

卒業論文

カーボンナノチューブのバンド構造

佐伯尚志

青山学院大学・理工学部・物理学科
羽田野研究室

2002年度

青山学院大学 理工学部
物理学科 卒業論文

カーボンナノチューブのバンド構造

佐伯尚志 著

カーボンナノチューブのバンド構造

佐伯尚志
羽田野研究室

平成15年1月20日

概要

最近の実験でカーボンナノチューブがフラーレンを内包することがあることがわかった。ここでは、金属的な性質を持つアームチェア型のカーボンナノチューブにフラーレンを内包させた場合に、導電性がどのように変化するのかを摂動論を用いて計算する。

目次

1	はじめに	3
2	フラーレンとは?	3
3	カーボンナノチューブとは?	4
3.1	カーボンナノチューブとは?	4
3.2	カイラルベクトル	5
3.3	並進ベクトル	6
3.4	カーボンナノチューブの種類	7
4	グラファイトシートのバンド計算	7
4.1	ユニットセル	8
4.2	ハミルトニアン	8
4.3	グラファイトシートのエネルギー固有値	10
4.4	グラファイトシートのバンド構造	11
5	カーボンナノチューブのバンド計算	11
5.1	カーボンナノチューブ	12
5.2	グラファイトシートからカーボンナノチューブへ	13
5.3	アームチェア型の周期境界条件	14
5.4	ジグザグ型カーボンナノチューブの周期境界条件	19
6	フラーレン内包カーボンナノチューブ	22
6.1	フラーレン内包カーボンナノチューブ	22
6.2	摂動論	22
6.3	摂動のハミルトニアン	23
6.4	第ゼロ近似	24
6.5	1次摂動	25
6.6	2次摂動	26
7	まとめ	28

1 はじめに

炭素だけから構成される物質はダイヤモンド、グラファイト、フラーレンなどがあげられる(図1)。その中でも、最近様々な分野においてカーボンナノチューブが注目されている。

カーボンナノチューブは半径がナノサイズであるにも関わらず、その完全な形態により非常に頑強な構造体である。また応用範囲も広いなどの理由から注目されている。以下に、その応用例などを示す。

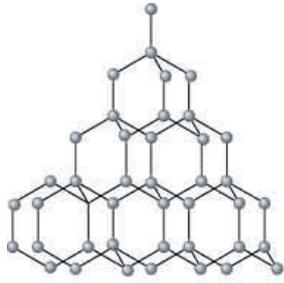
エレクトロニクスの分野では、トランジスターやガスセンサーへの応用などが検討されている。フィールドエミッションディスプレイと呼ばれる薄型画像表示デバイスは最も実用が近いと予想されている。また、大きな表面積を利用し、ガス吸着剤やタンパク質の分離への応用がある。

さらに、カーボンナノチューブはフラーレンを内包することが知られている。これを利用するとチューブの内部にいろいろな分子を内包させることができる。薬をつめたドラッグデリバリーシステムなどに応用できる。このようにカーボンナノチューブの多様な物性が電子、情報、ナノテクノロジー、材料、エネルギー、環境、医療など様々な分野に応用されようとしている [1]。

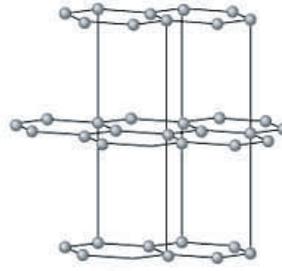
本研究では、金属的な性質を持つアームチェア型のカーボンナノチューブに、フラーレンを内包させた場合に性質がどのように変化するかを摂動論を用いて計算する。まず第2節では、1985年に発見された新物質フラーレンについて説明する。次に第3節では、1991年に発見された新物質カーボンナノチューブについて説明する。第4節では、カーボンナノチューブのバンド構造を計算する準備として、グラファイトシートのバンド構造を計算する。それを基にして、第5節では、アームチェア型カーボンナノチューブおよびジグザグ型カーボンナノチューブのバンド構造を計算する。最後に第6節で、カーボンナノチューブがフラーレンを内包した場合に、性質がどのように変化するかを摂動論を用いて計算する。第7節は本研究のまとめである。

2 フラーレンとは？

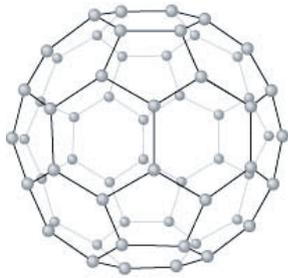
フラーレンは C_{60} を代表とする炭素ネットワーク状物質である。1985年に発見された。フラーレン C_{60} は五角形と六角形で構成されるサッカーボール状の物質で、その頂点に炭素がある。フラーレン C_{60} は直径が約1ナノメートル(nm、ナノは10億分の1)である。フラーレンは炭素原子だけでできているため強く、また疎水性があり、まったく水に溶けない。光エネルギーを吸収しやすく、化学反応性も高いという性質をもっている。フラーレンとしては C_{60} が有名だが、 C_{60} 以外にも C_{70} 、 C_{76} 、 C_{82} 、 C_{84} 、 C_{90} 、 C_{96} 、 C_{120} などの大きなサイズの炭素分子が存在する。これらも五角形と六角形で囲まれた、中空籠形のネットワーク状物質である。主に C_{82} が金属原子を内包することが知られている [2]。



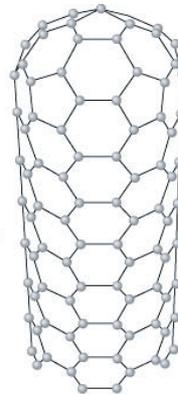
ダイヤモンド



グラファイト



フラーレン



カーボンナノチューブ

図 1: 炭素からなる物質。

3 カーボンナノチューブとは？

本節では、カーボンナノチューブの構造を説明し、それを基に、カーボンナノチューブの分類について述べる。

3.1 カーボンナノチューブとは？

カーボンナノチューブは炭素が蜂の巣格子状に並んでできているグラファイトのシートを、円筒上に丸めた物質である。1991年に発見された [3]。性質は基本的にはグラファイトと同じである。しかし、丸め方の違いにより電気的性質が変化する（金属または半導体になる）という興味深い性質を持っている。

カーボンナノチューブの特徴はそのサイズにある。直径はおおむね $7 \sim 300 \text{ \AA}$ であり、長さは $1 \mu\text{m}$ 以上になる。これは従来研究が進められてきた量子細線やデバイスよりずっと長い。カーボンナノチューブが入れ子状の構造をとる多層カーボンナノチューブもある。

カーボンナノチューブやフラレンを構成する炭素の価電子は原子当たり4個で、その電子配置は $(2s)^2(2p)^2$ である。 sp^2 混成の炭素は、幾何学的には原子が二次元の蜂の巣格子を組む。電子構造においては3個の価電子が σ 軌道を占め、残り1個の電子が π 電子として電気的性質を支配する。このようなカーボンネットワークでは、電子を2個収容できる結合 π 軌道が完全に詰まった状態になる。

グラファイトのシート（二次元物質）では、結合 π バンドと、その上のエネルギーバンドである反結合 π バンドがフェルミ面の点で接する。二次元物質の上下のバンドが点で接していても、導電性に寄与しない。したがってグラファイトシートは零ギャップ半導体となる。一方、カーボンナノチューブは、電子の運動がチューブの軸方向だけに制限された一次元物質である。チューブの円周方向の波数は量子化される [2]。

3.2 カイラルベクトル

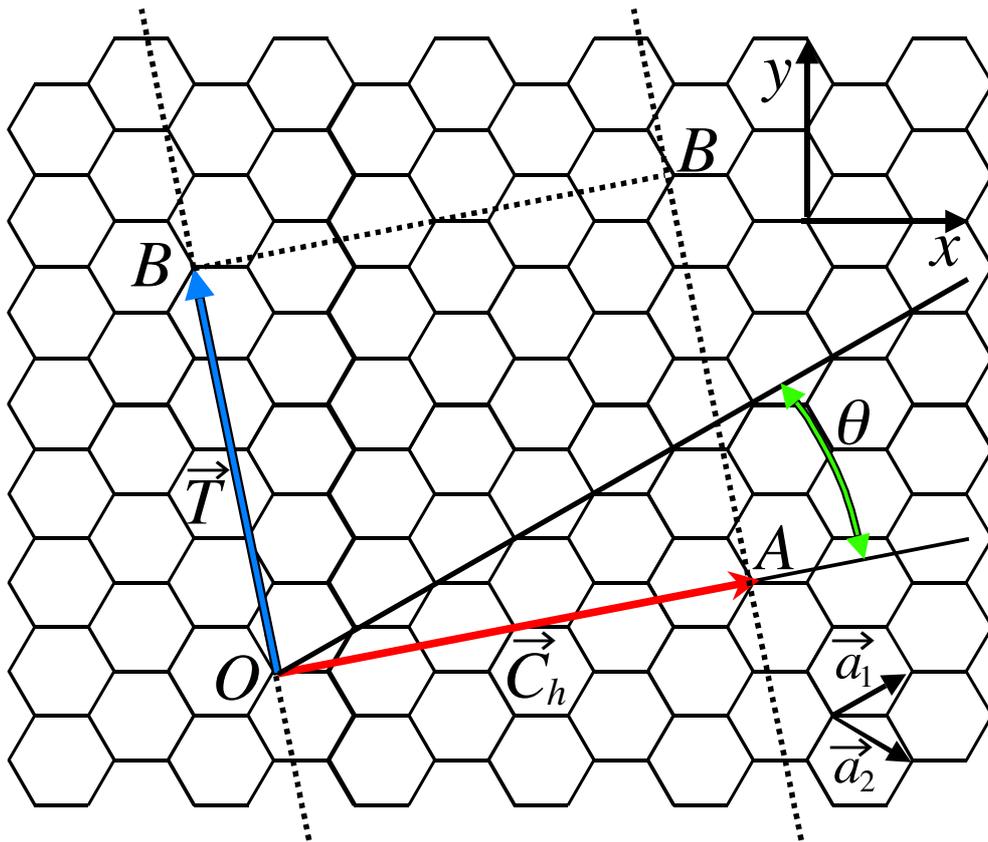


図 2: カーボンナノチューブの展開図。 C_h はカイラルベクトル、 T は並進ベクトル、 θ は螺旋角、 a_1, a_2 はグラファイトシートの格子ベクトルである。

