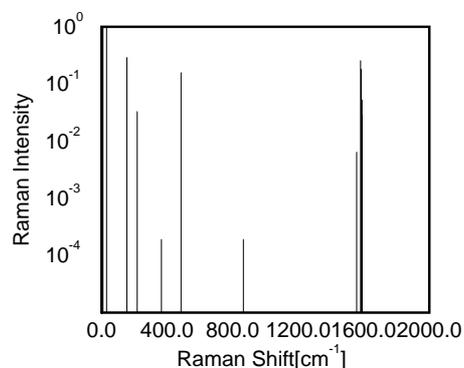
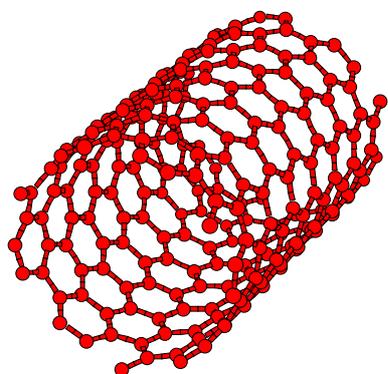
隣接するユニットセルを考える際、格子欠陥の第四近接内に存在する原子が、隣りのセルの格子欠陥の第四近接内の原子と重複する場合と、しない場合のチューブに別けて結果を示す。

次ページより、まず欠陥同士の第四近接内の原子が重複しない長さのユニットセルを持つチューブのラマンスペクトルを金属的性質、半導体的性質を持ったチューブの順番で示す。グラフを見ると欠陥が存在するものは、しないものと比べて現れているラマンスペクトルの本数が明らかに多くなっている。これは、欠陥によりチューブの構造の対称性が崩れてしまっている為である。ここで示しているチューブはどれも原子数が多いので計算しているフォノン数も多くなっている。その中でもラマン活性になっているところが多くなっていることが分かる。

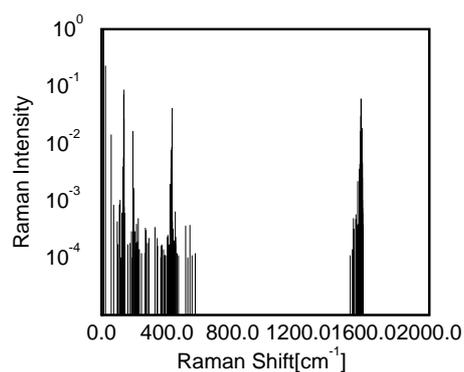
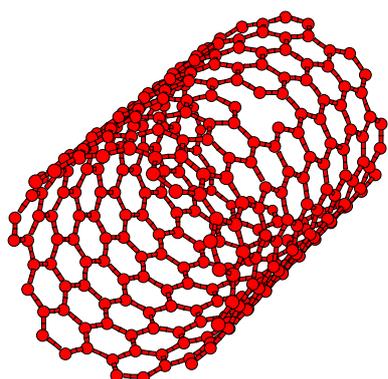
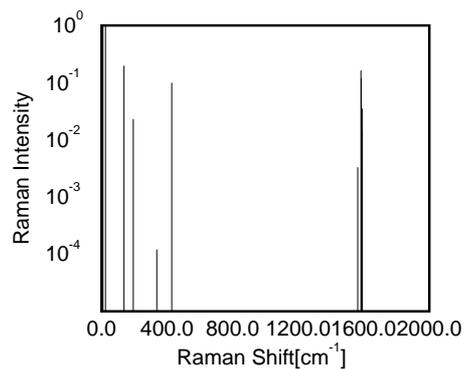
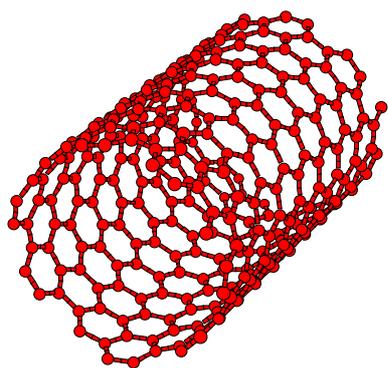
以下、金属的性質を持つカーボンナノチューブのラマンスペクトルを示す。



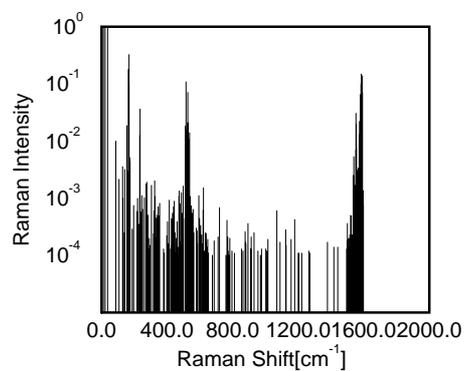
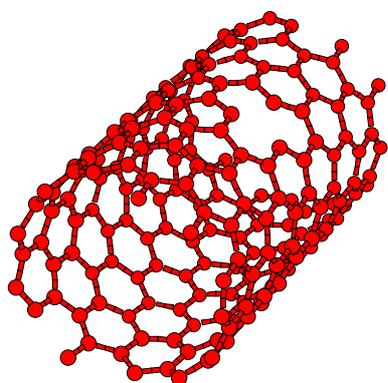
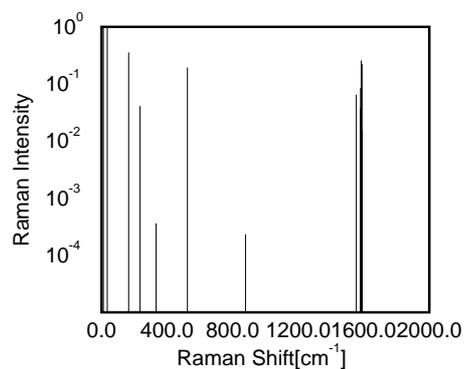
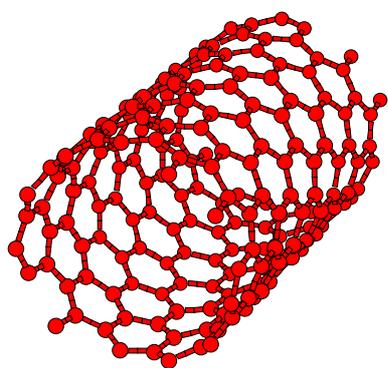
(8,5) チューブ 原子数 172(上) 欠陥のないもの (下) 格子欠陥が 1 個あるもの



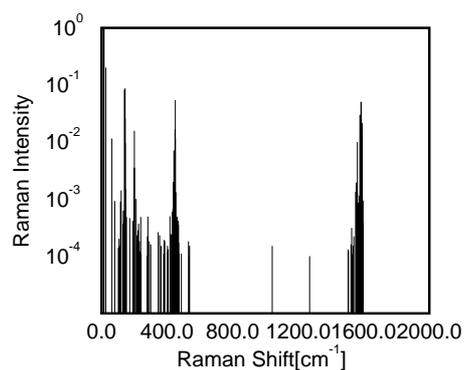
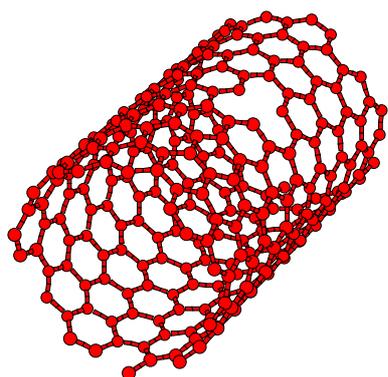
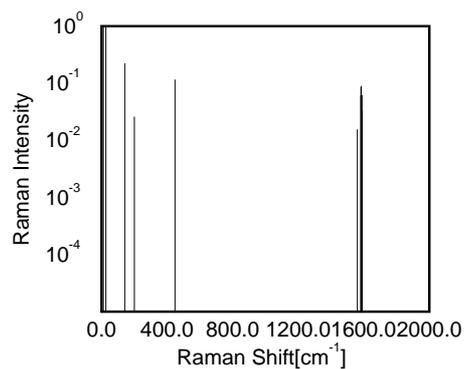
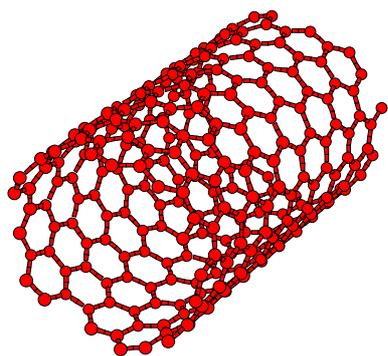
(9,6) チューブ (上) 欠陥のないもの (下) 格子欠陥が 1 個あるもの



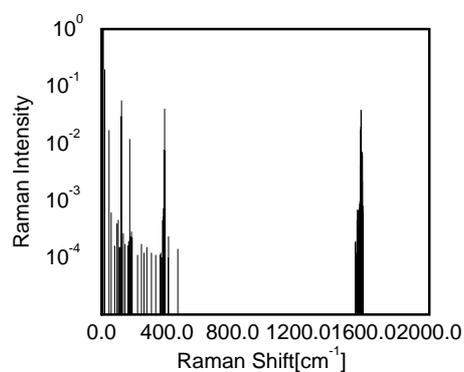
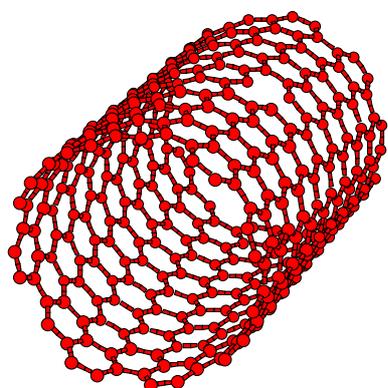
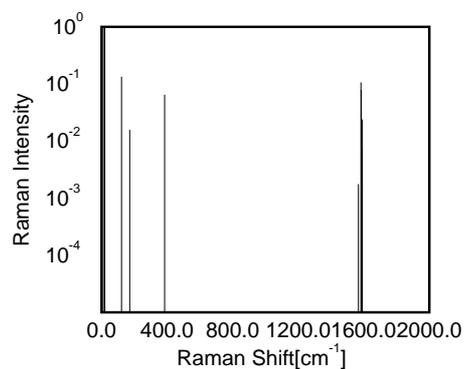
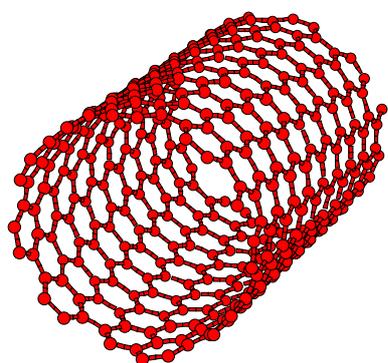
(10,7) チューブ (上) 欠陥のないもの (下) 格子欠陥が 1 個あるもの



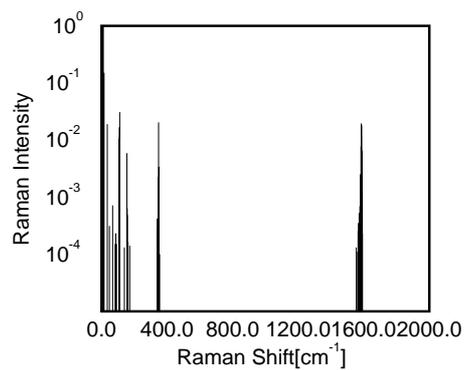
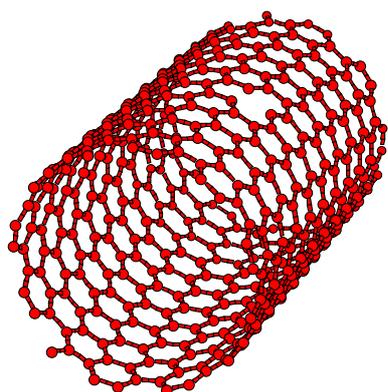
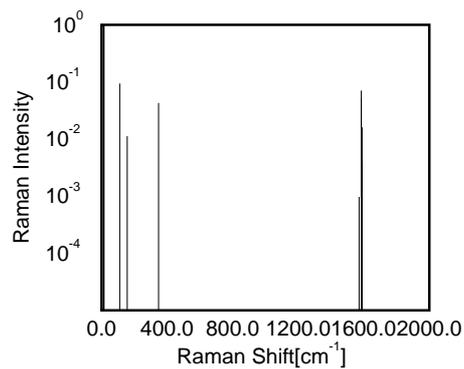
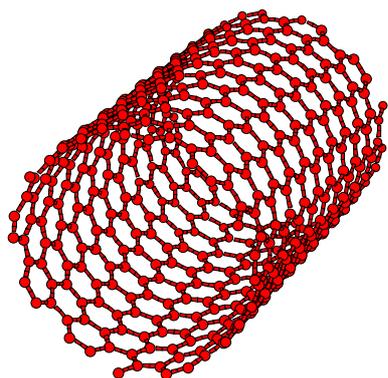
(11,2) チューブ (上) 欠陥のないもの (下) 格子欠陥が 1 個あるもの



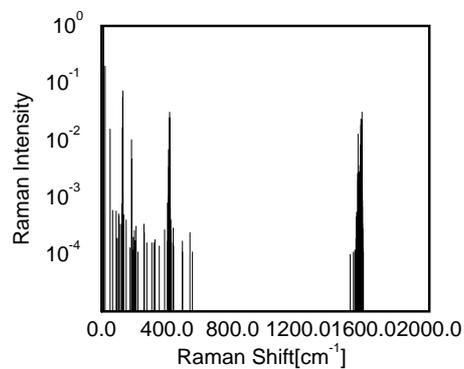
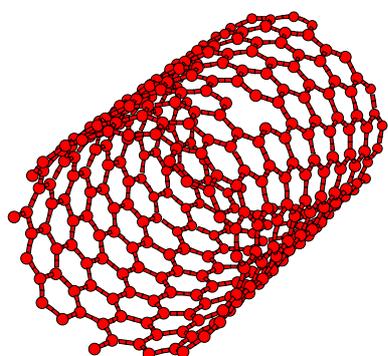
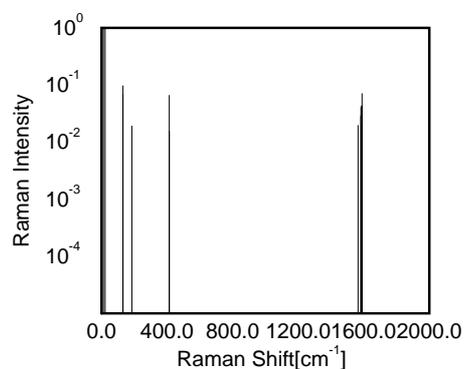
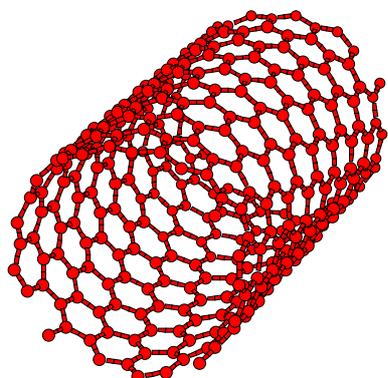
(11,5) チューブ (上) 欠陥のないもの (下) 格子欠陥が 1 個あるもの



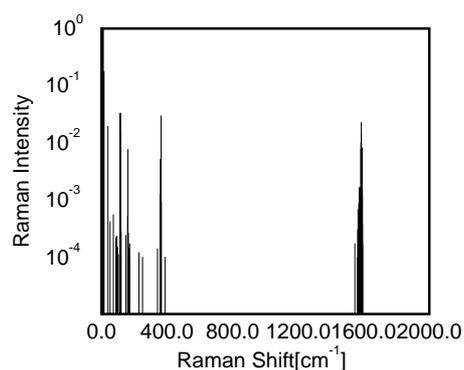
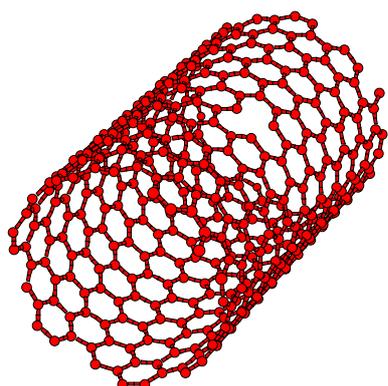
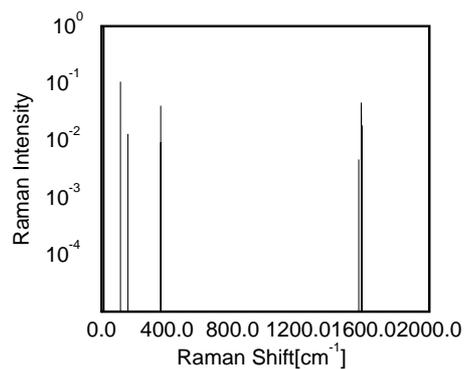
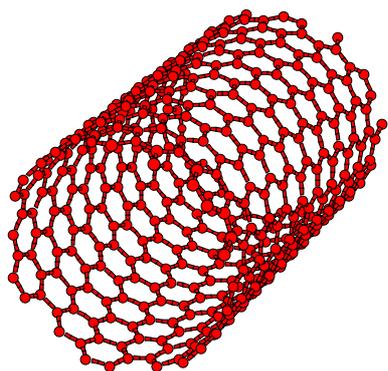
(11,8) チューブ (上) 欠陥のないもの (下) 格子欠陥が 1 個あるもの



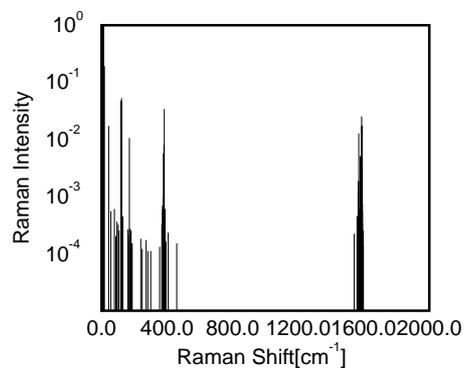
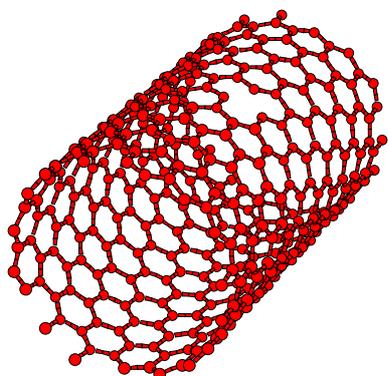
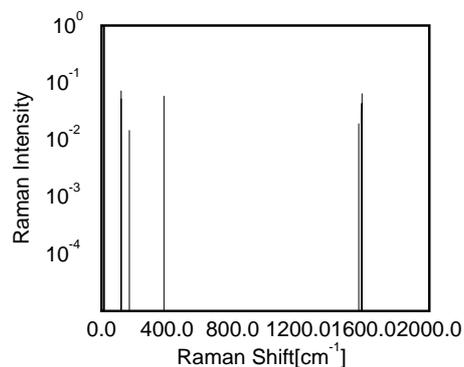
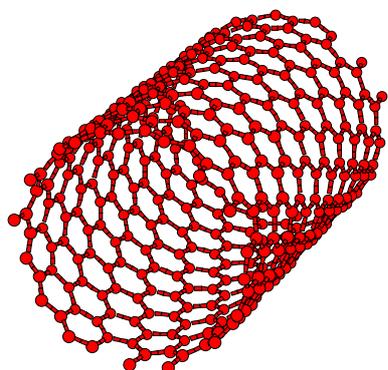
(12,9) チューブ (上) 欠陥のないもの (下) 格子欠陥が 1 個あるもの



