修士論文

<u>単層カーボンナノチューブの</u>

電子・光学物性に及ぼす曲率の影響

1-165 ページ 完

平成 18 年 2 月 10 日 提出

<u>指導教員 丸山茂夫 教授</u> 46161 大場 一輝

目 次

第1章	序論	6
1.1	フラーレンとナノチューブ	6
1.2	SWNT の幾何学的構造	8
1.3	SWNT の電子構造	10
	1.3.1 SWNT の状態密度	10
	1.3.2 Kataura Plot	12
1.4	分光測定と Kataura plot	13
	1.4.1 共鳴ラマン分光	13
	1.4.2 近赤外蛍光分光	14
1.5	Kataura plot の現状	16
1.6	研究の目的	18
第2章	SWNT 電子状態の計算	19
2.1	tight-binding 近似によるバンド計算	19
	2.1.1 基本的近似	19
	2.1.2 波動関数とその基底	20
	2.1.3 tight-binding 近似による Schrödinger 方程式の解法	21
2.2	格子と逆格子	23
	2.2.1 グラフェンの結晶格子と逆格子	23
	2.2.2 SWNT の原子位置	25
	2.2.3 並進対称性と SWNT の 1 次元結晶格子, 逆格子	26
	2.2.4 展開図における SWNT 2次元逆格子と zone-folding	27
	2.2.5 カイラル対称性と SWNT の 2 次元結晶格子,逆格子	29
2.3	グラフェンの tight-binding 近似によるエネルギー計算	30
	2.3.1 tight-binding 近似を用いたグラフェンの波動方程式	30
	2.3.2 行列要素 $H^{\alpha\beta}_{jj'}, S^{\alpha\beta}_{jj'}$ の導出	31
	2.3.3 原子軌道同士の積分 $h_{jj'}(\mathbf{R}), s_{jj'}(\mathbf{R})$ の導出	33
	$2.3.4$ $h_{jj'}(m{R}), s_{jj'}(m{R})$ の具体的な積分式 $\dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots$	37
2.4	SWNTのtight-binding 近似によるエネルギー計算	40
	2.4.1 tight-binding 近似を用いた SWNT の波動方程式	40
	2.4.2 行列要素 $H^{\alpha\beta}_{jj'}, S^{\alpha\beta}_{jj'}$ の導出	41
	2.4.3 原子軌道同士の積分 $h_{jj'}(m{R}), s_{jj'}(m{R})$ の導出	41
	2.4.4 $h_{jj'}(\mathbf{R}), s_{jj'}(\mathbf{R})$ の具体的な積分式	42

第3章	SWNT 電子状態を用いた様々な計算	44
3.1	構造最適化	44
	3.1.1 系の全エネルギー計算	44
	3.1.2 構造最適化パラメタとその初期値	46
	3.1.3 最適化手法	46
3.2	分子軌道法による SWNT 構造の解析	47
	3.2.1 シリンダー構造の SWNT における最近接炭素原子の座標	47
	3.2.2 分子軌道法とSWNT	48
	3.2.3 SWNT 混成軌道とピラミッド化角 (pyramidalization angle)	52
	3.2.4 SWNT 混成軌道と二面角 (dihedral angle)	54
第4章	SWNT 構造最適化の考察	55
4.1	過去の研究	55
	4.1.1 tight-binding 近似を用いた研究	55
	4.1.2 LDA を用いた研究	57
4.2	Brenner ポテンシャルによる構造最適化	58
	4.2.1 計算結果	58
	4.2.2 ボンド長の変化における円筒効果の計算	62
	4.2.3 ボンド長の変化における円筒効果についての考察	63
4.3	tight-binding 近似による構造最適化	64
	4.3.1 計算結果	64
	4.3.2 SWNT 混成軌道とボンド長の変化	67
	4.3.3 ピラミッド化角と二面角の変化によるボンド長の変化の考察	72
	4.3.4 円筒効果の分子軌道論的解釈	74
4.4	Brenner と tight-binding 近似の比較	75
4.5	ボンド長の変化のパラメタフィッティング	76
第5章	SWNT 電子状態の考察	78
5.1	過去の研究	78
5.2	エネルギーバンドと Kataura plot に関する考察	80
	5.2.1 Kataura plot の比較 \ldots \ldots \ldots \ldots	80
	5.2.2 1次元エネルギーバンドの比較	81
	5.2.3 2次元エネルギーバンドの比較	83
5.3	M 点とK 点の変化の計算	85
	5.3.1 M 点の変化の計算結果	85
	5.3.2 K 点のエネルギーギャップの計算結果	86
	5.3.3 0 eV ギャップ点の移動についての計算結果	86
5.4	分子軌道法による考察	88
	$5.4.1$ 最近接の再混成 π 軌道のみを考慮した tight-binding 近似計算	88
	5.4.2 最近接の再混成 π 軌道のクーロン積分行列要素 H _{AB}	89
	5.4.3 M _n 点の変化とクーロン積分の変化	90
	5.4.4 K' 点のエネルギーギャップ	90

		5.4.5 構造最適化と曲率によるクーロン積分 h _n の変化	92
	5.5	M 点と K 点の変化のパラメタフィッティング	93
第	6章	第一原理計算に基づく Kataura plot 9	96
	6.1	過去の研究・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	96
		6.1.1 Kataura plot に関する研究	96
		6.1.2 exciton 効果に関する研究	97
	6.2	optimized Kataura plot の計算	98
		6.2.1 GW 近似のグラフェンのエネルギーバンド	98
		6.2.2 tight-binding 近似を用いた曲率と構造最適化の影響の評価 1	00
		6.2.3 optimized Kataura plot	01
	6.3	optimized Kataura plot についての考察	02
		6.3.1 実験値との比較	02
		6.3.2 optimized Kataura plot と完全な1電子系	03
		6.3.3 exciton 効果による励起エネルギーの変化	04
	6.4	fitting Kataura plot	05
~~		/++*	
第	7 草	結論 10)8
謝	辞	10	09
参	考文南	t 11	10
付	ə A	各種ポテンシャル関数 1	15
1 1	A 1	古油(パンジン) (N)(R)(X) 1 古曲(Nポテンシャル関数 1	15
	11.1	A 1.1 Brenner ポテンシャル 1	15
	Δ 2	$f_{1,1,1}$ Different ボテンシャル関数 1	17
	11.2	$\begin{array}{c} \text{A 21} \text{Hamada} \ \pi \mp \gamma \gamma \gamma \tau \mu \end{array} $	17
		A 2.2. Than and $\pi \gamma $	1 v
		A.2.2 Au かり クノ ドル · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	20 20
			20
付	録 B	tight-binding 分子動力学法の概説 12	20 22
付	録 B B.1	tight-binding 分子動力学法の概説 12 分子動力学法の概説 1	20 22 22
付	録 B B.1 B.2	tight-binding 分子動力学法の概説 12 分子動力学法の概説 1 系の格子と逆格子の定義 1	20 22 22 23
付	録 B B.1 B.2 B.3	tight-binding 分子動力学法の概説 12 分子動力学法の概説 1 系の格子と逆格子の定義 1 ハミルトニアン行列と波動関数の係数行列の定義 1	20 22 22 23 24
付	録 B B.1 B.2 B.3	tight-binding 分子動力学法の概説 1 分子動力学法の概説 1 系の格子と逆格子の定義 1 ハミルトニアン行列と波動関数の係数行列の定義 1 B.3.1 ハミルトニアン行列と係数行列の成分構成 1	20 22 22 23 24 24
付	録 B B.1 B.2 B.3	tight-binding 分子動力学法の概説 1 分子動力学法の概説 1 系の格子と逆格子の定義 1 ハミルトニアン行列と波動関数の係数行列の定義 1 B.3.1 ハミルトニアン行列と係数行列の成分構成 1 B.3.2 ハミルトニアン行列の具体的な成分計算 1	22 22 23 24 24 24 26
付	録 B B.1 B.2 B.3	tight-binding 分子動力学法の概説 1 分子動力学法の概説 1 系の格子と逆格子の定義 1 ハミルトニアン行列と波動関数の係数行列の定義 1 B.3.1 ハミルトニアン行列と係数行列の成分構成 1 B.3.2 ハミルトニアン行列の具体的な成分計算 1 B.3.3 クーロン積分の勾配 1	220 222 23 24 24 24 26 27
付	録 B B.1 B.2 B.3	tight-binding 分子動力学法の概説 1 分子動力学法の概説 1 系の格子と逆格子の定義 1 バミルトニアン行列と波動関数の係数行列の定義 1 B.3.1 ハミルトニアン行列と係数行列の成分構成 1 B.3.2 ハミルトニアン行列の具体的な成分計算 1 B.3.3 クーロン積分の勾配 1 各原子にかかる力の導出 1 1	22 22 23 24 24 26 27 29
付	録 B B.1 B.2 B.3 B.4	tight-binding 分子動力学法の概説 1 分子動力学法の概説 1 系の格子と逆格子の定義 1 ハミルトニアン行列と波動関数の係数行列の定義 1 B.3.1 ハミルトニアン行列と係数行列の成分構成 1 B.3.2 ハミルトニアン行列の具体的な成分計算 1 B.3.3 クーロン積分の勾配 1 B.4.1 原子核の反発エネルギーの微分 1	220 222 23 24 24 26 27 29 29

4

付	録C	tight-binding 近似計算プログラム	135
	C.1	SWNT エネルギーバンド計算プログラム...............	135
		C.1.1 プログラム本体	135
		C.1.2 最適化座標ファイル optgeometry.dat	144
	C.2	tight-binding 分子動力学計算プログラム	145
		C.2.1 プログラム本体	145
		C.2.2 入力ファイル tbmd.dat	163
		C.2.3 初期座標ファイル ful-init.dat	164

第1章 序論

1.1 フラーレンとナノチューブ

炭素の同素体としては, sp³ 結合による 3 次元の立体構造を持つダイヤモンドと, sp² 結合に よる 2 次元の平面構造を持つグラファイト(黒鉛)が存在することが以前から良く知られてお り,炭素の同素体はこの 2 種類のみであると信じられていた.しかし, 1985 年に Kroto, Curl, Smalley らにより第 3 の同素体としてフラーレン C₆₀ が発見された [1].フラーレンは 5 角形 と 6 角形を組み合わせた形で, Fig. 1.1(a) に示す最小のフラーレン C₆₀ はちょうどサッカー ボールと同様の形をしている.この C₆₀ の発見以降,盛んにカーボンクラスターの研究が行 われるようになり, Fig. 1.1(b) に示した C₇₀ などのサイズの異なるフラーレンや, Fig. 1.1(c) に示した La@C₈₂ などの,フラーレンの内部に金属原子を取り込んだ金属原子内包フラーレ ンといったものが次々に発見された.

また,フラーレンの大量合成法の研究も進み,1990年には Kräschmer と Huffman らによ リフラーレンの最初の大量合成法としてアーク放電法が発表された[2].アーク放電法ではグ ラファイト棒間のアーク放電により炭素を昇華させる.それらの炭素は気相中で凝縮し,チェ ンバー内の壁面に煤となって吸着するものと,陰極先端に凝縮して硬い炭素質の堆積物を形 成するものに分かれる.このうち,チェンバー壁面の煤にフラーレンが含まれる.

アーク放電法の発見以降,多くの研究者がチェンバー壁面の煤に注目して研究を続けていたが,当時 NEC 研究所に在籍した飯島は陰極の堆積物に注目し,堆積物中に多くの針状結晶を発見した.飯島は針状結晶が炭素の sp² 結合からなるチューブ状の物質であることを突き止め,1991年,この物質を「カーボンナノチューブ」(Carbon nanotube, CNT)と名づけ Nature に発表した [3].

飯島が初めに発見した CNT はチューブが何重にも入れ子構造となった多層カーボンナノ チューブ (Multi-walled carbon nanotube, MWNT) だったが, 1993 年に1 層だけの単層カー ボンナノチューブ (Single-walled carbon nanotube, SWNT) が発見された [4]. Fig. 1.2(a) に SWNT, Fig. 1.2(b) に MWNT の一種である二層カーボンナノチューブ (Double-walled carbon nanotube, DWNT) を示す. SWNT は,直径 2nm 以下,長さ数 μm という非常に細 長い構造を持つ.また,

- 巻き方による電子状態の変化により,電気伝導性が金属性にも半導体性にもなり得る
- 炭素の sp² 混成軌道による強力な共有結合により,機械的強度が極めて高い
- 熱伝導率が軸方向のみ高いという指向性を持っている

などの特異な物性が予測されており,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,生成についてはアーク放電法の他に,レーザー蒸発法[5],化学蒸着法[6]とい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る.