単層カーボンナノチューブの直径と螺旋角（図2中の θ ）は（カイラルベクトル）

(chiral vector) によって指定できる。カイラルベクトル C_h は円周軸に垂直な円筒面を一周するベクトル、つまり、円筒を展開したときの等価な点 O と点 A (丸めたときに重なる点) を結ぶベクトルである (図 2)。カイラルベクトル C_h は二次元六角格子の基本並進ベクトル a_1 と a_2 を用いて

$$C_h = na_1 + ma_2 \equiv (n, m) \quad (1)$$

と表すことができる。但し n, m は整数で、 $0 \leq m \leq n$ とする。チューブの 1 周の長さ L とカイラル角 θ は n と m を用いて

$$L = |C_h| = a\sqrt{n^2 + m^2 + nm} \quad (2)$$

$$\cos \theta = \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}} \quad (3)$$

と表すことができる。ここで、 $a = |a_1| = |a_2|$ は六角格子の格子長 (2.49 Å) であり、チューブの炭素原子間の距離 a_{C-C} (1.44 Å) の $\sqrt{3}$ 倍である。また、チューブの直径 d_t は $d_t = L/\pi$ である。

3.3 並進ベクトル

図 2 の点 O から 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 T と呼ぶ。このベクトルは、チューブ自体の電子構造を決定するものではないが、ナノチューブを一次元系として考え、その物性を議論する場合に重要となるベクトルである。並進ベクトル T は a_1 と a_2 を用いて

$$T = t_1 a_1 + t_2 a_2 \quad (4)$$

と表される。整数 t_1 と t_2 は、 $C_h \cdot T = 0$ より

$$t_1 = \frac{2m + n}{d_R}, \quad t_2 = -\frac{2n + m}{d_R} \quad (5)$$

と表される [4]。ただし、 d_R は n と m の最大公約数 d を用いて、次のように定義される：

$$d_R = \begin{cases} d: & n - m \text{ が } 3d \text{ の倍数でないとき} \\ 3d: & n - m \text{ が } 3d \text{ の倍数のとき} \end{cases} \quad (6)$$

また、並進ベクトル T の長さは

$$|T| = \frac{\sqrt{3}L}{d_R} \quad (7)$$

となる。チューブのユニットセルは C_h と T からなる長方形 $OAB'B$ である。

3.4 カーボンナノチューブの種類

カーボンナノチューブはグラファイトシートの丸め方によりアームチェア型、ジグザグ型、カイラル型の3種類に分けることができる。図3で型と性質を示す。アームチェア型は肘掛け椅子のように六角形が並んでおり、金属の性質を示す。式(1)のカイラルベクトルで表現すると、 $C_h = (n, n)$ のように表される。螺旋角 θ は 30° である。ジグザグ型は六角形がジグザグに並んでいる。カイラルベクトルは $C_h = (n, 0)$ のように表される。 n が3の倍数のとき金属、それ以外が半導体の性質を示す。螺旋角 θ は 0° である。最後にカイラル型は螺旋を描くように六角形が並んでいる。一般に半導体の性質を示す。カイラルベクトルは $C_h = (n, m)$ のように表される。なお、これらの電気伝導性は第5節のバンド計算で簡単に理解できる。

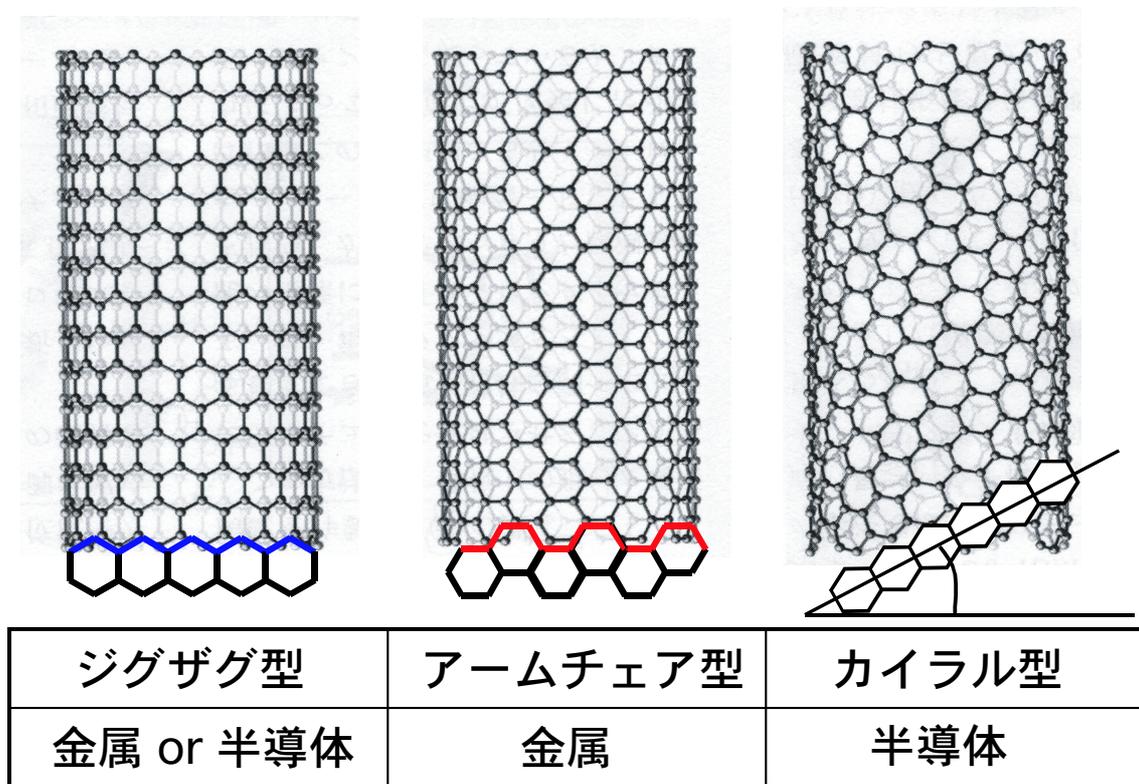


図 3: カーボンナノチューブの種類。

4 グラファイトシートのバンド計算

本節では、グラファイトシートのバンド構造の計算について述べる。グラファイトシートのユニットセルについて説明した後、ハミルトニアンからバンド構造

を求める。

4.1 ユニットセル

グラファイトシートは図4のように、六角形が蜂の巣のように並んだ構造をしている。グラファイトシートのユニットセルを図5の点線のようにとる。図5中の

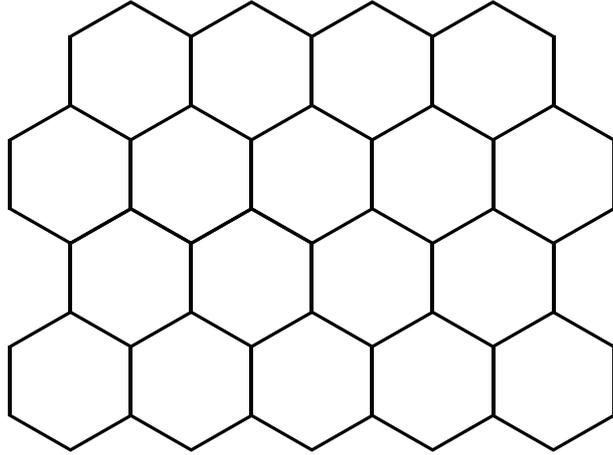


図4: グラファイトシート

- 示す副格子にある炭素原子を A、○で示す副格子にある炭素原子を B とする。

4.2 ハミルトニアン

図5より、電子の飛び移りは副格子 A から副格子 B へと、副格子 B から副格子 A へとが考えられる。この電子の飛び移りは、ユニットセル内で図6のように表現できる。

副格子 A の炭素の位置を r_i とする。その回りにある3個の副格子 B の炭素はそれぞれ r_i から δ_1 , δ_2 , δ_3 移動した位置にある。これよりハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = -t \sum_i \sum_{j=1}^3 \left\{ C_{r_i}^\dagger C_{r_i + \delta_j} + C_{r_i + \delta_j}^\dagger C_{r_i} \right\} \quad (8)$$

と表現できる。ここで t は電子の飛び移り積分である。また、 $C_{r_i}^\dagger$, C_{r_i} , $C_{r_i + \delta_j}^\dagger$, $C_{r_i + \delta_j}$ は電子の生成・消滅演算子である。

生成・消滅演算子のフーリエ変換を

$$C_{r_i}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} a_{\mathbf{k}}^\dagger \quad (9)$$

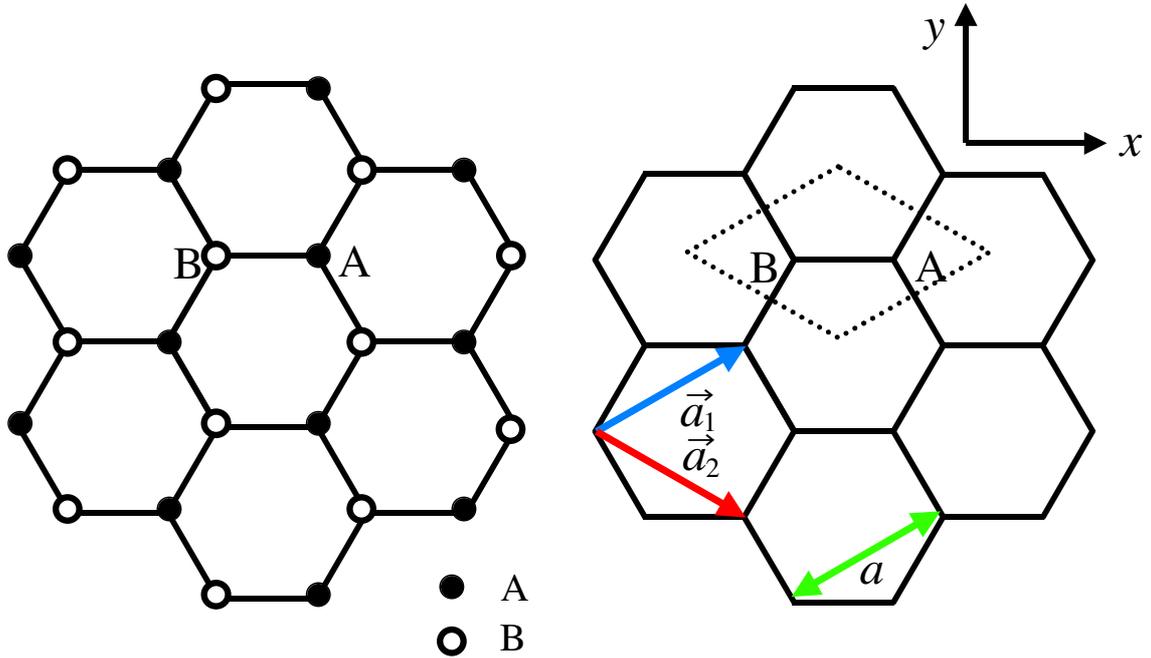


図 5: グラファイトシートの格子とユニットセル。ここで、 a は六角格子の格子長 (2.49 Å) であり、 $a = |a_1| = |a_2|$ 。 a_1 と a_2 はグラファイトシートの格子ベクトルである。点線はグラファイトシートのユニットセルである。

$$C_{r_i} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}'} e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}_i} a_{\mathbf{k}'}, \quad (10)$$

$$C_{r_i + \delta_j}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_i + \delta_j)} b_{\mathbf{k}}^\dagger \quad (11)$$

$$C_{r_i + \delta_j} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}'} e^{-i\mathbf{k}' \cdot (\mathbf{r}_i + \delta_j)} b_{\mathbf{k}'}, \quad (12)$$

