修士論文

<u>カーボンナノチューブの電子・光学物性の</u> <u>第一原理計算による予測</u>

<u>平成 16 年 2月 13 日 提出</u>

指導教官 丸山茂夫助教授

26159 小川 哲

目次

第1章 序論

1.1 単	層カーボンナノチューブ	5
1.2 単	層カーボンナノチューブの構造	6
1.3 単	層カーボンナノチューブの電子物性と分光測定	8
1.3.1	単層カーボンナノチューブの電子・光学物性	8
1.3.2	単層カーボンナノチューブの電子密度状態	8
1.3.3	Kataura-Plot	9
1.3.4	共鳴ラマン分光測定	10
1.3.5	近赤外分光測定	11
1.4 研究	究目的	14

第2章 計算方法

2.1 バン	ノド計算	こおける密度汎関数法		16
2.1.1	基本的边	丘似 断熱近似と平均場近似		16
2.1.2	密度汎關	图数法(Density Functional Theor	y)	16
2.1.3	周期ポラ	テンシャルにおける固有値固有]関数	17
2.	1.3.1	逆格子ベクトルと Brillouin ゾ	「ーン	17
2.	1.3.2	Bloch の定理		18
2.	1.3.3	状態密度		19
2.	1.3.4	基底関数とハミルトニアン	平面波基底	20
2.	1.3.5	基底関数とハミルトニアン	原子軌道基底	22
2.2 単層	層カーボン	ノナノチュ ーブ の電子状態		24
2.2.1	グラファ	マイトの電子状態		24
2.2.2	単層カー	- ボンナノチューブの周期境界	₹条件 −−−−−−−−−−−−−−−−−−−−−−−−−−−−−−−−−−−−	26
2.2.3	単層カ-	- ボンナノチューブの電子密度	き状態	29
2.2.4	ナノチュ	ューブ構造の量子計算		30

第3章 結果と考察

3.1 グラ	ラファイトの電子状態の補間	32
3.1.1	エネルギー分散関係の補間	32
3.1.2	双一次補間による補間	33
3.1.3	πtight-binding 法による計算結果を使った補間とその考察	34

3.2 Kat	aura-Plot と近赤外分光測定のアサインメント	36
3.2.1	$K \rightarrow \Gamma \rightarrow M \rightarrow K$ energy dispersion relation of graphite	36
3.2.2	蛍光分光測定のアサインメント	42
3.2.3	カイラルアングルと Kataura-plot の拡がりの関係性とその考察	42
3.3 mo	d=1,mod=2 のチューブの電子状態	45

第4章 結論

<u>謝辞</u> 参考文献 49

第1章 序論

1.1 単層カーボンナノチューブ

カーボンナノチューブは,炭素の同素体であり,同じく同素体の2次元構造をもったグラファ イトを筒状に結合したものである.1991年に飯島によって,グラファイトを多重に巻いた構造で ある多層カーボンナノチューブグラファイト(Multi-Walled carbon nanotube, MWNT)が,最初 に発見され[1],1993年に1重に巻いた構造である単層カーボンナノチューブ(single-walled carbon nanotubes, SWNTs)が発見された[2].この単層カーボンナノチューブは,直径1~2nm,長さ数 µm と言う非常に細長い構造を持つ.巻き方によって電気伝導性が金属性や半導体性になったり,軸 方向に高い機械的強度,熱伝導率を示したりという特異な物性を示し,多くの分野で興味を集め 研究が盛んに行われている.更に,生成については単層カーボンナノチューブの発見のきっかけ となったアーク放電法[3]の他に,レーザー蒸発法[4],化学蒸着法[5](Chemical Vapor Deposition method, CVD method)と言った様々な生成方法の開発及びその生成メカニズムが研究されていっ た.

現在では単層カーボンナノチューブを販売するレベルにまで生産性が高まり,また単層カーボ ンナノチューブのナノデバイスへの応用に間する研究開発も盛んに行われてきている.特に,カイ ラリティ(らせん度)によって金属や半導体になることや,直径に依存するバンドギャップを持 つといった単層カーボンナノチューブの特異な電気的性質を利用した電子デバイスの実現に向け た研究が,現在世界中で活発に進められており,更なる電子デバイスの集積化を可能とする技術 として注目を集めている.しかし,現時点では単層カーボンナノチューブの制御した合成は不可 能であり,チューブによって電気伝導性やバンドギャップは様々な値をとるため,それが単層カ ーボンナノチューブを用いた電子デバイスの実現への大きな障壁となっている.そのため,単層 カーボンナノチューブの構造制御の必要がある.



Fig. 1.1 Images of (a) C_{60} , (b) C_{70} , (c)La@ C_{82} , (d) single-walled carbon nanotube (SWNT) and (e) multi-walled carbon nanotube (MWNT).

単層カーボンナノチューブの構造は一枚のグラファイトのシートを筒状に丸めたものであり, この丸め方によって単層カーボンナノチューブの直径や物性が決定する.グラファイトの炭素原 子の6員環構造を Fig. 1.2 に示す.今点 A,点 B を重ねるようにグラファイトシートを巻くとする と,2 次元六角格子の基本並進ベクトル $a_1 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, \frac{1}{2}a\right)$, $a_2 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, -\frac{1}{2}a\right)$ を用いて,カイラルベ クトル(chiral vector) C_h が, $C_h = na_1 + ma_2 \equiv (n,m)$ (1.1)

と表現できる.

(但し,
$$a = |a_1| = |a_2| = \sqrt{3}a_{C-C} = \sqrt{3} \times 1.42$$
)

この時得られた単層カーボンナノチューブの巻き方 (chirality)を(n, m)と表現する.このカイラ リティで単層カーボンナノチューブの構造は一義的に決定する.例えば,単層カーボンナノチュ ーブの直径 *d*_i,カイラル角 *θ*,単層カーボンナノチューブの軸方向の基本並進ベクトルである格 子ベクトル (lattice vector)*T* は,

$$d_{t} = \frac{a\sqrt{n^{2} + nm + m^{2}}}{\pi}$$

$$\theta = \tan^{-1}\left(-\frac{\sqrt{3}m}{2n + m}\right) \quad \left(\left|\theta\right| \le \frac{\pi}{6}\right)$$

$$(1.2)$$



Fig. 1.2 The unrolled honeycomb lattice of a SWNT (10, 5).



Fig. 1.3 Three chirality types of SWNTs. (a) zigzag (10, 0), (b) armchair (10, 10) and chiral (10, 5)

$$T = \frac{\{(2m+n)a_1 - (2n+m)a_2\}}{d_R}$$
(1.4)

$$\left|\boldsymbol{T}\right| = \frac{\sqrt{3}}{d_{R}} \left|\boldsymbol{C}_{h}\right| \tag{1.5}$$

但し, d_{R} はnとmの最大公約数dを用いて

$$d_{R} = \begin{cases} d & \text{if } (n-m) \text{ is mutiple of } 3d \\ 3d & \text{if } (n-m) \text{ is not mutiple of } 3d \end{cases}$$
(1.6)

と,表現される.また,カイラルベクトル C_h と格子ベクトルTで囲まれる単層カーボンナノチューブの1次元基本セル内に含まれる炭素原子数2Nは

$$2N = 2\frac{\left|\boldsymbol{C}_{h} \times \boldsymbol{T}\right|}{\left|\boldsymbol{a}_{1} \times \boldsymbol{a}_{2}\right|} \tag{1.7}$$

となる.

カイラリティが (n,0)(=0°)の時ジグザグ型 (zigzag), (n,n)(=30°)の時,ア ームチェアー型 (armchair), その他の場合をカイラル型 (chiral) チューブと呼ぶ. Fig. 1.3 に 3 つのカイラリティの異なる単層カーボンナノチューブの構造を示す.

1.3 単層カーボンナノチューブの電子物性と分光測定

1.3.1 単層カーボンナノチューブの電子・光学物性

単層カーボンナノチューブの電子状態は,SWNTの電子デバイス応用にとって重要であるばか りでなく,単層カーボンナノチューブの共鳴ラマン分光,吸光分光,蛍光分光などの分光測定に おけるスペクトルの解釈などに関連しても非常に重要である.ナノチューブを分光測定により計 測するだけでは,ナノチューブのカイラリティの決定を行うことができないため,電子構造の量 子計算結果と比較して決定することが必要である.ここでは,単層カーボンナノチューブの電子 状態と分光測定の関係について説明する.電子状態の計算方法について,詳細は2章で述べる.

1.3.2 単層カーボンナノチューブの電子密度状態

単層カーボンナノチューブの電子構造は、グラファイトと同様に sp² 結合で構成される物質であ るため,グラファイトの電子構造を円筒形にすることによる周期境界の影響を考慮することで得 られる。グラファイトの電子構造は,Tight-Binding 法などの量子化学の手法によって計算し,物 性に大きく由来するπ結合の電子のエネルギー準位であるπバンド(占有軌道)及びπ*バンド(非 占有軌道)を求める.例として,Fig 1.4 に Tight-Binding 法によるπバンドとπ*バンドのエネルギー 分散関係[6]を示す.

更に単層カーボンナノチューブの電子構造では,円筒形をしていることから周期境界条件が生 じ,グラファイトで表された電子状態に対して波数ベクトルに取りうる制限がつく.それによっ て,単層カーボンナノチューブのエネルギー分散関係が求まる.Fig. 1.5(a)のエネルギー分散関係 とは,電子がもつエネルギーを示している.その分散関係を,あるエネルギー状態に対して,そ のエネルギーをもつ電子が存在する確率(あるエネルギーをもつ電子の軌道の数)の関係に表し たものが,Fig.1.5(b)の電子状態密度(Electronic Density of State, DOS)である.