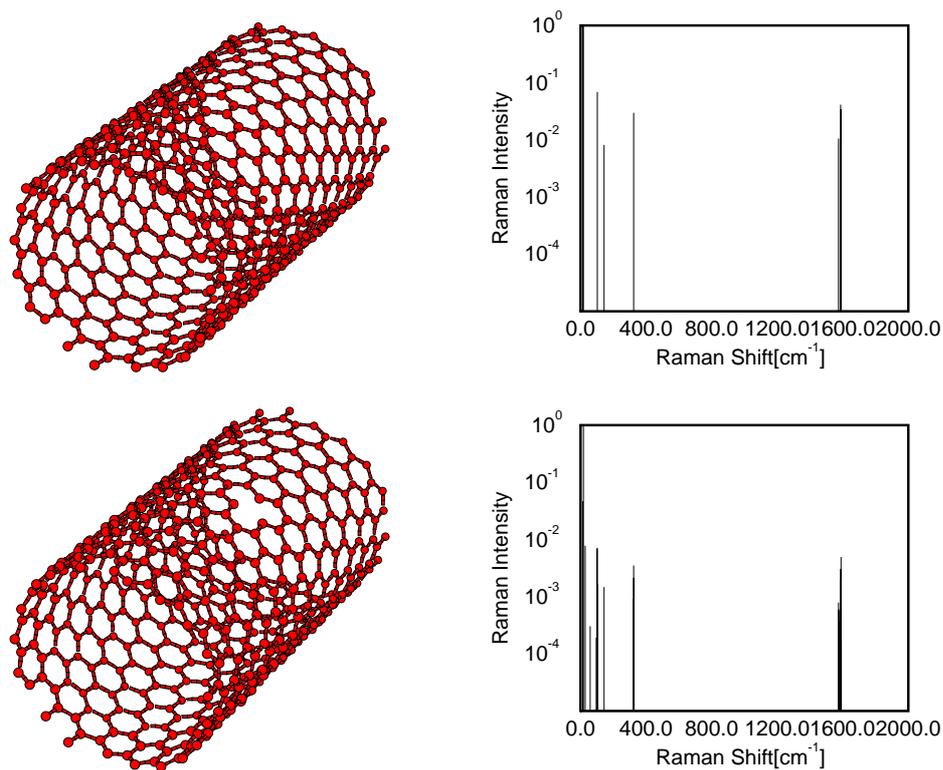
(13,4) チューブ (上) 欠陥のないもの (下) 格子欠陥が 1 個あるもの



(13,7) チューブ (上) 欠陥のないもの (下) 格子欠陥が 1 個あるもの



(15,3) チューブ (上) 欠陥のないもの (下) 格子欠陥が 1 個あるもの

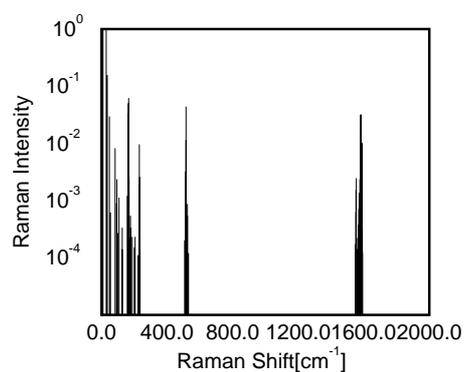
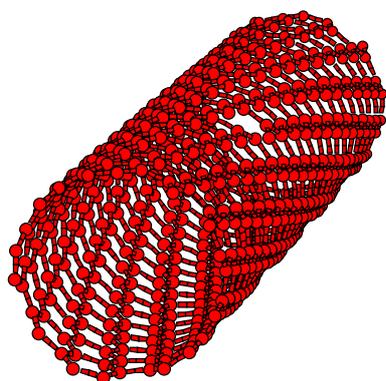
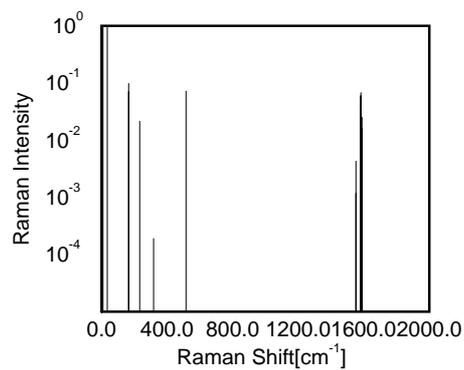
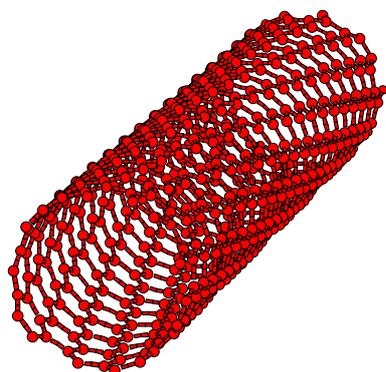


(18,3) チューブ (上) 欠陥のないもの (下) 格子欠陥が 1 個あるもの

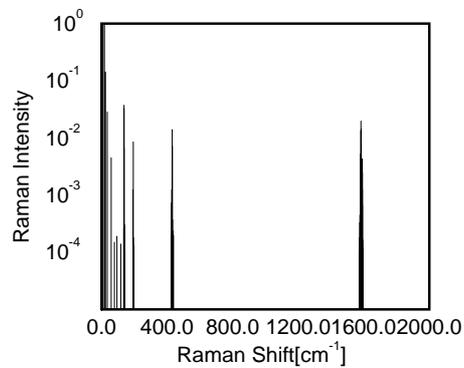
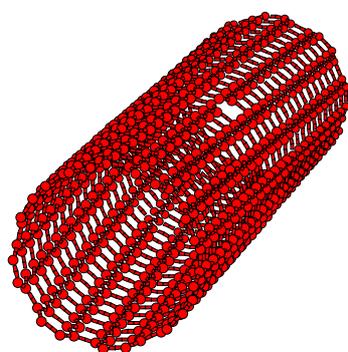
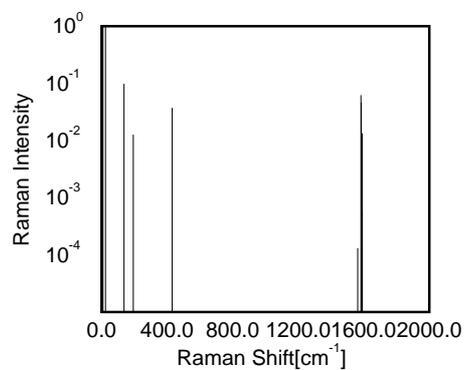
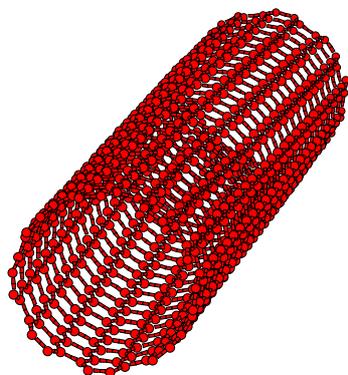
以上、格子欠陥が 1 個存在する金属的性質を持ったナノチューブのラマンスペクトルの計算結果である。今回の研究の目的である D バンドについては、現れるチューブ、現れないチューブがあった。カイラルベクトルが (8,5)、(9,6)、(11,2) のチューブで D バンドと考えられるスペクトルが現れている。

次ページより半導体的性質を持ったナノチューブのラマンスペクトルを示す。

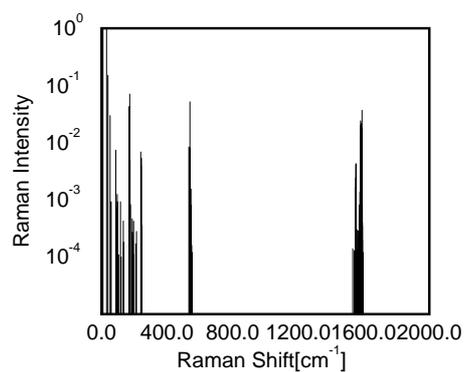
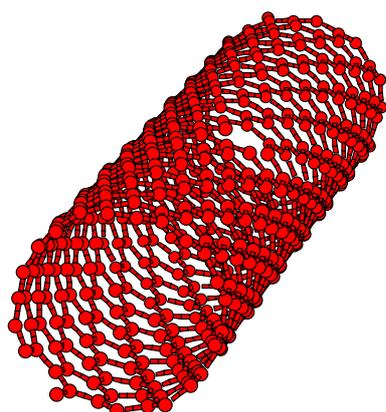
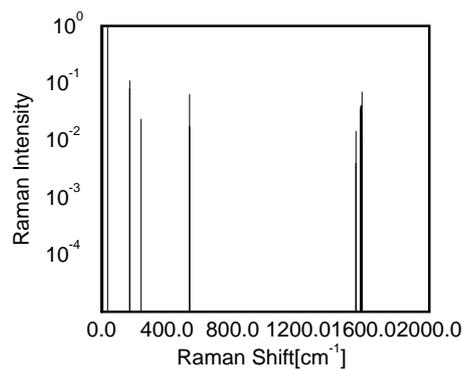
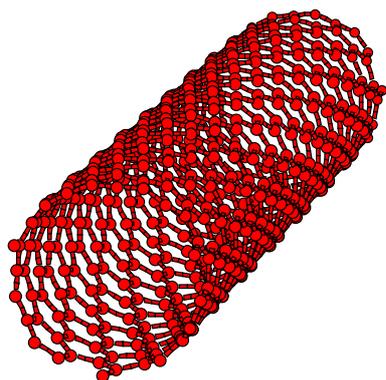
以下、半導体的性質を持つカーボンナノチューブのラマンスペクトルを示す。



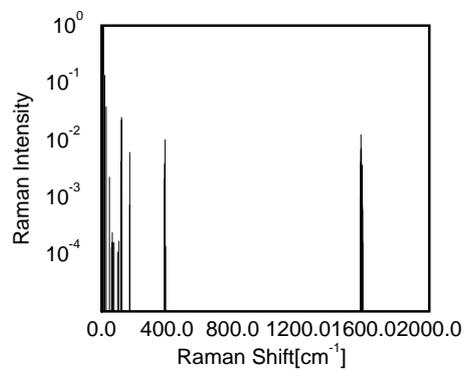
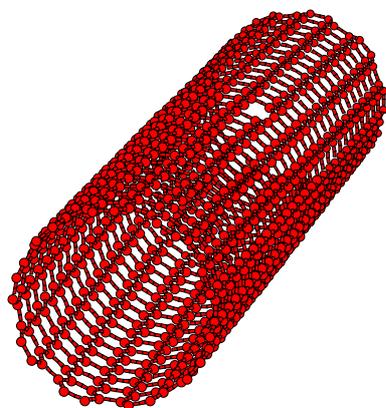
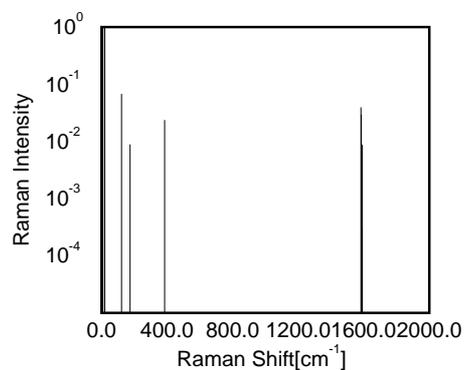
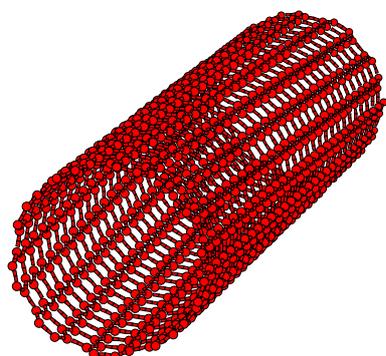
(9,5) チューブ (上) 欠陥のないもの (下) 格子欠陥が 1 個あるもの



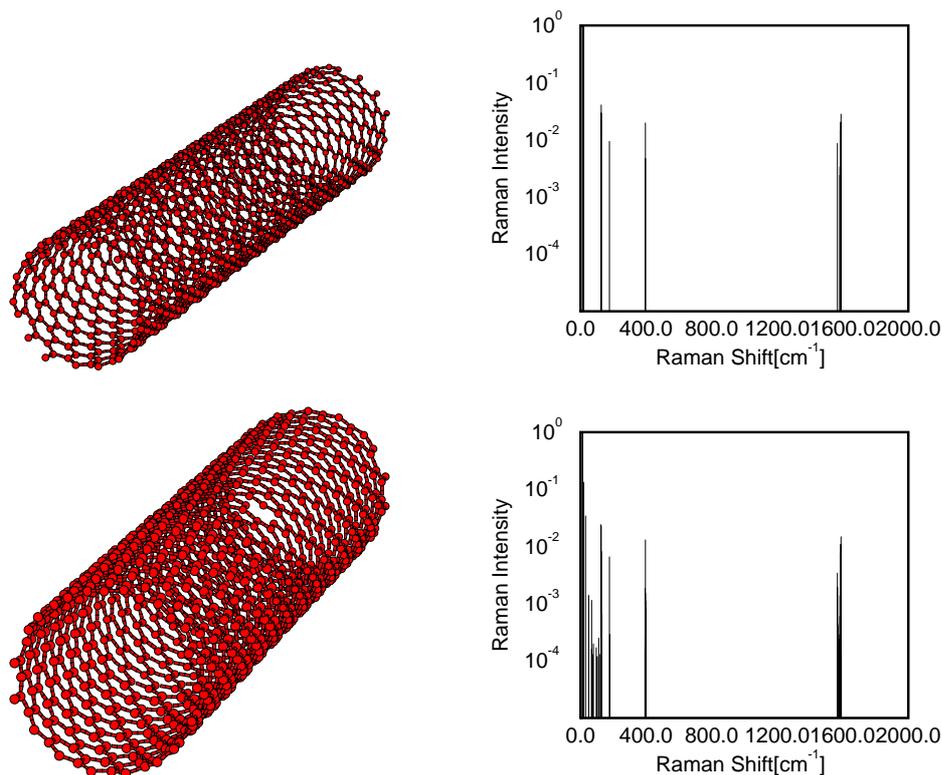
(9,8) チューブ (上) 欠陥のないもの (下) 格子欠陥が 1 個あるもの



(10,3) チューブ (上) 欠陥のないもの (下) 格子欠陥が 1 個あるもの



(10,9) チューブ (上) 欠陥のないもの (下) 格子欠陥が 1 個あるもの

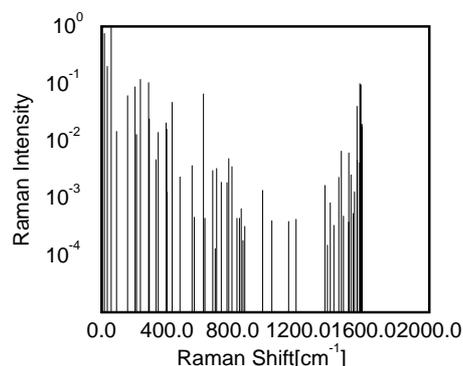
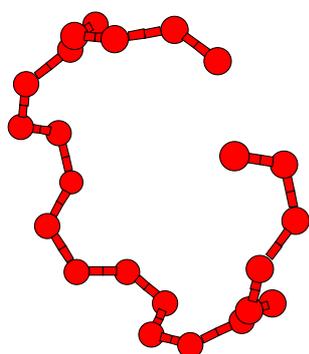
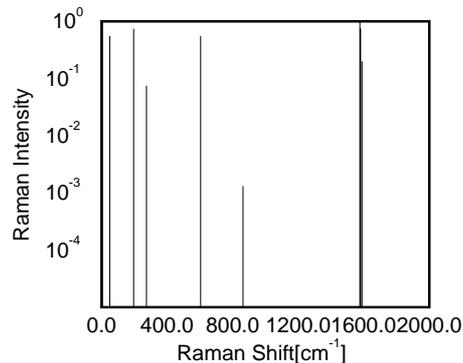
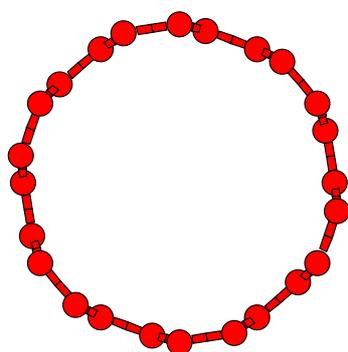


(15,2) チューブ (上) 欠陥のないもの (下) 格子欠陥が 1 個あるもの

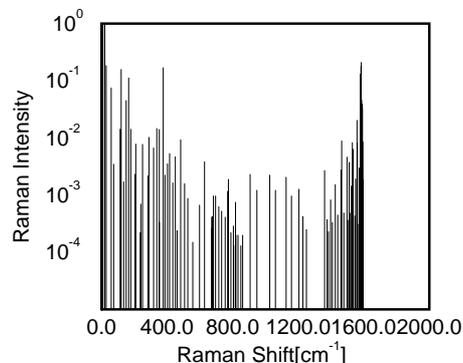
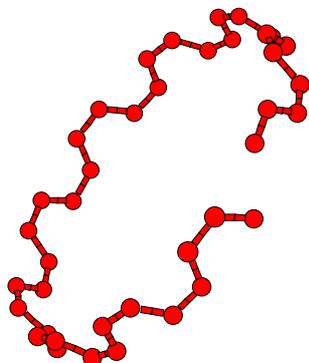
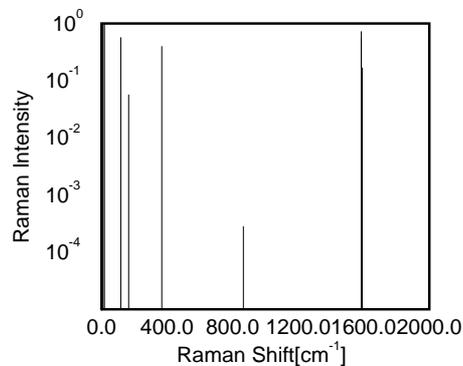
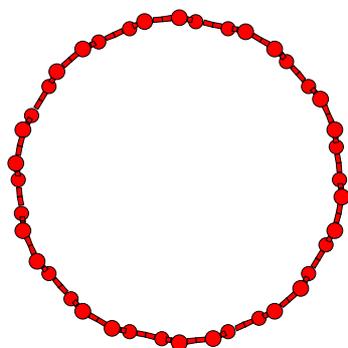
以上、格子欠陥が 1 個存在する半導体的性質を持ったナノチューブのラマンスペクトルの計算結果である。今回の研究の目的である D バンドは、全てのチューブで現れなかった。ここで示した 5 種類のチューブはユニットセル内に炭素原子が 500 個以上存在する大きなユニットセルを持つチューブである。その為、格子欠陥 1 個ではラマンスペクトルの数は増えるが欠陥付近で起こる分子の振動が与える影響が少なかったと考えられる。よって欠陥の数を増やして計算してみる必要がある。