Fig. 1.1: Various full erenes, (a) $\mathrm{C}_{60},$ (b) $\mathrm{C}_{70},$ and (c) La@C_{82}.



Fig. 1.2: Various carbon nanotubes, (a) single-walled carbon nanotube and (b) double-walled carbon nanotube.

1.2 SWNT の幾何学的構造

SWNT はグラファイトの1枚のシートであるグラフェンを円筒状に丸めた構造をしている [7]. Fig. 1.3 に SWNT の円筒面を展開した図を示す.ベクトル *a*₁, *a*₂ はグラフェンの基本格 子ベクトルに当たるものを表している.



Fig. 1.3: Structure of (4,2) SWNT.

SWNTの展開図におけるベクトル $a_1 \ge a_2$ は、厳密にはグラフェンにおける基本格子ベクトルと等しくはない.これはグラフェンの持つ2次元対称性がSWNTの曲率により失われ、格子が歪むことに起因する.しかしその歪みは小さいため、近似的にグラフェンの基本格子ベクトルに等しいと仮定することができる.この近似によりSWNTの基本的な構造パラメタを簡単に見積もることができる. a_{c-c} をグラフェンのボンド間距離としたとき、グラフェンの2次元基本格子ベクトル a_1,a_2 は、

$$a_1 = \sqrt{3}a_{\text{C-C}}\left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2}\right) , \quad a_2 = \sqrt{3}a_{\text{C-C}}\left(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2}\right)$$
 (1.1)

と表すことができる¹.以下, Eq. (1.1)を用いて SWNT の基本的な構造パラメタを求める. Fig. 1.3 に示すベクトル C_h はカイラルベクトルと呼ばれ, SWNT 円筒断面における円周 1 周に相当するベクトルである. C_h は a_1,a_2 の線形結合として,

$$C_h = na_1 + ma_2$$
 $(n, m \mathbf{k} 整数, 0 \le m \le n)$ (1.2)

の形で表すことができる.式中の整数 (n,m) の組はカイラル指数(またはカイラリティ)と呼ばれる. $0 \le m \le n$ という制限はグラフェンシートの対称性に由来するものである.カイラル指数により SWNT の構造を一意に決定できるため,カイラル指数は SWNT の構造を表す指標として広く用いられている.Fig. 1.3 は (4,2) SWNT の展開図である.

 $^{^1}$ グラフェンにおけるボンド長は $a_{\rm C-C}=1.42{\rm \AA}$ であるが , SWNT の構造計算には慣例として $a_{\rm C-C}=1.44{\rm \AA}$ が使用されている .

SWNT の直径 d_t は, C_h の長さがチューブの円周方向の長さに等しいことから, Eq. (1.1) と Eq. (1.2) を用いて以下の式により求められる.

$$d_t = \frac{|C_h|}{\pi} = \frac{\sqrt{3}a_{\rm C-C}}{\pi}\sqrt{n^2 + nm + m^2}$$
(1.3)

 C_h と a_1 のなす角 θ はカイラル角と呼ばれるナノチューブの螺旋度を表す指標で,

$$\tan \theta = \frac{\sqrt{3}m}{2n+m} \quad (0^\circ \le \theta \le 30^\circ) \tag{1.4}$$

により求めることができる.SWNT はカイラル角により, $\theta = 0^{\circ}$ のジグザグ型 (zigzag), $\theta = 30^{\circ}$ のアームチェア型 (armchair), $\theta \neq 0^{\circ}$, 30° のカイラル型 (chiral) に分類することが 出来る.Fig. 1.4(a) ~ (c) にそれぞれジグザグ型, アームチェア型, カイラル型の SWNT の例 を示す.

SWNT のユニットセルはカイラルベクトル C_h と Fig. 1.3 に示す並進ベクトル T の張る平面(を巻いた構造)となる.並進ベクトルは SWNT の軸に平行なベクトルであり,それゆえ SWNT 円筒方向を向くカイラルベクトル C_h と直交している.Tは a_1 と a_2 を用いて

$$T = t_1 a_1 + t_2 a_2 = \frac{2m+n}{d_R} a_1 - \frac{m+2n}{d_R} a_2$$
(1.5)

と表すことが出来る.ここで d_R は $2m + n \ge m + 2n$ の最大公約数である.SWNT ユニット セル中に存在するグラフェンのユニットセルの個数を N とすると, N は両ユニットセルの面 積の比から,

$$N = \frac{|\mathbf{T} \times \mathbf{C}_{\mathbf{h}}|}{|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|} = \frac{2(n^2 + m^2 + nm)}{d_R}$$
(1.6)

と計算することができる.グラフェンのユニットセルは原子2個から成り立っているので, SWNT ユニットセル中には炭素原子が2N個含まれていることになる.



Fig. 1.4: Three chirality types of SWNTs. (a) zigzag (10, 0), (b) armchair (8, 8) and (c) chiral (10, 5).

1.3 SWNTの電子構造

SWNT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,SWNT の共鳴ラマン分光や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.SWNTの分光測定による計測結果だけでは,各ピークとSWNTのカイラル 指数との対応関係が分からないため,電子構造の量子計算結果と比較してピーク毎のカイラ ル指数を割り当てることが必要不可欠である.ここでは,SWNT電子状態について説明する.

1.3.1 SWNT の状態密度

原子や分子における電子のポテンシャルエネルギーの分布は,不連続なエネルギー準位として表現される.しかし,10²³ 個程度という膨大な数の原子から構成される固体結晶では, エネルギー準位も10²³ 個程度存在する.そのため固体結晶における電子のポテンシャルエネルギーの分布は,エネルギー準位の集合である「バンド」が分布する形となり,エネルギー 準位の密度として表現される.これを電子の状態密度 (Density of States, DOS) と呼ぶ.

Fig. 1.5(b) に (10,0) SWNT の状態密度, Fig. 1.5(d) に (10,10) SWNT の状態密度を示す. 縦軸がエネルギー準位で SWNT 中の個々の電子のポテンシャルエネルギーに対応し,横軸が それぞれのエネルギーを持つ電子の数に対応する.それゆえ横軸の状態密度の大きい部分は, そのエネルギー準位を持つ電子が固体中に数多く存在することを示している.基底状態で電 子が占有している価電子帯と占有していない伝導帯の境界となるエネルギー準位はフェルミ 準位と呼ばれているが, Fig. 1.5(b), (d) ともにフェルミ準位は0 eV に設定されている².



Fig. 1.5: Energy band and DOS of (a), (b)–(10,0) SWNT and (c), (d)–(10,10) SWNT.

SWNT は原子構造により状態密度が大きく変化するので,カイラル指数により半導体性を 示す SWNT と金属性を示す SWNT に分類される. Fig. 1.5(d) の (10,10) SWNT はフェルミ

²Fig. 1.5(b) のグラフで (10,0) SWNT のフェルミ準位が 0 eV という説明は厳密には正しくなく, 厳密には -0.5 eV 付近のファンホーブ特異点を取るエネルギー準位が (10,0) SWNT のフェルミ準位である. Fig. 1.5 は tight-binding 近似で計算したグラファイトのエネルギーバンドを zone folding して得られたグラフであり(詳 細は後述), フェルミ準位が 0 eV」とは, グラフェンのフェルミ準位を 0 eV に設定した, という意味である.

準位において電子のエネルギー分布が連続につながっており,金属性の性質を示す.金属では 電子が容易に伝導帯に励起されるため,固体中を自由に動き回ることができる.これら自由に 動き回れる電子は「自由電子」と呼ばれている.一方 Fig. 1.5(b)の(10,0) SWNT はフェルミ 準位においてエネルギー分布が不連続であり,伝導帯のバンドと価電子帯のバンドに分かれ ている.バンド間に存在する空のエネルギー準位帯はバンドギャップと呼ばれる.Fig. 1.5(b) に示した程度の小さいバンドギャップを持つ(10,0) SWNT は半導体性を示す.半導体は絶対 零度では伝導帯に電子が全くいないが,温度が上がるとバンドギャップを越えて励起される 電子が現れる.励起される電子の個数はバンドギャップ E_g に対して e^{-E_g/K_BT} に比例し,そ れゆえ半導体は温度に比例して電流も増すという特性を示す³[8].なお,温度を上げても電子 がほとんど励起できないほどの大きなバンドギャップを持った固体結晶は絶縁体に分類され る.一般的にはカイラル指数(n,m)について,n-mが3の倍数なら金属性 SWNT,それ以 外なら半導体性 SWNT であることが知られている[9].

また Fig. 1.5 に (a) (10,0) SWNT と (c) (10,10) SWNT のエネルギーバンドを示す.エネ ルギーバンドとは固体中の各電子の準位を波数という指標により分類したものである.量子 計算においては,個々の波数に対応したエネルギー準位をまず計算し,それをエネルギー準 位ごとに統計を取ることによって電子の状態密度を求める,というステップを踏むことにな る.図中の連続に見える「ライン」は厳密には不連続な点の集合であり,個々のエネルギー 準位を示す⁴.エネルギーバンドと電子の状態密度は,エネルギーバンドのラインの傾きが小 さい部分ほどその準位のエネルギーを持つ電子が固体中に多く存在することになり,電子の 状態密度が大きくなるという関係にある.

SWNT では状態密度が ∞ に発散するエネルギー準位があり,ファンホーブ特異点と呼ばれている.ファンホーブ特異点はエネルギーバンドが平らになる点,すなわち $\partial E(k)/\partial k = 0$ を満たす点のエネルギー準位に対応する.状態密度が ∞ であることは,その準位を取る電子が極めて多く存在することを意味するので,SWNT の電子物性はファンホーブ特異点によりほぼ決定される.Fig.1.5 に示す通り,フェルミ準位以下の価電子帯のファンホーブ特異点をエネルギーの高い方から v_1, v_2, \cdots とし,フェルミ準位以上の伝導帯のファンホーブ特異点をエネルギーの低い方から c_1, c_2, \cdots とする.このとき,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 c_p と v_p の準位のエネルギー差 E_{pp} に一致する場合に極めて大きくなる.

³金属は伝導帯に存在する電子数は温度にあまりよらず,むしろ格子振動が盛んになって散乱が増加するため, 金属は温度を上げると抵抗が増す.

⁴電子の準位が 10²³ 個程度も存在するため,不連続なエネルギー準位が連続的なラインを形成しているように見えるだけである.

1.3.2 Kataura Plot

SWNT の電子物性は, Fig. 1.5(b), (d) で示したファンホーブ特異点間の $v_p \rightarrow c_p$ 遷移で決定される, ということを説明した. SWNT はカイラル指数ごとに異なるエネルギーバンド, 状態密度を持ち, それゆえ $v_p \rightarrow c_p$ 遷移エネルギーもカイラル指数により異なる.

各カイラル指数の SWNT のファンホーブ特異点間遷移エネルギーを SWNT 直径に対する 分布としてプロットしたグラフは Kataura plot と呼ばれる. Kataura plot は片浦らにより, π 電子に関する tight-binding 近似を用いて初めて計算された [10]. Fig. 1.6 に片浦と同じ手法 により計算した Kataura plot を示す. Kataura plot は数百種類ものカイラル指数の SWNT について,その電子物性を1枚のグラフへまとめたものとして広く用いられている.計算によ り求めた Kataura plot には1つ1つの点にカイラル指数が対応付けられているので,SWNT 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と比較することにより,測定した SWNT のカイラル指数を決定することができる.



Fig. 1.6: Kataura plot calculated with zone-folding tight-binding.

1.4 分光測定とKataura plot

実験により合成された SWNT を測定する方法としては,共鳴ラマン分光と近赤外蛍光分光 が主流であり,合成された SWNT のカイラル指数の分布はこれらの測定結果と Kataura plot を対応させることで得られる.ここでは2つの分光測定を紹介し,Kataura plot とどのよう に対応しているのかを述べる.なお共鳴ラマン分光の説明は文献 [11,12]を,近赤外蛍光分 光の説明は文献 [13] を参照した.

1.4.1 共鳴ラマン分光

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.

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. ラマン散乱には,入射光の振動数が電子遷移の振動数に近い場合に強度が非常に強くなる「共 鳴ラマン効果」が存在する.共鳴ラマン効果により,用いるレーザー波長に依存してスペク トルが変化する.