Fig. 1.4 The energy dispersion relations for 2D graphite with $_0$ = 2.9 eV, s=0.129 and $_{2p}$ =0 in the hexagonal Brillouin zone. A:contour plot. B: 3D diagram.



Fig. 1.5 Energy dispersion and density of states of (a) (10,0) (b) (10,10) SWNTs

単層カーボンナノチューブの電気的特性は,この DOS によって説明される.DOS をみると, 単層カーボンナノチューブ特有のピークが表れる.それは,ヴァン・ホーヴ特異点(van-Hove singularity, vHs)と呼ばれており,この peak のエネルギーが単層カーボンナノチューブのカイラリ ティ依存の電子物性となる.

1.3.3 Kataura-Plot [7]

バンドギャップは単層カーボンナノチューブの光吸収や蛍光発光,共鳴ラマン散乱における共 鳴エネルギーなどに密接に関わっている.ここで,DOSのvHsピークを表現するために,フェ ルミレベル側から順番に, バンドと*バンドに対称に番号pを割り当てる.SWNTの光学遷 移の遷移則とナノチューブ軸に対して垂直な偏光についての光学遷移の抑制効果により,光学遷 移は吸収や発光のエネルギーがその単層カーボンナノチューブのバンドギャップ Epp(番号が同



Fig. 1.6 Kataura-Plot

じ vHs ピーク間のエネルギーギャップエネ ルギーギャップ)に一致する場合に極大とな る.

片浦らは、電子に関する Tight-Binding 法によって各カイラリティの単層カーボン ナノチューブの電子状態を計算し,DOS に おける vHs ピーク間のp-p遷移のエネルギ ーをナノチューブ直径の関数としてプロッ トした図(Fig 1.6)を作成した.このような図 は,Kataura-Plot と呼ばれており,単層カ ーボンナノチューブの共鳴ラマン分光や光 吸収測定,蛍光測定などの測定結果の解釈に 非常に便利である. 固体物質に光が入射した時の応答は,入射光により固体内で生じた各種素励起の誘導で説明され,素励起の結果発生する散乱光を計測することによって,その固体の物性を知ることができる. ラマン散乱光は分子の種類や形状に特有なものであり,試料内での目的の分子の存在を知ること ができる.またラマン散乱光の周波数の成分から形状について情報が得られる場合あり,分子形 状特定には有効である.

Fig. 1.7 において, ラマン散乱とは振動運動している分子と光が相互作用して生じる現象である. 入射光を物質に照射すると,入射光のエネルギーによって分子はエネルギーを得る.分子は始状 態から高エネルギー状態(仮想準位)へ励起され,すぐにエネルギーを光として放出し低エネルギー 準位(終状態)に戻る.多くの場合,この始状態と終状態は同じ準位で,その時に放出する光を レイリー光と呼ぶ.一方,終状態が始状態よりエネルギー準位が高いもしくは低い場合がある. この際に散乱される光がストークスラマン光及びアンチストークスラマン光である.

共鳴ラマン効果とは,入射光の振動数が電子遷移の振動数に近い場合,ラマン散乱強度が非常に強くなる現象である(通常のラマン強度の約10⁶倍).よって共鳴ラマン効果において,用いる レーザー波長に依存しスペクトルが変化する.(Fig 1.7)

200 cm⁻¹付近の RBM のピークは単層カーボンナノチューブ特有のピークである. RBM のピー クの波数は直径の逆数に比例しており,基本的にカイラリティ(*n*, *m*)に依存しないことが分かって いる.RBM のピークのラマンシフト値からおおよその単層カーボンナノチューブの直径が予想可 能である.これまで実験や理論計算結果から,RBM のピークのラマンシフトとそれに対応する単 層カーボンナノチューブの直径の関係式がいくつか提案されているが,今回はラマンシフト *w*



Fig. 1.7 Raman scattering of SWNTs generated from ethanol at 800 °C.

cm⁻¹と直径 d nm の関係式,

d(nm)=223.5/(w(cm⁻¹)-12.5) を用いて単層カーボンナノチューブの 直径を見積もる.Fig. 1.8 の RBM のピ ークは共鳴ラマン散乱現象であるので, 励起光波長によって現れるピークは変 化する.励起光のエネルギーとその時現 れる RBM のピークの波数との関係を表 した.



Fig. 1.8 Raman shift and Kataura-Plot

1.3.5 近赤外分光測定[11]

Fig.1.9(a)に,カイラル指数(10,0)で指定される SWNTの Tight-Binding 計算による電子状 態密度(electronic density of states, DOS)を示す.カイラル指数(10,0)のナノチューブは, Fig.1.9(a)から分かるように価電子帯と伝導電子帯の間にバンドギャップが生じており,半導体ナ ノチューブである.このような半導体ナノチューブは,Fig.1.9(a)中でのv2 c2遷移により光を 吸収し,c1まで無輻射遷移により緩和した後,ある遷移確率でc1 v1遷移によって蛍光を発する と考えられる.このような SWNTのバンド構造は個々の SWNT種のカイラル指数(n,m)に特有 であり,光吸収波長と蛍光発光波長の組み合わせは SWNTによって一意に定まる.従って,半導 体 SWNT に関しては,蛍光ピーク強度を励起光波長と蛍光発光波長の関数としてプロットすれば, 各々の SWNT は各々の蛍光ピークと一対一で対応することから,サンプル中の半導体 SWNTの カイラリティー分布をそれぞれの蛍光ピークの相対強度として知ることが出来る.ただし,ここ では SWNTの量子収率のカイラリティー依存性に関する知見は今のところ得られていないこと から,全ての種類の SWNTの量子収率が等しいと仮定していることに注意が必要である.一方, Fig.1.9 (b)に示したカイラル指数(10,10)のアームチェア型ナノチューブの場合,フェルミレベ ルにおいて有限の電子状態密度を持つことからこれは金属ナノチューブであり,vHs (van-Hove





Fig. 1.9 Electronic density of states (eDOS) calculated in a tight binding model for (a) semiconductor (10,0) and (b) metallic (10,10) nanotubes.



Fig. 1.10 Contour plot and 3-D plot of normalized fluorescence intensity versus excitation and emission wavelength for SWNTs synthesized by HiPco process.



Fig 1.11 intensity versus excitation and emission wavelength map and Bachilo's assignment map

Bachilo ら[12]は,第三近接の炭素原子までを考慮した Tight-binding 計算[13]とラマン分光法 による RBM のスペクトルを用いて,それぞれの蛍光ピークをそれぞれのカイラル指数 (n,m) を 持つ半導体 SWNT に割り当てた.Fig 1.11 に,それぞれの蛍光ピークのカイラル指数への割り当 てを示す.また,Fig.1.11 に,Fig.1.10 に示した HiPco 法で合成された SWNT の蛍光マップと, 蛍光ピークのカイラル指数への割り当てを重ねて示す[11]. 現在,カイラリティによって金属や半導体になることや,直径に依存するバンドギャップを持 つといった SWNT の特異な電気的性質を利用した電子デバイスの実現に向けて,世界中で精力的 に研究が進められている.しかし,現時点では SWNT のカイラリティを制御することは不可能で あり,合成された SWNT サンプルは様々なカイラリティの SWNT の混合物である.そのため, SWNT のカイラリティ制御の実現を目指して,研究が行われているが,実験に対して本研究では, 従来は graphite のバンド構造を Tight-Binding 計算で求めていたものを,第一原理計算とするこ とで,実験の基礎となる信頼性の高い電子状態計算をめざした.

第2章 計算方法

2.1 バンド計算における密度汎関数法[14]

2.1.1 基本的近似 断熱近似と平均場近似

バンド計算法における基本的近似は,断熱近似(Born-Oppenheimer 近似)と平均場近似(一電子近 (以)である.(これらは通常の分子軌道法と同様である).前者の近似から固定した原子配置に対 して電子構造を計算すればよいことになっている.電子の質量は原子核に比べ充分小さいため, 原子核の運動に対して電子は瞬時にその原子配置に対する最安定な配置をとると考えられる.原 子核の運動や原子核の相互作用は,様々な原子配置の度毎に電子構造を計算することによって原 理的に求めることが出来る.

後者の近似は,電子間の多体相互作用を一電子が感じる平均的な有効ポテンシャルで置き換え るものである.電子には原子核とのクーロン相互作用以外に電子間のクーロン相互作用が働き, またパウリ禁制による制約がある.こうした複雑な多電子系の運動を厳密に明らかにすることは 一般的に容易でなく,10²³ 個オーダーの電子を扱う固体の場合はなおさらである.分子軌道法に おける Hartree-Fock 近似も平均場近似の一種である.バンド計算の場合,通常,密度汎関数法が 用いられる(次節参照).

バンド計算は,結局,一電子の感じる平均的な有効ポテンシャルを組み立て,そのもとでの固 有エネルギー,固有関数の計算である.分子軌道法など分子を扱う手法との大きな差異は,結晶 の無限に繰り返す周期的ポテンシャルのもとでの固有値問題になることである.

2.1.2 密度汎関数法(Density Functional Theory)

第一原理からの厳密なバンド計算法では,以下のように密度汎関数法により多電子系の問題を 一電子問題に置き換える.