次ページより隣接するユニットセルを考える際、格子欠陥の第四近接内に存在する原子が、隣りのセルの格子欠陥の第四近接内の原子と重複する場合のチューブのラマンスペクトルを金属的性質、半導体的性質を持ったチューブの順番で示す。

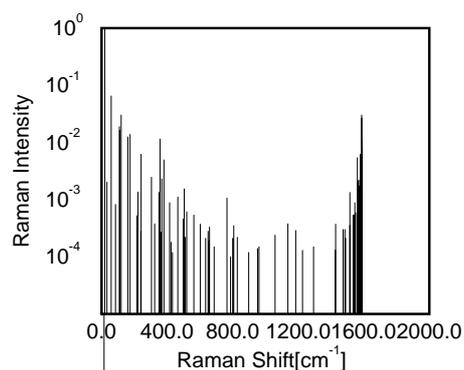
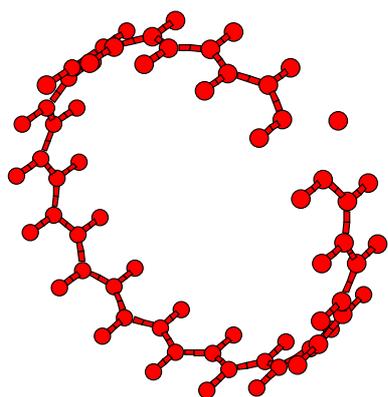
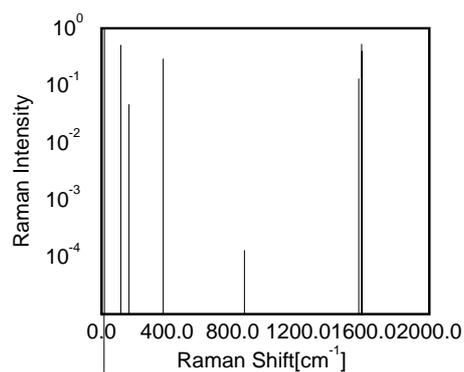
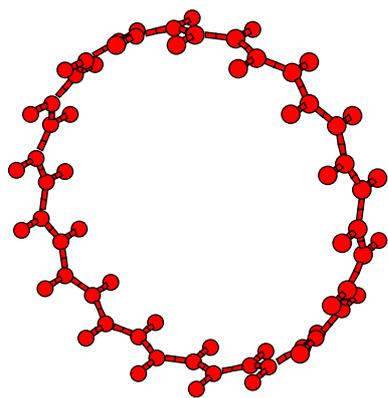
以下、金属的性質を持つカーボンナノチューブのラマンスペクトルを示す。ここで示しているチューブは、欠陥同士の第四近接内の原子が重複しているものである。



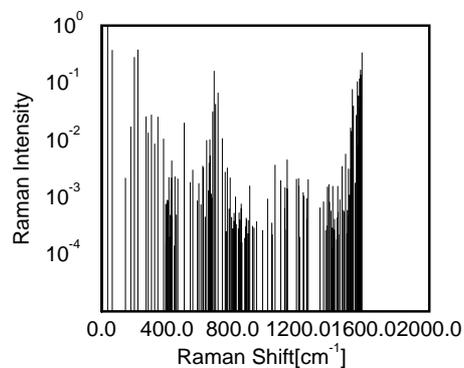
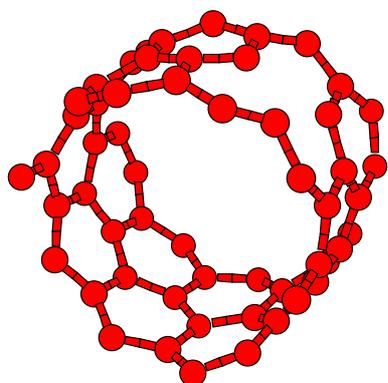
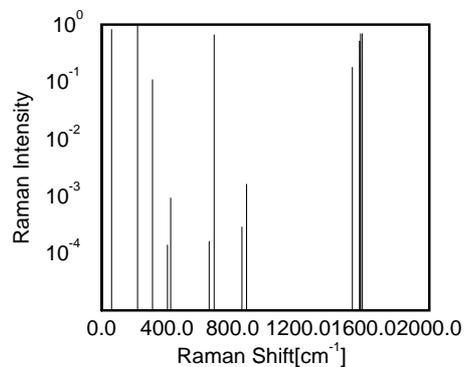
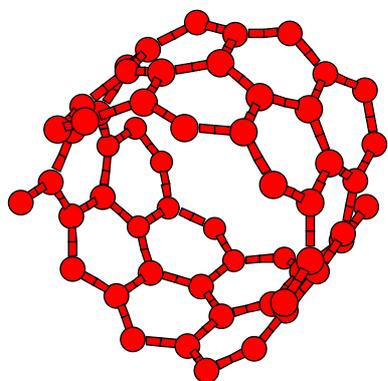
(6,6) チューブ (上) 欠陥のないもの (下) 格子欠陥が 1 個あるもの



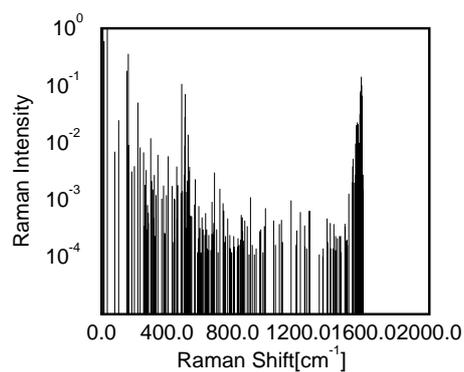
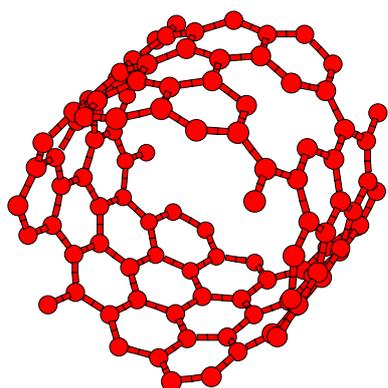
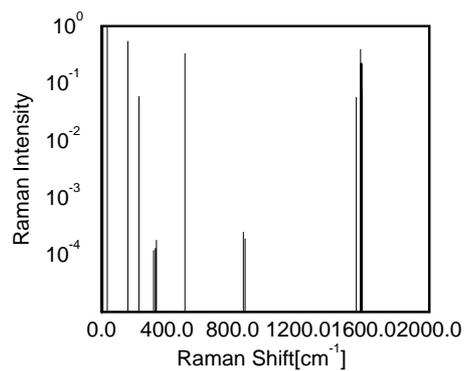
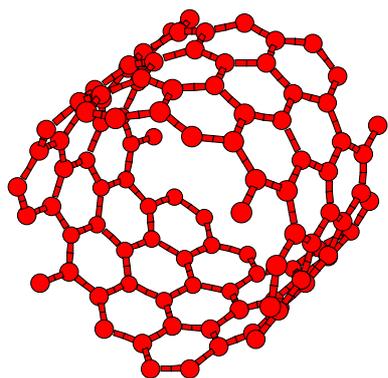
(10,10) チューブ (上) 欠陥のないもの (下) 格子欠陥が 1 個あるもの



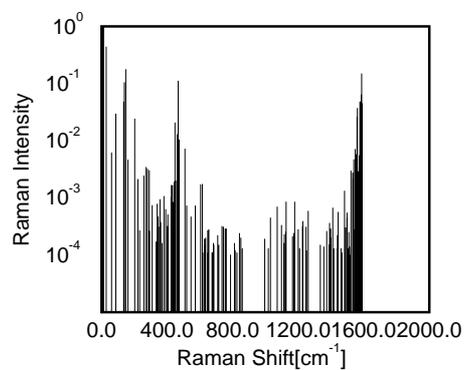
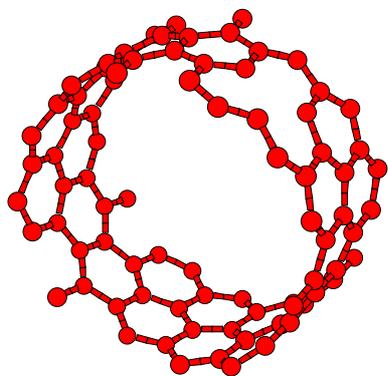
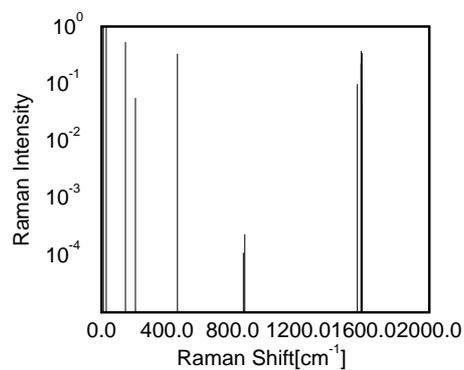
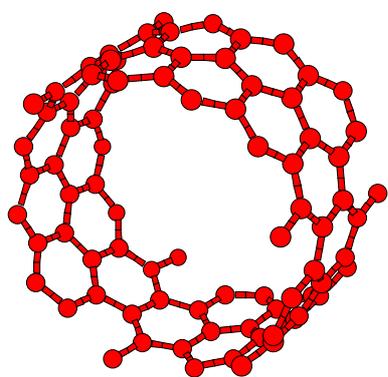
(17,0) チューブ (上) 欠陥のないもの (下) 格子欠陥が 1 個あるもの



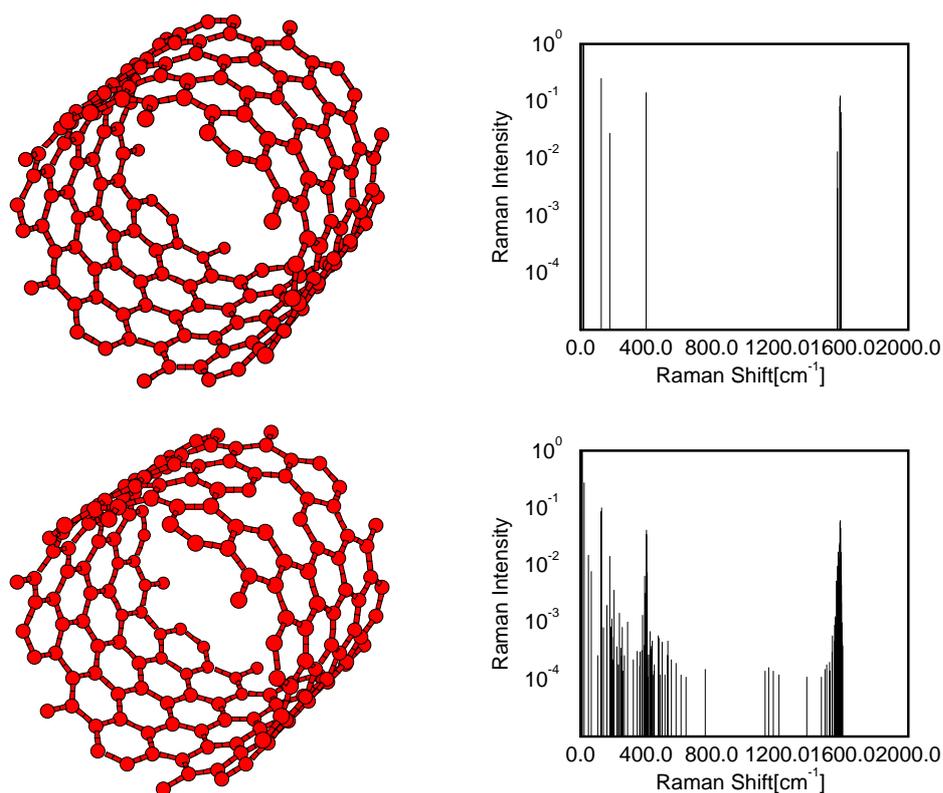
(8,2) チューブ (上) 欠陥のないもの (下) 格子欠陥が 1 個あるもの



(10,4) チューブ (上) 欠陥のないもの (下) 格子欠陥が 1 個あるもの



(12,3) チューブ (上) 欠陥のないもの (下) 格子欠陥が 1 個あるもの



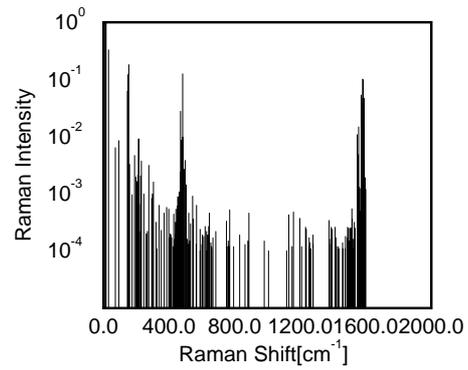
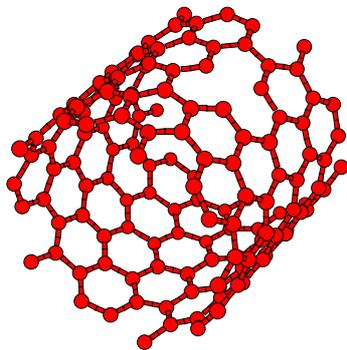
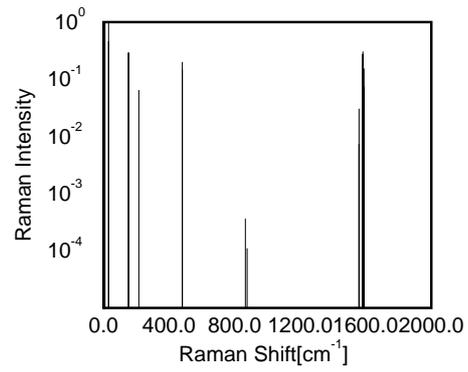
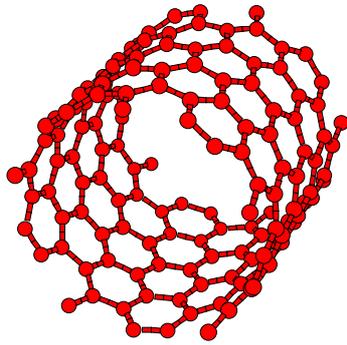
(12,6) チューブ (上) 欠陥のないもの (下) 格子欠陥が 1 個あるもの

以上、格子欠陥が 1 個存在する金属的性質を持ったナノチューブのラマンスペクトルの計算結果である。ここで示した全てのチューブは、欠陥が存在することによって D バンドと考えられるラマンスペクトルが現れている。

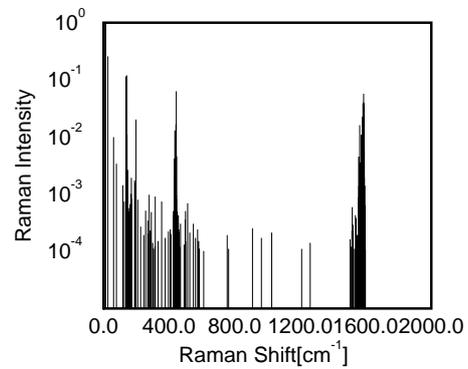
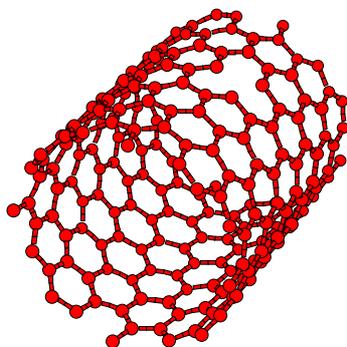
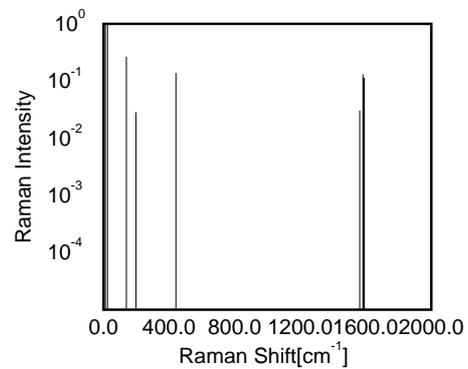
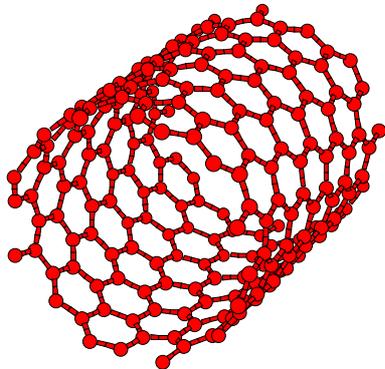
尚、最初の 2 つのデータ (6,6)、(10,10) のチューブに関しては、前章でも述べた様に、現実的でないチューブを計算していることになる。

次ページに半導体的性質を持ったナノチューブのラマンスペクトルを示す。

以下、半導体的性質を持つカーボンナノチューブのラマンスペクトルを示す。



(10,5) チューブ (上) 欠陥のないもの (下) 格子欠陥が 1 個あるもの



(12,4) チューブ (上) 欠陥のないもの (下) 格子欠陥が 1 個あるもの

全ページに示したように半導体的性質を持つチューブの場合でもユニットセルが小さな場合は D バンドと考えられるスペクトルが現れている。

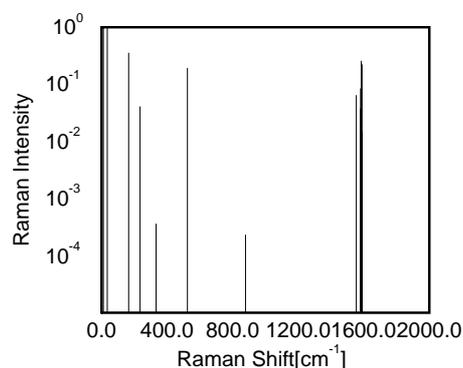
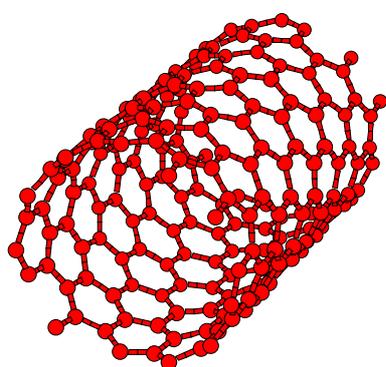
以上の結果よりユニットセル内に格子欠陥が 1 個存在するチューブの場合、ユニットセルが小さいものの方が D バンドが良く現れていると言える。また、ユニットセルが大きいものを考えたとき、半導体チューブよりも金属チューブの方が D バンドは現れている。