Fig. 1.7(a) に波長 633nm のレーザーを用いて測定した, SWNT のラマン分光測定の結果 を示す.SWNT は 15 または 16 個のラマン活性モードがあるが [14], 特徴的なピークは以下 の 3 つである.

- 1590 cm⁻¹ 付近 G-band
- 1350 cm⁻¹ 付近の D-band
- 150~300 cm⁻¹ 程度の領域に分布する RBM(Radial Breathing Mode)

G-band は炭素の六員環の面内振動に起因するピークである.グラフェンでは 1581 cm⁻¹ 付近に鋭いG-band が 1 つだけ現れるが, SWNT は複数のピークを持ち, 特に 1592 cm⁻¹ の G⁺ ピークと 1560 cm⁻¹ 前後の G⁻ ピークに特徴がある [15]. D-band は格子欠陥に由来する ピークであり,結晶性の悪い SWNT やアモルファスカーボンを多く含むサンプルで強く見ら れる.それゆえ G-band に対する D-band の強度比 (G/D 比) により, グラファイト構造の結 晶性を見積もることができる. RBM は SWNT の周方向の振動に相当するピークで,その波数は直径の逆数に比例してお り,基本的にカイラル指数に依存しないことが知られている [16, 17]. 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 w [cm⁻¹] とそれに対応する単層カー ボンナノチューブの直径 d_t [nm] の関係式がいくつか提案されているが,代表的なものに以下 の関係式がある [16].

$$w = \frac{223.5}{d_t} + 12.5\tag{1.7}$$

Eq. (1.7)の関係式を用いると, Kataura plot とラマン分光の結果から,測定した SWNTの カイラル指数をアサインすることが可能である.Fig. 1.7(b)に, Fig. 1.7(a)の RBM だけを取 り出したグラフと Fig. 1.7(c)の計算により求めた Kataura plotの2つを縦に並べたグラフを 示す.計算により求めた Kataura plot は点の1つ1つに対応するカイラル指数が分かってい るため, Fig. 1.7(b)での比較により,例えば280cm⁻¹付近のピークは(7,5) SWNT, 255cm⁻¹ 付近のピークは(9,4) SWNTか(11,1) SWNT であると考えることができる.



Fig. 1.7: Resonance Raman spectroscopy of SWNT using 633nm laser compared with Kataura plot.

1.4.2 近赤外蛍光分光

Fig. 1.5(b), (d) に示した状態密度のうち, Fig. 1.5(b) の (10,0) SWNT のような半導体性 SWNT の状態密度は,ファンホーブ特異点間の $v_i \rightarrow c_i$ 遷移 (i > 2) により光を吸収し, c_1 ま で無輻射遷移により緩和した後,ある遷移確率で $c_1 \rightarrow v_1$ 遷移によって蛍光を発すると考え られている [16].一方, Fig. 1.5(b) の (10,0) SWNT のような金属性 SWNT の場合は $c_1 \rightarrow v_1$ 間にも状態が存在する,すなわちバンドギャップが存在しないため,蛍光発光はしないと考 えられている. それゆえ半導体 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,サンプル中の半導体 SWNT のカイラル指数分布を各蛍光ピークの相対 強度として知ることが出来る.これは,SWNT のバンド構造が個々の SWNT のカイラル指 数 (*n*,*m*)に特有で,光吸収波長と蛍光発光波長の組み合わせがカイラル指数により一意に定 まることを利用している.ただし,SWNT の量子収率のカイラル指数依存性に関する知見は 現段階では十分には得られておらず,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.Fig.1.8(a)に実験で得られた蛍光分光の分布を示す[16].

SWNT は通常,様々なカイラル指数のチューブが混じったバンドルの状態で合成されるが, SWNT を蛍光分光により測定する場合,バンドル状の SWNT をあらかじめ孤立化させる必 要がある.バンドル中に金属 SWNT が存在すると,半導体 SWNT は蛍光を発せずに緩和し て基底状態に戻ってしまうため [16],蛍光測定を行うことができない.SWNT の孤立化のた め,O'connell らは SDS の D₂O 溶液中で SWNT を超音波破砕機で分散させた試料を超遠心 機にかけるという手法を開発した [18].Fig.1.8(a)は SDS により分散した蛍光分光の結果で ある.SDS 以外にも様々な溶液を用いて孤立化させることが可能である.

蛍光分光の分布を Kataura plot から作ることが可能である.その際, Kataura plot のエネ ルギーギャップを蛍光や吸収の波長に変換することが必要である.その変換式は量子力学の 基本的な関係式を用いて以下の通りに表すことができる.

$$\epsilon = \frac{hc}{\lambda} \simeq \frac{1240}{\lambda} \tag{1.8}$$

ただし, λ [nm]は光の波長, ϵ [eV]は光子のエネルギー(=遷移エネルギー)である.この関係を用いれば,蛍光分光の分布の作成は,蛍光に対応する $v_i \rightarrow c_i$ 遷移(i > 2)のエネルギーギャップを波長に変換して縦軸に,吸収に対応する $v_1 \rightarrow c_1$ 遷移のエネルギーギャップを波長に変換して縦軸に,吸収に対応する $v_1 \rightarrow c_1$ 遷移のエネルギーギャップを波長に変換して横軸にプロットすればよい.Fig.1.6から作成した蛍光分光の分布をFig.1.8(b)に示す.実験から得られた分布と計算により得られた分布のパターンを比較することにより,蛍光分光の結果からSWNTのカイラル指数を求めることができる.



Fig. 1.8: Photoluminescence maps. (a) exparimental data [16], (b) tight-binding calculation with zone-folding.

1.5 Kataura plot の現状

前節でラマン分光, 蛍光分光の測定結果を Kataura plot と比較することにより, 測定した SWNT のカイラル指数を割り当てることが可能であると述べた.しかし Fig. 1.8(a) の実験 値と Fig. 1.8(b) の現状での Kataura plot の計算値を比較すると,測定結果の分布と計算に より得られた分布は著しく異なることがわかる.それゆえ,現段階では Kataura plot の点列 のパターン同士を比較することでしか,カイラル指数のアサインができない.これは計算に より得られた Kataura plot の精度が悪いために,測定結果と一致しないことが原因であり, SWNT の正確な電子状態や励起エネルギーについては現在でも研究が続けられている.ここ では Kataura plot 研究の現状について述べる.

Fig. 1.9 に,計算により得られた様々な Kataura plot を示す.ここでは Kataura plot を計 算の精度,計算手法により大きく4つに分割している.



Fig. 1.9: Various Kataura plots.

計算の精度に関して,非経験的計算手法である"第一原理計算"と,経験パラメタを取り入 れた"半経験的計算"とに分割した.第一原理計算は経験的パラメタを一切必要とせず,精度 も高い結果が得られるという長所があるものの,計算量が膨大で大量のメモリと計算時間を 必要とする.一方,半経験的計算は計算量が少ないため,第一原理計算では実質不可能な大 規模系の計算でも半経験的計算では行うことが可能であったり,物性の傾向を定性的に理解 するために簡単に行うことができるという長所があるが,計算精度は第一原理計算に敵わず, また経験的パラメタの設定により結果が大きく左右されるために信頼性が低い.また経験的 パラメタの想定しない形の原子配列に対しては,実際の傾向と大きくずれる結果が与えられ る可能性があるという欠点もある.以上より,計算量では第一原理計算の方が半経験的計算 より多いが,計算精度もそれに比例することが分かる.

SWNT の電子状態計算の手法に関して, "zone-folding" と呼ばれる, グラファイトのエネ ルギーバンドに SWNT 円周方向の周期境界条件を考慮して SWNT のエネルギーバンドを計 算する手法と, SWNT のエネルギーバンドを直接 SWNT の構造から計算する手法(以下,直 接計算と呼ぶ)の2種類に分割した.zone-folding 計算はグラファイトの2次元エネルギーバ ンド1つさえ計算すればよいが,直接計算はカイラル指数ごとにエネルギーバンドを計算す る必要があり, Kataura plot 作成のような数百本の SWNT を対象にする場合は,エネルギー バンドを数百も計算することになり,計算量は必然的に多くなる.さらにカイラル対称性を 考慮しない場合はユニットセルの原子数が数百原子~数千原子になる場合もあり,グラファ イトがユニットセルに原子2個であるのに対し,1本の SWNT の計算量だけで比較しても計 算量がはるかに多い.しかし zone-folding 計算は SWNT の曲率と格子の歪みを考慮していな いため,直接計算の SWNT エネルギーバンドより計算の精度は格段に落ちる.以上より,計 算量では直接計算の方が zone-folding より多いが,計算精度もそれに比例することが分かる.

Fig. 1.10 に Weisman らによる, 実験値をベース にした Kataura plot[19] と, Fig. 1.9 の3 種類のプ ロットの比較を示す. Weisman らによる Kataura plot は Weisman プロットと呼ばれており, SDS で分散した蛍光分光の分布によく合っていること が確認されている.zone-folding による Kataura plot は第一原理計算のGW 近似と半経験的計算の tight-binding 近似のプロットどちらも, Weisman プロットのような各ラインの拡がりがない.直接 計算の tight-binding 近似計算のプロットは拡が りを持っているため, これは zone-folding が曲率 を無視しているためのずれであると考えられる. また, tight-binding 近似を用いた Kataura plot は Weisman プロットや GW のプロットと異なり, プロットのラインが全体的にずれている.これは tight-binding 近似とGW 近似の差であり, tightbinding 近似計算の定量的な信頼性が低いことを 示している.



Fig. 1.10: Weisman's empirical plot[19] and other plots.

以上より, zone-folding が Kataura plot の拡がりを再現できず, tight-binding 近似などの 半経験的な計算は定量的な信頼性が低い.それゆえ実験による正確なプロットを作るために は, Fig. 1.9 で「第一原理の直接計算」に当たる計算を行うことが必要となる.しかし,第一 原理計算のような計算量の大きい手法で SWNT の構造全てを1つずつ計算してゆくのは,計 算量の点で実質不可能である.以上で説明した相反する問題点のため,信頼性の高い第一原 理計算をベースにした,実験値に定量的によく適合する Kataura plot は未だに作られていな いのが現状である.

1.6 研究の目的

Kataura plot は分光測定の結果の解釈に広く用いられるが,実験値に定量的に一致する信頼性の高い Kataura plot は未だ作られていない.また最近では,精度の高い電子状態計算や, exciton を考慮した励起状態の計算が数多く報告されているが,多くは対象をカイラル指数を zigzag SWNT などに限定した研究であり,Kataura plot にまとめられるような形で SWNT 電子状態を系統的に研究したものは少ない.

以上より本研究では, tight-binding 近似を用いて計算した SWNT の幾何学構造や電子構 造についてグラフェンと比較し, SWNT の曲率が構造最適化に及ぼす影響,そして曲率と構 造最適化が電子状態に及ぼす影響を系統的に考察を行う.またそれらを踏まえ,信頼性の高 い第一原理計算をベースにした,実験値に定量的によく適合する Kataura plot を作成するこ とを目的とする.

第2章 SWNT電子状態の計算

2.1 tight-binding 近似によるバンド計算

原子や分子のエネルギー準位を求めるには、その原子や分子のSchrödinger 方程式を解けばよ い.それと同様に固体のエネルギーバンドや状態密度を求めるには、その固体のSchrödinger 方 程式を解けばよいことになる.しかし、解析的に厳密に解くことは水素原子の場合を除き不 可能である.それゆえ、方程式を解く過程で様々な近似を仮定する必要がある.ここではそ の近似手法の中でも最も単純な手法の1つである tight-binding 近似について一般的な説明を 行う.

2.1.1 基本的近似

Schrödinger 方程式は本来全ての原子核と電子が相関し合う多体問題である.しかし単純な2つの近似,すなわち断熱近似と独立電子近似を仮定することで,各電子ごとの1体問題に帰着させることができる.tight-binding 近似も断熱近似と独立電子近似をその基礎としている.以下,断熱近似と独立電子近似について説明する.

断熱近似 Schrödinger 方程式を解く過程で,原子核と電子の相互作用の項(非断熱項)を無 視する近似を断熱近似と呼ぶ.断熱近似により,原子核を固定して電子構造を計算すること が可能となる.この近似の定性的な意味のみを以下に述べる.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.

