

1995 年度 卒業論文

カーボンナノチューブの電子状態

9210172

吉川将宇

電気通信大学 電子工学科 電子デバイス工学講座

指導教官 齋藤 理一郎 助教授

提出日 平成 8 年 2 月 6 日

概要

カーボンナノチューブはグラファイトを円筒上に丸めた形状である。グラファイトは結晶物質であり、結晶は原子が規則正しく周期的に整列した固体である。そして周期的であるということは並進対称性を持つということなので、カーボンナノチューブはグラファイトと同様に並進対称性を持つ物質である。これよりその原子間の原子軌道はブロッホの定理を満たすブロッホ軌道で表される。ところでカーボンナノチューブは波数 k の空間 (逆格子空間) で周期性を持つのでエネルギーは最小の単位のブリリアン領域中だけを求めればよい。また、カーボンナノチューブはユニットセルを何個もつなげた物質であるので、ユニットセル中の原子間の原子軌道でのエネルギーを考えれば後は対称性によって求まる。これより、カーボンナノチューブのエネルギーはブロッホ軌道を用いて、ユニットセル中での波数 k に対するエネルギー固有値 $E(k)$ として求めることができる。以上のことより、本研究では tight-binding 方を用いて計算を行ない様々なチューブのエネルギーバンド図を求めた。

目次

1	序論	1
1.1	フラレンとカーボンナノチューブの関係	1
1.2	カーボンナノチューブの生成法	1
1.2.1	アーク法	1
1.2.2	気相合成法	1
1.3	カーボンナノチューブの構造	2
1.3.1	カイラルベクトル	3
1.3.2	並進ベクトル	4
1.3.3	カーボンナノチューブの分類	4
1.4	カーボンナノチューブの電子状態	5
1.5	本研究の背景及び目的	6
2	計算方法	7
2.1	ブロッホ軌道	7
2.1.1	ブロッホの定理	7
2.1.2	ブロッホ軌道の波動関数	7
2.2	tight-binding 法	8
2.3	計算手順	10
2.4	tight-binding 法による 1 層のチューブのエネルギーの計算	10
2.5	太さの異なるチューブの電子状態の計算方法	19
2.6	使用プログラムの説明	21
2.6.1	チューブの原子の座標を求めるプログラム	21
2.6.2	原子の最近接を求めるプログラム	21
2.6.3	エネルギーバンドを求めるプログラム	21
3	結果・考察	22
3.1	1 層の円筒型チューブのエネルギー分散関係	22
3.1.1	\vec{C}_h が zigzag 型	22
3.1.2	\vec{C}_h が armchair 型	23
3.2	太さの異なるチューブのエネルギー分散関係	24
3.2.1	u_7 が 1 個の場合	24

3.2.2	u_7 が 2 個の場合	26
3.3	グラフの評価及び考察	28
4	結論	30

1 序論

カーボンナノチューブは、フラーレンの製造過程で偶然に発見された。この物質の興味深い点は、円筒形である(半径が小さい)場合であり、今回注目した点は、「電子状態は構造に対してどう変化するか」ということである。以下本節ではフラーレンとカーボンナノチューブの関係、生成法、構造及び電子状態、次いで本研究の背景、目的について述べる。

1.1 フラーレンとカーボンナノチューブの関係

フラーレンは炭素原子が多数集まって閉殻構造を有する多面体クラスタを形成した一連の物質群である。また、閉殻多面体を作るのに必要な12個の5員環に6員環の数をどんどん増やしていくと6員環でできた曲面が増加していき、ある特別な場合にはナノサイズのチューブ形状のフラーレンが形成される。これが、カーボンナノチューブである。カーボンナノチューブは、フラーレンが拡大解釈されたものと考えられ、別名でフラーレンチューブあるいはフラーレンの愛称を持ちいてバッキーチューブとも呼ばれることがある。

1.2 カーボンナノチューブの生成法

1.2.1 アーク法

実験によるとチューブは炭素電極間のアーク放電によって負極の先端部に生成される。アーク法によるチューブの合成は、融点に近い 3400°C で行なう。Heガスによる冷やし方の工夫によってチューブの大量合成が起きる。

1.2.2 気相合成法

ベンゼンの熱分解による 1100°C で成長する気相合成法は、低い反応温度にもか変わらず、一番内側の円筒でチューブの成長が起きる。この温度では、外側の部分にアモルファスカーボンが付着するが、 2800°C でアニールを行ない、グラファイト化を起こし、多層構造(気相成長炭素繊維、Vapor Grown Carbon Fiber、VGCF)を得る。

1.3 カーボンナノチューブの構造

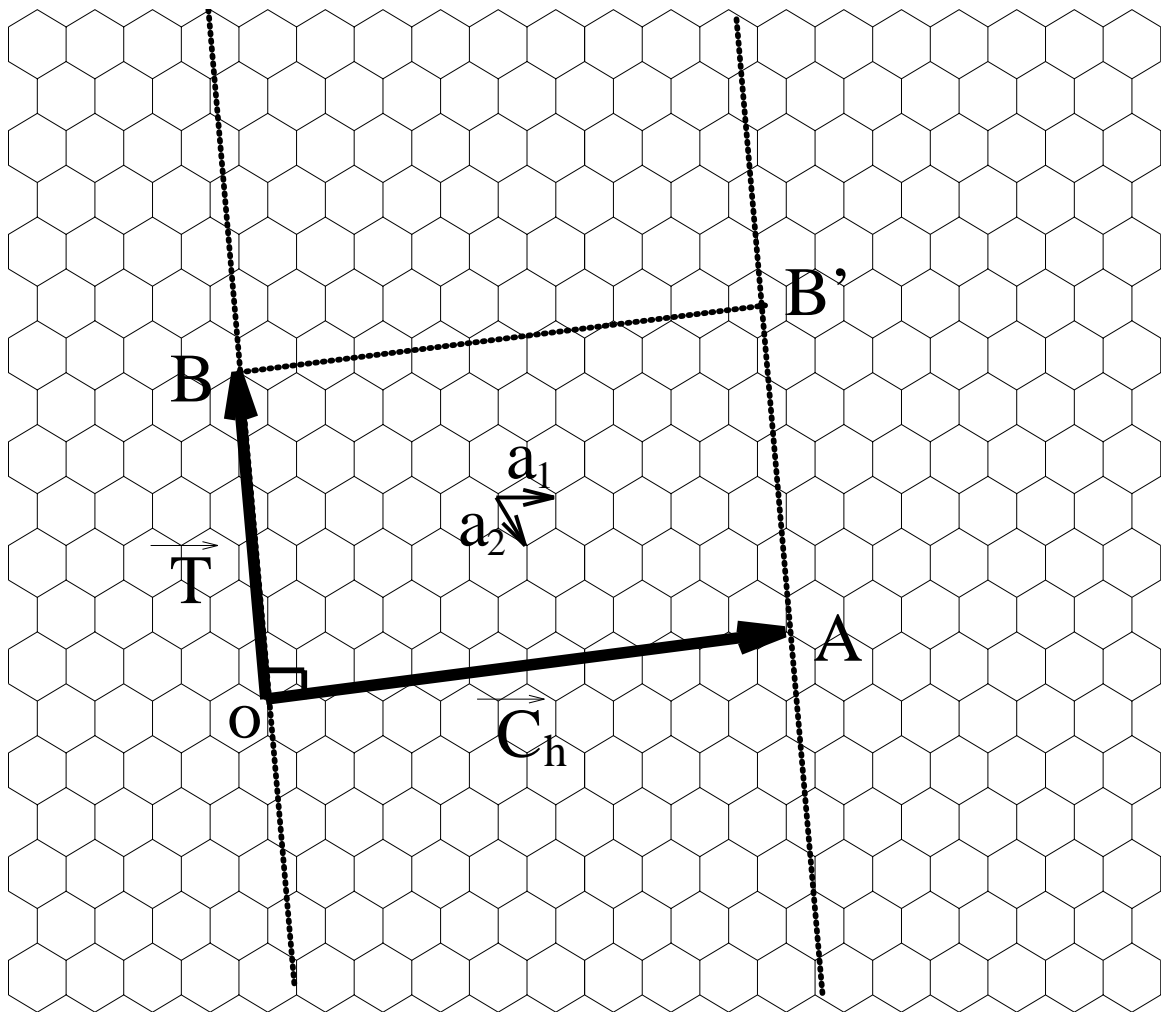
チューブを高解度透過型顕微鏡 (TEM) で観察すると、長さが $1\mu\text{m}$ 程度、断面の半径が数 nm の多層 (2 ~ 7 層) 同心円筒である。観測された最小の半径は、 C_{60} と同じ半径 (0.34nm) である。また層間の間隔 (0.34nm) はグラファイトの層間隔 (0.335nm) より大きく、非整合積層グラファイト (turbostratic graphite) の間隔 (0.344nm) に近い。チューブの両端は、ごく一部の例外を除いてギャップを持つ。半径の大きさの約 1000 倍の長さのチューブがどのように成長するか、またなぜ円筒形であるのかは興味深い。次に、構造的特徴としてチューブは、グラファイトの層を円筒形に巻いた物質である。実際には多くの形状のものがあり、2 重、3 重と入れ子状の多層チューブになっている場合が多く、種々の径また種々のらせんピッチのものが存在している。サイズが非常に小さくナノサイズであることがナノチューブと呼ばれているゆえんである。そしてカーボンナノチューブはその完全な形態により非常に頑強な構造体であるという特徴を有している。以下にカーボンナノチューブの構造の特性を示す。

【構造的な側面】

- 低次元構造
- ナノサイズ
- 構造的完全性
- らせん構造
- 入れ子構造
- 構造特異点 (5 員環、7 員環) の存在

【応用】

- 量子細線
- 強靱な構造体
- 吸着剤



1

Fig.1 チューブの展開図

1.3.1 カイラルベクトル

カーボンナノチューブの構造は、円筒面の展開図においてチューブの赤道に相当するベクトルで指定できる。 \vec{OA} をカイラルベクトル \vec{C}_h と呼ぶ。 \vec{C}_h は六方格子の基本格子ベクトル \vec{a}_1 \vec{a}_2 を用いて以下のように表す。