3.1.2 ユニットセル内に格子欠陥が複数存在するチューブ

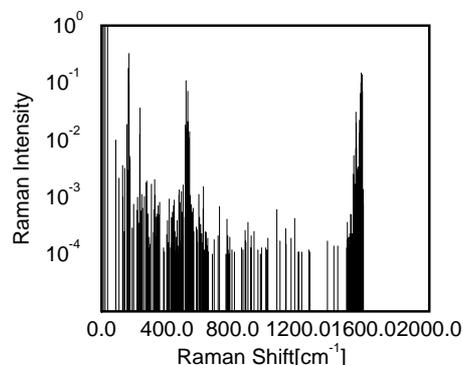
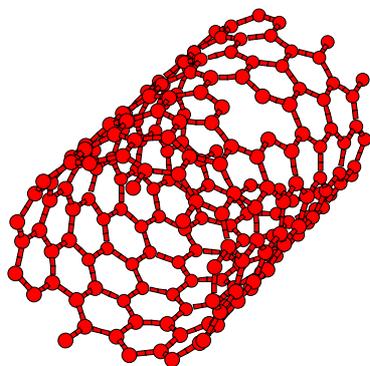
ここではユニットセル内の欠陥を増やした時、どのようなラマンスペクトルが現れたかを示す。欠陥の数と位置関係を変化させていって計算を行った。

まず、最初に前節で D バンドが現れていたカイラルベクトル (11,2) のチューブに複数個の欠陥を作って計算した結果を示す。このチューブは金属的性質を持っている。

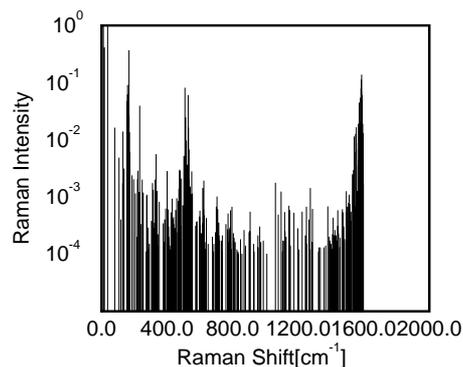
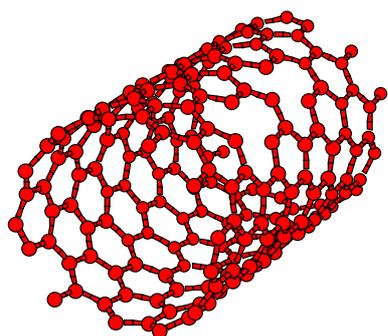
図は順番に欠陥のないもの、格子欠陥が 1 個あるもの、格子欠陥が 2 個あるもの (a)、(a) とは位置関係が異なる格子欠陥が 2 個あるもの (b)、格子欠陥が 3 個あるもの、となっている。



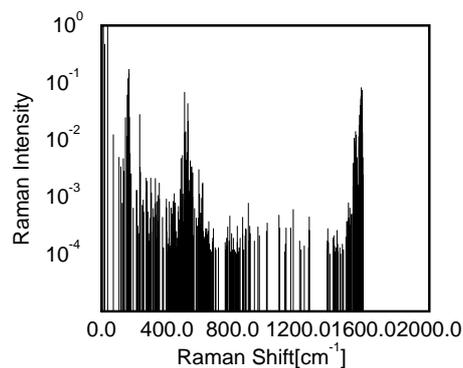
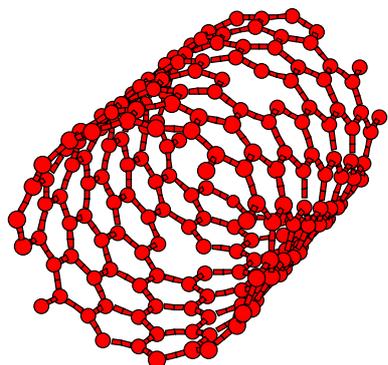
カイラルベクトル (11,2)、格子欠陥がないチューブ。



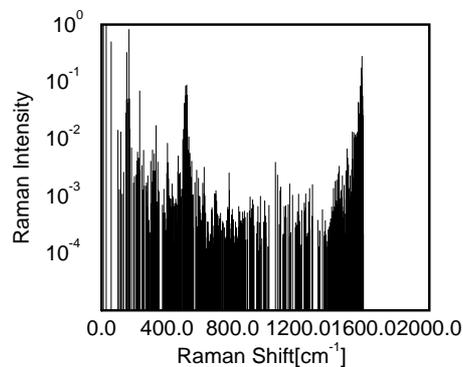
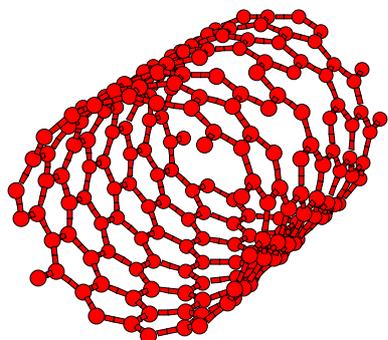
カイラルベクトル (11,2)、格子欠陥が 1 個存在するもの。



カイラルベクトル (11,2)、格子欠陥が 2 個存在するもの (a)。



カイラルベクトル (11,2)、格子欠陥が 2 個存在するもの (b)。



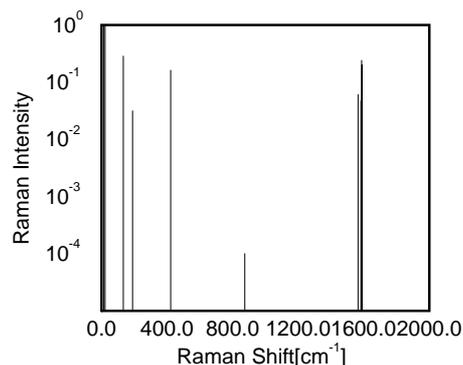
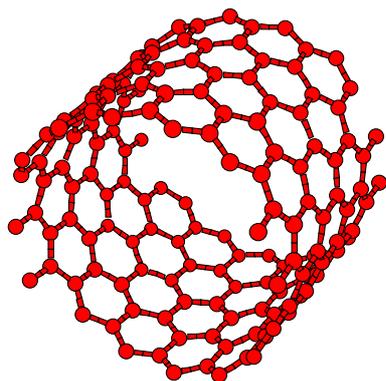
カイラルベクトル (11,2)、格子欠陥が 3 個存在するもの。

グラフを見て分かるように、格子欠陥が 1 個の時よりも 2 個、3 個存在する場合は D バンドは強くなっている。また、格子欠陥の位置関係が異なる (a)、(b) のグラフを比べると、(a) の方が D バンドでのラマンスペクトルは強くなっている。(a) の場合は欠陥同士の第四近接内の原子が重複している。この為 (b) に比べて強いスペクトルが得られていると考えられる。

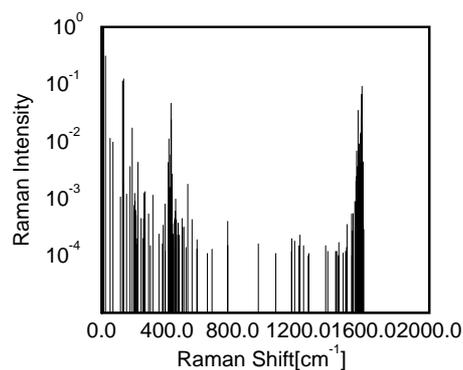
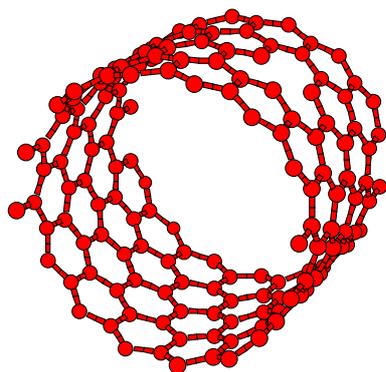
以上の様に、格子欠陥の位置関係や数が D バンドのラマンスペクトルと深く関係していることが分かる。

次に格子欠陥が 1 個あるとき、欠陥同士の第四近接内の原子が重複するカイラルベクトルを持つチューブについて考える。使用したサンプルは、カイラルベクトル (12,6) 及び (14,2) のチューブである。

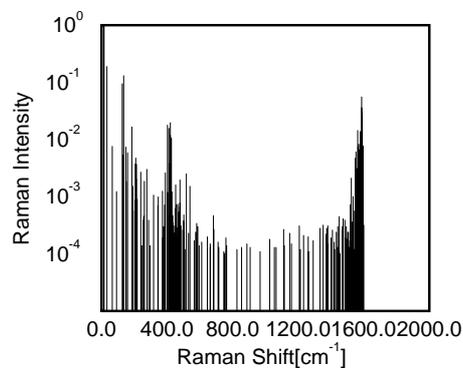
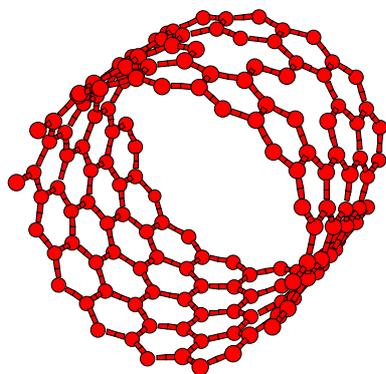
まず (14,2) チューブから示す。図は順番に欠陥のないもの、格子欠陥が 1 個あるもの、格子欠陥が 2 個あるもの (a)、(a) とは位置関係が異なる格子欠陥が 2 個あるもの (b)、格子欠陥が 3 個あるもの、となっている。



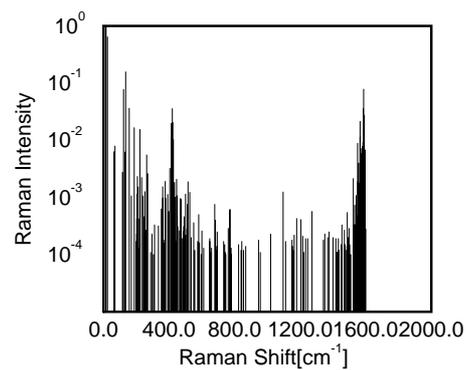
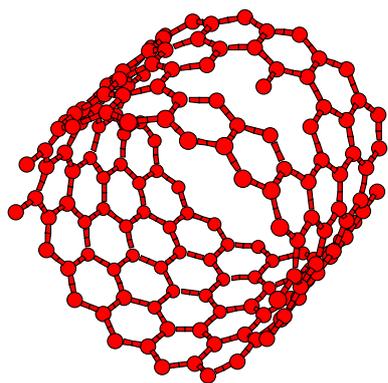
カイラルベクトル (14,2)、格子欠陥がないチューブ。



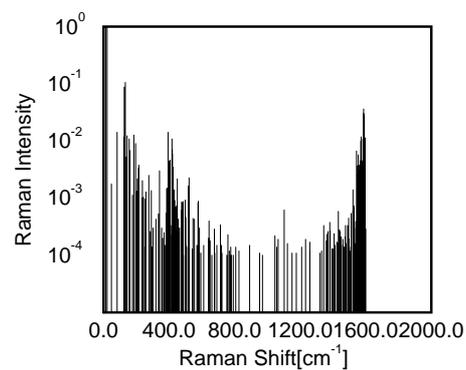
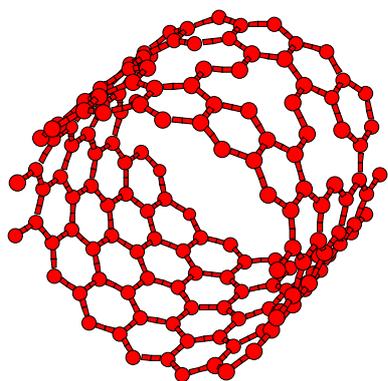
カイラルベクトル (14,2)、格子欠陥が 1 個存在するもの。



カイラルベクトル (14,2)、格子欠陥が 2 個存在するもの (a)。



カイラルベクトル (14,2)、格子欠陥が 2 個存在するもの (b)。



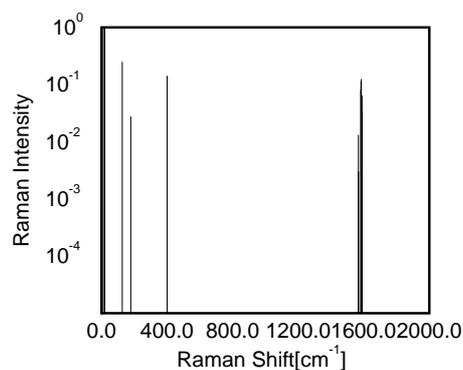
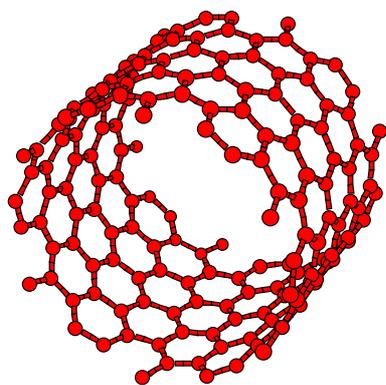
カイラルベクトル (14,2)、格子欠陥が 3 個存在するもの (a)。

以上、カイラルベクトル (14,2) のチューブで欠陥を変化させていった場合の結果である。ここで示したような欠陥の変化では D バンドのスペクトルを強くすることはできなかつた。よって欠陥の位置関係についてさらに種々の状態で計算してみる。

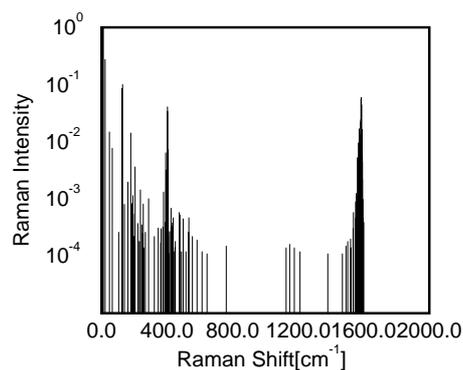
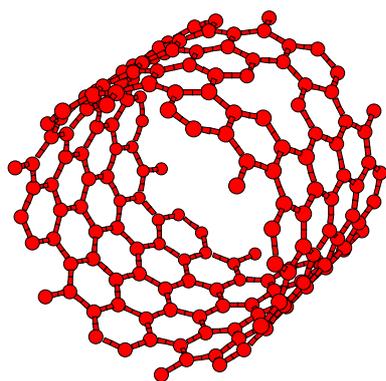
次ページより (12,6) チューブを使い詳しく計算した結果を示す。

(12,6) チューブの計算結果である。ここでは、2 個の欠陥の位置関係について詳しく調べる。

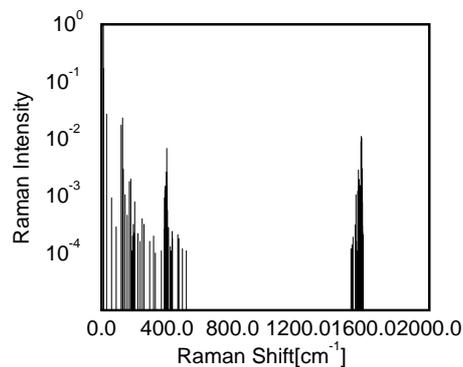
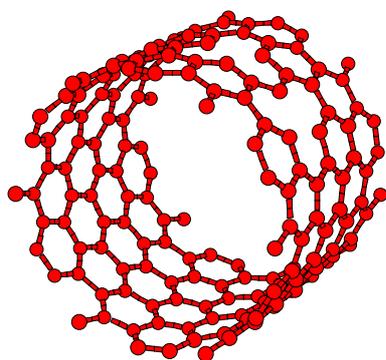
図は順番に欠陥のないもの、格子欠陥が 1 個あるもの、格子欠陥が 2 個あるもの (a)、(a) とは位置関係が異なる格子欠陥が 2 個あるもの (b)(c)(d)(e)、格子欠陥が 3 個あるもの (a)(b)、格子欠陥が 4 個あるもの、となっている。



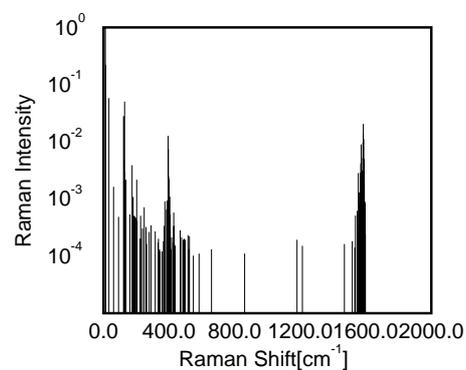
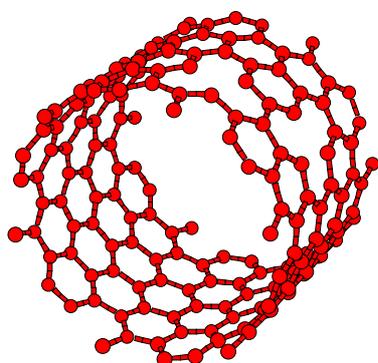
カイラルベクトル (12,6)、格子欠陥がないチューブ。



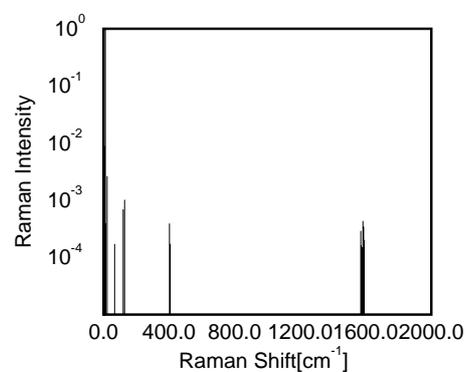
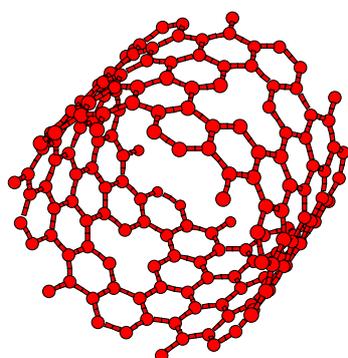
カイラルベクトル (12,6)、格子欠陥が 1 個存在するもの。