独立電子近似 対象とする多電子系を相互作用のない粒子の集まりとみなし,フェルミ統計 の規則に従って一電子の状態(軌道)を順次占めさせることによって多電子状態を実現する 近似を独立電子近似と呼ぶ.多電子系では,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不可能である.独立電子近似では,有効ポテンシャルなどで電子間相互 作用を表現することにより,多電子系を相互作用のない一電子の集まりに近似することがで きる.独立電子近似によりはじめてひとつの電子を収容する「軌道」の概念が生まれる.

以上の2つの近似により,原子核と電子全てが相関しあう多体問題である Schrödinger 方 程式が各電子ごとの1体問題に帰着できる.

2.1.2 波動関数とその基底

断熱近似と独立電子近似を適用することにより各電子ごとの1体問題に帰着した.固体結 晶の1電子 Schrödinger 方程式は

$$\mathcal{H}\Psi(\boldsymbol{r}) = E_{\boldsymbol{k}}\Psi(\boldsymbol{r}) \tag{2.1}$$

と書くことができる.次に波動関数 $\Psi(\mathbf{r})$ を特定の関数形に仮定し,そのパラメタを求める代数 的な問題に帰着させることを考える.tight-binding 近似ではLCAO-MO(Linear combination of atomic orbitals – molecular orbital,原子軌道の線形結合による分子軌道)と同様,原子軌 道の線形結合で波動関数が表現されると仮定する.ここではまず LCAO-MO での波動関数を 説明し,それを発展させる形で tight-binding 近似での波動関数を説明する.

LCAO-MO での波動関数とその基底 LCAO-MO は分子軌道を計算する際の近似手法の 1 つである.分子の波動関数は分子全体に広がる関数となるが,ある原子のそばでは主にその 原子のポテンシャルエネルギーを感じるはずであり,それゆえ波動関数の形も原子の波動関 数に近くなることが期待される.*j*番目 ($j = 1, 2, \dots, n$)の原子の軌道を $\varphi_j(\mathbf{r})$ としたとき, これを基底として分子軌道 $\Psi(\mathbf{r})$ を

$$\Psi(\boldsymbol{r}) = \sum_{j=1}^{n} C_{j} \varphi_{j}(\boldsymbol{r})$$
(2.2)

と近似的に表すことができる.すると波動関数 $\Psi(\mathbf{r})$ を求める問題は,係数 C_j を求める問題 へと簡略化される.これが LCAO-MO の波動関数である.

tight-binding 近似での波動関数とその基底 固体結晶でも LCAO-MO の考え方を用いれ ば,各原子の軌道の線形結合により固体結晶の波動関数を表すことができる.ただし Eq. (2.2) の形で波動関数を定義すると,固体結晶は分子と違って原子数が 10^{23} 程度もあるので,求め るべき係数も 10^{23} オーダーという膨大な数になってしまう.それゆえ Eq. (2.2)の形のままで は波動関数を計算することは実質不可能である.そこで固体結晶の格子を基本格子ベクトル a_1, \dots, a_3 を用いて

$$\boldsymbol{R} = n_1 \boldsymbol{a}_1 + n_2 \boldsymbol{a}_2 + n_3 \boldsymbol{a}_3 \tag{2.3}$$

と定義し、その周期性を LCAO-MO 波動関数に取り入れることを考える.

1つの単位格子中に原子が n 個あると仮定し, その格子が N 個並んだ結晶を考える.ブロッ ホの定理

$$\Psi(\boldsymbol{r} + \boldsymbol{R}) = e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}}\Psi(\boldsymbol{r}) \tag{2.4}$$

を考慮すると,ある単位格子のj番目の原子の波動関数 $\varphi_j(r)$ と,そこから格子ベクトルRだけ離れた別の単位格子のj番目の原子の波動関数 $\varphi'_i(r)$ には

$$\varphi'_{j}(\boldsymbol{r}) = e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}}\varphi_{j}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R})$$
(2.5)

の関係がある.これを用いて全ての単位格子の j 番目の原子の波動関数 N 個を足し合わせた 関数 $\Phi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ を考える.

$$\Phi_j(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{r}) = \sum_{\boldsymbol{R}}^{N} e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}} \varphi_j(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{r} - \boldsymbol{R})$$
(2.6)

 $\Phi_j(m{k},m{r})$ を基底とすれば,固体結晶の波動関数 $\Psi(m{k},m{r})$ はその線形結合で

$$\Psi(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r}) = \sum_{j=1}^{n} C_{j} \Phi_{j}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r})$$
(2.7)

と表すことができる.以上より,原子軌道の個数だけあった係数 C_j は,1つの単位格子中の原子の個数nまで減らすことができた.

LCMO-AO, tight-binding 近似を用いることで,波動関数 $\Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ を求める問題は有限個の係数 C_j を求める問題へと簡略化される.

2.1.3 tight-binding 近似による Schrödinger 方程式の解法

1 電子 Schrödinger 方程式

$$\mathcal{H}\Psi = E\Psi \tag{2.8}$$

に Ψ* を 左からかけて 全空間の 積分を 取ると,

$$\int \Psi^* \mathcal{H} \Psi d\boldsymbol{r} = E \int \Psi^* \Psi d\boldsymbol{r}$$
(2.9)

となるので,エネルギー E は以下の通りに求めることができる.

$$E = \frac{\int \Psi^* \mathcal{H} \Psi d\mathbf{r}}{\int \Psi^* \Psi d\mathbf{r}}$$
(2.10)

ここに Eq. (2.7) を代入すると,

$$E = \frac{\sum_{j,j'=1}^{n} C_{j}^{*} C_{j'} \int \Phi_{j}^{*} \mathcal{H} \Phi_{j'} d\boldsymbol{r}}{\sum_{j,j'=1}^{n} C_{j}^{*} C_{j'} \int \Phi_{j}^{*} \Phi_{j'} d\boldsymbol{r}} = \frac{\sum_{j,j'=1}^{n} H_{jj'} C_{j}^{*} C_{j'}}{\sum_{j,j'=1}^{n} S_{jj'} C_{j}^{*} C_{j'}}$$
(2.11)

ただし,行列要素 $H_{jj'}(\mathbf{k}), S_{jj'}(\mathbf{k})$ を以下の通りに定義した.

$$H_{jj'}(\boldsymbol{k}) = \int \Phi_j^* \mathcal{H} \Phi_{j'} d\boldsymbol{r}$$
(2.12)

$$S_{jj'}(\boldsymbol{k}) = \int \Phi_j^* \Phi_{j'} d\boldsymbol{r}$$
(2.13)

Eq. (2.11)において,エネルギー Eを最小にする C_j が実際に電子が取る波動関数を表す. Eを C_j で偏微分すると E が極小となるとき微分値は 0 となる.すなわち,

$$\frac{\partial E}{\partial C_j^*} = \frac{\sum_{j'=1}^n H_{jj'}C_{j'}}{\sum_{j,j'=1}^n S_{jj'}C_j^*C_{j'}} - \frac{\sum_{j,j'=1}^n H_{jj'}C_j^*C_{j'}}{\left(\sum_{j,j'=1}^n S_{jj'}C_j^*C_{j'}\right)^2} \sum_{j'=1}^n S_{jj'}C_{j'} = 0$$
(2.14)

この式の両辺に $\sum_{j,j'=1}^n S_{jj'}C_j^*C_{j'}$ をかけ $\operatorname{Eq.}\left(2.11
ight)$ を用いると,

$$\sum_{j'=1}^{n} H_{jj'} C_{j'} = E \sum_{j'=1}^{n} S_{jj'} C_{j'}$$
(2.15)

と変形できる.ここでサイズnの列ベクトルC, $n \times n$ 正方行列H,Sを

 $C = {}^{t}(C_{1}, C_{2}, \cdots, C_{n}), \quad H = \{H_{jj'}\}, \quad S = \{S_{jj'}\}$

と定義して上式を変形すると,

$$(H - ES)C = 0 \tag{2.16}$$

が得られる.この式から $C \neq 0$ となる有意の解を求めるためには,

$$|H - ES| = 0 (2.17)$$

とならなければならない. Eq. (2.17) は永年方程式と呼ばれる.永年方程式を解くと波数 k に 対応する n 個のエネルギー準位 $E = E_1, E_2, \dots, E_n$ を求めることができる.第1 Brillouin 領域内の波数 k に対応するエネルギー準位を求めることで,固体結晶のエネルギーバンド $E_j(k)$ ($j = 1, 2, \dots, n$)を求めることができる.

tight-binding 近似によるバンド計算では,個々の原子軌道同士のクーロン積分 $H_{jj'}$ と重な り積分 $S_{jj'}$ を適当な距離の関数としてあらかじめ与えておけば,固有値問題を解くだけでバ ンド構造を計算することができる.ただし,与える関数により結果が大きく異なってくるた め,その信頼性は高くはない.また,計算精度もそれほど高くない.高い精度でバンド計算を するためには,原子の種類と構造を指定するだけで,その他の仮定なしでエネルギー計算ので きる第一原理計算でバンド計算を行うべきである.ただし,第一原理計算はtight-binding 近 似計算よりはるかに長い時間がかかるため,用途に応じて使い分けなければならない.

2.2 格子と逆格子

tight-binding 近似によりグラフェンや SWNT を計算するには,それぞれの結晶格子と逆格子を与える必要がある.ここではグラフェンと SWNT の結晶格子と逆格子について説明する.

2.2.1 グラフェンの結晶格子と逆格子

a) グラフェンの結晶格子

 \overline{a}

グラフェンの結晶構造は Fig. 2.1 に示す.図でグラフェンの基本格子ベクトルは *a*₁, *a*₂ で あり,格子内の単位構造として2つの原子 A, B が存在している.



Fig. 2.1: Primitive lattice vector of graphene

ある A 原子から見た,シート内の各 A 原子の位置ベクトルは

$$\boldsymbol{R}_{\boldsymbol{A}}^{c} = i_{1}\boldsymbol{a}_{1} + i_{2}\boldsymbol{a}_{2} \quad (i_{1}, i_{2} = \boldsymbol{\underline{\mathbf{B}}}\boldsymbol{\underline{\mathbf{M}}})$$

$$\tag{2.18}$$

と表すことが出来る.A 原子から同じ格子内の B 原子へのベクトルを *a*_B とすれば,シート 内の各 B 原子への位置ベクトルは

$$\boldsymbol{R}_{B}^{G} = i_{1}\boldsymbol{a}_{1} + i_{2}\boldsymbol{a}_{2} + \boldsymbol{a}_{B} \quad (i_{1}, i_{2} = \boldsymbol{\underline{\mathbf{g}}}\boldsymbol{\underline{\mathbf{g}}})$$

$$\tag{2.19}$$

となる.ゆえに,シート内の各原子への位置ベクトルは以下の通りに表すことができる.

$$\mathbf{R}^{G} = i_{1}\mathbf{a}_{1} + i_{2}\mathbf{a}_{2} + i_{3}\mathbf{a}_{B} \quad (i_{1}, i_{2} = \mathbf{\underline{B}}\mathbf{\underline{B}}, \ i_{3} = 0, 1)$$
(2.20)

式中の係数 i_3 は, $i_3 = 0$ が A 原子に, $i_3 = 1$ が B 原子を表す.以上より, グラフェンシートの幾何学構造はグラフェンの基本格子ベクトル a_1, a_2 と A 原子から同じ格子内の B 原子へのベクトル a_B の 3 つのベクトルにより完全に表現することができる. グラフェンのボンド長を a_{c-c} とするとこれら 3 つのベクトルは,

$$\boldsymbol{a}_{1} = \sqrt{3}\boldsymbol{a}_{\text{C-C}}\left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2}\right) \tag{2.21}$$

$$a_2 = \sqrt{3a_{\text{C-C}}} \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2}\right) \tag{2.22}$$

$$a_{\rm B} = a_{\rm C-C}(1,0)$$
 (2.23)

と与えることができる.

b) グラフェンの逆格子

グラフェンの逆格子を Fig. 2.2 に示す. グラフェンの基本格子ベクトルは a_1, a_2 なので,基本逆格子ベクトル b_1, b_2 は基本格子ベクトルと基本逆格子ベクトルの関係

$$\boldsymbol{a}_i \cdot \boldsymbol{b}_j = 2\pi \delta_{ij} \tag{2.24}$$

を用いて,以下の通りに求めることができる.

$$b_{1} = \left(\frac{1}{3}, \frac{1}{\sqrt{3}}\right) \frac{2\pi}{a_{\text{c-c}}}$$

$$b_{2} = \left(\frac{1}{2}, -\frac{1}{\sqrt{5}}\right) \frac{2\pi}{2\pi}$$
(2.25)
(2.26)

$$b_2 = \left(\frac{1}{3}, -\frac{1}{\sqrt{3}}\right)\frac{2n}{a_{\rm C-C}}$$
(2.26)



Fig. 2.2: Reciprocal lattice vector of graphene

2.2.2 SWNT の原子位置

SWNT はグラフェンシートを円筒状に巻いた構造をしており,カイラル指数 (n,m) により 構造を一意に指定できることは1.2節にて説明した.また,カイラルベクトル $C_h = na_1 + ma_2$ が SWNT の円周方向1周を表すベクトルであることも説明した通りである.ここでは SWNT を展開した構造,すなわちグラフェンの構造と SWNT の幾何学構造を対応させることを考 える.