とすると、ハミルトニアン (8) は

$$\mathcal{H} = -t \sum_{\mathbf{k}} (\varepsilon_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^\dagger b_{\mathbf{k}} + \varepsilon_{\mathbf{k}}^* a_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}}^\dagger) \quad (13)$$

と書き直せる。ここで、

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = e^{i\mathbf{k} \cdot \delta_1} + e^{i\mathbf{k} \cdot \delta_2} + e^{i\mathbf{k} \cdot \delta_3} \quad (14)$$

である。さらに、ハミルトニアン (13) は 2 行 2 列の行列を用いて

$$\mathcal{H} = -t \sum_{\mathbf{k}} \begin{pmatrix} a_{\mathbf{k}}^\dagger & b_{\mathbf{k}}^\dagger \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & \varepsilon_{\mathbf{k}} \\ \varepsilon_{\mathbf{k}}^* & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{\mathbf{k}} \\ b_{\mathbf{k}} \end{pmatrix} \quad (15)$$

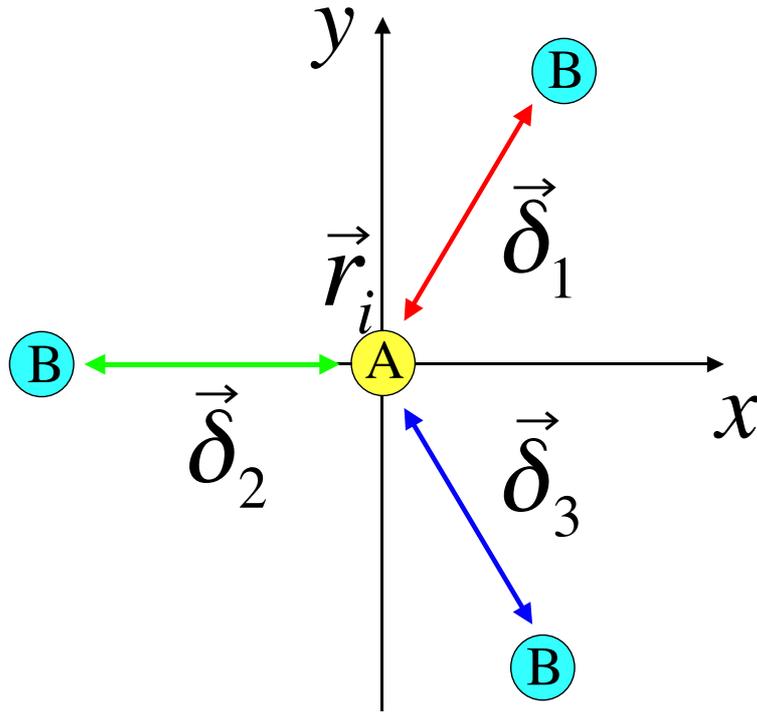


図 6: 電子の飛び移り

のように書き直すことができる。この 2 行 2 列の行列を対角化することにより、エネルギー固有値は

$$\begin{aligned} E_{g2D} &= \pm t |\varepsilon_{\mathbf{k}}| \\ &= \pm t |e^{i\mathbf{k} \cdot \delta_1} + e^{i\mathbf{k} \cdot \delta_2} + e^{i\mathbf{k} \cdot \delta_3}| \end{aligned} \quad (16)$$

と求められる。対応する固有関数は

$$|\mathbf{k}^\pm\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(a_{\mathbf{k}}^\dagger \pm e^{i\theta_{\mathbf{k}}} b_{\mathbf{k}}^\dagger \right) |\text{vac}\rangle \quad (17)$$

である。ここで $\theta_{\mathbf{k}}$ は $\varepsilon_{\mathbf{k}} / |\varepsilon_{\mathbf{k}}|$ から決まる位相角である。

4.3 グラファイトシートのエネルギー固有値

ここで、 $\mathbf{k} = (k_x, k_y)$ とする。但し、 k_x は x と同じ、 k_y は y と同じ方向とする。すると、

$$\begin{aligned} \mathbf{k} \cdot \delta_1 &= \frac{a}{2\sqrt{3}} k_x + \frac{a}{2} k_y \\ \mathbf{k} \cdot \delta_2 &= \frac{a}{2\sqrt{3}} k_x - \frac{a}{2} k_y \\ \mathbf{k} \cdot \delta_3 &= -a k_x \end{aligned} \quad (18)$$

である。よって、式 (16) は

$$\begin{aligned}\varepsilon_{\mathbf{k}} &= e^{i\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\delta}_1} + e^{i\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\delta}_2} + e^{i\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\delta}_3} \\ &= \cos(\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\delta}_1) + \cos(\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\delta}_2) + \cos(\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\delta}_3) \\ &\quad + i \{ \sin(\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\delta}_1) + \sin(\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\delta}_2) + \sin(\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\delta}_3) \}\end{aligned}\quad (19)$$

となる。これを2乗すると

$$\begin{aligned}|\varepsilon_{\mathbf{k}}|^2 &= 3 + 2 \cos(\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\delta}_1 - \mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\delta}_3) \\ &\quad + 2 \cos(\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\delta}_1 - \mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\delta}_2) \\ &\quad + 2 \cos(\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\delta}_3 - \mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\delta}_2)\end{aligned}\quad (20)$$

となる。式 (18) と式 (20) より、 $|\varepsilon_{\mathbf{k}}|$ は

$$\begin{aligned}|\varepsilon_{\mathbf{k}}| &= \sqrt{3 + 2 \cos(\sqrt{3}ak_y) + 2 \cos\left(\frac{3a}{2}k_x + \frac{\sqrt{3}a}{2}\right) + 2 \cos\left(\frac{3a}{2}k_x - \frac{\sqrt{3}a}{2}\right)} \\ &= \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}ak_x}{2}\right) \cos\left(\frac{ak_y}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{ak_y}{2}\right)}\end{aligned}\quad (21)$$

となる。以上より、グラファイトシートのエネルギー固有値 $E_{g2D}(k_x, k_y)$ は

$$E_{g2D}(k_x, k_y) = \pm t \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}ak_x}{2}\right) \cos\left(\frac{ak_y}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{ak_y}{2}\right)}\quad (22)$$

となる。様々な k_x, k_y に対するエネルギー固有値 $E_{g2D}(k_x, k_y)$ をプロットすることにより、グラファイトシートのバンド構造を描くことができる。

グラファイトシートの第1ブリルアンゾーンは図7のように六角形をしている。六角形の頂点をK点、六角形の辺の中点をM点と呼ぶ。グラファイトシートの第1ブリルアンゾーンの領域の大きさは、 k_x 軸方向では $\pm \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}$, k_y 軸方向では $\pm \frac{4\pi}{3a}$ である。

4.4 グラファイトシートのバンド構造

グラファイトシートのブリルアンゾーン内でバンド構造 (22) を描くと、図8のようになる。図8からも分かるように、K点で上のバンドと下のバンドが接している。2次元物質において上下のバンドが点で接しても、伝導性に寄与しない。したがって、グラファイトシートはゼロギャップ半導体になる。

5 カーボンナノチューブのバンド計算

前節で求めたグラファイトシートのバンド構造に周期境界条件を課すことにより、カーボンナノチューブのバンド構造を求める。まず、アームチェア型カーボン

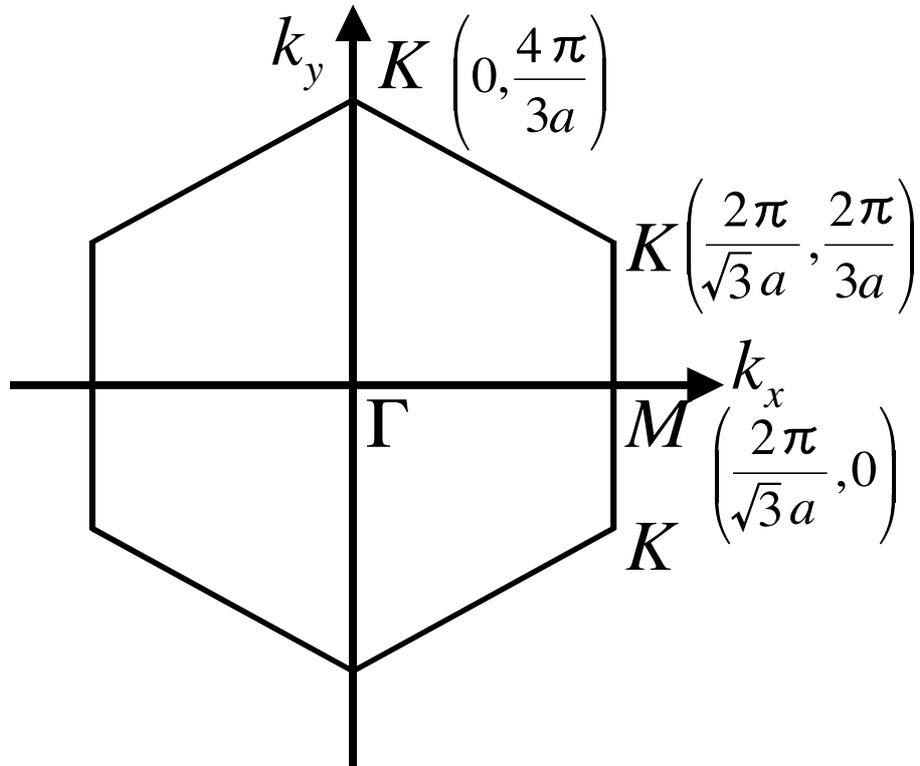


図 7: グラファイトシートのブリルアンゾーン。六角形の頂点を K 点、六角形の辺の中点を M 点とする。

ナノチューブのバンド計算を示す。次にジグザグ型カーボンナノチューブのバンド構造も求める。

5.1 カーボンナノチューブ

本研究では、アームチェア型のカーボンナノチューブに注目する。アームチェア型カーボンナノチューブは、図 9 で示すような炭素でできる六員環が肘掛けいすのようになっていることから、このような名前がついている。金属の性質を示す。以下で、アームチェア型のカーボンナノチューブのバンド構造を求る。