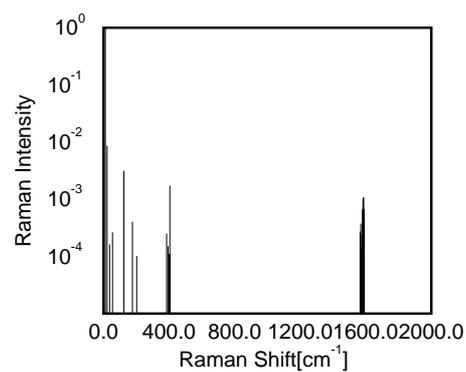
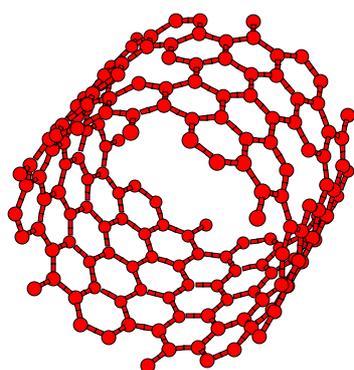
カイラルベクトル (12,6)、格子欠陥が 2 個存在するもの (a)。



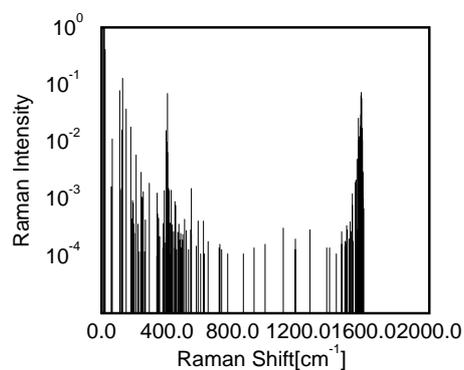
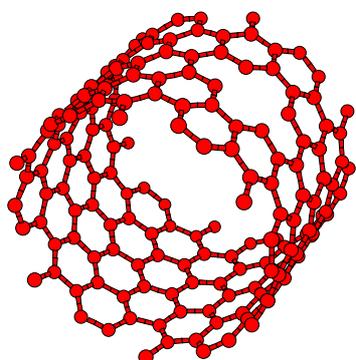
カイラルベクトル (12,6)、格子欠陥が 2 個存在するもの (b)。



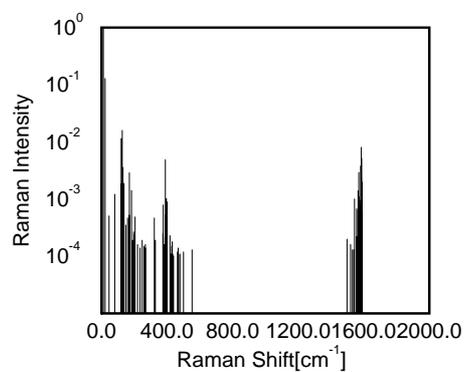
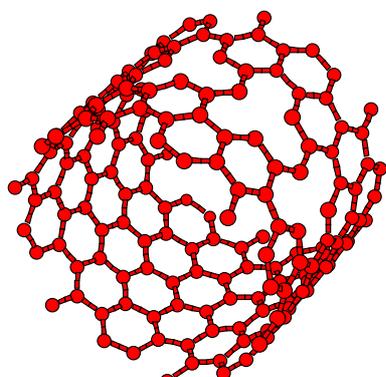
カイラルベクトル (12,6)、格子欠陥が 2 個存在するもの (c)。



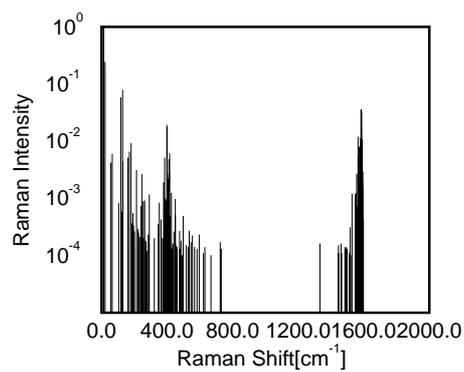
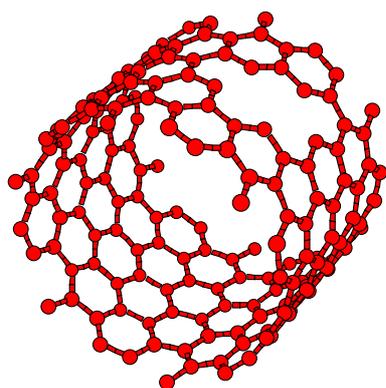
カイラルベクトル (12,6)、格子欠陥が 2 個存在するもの (d)。



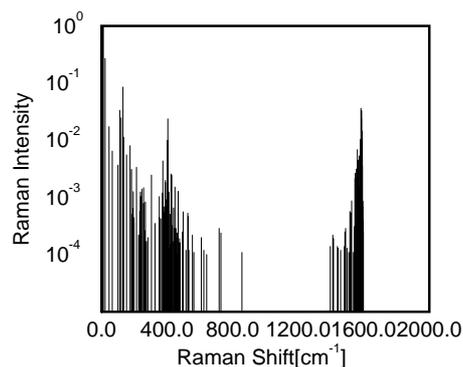
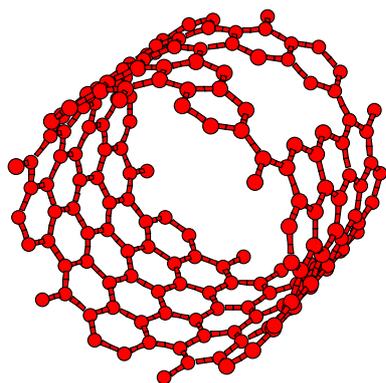
カイラルベクトル (12,6)、格子欠陥が 2 個存在するもの (e)。



カイラルベクトル (12,6)、格子欠陥が 3 個存在するもの (a)。



カイラルベクトル (12,6)、格子欠陥が 3 個存在するもの (b)。

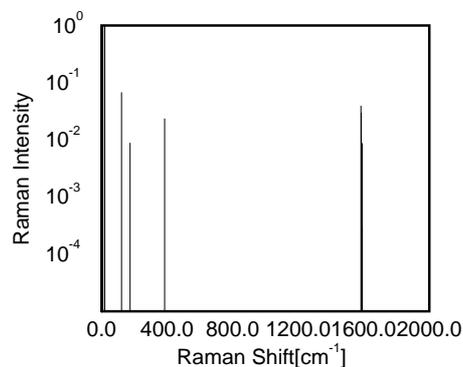
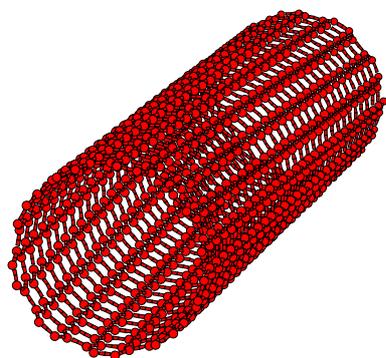


カイラルベクトル (12,6)、格子欠陥が 4 個存在するもの。

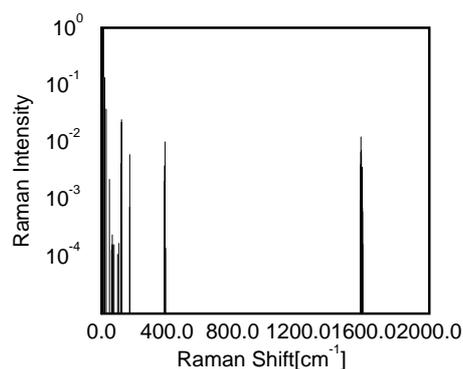
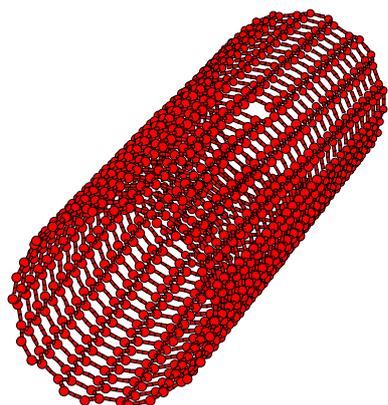
以上、カイラルベクトル (12,6) のチューブで欠陥を変化させていった場合の結果である。以上のように欠陥の位置によっては現れていた D バンドが打ち消される場合もあることが分かる。これより、欠陥同士的位置関係と D バンドとが深く関係していると言える。

次に D バンドの現れなかったユニットセル内に炭素原子が 1000 個以上存在する大きなユニットセルを持つ半導体チューブ (10,9) で欠陥の数を増やして計算してみる。原子数が多いので欠陥の数も 10 個に増やしてみた。

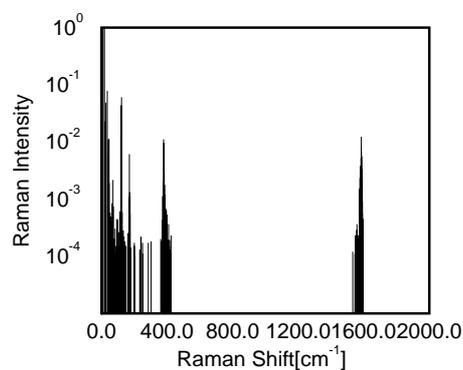
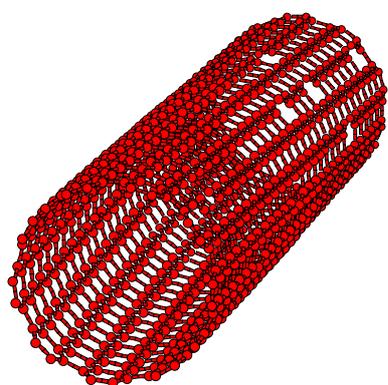
図は順番に欠陥のないもの、格子欠陥が 1 個あるもの、格子欠陥がランダムに 10 個あるもの、となっている。



カイラルベクトル (10,9)、格子欠陥がないチューブ。



カイラルベクトル (10,9)、格子欠陥が 1 個存在するもの。



カイラルベクトル (10,9)、格子欠陥が 10 個存在するもの。

以上、カイラルベクトル (10,9) のチューブで欠陥の数を変化させていった場合の結果である。スペクトルの数は、やはり欠陥の数が多いほどチューブの対称性が崩れる為、多くなっている。しかし、D バンドと考えられるスペクトルは現れていない。p.40 で示した D バンドが現れている半導体チューブでは、ユニットセル内の原子数に占める欠陥の割合が (10,5) チューブで 1/140、(12,4) チューブで 1/208 となっていてここで計算した欠陥が 10 個ある (10,9) のチューブの 10/1084の方が割合的には多きい。この事からも、ただ欠陥の数を多くすれば D バンドが現れるわけではなく、欠陥の位置関係が重要であると言える。

以上のように結果としてはチューブにより、D バンドのラマンスペクトルを観測することができた。しかし実験値と比べると微弱なスペクトルしか得られていない。これについては、まだ研究の余地がある。

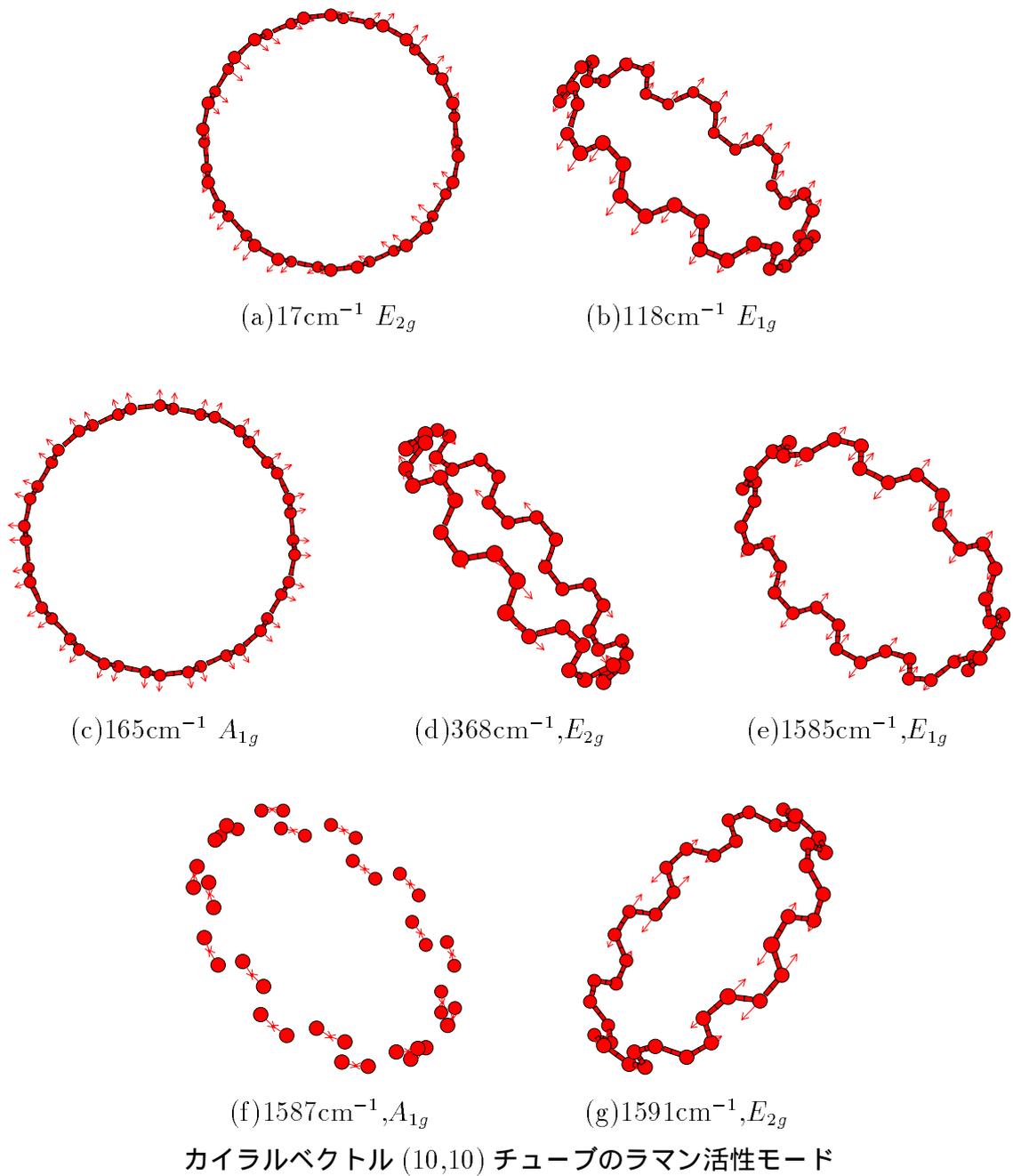
D バンドの現れていないチューブではフォノン状態密度を計算する際にブリルアンゾーンにおける Γ 点のみの計算だけでなく K, M 点における状態密度を計算してみて、それよりラマン強度を計算するべきであった。それによって D バンドが現れるのかもしれない。

3.2 D バンドでのチューブの振動

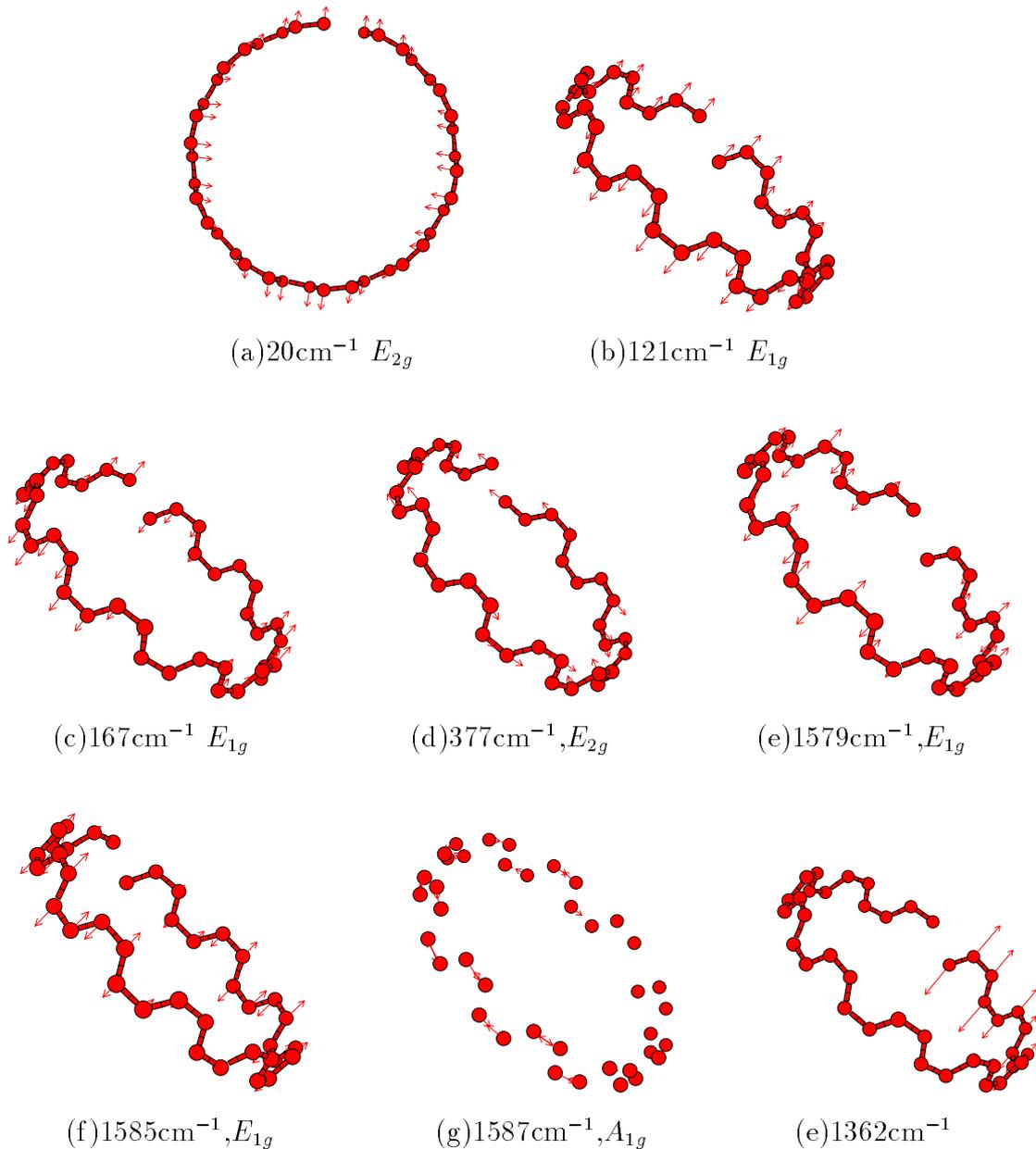
この節では、前節で 1350cm^{-1} 付近の周波数領域でラマン活性になっていた場合の、その周波数での原子の振動を調べる。欠陥があることで D バンドのスペクトルが現れているのなら、欠陥の回りで特殊な振動が起きているはずである。