まず,以下の定理が正しいことが証明されている.外場 V(原子核からの電場)のもとでの多 電子系の基底状態の全エネルギー E_{TOT} は,電子密度分布 ρ (**r**)の汎関数 $E_{TOT}[\rho]$ で一意的に与えられ, ρ が正しい電子密度分布のとき最小になる. $E_{TOT}[\rho]$ は次式のように表すことが出来る.

$$E_{TOT}[\rho] = \int V(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})dr^3 + T[\rho] + e^2/2 \iint \rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})/|\mathbf{r}'-\mathbf{r}|d\mathbf{r}'^3 d\mathbf{r}^3 + E_{xc}[\rho]$$
(2.1)

第二項は ρ を与えるような一電子近似の電子系の運動エネルギー,第三項は電子相互作用,第四 項は全ての電子間多体相互作用を含む交換相関エネルギー項である.

電子密度分布についての変分から,以下のように有効一電子ポテンシャルV_{eff}を含む一電子シュレディンガー方程式(Kohn-Sham方程式)が組み立てられる.

$$\left[-(\hbar^2/2m)\nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r})\right]\psi_i(\mathbf{r}) = E_i\psi_i(\mathbf{r})$$
(2.2)

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + e^2 \int \rho(\mathbf{r}') / |\mathbf{r}' - \mathbf{r}| d\mathbf{r}'^3 + \mu_{xc}(\mathbf{r})$$
(2.3)

$$\mu_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho}$$
(2.4)

結局,電子の感じる有効一電子ポテンシャルは,原子核からのポテンシャルVと電子からの静電ポテンシャル,交換相関ポテンシャルμ_{xc}の和である.電子密度分布は(2.2)式の解の占有状態から,

$$\rho(r) = \sum_{i} |\psi_{i}(\mathbf{r})|^{2}$$

である.

以上のようにして,多電子問題は一電子シュレディンガー方程式(2.2)をセルフコンシステント に解く問題に帰着する.しかしながら,以上の理論の問題点は,電子密度の汎関数としての交換 相関エネルギーや交換相関ポテンシャルの正確な形が分からないことである.そこで.実際には, 局所密度近似により,電子密度の空間変化が穏やかであると仮定して一様電子ガスの交換相関エ ネルギー密度_{&xc}を用いて,

$$E_{xc}[\rho] = \int \mathcal{E}_{xc}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}^3$$
(2.6)

$$\mu_{xc}[\rho] = \varepsilon_{xc}(\mathbf{r}) + \rho(\mathbf{r})\frac{\partial \varepsilon_{xc}}{\partial \rho}$$
(2.7)

として計算する. Excについてはいくつかの関数系が提案されている.

もともと密度汎関数法は,SlaterのX α 法(ε_{xx} に $\rho^{1/3}$ の形のものを用いることに対応)から始まったものである.その後Hohenberg,Kohnにより少なくとも多電子系の基底状態の全エネルギーと電子密度分布については原理的に正しい定理が与えられた.局所密度近似自体はかなり大胆な近似であるが,少なくとも多くの固体の基底状態の諸特性については信頼できる結果を与えることが示されている.特に完全結晶の安定構造や弾性的性質など,数%以内の誤差で実験値を再現することに成功している.1970年代以降,バンド計算の隆盛の原因の一つは密度汎関数法(局所密度近似)の成功であるといえる.

2.1.3 周期的ポテンシャルにおける固有値と固有関数

結晶のような周期的ポテンシャルにおける固有値計算は,Blochの定理を用いて簡略化することができる.分子軌道法など分子を扱う手法との際立った差異がここにある.以下詳しく説明する.

2.1.3.1 逆格子ベクトルとBrillouinゾーン

結晶は各格子点毎に単位胞(ユニットセル)が並んだものである.格子点は原子位置ではなく 単位胞の位置を示すものであり,通常の化合物の場合,複数の原子のセットが単位胞に含まれる. 格子点を原点として各格子点の位置ベクトル(格子ベクトル)*R*は,基本並進ベクトルをa_{1,}a_{2,}a₃ として,

a₁=(a/2,a/2,0), **a**₂=(0,a/2,a/2), **a**₃=(a/2,0,a/2)である. 一方,実空間の格子に対して逆空間(*k*空間とも言う)の格子を定義することができる.**a**₁,**a**₂,**a**₃ を使って,

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}, \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi \mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}, \mathbf{b}_3 = \frac{2\pi \mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}$$
(2.9)

により,**b**₁, **b**₂, **b**₃を定義する.たとえば,面心立方格子の場合,**b**₁= (2π/a)(-1, 1, 1), **b**₁= (2π/a)(1, -1, 1), **b**₁= (2π/a)(1, 1, -1)である.このとき,逆格子ベクトル

 $\mathbf{G} = m_1 \mathbf{b}_1 + m_2 \mathbf{b}_2 + m_3 \mathbf{b}_3$ (m₁, m₂, m₃は正負の整数) (2.10) を位置ベクトルとする逆格子点で構成される格子が逆格子である.実空間の基本並進ベクトル a_i とk空間(逆空間)の並進ベクトルの b_1 間には、

$$\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{b}_1 = 2\pi \delta^{ij}$$
 (2.11)
の関係があり,従って, $\mathbf{R} \cdot \mathbf{G} = 2\pi \times$ 整数となる.

逆格子にもGの並進対称性があるので、実空間の単位胞と同様セルを考えることができる.b₁, b₂, b₃で組み立てられる平行六面体でもよいが,もっと対称性のよい選び方として,逆格子点を中心に隣接する逆格子点へのベクトルの垂直二等分面で区切られた領域を取ることが出来る.これをBrillouinゾーンという.

2.1.3.2 Blochの定理

結晶系の一電子シュレディンガー方程式

$$\left[-(\hbar^2/2m)\nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r})\right]\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r})$$
(2.12)

を考える((*V*(**r**))は(2.2)式の有効一電子ポテンシャルと同じ意味).上記のように結晶は並進対称性 を持つため,結晶中で電子の感じるポテンシャル*V*(*r*)は任意の格子ベクトル*R*並進に対して不変 であり,*V*(**r**+**R**)=*V*(**r**)である.演算子 ∇^2 も*R*の並進の影響は受けないので,*R*の並進操作を(2.12.) の両辺に施してもハミルトニアンも固有値も不変である.結局, ψ (**r**+**R**)と ψ (**r**)は同じ固有値*E*の 固有関数ということにもなる.従って, ψ (**r**+**R**)= $\lambda\psi$ (**r**)(λ は絶対値1の複素数)と表せる.基本並 進ベクトル **a**_iについても同様に ψ (**r**+**a**_i)= $\lambda\psi$ (**r**)と表せるので,(2.8)式を使うと

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \lambda_1^{l_1} \lambda_2^{l_2} \lambda_3^{l_3} \psi(\mathbf{r})$$
(2.13)

となる(中:以上の過程の証明は厳密には群論の定理が必要). 一方,結晶の大きさについて,基本並進ベクトル a_i がそれぞれ N_i 個分と考え,周期的境界条件 $\psi(\mathbf{r}+Ni\,\mathbf{ai})=\lambda\psi(\mathbf{r})$ を課すと, $\lambda_i^{Ni}=1$

であり, λ_iは,

$$\lambda_i = \exp(2\pi i h_i / N_i)$$
 (h_iは整数) (2.14)

の形に表せることになる.従って,(2.13)式は,

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \exp(2\pi i l_1 h_1 / N_1 + 2\pi i l_2 h_2 / N_2 + 2\pi i l_3 h_3 / N_3)\psi(\mathbf{r})$$
(2.15)

となる.ここで, k 空間の波数ベクトル

$$\mathbf{k} = h_1 \mathbf{b}_1 / N_1 + h_2 \mathbf{b}_2 / N_2 + h_3 \mathbf{b}_3 / N_3$$
(2.16)

を考えると,(2.15)式は(2.11)式を使って以下のように表せる.

 $\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R})\psi(\mathbf{r})$

(2.17)

(2.17)式が Bloch の定理である.つまり,並進対称性を有する系の固有関数は,それ自身に R の並 進操作を施した関数も同じ固有値の関数であり, $exp(ik \cdot R)$ 項を掛けたものになる.また,このこ とは,並進対称性を有する系の固有値,固有関数は,(2.16)式のkで特徴づけられるということで ある(k が良い量子数ということ).(2.17)式中でkに逆格子ベクトル G を加えても $GR=2\pi \times \underline{B}$ 数 であるから影響はないことから,kにはG の任意性があり,結局,kはG=0 を中心とするセル, つまり Brillouin ゾーン内に限ってよいことになる.

一方,Bloch の定理の他の表現としては,並進対称性を有する系の固有関数が必ず

 $\psi(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})u(\mathbf{r})$ $(u(\mathbf{r})$ は格子周期関数, $u(\mathbf{r}+\mathbf{R})=u(\mathbf{r}))$ (2.18)の形で表せるということである((2.18)と(2.17)は同値である).(2.17)式や(2.18)式を満たすこと関数

を Bloch 関数と呼ぶ .

Bloch の定理から導かれることは、バンド計算においては、事実上無限大(上記議論では $N_1 \times N_2 \times N_3$ 個のセルの原子)の原子数の系の固有値問題を、系の周期性を利用することにより Brillouin ゾ ーン内の各 k 点毎の固有値問題に置き換えることができ、計算を大きく簡略化できると言うこと である、後述のように各 k 点毎にハミルトニアンを組み立てて固有値問題を解き、固有エネルギ ー E_{kn} 固有関数 ψ_{kn} を計算すればよい.nの準位の低い順につけたバンド指標である.一般的に各 k点毎のハミルトニアンの行列サイズや計算時間は単位胞内の原子数に依存する.