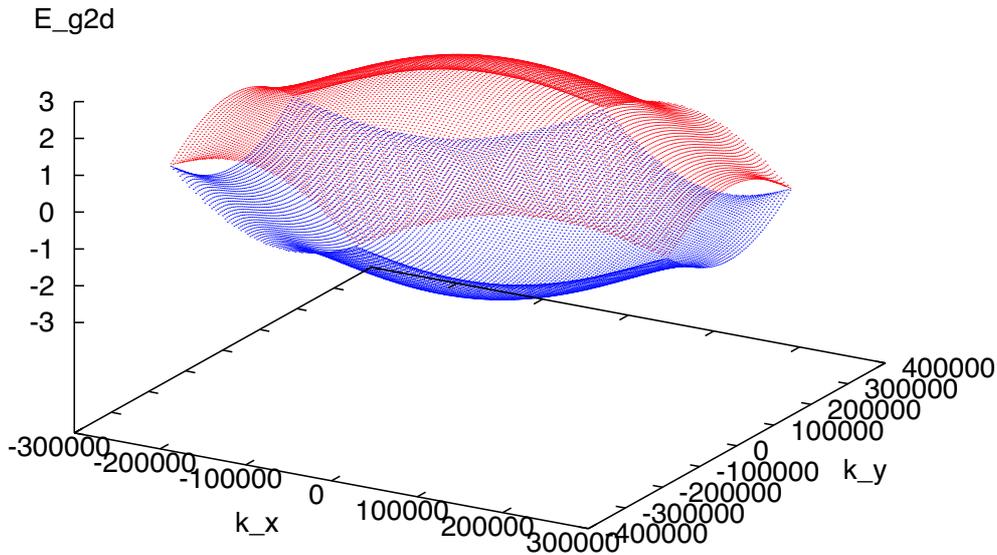


図 8: グラファイトシートのバンド構造。

5.2 グラファイトシートからカーボンナノチューブへ

グラファイトシートのエネルギー固有値に周期境界条件を課すことにより、カーボンナノチューブのバンド構造を求める。周期境界条件は

$$C_h \cdot k = 2\pi q \quad (23)$$

と表される [4]。周期的境界条件によってチューブ円周方向の波数が離散的な値をとるようになる。チューブ軸方向には式 (4) の並進ベクトルで表される並進対称性をもつ一次元物質になる (図 10)。よって、ブリルアンゾーンは

$$\frac{-\pi}{T} < k_y < \frac{\pi}{T}, \quad (T = |T|) \quad (24)$$

によって表される。

カーボンナノチューブの性質は、周期的境界条件により離散化された波数ベクトルがグラファイトのブリルアンゾーンの K 点を通るかどうかに強く依存する。それによって金属になるか半導体になるかが決まる。以下に示すように、アームチェア型の場合は円周方向の波数ベクトルが必ず K 点を通る。1 次元物質において上下のバンドが接するので、金属的な性質を示す。ジグザグ型の場合は、 n の値が 3 の倍数のときに、円周方向の波数ベクトルが K 点を通るので金属になり、その他は半導体になる。カイラル型は常に K 点を通らないので、全て半導体になる。

5.3 アームチェア型の周期境界条件

アームチェアの場合の周期境界条件は式 (23) より

$$\begin{aligned} \mathbf{C}_h \cdot \mathbf{k} &= n\sqrt{3}k_{x,q}a = 2\pi q \\ & \quad (q = 1, 2, \dots, 2n) \end{aligned} \quad (25)$$

となる。ここで $|\mathbf{C}_h| = \sqrt{3}na$, $|\mathbf{T}| = T = a$ である。これを式 (22) に代入することにより、アームチェアのバンド構造は

$$\begin{aligned} E_q^a(k_y) &= \pm t \sqrt{1 \pm 4 \cos\left(\frac{q\pi}{n}\right) \cos\left(\frac{ak_y}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{ak_y}{2}\right)} \\ & \quad \left(\frac{-\pi}{a} < k_y < \frac{\pi}{a} \quad q = 1, \dots, 2n \right) \end{aligned} \quad (26)$$

となる。

例として、式 (26) より、 $C_h = (5, 5)$ および $C_h = (10, 10)$ のアームチェア型カーボンナノチューブのバンド構造を図 11 と図 12 に示す。いずれの場合も、上下のバンドが $E = 0$ で接している。従って、いずれも金属である。

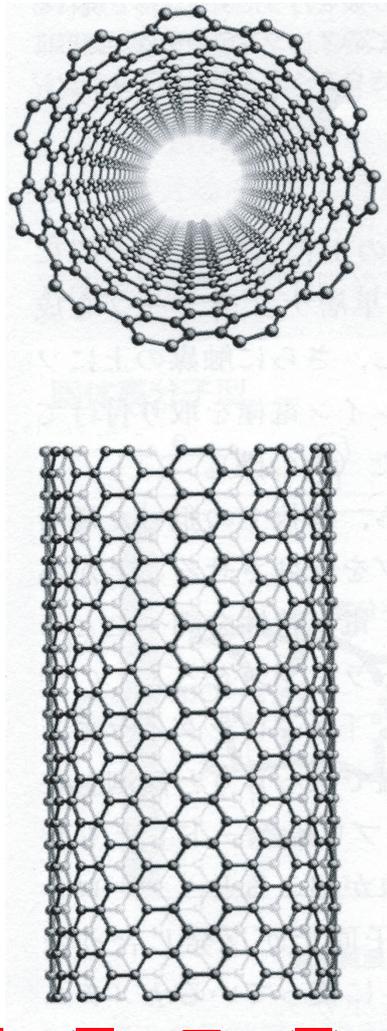


図 9: アームチェア型カーボンナノチューブ

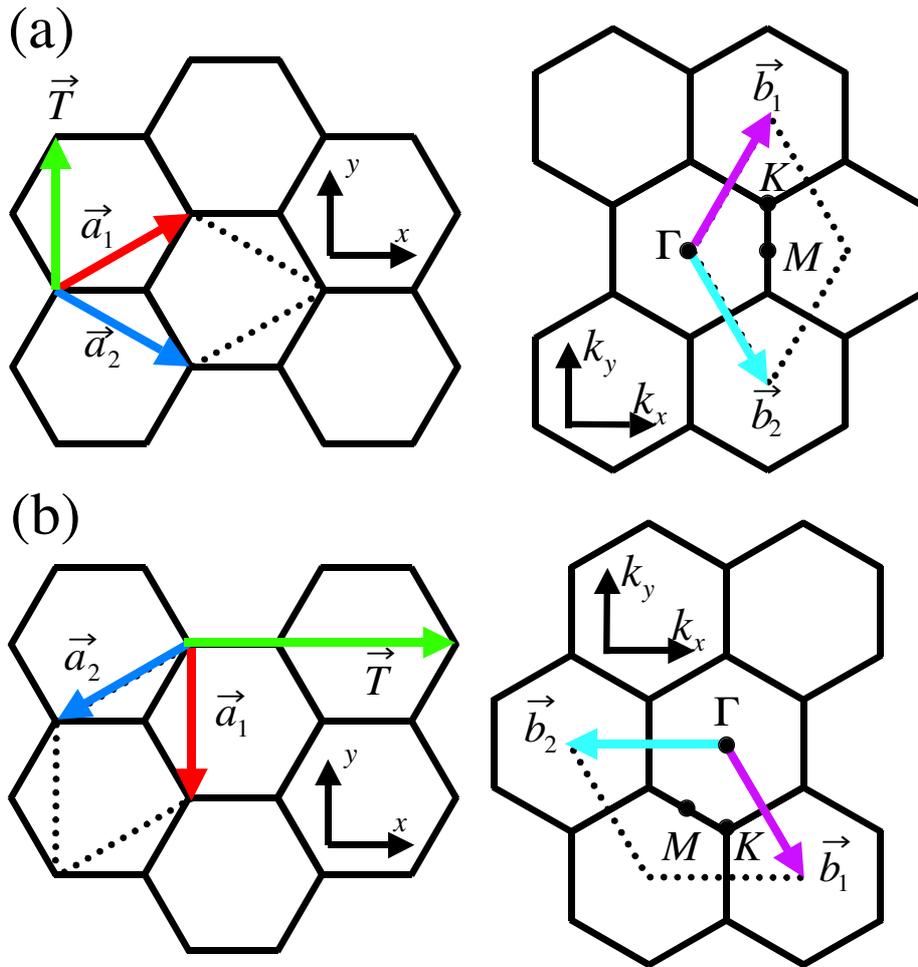


図 10: ユニットセルの一部と、拡大されたブリルアンゾーン。(a) アームチェア (b) ジグザグ。ここで、 T は並進ベクトル、 a_i と b_i はそれぞれグラファイトシートの格子ベクトルと逆格子ベクトル。また x, y, k_x, k_y は上図のようにとるとする。