図では、チューブの振動をベクトルで示している。ここで、ベクトルの大きさは、図が見やすいように任意で設定している。

実際に格子欠陥があるチューブとないチューブのラマン活性モードと比較してみる。まず最初に格子欠陥のないチューブのラマン活性モードを示す。これについても詳しくは、竹谷 隆夫 1997 年度 修士論文 [8] を参照して頂きたい。次に格子欠陥があるチューブで、ないチューブの振動モードに対応したものと、 1350cm^{-1} でラマン活性となっているモードを示す。



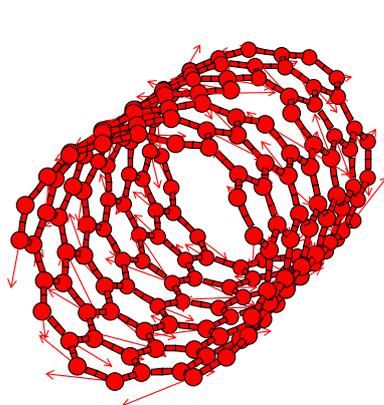
上図はカイラルベクトル (10,10) チューブの 7 個のラマン活性モードである。 $1587\text{cm}^{-1}, A_{1g}$ モードだけベクトルの向きが原子のボンドと同じ方向であったので、見やすくするためにボンドを消して表示している。次ページに同じカイラリティーで欠陥が 1 個あるチューブの振動を示す。



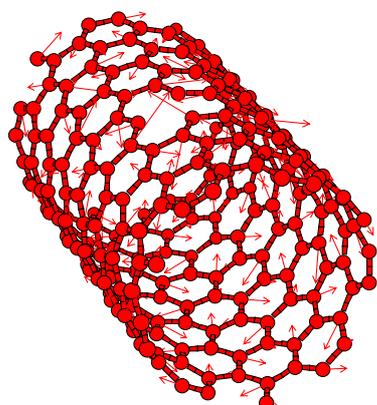
カイラルベクトル (10,10) チューブのラマン活性モード

上図はカイラルベクトル (10,10) チューブに格子欠陥が 1 つ存在するものでスペクトルが強くでていた周波数での振動モードである。 $1587\text{cm}^{-1} A_{1g}$ モードだけベクトルの向きが原子のボンドと同じ方向であったので、見やすくするためにボンドを消して表示している。右下の 1362cm^{-1} は 1350cm^{-1} 付近でラマン強度が一番強かったところである。ここでの振動は明らかに欠陥の回りだけ強くなっている。このような欠陥周辺の特異な振動が D バンドの原因となっているだろうと分かる。次ページより前節で D バンドと考えられるスペクトルが現れていたチューブで、そのスペクトルでの原子の振動を示す。

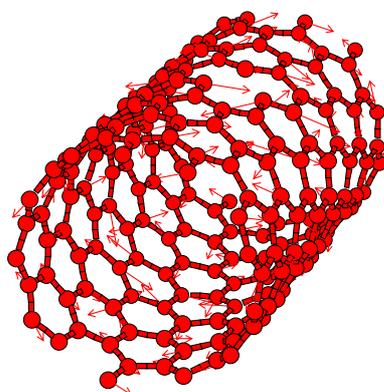
以下は種々のチューブでの D バンドでの原子振動をベクトル表示したものである。



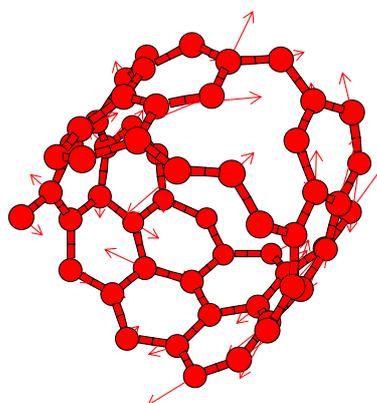
(8,5) 欠陥 1 個、 1368cm^{-1}



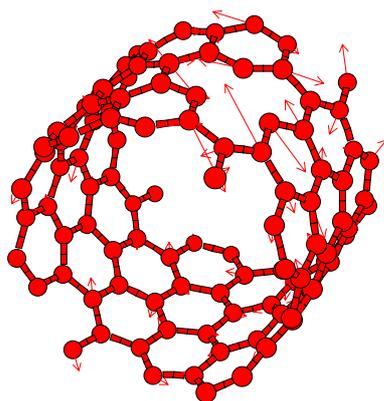
(9,6) 欠陥 1 個、 1274cm^{-1}



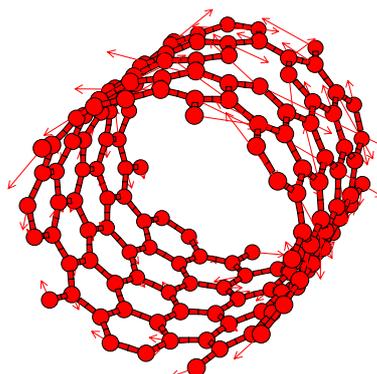
(11,2) 欠陥 1 個、 1380cm^{-1}



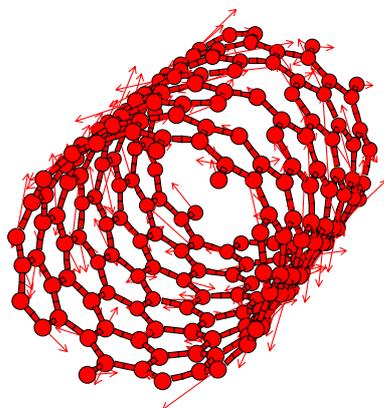
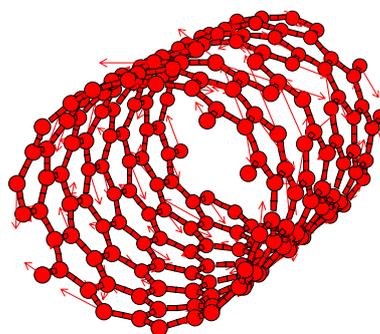
(8,2) 欠陥 1 個、 1380cm^{-1}



(10,4) 欠陥 1 個、 1368cm^{-1}



(10,5) 欠陥 1 個、 1377cm^{-1}

(11,2) 欠陥 2 個、 1381cm^{-1} (11,2) 欠陥 3 個、 1349cm^{-1}

以上のように、 1350cm^{-1} 付近でのスペクトルが強く現れていたチューブの、その周波数での原子振動をベクトルで表した。図は、少し見にくいですが、どのチューブでも欠陥回りのベクトルが大きくなっている。D バンドはこれらの原子振動に因ると考えられる。これより、カーボンナノチューブの D バンドは、やはり格子欠陥が原因であると言える。

第 4 章

結論、及び今後への提言

本研究では単層カーボンナノチューブ (SWCN) のフォノン分散関係とラマン強度を計算するプログラムを格子欠陥のあるチューブの場合でも計算が出来るように改良、開発してきた。これによりナノチューブの D バンドが生じる原因の一部分は計算し証明することができた。しかし実験値と比べ、微弱な D バンドのスペクトルしか得られていない。また格子欠陥が存在するのに D バンドが現れないチューブも見られた。理由としては、格子欠陥の位置関係をさらに詳しく研究する必要があった為、ラマン強度を計算する際にブリルアンゾーンにおける Γ 点でのフォノン分散関係からしか計算を行わなかった為、だと考えられる。

今後は、グラファイトの D バンドの理論計算、及びブリルアンゾーンにおける K, M 点でのフォノン分散関係とラマンスペクトルの計算が行えるプログラムを開発することが望まれる。それによりチューブの欠陥同士の位置関係、チューブの径の違い、チューブの電子状態の違い等によるスペクトルの違いや、径が大きくなっていったときのグラファイトの D バンドとの関係等が解明できるはずである。

竹谷氏が開発したプログラム及び今回、開発したプログラムを有効に活用しカーボンナノチューブの物性が明らかにされることを期待する。

参考文献

- [1] カーボンナノチューブの基礎
齋藤 弥八, 坂東 俊治 共著 コロナ社 1998 年 11 月初版発行
- [2] Physical Properties of Carbon Nanotubes(カーボンナノチューブの物性)
R. Saito (齋藤 理一郎), Gene Dresslhaus, and M. S. Dresselhaus 共著
Imperial College Press (London)
- [3] ラマン分光学入門
北川 禎三, Anthony T. Tu 共著 科学同人 1988 年 11 月 10 日初版発行
- [4] ラマン分光法
浜口 宏夫, 平川 暁子 共編 学会出版センター 1988 年 12 月 10 日初版発行
- [5] R. A. Jishi, L. Venkataraman, M. S. Dresselhaus, and G. Dresselhaus,
Phys. Chem. Lett, **209**, 7, (1993.)
- [6] A. M. Rao, E. Richer, Shunji Bandow, Bruce Chase, P. C. Ek-
lund, K. A. Williams,
S. Fang, K. R. Subbaswamy, M. Menon, A. Thess, R. E. Smalley, G. Dresselhaus
and M. SDresselhaus, Science, **275**, 187, (1997.)
- [7] R. Saito, T. Takeya, T. Kimura, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus,
Phys. Rev.B, **57**, 4145, (1998.)
- [8] カーボンナノチューブのフォノン分散関係とラマン強度
1997 年度修士論文 竹谷 隆夫
- [9] C. V. Raman, and K. S. Krishnan. Nature, **2**, 387, (1928.)
- [10] H. Kataura et al, unpublished

- [11] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fischer, and R. E. Smalley, *Science* **273**, 483, (1996.)

付録 A

プログラムソース

以下に、欠陥をもつナノチューブのフォノン分散関係とラマン強度を計算するために改良、開発したプログラムソースを示す。

A.1 欠陥が存在するチューブの最近接情報データを得るプログラム

場所:

file=houjou/for/Tubu-Phonon/saikin2.f

1. 実行:

プログラムを実行すると、欠陥が存在する場合のみ display 上に '点欠陥があります' とメッセージが表示される。

2. 入力ファイル:en.xyz2 (tube-xyz1.f の出力)

3. 出力ファイル:

(1)tube.near(最近接用データ n,m chiral angle も含む)

(2)saikn2(最近接用データ)

(3)roku3(六角形の抜き出し用データ)

```
c
c 最近接の原子座標を求めるプログラム
c (欠陥をもつチューブでも計算可能なように改良)
c
c
c 座標の入力 (FILE NAME=en.xyz2)
c ファイル (;saikn2) へのデータの出力 ; 最近接用
c ファイル (;roku3) へのデータの出力 ; 六角形の抜き出し用
c
c  programed by takao takeya
c
c  date 95.11.1
c
c      00.3.29 modified by R. Saito
c      00.10.7 modified by T. Houjou
c      [program start]
c
c      implicit real*8(a-h,o-z)
```

```

parameter (n=4000)
dimension x(n),y(n),z(n),kr(n,3)
dimension iil(n,4),ic(n,3),iic(n),rr(n,3)

c
c ファイルからの座標の入力 (FILE NAME=en.xyz2)
c 座標=(x,y,z)、原子数 =nn2、並進ベクトルの大きさ =t
c
open(61,FILE='en.xyz2',status='old')
read(61,*)nn2
read(61,*)t
do 10 i=1,nn2
read(61,*) idum, x(i),y(i),z(i)
10 continue
read(61,*) nn,nm,theta
close(61)

c
c
c ファイル (;saikn2) へのデータの出力
c
open(60,FILE='saikn2',status='unknown')
do 20 i=1,nn2
k=1
iil(i,1)=i
iic(i)=i
do 30 j=1,nn2
b1=sqrt((x(j)-x(i))**2+(y(j)-y(i))**2+(z(j)-z(i))**2)
c
c ユニットセル内にある最近接原子の座標 ( 距離間が 1.5 以下)
c
if((b1.gt.0.3d0).and.(b1.lt.1.6d0)) then
k=k+1
iil(i,k)=j
ic(i,k-1)=iil(i,k)
rr(i,k-1)=z(j)-z(i)
kr(i,k-1)=0
endif
30 continue

c
c ユニットセル外にある最近接原子の座標 ( 距離間が 1.5 以下)
c
do 210 j=1,nn2
z2=z(j)+t
b2=sqrt((x(j)-x(i))**2+(y(j)-y(i))**2+(z2-z(i))**2)
if((b2.gt.0.3d0).and.(b2.lt.1.6d0)) then
k=k+1
iil(i,k)=j
ic(i,k-1)=iil(i,k)
rr(i,k-1)=z2-z(i)
kr(i,k-1)=1
endif
210 continue

c
do 220 j=1,nn2
z3=z(j)-t
b3=sqrt((x(j)-x(i))**2+(y(j)-y(i))**2+(z3-z(i))**2)
if((b3.gt.0.3d0).and.(b3.lt.1.6d0)) then

```

```

                k=k+1
                i1(i,k)=j
                ic(i,k-1)=i1(i,k)
                rr(i,k-1)=z3-z(i)
                kr(i,k-1)=-1
            endif
220        continue
            if(k.ne.4) then
                write(*,*)k,',','点欠陥があります。'
            endif
c          if(k.ne.4) stop'k.ne.4'
c          if(k.ne.4) stop k
                write(60,80) k,(i1(i,1),l=1,k)
80          format(5i5)
20        continue
        close(60)
c
c ファイル( ;roku3) へのデータの出力 ; 六角形の抜き出し用
c
        open(60,FILE='roku3',status='unknown')
        do 120 i=1,nn2
            k=1
            i1(i,1)=i
            do 130 j=1,nn2
                b1=sqrt((x(j)-x(i))**2+(y(j)-y(i))**2+(z(j)-z(i))**2)
c
c ユニットセル内にある最近接原子の座標 ( 距離間が 1.5 以下)
c
                if((b1.gt.0.3).and.(b1.lt.1.6)) then
                    k=k+1
                    i1(i,k)=j
                    goto 130
                endif
130        continue
            if(k.eq.2) then
                i1(i,3)=0
                i1(i,4)=0
            else if(k.eq.3) then
                i1(i,4)=0
            endif
                write(60,180)(i1(i,1),l=1,4)
180        format(4i5)
120        continue
        close(60)
c
c sa
c
        open(60,FILE='saikn2-z',status='unknown')
        do 310 i=1,nn2
            write(60,320) iic(i),(ic(i,j),j=1,3),(rr(i,j),j=1,3)
320        format(1i5,3i5,3f10.5)
310        continue
        close(60)
c
c
        open(60,FILE='tube.near',status='unknown')
        write(60,351) t

```

```
351  format(f25.20)
      do 330 i=1,nn2
      write(60,350) iic(i),(ic(i,j),j=1,3),(kr(i,j),j=1,3)
350  format(1i5,3i5,3i5)
330  continue
      write(60,*) nn,nm,theta
      close(60)
stop
end
```

A.2 欠陥が存在するチューブのフォノン分散関係を求めるプログラム

場所:

file= houjou/for/Tube-Phonon/tu-phonon2.f

1. 入力ファイル:

include 文: nk-size(原子数を定義)

(1)en.xyz2(プログラム tube-xyz1.f の出力)

(2)t-ch(プログラム tube-xyz1.f の出力)

2. 出力ファイル:

(1)tu-phonon1.dat(フォノン分散関係)

(2)velo(フォノン速度 分散を求めたときのみ使用)

(3)tu-eval(固有値、固有ベクトル)

(4)g-eval(全ての固有値の値)

(5)tasi(nvk 番目の固有ベクトル) (6)kei

(7)tensor

(nk: 原子数、 ns: 最大近接原子数、 nj:k 点の分割数、 ndmax: 求められる最大近接 (第何 ndmax 近接まで)、 ndmax1; 第何近接まで求めるか?)

プログラムは nk の値を入れて毎回、コンパイルする必要あり。

```

c
c----- tube の phonon の分散関係を求めるプログラム -----c
c      点欠陥があっても動くように改良したプログラム
c
c   programed by takao takeya
c
c   date 96.10.07
c      97.03.03 modified by R. Saito
c      00.03.27 modified by R. Saito for running on alpha machine
c              change the definition of nj and related part
c      00.10.10 modified by T. Houjou for point defects
c              nss を配列として定義し点欠陥があっても動くようにした。
c
c
c
c   入力 en.xyz2 (プログラム tube-xyz1.f)
c      t-ch (プログラム tube-xyz1.f)
c      nk-size (プログラム tube-xyz1.f)
c   出力 tu-phonon1.dat
c
c   nk; 原子数, ns; 最大近接原子数, nj; k 点の分割数
c   ndmax; 求められる最大近接 (第何 ndmax 近接まで)s
c   ndmax1; 第何近接まで求めるか?(1=<ndmax1=<ndmax)
c      implicit real*8(a-h,p-z)
c      implicit complex*16(o)
c
c   注; 原子数;nk を変える (parameter ファイル nk-size の中身)
c
c      include 'nk-size'
c      parameter (n1=nk*3,n=n1,ne=n1,nv=n1,nj=1,ns=18)
c      parameter (ndmax=4,ndmax1=4)
c
c      logical lw
c      complex*16 oD,V
c      dimension oD(n1,n),V(n1,n1),vk(n1,n1),ek(n),epo(n1)
c      dimension x(nk),y(nk),z(nk),ic(nk,ns),rz(nk,ns)

```

```

dimension a(nk,ns,3,3),iken(nk,ns),a2(nk,ns,3,3)
dimension qqq(nk),eee(nk*3,nj+1),xx(nk),qka(nk,ns)
dimension w(n1,7),e(n1),lw(n1),qkaa(nk,ns),dn(ndmax)
dimension fr(ndmax),fti(ndmax),fto(ndmax),nakc(nk,ns)
dimension a3(nk,ns,3,3),a4(nk,ns,3,3),daa(nk,ns)
dimension ar(4),ati(4),ato(4)
c 付加した部分
dimension nss(nk)
c
c  nij=nj
c  pi=atan(1.0d0)*4.0d0
c  eps=1.0d-16
c
c      ppp=6.6890
c      write(*,*)165*(ppp/6.78)**(-1)
c
c  pm: 炭素原子の質量
c  cc: 光速速度
c
c      pm=12.0d0/(6.022137d0)
c      cc=2.99792458d0
c      do i=1,n1
c          epo(i)=0.0d0
c      end do
c
c
c  nss; 第 ndmax1 までの近接原子の数を求める
c      do i=1,nk
c          nss(i)=0
c      end do
c
c      nss=0
c      enk=0.0d0
c      do i=1,ndmax1
c          if(mod(i,2).eq.1) then
c              nss(i)=3+nss(i)
c          else
c              nss(i)=6+nss(i)
c          endif
c      end do
c      write(*,*)' 近接原子数=',nss
c
c      factor(0<factor=<1.0): k の最大値に対してどれぐらいまで求める
c                          か?
c                          =1.0 T/pi まで
c      factor = 1.00d0
c
c  nn2; 原子数
c
c      open(61,FILE='en.xyz2',status='old')
c      read(61,*) nn2
c      if(nk.lt.nn2) stop 'nk.lt.nn2'
c      read(61,*) t,acc
c
c      write(*,*)' カイラルベクトル C_h = (', nCh,',', mCh ,')'
c      if(nn2.ne.nk) stop'nn2.ne.nk=change nk'
c      do 10 i=1,nn2
c          read(61,*) idum,x(i),y(i),z(i)