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 = (n, m) \quad (n, m \text{ は整数, } 0 \leq m \leq n)$$

¹/home2/students/yosikawa/tex/tube.eps

またチューブの1周の長さ $L = a\sqrt{n^2 + m^2 + nm}$ である。ここで $a = |\vec{a}_1| = |\vec{a}_2|$ は六方格子の格子長 (2.49) であり、チューブの炭素原子間距離 a_{c-c} (1.44) の $\sqrt{3}$ 倍である。チューブの直径 d_t は $d_t = L/$ である。

1.3.2 並進ベクトル

Fig.1 の O から \vec{C}_h に垂直な方向に伸ばして最初の格子点となる点を B と定める。OB を並進ベクトル \vec{T} と呼ぶ。 \vec{T} は \vec{a}_1 、 \vec{a}_2 を用いて

$$\vec{T} = t_1\vec{a}_1 + t_2\vec{a}_2 = (t_1, t_2) \quad (t_1, t_2 \text{ は互いに素}) \quad (1.1)$$

と表す。 t_1 、 t_2 は、 $\vec{C}_h \cdot \vec{T} = 0$ より以下のように表すことができる。

$$t_1 = \frac{2m+n}{d_R}, \quad t_2 = -\frac{2n+m}{d_R} \quad (1.2)$$

ここで d_R は $(2n+m)$ と $(2m+n)$ の最大公約数である。ところで d_R は n と m の最大公約数と関係があり、 $(n-m)$ が $3d$ の倍数の場合には、 $d_R = 3d$ であり、それ以外の場合には $d_R = d$ である。チューブのユニットセルは \vec{C}_h と \vec{T} からなる長方形 OAB'B である。そしてユニットセルの面積を 6 角形の面積で割ると、6 角形の数 N

$$N = \frac{|\vec{T} \times \vec{C}_h|}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} = \frac{2(n^2 + m^2 + nm)}{d_R} \quad (1.3)$$

を得る。チューブのユニットセル中の炭素原子数は $2N$ である。

1.3.3 カーボンナノチューブの分類

$\vec{C}_h = (n, n)$ をアームチェア型、 $\vec{C}_h = (n, 0)$ をジグザグ型、それ以外をカイラル型と呼ぶ。

1.4 カーボンナノチューブの電子状態

カーボンナノチューブの電子物性は、そのらせん構造のピッチとチューブの径に微妙に依存して、広いバンドギャップの半導体、狭いバンドギャップの半導体、あるいは金属へ変化するという極めて興味深い特性を示す。以下にカーボンナノチューブの電子状態の特性を示す。

【電子状態的な側面】

- らせん構造及びサイズにともなう電子物性の変化 (絶縁体、半導体、金属)
- 電子の非局在化

【応用】

- 半導体材料
- 導電材料
- 非線形光学材料

1.5 本研究の背景及び目的

近年、低次元物質の物性に多くの興味が寄せられており、微細加工技術によるナノスケール構造が実現され、電子デバイスへの応用研究が盛んである。そして、ナノチューブは、そのサイズから見てすでに1次元物質に近い条件を満たしていると考えられる。従って、金属的なバルク黒鉛とは異なる電子物性が予想される。これらのことを踏まえて、1層のカーボンナノチューブのエネルギー分散関係を求めるプログラムを開発し、すでに調べられている結果と参照してこのプログラムが正しく計算されているかを確認する。次にこのプログラムを用いて5員環、7員環を2組入れることによって作られる超格子構造を持つチューブ(今回は zigzag 型のみ)のエネルギー分散関係を求め、その性質を調べる。以下、本論文では2章で計算方法を述べ、3章で結果及び考察を述べ4章で結論を述べる。

2 計算方法

計算はすべて tight-binding 法を用いて行なった。

2.1 ブロッホ軌道

2.1.1 ブロッホの定理

電子が規則的に並んだポテンシャル中を運動する時一番エネルギーの低い状態は、電子が固体のすべての原子ポテンシャル中を運動する場合である。この場合、電子の波動関数は指数関数的に減衰しては固体中全体を行き渡らない。電子は波のように伝わるのが予想される。今 x 方向の並進対称操作を考える。 x 方向の基本並進ベクトルを a とし、 a だけ座標をずらす操作を T_a と表すことにする。この場合、 $n a$ 、 $m a$ (n 、 m は整数) ずらす操作を $T_{na}=(T_a)^n$ 、 $T_{ma}=(T_a)^m$ とおくと、 T_{na} と T_{ma} は同時固有値を持つ共通の関数 Ψ を持つ。 n と m は任意にとることができるので共通の関数 Ψ は並進対称性を持ち、 T_{na} に対する固有値として R^n (R は定数) でなければならない。また R は $R=e^{ika}$ のような絶対値 1 の固有値のみとする。結論として、並進対称操作 T_a に対する固有関数は、

$$T_a \Psi = e^{ika} \Psi$$

を満たす。これをブロッホの定理という。

2.1.2 ブロッホ軌道の波動関数

ブロッホの定理を満たす結晶の波動関数の基底は多くの形が考えられている。最も簡単なのは、平面波 e^{ikx} である。 x 、 $x+a$ に関してたくさんの平面波を重ね合わせて固体の電子状態を計算する方法は、その数学的取り扱いが容易なので、広く用いられている。一方ユニットセル中の i 番目の原子軌道 φ_i を用いてブロッホの定理を満たす軌道を作ることができる。その関数形は、

$$\Phi_i(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\vec{R}} \varphi_i(\vec{r} - \vec{R})$$

である。ここで、 \vec{R} は原子の座標である。

2.2 tight-binding 法

固体の固有状態 $\Psi_j(k,r)$ ($j=1,\dots,n$) はブロッホ軌道 $\Phi_i(k,r)$ ($i=1,\dots,n$) の線形結合を用いて以下のように表せる。

$$\Psi_j(k,r) = \sum_i^n C_{ij} \Phi_i(k,r) \quad (2.1)$$

$$\Phi_i(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\vec{R}} \varphi_i(\vec{r} - \vec{R}) \quad (2.2)$$

(C_{ij} : i 番目の分子軌道の j 番目の原子軌道の係数)

で表すことができる。また分子軌道のエネルギー E_j は (2.1) 式の Ψ_j を用いて

$$E_j = \frac{\langle \Psi_j | H | \Psi_j \rangle}{\langle \Psi_j | \Psi_j \rangle} \quad (2.3)$$

に表されるので、(2.1) 式を (2.3) 式に代入すると

$$\begin{aligned} E_j &= \frac{\sum_{i=1}^N C_{ij}^* C_{ij} \langle \Phi_i | H | \Phi_i \rangle}{\sum_{i=1}^N C_{ij}^* C_{ij} \langle \Phi_i | \Phi_i \rangle} \\ &= \frac{\sum_{i=1}^N H_{ij} C_{ij}^* C_{ij}}{\sum_{i=1}^N S_{ij} C_{ij}^* C_{ij}} \end{aligned} \quad (2.4)$$

$$\begin{aligned} H_{ij} &= \langle \Phi_i | H | \Phi_i \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Phi_i^* H \Phi_i dr \\ S_{ij} &= \langle \Phi_i | \Phi_i \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Phi_i^* \Phi_i dr \end{aligned}$$

H_{ij}, S_{ij} は原子軌道による期待値 (定数) であり、それぞれハミルトニアン行列、重なり積分行列と呼ぶ。またチューブの場合これらの行列は $2n$ 次となる。ここで H_{ij}, S_{ij} を固定してエネルギー E_j が最小になる用に C_{ij} で偏微分すると E_j は極小値となるので以下のような式となる。

$$\frac{\partial E_j}{\partial C_{ij}} \frac{\sum_{i=1}^N H_{ij} C_{ij}^* C_{ij}}{\sum_{i=1}^N S_{ij} C_{ij}^* C_{ij}} = \sum_{i=1}^N H_{ij} C_{ij} - \frac{\sum_{i=1}^N H_{ij} C_{ij}^* C_{ij}}{\sum_{i=1}^N S_{ij} C_{ij}^* C_{ij}} \sum_{i=1}^N S_{ij} C_{ij} = 0 \quad (2.5)$$

(2,5) 式に (2,3) 式を代入すると

$$\sum_{i=1}^N H_{ij} C_{ij} = E_j \sum_{i=1}^N S_{ij} C_{ij} \quad (2.6)$$

ここで列ベクトル $\vec{C}_j = (C_{1j}, \dots, C_{Nj})$ を定義すれば (2,6) 式は、

$$\begin{aligned} H_{ij} \vec{C}_j &= E_j S_{ij} \vec{C}_j \\ (H_{ij} - E_j S_{ij}) \vec{C}_j &= 0 \end{aligned}$$

\vec{C}_j は原子軌道の係数であるので $\vec{C}_j = 0$ だと原子軌道が 0 となってしまふ。これより行列 $(H_{ij} - E_j S_{ij})$ に逆行列が存在しないことが条件となり

$$\det(H_{ij} - E_j S_{ij}) = 0 \quad (2.7)$$

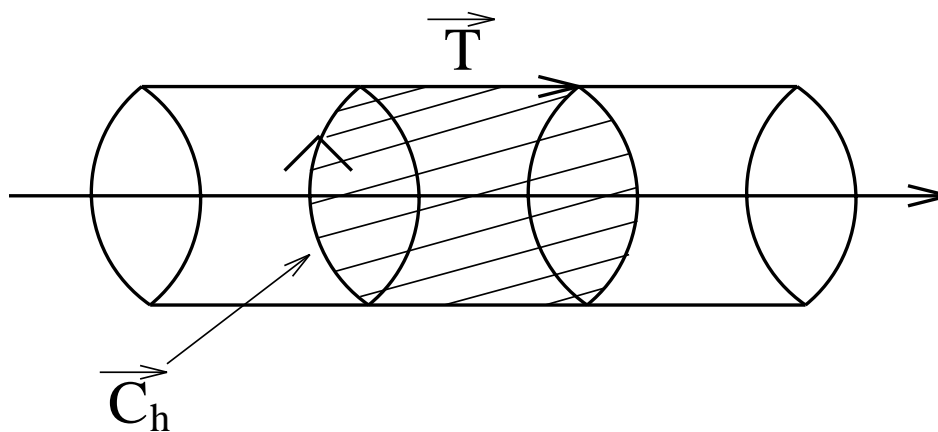
が導かれる。(2,7) 式を永年方程式と呼ぶ。(2,7) 式が k での固有値を求める方程式となる。このように、プロット軌道の線形結合を用いてエネルギー固有値を求める方法を tight-binding 法という。