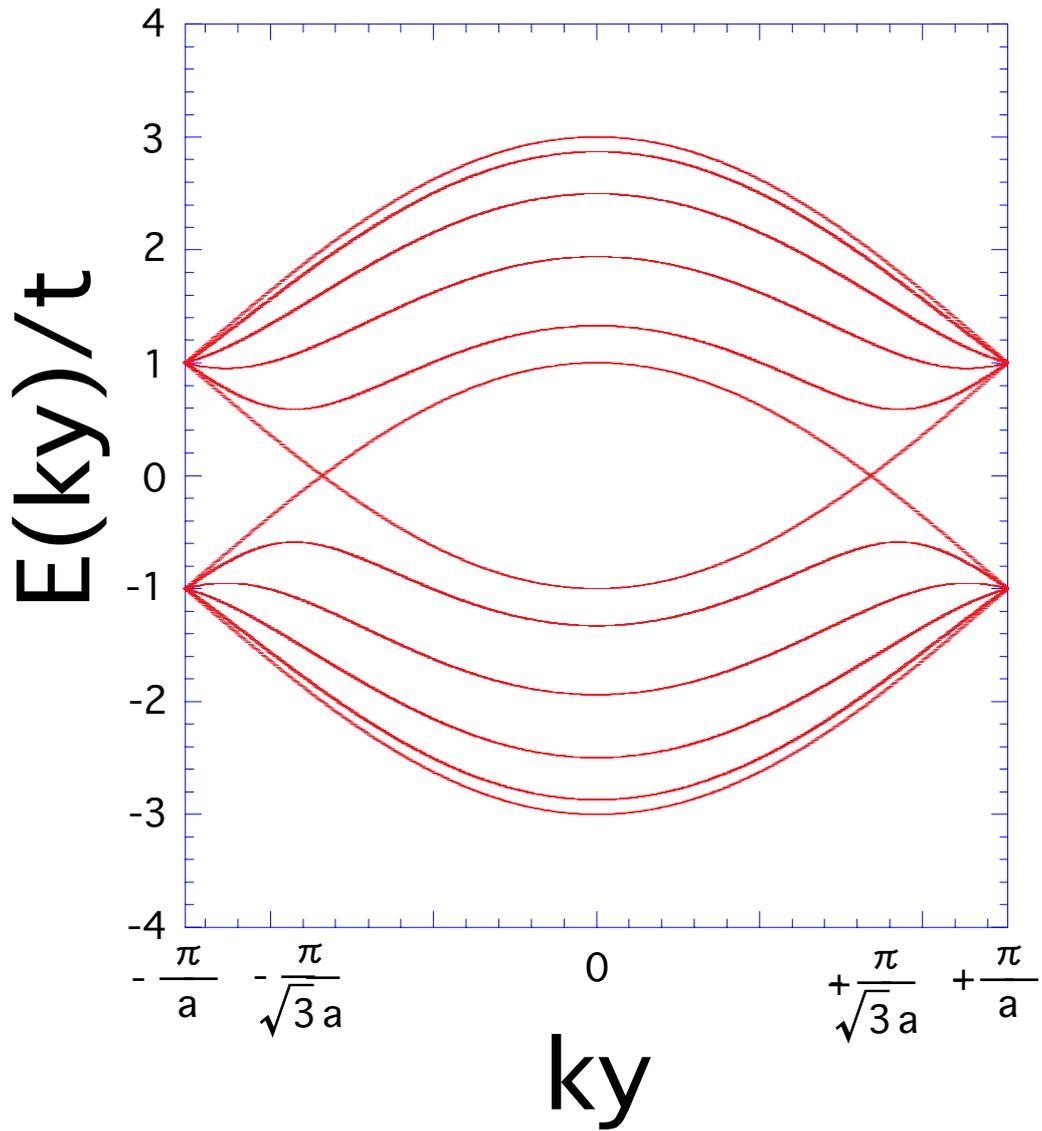


図 11: アームチェア (5,5) のバンド構造。

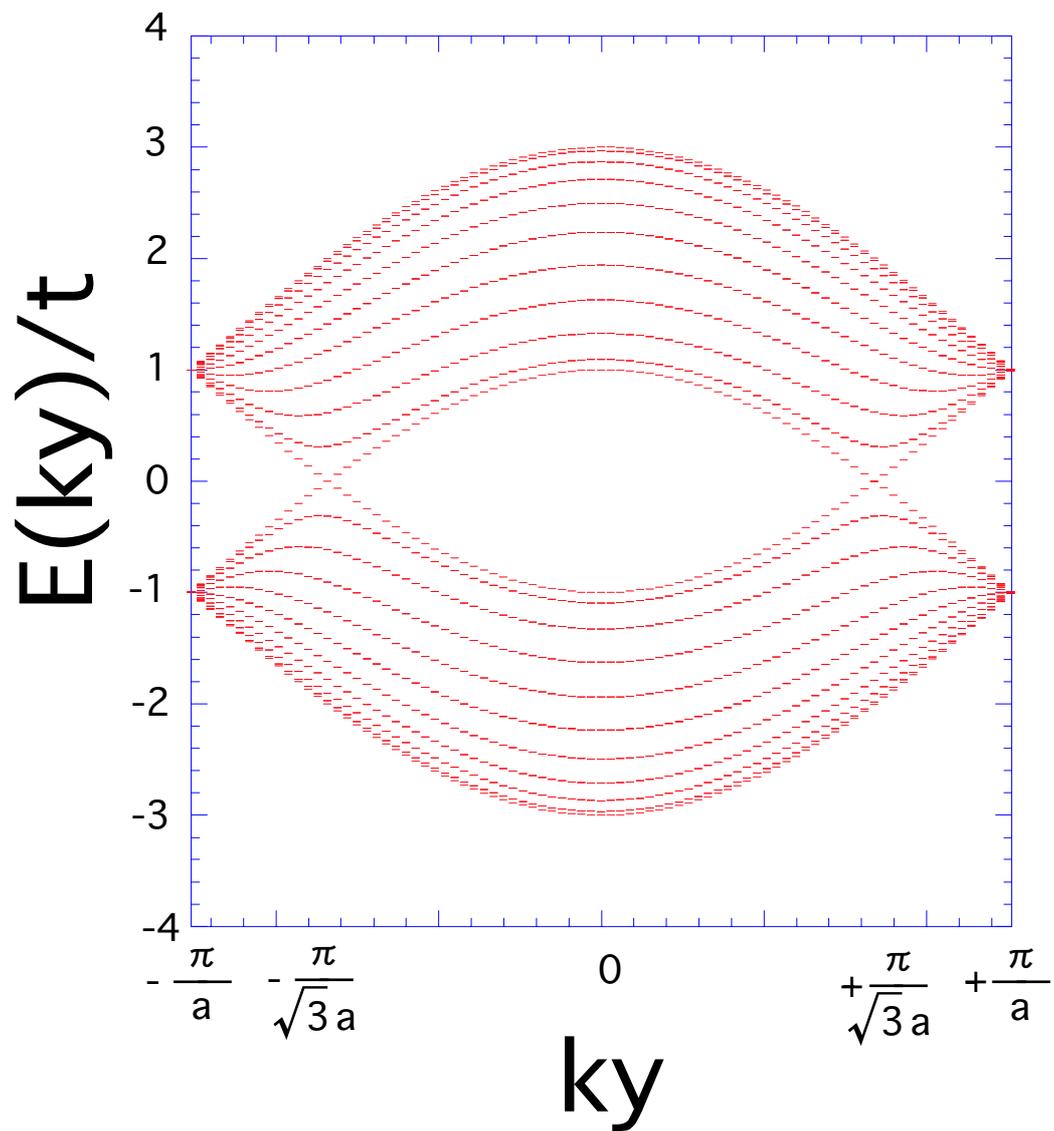


図 12: アームチェア (10,10) のバンド構造。

5.4 ジグザグ型カーボンナノチューブの周期境界条件

ジグザグ型のカーボンナノチューブの場合の周期境界条件は式 (23) より

$$C_h \cdot \mathbf{k} = nk_{y,q}a = 2\pi q$$

$$(q = 1, 2, \dots, 2n)$$
(27)

となる。ここで、 $|C_h| = na, |T| = T = \sqrt{3}a$ である。これを式 (22) に代入することにより、ジグザグ型のバンド構造は

$$E_q^z(k_x) = \pm t \sqrt{1 \pm 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{q\pi}{n}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{q\pi}{n}\right)}$$

$$\left(\frac{-\pi}{\sqrt{3}a} < k_x < \frac{\pi}{\sqrt{3}a}\right), \quad (q = 1, \dots, 2n)$$
(28)

となる。例として、 $C_h = (9, 0)$ および $C_h = (10, 0)$ のジグザグ型カーボンナノチューブのバンド構造を図 13 と図 14 に示す。前者は上下のバンドが $E = 0$ で接しているが、後者にはギャップがある。従って、前者は金属、後者は半導体である。