2.1.3.3 状態密度

Brillouin ゾーン内の k 点の数を数えてみる . k 空間でのひとつの k 点あたりの体積は(2.16)式よ リ, / $\mathbf{b}_1 \times \mathbf{b}_2 / N_1 N_2 N_3$ であり, Brillouin ゾーンの体積は/ $\mathbf{b}_1 \cdot \mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3 \models (2\pi)^3 / \Omega_c (\Omega_c lz)$ であの単位胞の 体積)である. 従って, k 点の数は $N_1 N_2 N_3$ で結晶中の単位方の総数に等しい. 事実上は無限大と考 えて k 空間に連続的に k 点が存在し, E_{kn} や, ψ_{kn} lt k の連続関数と考えてよい. また, 上記のよう に k+G についての固有状態は k についてのものと同値であることから, E_{kn} , ψ_{kn} は k 空間での Gの周期関数になっているといえる.

実際的には,無限個の k 点での固有値計算を行う必要はなく,Brillouin ゾーン内のメッシュに 切った点やいくつかの代表的な k 点での計算を行う.結晶系の持つ回転や鏡映など並進対称性以 外の対称性をりようすれば,Brillouin ゾーンで固有エネルギー E_{kn} について同じ値になる領域を区 切ることができ,k 点はその最小の領域(irreducible part)のものについて計算すればよい.Brillouin ゾーン内の対称線上の k 点に沿って計算した固有エネルギーを図示したものがバンド構造である. 固有エネルギーは k 点について連続的に変化しバンド形成する.

状態密度は,Brillouin ゾーン内の全固有状態のエネルギーに対する存在確率分布である.エネ ルギーE と E+dE の間にある状態数を D(E)dE とすると,D(E)が状態密度である.D(E)dE は k 空 間で E と E+dE の間に殻の体積を計算し,上述のひとつの k 点あたりの体積($(2\pi)^3/\Omega$, Ω は結晶の 全体積)で割ったものに等しい. E_{kn} を k 空間の連続関数 $E_n(k)$ と考えれば,殻の厚みは $1/|gradE_n(k)||$ であるので,

$$D(E) = \sum_{n} \Omega / (2\pi)^{3} \int_{E_{n}=E} dS / |\operatorname{grad} E_{n}(\mathbf{k})|$$
(2.19)

$$=\sum_{n} \Omega / (2\pi)^{3} \int_{B.Z.} \delta(E - E_{n}(\mathbf{k})) d\mathbf{k}^{3}$$
(2.20)

実際には、Brilouin ゾーンの irreducible part 内のメッシュに切った k 点について固有値計算を行い, (2.19)式や(2.20)式を計算する.電子は低エネルギーの状態からスピンを含めて二電子ずつ占有していく.

2.1.3.4 基底関数とハミルトニアン 平面波基底

バンド計算法においても分子軌道法と同様に,電子の波動関数 ψkn を適当な基底関数系の線形結 合で表す.ハミルトニアンはその基底関数系による行列表示され,永年方程式が組み立てられ, 固有値計算を行うことになる.なるべく少数の基底関数で結う項に電子状態が表現できたりハミ ルトニアンの行列要素の計算が容易に行えればよい.

バンド計算の場合,基底関数系はあらかじめ(2.17)式や(2.18)式を満たす Bloch 関数出なければならない.基底関数系には,平面波的なものを用いる方法と原子軌道のような局在波を用いる方法がある.平面波基底(擬ポテンシャル法)と原子軌道基底(LCAO法,tight-binding法)で説明する.

$$|\mathbf{k} + \mathbf{G}\rangle = \Omega^{-1/2} \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}]$$
(2.21)

である .Ω^{-1/2}は ,規格化因子であり ,G は結晶系のあらゆる逆格子ベクトルである .(2.17)式や(2.18) 式を満たしていることは容易に示される . また ,

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | \mathbf{k} + \mathbf{G'} \rangle = \Omega^{-1} \int \exp[i(\mathbf{G'} - \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r}^3 = \delta_{\mathbf{G},\mathbf{G'}}$$
(2.21)

のように規格直行系である(これは,結晶系で $\Omega^{-1}\int \exp[i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}]d\mathbf{r}^3 = \delta_{\mathbf{G},\mathbf{0}}$ という一般的定理によっている).

K についてのハミルトンの行列要素 < \mathbf{k} + $\mathbf{G} \mid [-(\hbar^2/2m)\nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r})] \mid \mathbf{k} + \mathbf{G}' >$ を考える .左の 運動エネルギーの項は , $(\hbar^2/2m) \mid \mathbf{k} + \mathbf{G} \mid^2 \delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}$ である . ポテンシャルの項は , 格子周期関数で あるので逆格子ベクトルでフーリエ展開して ,

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} V(\mathbf{G}) \exp[i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}]$$
(2.23)

と表せる.

$$V(\mathbf{G}) = \Omega^{-1} \int V(\mathbf{r}) \exp[-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r}^{3}$$
(2.24)

である.従って

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | V(\mathbf{r}) | \mathbf{k} + \mathbf{G'} \rangle = \sum_{\mathbf{G}} V(\mathbf{G''}) \Omega^{-1} \int \exp[i(\mathbf{G''} + \mathbf{G'} - \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r}^3 = V(\mathbf{G} - \mathbf{G'})$$
(2.25)

となる.以上より,ハミルトンの要素は,

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | H | \mathbf{k} + \mathbf{G'} \rangle = (\hbar^2 / 2m) | \mathbf{k} + \mathbf{G} |^2 \delta_{\mathbf{G},\mathbf{G'}} + V(\mathbf{G} - \mathbf{G'})$$
(2.26)

となる.このエルミート行列を対角化すれば固有値,固有ベクトルが得られる.

理論上は G は無限個存在し,無限次元のハミルトニアンとなるが,実際には G=0 から始めて|G| が適当な大きさのものまでで打ち切られる.たとえば,原子のポテンシャルの弱い系(単純金属 など)では,(2,24)式の V(G)が/G/が大きくなると急速に小さくなり,(2.23)式の級数につき G=0 から始めて少数の G のみでよいためである.そのような条件を持たす系でについては平面波基底 が有効である. 2.1.3.5 基底関数とハミルトニアン 原子軌道基底

原子軌道の線形結合で電子状態を記述するバンド計算もある.遷移金属の d バンドや絶縁バンドなど,電子が比較的局在した形に有効である.

この場合,基本関数はkベクトルについて,Blochの定理をあらかじめみたすように

$$\Phi_{i\alpha^{k}}(\mathbf{r}) = N^{-1/2} \sum_{\mathbf{R}} \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{t}_{i} + \mathbf{R})] \phi_{i\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{t}_{i} - \mathbf{R})$$
(2.27)

の形に組み立てられる. *R* は結晶の単位胞を指定する格子ベクトル, *t*₁ は単位胞内の *i* 原子の位置 ベクトル_{iα}は *i* 原子の 版目の原子軌道, *N* は結晶の単位胞の総数であり, *N* は規格化因子であ る.和は全ての格子ベクトルについてのものである.こうした関数(Bloch 和と呼ぶ)は単位胞内の 全原子の原子軌道について組み立てられ,基底関数形となる.通常,価電子軌道までで基底系を 作るが,伝導バンドまでを精度よく求めたいときは励起原子軌道も含める.tight-binding 法では, 擬ポテシャル法などと同様に内殻軌道を無視し,価電子軌道だけで基底系を構築する.例えば, Si の場合,単位胞に二原子でそれぞれの *3s*, *3p* 軌道を基底に取れば,基底関数の数は 8 個である (後述のハミルトニアンの次元は 8 × 8 になる).

なお,(2.27)式が(2.17)式や(2,18)式を満たす.例えば,任意の格子ベクトルRの並進について,

$$\Phi_{i\alpha^{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R'}) = N^{-1/2} \sum_{\mathbf{R}} \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{t_{i}} + \mathbf{R})]\phi_{i\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{t_{i}} - \mathbf{R} + \mathbf{R'})$$
$$= N^{-1/2} \exp[i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R'}] \sum_{\mathbf{R}} \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{t_{i}} + \mathbf{R} - \mathbf{R'})]\phi_{i\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{t_{i}} - \mathbf{R} + \mathbf{R'})$$
$$= \exp[i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R'}]\phi_{i\alpha^{k}}(\mathbf{r})$$

となる.最後の行はRについての和をR-R'についての和に置き換えても同じであることを用いている.