SWNTの原子座標を円筒座標系 (r, θ, t) で表す. r 軸を SWNT 半径方向, t 軸を SWNT 軸 方向に取る.SWNT は円筒構造なので r は SWNT の半径を表し,全原子で共通の値となる. それゆえ r は

$$r = \frac{|C_h|}{2\pi} = \frac{d_t}{2} \tag{2.27}$$

である.

 θ は,カイラルベクトル C_h が SWNT の円周方向 1 周, すなわち 2π の角度に対応することを用いて以下の通りに求めることが出来る.

$$\theta = \frac{\mathbf{R}^G \cdot \mathbf{C}_h}{|\mathbf{C}_h|} \cdot \frac{2\pi}{|\mathbf{C}_h|} = 2\pi \frac{\mathbf{R}^G \cdot \mathbf{C}_h}{|\mathbf{C}_h|^2}$$
(2.28)

ここで $m{R}^G \cdot m{C_h}/|m{C_h}|$ は $m{R}^G$ の $m{C_h}$ 方向成分を表し,それを $2\pi/|m{C_h}|$ により角度に変換している.

また,グラフェンシート上でカイラルベクトル C_h に垂直な単位ベクトル T_\perp を取ると¹,tは R^G の T_\perp 方向成分なので以下の通りに求められる.

$$t = \mathbf{R}^G \cdot \mathbf{T}_{\perp}$$

(2.29)

以上の (r, θ, t) への変換をグラフェンシート上の全原子に対して行うと,円筒状の SWNT 原子座標を得ることができる.それゆえカイラル指数 (n, m) の SWNT の幾何学構造は,グ ラフェンシートの構造を表す 3 つのベクトル a_1, a_2, a_B のみで完全に決定できる.

¹円筒に巻く前のグラフェンシートの構造が理想的なグラフェンシートの構造であれば T_{\perp} は SWNT の並進 ベクトル T と同じ向きとなるが,後述の通り実際の SWNT の原子構造はグラフェンシートの持つ 3 回対称性が 崩れるために理想的なグラフェンシートの構造ではなくなる.そのため SWNT の並進ベクトルがカイラルベク トルと垂直ではなくなるので,ここではカイラルベクトルに垂直なベクトルを T_{\perp} として別途定義した.

2.2.3 並進対称性とSWNTの1次元結晶格子, 逆格子

SWNT はグラフェンと同様に六方格子状に原子が配置されているが,2次元の並進対称性を持つグラフェンに対し,SWNT は1次元の並進対称性しか持たない.これは,SWNT がグラフェンシートを円筒状に巻いた構造であるために,グラフェンの2次元並進対称性のうちチューブ円周方向の並進対称性が失われ,チューブ軸方向のみの並進対称性しか残らないからである.それゆえSWNTの基本格子ベクトルも1つであり,Fig.1.3 がに示す並進ベクトルはTがそれに相当する.また,単位構造は長さ|T|の円筒で,Fig.1.3の展開図上でのベクトル C_h とTの張る長方形内の全ての原子に相当し,その原子数は多いもので数千個にもなる.

並進対称性のみを考慮した場合の SWNT 逆格子ベクトル k2 は,関係式

$$\boldsymbol{T} \cdot \boldsymbol{k}_2 = 2\pi \tag{2.30}$$

を満たし、並進ベクトルと同じ方向であるので、

$$k_2 = 2\pi \frac{T}{|T|^2} \tag{2.31}$$

と求めることができる.

2.2.4 展開図における SWNT 2次元逆格子と zone-folding

SWNT はグラフェンシートを丸めた構造であるが, SWNT とグラフェンはともに六員環から構成されているという共通点がある.それゆえ, SWNT とグラフェンの格子や逆格子, 電子状態には何らかの関係があるはずである.ここではまず SWNT とグラフェンとの逆格子の対応について考え, SWNT の2次元逆格子を求める.

円筒状の SWNT ユニットセルを平面に展開すれば, グラフェンと同様に炭素の六員環で構成される 1 枚のシートとなる.それゆえ SWNT の展開図をグラフェンシートに対応させることができる.SWNT のユニットセルは並進ベクトル T の長さの円筒であるが, グラフェンシートではカイラルベクトル C_h と基本並進ベクトル T の張る長方形に対応する.ここでグラフェンシートにて基本格子ベクトルを C_h , $T \ge 2$ 次元的に取ると, 2 次元逆格子ベクトル K_1 , K_2 は関係式

$$\boldsymbol{T} \cdot \boldsymbol{K}_1 = 0, \quad \boldsymbol{T} \cdot \boldsymbol{K}_2 = 2\pi, \quad \boldsymbol{C}_{\boldsymbol{h}} \cdot \boldsymbol{K}_1 = 2\pi, \quad \boldsymbol{C}_{\boldsymbol{h}} \cdot \boldsymbol{K}_2 = 0$$

$$(2.32)$$

を用いて求めることができる.SWNTの展開図がグラフェンシートと全く同じ構造である とするとカイラルベクトルと並進ベクトルはそれぞれ Eq. (1.2), Eq. (1.5) と表されるので, K_1, K_2 は

$$\mathbf{K}_{1} = \frac{(2n+m)\mathbf{b}_{1} + (n+2m)\mathbf{b}_{2}}{Nd_{R}}$$
(2.33)

$$K_2 = \frac{mb_1 - nb_2}{N} \tag{2.34}$$

と, グラフェンの基本逆格子ベクトル Eq. (2.25), Eq. (2.26) を用いて表すことができる. ベ クトル *K*₁, *K*₂ が SWNT 展開図における基本逆格子ベクトルであり, 円筒状の SWNT の構 造に対応する基本逆格子ベクトルである.

グラフェン上で SWNT に対応する逆格子はベクトル K_1, K_2 の張る 2 次元平面であるが, これは前項で説明した, SWNT が1 次元対称性しか持たないことに矛盾する.この矛盾は円 周方向の周期境界条件を考慮することで解決される.円周方向の周期境界条件は「波動関数 が円筒面を1 周したときに Bloch の定理による位相のずれが 2π の整数倍に限定される」と いう条件である².以下,周期境界条件について詳しく説明する.

グラフェンシートでの 2 次元位置ベクトル \mathbf{R}^G における波動関数 $\Psi(\mathbf{R}^G)$ を考えたとき, Bloch の定理は

$$\Psi(\mathbf{R}^G + \mathbf{R}^G) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}^G}\Psi(\mathbf{R}^G)$$
(2.35)

と表すことができる.ある位置 \mathbf{R}^G からカイラルベクトルだけ進んだ位置 $\mathbf{R}^G + C_h$ を考えると,上式と同様に

$$\Psi(\mathbf{R}^G + \mathbf{C}_h) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{C}_h}\Psi(\mathbf{R}^G) \tag{2.36}$$

となる.ここでグラフェンシート,すなわち SWNTの展開図において C_h だけ進むことは, SWNT 円筒面に沿って1周し,もとの位置に戻ることを表している.それゆえ波動関数の位 相や絶対値に変化があってはならない.すなわち,

$$\Psi(\boldsymbol{R}^{G} + \boldsymbol{C}_{\boldsymbol{h}}) = \Psi(\boldsymbol{R}^{G}) \tag{2.37}$$

²SWNTの周期境界条件は「原子核の周りを電子が1周したときに波動関数の位相が元に戻らなければならない」という Bohr の量子条件と同じ発想である、と理解すれば分かりやすいかもしれない.

である. Eq. (2.36) と Eq. (2.37) の比較により

$$e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{C_h}} = 1 \tag{2.38}$$

すなわち,

 $\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{C}_{\boldsymbol{h}} = 2\mu\pi$ (µは整数)

(2.39)

を導くことができる. Eq. (2.39) が周期境界条件であり, Eq. (2.32) の第3式と Eq. (2.39) の 対応を考えると, グラフェン逆格子において SWNT 逆格子として許される波数ベクトル k は

$$\boldsymbol{k} = \boldsymbol{\mu}\boldsymbol{K}_1 + \boldsymbol{k}\boldsymbol{K}_2 \tag{2.40}$$

となる.ただし逆格子の周期性から,

$$\mu = 0, 1, \dots N - 1, \quad -\frac{1}{2} \le k \le \frac{1}{2}$$
(2.41)

と限定することができる.Fig. 2.3 にグラフェンの逆格子と (7,0)SWNT での周期境界条件を示す.図に示す通り,円周方向の周期境界条件のために,SWNT が取り得る波数はライン状に制限される.このラインはカッティングラインと呼ばれる.



Fig. 2.3: Reciprocal lattice of graphene and cutting line of (7,0) SWNT.

2.2.5 カイラル対称性とSWNTの2次元結晶格子, 逆格子

zone-folding により,1次元対称性しか持たなかった SWNT 結晶格子に円筒方向の対称性 を持たせることができた.ここでは zone-folding の考えを円筒構造の SWNT に持ち込むこと を考える.

円筒状の SWNT において円筒方向の対称性は回転対称性であり, SWNT 円筒面を回転させ ることで得られる.これをカイラル対称性と呼ぶ.カイラル対称性を考慮することで, SWNT のユニットセルはグラフェンのユニットセルと同様の形となり,ユニットセル内の原子数は グラフェンと同様に2個と,並進対称性のみの場合から大きく減らすことができる.ユニッ トセルの原子数を減らすことは, tight-binding 近似において固有値問題で解くべき行列の数 を大きく減らせることを意味する³.またユニットセルがグラフェンと同じ形状になることは, 過去の zone-folding によるエネルギーバンドの議論,例えば Trigonal warping effect の議論 [9] などをそのまま当てはめることができることを意味する.

カイラル対称性を考慮した場合の SWNT の逆格子もグラフェンと同様である.ただし結晶 格子と同様,逆格子も円筒上で考えなければならない.以下,このことを具体的に説明する.

展開図におけるある原子の位置を \mathbf{R}_0^G , 任意の位置における炭素原子の位置を \mathbf{R}_n^G とする. またそれぞれに対応する円筒面内での位置を \mathbf{R}_0 , \mathbf{R}_n とする.第 2.2.2項で説明した変換を考えると, \mathbf{R}_0 , \mathbf{R}_n の3次元直交座標は

$$\boldsymbol{R}_0 = \left(\frac{d_t}{2}\cos\theta_0, \frac{d_t}{2}\sin\theta_0, t_0\right) \tag{2.42}$$

$$\boldsymbol{R}_{n} = \left(\frac{d_{t}}{2}\cos\theta_{n}, \frac{d_{t}}{2}\sin\theta_{n}, t_{n}\right)$$
(2.43)

と,円筒座標を用いて表すことができる.この場合,2原子間の距離dは3次元位置ベクトル を用いて

$$d = |\mathbf{R}_{n} - \mathbf{R}_{0}|$$

= $\sqrt{\frac{d_{t}^{2}}{4} \{(\cos \theta_{n} - \cos \theta_{0})^{2} + (\sin \theta_{n} - \sin \theta_{0})^{2}\} + t^{2}}$
= $\sqrt{\frac{d_{t}^{2}}{2} \{1 - \cos(\theta_{n} - \theta_{0})\} + t^{2}}$ (2.44)

と計算することができる.しかし 2 次元波数 k が円筒面にかかっているとき,位置 R_0 にある原子から見た位置 R_n の原子の位相 α は,逆格子に対応する 2 次元位置ベクトル R_0^G, R_n^G を用いて

$$\alpha = \boldsymbol{k} \cdot \left(\boldsymbol{R}_n^G - \boldsymbol{R}_0^G \right) \tag{2.45}$$

と計算しなければならない.この違いは,原子距離が直線距離を計算しなければいけないことに対し,波動関数やその位相が格子に沿って,すなわち円筒面に沿って計算しなければいけないことに由来している.