一般に K 点の波数ベクトルは、 n が 3 の倍数のときのみ周期境界条件 (26) を満たす。従って、このときギャップが閉じることになる。

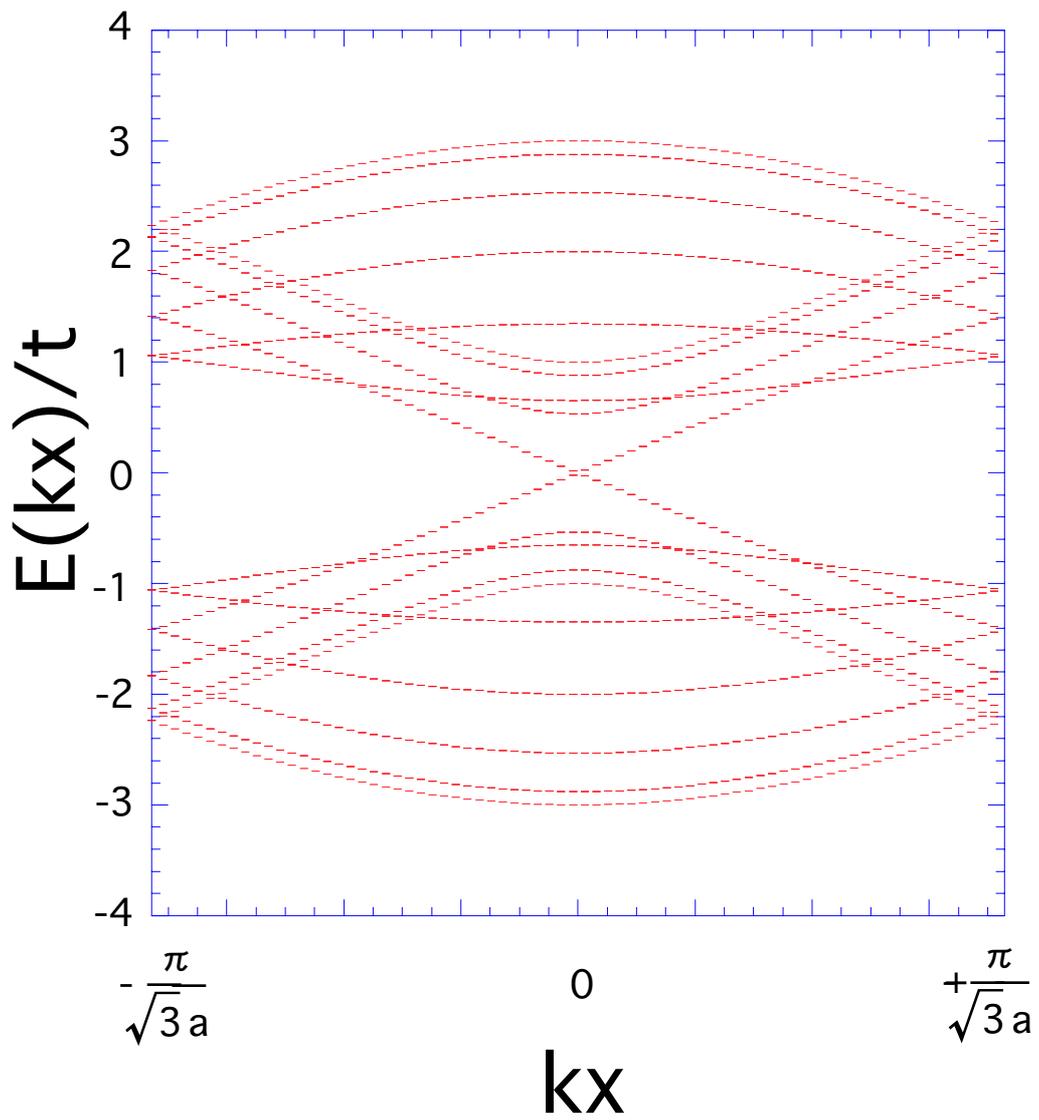


図 13: ジグザグ (9,0) のバンド構造。

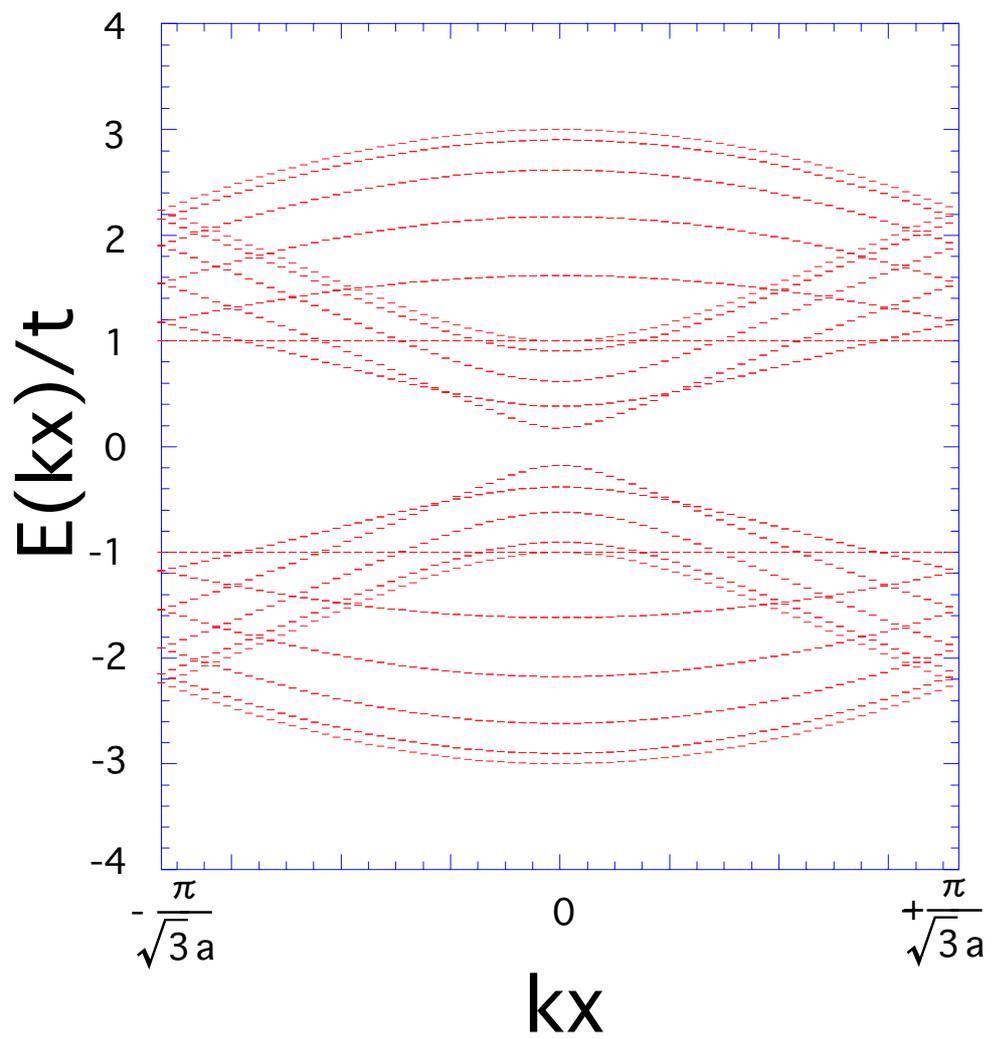


図 14: ジグザグ (10,0) のバンド構造。

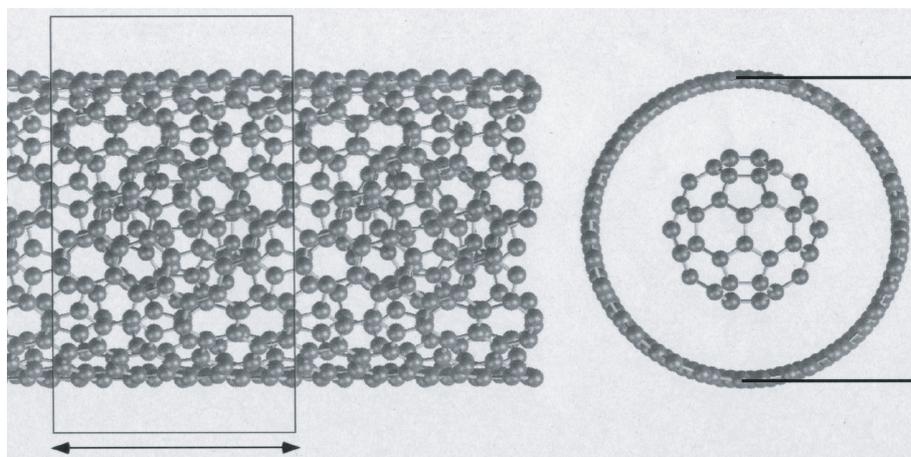


図 15: フラーレン内包カーボンナノチューブ (この図はカイラル型に内包)

6 フラーレン内包カーボンナノチューブ

本節では、フルーレンを内包したカーボンナノチューブへの摂動の用いかたを示し、次に具体的な計算を示す。

6.1 フラーレン内包カーボンナノチューブ

フルーレンを内包したカーボンナノチューブ (図 15) が存在することが実験で確かめられている [5]。図 15 ではカイラル型のカーボンナノチューブにフルーレンが内包されている。本研究ではアームチェア型のカーボンナノチューブにフルーレンが内包された場合、アームチェア型が本来持っている金属の性質が変化するかどうかを摂動論を用いて調べる。

6.2 摂動論

フルーレンを内包するという効果を摂動として考える。本研究の特徴として、フルーレンへの跳び移りを図 16 のように単純化する。フルーレンを 1 つのサイトと見なしてしまうのがこの研究の大きな特徴である。その効果を摂動として考えたとき、K 点での縮退が解けるのかどうか調べる。

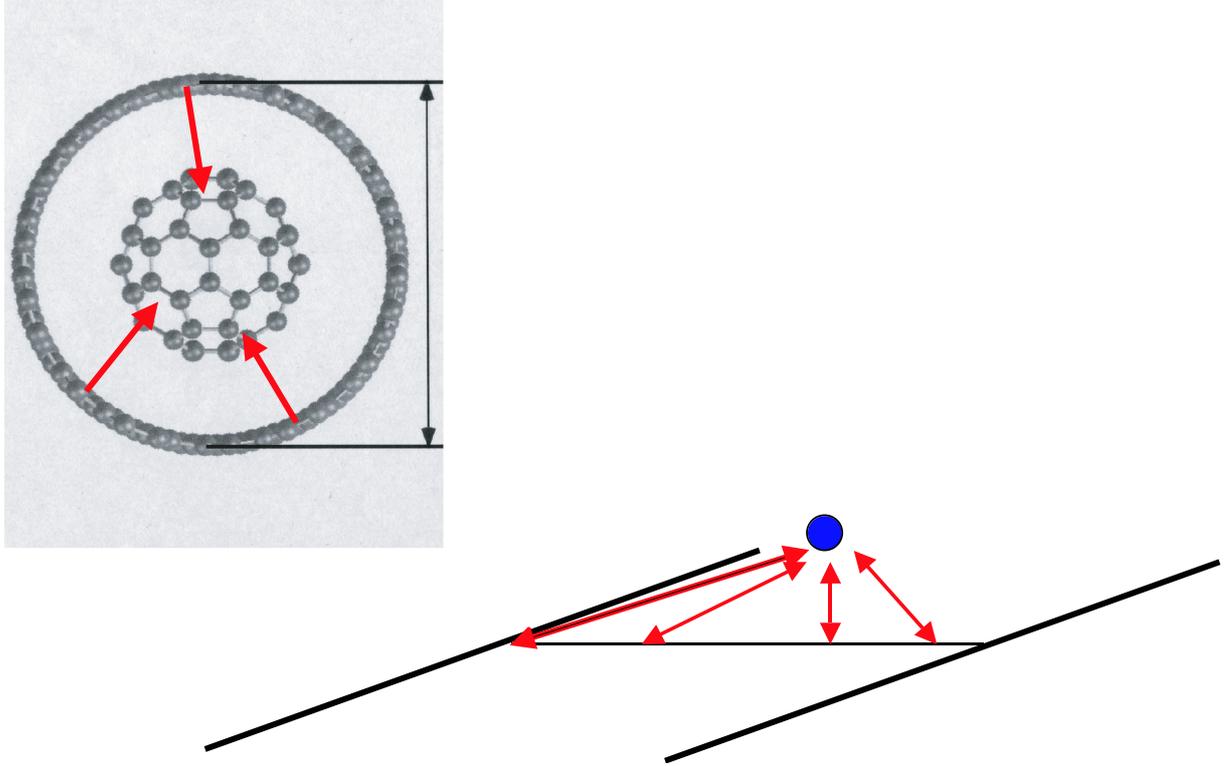


図 16: フラールンへの跳び移り。

6.3 摂動のハミルトニアン

以下ではフラールンが1個だけある場合を考える。図16のように簡単化すると、フラールンへの跳び移りを考慮した摂動ハミルトニアンは、

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 - t_1 \mathcal{H}_1 \quad (29)$$