2.3 計算手順

実際の計算手順は以下のような流れに沿って行なう。

- (i) ユニットセル、基本格子ベクトル \vec{a}_i を定める。
- (ii) 基本逆格子ベクトル \vec{b}_i 、ブリルアン領域を定める。
- (iii) 原子軌道を定めプロット軌道を作る。
- (iv) 各々の k の値について、プロット軌道の積分から計算される行列 $H(i, j), S(i, j)$ を求める。
- (v) 各々の k の値について永年方程式を解き、固有値 $E_j(k)$ を求めエネルギーの分散関係を得る。

2.4 tight-binding 法による 1 層のチューブのエネルギーの計算



2

Fig.2.1 チューブのユニットセル

(i) ユニットセル、基本格子ベクトル \vec{a}_i を定める

ユニットセルは \vec{C}_h と \vec{T} で囲まれた領域となる。基本格子ベクトルはチューブの並進方向と同一方向のベクトルとなるので \vec{T} が基本格子ベクトルとなる。

(ii) 基本逆格子ベクトル \vec{b}_i 、ブリルアン領域を定める。

グラフィット平面での基本逆格子ベクトルを \vec{b}_1 、 \vec{b}_2 とすると、求めるチューブの基本逆格子ベクトルは基本逆格子ベクトルを用いて以下のように表せる。

$$\vec{b}'_1 = x_1 \vec{b}_1 + y_1 \vec{b}_2 \quad \vec{b}'_2 = x_2 \vec{b}_1 + y_2 \vec{b}_2 \quad (2.8)$$

\vec{b}'_1 、 \vec{b}'_2 と \vec{C}_h 、 \vec{T} との間には以下のような関係がある。

$$\vec{C}_h \cdot \vec{b}'_1 = 2 \quad (2.9)$$

$$\vec{T} \cdot \vec{b}'_1 = 0 \quad (2.10)$$

$$\vec{C}_h \cdot \vec{b}'_2 = 0 \quad (2.11)$$

$$\vec{T} \cdot \vec{b}'_2 = 2 \quad (2.12)$$

また \vec{a}_i と \vec{b}_j には以下のような関係がある。

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2 \delta_{ij} \quad (i, j = 1, 2) \quad (2.13)$$

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & i = j \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases}$$

式 (2.9) ~ (2.12) に (1.1)、(1.2)、(2.8) を代入し (2.13) の条件を用いると、

$$\vec{b}'_1 = \frac{2}{mt_1 - nt_2} (-t_2 \vec{b}_1 + t_1 \vec{b}_2) \quad (2.14)$$

$$\vec{b}'_2 = \frac{2}{mt_1 - nt_2} (m \vec{b}_1 - n \vec{b}_2) \quad (2.15)$$

(2.14)、(2.15) に (1.3) を代入すると

$$\vec{b}'_1 = \frac{2 d_R}{2(m^2 + n^2 + mn)} (-t_2 \vec{b}_1 + t_1 \vec{b}_2) \quad (2.16)$$

$$\vec{b}'_2 = \frac{2 d_R}{2(m^2 + n^2 + mn)} (m \vec{b}_1 - n \vec{b}_2) \quad (2.17)$$

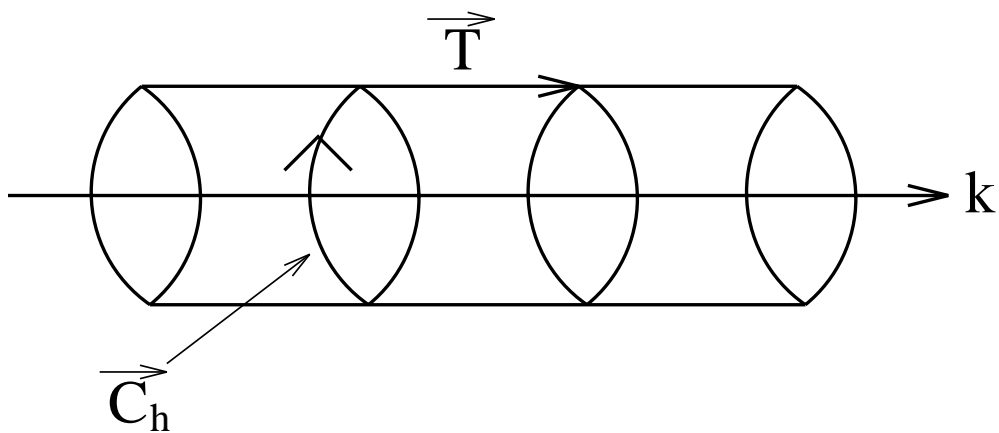
(2.16)、(2.17) に (1.4) を代入すると

$$\vec{b}'_1 = \frac{2}{N}(-t_2\vec{b}_1 + t_1\vec{b}_2)$$

$$\vec{b}'_2 = \frac{2}{N}(m\vec{b}_1 - n\vec{b}_2)$$

上式が求めるチューブの逆格子ベクトルである。

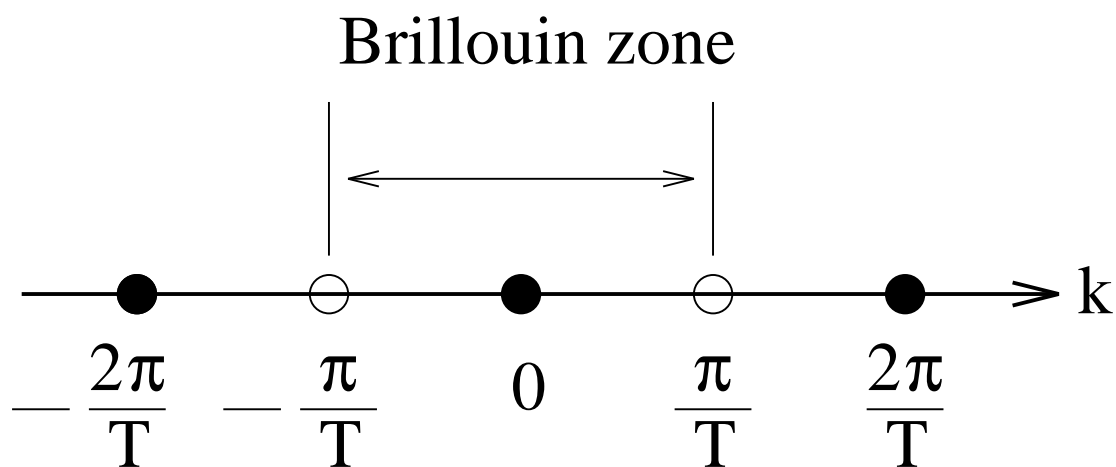
次にチューブの第一ブリルアン域を求める。チューブは k 方向に並進ベクトルの大きさ $|\vec{T}|=T$ の周期で繰り返つながっている。



3

Fig2.2 チューブの円筒軸と波数方向の関係図

このことからチューブは 1次元結晶の結晶格子と同様の考え方をい用いることができる。格子定数 T の結晶格子の逆格子は Fig2.3 の黒丸になる。逆格子空間 (k 空間) は今 1次元であるので直線となる。



⁴ Fig2.3 チューブの第一ブリルアン域

1次元の場合の逆格子ベクトルの垂直2等分面は基準点0と他の格子点の2等分点となる。これを白丸で表す。第一ブリルアン域は0を囲む最内側の白丸ではさまれた領域になるので、求めるブリルアン域は

$$-\frac{\pi}{T} \leq k \leq \frac{\pi}{T}$$

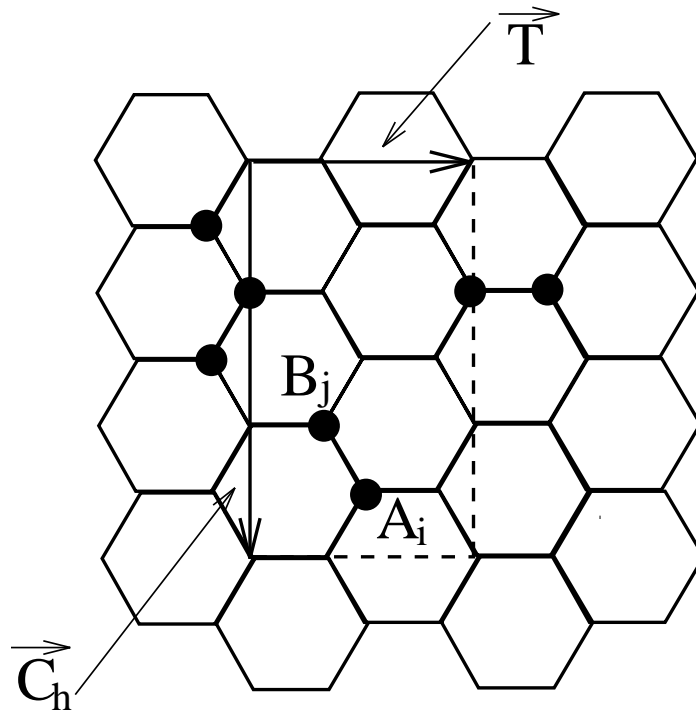
となる。ところで、波数空間でのチューブのユニットセルは0点(点)に対して鏡面对称性を持つ。これはエネルギー分散関係にも反映され、 $k=0$ で対称なバンド図となる。このことより実際に用いる k の範囲は

$$0 \leq k \leq \frac{\pi}{T}$$

とした。

⁴/home2/students/yosikawa/tex/buz.eps

(iii) 原子軌道を定めブロッホ軌道を作る。



⁵ Fig2.4 チューブのユニットセル最近接原子

Fig.2.4 のようにチューブのユニットセル内の最近接の原子を A 原子, B 原子として考える。A 原子に対する最近接の B 原子は 3 個であるが、各々等価ではない。これよりチューブの炭素原子の原子軌道はグラファイトと同様 結合をなす $2p_z$ 軌道で、3 種類の原子軌道になる。ここでユニットセルの接続部分について説明をする。