³具体的には1原子あたり4つの軌道を考慮しているので,並進対称性のみを考慮した場合のtight-binding近 (以計算では行列のサイズが大きい場合で10000×10000程度にもなるが,カイラル対称性を取り入れるとグラフェンと同じ8×8行列の固有値問題を解けばよいことになる.

2.3 グラフェンの tight-binding 近似によるエネルギー計算

グラフェンの 2s, 2p 軌道を考慮した tight-binding 近似エネルギー計算について説明する.

2.3.1 tight-binding 近似を用いたグラフェンの波動方程式

グラフェンのユニットセルは電子を6個持つ炭素原子が2個存在するので,ユニットセル あたりの電子の個数は12個である.このうち,炭素原子の1s軌道は2s,2p軌道に比べて原 子核に近いところに局在しているため,結合にはほとんど関与しない.それゆえここでは炭 素原子の2s,2p軌道のみを考慮する.この場合,ユニットセルあたり8個の電子を考慮する こととなり,それゆえユニットセルあたり8個の軌道を考慮することとなる.

グラフェンの波動関数が原子軌道の線形結合であるとおくと,波動関数 $\Psi(r)$ はブロッホ軌道 Φ_i^{α} の線形結合として近似的に以下の通りに表すことができる.

$$\Psi(\boldsymbol{r}) = \sum_{\alpha=A,B} \sum_{j=1}^{4} C_j^{\alpha} \Phi_j^{\alpha}(\boldsymbol{r})$$
(2.46)

ここで $j = 1, \dots, 4$ は,それぞれ炭素原子の $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ 軌道を表し, $\alpha = A, B$ はグラフェンの A 原子か B 原子かを表す. 各ブロッホ軌道 $\Phi_j^{\alpha}(\mathbf{r})$ は

$$\Phi_{j}^{\alpha}(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\boldsymbol{R}_{\alpha}}^{N} e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_{\alpha}} \phi_{j}^{\alpha}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_{\alpha})$$
(2.47)

と表すことができる.ただし R_{α} , すなわちは R_A , R_B はそれぞれグラフェン中の A 原子, B 原子への位置ベクトルである.クーロン積分 $H_{jj'}^{\alpha\beta}$, 重なり積分 $S_{jj'}^{\alpha\beta}$ を

$$H_{jj'}^{\alpha\beta} = \int \Phi_j^{\alpha*} \mathcal{H} \Phi_{j'}^{\beta} d\boldsymbol{r}$$
(2.48)

$$S_{jj'}^{\alpha\beta} = \int \Phi_j^{\alpha*} \Phi_{j'}^{\beta} d\boldsymbol{r}$$
(2.49)

とおき,行列 $H^{\alpha\beta}, S^{\alpha\beta}$ とベクトル C^{α} $(\alpha, \beta = A, B)$ を

$$H^{\alpha\beta} = \begin{bmatrix} H_{11}^{\alpha\beta} & \cdots & H_{14}^{\alpha\beta} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{41}^{\alpha\beta} & \cdots & H_{44}^{\alpha\beta} \end{bmatrix}, \ S^{\alpha\beta} = \begin{bmatrix} S_{11}^{\alpha\beta} & \cdots & S_{14}^{\alpha\beta} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ S_{41}^{\alpha\beta} & \cdots & S_{44}^{\alpha\beta} \end{bmatrix}, \ C^{\alpha} = \begin{bmatrix} C_1^{\alpha} \\ \vdots \\ C_4^{\alpha} \end{bmatrix}$$
(2.50)

と定義する.このとき解くべき波動方程式は

$$\begin{bmatrix} H^{AA} & H^{AB} \\ H^{BA} & H^{BB} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C^A \\ C^B \end{bmatrix} = E \begin{bmatrix} S^{AA} & S^{AB} \\ S^{BA} & S^{BB} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C^A \\ C^B \end{bmatrix}$$
(2.51)

という 8×8 の一般化固有値問題となり, $H_{jj'}^{\alpha\beta}$, $S_{jj'}^{\alpha\beta}$ を計算すれば電子のエネルギー準位を計算できる.

2.3.2 行列要素 $H_{jj'}^{\alpha\beta}, S_{jj'}^{\alpha\beta}$ の導出

次に Eq. (2.51)の各行列要素であるクーロン積分,重なり積分について説明する.まず $H_{jj'}^{AA}$ の値を求める.これは A 原子の軌道同士のクーロン積分である. Eq. (2.48) にブロッホ軌道 Eq. (2.47)を代入すると,

$$H_{jj'}^{AA} = \frac{1}{N} \sum_{\boldsymbol{R}_A}^{N} \sum_{\boldsymbol{R}_A'}^{N} e^{i\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{R}_A' - \boldsymbol{R}_A)} \int \phi_j^*(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_A) \mathcal{H}\phi_{j'}(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_A') d\boldsymbol{r}$$
(2.52)

と計算できる.上式の積分部分は全空間に渡る積分であるため,平行移動に対してその積分 値を変化させない.それゆえ,

$$\int \phi_j^*(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_A) \mathcal{H} \phi_{j'}(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_A') d\boldsymbol{r} = \int \phi_j^*(\boldsymbol{r}) \mathcal{H} \phi_{j'}(\boldsymbol{r} - (\boldsymbol{R}_A' - \boldsymbol{R}_A)) d\boldsymbol{r}$$
(2.53)

これを Eq. (2.52) に代入すると

$$H_{jj'}^{AA} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}_A}^{N} \sum_{\mathbf{R}_A'}^{N} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_A' - \mathbf{R}_A)} \int \phi_j^*(\mathbf{r}) \mathcal{H}\phi_{j'}(\mathbf{r} - (\mathbf{R}_A' - \mathbf{R}_A)) d\mathbf{r}$$
(2.54)

となる.ベクトルの集合 $\{R_A\}$, $\{R'_A\}$ はいずれもグラフェン中の全 A 原子の位置の集合なの で,この集合はブラベー格子を成している.ブラベー格子は「どんな点から配列を眺めても, その配置と配向がまったく同一である離散点の集合」であるので,任意の位置 R_A にある A 原子に対して他の A 原子との相対位置の集合 $\{R'_A - R_A\}$ は R_A の位置によらず等しく,そ れはグラフェンの格子ベクトルの集合である. $R_{AA} = R'_A - R_A$ とおくと上式は

$$H_{jj'}^{AA} = \frac{1}{N} \times N \sum_{\mathbf{R}_{A}}^{N} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_{A}'-\mathbf{R}_{A})} \int \phi_{j}^{*}(\mathbf{r})\mathcal{H}\phi_{j'}(\mathbf{r}-(\mathbf{R}_{A}'-\mathbf{R}_{A}))d\mathbf{r}$$
$$= \sum_{\mathbf{R}_{AA}}^{N} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_{AA}} \int \phi_{j}^{*}(\mathbf{r})\mathcal{H}\phi_{j'}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_{AA})d\mathbf{r}$$
(2.55)

と書き換えることが出来る.簡単のために原子軌道同士のクーロン積分 h_{jj}(R)を

$$h_{jj'}(\boldsymbol{R}) = \int \phi_j^*(\boldsymbol{r}) \mathcal{H} \phi_{j'}(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}) d\boldsymbol{r}$$
(2.56)

とおくと $H_{jj'}^{AA}$ は以下の通りに書き換えられる.

$$H_{jj'}^{AA} = \sum_{\mathbf{R}_{AA}}^{N} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_{AA}} \times h_{jj'}(\mathbf{R}_{AA})$$
(2.57)

以上より各原子軌道のクーロン積分 $h_{jj'}(\mathbf{R}_{AA})$ を全ての \mathbf{R}_{AA} について求めることができれば、ブロッホ軌道のクーロン積分 $H_{jj'}^{AA}$ を求めることができる.なお \mathbf{R}_{AA} は前述の通りグラフェンの格子ベクトルなので、基本並進ベクトル a_1, a_2 を用いて

$$\boldsymbol{R}_{AA} = n_1 \boldsymbol{a}_1 + n_2 \boldsymbol{a}_2 \quad (n_1, n_2 \mathbf{L} \boldsymbol{z} \boldsymbol{z})$$

$$(2.58)$$

と表すことができるので, R_{AA} についての和を取ることは, 全ての整数 n_1, n_2 についての和 を取ることに等しい.

次に $H_{jj'}^{AB}$ の値を求める.これは A 原子の各軌道と B 原子の各軌道のクーロン積分に相当 する. $H_{jj'}^{AA}$ と同様に計算をすると,

$$H_{jj'}^{AB} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}_{A}}^{N} \sum_{\mathbf{R}_{B}}^{N} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_{B}-\mathbf{R}_{A})} \int \phi_{j}^{*}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_{A})\mathcal{H}\phi_{j'}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_{B})d\mathbf{r}$$

$$= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}_{A}}^{N} \sum_{\mathbf{R}_{B}}^{N} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_{B}-\mathbf{R}_{A})} \int \phi_{j}^{*}(\mathbf{r})\mathcal{H}\phi_{j'}(\mathbf{r}-(\mathbf{R}_{B}-\mathbf{R}_{A}))d\mathbf{r}$$

$$= \frac{1}{N} \times N \sum_{\mathbf{R}_{B}}^{N} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_{B}-\mathbf{R}_{A})} \times h_{jj'}(\mathbf{R}_{B}-\mathbf{R}_{A})$$

$$= \sum_{\mathbf{R}_{AB}}^{N} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_{AB}} \times h_{jj'}(\mathbf{R}_{AB}) \qquad (2.59)$$

と計算できる.式中の $R_{AB} = R_B - R_A$ はA原子からB原子への位置ベクトルであり,

$$\boldsymbol{R}_{AB} = n_1 \boldsymbol{a}_1 + n_2 \boldsymbol{a}_2 + \boldsymbol{a}_B \quad (n_1, n_2 \boldsymbol{\natural} \boldsymbol{\Xi} \boldsymbol{\Xi} \boldsymbol{\Xi})$$

$$(2.60)$$

と表すことができる.

 $H_{jj'}^{BB}$, $H_{jj'}^{BA}$ はそれぞれ $H_{jj'}^{AA}$, $H_{jj'}^{AB}$ を使って計算することができる. B 原子から B 原子 への位置ベクトル R_{BB} は R_{AA} と同じくグラフェンの格子ベクトルを表すことを用いると,

$$H_{jj'}^{BB} = \sum_{\mathbf{R}_{BB}}^{N} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_{BB}} \times h_{jj'}(\mathbf{R}_{BB}) = \sum_{\mathbf{R}_{AA}}^{N} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_{AA}} \times h_{jj'}(\mathbf{R}_{AA}) = H_{jj'}^{AA}$$
(2.61)

が成り立つ.また, B 原子から A 原子への位置ベクトル R_{BA} は $R_{BA} = -R_{AB}$ となる R_{AB} が存在し, それゆえに,

$$h_{jj'}(\mathbf{R}_{BA}) = \int \phi_j^*(\mathbf{r}) \mathcal{H} \phi_{j'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{BA}) d\mathbf{r}$$

$$= \int \phi_j^*(\mathbf{r}) \mathcal{H} \phi_{j'}(\mathbf{r} - (-\mathbf{R}_{AB})) d\mathbf{r}$$

$$= \int \phi_j^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{AB}) \mathcal{H} \phi_{j'}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = h_{j'j}^*(\mathbf{R}_{AB})$$
(2.62)

が成り立つので,

$$H_{jj'}^{BA} = \sum_{\mathbf{R}_{BA}}^{N} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_{BA}} \times h_{jj'}(\mathbf{R}_{BA})$$

$$= \sum_{\mathbf{R}_{AB}}^{N} e^{i\mathbf{k}\cdot(-\mathbf{R}_{AB})} \times h_{j'j}^{*}(\mathbf{R}_{AB})$$

$$= \sum_{\mathbf{R}_{AB}}^{N} \left(e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_{AB}}\right)^{*} \times h_{j'j}^{*}(\mathbf{R}_{AB}) = \left(H_{j'j}^{AB}\right)^{*}$$
(2.63)

と求めることができる. $H_{jj'}^{BA}$ と $H_{j'j}^{AB}$ とはハミルトニアン行列で対称な成分なので,この式はハミルトニアン行列のエルミート性を表している.