$$\mathcal{H}_1 = \sum_i \{C_{\mathbf{r}_i}^\dagger C_{\mathbf{r}_F} + h.c.\} \quad (30)$$

となる。ここで、 \mathcal{H}_0 はアームチェア型カーボンナノチューブのハミルトニアンで、すでに対角化されている。 t_1 はカーボンナノチューブとフラールン間のホッピングを表す。ここで、 t_1 が小さいとして、 \mathcal{H}_1 を摂動ハミルトニアンにする。

非摂動系のハミルトニアンは対角化できている。つまり、

$$\mathcal{H}_0 |n^0\rangle = E_n^0 |n^0\rangle \quad (31)$$

と求まっている。固有関数 $\{|n^0\rangle\}$ は正規直交完全系をなす。実際には固有値 (16) と固有関数 (17) に周期境界条件 (23) を課したものである。この場合に、全体のハミルトニアン \mathcal{H} の固有値と固有関数

$$\mathcal{H}|n\rangle = (\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1)|n\rangle = E|n\rangle \quad (32)$$

を求めることを考える。摂動項は微小として、波動関数 $|n\rangle$ とエネルギー固有値 E を摂動パラメータ ε のべきで展開する：

$$\begin{aligned} |n\rangle &= |n^{(0)}\rangle + \varepsilon|n^{(1)}\rangle + \varepsilon^2|n^{(2)}\rangle + \dots \\ E &= E_n^{(0)} + \varepsilon E_n^{(1)} + \varepsilon^2 E_n^{(2)} + \dots \end{aligned} \quad (33)$$

摂動のパラメータは実際には $\varepsilon = -t_1$ である。式 (33) を式 (32) に代入すると、

$$\begin{aligned} &(\mathcal{H}_0 + \varepsilon\mathcal{H}_1) \left(|n^{(0)}\rangle + \varepsilon|n^{(1)}\rangle + \varepsilon^2|n^{(2)}\rangle + \dots \right) \\ &= \left(E_n^{(0)} + \varepsilon E_n^{(1)} + \varepsilon^2 E_n^{(2)} + \dots \right) \left(|n^{(0)}\rangle + \varepsilon|n^{(1)}\rangle + \varepsilon^2|n^{(2)}\rangle + \dots \right) \end{aligned} \quad (34)$$

となる。但し、 $\langle n^{(0)}|n^{(1)}\rangle = \langle n^{(0)}|n^{(2)}\rangle = \dots = 0$ である。

6.4 第ゼロ近似

式 (34) において、 ε のゼロ次の項は、

$$\mathcal{H}_0|n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}|n^{(0)}\rangle \quad (35)$$

のようになる。これより、 $|n^{(0)}\rangle$ が無摂動系の固有関数のどれかひとつになっていることが分かる。 $|n^{(0)}\rangle$ としては、 $|k_1\rangle, |k_2\rangle, \dots$ の他に $|F\rangle$ (フラーレン上に電子がいる) というものもとる。ハミルトニアン \mathcal{H}_0 の具体的な形は、

$$\mathcal{H}_0 = \left(\begin{array}{ccc|c} E_1^{(0)} & & & 0 \\ & \ddots & & \\ & & E_N^{(0)} & \\ \hline 0 & & & E_F^{(0)} = 0 \end{array} \right) \quad (36)$$

である。一方、摂動ハミルトニアン \mathcal{H}_1 は

$$\mathcal{H}_1 = \left(\begin{array}{c|c} 0 & \mathcal{H}_{TF} \\ \hline \mathcal{H}_{FT} & V_F \end{array} \right) \quad (37)$$

と表される。ハミルトニアンが4分割されているが、左上はチューブ部分の跳び移りを表す部分であり、この部分是对角化済みである。左下と右上はチューブとフラーレン間の跳び移りを表している。右下はフラーレンのポテンシャル部分である。ここで、 \mathcal{H}_{TF} はチューブからフラーレンへの跳び移りを表し、 \mathcal{H}_{FT} はフラーレンからチューブへの跳び移りを表し、 V_F はフラーレンのポテンシャルを表す。

波動関数は、

$$|n_1^{(0)}\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, |n_2^{(0)}\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ \vdots \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \dots, |n_N^{(0)}\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, |F^{(0)}\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (38)$$

と表される。線の上部はチューブ部分、下部はフラーレン部分である。

6.5 1次摂動

式(34)において、 ε が1次の項は、

$$\mathcal{H}_0|n^{(1)}\rangle + \mathcal{H}_1|n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}|n^{(1)}\rangle + E_n^{(1)}|n^{(0)}\rangle \quad (39)$$

のようになる。式(39)に左から $\langle n^{(0)}|$ を掛けると

$$\langle n^{(0)}|\mathcal{H}_1|n^{(0)}\rangle = E_n^{(1)} \quad (40)$$

となる。また、左から $\langle m^{(0)}|$ を掛けると、

$$E_m^{(0)}\langle m^{(0)}|n^{(1)}\rangle + \langle m^{(0)}|\mathcal{H}_1|n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}\langle m^{(0)}|n^{(1)}\rangle \quad (41)$$

すなわち、

$$\langle m^{(0)}|n^{(1)}\rangle = \frac{\langle m^{(0)}|\mathcal{H}_1|n^{(0)}\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad (42)$$

となる。状態 $|n^{(0)}\rangle = |k_1\rangle, |k_2\rangle, \dots$ に対しては、式(40)は

$$E_k^{(1)} = \left(0 \dots 1 \dots 0 \mid 0 \right) \left(\begin{array}{c|c} 0 & \mathcal{H}_{TF} \\ \hline \mathcal{H}_{FT} & V_F \end{array} \right) \begin{pmatrix} 0 \\ \vdots \\ 1 \\ \vdots \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = 0 \quad (43)$$

となる。式(43)より、1次摂動ではK点での縮退が解けないことがわかる。次に $|n^{(0)}\rangle = |F^{(0)}\rangle$ に対しては

$$E_F^{(1)} = \left(0 \dots \dots \dots 0 \mid 1 \right) \left(\begin{array}{c|c} 0 & \mathcal{H}_{TF} \\ \hline \mathcal{H}_{FT} & V_F \end{array} \right) \begin{pmatrix} 0 \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} = V_F \quad (44)$$

となる。

式 (42) において $|n^{(1)}\rangle = |k_1^{(1)}\rangle, |k_2^{(1)}\rangle, \dots$ (それぞれ $|k_1^{(0)}\rangle, |k_2^{(0)}\rangle, \dots$ に対する摂動) とすると、 $\langle m^{(0)}| = \langle F^{(0)}|$ のときのみ値が存在する：

$$\begin{aligned}
\langle F^{(0)}|k^{(1)}\rangle &= \frac{\langle F^{(0)}|\mathcal{H}_1|k^{(0)}\rangle}{E_k^{(0)} - E_F^{(0)}} \\
&= \frac{1}{E_k^{(0)}} \left(0 \dots \dots \dots 0 \mid 1 \right) \left(\begin{array}{c|c} 0 & \mathcal{H}_{TF} \\ \hline \mathcal{H}_{FT} & V_F \end{array} \right) \begin{pmatrix} 0 \\ \vdots \\ 1 \\ \vdots \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \\
&= \frac{1}{E_k^{(0)}} (\mathcal{H}_{FT} \text{ の } 1 \text{ 成分}) \tag{45}
\end{aligned}$$

同様に、 $|F^{(0)}\rangle$ に対する摂動 $|F^{(1)}\rangle$ に対しては、式 (42) は

$$\begin{aligned}
\langle k^{(0)}|F^{(1)}\rangle &= \frac{\langle k^{(0)}|\mathcal{H}_1|F^{(0)}\rangle}{E_F^{(0)} - E_k^{(0)}} \\
&= -\frac{1}{E_k^{(0)}} (\mathcal{H}_{TF} \text{ の } 1 \text{ 成分}) \tag{46}
\end{aligned}$$

となる。

6.6 2次摂動

式 (34) において、 ε が 2 次の項は、

$$\mathcal{H}_0|n^{(2)}\rangle + \mathcal{H}_1|n^{(1)}\rangle = E_n^{(0)}|n^{(2)}\rangle + E_n^{(1)}|n^{(1)}\rangle + E_n^{(2)}|n^{(0)}\rangle \tag{47}$$

となる。式 (47) に左から $\langle n^{(0)}|$ をかけると、

$$\begin{aligned}
\langle n^{(0)}|\mathcal{H}_1|n^{(1)}\rangle &= E_n^{(2)} \\
&= \sum_m \langle n^{(0)}|\mathcal{H}_1|m^{(0)}\rangle \langle m^{(0)}|n^{(1)}\rangle \\
&= \sum_m \frac{\langle n^{(0)}|\mathcal{H}_1|m^{(0)}\rangle \langle m^{(0)}|\mathcal{H}_1|n^{(0)}\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \tag{48}
\end{aligned}$$