- チューブのユニットセルの接続部分

ブロッホ軌道の関数系で表される軌道は以下のような式になるがこの原子軌道の波動関数の位置ベクトル $\vec{r} - R_{A_i(B_j)}$ をユニットセルの共通の位相因子ベクトルと仮に置き代えた \vec{a} としてもブロッホの定理を満たす。

$$\Phi_{A_i(B_j)}(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{R_{A_i(B_j)}}^N e^{i\vec{k}R_{A_i(B_j)}} \varphi_{A_i(B_j)}(\vec{r} - R_{A_i(B_j)}) \quad (2.18)$$

⁵/home2/students/yosikawa/tex/unit1.eps

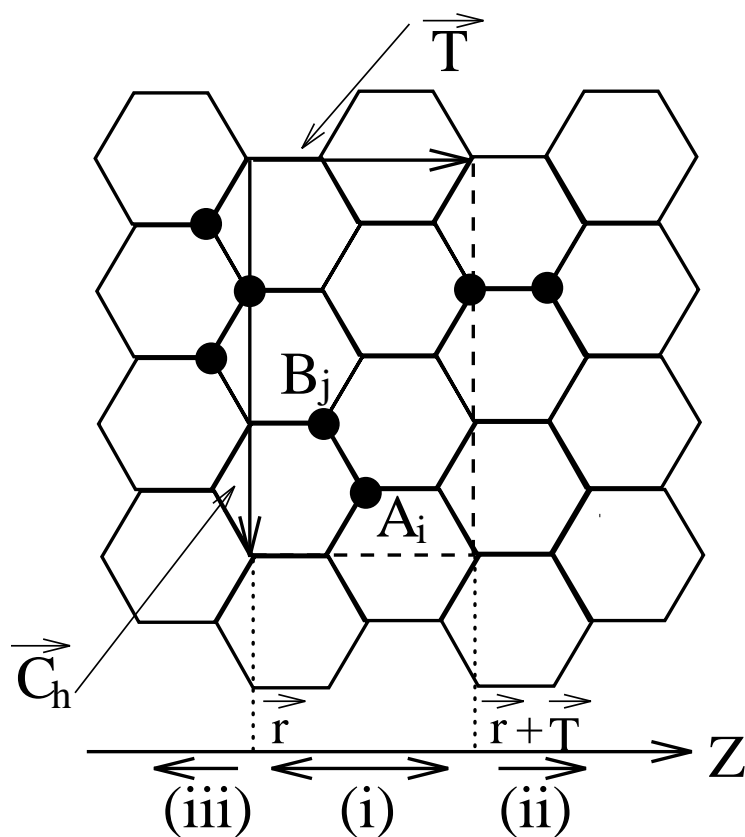
これより A_i, B_j 原子のブロッホ軌道はそれぞれ

$$\Phi_{A_i}(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{R_{A_i}}^N e^{i\vec{k}(\vec{r}-\vec{a})} \varphi_{A_i}(\vec{a}) \quad (2.19)$$

$$\Phi_{B_j}(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{R_{B_j}}^N e^{i\vec{k}(\vec{r}-\vec{a})} \varphi_{B_j}(\vec{a}) \quad (2.20)$$

となる。ここで Fig2.5 に示してある (i)、(ii)、(iii) にユニットセルの原子を分け、この考え方を基に行列成分を求めていく。

(iv) 各々の k の値について、ブロッホ軌道の積分から計算される行列 $H(i, j), S(i, j)$ を求める。



⁶ Fig2.5 チューブのユニットセル最近接原子

(I) H_{ij} を求める

1. $A_i A_i$ 間 ($B_j B_j$ 間)

$H_{A_i A_i}$ と $H_{B_j B_j}$ のハミルトニアン行列の要素は最近接の近似を用いれば自分自身の原子軌道 ($2P_z$ 軌道) しか残らないので、

$$H_{A_i A_i} = H_{B_j B_j} = H(i, i) = E_{2p} \quad (2p_z \text{ 軌道のエネルギー})$$

が得られる。

2. $A_i B_j$ 間

- 原子がユニットセル内部にある場合 ((i) の場合)

この位置に原子がある場合のハミルトニアン行列の行列成分は (2.19)、(2.20) 式より以下の式となる。

$$\begin{aligned} H(i, j) &= \int_{-\infty}^{\infty} \Phi_{A_i}(\vec{k}, \vec{r}) H \Phi_{B_j}(\vec{k}, \vec{r}) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r}-\vec{a})} H e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{r}-\vec{a})} \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_{A_i}(\vec{a}) H \varphi_{B_j}(\vec{a}) dr \\ &= t \end{aligned}$$

- 原子がユニットセル外部にある場合 ((ii) の場合)

この場合 \vec{C}_h 上の A 原子 ((iii) の位置) が \vec{T} だけ並進操作されて (ii) の位置にあると考える。これより A 原子のプロック軌道は

$$\Phi_{A_i}(\vec{k}, \vec{r} + \vec{T}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{T}} \Phi_{A_i}(\vec{k}, \vec{r})$$

となる。よってハミルトニアン行列成分は以下の式となる。

$$\begin{aligned} H(i, j) &= \int_{-\infty}^{\infty} \Phi_{A_i}(\vec{k}, \vec{r} + \vec{T}) H \Phi_{B_j}(\vec{k}, \vec{r}) \\ &= t e^{i\vec{k} \cdot \vec{T}} \end{aligned} \quad (2.21)$$

- 原子がユニットセル外部にある場合 ((iii) の場合)

先ほどと考え方は同様で、(ii) の位置にある A 原子が $-\vec{T}$ だけ並進操作されて (iii) の位置にあると考える。これより A 原子のプロック軌道は

$$\Phi_{A_i}(\vec{k}, \vec{r} - \vec{T}) = e^{-i\vec{k} \cdot \vec{T}} \Phi_{A_i}(\vec{k}, \vec{r})$$

となる。よってハミルトニアン of 行列成分は以下の式となる

$$\begin{aligned} H(i, j) &= \int_{-\infty}^{\infty} \Phi_{A_i}(\vec{k}, \vec{r} - \vec{T}) H \Phi_{B_j}(\vec{k}, \vec{r}) \\ &= t e^{-i\vec{k} \cdot \vec{T}} \end{aligned} \quad (2.22)$$

3. $B_j A_i$ 間

H 行列は固有値が実数の複素行列でエルミート性を持つことより、
 $H_{B_j A_i} = H(j, i) = H_{A_i B_j}^* = H^*(i, j)$

(II) $S(i, j)$ を求める

最近接の原子の考え方は $H(i, j)$ を求める時と全く同様である。

1. $A_i A_i$ 間 ($B_j B_j$ 間)

$$\begin{aligned} S(i, i) &= \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}_{A_i}} \sum_{\vec{R}_{B_j}} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{0}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{0}} \int_{-\infty}^{\infty} |\varphi_{A_i}(\vec{r})|^2 dr \\ &= 1 \end{aligned} \quad (2.23)$$

2. $A_i B_j$ 間

$$S(i, j) = s e^{i\vec{k} \cdot \vec{T}} \quad (2.24)$$

$$s = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_{A_i}(\vec{r} - \vec{a}) \varphi_{B_j}(\vec{r} - \vec{a}) dr \quad (2.25)$$

3. $B_j A_i$ 間

$$S(j, i) = S_{A_i B_j}^* = S^*(i, j) \quad (2.26)$$

(v) 各々の k の値について永年方程式を解き、固有値 $E_j(k)$ 、固有関数 $\Psi_j(k)$ を求める

(iv) の (I)、(II) で求めた式を (2.7) の永年方程式に代入して波数 k に対する固有エネルギー E を求める。ここで今回は fortran を用いてプログラムを作成した。そしてこの結果は 3 章の Fig3.1 ~ Fig3.8 に記載した。今回の方法では、チューブのユニットセルの最近接の原子の情報と並進ベクトル \vec{T} の大きさがわかればチューブのエネルギー分散関係を求めることができる。この方法の最大の利点は原子の位置座標の情報を必要としないことである。今回の方法でプログラムを組むと、前者に比べて原子の位置座標を省略できるぶんプログラムも簡略化され計算時間も短縮される。

2.5 太さの異なるチューブの電子状態の計算方法

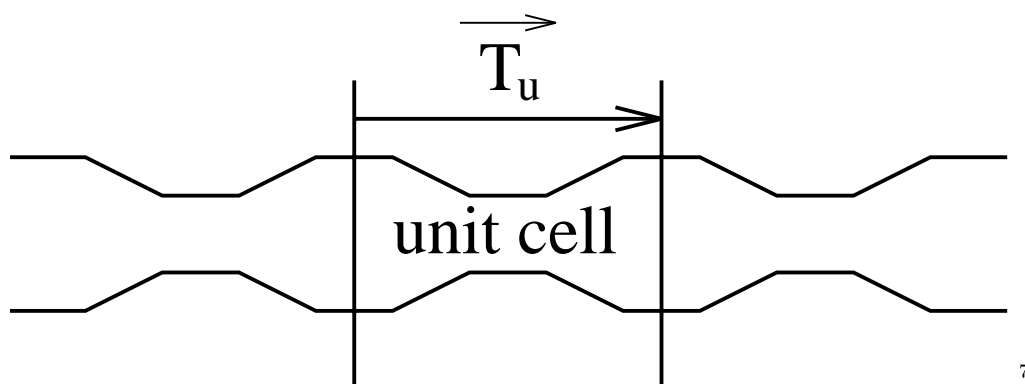


Fig2.6 超格子構造を持つチューブ

Fig2.6 のような 2 つの異なる太さのチューブが周期的につながってる超格子構造チューブを考える。チューブの接続部分より並進ベクトルと炭素原子の最近接の情報からエネルギー分散関係を求められることがわかった。ユニットセルを Fig2.7 のようにとると並進ベクトル T_u の大きさは以下のようにになる。