```

```

10  continue
    close(61)
c
    aa=1.42d0
c
    if(abs(aa-acc).gt.0.001) stop 'check acc or aa'
c
c  ch;|C_h|,t;|T|,qa;A 原子の周期,A 原子に対しての B 原子のずれ
c
    open(61,FILE='t-ch',status='old')
    read(61,21) t,ch,qa,qb,lo
21  format(5f25.20)
    close(61)
c
c  第四近接までの原子を求める subroutine を近接を呼ぶ。
c
    call kinsetu(nn2,ndmax,ndmax1,x,y,z,nk,ns
&,t,ic,rz,iken,ch,qa,qb,qqq,xx,qka,qkaa,dn,nss,nakc
&,daa)
c
c
c  力の定数を求める subroutine(Kmatrix) を呼ぶ。
c
c
    call Kmatrix(nn2,nk,ns,ndmax,ndmax1,a,a2,t,ch,qa,qb,
&iken,ic,qqq,rz,x,y,z,qka,qkaa,dn,nss,fr,fti,fto,nakc,a3,a4
&,daa,ar,ato,ati)
c
c
c  dkmax: k の最大値 zone は pi/t
c  nj: 分割数 (parameter 文で指定する。)
c  factor: 最大値に対してどれぐらいまで求めるか?
c
    kkk=0
    dkmax=pi/t*factor
c
c  nj = 1 の時は、ガンマ点のみなので修正する
c  この dk の値は dummy で意味がない
c
    dk=1.0d0
    if(nij.ne.1) dk=dkmax/float(nj-1)
c
c  dk=49.19024d0*1.0
c  write(*,*)1.0d0/dk*t/pi
c  dk=d0
c
c  Main do loop: 分散関係を計算する。
c
    do 20 i=1,nj
        write(*,*) 'do 20 i,nj =', i,nj
        rt=1.0d0/dk*float(i-1)
c
c  k 点に対する Dynamical Matrix を oD を求める。 subroutine(Dmatrix)
c
        write(*,*) 'call Dmatrix'
        call Dmatrix(nn2,oD,a,nk,ns,nss,n,n1,rt,rz,ic,a3,a4,a2)
c
c  oD を対角化する。

```

```

c      行列を対角化する subroutine(deigch) を呼ぶ。
c
c      固有ベクトルは 点 (i=1) の時にしか求めない。
c
cc     if(i.eq.1) then
cc       nnv=n
cc     else
cc       nnv=0
cc     end if
c
       nnv=n
       write(*,*) 'call deigch nnv=',nnv
       call deigch(od,n,n1,ne,nnv,eps,w,lw,e,v)
c
c      個有値をそれぞれに当てはめる
c
       ekk1=0.0d0
       k=0
       do 30 j=1,n
         if(i.eq.1) then
           if(e(j).lt.eps)then
             write(*,*) 'e(j)<0 , i , j = ',e(j),i,j
             epo(j)=abs(e(j))
           endif
         else
           epo(j)=e(j)*0.0d0
         endif
cc       endif
c
c
c
c
       k=k+1
30      continue
       do j=1,n
         eee(j,i)=sqrt(e(j)+epo(j))/cc/2.0d0/pi*1.0d3
       end do
c
c      点の個有値、個有ベクトルを求める。
c
       ig=1
       if(i.eq.ig) then
         do j=1,n
           if(j.ne.n) then
             ek(j)=eee(j,i)
             do jj=1,n
               vk(jj,j)=v(jj,j)
             end do
           else
             ek(n)=eee(n-2,i)
             ek(n-2)=eee(n,i)
             do jk=1,n
               vk(jk,n)=v(jk,n-2)
               vk(jk,n-2)=v(jk,n)
             end do
           end if
         end do
       end do

```

```

                endif
cc
121         continue
c
c   k 点の main loop 終了
c
20         continue

c
c   音速を求める。(k/pi のとき)
c
c
c           open(60,file='velo',status='unknown')
c           do i=n1-50,n1
c               write(60,111)i,
c   &eee(i,nj+1)*cc/0.0001*t*2.0/10d2
c 111       format(i5,' ',f10.5)
c           end do
c           close (60)

c           write(*,*)eee(n1,nj+1)
c           write(*,*)eee(n1-2,nj+1)
c           write(*,*)eee(n1-3,nj+1)

c           write(*,*)eee(n1,nj+1)*cc/0.001*t*2.0
c           write(*,*)eee(n1-2,nj+1)*cc/0.001*t*2.0
c           write(*,*)eee(n1-3,nj+1)*cc/0.001*t*2.0

c
c   出力 file(=tu-phonon1.dat) を作る。
c
c           open(60,file='tu-phonon9.dat',status='unknown')
c
c           kl=0
c           do 40 j=1,nn2*3
c
c   j が 奇数
c
c           if (mod(j,2).eq.1) then
c               do 50 i=1,nj
c                   kl=kl+1
c                   rt=dk*float(i-1)*t/pi
c                   write(60,100)rt,eee(j,i)
c 100          format(f10.5,' ',f12.5)
c 50          continue
c
c   j が 偶数
c
c           else
c               do 70 i=nj,1,-1
c                   kl=kl+1
c                   rt= dk*float(i-1)*t/pi
c                   write(60,100)rt,eee(j,i)
c 70          continue
c           endif
c
c 40          continue

```

```

c
      close(60)
      write(*,*)kl
c
c   点の固有値, 固有ベクトルの出力 file(tu-eval)
c   for xmol & raman 用
c
cc   kp=0
      open(60,file='tu-eval',status='unknown')
      nn=int(nn2*3/8)+1
c
      kpp=0
      do jji=1,nn
c         if((jji-1)*8+8.ge.nn2*3)
           if(kpp.eq.1) goto 210
           if((jji-1)*8+8.ge.nn2*3) then
             kpp=kpp+1
             write(60,200)(ek(i),i=1+8*(jji-1),nn2*3)
           else
             write(60,200)(ek(i),i=1+8*(jji-1),8+(jji-1)*8)
           endif
c
      write(60,*)' '
      do i=1,nn2*3
        if((jji-1)*8+8.ge.nn2*3) then
          write(60,200) (vk(i,j),j=1+8*(jji-1),nn2*3)
        else
          write(60,200) (vk(i,j),j=1+8*(jji-1),8+(jji-1)*8)
        endif
200      format(10000f10.4)
        end do
      write(60,*)' '
      end do
210      continue
      close(60)
c   check
c
c   以下はデータ解析用 解析をしたい時は、itest = 1 にする。
c
c   nvk : 見たい固有ベクトルの番号 (1-n) n がエネルギー最少のモード
c
c   出力 file g-eval : 固有値の値 (全部)
c         tasi : nvk 番目の固有ベクトル
      itest=0
c
c
      nvk =116
c
      if(itest.eq.1) then
c
      open(60,file='g-eval',status='unknown')
      do i=1,n
        write(60,108)i, ek(i)
108      format(i4,2x,f10.3)
      end do
      close(60)
      open(60,file='tasi',status='unknown')

```

```

        do i=1,nn2
          write(60,220) i,x(i),y(i),z(i),
&      vk(3*i-2,nvk),vk(3*i-1,nvk),vk(3*i,nvk)
220    format(i5,6f15.10)
        end do
        close(60)
c
      end if
c
      stop
      end
c-----c
c
c
c  第四近接までの原子を求める subroutine(kinsetu)
c
c-----c
      subroutine kinsetu(nn2,ndmax,ndmax1,x,y,z,nk,ns,t,ic,rz,
&iken,ch,qa,qb,qqq,xx,qka,qkaa,dn,nss,nakc,daa)
      implicit real*8(a-h,p-z)
      implicit complex*16(o)
      dimension x(nk),y(nk),z(nk),rz(nk,ns),qqq(nk),xx(nk),qka(nk,ns)
      dimension ic(nk,ns),iken(nk,ns),qkaa(nk,ns),dn(ndmax),nakc(nk,ns)
      dimension daa(nk,ns)
      dimension nss(nk)
c
c
c
      pi=atan(1.0d0)*4.0d0
      aa=1.42d0
      eps2=1.0d-6
c  第 n(n=1,2,3,4) 近接までの距離 dn(n=1,2,3,4)
c
      dn(1)=aa
      dn(2)=dsqrt(3.0d0)*aa
      dn(3)=2.0d0*aa
      dn(4)=dsqrt(7.0d0)*aa
c
c      unit cell を何倍移動させたいか;nan*t
c
      nan=int(dn(ndmax1)/t)+1
c
c  tube の座標より原子の角度を求める。
c
      do i=1,nn2
c
          if(abs(x(i)).le.eps2) then
              if(y(i).gt.-eps2) then
                  qqq(i)=pi/2.0d0
                  goto 18
              else
                  qqq(i)=pi*3.0d0/2.0d0
                  goto 18
              endif
          endif
      end if
c

```

```

c
    if(abs(y(i)).le.eps2) then
        if(x(i).gt.-eps2) then
            qq(i)=0.0d0
            goto 18
        else
            qq(i)=pi
            goto 18
        endif
    endif

c
c
    qq(i)=atan(y(i)/x(i))

c
    if(qq(i).le.eps2) then
        if(x(i).ge.0.0d0) then
            qq(i)=qq(i)+2.0d0*pi
            goto 18
        else
            qq(i)=qq(i)+pi
            goto 18
        endif
    endif

c
    if(qq(i).gt.eps2) then
        if(x(i).gt.0.0d0) then
            qq(i)=qq(i)
            goto 18
        else
            qq(i)=qq(i)+pi
            goto 18
        endif
    endif

c
18    continue
    if(qq(i).gt.2.0d0*pi) stop'qqq'
c    write(*,*)qq(i)*180/pi
    end do
    rr=ch/(2.0d0*pi)
    open(60,file='kei',status='unknown')
    write(60,*) nn2
    write(60,*) ' '
    do i=1,nn2
        write(60,12)rr*cos(qq(i)),rr*sin(qq(i)),z(i)
12    format('C',3f10.5)
    end do
    close(60)

c
c    rr;tube の半径
c
    rr=ch/(2.0d0*pi)
    do i=1,nn2
        xx(i)=rr*qq(i)
    end do
c    write(*,*)2.0*pi*rr,ch
c    write(*,*)qq(2),xx(2)
c

```

```

c
c
c   第 n 近接までの最近接原子を求める。
c
c
c   nan2=int(dn(ndmax1)/ch)+4
c
c
c   do 10 i=1,nn2
c   k;k 番目の探索中の原子
c       k=0
c
c   ii:T 方向の移動
c
c       do 60 ii=1,nnan
c       do 30 j=1,nn2
c
c
c           st=0.0d0
c           if(ii.eq.1) then
c
c   iii:Ch 方向への移動
c
c           do 123 iii=-nan2,nnan2
c           x1=xx(j)+float(iii)*ch-xx(i)
c           b1=sqrt( x1*x1 + ( z(j)-z(i) ) * ( z(j)-z(i) ) )
c
c   c ユニットセル内の近接原子 (1 ~ ndmax1) を求める。
c
c
c       do ijj=1,ndmax1
c           dmax=dn(ijj)+0.1d0
c           if(ijj.eq.1) then
c               dmin=0.3d0
c           else
c               dmin=dn(ijj-1)+0.1d0
c           endif
c
c           if((b1.gt.dmin).and.(b1.lt.dmax)) then
c               k=k+1
c   最近接原子から見た次の原子
c               ic(i,k)=j
c               rz(i,k)=z(j)-z(i)
c               iken(i,k)=ijj
c               qka(i,k)=x1
c               qkaa(i,k)=xx(j)+float(iii)*ch-xx(i)
c               nakc(i,k)=iii
c               daa(i,k)=sqrt(rz(i,k)*rz(i,k)+(x(j)-x(i))**2
c   &+(y(j)-y(i))**2)
c               endif
c           end do
c   123         continue
c           endif
c   30         continue
c
c
c   c ユニットセル外にある近接原子;(+t)

```

```

c
      do 40 j=1,nn2
      do 124 iii=-nan2,nan2
      x1=xx(j)+float(iii)*ch-xx(i)
      z2=z(j)+float(ii)*t
      b2=dsqrt(x1*x1+(z2-z(i))*(z2-z(i)))
c
      do ij=1,ndmax1
      dmax=dn(ij)+0.1d0
      if(ij.eq.1) then
      dmin=0.3d0
      else
      dmin=dn(ij-1)+0.1d0
      endif
c
      if((b2.gt.dmin).and.(b2.lt.dmax)) then
      k=k+1
      ic(i,k)=j
      rz(i,k)=z2-z(i)
      iken(i,k)=ij
      qka(i,k)=x1
      qkaa(i,k)=xx(j)+float(iii)*ch-xx(i)
      nakc(i,k)=iii
      daa(i,k)=dsqrt(rz(i,k)*rz(i,k)+(x(j)-x(i))**2
&+(y(j)-y(i))**2)
      endif
      end do
124      continue
40      continue
c
c 外;(-t)
c
      do 50 j=1,nn2
      do 125 iii=-nan2,nan2
      x1=xx(j)+float(iii)*ch-xx(i)
      z3=z(j)-float(ii)*t
      b3=sqrt(x1*x1+(z3-z(i))*(z3-z(i)))
c
      do ij=1,ndmax1
      dmax=dn(ij)+0.1d0
      if(ij.eq.1) then
      dmin=0.3d0
      else
      dmin=dn(ij-1)+0.1d0
      endif
c
      if((b3.gt.dmin).and.(b3.lt.dmax)) then
      k=k+1
      ic(i,k)=j
      rz(i,k)=z3-z(i)
      iken(i,k)=ij
      qka(i,k)=x1
      qkaa(i,k)=xx(j)+float(iii)*ch-xx(i)
      nakc(i,k)=iii
      daa(i,k)=dsqrt(rz(i,k)*rz(i,k)+(x(j)-x(i))**2
&+(y(j)-y(i))**2)
      endif

```

```

        end do
125        continue
50        continue
60        continue
c
c      nss(i) : i 番目の原子が k 個の最近接原子を持つ
c
          nss(i)=k
          nssmax=18
          if(k.lt.nssmax) then
            write(*,*) 'nss(i)=kz',i,nss(i)
          endif
c      if(k.ne.nss) stop'k-kinsetu'
10    continue
      return
      end
c-----c
c
c
c      D の成分を求める subruitn(Dmatrix)
c
c-----c
      subroutine Dmatrix(nn2,oD,a,nk,ns,nss,n,n1,rt,rz,ic,a3,a4,a2)
      implicit real*8(a-h,p-z)
      implicit complex*16(o)
      dimension oD(n1,n),a3(nk,ns,3,3),a4(nk,ns,3,3)
      dimension a(nk,ns,3,3),rz(nk,ns),ic(nk,ns),a2(nk,ns,3,3)
      dimension nss(nk)
      data oi/(0.0d0,1.0d0)/
c
c
c      pi=4.0*atan(1.0)
c
c      D の初期化
c
      do 1 i=1,n1
        do 2 j=1,n
          oD(i,j)=(0.0d0,0.0d0)
2        continue
1        continue
c
c
c      pm; 質量,cc; 光速
          pm=12.0d0/(6.022137d0)
          cc=2.99792458d0
c
          do 100 i=1,nn2
            k=0
            do 110 ii=1,nss(i)
              kp=ic(i,ii)
              do 5 j=1,3
                do 6 jj=1,3
c
                  kj=j+(i-1)*3
                  kjj=jj+(kp-1)*3
                  al=a(i,ii,j,jj)
                  oD(kj,kjj)=-exp(oi*rt*rz(i,ii))*al/(pm*0.1d0)

```

```

      &   +oD(kj,kjj)
6      continue
5      continue
110   continue
100   continue
c
      do 10 i=1,nn2
          k=0
          do 20 ii=1,nss(i)
              do j=1,3
                  do jj=1,3
                      k=k+1
                      al=a(i,ii,j,jj)
                      oD(j+(i-1)*3,jj+(i-1)*3)=oD(j+(i-1)*3,jj+(i-1)*3)
&                      +al/(pm*0.1d0)
                          end do
                      end do
20      continue
c      if(k.lt.nss*9)stop'hen-Dmatrix'
10     continue
      write(*,*)'ok'
      return
      end
c-----*abs(cos(st1))-----c
c
c      KA と KB; 力の定数を求める subruitn(Kmatrix)
c
c
c-----c
      subroutine Kmatrix(nn2,nk,ns,ndmax,ndmax1,a,a2,t,ch,qa,qb,
& iken,ic,qqq,rz,x,y,z,qka,qkaa,dn,nss,fr,fti,fto,nakc,a3,a4
& ,daa,ar,ato,ati)
      implicit real*8(a-h,p-z)
      implicit complex*16(o)
      dimension a(nk,ns,3,3),a2(nk,ns,3,3),rz(nk,ns)
      dimension qqq(nk),iken(nk,ns),ic(nk,ns),qka(nk,ns)
      dimension x(nk),y(nk),z(nk),qkaa(nk,ns),dn(ndmax)
      dimension fr(ndmax),fti(ndmax),fto(ndmax),nakc(nk,ns)
      dimension a3(nk,ns,3,3),a4(nk,ns,3,3),daa(nk,ns)
      dimension ar(4),ati(4),ato(4)
      dimension nss(nk)
c
      aa=1.42d0
      pi=atan(1.0d0)*4.0d0
      eps2=1.0d-6
      rr=ch/(2.0*pi)
c
c
c      第 n(n=1,ndmax) までの力の定数を設定
c      fr;Radial, fti,fto;Tangential
          fr(1)=36.5d0
          fti(1)=24.5d0
          fto(1)=9.82d0
c
          fr(2)=8.80d0
          fti(2)=-3.23d0
          fto(2)=-0.400d0