ハミルトニアン行列要素を考える . $\phi_{ia^k}(\mathbf{r}) \geq \phi_{ia^k}(\mathbf{r})$ の間の要素は

$$<\Phi_{i\alpha^{k}} |H|\Phi_{j\beta^{k}} >= \int \Phi_{i\alpha^{k}} (\mathbf{r}) \cdot H\Phi_{j\beta^{k}} (\mathbf{r}) d\mathbf{r}^{3}$$
$$= \sum_{\mathbf{R}} \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{t}_{i} + \mathbf{R} - \mathbf{t}_{i})] \int \phi_{i\alpha} (\mathbf{r} - \mathbf{t}_{i}) \cdot H\phi_{j\beta} (\mathbf{r} - \mathbf{t}_{j} - \mathbf{R}) d\mathbf{r}^{3}$$
(2.28)

となる.最後の行は, $\phi_{i\alpha^k}(\mathbf{r})$ 内の格子ベクトルについての和を実行することにより N が消えている.ここで, $H_{i\alpha i\beta}(\mathbf{t_j} + \mathbf{R} - \mathbf{t_i}) = \int \phi_{i\alpha} (\mathbf{r} - \mathbf{t_i}) \cdot H \phi_{j\beta} (\mathbf{r} - \mathbf{t_j} - \mathbf{R}) d\mathbf{r}^3$ とすれば,

$$<\Phi_{i\alpha^{k}} \mid H \mid \Phi_{j\beta^{k}} >= \sum_{\mathbf{R}} \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{t}_{i} + \mathbf{R} - \mathbf{t}_{i})]H_{i\alpha i\beta}(\mathbf{t}_{j} + \mathbf{R} - \mathbf{t}_{i})$$
(2.29)

と書ける.結局, R=0の単位胞に着目し,その中の原子軌道 $_{i\alpha}$ と同じ単位胞内あるいは周囲の単 位胞ないの原子軌道 $_{i\beta}$ の間のハミルトニアンの要素 $H_{i\alpha i\beta}(\mathbf{t_j} + \mathbf{R} - \mathbf{t_i})$ を計算すればよい.通常, 基底に取る原子軌道の広がりはそれほど大きくないから, $H_{i\alpha i\beta}(\mathbf{t_j} + \mathbf{R} - \mathbf{t_i})$ が有限な値を取るの は原子間の距離 $|\mathbf{t_j} + \mathbf{R} - \mathbf{t_i}|$ が適当な範囲であり,(2.29)式のRについての和はR=0から始めて 周囲の適当な範囲のものに限られている.

 $H_{i\alpha i\beta}(\mathbf{t_j} + \mathbf{R} - \mathbf{t_i})$ の計算であるが,第一原理計算LCAO法の場合,ガウシアンなど各種関数で 表した原子軌道について実際に積分を計算する.半経験的な tight-binding 法の場合,積分をパラ メータで置き換えることが行われる.今, $H_{i\alpha i\beta}(\mathbf{t_j} + \mathbf{R} - \mathbf{t_i})$ を一般的に $\mathbf{r_i}$ の位置にある原子軌道 $\phi_{i\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{r_i})$ と $\mathbf{r_j}$ にある原子軌道 $\phi_{i\beta}(\mathbf{r} - \mathbf{r_j})$ との間のハミルトニアンの要素 $H_{i\alpha i\beta}(\mathbf{r_j} - \mathbf{r_i})$ として,ハミルト ニアン内のポテンシャル V(r)が各原子を中心とするポテンシャルの和の形 $\sum_i V_i(\mathbf{r} - \mathbf{r_i})$ で表すこ とが出来るとすると,

$$H_{i\alpha i\beta}(\mathbf{r_j} - \mathbf{r_i}) = \int \phi_{i\alpha} (\mathbf{r} - \mathbf{r_i}) \cdot [-(\hbar^2 / 2m) \nabla^2 + V(\mathbf{r})] \phi_{j\beta} (\mathbf{r} - \mathbf{r_j}) d\mathbf{r}^3$$

$$= \int \phi_{i\alpha} (\mathbf{r} - \mathbf{r_i}) \cdot [-(\hbar^2 / 2m) \nabla^2 + V_i (\mathbf{r} - \mathbf{r_i}) + V_j (\mathbf{r} - \mathbf{r_j})] \phi_{j\beta} (\mathbf{r} - \mathbf{r_j}) d\mathbf{r}^3$$

$$= \int \phi_{i\alpha} (\mathbf{r} - \mathbf{r_i}) \cdot [\sum_{\substack{m \neq i \\ m \neq j}} V_m (\mathbf{r} - \mathbf{r_m})] \phi_{j\beta} (\mathbf{r} - \mathbf{r_j}) d\mathbf{r}^3 \qquad (2.30)$$

同じ原子軌道についての対角項は以下のようになる.

$$H_{i\alpha i\alpha}(\mathbf{0}) = \int \phi_{i\alpha} (\mathbf{r} - \mathbf{r}_{i}) \cdot [-(\hbar^{2} / 2m)\nabla^{2} + V(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{i})]\phi_{j\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{i})d\mathbf{r}^{3}$$
$$= \int \phi_{i\alpha} (\mathbf{r} - \mathbf{r}_{i}) \cdot [\sum_{m \neq i} V_{m}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{m})]\phi_{j\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{i})d\mathbf{r}^{3}$$
(2.31)

(2.30)式の第二項は,三つの原子についての積分(三中心積分)であり,tight-binding 法では通常無視される(二中心近似).第一項は二中心積分であり,tight-binding 法では,二原子分子の場合と同様に二原子間の軸についての回転対称性によりいくつかの二中心積分に分解され,最終的

にそれらの二中心積分パラメータとして扱う.(2.31)式の第一項は *i* 原子の*a*軌道のレベル *E_{ia}とみ なすことができ*,第二項は結晶による効果の項である.通常,tight-binding 法では,*H_{iaid}(0)*を(ま たは,第二項を無視して第一項のみを)ひとつのパラメータとして扱う.こうした各種パラメー タは,第一原理から計算し,最終的なバンド構造が実験などにあうように fitting により決定され る.

2.2 単層カーボンナノチューブの電子状態

単層カーボンナノチューブの電子状態を求める方法として,2通りの方法を行った.

- ・ グラフェンシートのバンド構造から周期境界条件を与えることにより単層カーボン
 ナノチューブの電子状態を計算することができる。
- ・ ナノチューブ構造のまま量子計算し電子状態を求める.

言うまでもなく後者のほうが実際の状態と近づき正確に論じていると感じるが,精度の問題と して後者ではレベルの高い量子計算を行うことができない.なぜならば,グラファイトはその単 純な構造から,2次元でありかつユニットセルを炭素原子2つと少ないのに対して,ナノチュー ブ構造は,3次元空間に広がりユニットセルの大きさが炭素原子数百個もつ空間の場合もあり, 充分な精度をもつような計算ができない.

そのような理由で今回2通りの方法で比較した.

2.2.1 グラファイトの電子状態

量子計算により,グラファイトの電子状態を求める.以下のような計算方法でグラファイトの 電子状態,バンド構造を求めた.

Ab-Initio 局所密度近似(LDA)[15,16]

2.1 で述べた密度汎関数法[17,18]の一種である.電子の相関交換項を一様な自由電子の効果に局 在化したものだと考える手法で,密度汎関数法の中でも単純な方法であるが,グラファイトの電 子状態をよく与えているといわれている.

計算条件は,価電子の波を平面波基底で表し,cutoff energy =50 Ry とした.逆格子空間の中を81 ×85のk点をとっている.本研究では,LDAの計算が一番精度が高く,主にLDAの計算に対す る考察を行っている. (ab-initio とは,第一原理計算とも言い,第一原理からポテンシャルを組み立ててシュレディンガ - 方程式をセルフコンシステントに解く.経験的パラメータを含むハミルトニアンで解いたもの を半経験的方法という)

π Tight-Binding[6]

Tight-Binding とは,強結合ということで,波動関数を隣会う原子との線形和で表すことでエネ ルギーを求める.一番単純な量子計算で,グラファイト構造の一番結合に多く寄与しているπ結合 Fig. 2.1(a)についてのみ考えて,計算する際出てクーロン積分,共鳴積分を経験的に与えられたパ ラメータで与えることにより,ハミルトニアンを簡単にできる.



Fig. 2.1 (a) C-C π -bonding orbital

(b) C-C σ -bonding-orbital

 ε_{2p} は炭素原子のクーロン積分であり、 γ_0 は隣接炭素原子の電子軌道間の共鳴積分と置くと(その他のシンボルは第一章参照)、f(k)は、

$$f(k) = e^{ik_x a/\sqrt{3}} + 2e^{-ik_x a/2\sqrt{3}} \cos\frac{k_y a}{2}$$
(2.32)

であり, $a = |a_1| = |a_2| = \sqrt{3}a_{C-C}$ である.これを解くと,グラファイトの π バンド及び π^* バンドのエネルギー分散関係 $E^{\pm}_{graphite}(\mathbf{k})$ は

$$E_{graphite}^{\pm}(\boldsymbol{k}) = \frac{\varepsilon_{2p} \pm \gamma_0 \omega(\boldsymbol{k})}{1 \mp s \omega(\boldsymbol{k})}$$
(2.33)

$$\omega(\mathbf{k}) = \sqrt{|f(\mathbf{k})|^2} = \sqrt{\exp(ik_x a/\sqrt{3}) + 2\exp(-ik_x a/2\sqrt{3})\cos(k_y a/2)^2}$$
(2.34)

Tight-Binding 法(for 2s and 2p states)[19,20]

Hamada らによって提案された方法で,前述したπ結合の Tight-Binding 法と違い, Fig2.1 に示し たような 結合の電子の相互作用を計算するために 2s 2p 軌道の波動関数を基底とし,その軌道の 重なり積分を LDA 法によって計算することにより,π結合の Tight-Binding 法と同様に経験的なパ ラメータを与えているが,より詳しくパラメータを与えて精度が良くなっている.