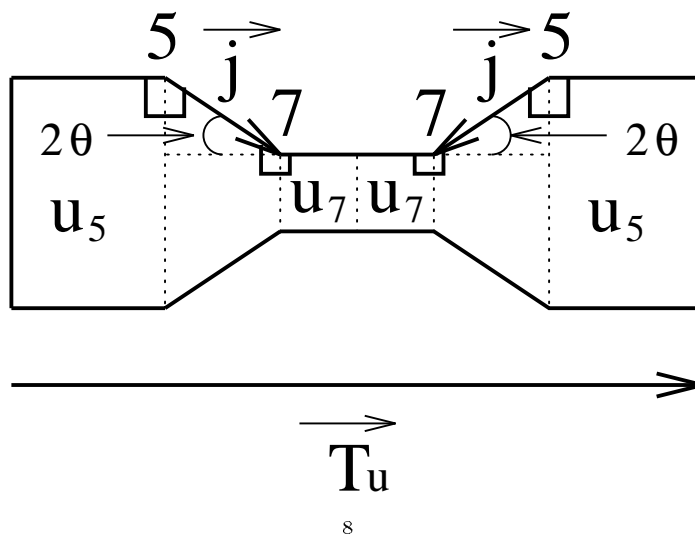


Fig2.7 超格子チューブのユニットセル拡大図

5: 5 員環 7: 7 員環

\vec{j} : 5 員環と 7 員環を結ぶカイラルベクトル

$u_5: \vec{C}_{h5}$ が作るユニットセル $u_7: \vec{C}_{h7}$ が作るユニットセル

⁷/home2/students/yosikawa/tex/skousi1.eps

⁸/home2/students/yosikawa/tex/skousi2.eps

$$\begin{aligned}
\vec{T}_u &= 3|T_{zig}| + 2|\vec{j}|cos2 \\
&= 9a_{c-c} + 2(|\vec{C}_{h5}| - |\vec{C}_{h7}|)cos2
\end{aligned}
\tag{2.27}$$

そして最近接の情報より $H(i, j), S(i, j)$ 成分を求めるが、2.4 章で考えた方法と全く同様にチューブの領域を内、外部に分け各々の領域に対する行列成分を求める。これらを以下に示す。

(i) の領域 (ユニットセルの内部)

$$H(i, j)=t$$

$$S(i, j)=s$$

(ii) の領域 (ユニットセルの外部)

$$H(i, j)=te^{i\vec{k} \cdot \vec{T}_u}$$

$$S(i, j)=se^{i\vec{k} \cdot \vec{T}_u}$$

(iii) の領域 (ユニットセルの外部)

$$H(i, j)=te^{i\vec{k} \cdot -\vec{T}_u}$$

$$S(i, j)=se^{i\vec{k} \cdot -\vec{T}_u}$$

また 5 員環を結ぶカイラルベクトルを \vec{C}_{h5} 、7 員環を結ぶカイラルベクトルを \vec{C}_{h7} と表し、今回は太さの異なる zigzag 型のチューブであるので $\vec{C}_{h5}=(n_5, 0)$ 、 $\vec{C}_{h7}=(n_7, 0)$ を指定した時、 u_7 が 1 個、または 2 の場合のチューブのエネルギー分散関係を Fig3.3 ~ Fig3.6 に記載した。

2.6 使用プログラムの説明

2.6.1 チューブの原子の座標を求めるプログラム

このプログラムは、カイラルベクトル \vec{C}_h を入力ファイルで指定することにより、原子の xyz 座標を求めるものである。このプログラムは木村・斎藤研究室の竹谷隆夫君によって考え出されたものである。プログラムの詳細は付録の方に記載する。

2.6.2 原子の最近接を求めるプログラム

このプログラムは、チューブの炭素原子 1 個に対してその周りに 3 個ある原子を序数の形式で表すものである。工夫した点は、原子の位置が Fig2.5 の (i)、(ii)、(iii) のどの位置にあるかがわかるように各々の原子に対し、(i)= 0、(ii)= 1、(iii)= -1 と番号をつけて出力ファイルに表した。プログラムの詳細は付録の方に記載する。

2.6.3 エネルギーバンドを求めるプログラム

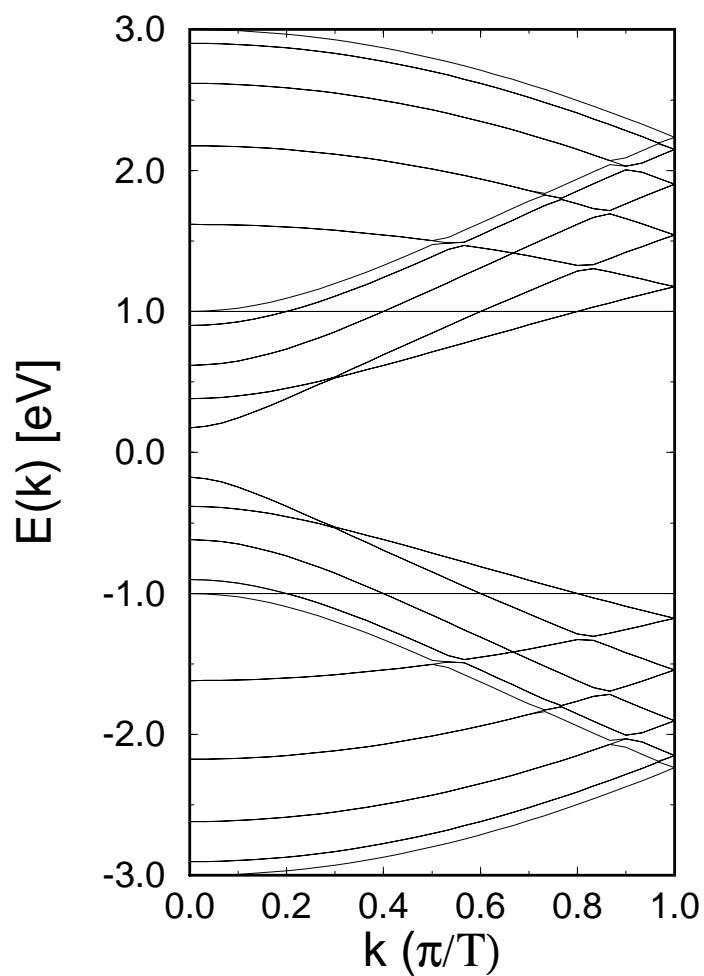
このプログラムは、並進ベクトルの大きさ及び最近接の原子のデータを読み込んで、先ほど示した tight-binding 法に出てくるハミルトニアン行列 H_{ij} 行列の成分と重なり積分行列の成分 S_{ij} を計算させた。工夫した点は、行列成分の自然関数 e の肩の部分 ikr に最近接を求めるプログラムの出力ファイルで得られる 0、1、-1 を組み込むことによって各々 t, te^{ikT}, te^{-ikT} が得られる用にした。また、この時に必要な行列の対格化は、 H_{ij} 、 S_{ij} を求めると永年方程式を対格化して固有エネルギー E を求める副プログラムを用いた。プログラムの詳細は付録の方に記載する。