重なり積分 $S_{jj'}^{\alpha\beta}$ はクーロン積分と同様に求められる.クーロン積分と同様,原子軌道同士の重なり積分を $s_{ij'}(\mathbf{R})$ とおくと

$$s_{jj'}(\boldsymbol{R}) = \int \phi_j^*(\boldsymbol{r}) \phi_{j'}(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}) d\boldsymbol{r}$$
(2.64)

であり,これを用いて

$$S_{jj'}^{AA} = \sum_{\mathbf{R}_{AA}}^{N} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_{AA}} \times s_{jj'}(\mathbf{R}_{AA})$$
(2.65)

$$S_{jj'}^{AB} = \sum_{\mathbf{R}_{AB}}^{N} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_{AB}} \times s_{jj'}(\mathbf{R}_{AB})$$
(2.66)

$$S_{jj'}^{BA} = \left(S_{j'j}^{AB}\right)^* \tag{2.67}$$

$$S_{jj'}^{BB} = S_{jj'}^{AA}$$
(2.68)

と求められる.

以上より,ブロッホ軌道のクーロン積分 $H_{jj'}^{\alpha\beta}$ と重なり積分 $S_{jj'}^{\alpha\beta}$ は原子軌道同士の積分,す なわち Eq. (2.56) のクーロン積分 $h_{jj'}(\mathbf{R})$ と Eq. (2.64) の重なり積分 $s_{jj'}(\mathbf{R})$ を計算すること により求められる.

2.3.3 原子軌道同士の積分 h_{jj}(**R**), s_{jj}(**R**)の導出

 $h_{jj'}(\mathbf{R}), s_{jj'}(\mathbf{R})$ はある位置にある原子軌道とそこから \mathbf{R} の位置にある原子軌道のクーロン積分,重なり積分である.いま原子軌道としては $j, j' = 1, \cdots, 4$ に対応する $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ 軌道の4種類を考慮していた.クーロン積分 $h_{jj'}(\mathbf{R})$ は $4 \times 4 = 16$ 個の成分があるが,ここではそれを距離 rの関数として,2s軌道同士の積分 $h^{ss}(r)$,2s軌道と2p軌道の σ 結合の積分 $h^{sp}(r)$,2p軌道同士の σ 結合の積分 $h^{\sigma}(r)$, π 結合の積分 $h^{\pi}(r)$ の4種類で表すことを考える(これらの積分関数をポテンシャル関数を呼ぶ).重なり積分も同様である.

Fig. 2.4 に各ポテンシャル関数における原子軌道の配置を示す.図で灰色に塗りつぶされた 部分は波動関数の符号が + の部分で,白い部分は符号が - の部分である.Fig. 2.4(a), (d) は 同符号の部分が重なっているため,重なり積分の符号は $s^{ss}(r) > 0, s^{\pi}(r) > 0$ となる.一方 Fig. 2.4(b), (c) はい符号の部分が重なっているため,重なり積分の符号は $s^{sp}(r) < 0, s^{\sigma}(r) < 0$ である.クーロン積分は電子のポテンシャルエネルギーが負であるため,重なり積分とは逆の符号を取りる.すなわち, $h^{ss}(r) < 0, h^{sp}(r) > 0, h^{\sigma}(r) > 0, h^{\pi} < 0$ となる.



Fig. 2.4: 各ポテンシャル関数における原子軌道の配置

a) 同じ原子の軌道同士の積分

同じ原子の軌道同士の積分は特別な値を持つ.まず同じ原子の同じ軌道同士の重なり積分 は常に1を取る.すなわち,

$$s_{jj}(\mathbf{0}) = \int \phi_j^*(\mathbf{r})\phi_j(\mathbf{r})d\mathbf{r} = 1 \quad (i = 1, \cdots, 4)$$
(2.69)

である.この積分は波動関数の規格化条件に対応している.また,同じ原子の同じ軌道同士の重なり積分はその軌道のエネルギー準位を表す.すなわち,

$$h_{jj}(\mathbf{0}) = \int \phi_j^*(\mathbf{r}) \mathcal{H} \phi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \begin{cases} \epsilon_{2s} & (i=1) \\ \epsilon_{2p} & (i=2,3,4) \end{cases}$$
(2.70)

である.この積分は各軌道の物理量 *H* に対応する期待値であり,それゆえ各軌道の電子の準位を求めることに対応する.

同じ原子の異なる軌道の積分は常に0になる.すなわち,

$$s_{jj'}(\mathbf{0}) = 0, \quad h_{jj'}(\mathbf{0}) = 0 \quad (j \neq j')$$
(2.71)

である.これは4つの軌道すべてが直交していることを意味する.

以下では異なる原子の軌道同士の積分を計算する.すなわち位置ベクトル $R \neq 0$ であるとする.

b) 2*s* 軌道同士の積分

2s軌道同士の積分 $h_{11}(\mathbf{R}), s_{11}(\mathbf{R})$ を求める.2s軌道は方向性を持たない球形の軌道なので,その積分には2つの2s軌道間の距離だけが関係する.それゆえ $|\mathbf{R}| = R$ とおくと,ポテンシャル関数 $h^{ss}(r), s^{ss}(r)$ を用いて

$$h_{11}(\mathbf{R}) = h^{ss}(\mathbf{R})$$
 (2.72)

$$s_{11}(\mathbf{R}) = s^{ss}(\mathbf{R})$$
 (2.73)

と表すことができる.

c) 2s 軌道と 2p 軌道の積分

2s軌道と2p軌道の積分である $h_{1j}(\mathbf{R}), h_{j1}(\mathbf{R}), s_{1j}(\mathbf{R}), s_{j1}(\mathbf{R}) (j = 2, 3, 4)$ を求める.2p軌 道は方向性を持つ軌道であり,その積分には2つの軌道間の距離rの他に2p軌道の方向も関 係する.任意の方向rを向いた2p軌道は, \mathbf{R} に平行である σ 結合成分と \mathbf{R} に垂直である π 結合成分に分解することができる.しかし, π 結合成分は2s軌道と2p軌道の重なりが同符 号の部分と異符号の部分が同じだけあるためクーロン積分,重なり積分ともに0となる.ゆ えに, σ 結合成分のみを考慮すればよい.

ここで計算のため, *R* と同じ方向の単位ベクトルを e_R とする.また, Fig. 2.5(a) に示す通 り, j = 2, 3, 4 に対応する各 2p 軌道の方向を単位ベクトル e_j と表す.ただし,ベクトルの向 きを 2p 軌道の+の部分と同じ方向を向くように取る.

 $h_{1j}(\mathbf{R}), s_{1j}(\mathbf{R})$ は Fig. 2.5(a) に示す通り,ある位置に 2s 軌道があり,そこから R だけ進んだ位置に 2p 軌道があるとしたときのクーロン積分,重なり積分である. 2p 軌道の σ 結合成分の割合をベクトルの内積 $e_j \cdot e_R$ で求めた場合, Fig. 2.5(b) に示す通り 2p 軌道の+の部分が R と同じ方向を向くので, Fig. 2.4(b) と同様に – の部分を 2s 軌道の方に向けることになる. ゆえに,

$$h_{1j}(\mathbf{R}) = (\mathbf{e}_j \cdot \mathbf{e}_R) h^{sp}(R) \tag{2.74}$$

$$s_{1j}(\boldsymbol{R}) = (\boldsymbol{e}_j \cdot \boldsymbol{e}_R) s^{sp}(\boldsymbol{R})$$
(2.75)

と求められる.

また, $h_{j1}(\mathbf{R}), s_{j1}(\mathbf{R})$ はFig. 2.5(c) に示す通り,ある位置に 2p 軌道があり,そこから \mathbf{R} だけ進んだ位置に 2s 軌道があるとしたときのクーロン積分,重なり積分であり,Fig. 2.5(a)の $h_{1j}(\mathbf{R}), s_{1j}(\mathbf{R})$ とは逆の配置である.Fig. 2.4(b)において 2s 軌道と 2p 軌道を入れ替えると,Fig. 2.5(d)に示す通り 2 つの軌道は+の部分同士が重なることになる.すなわち $h_{j1}(\mathbf{R}), s_{j1}(\mathbf{R})$ は $h_{1j}(\mathbf{R}), s_{1j}(\mathbf{R})$ と逆の符号を持ち,

$$h_{j1}(\mathbf{R}) = -(\mathbf{e}_j \cdot \mathbf{e}_R)h^{sp}(R)$$

$$(2.76)$$

$$(2.76)$$

$$s_{j1}(\boldsymbol{R}) = -(\boldsymbol{e}_j \cdot \boldsymbol{e}_R) s^{sp}(\boldsymbol{R})$$
(2.77)

と求められる.



Fig. 2.5: 2s 軌道と 2p 軌道の積分

d) 2p 軌道同士の積分

2p 軌道同士の積分 $h_{jj'}(\mathbf{R}), s_{jj'}(\mathbf{R})(j, j' = 2, 3, 4)$ を求める.Fig. 2.6 に 2 つの 2p 軌道の 配置と各種ベクトルを示す.2p 軌道同士の積分はどちらも \mathbf{R} 方向を向いた σ 結合の積分値 $h^{\sigma}(r), s^{\sigma}(r)$ と,どちらも \mathbf{R} に垂直な方向 (ただし,同じ方向を向いているとする)を向いた π 結合の積分値 $h^{\pi}(r), s^{\pi}(r)$ のみが値を持ち,その他の組み合わせは 2s 軌道と 2p 軌道の π 結 合と同じ理由により積分値が 0 になる. \mathbf{R} 方向の単位ベクトル $e_{\mathbf{R}}, e_{\mathbf{R}}''$ 方向余弦の積がそれぞれ

$$c_{jj'} = (\boldsymbol{e}_j \cdot \boldsymbol{e}_R)(\boldsymbol{e}_{j'} \cdot \boldsymbol{e}_R)$$
(2.78)

$$c'_{jj'} = (e_j \cdot e'_R)(e_{j'} \cdot e'_R)$$
(2.79)
$$c''_{ll} = (e_j - e''_R)(e_{j'} - e''_R)$$
(2.80)

$$c_{jj'}' = (\boldsymbol{e}_j \cdot \boldsymbol{e}_R'')(\boldsymbol{e}_{j'} \cdot \boldsymbol{e}_R'')$$
(2.80)

と表せるので, $h_{jj'}(\mathbf{R}), s_{jj'}(\mathbf{R})$ は

$$h_{jj'}(\mathbf{R}) = c_{jj'}h^{\sigma}(R) + (c'_{jj'} + c''_{jj'})h^{\pi}(R)$$
(2.81)

$$s_{jj'}(\mathbf{R}) = c_{jj'}s^{\sigma}(R) + (c'_{jj'} + c''_{jj'})s^{\pi}(R)$$
(2.82)

と求めることができる.



Fig. 2.6: 2p 軌道同士の積分

以上より,ポテンシャル関数を用いれば $h_{jj'}(\mathbf{R}), s_{jj'}(\mathbf{R})$ の全ての要素の計算ができることが示された.ポテンシャル関数については第A章を参照.
2.3.4 $h_{jj'}(\mathbf{R}), s_{jj'}(\mathbf{R})$ の具体的な積分式

前項の方法によって, $h_{jj'}(\mathbf{R}), s_{jj'}(\mathbf{R})$ を計算することができるが,ここでは付録として各成分の具体的な計算式を示しておく.

ある原子と,そこからの位置ベクトルが $\mathbf{R} = (x, y, z)$ である原子の各軌道のクーロン積分 を求める.原子間距離は $R = |\mathbf{R}|$ とする.前項までと同じく,積分 $h_{jj'}(\mathbf{R}), s_{jj'}(\mathbf{R})$ の添え 字 j, j'は1から順に $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ 軌道を指すとおき,j = 2, 3, 4に対応する 2p軌道の単 位方向ベクトル e_j は

$$e_2 = (1, 0, 0), \quad e_3 = (0, 1, 0), \quad e_4 = (0, 0, 1)$$
(2.83)

と表すとする.また Rと同じ方向の単位ベクトル e_R の成分を (x_e, y_e, z_e) と定義すると,

$$\boldsymbol{e}_{R} = (x_{e}, y_{e}, z_{e}) = \left(\frac{x}{R}, \frac{y}{R}, \frac{z}{R}\right)$$
(2.84)

である.