Tight-Binding 法(including third-nearest neighbors)[21]S. Reich らによって提案された計算方法で, 普通の Tight-Binding と同様,π結合のみ考えて波動関数とエネルギーを求めるが,基底関数が隣 り合った原子の波動関数までではなく,第二近接,第三近接の原子の波動関数を基底に考えるこ とにより,(2.33)の式以外の項が新たに加えられ,ハミルトニアンの値をfittingすることにより, *ab-initio*のデータとよりよい一致を示すことができる.

2.2.2 単層カーボンナノチューブの周期境界条件[6]

単層カーボンナノチューブ(SWNT)においては、グラフェンシートが円筒状に巻かれたことにより出現する周期境界条件により、グラフェンシートのブリルアンゾーン内の限られた波数ベクト



Fig. 1.2 Energy dispersion relations of graphite

ルの波だけが存在を許されるように なる.どのような波数ベクトルが許 されるのかはSWNTのカイラリティ ごとに異なり,カイラリティによっ て決まる許される電子の波の組み合 わせが,個々のカイラル指数(n,m) のSWNT の電子状態を決定する. Fig.2.3 に,グラフェンシートのプリ ルアンゾーン(六角格子)と,SWNT のブリルアンゾーン(灰色の直線) を重ねて示す.Fig.2.3 に示したのは 逆格子空間であり, $b_1 \ge b_2$ は



Fig. 2.3 Part of the expanded Brillouin zone of carbon nanotube.

$$\boldsymbol{b}_{1} = \left(\frac{1}{\sqrt{3}}, 1\right) \frac{2\pi}{a}, \boldsymbol{b}_{2} = \left(\frac{1}{\sqrt{3}}, -1\right) \frac{2\pi}{a}$$
(2.35)

定義される逆格子ベクトルである.Fig.2.2 に示したように,SWNT上の電子の波のとりうる波数ベクトルは,ベクトル K₁と K₂によって,

$$k\frac{\mathbf{K}_2}{|\mathbf{K}_2|} + \mu \mathbf{K}_1 \ \ \ (-\frac{\pi}{T} < k < \frac{\pi}{T} \quad \text{かつ} \ \mu = 1, \dots N)$$
(2.36)

で指定される灰色の直線で表されている N本の直線上の波数ベクトルだけである.ここで, Tは 第一章(1.4)に示した SWNTの基本並進ベクトルであり、Nはユニットセル中の六角形の数である. K1とK2は

$$K_1 = \{(2n+m)b_1 + (2m+n)b_2\}/Nd_R 及び K_2 = (mb_1 - nb_2)/N$$
 (2.37)
である.これらの値は,カイラル指数(n,m)によって一意に定まることから,グラフェンシート
で許されていた波数ベクトルのうちそのSWNTにとってどの波数ベクトルが許されるのかはそれ
ぞれ異なることになる.SWNTのエネルギー分散関係 $E^{\pm}_{\mu}(k)$ は,(2.36)の波数ベクトルをグラフェ
ンシートの分散関係 $E^{\pm}_{graphile}(k)$ の k ベクトルに代入して,

$$E_{\mu}^{\pm}(\mathbf{k}) = E_{graphite}^{\pm}\left(k\frac{\mathbf{K}_{2}}{|\mathbf{K}_{2}|} + \mu\mathbf{K}_{1}\right)$$
(2.38)

となる.ここで, SWNTの性質を左右する重要なポイントは, Fig. 2.3 中の灰色の直線, つまりこ

れは SWNT 上での電子波のとりうる波数を示しているのだが, この直線が六角形のブリルアンゾ ーンの頂点である K 点付近をどのように横切るかということである.Fig.2.4 に,カイラル指数が (10,10),(10,0)である SWNT の 1 次元エネルギー分散関係を示す.Fig.2.4 のそれぞれの SWNT のエネルギー分散関係における 1 本 1 本のラインが, Fig.2.3 中の直線で表された部分のエネルギ ー分散に対応している.ここで,グラフェンシートの六角形のブリルアンゾーンの頂点にあたる K 点に注目すると, Fig.2.2 から分かるように K 点において バンドと *バンドが接しているこ とがわかる.従って,もしも式(2.36)で表される直線が,ちょうどグラフェンシートのプリル アンゾーンの K 点を通るとき,SWNT のエネルギーバンドはフェルミレベルでいわゆる HOMO バンドと LUMO バンドが交差することになる.このような物質は金属であることから,Fig.2.4 に 示した(10,10)のナノチューブは金属的な性質を持つことになる.それに対して,直線が K 点を 通らない場合には Fig.2.4 (b) に示した(10,0)ナノチューブのようにバンドギャップが開いて半 導体的になる.結局,SWNT の物性は式(2.36)で表される直線が K 点を通るならば金属,そう で無ければ半導体ということになる.ここで,Fig.2.3 に示した YK の長さは,簡単な計算から,

 $YK = \frac{2n+m}{3} \left| K_1 \right| \tag{1.18}$

となる.従って, 2n+m が 3 の倍数になるとき, YK の長さはちょうど K₁の整数倍となり, 直線は K 点を通ることになる.つまり, SWNT が金属であるか半導体であるかはカイラル指数によっ



Fig.2.4 One-dimensional energy dispersion relations for (a) zigzag (10,0), (b) armchair (10,0)



Fig.1.13 Electronic density of states for (a) zigzag (10,0) (b) armchair (10,10), SWNTs.

て決まり, 2n+m が3の倍数になる場合には金属, そうでない場合には半導体になる.ちなみに, 2n+m が3の倍数であることは n-m が3の倍数であることと等価であるから, n-m が3の倍数であ る場合に金属になるということも出来る.

2.2.3 単層カーボンナノチューブ(SWNT)の電子密度状態

2.2.2 で求めた SWNT の 1 次元エネルギー分散関係から,以下の式により,SWNT の 1 次元電子 状態密度(density of states, DOS, in units of states / C-atom/ eV)を求めることができる.

$$D(E) = \frac{T}{2\pi N} \sum_{\pm} \sum_{\mu=1}^{N} \int \frac{1}{\left|\frac{dE_{\mu}^{\pm}}{dk}\right|} \delta(E_{\mu}^{\pm}(k) - E) dE$$
(1.19)

式の形から, SWNT の 1 次元エネルギー分散の傾きが 0 になる場合に, DOS の発散が起こること が分かる.Fig.2.5 に, SWNT の DOS を示す.DOS は, バンド構造において, あるエネルギーを 持つ電子の多さを表すのに便利である.これらの DOS から, SWNT の電子状態には, 状態密度の 発散が見られることが分かる.このような状態密度の発散は, ヴァン・ホーヴ特異点(van-Hove singularity, vHs)と呼ばれており, DOS におけるこのような vHs ピークがグラフェンシートには見 られない SWNT の DOS の特徴である.Fig.2.5 の 2 種類の SWNT の DOS を比較すると, n-m が 3 の倍数である金属 SWNT については E=0 で状態密度が 0 ではないことが分かる .それに対して, 半導体である(10,0)の SWNT に関しては, E=0 で状態密度が 0 であり, バンドギャップが存在 することが分かる .DOS を調べることで,あるカイラリティの SWNT がどの程度のバンドギャッ プを持つのかを予測することが出来る.尚,実際の SWNT の電子状態では,(10,0)のような直径 の細い SWNT については,SWNT の曲率の影響が大きくなりここで示したような単純な計算の枠 内では正確な議論は難しい.また,アームチェア型以外の SWNT については,n-m が 3 の倍数に なるようなチュープでも,パイエルス転移による結合交替によりバンドギャップが生じてしまう という議論もあることに注意が必要である[22].

2.2.4 ナノチューブ構造の量子計算

前述した Tight-Binding 法(for 2s and 2p states)により, SWNT の直径 8 -16 の半導体構造をもったチューブに対して計算を行った.

第3章 結果と考察

3.1 グラファイトの電子状態の補間

3.1.1 エネルギー分散関係の補間

本研究では,現在πTight-Binding 法で作成されている単層カーボンナノチューブの DOS をより レベルの高い計算方法で求める.レベルの高い量子化学計算として ab-initio 密度汎関数法(DFT) の局所密度近似(Local Density Approximate -LDA)によってグラファイトのバンド構造(エネルギー



Fig. 3.1 k-point in rillouin zone of graphene sheet



Fig. 3.2 SWNT Brillouin zone in graphene sheet

分散関係)を求めている[23].

しかしながら,LDA の計算などの密度汎関数法では,k 点におけるエネルギー分散関係を求める際,k 点は,逆格子空間のなかで有限個しかとりえない(Fig. 3.1).そのため,周期境界条件によって,SWNTのBrillouin zone のエネルギー分散関係を求めるためには,Fig. 3.2 より,データとデータの間を補間する必要がある.