3 結果・考察

3.1 1層の円筒型チューブのエネルギー分散関係

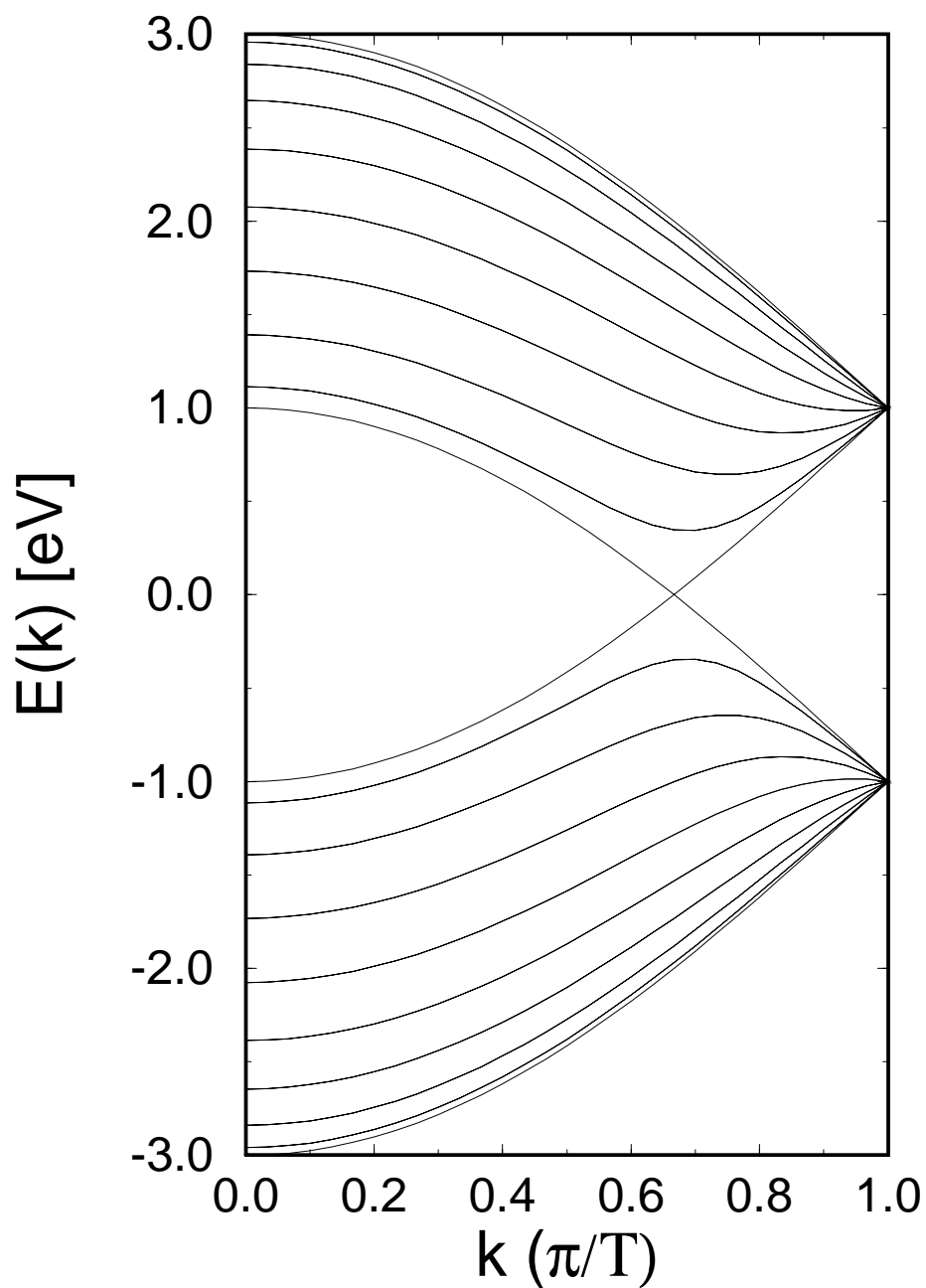
様々なカイラルベクトルによるエネルギー分散関係図を示す。

3.1.1 \vec{C}_h が zigzag 型



9

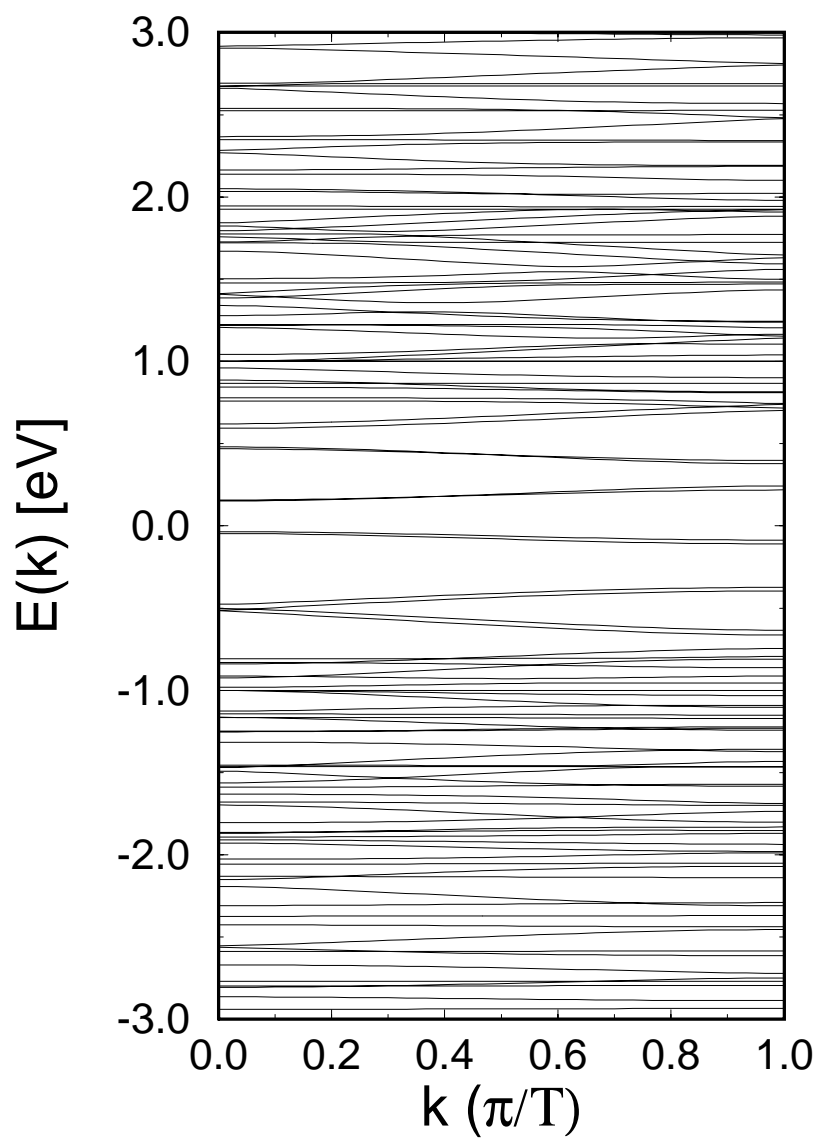
Fig3.1 $\vec{C}_h=(10, 0)$ のチューブ ($n-m=3$ の倍数でない)

3.1.2 \vec{C}_h が armchair 型

10

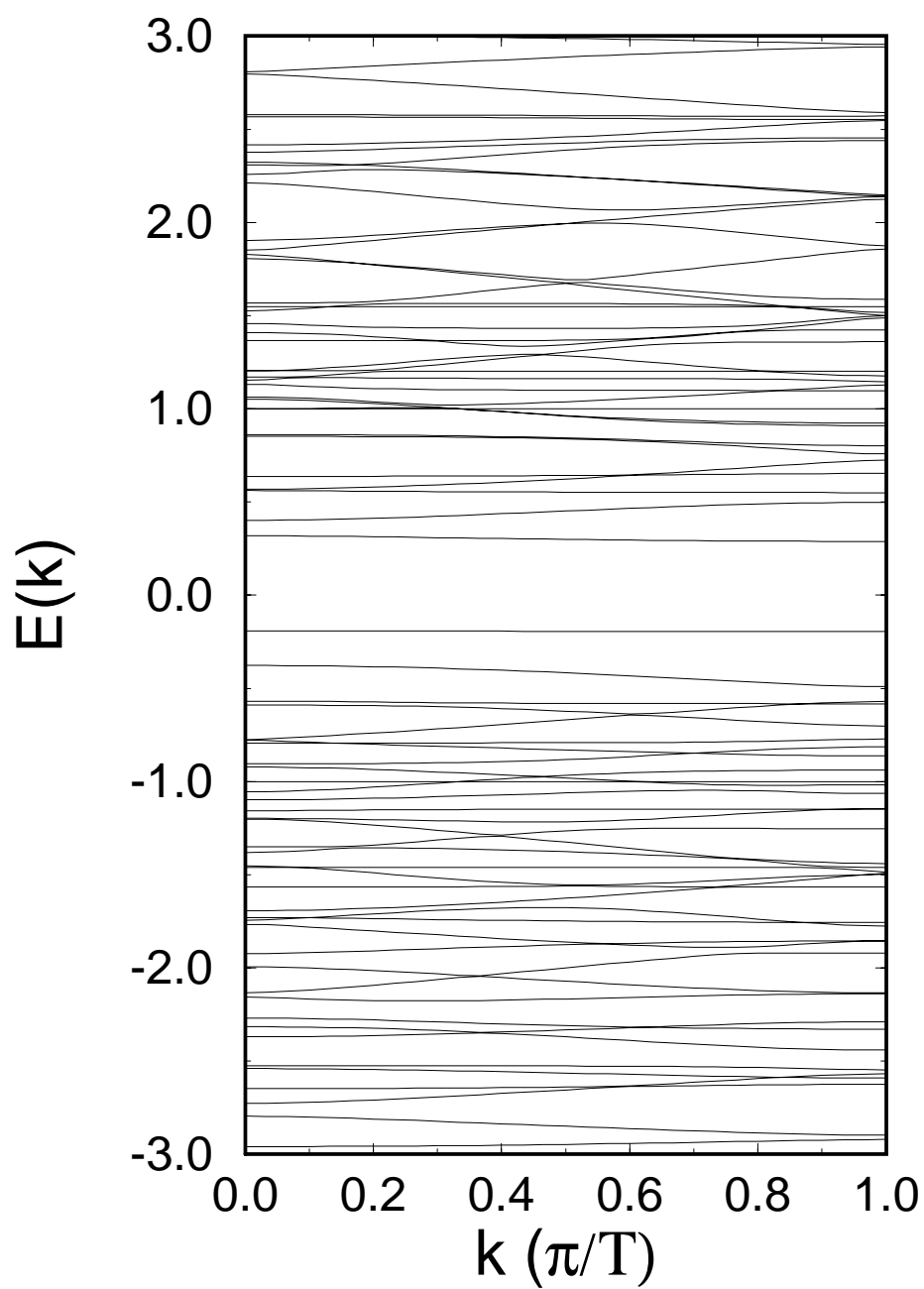
Fig3.2 $\vec{C}_h=(9, 9)$ のチューブ ($n-m=3$ の倍数)