```

```

c
      fr(3)=3.00d0
      fti(3)=-5.25d0
      fto(3)=0.15d0
c
      fr(4)=-1.92d0
      fti(4)=2.29d0
      fto(4)=-0.58d0
c
c
c
c
c   x 軸に対しての j 原子のチューブの軸に対しての回転角 qqq
c
c   力の定数を求める
c
c   st; 軸に対する回転角
c   iken(i,ii); 第何近接か
c   irst: test 用 変数
c   irst=0
c
c   open(60,file='tensor',status='unknown')
c   do 20 i=1,nn2
c     tr=0.0d0
c     do 30 ii=1,nss(i)
c       tr=0.0
c       ij=ic(i,ii)
c
c       st1=qkaa(i,ii)/ch*2.0d0*pi
c
c
c
c   fr,fti,fto;x,y,z 方向の力の定数
c
c   do ij=1,ndmax1
c
c   if(iken(i,ii).eq.ijj) then
c
c       tr=dsqrt(abs(dn(ijj)*dn(ijj)-rz(i,ii)*rz(i,ii)))
c       if(qka(i,ii).lt.0.0d0) then
c         tr=-tr
c       endif
c
c
c       if(abs(tr).lt.eps2) then
c         if(rz(i,ii).gt.0.0d0) then
c           st2=pi/2.0d0
c         else
c           st2=-pi/2.0d0
c         end if
c       else
c         st2=atan(rz(i,ii)/tr)
c       endif
c
c
c
c   st=qqq(i)
c   fr1=fto(ijj)+fto(ijj)*(1.0d0-abs(cos(st1/2.0d0)))

```

```

c      fr1=fto(ijj)*(dn(ijj)/daa(i,ii))**3.5
          fto1=fti(ijj)+fti(ijj)*abs(sin(st2))
&(1.0d0-abs(cos(st1/2.0d0)))
c      fto1=fti(ijj)*abs(sin(st2))/( abs(cos(st1/2.0d0)))
          fti1=fr(ijj)+
&abs(cos(st2))*fr(ijj)*
&(1.0d0-abs(cos(st1/2.0d0)))
c      fto1=fti(ijj)
c      fti1=fr(ijj)
c      fr1=fto(ijj)
          endif
          end do

c
          cs=cos(st2)
          ss=sin(st2)

c
          a2(i,ii,1,1)=fr1
          a2(i,ii,1,2)= 0.0d0
          a2(i,ii,1,3)= 0.0d0
          a2(i,ii,2,1)= 0.0d0
          a2(i,ii,2,2)=fti1* cs * cs + fto1 * ss * ss
          a2(i,ii,2,3)=( fti1 - fto1 ) * ss * cs
          a2(i,ii,3,1)=0.0d0
          a2(i,ii,3,2)=a2(i,ii,2,3)
          a2(i,ii,3,3)=fto1 * cs * cs + fti1 * ss * ss

c
c
          a11=a2(i,ii,1,1)
          a22=a2(i,ii,2,2)
          a23=a2(i,ii,2,3)
          a33=a2(i,ii,3,3)

c
          cs=cos(st+st1/2.0d0)
          ss=sin(st+st1/2.0d0)

c
          a(i,ii,1,1)= a11*cs*cs + a22*ss*ss
          a(i,ii,1,2)= (a11-a22)*cs*ss
          a(i,ii,1,3)=-a23*ss
          a(i,ii,2,1)= a(i,ii,1,2)
          a(i,ii,2,2)= a22*cs*cs + a11*ss*ss
          a(i,ii,2,3)= a23*cs
          a(i,ii,3,1)= a(i,ii,1,3)
          a(i,ii,3,2)= a(i,ii,2,3)
          a(i,ii,3,3)= a33

30      continue
20      continue

c
c
c      write(*,*) ,a(i,ii,1,1),a(i,ii,2,2),a(i,ii,3,3)
      return
      end

c-----c
c
c      行列を対角化する subroutine(deigch)
c
c-----c

```

```

C
SUBROUTINE DEIGCH(A,N,N1,NE,NV,EPS,W,LW,E,V)
IMPLICIT REAL*8 (A-H, O-Z)
COMPLEX*16 A,V,CR,CS,X
LOGICAL SW, LW
DIMENSION A(N1,N), E(N1), V(N1,N), W(N1,7), LW(N1)
DREAL(X)=X
DIMAG(X)=-X*(0.0DO,1.0DO)
X=X
IF(N.LE.0 .OR. NE.EQ.0 ) GO TO 910
NEA=IABS(NE)
NVA=IABS(NV)
IF(N1.LT.N .OR. N.LT.NEA .OR. NEA.LT.NVA ) GO TO 920
IF(EPS.LT.0.DO) EPS=1.D-16
NM1=N-1
N2=N-2
IF(N2) 10, 20, 50
C WHEN N=1
10 E(1)=A(1,1)
IF(NV.NE.0 ) V(1,1) = 1.0DO
GO TO 900
C WHEN N=2
C COMPUTE EIGENVALUES OF 2*2 MATRIX
20 CALL ERRSET(207,256,-1,1)
W(1,1)=A(1,1)
W(2,1)=A(2,2)
W(1,2)=CDABS(A(2,1))
A(1,1)=A(2,1)/W(1,2)
T = 0.5DO*(W(1,1)+W(2,1))
R=W(1,1)*W(2,1)-W(1,2)**2
D=T*T-R
Q=DABS(T)+DSQRT(D)
IF(T.LT.0.) Q=-Q
T=T*FLOAT(NE)
IF(T) 40, 30, 30
30 E(1)=Q
IF(NEA.EQ.2) E(2)=R/Q
GO TO 310
40 E(1)=R/Q
IF(NEA.EQ.2) E(2)=Q
GO TO 310
C WHEN N=3,4,...
C REDUCE TO TRIDIAGONAL FORM BY HOUSEHOLDER'S METHOD
50 DO 60 I=1,N
60 W(I,1)=A(I,I)
DO 190 K=1,N2
K1=K+1
S=0.
DO 70 I=K1,N
70 S=S+DREAL(A(I,K))**2+DIMAG(A(I,K))**2
SR = DSQRT(S)
T=CDABS(A(K1,K))
W(K,2)=-SR
IF(T) 90, 80, 90
80 A(K,K) = 1.0DO
GO TO 100
90 A(K,K)=A(K1,K)/T

```

```

100 IF(S.EQ.0.) GO TO 190
    R = 1.0D0/(S+T*SR)
    A(K1,K)=A(K1,K)+SR*A(K,K)
    DO 140 I=K1,N
        CS=(0.,0.)
        IF(I.EQ.K1) GO TO 120
        IM1 = I-1
        DO 110 J=K1,IM1
110 CS=CS+A(I,J)*A(J,K)
120 CS=CS+W(I,1)*A(I,K)
        IF(I.EQ.N) GO TO 140
        IP1 = I+1
        DO 130 J=IP1,N
130 CS=CS+DCONJG(A(J,I))*A(J,K)
140 A(I,I)=CS*R
        CS=(0.,0.)
        DO 150 I=K1,N
150 CS=CS+DCONJG(A(I,K))*A(I,I)
        CS = 0.5D0*R*CS
        DO 160 I=K1,N
160 A(I,I)=A(I,I)-CS*A(I,K)
        DO 170 I=K1,N
170 W(I,1) = W(I,1)-2.0D0*DREAL(A(I,K)*DCONJG(A(I,I)))
        IP1 = K+2
        DO 180 I=IP1,N
            IM1 = I-1
            DO 180 J=K1,IM1
180 A(I,J)=A(I,J)-A(I,K)*DCONJG(A(J,J))-A(I,I)*DCONJG(A(J,K))
190 CONTINUE
    W(NM1,2)=CDABS(A(N,NM1))
    A(NM1,NM1)=A(N,NM1)/W(NM1,2)
C COMPUTE EIGENVALUES BY BISECTION METHOD
    CALL ERRSET(207,256,-1,1)
    R=DMAX1((DABS(W(1,1))+DABS(W(1,2))), (DABS(W(NM1,2))+DABS(W(N,1))))
    DO 200 I=2,NM1
        T=DABS(W(I-1,2))+DABS(W(I,1))+DABS(W(I,2))
        IF(T.GT.R) R=T
200 CONTINUE
    EPS1=R*0.1D-15
    EPS2=R*EPS
    DO 210 I=1,NM1
210 W(I,3)=W(I,2)**2
        IF(NE.LT.0) R=-R
        F=R
        DO 220 I=1,NEA
220 E(I)=-R
        DO 300 K=1,NEA
            D=E(K)
230 T = 0.5D0*(D+F)
            IF(DABS(D-T).LE.EPS2 .OR. DABS(F-T).LE.EPS2 ) GO TO 300
            J=0
            I=1
240 Q=W(I,1)-T
250 IF(Q.GE.0.) J=J+1
            IF(Q.EQ.0.) GO TO 260
            I=I+1
            IF(I.GT.N) GO TO 270

```

```

CALL OVERFL(L)
Q=W(I,1)-T-W(I-1,3)/Q
CALL OVERFL(L)
IF(L.NE.1) GO TO 250
J=J+1
I=I-1
260 I=I+2
IF(I.LE.N) GO TO 240
270 IF(NE.LT.0) J=N-J
IF(J.GE.K) GO TO 280
F=T
GO TO 230
280 D=T
M=MINO(J,NEA)
DO 290 I=K,M
290 E(I)=T
GO TO 230
300 E(K)=T
C COMPUTE EIGENVECTORS BY INVERSE ITERATION
310 CALL ERRSET(207, 10, 5,2)
IF(NV.EQ.0) GO TO 900
MM=584287
CALL ERRSET(207,256,-1,1)
DO 490 I=1,NVA
DO 320 J=1,N
W(J,3)=W(J,1)-E(I)
W(J,4)=W(J,2)
320 W(J,7) = 1.0D0
SW=.FALSE.
C REDUCE TO TRIANGULAR FORM
DO 340 J=1,MM1
IF(DABS(W(J,3)).LT.DABS(W(J,2))) GO TO 330
IF(W(J,3).EQ.0.) W(J,3)=1.0D-30
W(J,6)=W(J,2)/W(J,3)
LW(J)=.FALSE.
W(J+1,3)=W(J+1,3)-W(J,6)*W(J,4)
W(J,5)=0.
GO TO 340
330 W(J,6)=W(J,3)/W(J,2)
LW(J)=.TRUE.
W(J,3)=W(J,2)
T=W(J,4)
W(J,4)=W(J+1,3)
W(J,5)=W(J+1,4)
W(J+1,3)=T-W(J,6)*W(J,4)
W(J+1,4)=-W(J,6)*W(J,5)
340 CONTINUE
IF(W(N,3).EQ.0.) W(N,3)=1.0D-30
C BEGIN BACK SUBSTITUTION
IF(I.EQ.1 .OR. DABS(E(I)-E(I-1)).GE.EPS1) GO TO 360
C GENERATE RANDOM NUMBERS
DO 350 J=1,N
MM=MM*48828125
350 W(J,7)=FLOAT(MM)*0.4656613E-9
360 CALL OVERFL(L)
T=W(N,7)
R=W(N-1,7)

```

```
370 W(N,7)=T/W(N,3)
    W(N-1,7)=(R-W(N-1,4)*W(N,7))/W(N-1,3)
    CALL OVERFL(L)
    IF(L.NE.1) GO TO 390
    DO 380 J=1,N2
380 W(J,7)=W(J,7)*1.0D-5
    T=T*1.0D-5
    R=R*1.0D-5
    GO TO 370
390 IF(N.EQ.2) GO TO 440
    K=N2
400 T=W(K,7)
410 W(K,7)=(T-W(K,4)*W(K+1,7)-W(K,5)*W(K+2,7))/W(K,3)
    CALL OVERFL(L)
    IF(L.NE.1) GO TO 430
    DO 420 J=1,N
420 W(J,7)=W(J,7)*1.0D-5
    T=T*1.0D-5
    GO TO 410
430 K=K-1
    IF(K) 440,440,400
440 IF(SW) GO TO 470
    SW=.TRUE.
    DO 460 J=1,NM1
    IF(LW(J)) GO TO 450
    W(J+1,7)=W(J+1,7)-W(J,6)*W(J,7)
    GO TO 460
450 T=W(J,7)
    W(J,7)=W(J+1,7)
    W(J+1,7)=T-W(J,6)*W(J+1,7)
460 CONTINUE
    GO TO 360
470 DO 480 J=1,N
480 V(J,I)=W(J,7)
490 CONTINUE
C BEGIN BACK TRANSFORMATION (1)
    CR = 1.0D0
    DO 500 J=2,N
    CR=CR*A(J-1,J-1)
    DO 500 I=1,NVA
500 V(J,I)=V(J,I)*CR
C BEGIN BACK TRANSFORMATION (2)
    CALL ERRSET(207, 10, 5,2)
    IF(N.EQ.2) GO TO 600
    DO 590 I=1,NVA
    K=N2
550 CR=-A(K+1,K)*DCONJG(A(K,K))*W(K,2)
    IF(DREAL(CR).EQ.0.0 .AND. DIMAG(CR).EQ.0.0) GO TO 580
    CR = 1.0D0/CR
    CS=(0.,0.)
    IP1 = K+1
    DO 560 J=IP1,N
560 CS=CS+DCONJG(A(J,K))*V(J,I)
    CR=CR*CS
    DO 570 J=IP1,N
570 V(J,I)=V(J,I)-CR*A(J,K)
580 K=K-1
```

```

      IF(K.GE.1) GO TO 550
590 CONTINUE
600 CONTINUE
C NORMALIZE EIGENVECTORS
C NORMALIZE AS MAXIMUM ELEMENT=1
      DO 620 I=1,NVA
      T=DABS(DREAL(V(1,I)))+DABS(DIMAG(V(1,I)))
      K=1
      DO 610 J=2,N
      R=DABS(DREAL(V(J,I)))+DABS(DIMAG(V(J,I)))
      IF(T.GE.R) GO TO 610
      T=R
      K=J
610 CONTINUE
      CR = 1.0D0/V(K,I)
      DO 620 J=1,N
620 V(J,I)=V(J,I)*CR
      IF(NV.LT.0) GO TO 900
C ORTHOGONALIZE AS NORM=1
      DO 680 I=1,NVA
      IF(I.EQ.1 .OR. DABS(E(I)-E(I-1)).GT.EPS) GO TO 650
      IM1 = I-1
      DO 640 J=M,IM1
      CS=(0.,0.)
      DO 630 K=1,M
630 CS=CS+DCONJG(V(K,J))*V(K,I)
      DO 640 K=1,M
640 V(K,I)=V(K,I)-CS*V(K,J)
      GO TO 660
650 M=I
C NORMALIZE AS NORM=1
660 S=0.
      DO 670 J=1,N
670 S=S+DREAL(V(J,I))**2+DIMAG(V(J,I))**2
      T = DSQRT(1.0D0/S)
      DO 680 J=1,N
680 V(J,I)=V(J,I)*T
900 RETURN
C PRINT ERROR MESSAGE
910 WRITE(6,1000) N,NE
      GO TO 900
920 WRITE(6,1100) NV,NE,N,N1
      GO TO 900
1000 FORMAT(1H0,'(SUBR. DEIGCH) N=',I5,',NE=',I5,' N SHOULD BE GREATER
1 THAN ZERO AND NE SHOULD BE NON-ZERO. RETURN WITH NO CALCULATION.
2 ')
1100 FORMAT(1H0,'(SUBR. DEIGCH) NV=',I5,',NE=',I5,',M=',I5,',N1=',I5,
1' NV,NE,N,N1 SHOULD SATISFY THE FOLLOWING INEQUALITIES, !NV! <= !N
2E! <= N <= N1 .' /1H , 'RETURN WITH NO CALCULATION.' )
      END
      SUBROUTINE ERRSET(I,J,K,L)
      RETURN
      END
      SUBROUTINE OVERFL(L)
c L=2 means no overfl
      L=2
      RETURN

```

END

A.3 ユニットセルを任意倍するプログラム

場所:

file= houjou/for/Tube-Phonon/nanbai3.f

1. 実行方法:

nanbai3.f を実行すると display 上に'チューブを何倍する? n='と出てくるので、N 倍したいときは、N と display 上に入力すれば良い。

2. 入力ファイル:en.xyz2(tube-xyz1.f の出力。)

3. 出力ファイル:en.xyz2(上書きされることになる。)

```

c
c nT の program
c
c 入力 file en.xyz2 (tube-xyz1.f の出力)
c 出力 file nanbai-kekka.xyz (座標 file)
c      en.xyz2
c
c
c      implicit real*8(a-h,o-z)
c      parameter (nk=50000)
c      dimension x(nk),y(nk),z(nk)
c      dimension iic(nk),ic(nk,3),iz(nk,3)
c
c      write(*,*)'チューブを何倍する? nb='
c      read(*,*)nb
c      open(61,FILE='en.xyz2',STATUS='OLD')
c      read(61,*)nn
c      read(61,*)t
c      do 10 i=1,nn
c          read(61,*)j,x(i),y(i),z(i)
10      continue
c          read(61,*) n,m,theta
c          close(61)
c          aa=1.42d0
c      open(60,FILE='en.xyz3')
c      write(60,*)nn*n
c      write(60,124)t*n,aa
c          do k=1,n
c      do 11 i=1,nn
c          write(60,123)i,x(i),y(i),z(i)+t*k
c 124      format(f20.10,' ',f20.10)
c 123      format(i6,3f25.12)
c 11      continue
c          end do
c      close(60)
c      write(*,*)'チューブの原子数=',nb*nn
c          ii=nn
c      do 20 i=1,nn
c          do 21 jj=0,n-1
c              iii=ii+i+jj*ii
c              z(iii)=z(i)+(jj+1)*t
c              x(iii)=x(i)
c              y(iii)=y(i)
21      continue
20      continue
c

```

```

open(60,FILE='en.xyz2',STATUS='OLD')
write(60,*)nb*nn
  write(60,124)t*nb,aa
do 100 i=1,nb*nn
  write(60,700)i,x(i),y(i),z(i)
100 continue
write(60,*)n,m,theta
124 format(f20.10,' ',f20.10)
700 format(i6,3f25.12)
  close(60)

c
c 初期化
c
  do i=1,nb*nn
    iic(i)=0
    do j=1,3
      ic(i,j)=0
      iz(i,j)=0
    end do
  end do
do i=1,nb*nn
  k=0
  do j=1,n*nn
    bx=x(i)-x(j)
    by=y(i)-y(j)
    bz=z(i)-z(j)
    bb=sqrt(bx*bx+by*by+bz*bz)
    if((bb.gt.0.3d0).and.(bb.lt.1.6d0)) then
      k=k+1
      iic(i)=i
      ic(i,k)=j
      iz(i,k)=1
    endif
  end do
end do

open(60,FILE='tube.near',STATUS='UNKNOWN')
  do i=1,nb*nn
    write(60,16)iic(i),(ic(i,i1),i1=1,3),(iz(i,i2),i2=1,3)
16 format(7i6)
  end do
  close(60)
open(60,FILE='saikn-n',STATUS='UNKNOWN')
write(60,*)nb*nn
write(60,*)nb*t
i4=0
do 900 i=1,nb*nn
  ik=i4+i
  write(60,750)ik,x(i),y(i),z(i)
750 format(' ',i6,3f12.5)
900 continue
  close(60)

c
  stop
end

```