3.1.2 双一次補間による補間

k-point の座標 $k_{ij} = (x_i, y_j)$ をとするとき,グラファイトの電子のエネルギー分散は, $E_{ij}(x_i, y_j)$ (z 軸)となる.そのとき,ある A = (x, y)点における *E* を双一次補間により求めると,

 $\{A \mid x_i < \mathbf{x} < x_{i+1}, y_i < \mathbf{y} < y_{i+1}\}$ を取りうる(i, j)において,

$$s = \frac{\mathbf{x} - x_{i+1}}{x_{i+1} - x_i} , \quad t = \frac{\mathbf{y} - y_{j+1}}{y_{j+1} - y_j}$$
(3.1)

とおく, 求める解 e (x, y)は

$$e(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = (1 - s)(1 - t)E_{i,j} + s(1 - t)E_{i+1,j} + (1 - s)tE_{i,j+1} + stE_{i+1,j+1}$$
(3.2)

になる.このようにして求めた SWNT の Brillouin zone におけるエネルギー分散関係が Fig.3.3(a) である.Fig.3.3(b)は,一部分拡大した図である,分散関係(Fig.3.3(b))から電子状態密度(electronic



density of states-DOS)の関係に,変換する方法は,分散関係のエネルギー[Eから E+dE]の区間に対 して存在する k 点の数(つまり,あるエネルギーを持った存在しうる波数ベクトルである波動関 数の数 ただし,数と言っても波数ベクトルは数えられるような物でないので実際は,その ようなエネルギーを電子がもつような確率の相対値である).しかし,dEをもっと小さくすると 一次関数で近似しているため,vHs peakを検出することができない.補間の精度を上げる必要が ある.

3.1.3 π-tight-binding 法による計算結果を使った補間とその考察

今回補間方法として下記の補間を提案する.これは,tight-binding 法によるエネルギー分散[6] の式は,任意の*k*点において連続であり,グラフェンシートの Brillouin zone の K 点における 3 回 対称性をよく示している.Tight-binding 法による解を *E*_{TB} として *E*(*x*,*y*)を求める.

$$E_{TB}^{\pm}(\mathbf{k}) = \frac{\varepsilon_{2p} \pm \gamma_0 \omega(\mathbf{k})}{1 \mp s \omega(\mathbf{k})}$$
(3.3)

$$\omega(\mathbf{k}) = \sqrt{|f(\mathbf{k})|^2} = \sqrt{|\exp(ik_x a/\sqrt{3}) + 2\exp(-ik_x a/2\sqrt{3})\cos(k_y a/2)|^2}$$
(3.4)

(上の式の詳細は第2章参照)

 $(\mathbf{1})$

$$Eij(x_i, y_j) = G(x_i, y_j) \times E_{TB}(x_i, y_j)$$
(3.5)

となるような $G(x_i, y_j)$ を定義する .よって , $k=(x_i, y_j)$ つまり E_{ij} 全てにおいて , $G(x_i, y_j)$ が定義される . そして , 前述した G_{ij} の双一次補間と同じように , $G_{ij} = G(x_i, y_j)$ を双一次補間することにより , 任意の(x, y)における g(x, y)が補間によって与えられる .

$$g(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = (1 - s)(1 - t)G_{i,j} + s(1 - t)G_{i+1,j} + (1 - s)tG_{i,j+1} + stG_{i+1,j+1}$$
(3.6)

ここで,(3.5)より,逆にg(x, y)を与えれば,任意の(x, y)に関して $E_{TB}(x, y)$ も存在するので,補間 されたe(x, y)を求めることができる.

$$e_{ij}(x, y) = g(x, y) \times E_{TB}(x, y)$$
 (3.7)

実際にこの方法で与えられる SWNT のエネルギー分散を比較する . Fig. 3.4 に Fig.3.3 と同じスケールで比較すると , Fig.3.4(b)より , 普通の一次補間より TB 法の解を使った場合の方が滑らかに 補間できていることがわかる . そして Fig.3.4(c)は , Fig.3.3 と同様の方法で得られた , それぞれの 補間に対する DOS である . 一次補間に対して今回行った補間による DOS のほうが , ピークが顕 著に立っているの vHS peak を検出しやすい .今回は(10,10)の金属 SWNT について比べたが半導体



SWNT においても同様に vHs peak が,顕著にあらわれる(Fig.3.5).

Fig. 3.4 linear interpolation vs. TB interpolation (a,b)energy dispersion of (10,10)SWNT(c)DOS



Fig. 3.5 linear interpolation vs. TB interpolation

DOS of (10, 0)zigzag SWNT

3.2. Kataura-Plot と近赤外分光測定のアサインメント

第一章で述べたように,Kataura-Plot とは,直径に対するvHs peak 間の遷移エネルギーをプロットしたものである.この表 示方法でLDA 計算に対する様々な量子計算,LDA 計算に対す る実験値を比較した.

3.2.1 K \rightarrow $\Gamma \rightarrow$ M \rightarrow K energy dispersion relation of graphite



Fig. 3.6 K \rightarrow $\Gamma \rightarrow$ M \rightarrow K in brillouin

zone of graphite

まず今回比較した全ての計算方法のグラファイト上におけ るエネルギー分散関係を示した.括弧は,グラフ内で使われ

る略称である.

- (a) 密度汎関数法局所密度近似(LDA)[23]
- (b) π tight-binding(TB or tight-binding)[6]
- (c) including sigma bonding TB (σ TB)[23]
- (d) including 3rd neighborhoods TB(3near TB or 3rd TB,TB(S. Reich))[13]
- (e) Weisman's empirical fit[11]

の比較を行う.



Fig. 3.7 energy dispersion relation of graphite (a) $K \rightarrow \Gamma \rightarrow M \rightarrow K$ (b) near K



Fig. 3.8 Assignment of Fluorescence Data.



Fig. 3.9 Assignment of Fluorescence Data.



Fig. 3.10 Assignment of Fluorescence Data.



Fig. 3.11 Kataura-Plot



Fig. 3.12 Assignment of Fluorescence Data.



Fig. 3.13 Kataura-Plot







Fig. 3.15 Assignment of Fluorescence Data.

3.2.2 蛍光分光測定のアサインメント

Fig.3.8 に Weisman らによって与えられた Assignment を示した.この Assignment は, Fig.3.10 の TB 計算により, 与えられたプロットの傾向を真似て実験データに fitting したものである.そのた めに, zigzag のチューブが蛍光のプロットから外れる, 遷移エネルギー自体 TB 法からかけ離れた 値になった.この Assignment は, 理論から離れてしまったため, いろいろなカイラリティーに対 しての SWNT の DOS が存在しえない.そのため,本研究では LDA によって DOS を求めること により DOS にフィードバックできる, Assignment を与えかつ, 理論的に正しい SWNT の DOS を 与えることを目標にした.

Fig.3.9, Fig.3.10 より TB 法のデータに比べて, 蛍光のアサインメントにおいて, LDA 法による plot は, 拡がって分布しており実験値に対して値的にもその分布の様子もよりよく実験値に近づ いている.さらに, Fig.3.11 についても trigonal warping effect の影響で蛍光分光のアサインメント 同様に TB 法よりも拡がっている, そのことにより共鳴ラマン分光で共鳴する光のエネルギーと RBM(radial breathing mode)によるラマンシフトによるピークに対して実験値に近づくと考えられ る.

3.2.3 カイラルアングルと Kataura-plot の拡がりの関係性とその考察

前述したように, trigonal warping effect による plot の拡がりによって,蛍光分光・共鳴ラマン分 光の実験値に近づくことが分かる.拡がりの状態による影響が強いと考えられる.Fig.3.9 を見る とその拡がりの状態にカイラルアングルが影響していることがわかる.Kataura-Plot を観察すると, 中側には,アームチェア型などのカイラルアングル 30 度付近のものがあり,外に行くにつれて, ジグザグ型などのカイラルアングル0度に近づくことが分かる.この拡がりは,アングルとの関 係で表せると考えられる.

拡がりの定義

Fig.3.16 は,金属チューブ近くの Kataura-Plot で,金属チューブは,帯状の plot の中で,アーム チェア以外は2つ存在し,アームチェアは1つの Plot しかないので,アームチェア型の SWNT が つまりアングル 30 度のチューブが中心となり,拡がりを作っている.そして,半導体の帯の場合 アームチェアがないので中心を作る必要がある,仮想的に同じ直径のアングル 30 度の半導体を存 在すると仮定し直径に対しての周期境界で DOS を作ることで中心を作成しその拡がりを考えた.



Fig.3.16 metalic SWNT $E_{11}(a)$ normal(b)zoomed Kataura-Plot



Fig.3.17 zoomed Kataura-Plot

Fig.3.17 参照,拡がりのエネルギーを S(n,m)とおくと,その直径における中心のエネルギー $E_{30}(d)$, もとの(n,m)のエネルギーE(n,m)とおくと, $(d \dashv , (n,m)$ SWNT における直径) $S(n,m) = E(n,m) - E_{30}(d)$ (3,8)

S(n,m)>0 のとき, x=chiral angle, $y = \frac{S(n,m)}{E^2(n,m)}$ S(n,m)<0 のとき, x=chiral angle, $y = \frac{S(n,m)}{E^{1.5}(n,m)}$

でプロットすると, Fig.3.18 のようになる.

今まで,帯状に何本もあったものが金属,半導体にかかわらず,同じ分布を示した.つまり, 一見ばらばらな拡がり方に見えた Kataura-Plot が, *E=E(d)+S(n,m)*で表せる.つまり.大よそのエ ネルギーを直径の関数で表し,拡がりをアングルの関数で示すことができることを示唆している.

そして, S(n,m)の正負によって関数を変える理由は, S(n,m)>0の時は, Brillouin zoneの K→Гの 影響を受け, S(n,m)<0の時は, K→Mの影響を受けている. Fig.3.7(b)によると, K→M が K→Гよ り大きく下回っているそのための影響だと考えられる.



Fig 3.18 spread rate vs. chiral angle (LDA)

尚, TB 法では *E*₃₀(*d*)が, d の逆数と vHs peak の順番の数との関数であるので, *S*(*n*,*m*)の無次元数(*S*(*n*,*m*)/*E*₃₀(*d*))は, d に比例するとも考えられる.