3.2 太さの異なるチューブのエネルギー分散関係

3.2.1 u_7 が 1 個の場合

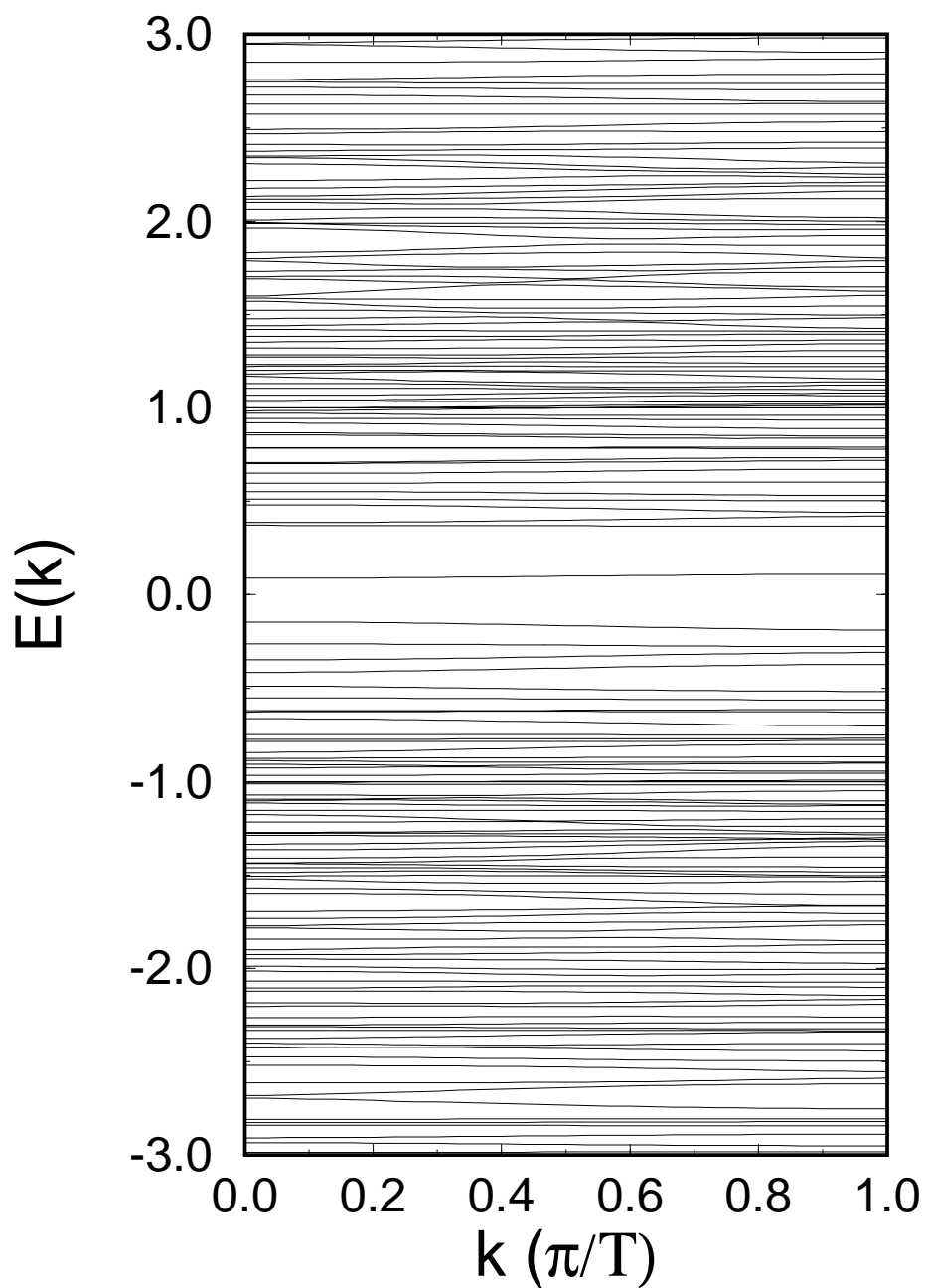
11

Fig3.3 $\vec{C}_{h5}=(6, 0)$ $\vec{C}_{h7}=(3, 0)$ のチューブ



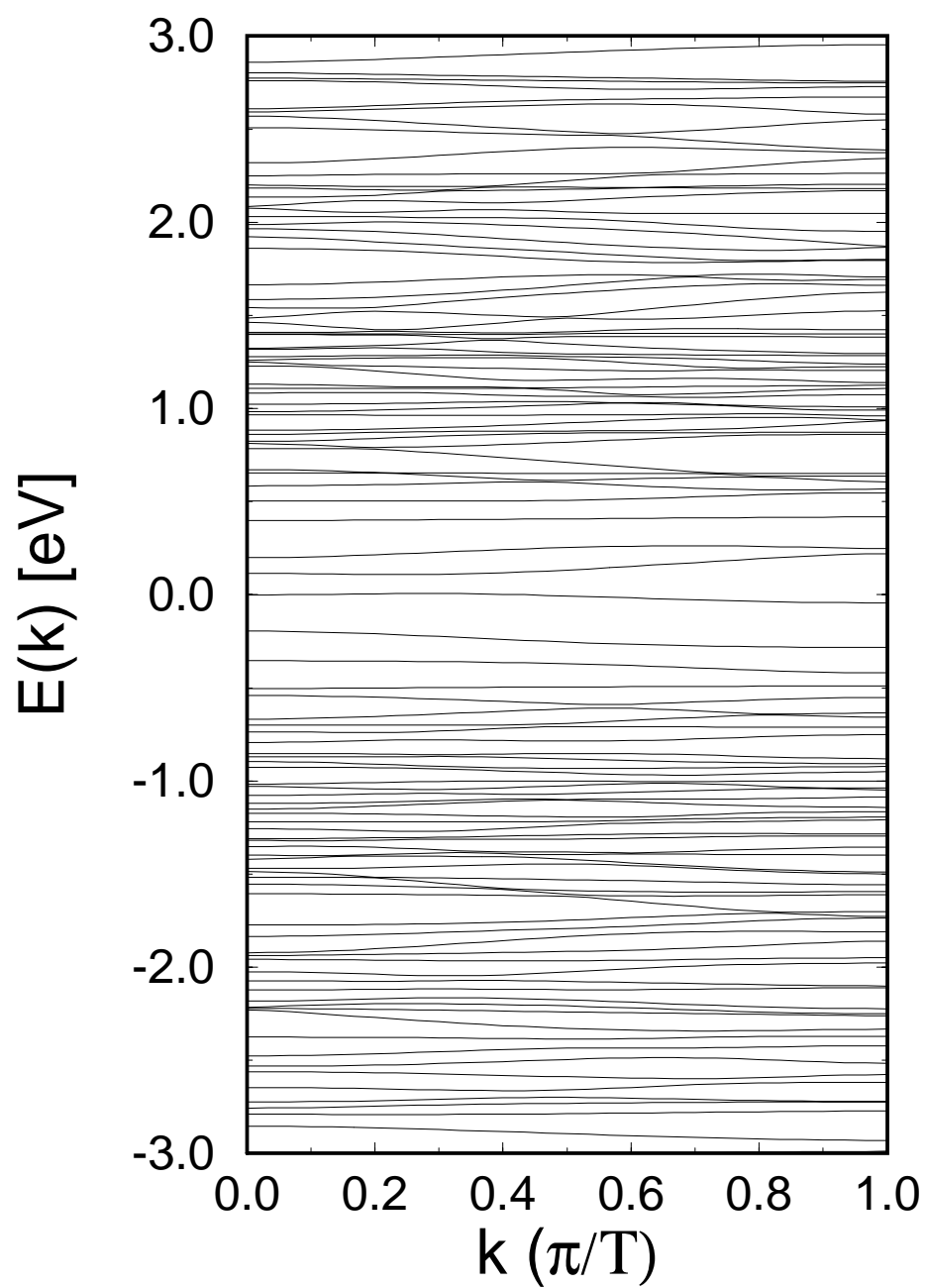
12

Fig3.4 $\vec{C}_{h5}=(5, 0)$ $\vec{C}_{h7}=(4, 0)$ のチューブ

3.2.2 u_7 が 2 個の場合

13

Fig3.5 $\vec{C}_{h5}=(6, 0)$ $\vec{C}_{h7}=(5, 0)$ のチューブ



14

Fig3.6 $C_{h5}=(7, 0)$ $C_{h7}=(6, 0)$ のチューブ

3.3 グラフの評価及び考察

- Fig3.1、 Fig3.2 について

これらのグラフより今回作成したプログラムが正しく計算されていることが確認できた。ちなみに Fig3.1 では $n-m$ が 3 の倍数でないのでグラフからもわかるようにチューブは半導体の性質を示している。また、 Fig3.2 では $n-m$ が 3 の倍数であるのでチューブは金属の性質を示している。

- Fig3.3、 Fig3.4 について

n_5	3	4	5	6	7
7					
3		I	D	D	
4	×		I	D	D
5	×	×			I
6	×	×	×		D
7	×	×	×	×	

D: Direct gap

I: Indirect gap

表 .1 u_7 が 1 個の場合のエネルギー分散関係

Fig3.3、 Fig3.4 より直接遷移型、間接遷移型半導体の性質であることがわかった。また今回の C_{h5} 、 C_{h7} の範囲では、金属または半金属の性質を持つチューブを確認することはできなかった。

- Fig3.5、 Fig3.6 について

n_5 7	4	5	6	7
4		D	D	D
5	×		D	
6	×	×		I
7	×	×	×	

表 .1 u_7 が 2 個の場合のエネルギー分散関係

Fig3.3、 Fig3.4 と同様、直接遷移型、間接遷移型半導体を確認できたが、金属または半金属の性質を持つチューブを確認することができなかった。

(注: 表 .1、表 .2 共に x 印が書かれているが、これは \vec{C}_{h5} が作るチューブのほうが \vec{C}_{h7} が作るチューブより必ず大きくなければならないので、 $n_5 > n_7$ を満たす条件の下でチューブを調べた。よって、x 印のチューブは存在しない。)

4 結論

1. 並進ベクトルの大きさ \vec{T} と原子の最近接の情報からエネルギー分散関係を求めるプログラムの開発に成功した。

2. 超格子構造の zigzag 型チューブにおいて

- u_7 が 1 個の場合

n_5 が 7 以下では性質は直接遷移型、間接遷移型 2 種類の半導体が確認された。

- u_7 が 2 個の場合

u_7 が 1 個の場合と同様 n_5 が 7 以下で 2 種類の半導体が確認された。また、同じ \vec{C}_h に対するエネルギーギャップはこちらの方がほぼ大きいことが確認された。

しかしながら、今回の研究において、zigzag 型超格子チューブのカイラルベクトルの成分 n_5 、 n_7 とその性質の法則性、及び金属的性質を持つ超格子チューブを確認することはできなかった。

謝辞

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

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

また、研究活動をともにし、多くの援助をいただいた谷口正幸氏、竹谷隆夫氏に深謝いたします。

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

参考文献

- [1] 大澤映二. 他著. 「 C_{60} ・フラーレンの化学」. 化学同人.1994
- [2] フラーレン及びカーボンナノチューブの数学と電子構造. 齊藤理一郎
- [3] 斎藤理一郎著. 「量子物理学」. 培風館.1995
- [4] 安永均・岡本 孝太郎・森崎 弘 共著. 「半導体工学」. 近代科学社

原子の座標を求めるプログラム

```

c
c 円筒形の座標を求めるプログラム
c
c  programed by takao takeya
c
c  date 95.10.31
c
c      implicit real*8(a-h,o-z)
c
c  ファイルからの入力 (FILE NAME=atai1)
c
c      open(61,FILE='atai1')
c      read(61,*) n,m
c      close(61)
c      call gen11(n,m,np,nq,ndr)
c
c  ユニットベクトルの大きさ, 円周率を設定
c  a;|a| , pi; 円周率
c
c      a=sqrt(3.0)*1.412
c      pi=4.0*atan(1.0)
c
c  対象ベクトル、カイラルベクトル、並進ベクトルの大きさを求める
c  r;|R| , c;|C_h| , t;|T|
c
c      r=a*sqrt(float(np)**2+float(nq)**2+float(np)*float(nq))
c      c=a*sqrt(float(n)**2+float(m)**2+float(n)*float(m))
c      t=sqrt(3.0)*c/ndr
c
c  ユニットセル内の六員環の数、円の半径、を求める
c  nn;N, rs; 円の半径
c
c      nn=2*(n**2+m**2+m*n)/ndr
c      rs=c/(2*pi)
c
c  C_h のカイラル角;q1 , R のカイラル角;q2 , C_h と R のなす
c  角;q3 を求める
c
c      q1=atan((sqrt(3.0)*m)/(2*n+m))
c      q2=atan((sqrt(3.0)*nq)/(2*np+nq))
c      q3=q1-q2
c
c  原子の C_h 上での周期角;q4 , 原子と 原子の C_h 上でのずれの角
c  度;q5 を求める
c
c      q4=abs(r)*cos(q3)/c*2*pi
c      q5=a*cos(q1+(pi/6))/c*2*pi/sqrt(3.0)
c