となる。なお、最後の式変形では式 (42) を使っている。この式から、

$$E_F^{(2)} = \sum_k \frac{\langle F^{(0)}|\mathcal{H}_1|k^{(0)}\rangle \langle k^{(0)}|\mathcal{H}_1|F^{(0)}\rangle}{E_F^{(0)} - E_k^{(0)}} \tag{49}$$

$$E_k^{(2)} = \frac{\langle k^{(0)} | \mathcal{H}_1 | F^{(0)} \rangle \langle F^{(0)} | \mathcal{H}_1 | k^{(0)} \rangle}{E_k^{(0)} - E_F^{(0)}} \quad (50)$$

を得る。ここで、 $|k_1^{(0)}\rangle$ と $|k_2^{(0)}\rangle$ が縮退している場合は、

$$\begin{pmatrix} E_{k_1, k_1}^{(2)} & E_{k_1, k_2}^{(2)} \\ E_{k_2, k_1}^{(2)} & E_{k_2, k_2}^{(2)} \end{pmatrix} \quad (51)$$

を対角化する。ただし、

$$E_{k,l}^{(2)} = \frac{\langle k^{(0)} | \mathcal{H}_1 | F^{(0)} \rangle \langle F^{(0)} | \mathcal{H}_1 | l^{(0)} \rangle}{E_l^{(0)}}$$

とする。

$$\det \begin{pmatrix} E_{k_1, k_1}^{(2)} - \lambda & E_{k_1, k_2}^{(2)} \\ E_{k_2, k_1}^{(2)} & E_{k_2, k_2}^{(2)} - \lambda \end{pmatrix} = 0 \quad (52)$$

を解くと、

$$\lambda = \frac{E_{k_1, k_1}^{(2)} + E_{k_2, k_2}^{(2)} \pm \sqrt{(E_{k_1, k_1}^{(2)} - E_{k_2, k_2}^{(2)})^2 + E_{k_1, k_2}^{(2)} E_{k_2, k_1}^{(2)}}}{2} \quad (53)$$

となる。ここで式 (45),(46) より、

$$\begin{aligned} E_{k,l}^{(2)} &= \frac{\langle k^{(0)} | \mathcal{H}_1 | F^{(0)} \rangle \langle F^{(0)} | \mathcal{H}_1 | l^{(0)} \rangle}{E_l^{(0)}} \\ &= - \frac{(\mathcal{H}_{TF} \text{ の } k^{(0)} \text{ 番目の成分})(\mathcal{H}_{FT} \text{ の } l^{(0)} \text{ 番目の成分})}{E_l^{(0)}} \end{aligned} \quad (54)$$

となる。ここで、 \mathcal{H}_{TF} の $k^{(0)}$ 番目の成分は \mathcal{H}_{FT} の $k^{(0)}$ 番目の成分に等しい。これを $\mathcal{H}_{TF} k^{(0)}$ のように書くとすると。式 (53) は、

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{\pm 1}{2E_{k_1}^{(0)}} \left\{ (\mathcal{H}_{TF} k_1^{(0)})^2 + (\mathcal{H}_{TF} k_2^{(0)})^2 \right. \\ &\quad \left. \pm \sqrt{(\mathcal{H}_{TF} k_1^{(0)})^4 - (\mathcal{H}_{TF} k_2^{(0)})^4 - 3(\mathcal{H}_{TF} k_1^{(0)})^2 (\mathcal{H}_{TF} k_2^{(0)})^2} \right\} \end{aligned} \quad (55)$$

となる。

ところで、K点においては $E_{k_1}^{(0)} = E_{k_2}^{(0)} = 0$ となり、式 (55) の分母がゼロになってしまう。しかし、何かの理由で $E_{k_1}^{(0)} = E_{k_2}^{(0)} \neq 0$ であれば、2次の摂動でエネルギー変化が見られるのではないだろうか。

実際、チューブの円周に沿っては有限の曲率のために、隣り合う π 軌道は完全に平行ではなく、その間の跳び移り積分には σ 成分が少し混ざる [6]。このような理由により、縮退する位置はK点からわずかにずれたりするのではないだろうか。K点から少しでもずれていれば、分母はゼロではなくなる。よって、計算が行えると期待する。

7 まとめ

グラファイトシートのバンド構造を計算し、カーボンナノチューブのバンド構造を計算した。そのチューブにフラレンを内包させたとき、バンド構造がどのように変化するのか調べた。参考文献 [7] によると、(10,10) のアームチェアナノチューブにフラレンを内包させたときは金属になるという報告がある。これは、第一原理計算による計算で得られた結果である。本研究ではフラレン内包カーボンナノチューブを簡単にモデル化して、同じような計算をしようと考えた。

グラファイトシートはK点で結合 π バンドと反結合 π^* バンドが2重に縮退している。アームチェアナノチューブもK点で2重に縮退しているが、K点でのエネルギー分母がゼロになってしまうために2次の摂動を計算することができなかった。前節の終わりにも述べたように、縮退する位置がK点からずれることによって、計算することができるようになると思われる。しかし、K点がどのようにずれるかは議論していない。K点のずれなどを考慮して摂動を考えるべきである。

参考文献

- [1] 飯島澄男等『ここまで来たナノテク』(日経サイエンス社、2002)
- [2] 斎藤弥八、坂東俊治『カーボンナノチューブの基礎』(コロナ社、1998)
- [3] S. Iijima: Nature **354**, 56 (1991)
- [4] R. Saito, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus: “Physical Properties of Carbon Nanotubes” (Imperial College Press, 1998)
- [5] B. W. Smith, M. Monthieux and D. E. Luzzi: Nature **396**, 323 (1998)
- [6] 金森順郎、米沢富美子、河村 清、寺倉 清之『現代の物理学 固体—構造と物性』(岩波書店、1994)
- [7] Susumu Okada, Susumu Saito and Atsushi Osiyama: Phys. Rev. Lett. **86**, 3835 (2001)

A : グラファイトシートのバンド構造

```
#include <stdio.h>
#include <math.h>

main(){

static int q,n=5;
static float E,e,pi=3.141592,a=12.49/1000000.0 ,kx,ky,t;
FILE *g2d;
FILE *g2dm;
g2d=fopen("g2d.dat","w");
g2dm=fopen("g2dm.dat","w");
for(kx=-3.0*pi/a;kx<=3.0*pi/a;kx=kx+10000.0/2.0)
{
for(ky=-3.0*pi/a;ky<=3.0*pi/a;ky=ky+10000.0/2.0)
{

E=sqrt(1.0+4.0*cos((sqrt(3.0)*kx*a)/2.0)*cos(ky*a/2.0)
+4.0*cos(ky*a/2.0)*cos(ky*a/2.0));

e=-E;

if((kx<= 2.0*pi/(sqrt(3.0)*a)) && (kx>= -2.0*pi/(sqrt(3.0)*a))
&& (ky<= 4.0*pi/(3.0*a)) && (ky>= -4.0*pi/(3.0*a))
&& (ky<= (-sqrt(3.0)/3.0)*kx+4.0*pi/(3.0*a))
&& (ky<= (sqrt(3.0)/3.0)*kx+4.0*pi/(3.0*a))
&& (ky>= (sqrt(3.0)/3.0)*kx-4.0*pi/(3.0*a))
&& (ky>= (-sqrt(3.0)/3.0)*kx-4.0*pi/(3.0*a))){
fprintf(g2d,"%lf %lf %lf \n",kx,ky,E);
fprintf(g2dm,"%lf %lf %lf \n",kx,ky,e);
}
}
}
}
```

B : アームチェア型カーボンナノチューブのバンド構造

```
#include <stdio.h>
#include <math.h>

main(){

    static int q,n=10;
    static float E,pi=3.141592,a=2.49/1000000.0,k,t;
    FILE *armchair;

    armchair=fopen("armchair.dat","w");

    for(q=1;q<=2*n;q++)
    {
        for(k=-pi/a;k<=pi/a;k=k+30000.0)
        {

            E=sqrt(1.0+4.0*cos((double)q*pi/(double)n)*cos(k*a/2.0)
                +4.0*cos(k*a/2.0)*cos(k*a/2.0));
            fprintf(armchair,"%lf          %lf \n",k,E);
            /* printf("%lf          %lf\n",k,E);*/

            E=-E;
            fprintf(armchair,"%lf          %lf \n",k,E);
            /* printf("%lf          %lf\n",k,E);*/
            E=sqrt(1.0-4.0*cos(q*pi/n)*cos(k*a/2.0)+4.0*cos(k*a/2.0)*cos(k*a/2.0));
            fprintf(armchair,"%lf          %lf \n",k,E);
            /* printf("%lf          %lf\n",k,E);*/

            E=-E;
            fprintf(armchair,"%lf          %lf \n",k,E);
            /* printf("%lf          %lf\n",k,E); */
        }
    }
}
```

C : ジグザグ型カーボンナノチューブのバンド構造

```
#include <stdio.h>
#include <math.h>

main(){

    static int q,n=9;
    static float E,pi=3.141592,a=2.49/1000000.0,k,t;
    FILE *zigzag;

    zigzag=fopen("zigzag.dat","w");

    for(q=1;q<=2*n;q++)
    {
        for(k=-pi/(sqrt(3.0)*a);k<=pi/(sqrt(3.0)*a);k=k+20000.0)
    {

        E=sqrt(1.0+4.0*cos(sqrt(3.0)*k*a/2.0)*cos(q*pi/n)
                +4.0*cos(q*pi/n)*cos(q*pi/n));
fprintf(zigzag,"%lf          %lf \n",k,E);
/* printf("%lf          %lf\n",k,E);*/
        E=-E;
fprintf(zigzag,"%lf          %lf \n",k,E);
/* printf("%lf          %lf\n",k,E);*/

        E=sqrt(1.0-4.0*cos(sqrt(3.0)*k*a/2.0)*cos(q*pi/n)
                +4.0*cos(q*pi/n)*cos(q*pi/n));
fprintf(zigzag,"%lf          %lf \n",k,E);
/* printf("%lf          %lf\n",k,E);*/

        E=-E;
fprintf(zigzag,"%lf          %lf \n",k,E);
/* printf("%lf          %lf\n",k,E); */
    }
        }
    }
}
```

謝辭