よって, K→M,K→Гの値さえ求まれば, あとは, 直径とアングルの関数で Kataura-Plot が書ける ことを示唆した.

3.3 mod=1,mod=2 のチューブの電子状態

今までの議論は,ナノチューブが2次元構造であるといったことを前提にしていた.しかし, SWNTは,グラファイトを巻いた構造であるため,そのひずみ曲率が生まれてくる.それがSWNT にどのような影響を及ぼすか計算を行った.

計算方法は, σ結合を含んだ TB によるものである.そして,半導体 SWNT について,カイラ ルインデックス(n-m)を3で割った余りが,1の時(mod=1)2の時(mod=2)に分けて比較した.

チューブ自体を量子計算することによって, HOMO(highest Occupied molecule Orbital)側, つま り電子の占有軌道側の mod=1 が低エネルギー側にシフトしている,もしくは mod=2 が高エネルギ ー側にシフトしている.そのため, mod=1,mod=2 の逆転が起きている.曲率がない状態では,



Fig.3.20 energy dispersion homo, lumo, homo-1 and lumo-1 by oTB(nano structure)



Fig.3.21 energy dispersion homo, lumo, homo-1 and lumo-1 by LDA(zone folding)



Fig.3.22 Brillouin zone (a)mod=1 (6,5) SWNT (b)mod=2 (9,1) SWNT

Fig.3.22 より ,mod=1 では K→M 側の線上に乗っているため ,K→M の影響を受ける .同様に mod=2 では,K→Fの影響を強く受けるため, Fig.3.7 より, K→M のほうがエネルギーギャップが小さい ため, mod=1 のほうが HOMO では,高エネルギー側に出る.HOMO –1 では,その逆で低エネル ギー側に出る.

チューブ自体の計算では,Fig.3.23[23]より,HOMO バンドについて,電子をもった状態で K→M に行くには,anti-bonding の状態あるので,曲率を考えてもエネルギーに損がない.しかし,K→F に行くには bonding の状態に移るため,曲率を考えるとs軌道の混成を無視できなくなるためにエ ネルギーを奪われる為,K→Fは,高エネルギー側にシフトする.つまり,mod=2 が影響を受けて, エネルギーギャップが mod=1 より小さくなったと考えられる.

よってこれにより, zone-folding したことにより得られた DOS を mod=1,mod=2 別々にシフトさ せる必要があり,その際, mod=2 がエネルギーギャップを小さくするようなシフトをする.



Fig.3.23 π electron wave function of (K, M, $\Gamma)$ in graphite

第4章 結論

4 結論

本研究では,SWNTの分光測定と深く関係するSWNTの電子状態を第一原理計算により,検討 を行った.

グラファイトの電子状態を第一原理計算で計算することにより,精度のよい DOS を求めること により,実験に近いモデルを示した.

グラファイトの電子状態を密度汎関数法で計算する時,有限個のk-point に対してよりよい補間 方法として,Tight-Binding 法で導出されたグラファイトの電子状態を表す関数を使うことにより, 新しい補間方法を提案し妥当であることを確認した.

SWNT のエネルギー分散関係とカイラルアングルとの関係を考察し,関数で表現できる可能性を示唆した.

半導体 SWNT で zone-folding と tube の量子計算では ,mod=1,mod=2 が逆転することを確認し, 考察した. 私が丸山研究室に配属されてからの大学院の2年間,研究を始め多くのことをご指導してくだ さった丸山助教授には大変感謝しております.ありがとうございました.またここまで見守って くださいました庄司教授にも大変感謝しております.そして,本研究を行うにあたって多大なお 力添えを頂いた,筑波大学物理学系の岡田晋先生,東京工業大学理学部三宅隆先生方には深く御 礼申し上げます.・・ごめんなさい,ほんとは三宅先生から頂いたデータは間に合いませんでした. 深くお詫び申し上げます.

研究室では,井上満さん,渡辺誠さん,渡辺美和子さん.いろいろな事務的な手続きや買い物 の仕方など教え頂きありがとうございます.井上修平さん,いつかFT 班に戻るつもりでいたので すが裏切ってしまいすいません,そしてご結婚おめでとうございます,私が帰省した際には遊び に行くのでよろしくお願いします.澁田靖さん,gaussian 班を結成してから今まで,本当に色々教 えて頂きました,色々心配事をぶつけてる私に「そんなもんだよ.」という言葉で安心しました. 村上陽一さん,結婚されてからも変わらず実験を夜遅くまで行っている姿は研究者のあるべき形 を見たような気がします.

宮内先輩,いつのまにか学年が上になっており,あと3年もあんなにも遠いところから通うという博士課程という名の苦行を続けることを選ぶあなたに対して,感涙を禁じえません,でも夏休み前だと言うのに修論書いている,2月なのにあたふたしていないあなたは季節感がないので5点(b cat 風). 丹下先生, PC 関連で分からないことがあればいつも教えてくれてありがとう,教授になってノーベル賞でもとって私に自慢させてください,「俺の同級生関東魚京大学の教授なんだ」. 谷口雄一郎君,「学会に行きたくないなぁ.正月は休みたいな」「骨折ったらいいよ」(99 へえ).湯浅君,この研究室では一番長い付き合いで飛原研究室から一緒だったけど指導教官が違うせいもあり,研究の話ができなかったです,いつか研究の話でもしてみましょう.石川君,人という字は,人と人が寄り添って(/+ 人)できてるんです,こんなことを突然言ってもいつもと同じリアクションありがとう,あなたは研究室のアイドルです.エリックさん,来られたのが私の M2 の秋だったので忙しくしてました,忙しくない時期ならば,もっといろんなとこにご飯を食べに行ったり,遊びにいったりできたらよかったです.

M1の五十嵐君,枝村君,吉永君とは,研究室配属時期も一緒で,授業もほとんど同じのを受けていたので,一緒にレポート書いたりとM2といる時間よりも多かったです.そのせいで,ほ とんど学年が上に感じなかったと思いますが,私は一足先に就職します,来年君たちが博士課程 に行くことを決定させることを楽しみにしています.4年の丸山研の佐藤君,林田君,宮澤君, 村山君,打ち合わせの時私の説明が下手であなた方に自分のことを何やっている人か分からせる ことが出来なかったのが心残りです,これから丸山研に残る佐藤君,これからの丸山研の未来は, 君にかかってるのでこれまで以上がんばって研究に励んでください.そして,4年庄司研の楠原 君,志村君,高尾君,庄司研最後の学部生で庄司先生に名前覚えてもらったでしょうか,残念な ことに私はまだ学年と名前が一致してない模様です.

今まで2年間どうもありがとうございます.最後になりましたが,隣に座られていたチ足さん

参考文献

- [1] S. Iijima, Nature, 352, (1991) 56.
- [2] S. Iijima, T. Ichihara, "Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter", Nature 363 (1993) 603-605.
- [3] C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamyde la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard ,R. Leek, J. E. Fischerk, "Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique", Nature 388 (1997) 756-758.
- [4] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. J. Dai, P. Petit, J. Robert, C. H. Xu, Y.H. Lee, S. G. Kim A.G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fischer, R. E. Smalley, "Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes", Science 273 (1996) 483-487.
- [5] H. Dai, A. G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert and R. E. Smalley, Chem. Phys. Lett., 260 (1996) 471.
- [6] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, Ph. Avouris (Eds.), Carbon Nanotubes Synthesis, Structure, Properties and Applications, Springer (2001).
- [7] H.Kataura, et al, Synth. Met. 103 (1999) 2555.
- [8] 濱口 宏夫,平川 暁子,"ラマン分光",学会出版センター 1988.
- [9] 大成 誠之助,"固体スペクトロスコピー", 裳華房 1994.
- [10] A. M. Rao, E. Richter, S. Bandow, B. Chase, P. C. Eklund, K. A. Williams, S. Fang, K. R. Subbaswamy, M. Menon, A. Thess, R. E. Smalley, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, "Diameter-Selective Raman Scattering from Vibrational Modes in Carbon Nanotubes", Science 275 (1997) 187-191.
- [11] S. M. Bachilo, M. S. Strano, C. Kittrell, R. H. Hauge, R. E. Smalley, R. B. Weisman, Science, 298 (2002) 2361-2366.
- [12] S. M. Bachilo, M. S. Strano, C. Kittrell, R. H. Hauge, R. E. Smalley, R. B. Weisman, Science, 298 (2002) 2361-2366.
- [13] S. Reich, J. Maultzsch, C. Thomsen, P. Ordejo'n, Phys. Rev. B 66 (2002) 035412.
- [14] バンド計算手法による界面構造シミュレーション, 香山正憲, セラミックス 30, 479 (1995).
- [15] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).
- [16] D. M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).
- [17] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964).
- [18] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
- [19] N. Hamada, unpublished.
- [20] S. Okada and S. Saito, J. Phys. Soc. Japan, 64, 2100 (1995).
- [21] S. Reich, J. Maultzsch, and C. Thomsen, PRB 66, 035412 (2002).
- [22] 田中一義(編), カーボンナノチューブ-ナノデバイスへの挑戦, 化学同人(2001).
- [23] Susumu Okada, Satoshi Ogawa, and Shigeo Maruyama, to be submitted

以上

<u>1-52 ページ 完</u>

修士論文

<u>平成 16 年 2月 13 日 提出</u>

26159 小川 哲