```

```
c      RベクトルがC_hと交わるまでの長さ;h1, 原子と原子のZ軸方向
c      ずれの大きさ;h2を求める
c
c      h1=abs(t)/sin(q3)
c      h2=a/sqrt(3.0)*sin(q1+(pi/6))
c
c      ファイルの作成
c      (xmol 用)
c      open(60,FILE='tube.xyz')
c      write(60,*) 2*nn
c      write(60,*) ' '
c
c      ユニットセル内での原子の座標を求める。
c      Rベクトルがとりうる原子(原子)の座標を求める。
c
c      do 10 i=0,nn-1
c          k=int(i*abs(r)/h1)
c          x1=rs*cos(float(i)*q4)
c          y1=rs*sin(float(i)*q4)
c          z1=(i*abs(r)-k*h1)*sin(q3)
c          write(60,70) x1 ,y1 ,z1
70      format('C',3f10.5)
c
c      原子上の原子のZ座標を求める。
c
c          z3=(i*abs(r)-k*h1)*sin(q3)-h2
c
c      z3がユニットセル内にあるかどうか!
c
c          if(z3.ge.0) then
c
c      ある!
c
c          x2 =rs*cos(float(i)*q4-q5)
c          y2 =rs*sin(float(i)*q4-q5)
c          z2 =(i*abs(r)-k*h1)*sin(q3)-h2
c          write(60,70) x2 ,y2 ,z2
c          else
c
c      ない!
c
c          x2 =rs*cos(float(i)*q4-q5)
c          y2 =rs*sin(float(i)*q4-q5)
c          z2 =(i*abs(r)-(k-1)*h1)*sin(q3)-h2
c          write(60,70) x2 ,y2 ,z2
c          endif
10      continue
c      close(60)
c
```

```

c   ファイルの作成
c   ( 最近接用)
open(60,FILE='en.xyz2')
write(60,*) 2*nn
write(60,*) t
c
c   ユニットセル内での原子の座標を求める。
c   R ベクトルがとりうる原子 ( 原子) の座標を求める。
c
do 100 i=0,nn-1
    k=int(i*abs(r)/h1)
    x1=rs*cos(float(i)*q4)
    y1=rs*sin(float(i)*q4)
    z1=(i*abs(r)-k*h1)*sin(q3)
    i3=2*i+1
    write(60,90)i3,x1 ,y1 ,z1
90   format(' ',i3,3f10.5)
c
c   原子上の原子の Z 座標を求める。
c
    z3=(i*abs(r)-k*h1)*sin(q3)-h2
    i4=2*(i+1)
c
c   z3 がユニットセル内にあるかどうか！
c
    if(z3.ge.0) then
c
c   ある！
c
        x2 =rs*cos(float(i)*q4-q5)
        y2 =rs*sin(float(i)*q4-q5)
        z2 =(i*abs(r)-k*h1)*sin(q3)-h2
        write(60,95)i4,x2 ,y2 ,z2
        else
c
c   ない！
c
        x2 =rs*cos(float(i)*q4-q5)
        y2 =rs*sin(float(i)*q4-q5)
        z2 =(i*abs(r)-(k-1)*h1)*sin(q3)-h2
        write(60,95)i4,x2 ,y2 ,z2
95   format(,i4,3f10.5)
        endif
100  continue
    close(60)
    stop
end

```

原子の最近接を求めるプログラム

```
c
c 最近接の原子座標を求めるプログラム
c
c directry-----for/saikn.f
c
c 座標の入力 (FILE NAME=en.xyz2)
c ファイル (;saikn1) へのデータの出力 ; 最近接用
c
c programed by takao takeya & shoou yosikawa
c
c date 95.11.1
c
c      [program start]
c
c      implicit real*8(a-h,o-z)
c      parameter (n=1000)
c      dimension x(n),y(n),z(n)
c      dimension iil(n,4),ic(n,6),iic(n)
c
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
c      open(61,FILE='en.xyz2')
c      read(61,*)nn2
c      read(61,*)t
c      do 10 i=1,nn2
c      read(61,*) idum, x(i),y(i),z(i)
10  continue
c      close(61)
c
c      write(*,*) 'nn2=' ,nn2
c      write(*,*) 't=',t
c
c ファイル (;saikn1) へのデータの出力
c
c      open(60,FILE='saikn1')
c      do 20 i=1,nn2
c      k=1
c      iil(i,1)=i
c      iic(i)=i
c      do 30 j=1,nn2
c      b1=(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
c      if((b1.gt.0.1).and.(b1.lt.2.25)) then
c      k=k+1
```



```
        ii1(i,k)=j
        ic(i,k-1)=ii1(i,k)
        ic(i,k+2)=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=(x(j)-x(i))**2+(y(j)-y(i))**2+(z2-z(i))**2
        if((b2.gt.0.1).and.(b2.lt.2.25)) then
            k=k+1
            ii1(i,k)=j
            ic(i,k-1)=ii1(i,k)
            ic(i,k+2)=1
            endif
210      continue
c
        do 220 j=1,nn2
        z3=z(j)-t
        b3=(x(j)-x(i))**2+(y(j)-y(i))**2+(z3-z(i))**2
        if((b3.gt.0.1).and.(b3.lt.2.25)) then
            k=k+1
            ii1(i,k)=j
            ic(i,k-1)=ii1(i,k)
            ic(i,k+2)=-1
            endif
220      continue
20      continue
        close(60)

c
c 出力ファイル
c
        open(60,FILE='saikn2-z')
        do 310 i=1,nn2
        write(60,320) iic(i),(ic(i,j),j=1,6)
320      format(1i5,6i5,3f10.5)
310      continue
        close(60)

        stop
        end
```

チューブのエネルギーバンドを求めるプログラム

```
c   チューブのエネルギーバンドを求めるプログラム
c
c   programed by Shouu Yosikawa
c
c   date 1996.1.29
c
c
c   初期設定
c
c   implicit real*8(a-h,o-y)
c   implicit complex*16(z)
c   data zi/(0.0,1.0)/
c   parameter (n1=300,n2=n1*2,nk=31)
c   complex*16 H(n1,n1),S(n1,n1),V(n1,n1)
c   dimension hh(n2,n2),ss(n2,n2),w(n2,7),e(n2),vw(n2,n2)
c   dimension eee(n2,nk)
c   dimension ic(n2,6),iic(n2)
c   pi=atan(1.0)*4.0
c
c   ファイルからの z 座標データの入力 (FILE='en.xyz2')
c   座標 =(rx,ry,rz)、原子数 =n
c
c   write(*,*) 'program start'
c   open(61,FILE='en.xyz2')
c   if(n.gt.n1) stop 'n.gt.n1'
c   read(61,*) n
c   write(*,*) 'number of atom',n
c   read(61,*) trans
c   close(61)
c
c   ファイルからの最近接データの入力 (FILE NAME=saikn2-z)
c
c   open(61,FILE='saikn2-z')
c   do 20 i=1,n
c   read(61,*) iic(i),(ic(i,j),j=1,6)
c 20 continue
c   close(61)
c
c   e2p,t,st の入力
c
c   e2p=0.0
c   t=1.0
c   st=0.0
c
c   k の範囲を定める
c
c   rkmin=0.0
c   rkmax=pi/trans
```

```

        dk=(rkmax-rkmin)/float(nk-1)
        do 30 jk=1,nk
            rk=rkmin+dk*float(jk-1)
c
c 行列成分を求める(初期値)
c
        do 21 i=1,n
            do 22 j=1,n
                H(i,j)=(0.0,0.0)
                S(i,j)=(0.0,0.0)
22        continue
21        continue
c
c 行列成分を求める
c
        do 40 i=1,n
            H(i,i)=e2p
            S(i,i)=1.0
40        continue
        do 50 i=1,n
            k1=iic(i)
            k2=ic(i,1)
            k3=ic(i,2)
            k4=ic(i,3)
            k5=ic(i,4)
            k6=ic(i,5)
            k7=ic(i,6)
777        format ('i=',4i5,8f6.3)
            H(i,k2)=H(i,k2)+t*exp(zi*k5*rk*trans)
            H(i,k3)=H(i,k3)+t*exp(zi*k6*rk*trans)
            H(i,k4)=H(i,k4)+t*exp(zi*k7*rk*trans)
            S(i,k2)=S(i,k2)+st*exp(zi*k5*rk*trans)
            S(i,k3)=S(i,k3)+st*exp(zi*k6*rk*trans)
            S(i,k4)=S(i,k4)+st*exp(zi*k7*rk*trans)
50        continue
778        format (2f10.5)

        call  hs(H,S,M1,M2,n,HH,SS,W,E,V,VW)

        do 41 i=1,n
            eee(i,jk)=e(i)
            write(80,200) e(i)
41        continue
30        continue
c
c 出力ファイル(分割した k に対する固有値 E)
c
        open(60,file='Eband-v-dat1')
        if(mod(n,2).eq.1) stop 'n is odd number'

```

```
    iii=0
    do 62 i=1,n/2
    iii=iii+1
    do 63 jk=1,nk
        rk=float(jk-1)/float(nk-1)
        write(60,200) rk,eee(iii,jk)
63    continue
    iii=iii+1
    do 64 jk=nk,1,-1
        rk=float(jk-1)/float(nk-1)
        write(60,200) rk,eee(iii,jk)
64    continue
62    continue
    close(60)
200 format (2f10.5)
    stop
end
```