以下にクーロン積分 $h_{jj'}(\mathbf{R})$ のみを示す.重なり積分 $s_{jj'}(\mathbf{R})$ はクーロン積分のポテンシャル関数を重なり積分のポテンシャル関数に置換するだけで得られる.

a) 2s 軌道同士の積分

Eq. (2.72) をそのまま用いればよい. すなわち,

$$h_{11}(\mathbf{R}) = h^{ss}(\mathbf{R})$$
 (2.85)

である.

b) 2s 軌道と 2p 軌道の積分

 $h_{12}(\mathbf{R}), h_{21}(\mathbf{R})$ はそれぞれ Eq. (2.74), Eq. (2.76) より,

$$h_{12}(\mathbf{R}) = (\mathbf{e}_2 \cdot \mathbf{e}_R)h^{sp}(R) = x_e h^{sp}(R)$$
(2.86)

$$h_{21}(\mathbf{R}) = -(\mathbf{e}_2 \cdot \mathbf{e}_R)h^{sp}(R) = -x_e h^{sp}(R)$$
(2.87)

同様にして $h_{13}(\mathbf{R}), h_{14}(\mathbf{R}), h_{31}(\mathbf{R}), h_{41}(\mathbf{R})$ は,

$$h_{13}(\mathbf{R}) = y_e h^{sp}(R) \tag{2.88}$$

$$h_{14}(\mathbf{R}) = y_e h^{sp}(R) \tag{2.89}$$

$$h_{31}(\mathbf{R}) = -z_e h^{sp}(R) \tag{2.90}$$

$$h_{41}(\mathbf{R}) = -z_e h^{sp}(R) \tag{2.91}$$

と求められる.

c) 同種の 2p 軌道同士の積分

 $h_{22}(\mathbf{R})$ は Eq. (2.81) にて求められる . $e_{\!_R}$ に垂直な 2 つのベクトル $e'_{\!_R}$, $e''_{\!_R}$ は以下の通りに 取ることができる⁴ .

$$e'_{R} = \left(0, -\frac{z_{e}}{\sqrt{y_{e}^{2} + z_{e}^{2}}}, \frac{y_{e}}{\sqrt{y_{e}^{2} + z_{e}^{2}}} \right) = \left(0, -\frac{z_{e}}{\sqrt{1 - x_{e}^{2}}}, \frac{y_{e}}{\sqrt{1 - x_{e}^{2}}} \right)
 (2.92)
 e''_{R} = e_{R} \times e'_{R}$$

$$= \left(\frac{y_e^2 + z_e^2}{\sqrt{1 - x_e^2}}, -\frac{x_e y_e}{\sqrt{1 - x_e^2}}, -\frac{x_e z_e}{\sqrt{1 - x_e^2}}\right)$$
$$= \left(\sqrt{1 - x_e^2}, -\frac{x_e y_e}{\sqrt{1 - x_e^2}}, -\frac{x_e z_e}{\sqrt{1 - x_e^2}}\right)$$
(2.93)

ただし , ここで $x_e^2+y_e^2+z_e^2=1$, すなわち $y_e^2+z_e^2=1-x_e^2$ を用いた . このとき ,

$$(\boldsymbol{e}_2 \cdot \boldsymbol{e}_R)(\boldsymbol{e}_2 \cdot \boldsymbol{e}_R) = x_e^2 \tag{2.94}$$

$$(\boldsymbol{e}_2 \cdot \boldsymbol{e}_R')(\boldsymbol{e}_2 \cdot \boldsymbol{e}_R') = 0 \tag{2.95}$$

$$(\boldsymbol{e}_{2} \cdot \boldsymbol{e}_{R}'')(\boldsymbol{e}_{2} \cdot \boldsymbol{e}_{R}'') = 1 - x_{e}^{2}$$
(2.96)

と求められるので, Eq. (2.81) から,

$$h_{22}(\mathbf{R}) = x_e^2 h^{\sigma}(R) + (1 - x_e^2) h^{\pi}(R)$$
(2.97)

と $h_{22}(\mathbf{R})$ を求めることができる.同様にして $h_{33}(\mathbf{R}), h_{44}(\mathbf{R})$ も

$$h_{33}(\mathbf{R}) = y_e^2 h^{\sigma}(R) + (1 - y_e^2) h^{\pi}(R)$$
(2.98)

$$h_{44}(\mathbf{R}) = z_e^2 h^{\sigma}(R) + (1 - z_e^2) h^{\pi}(R)$$
(2.99)

と計算できる.

⁴方向ベクトル $e_{R} = (x_{e}, y_{e}, z_{e}) = (1, 0, 0)$ のときは $\sqrt{1 - x_{e}^{2}} = 0$ なので, Eq. (2.92) や Eq. (2.93) ではベクトルは定義できない.この場合は, $e_{R}' = (0, 1, 0), e_{R}'' = (0, 0, 1)$ と取れば,積分値の計算結果はすべて同じとなる.

d) 異種の 2p 軌道同士の積分

 $h_{34}({m R})$ も Eq. (2.81) にて求められる . 前項で定義した ${m e}_{\!_R}',\,{m e}_{\!_R}''$ を用いると ,

$$h_{34}(\mathbf{R}) = y_e z_e h^{\sigma}(R) + \left(-\frac{y_e z_e}{1 - x_e^2} + \frac{x_e^2 y_e z_e}{1 - x_e^2} \right) h^{\pi}(R)$$

$$= y_e z_e h^{\sigma}(R) - y_e z_e \left\{ \frac{1}{1 - x_e^2} - \frac{x_e^2}{1 - x_e^2} \right\} h^{\pi}(R)$$

$$= y_e z_e \{ h^{\sigma}(R) - h^{\pi}(R) \}$$
(2.100)

と計算できる.同様にして各成分は以下の通りに計算することができる.

$$h_{23}(\mathbf{R}) = x_e y_e \{ h^{\sigma}(R) - h^{\pi}(R) \}$$
(2.101)

$$h_{24}(\mathbf{R}) = x_e z_e \{ h^{\sigma}(R) - h^{\pi}(R) \}$$
(2.102)

$$h_{24}(\mathbf{R}) = x_e z_e \{h^{\sigma}(R) - h^{\pi}(R)\}$$

$$h_{32}(\mathbf{R}) = y_e x_e \{h^{\sigma}(R) - h^{\pi}(R)\}$$
(2.102)
(2.103)

$$h_{42}(\mathbf{R}) = z_e x_e \{ h^{\sigma}(R) - h^{\pi}(R) \}$$
(2.104)

$$h_{43}(\mathbf{R}) = z_e y_e \{ h^{\sigma}(R) - h^{\pi}(R) \}$$
(2.105)

2.4 SWNTのtight-binding 近似によるエネルギー計算

カイラル対称性を取り入れた SWNT 結晶格子において tight-binding 近似エネルギー計算 を適用する方法を説明する.

2.4.1 tight-binding 近似を用いた SWNT の波動方程式

ユニットセルがグラフェンと同じ構造のため,SWNTの波動方程式もグラフェンのものと同じ形になる.SWNTの波動関数 $\Psi(r)$ はグラフェンと同じくブロッホ軌道 $\Phi_j^{\alpha}(r)$ の線形結合として以下の通りに表すことができる.

$$\Psi(\boldsymbol{r}) = \sum_{\alpha=A,B} \sum_{j=1}^{4} C_{j}^{\alpha} \Phi_{j}^{\alpha}(\boldsymbol{r})$$
(2.106)

ただし, グラフェンでは平面状の格子であったが, SWNT は円筒状の格子であるため, 2p軌 道の方向は r, θ, z 方向を取ることになる.各ブロッホ軌道 $\Phi_i^{\alpha}(\mathbf{r})$ は

$$\Phi_j^{\alpha}(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\boldsymbol{R}_{\alpha}}^{N} e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_{\alpha}^G} \phi_j^{\alpha}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_{\alpha})$$
(2.107)

となる.ここで指数部分の位置ベクトルに,展開図での2次元位置ベクトル R^G_{α} を用いている.波数ベクトル k は第2.2.4節で述べた通り展開図上での2次元ベクトルであり,円周方向の周期境界条件 Eq. (2.39) によって

$$\begin{aligned} \mathbf{k} &= k\mathbf{K}_2 + \mu\mathbf{K}_1 \quad (\mu = 0, 1, \cdots, N, -\frac{1}{2} < k < \frac{1}{2}) \\ & \mathbf{k}_1 \quad = \quad \frac{(2n+m)\mathbf{b}_1 + (n+2m)\mathbf{b}_2}{Nd_R} \\ & \mathbf{K}_2 \quad = \quad \frac{m\mathbf{b}_1 - n\mathbf{b}_2}{N} \end{aligned}$$

と制限されているのであった.

解くべき波動方程式はグラフェンと同様

$$\begin{bmatrix} H^{AA} & H^{AB} \\ H^{BA} & H^{BB} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_1^A \\ \vdots \\ C_4^B \end{bmatrix} = E \begin{bmatrix} S^{AA} & S^{AB} \\ S^{BA} & S^{BB} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_1^A \\ \vdots \\ C_4^B \end{bmatrix}$$
(2.108)

という 8×8 の一般化固有値問題となり, $H_{jj'}^{\alpha\beta}$, $S_{jj'}^{\alpha\beta}$ を計算すれば電子のエネルギー準位を計算できる.

2.4.2 行列要素 $H_{ij'}^{\alpha\beta}, S_{jj'}^{\alpha\beta}$ の導出

行列要素 $H_{jj'}^{lphaeta}, S_{jj'}^{lphaeta}$ もグラフェンと同様の計算により求められる. すなわちクーロン積分は,

$$H_{jj'}^{AA} = \sum_{\boldsymbol{R}_{AA}}^{N} e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_{AA}^{G}} \times h_{jj'}(\boldsymbol{R}_{AA})$$
(2.109)

$$H_{jj'}^{AB} = \sum_{\boldsymbol{R}_{AB}}^{N} e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_{AB}^{G}} \times h_{jj'}(\boldsymbol{R}_{AB})$$
(2.110)

$$H_{jj'}^{BA} = \left(H_{j'j}^{AB}\right)^* \tag{2.111}$$

$$H_{jj'}^{BB} = H_{jj'}^{AA}$$
 (2.112)

となる.原子軌道同士のクーロン積分 $h_{jj'}(\mathbf{r})$ を位相因子とともに和を取ればよい.ここで波数と内積を取る格子ベクトルは \mathbf{R}_{AA}^{G} と,仮想的な2次元平面での位置ベクトルであるので, グラフェンと同じく,整数 n_1, n_2 に対し,

$$\mathbf{R}_{AA}^{G} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 \tag{2.113}$$

$$\boldsymbol{R}_{AB}^{G} = n_1 \boldsymbol{a}_1 + n_2 \boldsymbol{a}_2 + \boldsymbol{a}_B \tag{2.114}$$

と計算できるベクトルの集合について和を取ればよい.ただし,同じ原子との積分を重複して足し合わせないよう, \mathbf{R}^{G} に対応する3次元円筒座標 (r, θ, z) について, $-\pi \leq \theta < \pi$ の範囲にある原子のみを考慮する.

重なり積分も同様なので省略する.

2.4.3 原子軌道同士の積分 h_{ij}(R), s_{ij}(R)の導出

 $h_{jj'}(\mathbf{R}), s_{jj'}(\mathbf{R})$ の計算も基本的にグラフェンと同様であるが,グラフェンでは 2p 軌道の方向が直交座標系での x, y, z方向であったのに対し,SWNT は円筒座標系での r, θ, t 方向であるため,2p 軌道の+成分の方向ベクトル r_j がグラフェンの場合と異なるものを用いることとなる.

また,ポテンシャル関数を計算する場合の原子間の距離は,仮想的な2次元平面での位置 ベクトル R^G ではなく実際の3次元位置ベクトル R について,その絶対値 |R| を用いなけれ ばならない.その他はグラフェンの場合と同様に計算をすればよい. 2.4.4 $h_{jj'}(\mathbf{R}), s_{jj'}(\mathbf{R})$ の具体的な積分式

以下に $h_{jj'}(\mathbf{R}), s_{jj'}(\mathbf{R})$ の全成分を具体的に導出しておく. 展開図における原点 $\mathbf{R}_0^G = (0,0)$ ある A 原子と, \mathbf{R}_j^G にある原子の間の積分を求める. それぞれの原子の 3 次元直交座標での位置は

$$\mathbf{R}_0 = (\frac{d_t}{2}, 0, 0), \quad \mathbf{R}_j = (\frac{d_t}{2}\cos\theta, \frac{d_t}{2}\sin\theta, t)$$

と表せるので, R_0 から R_j 方向への位置ベクトル R と 2 原子間の距離 R は,

$$\boldsymbol{R} = \boldsymbol{R}_j - \boldsymbol{R}_0 = \left(\frac{d_t}{2}(\cos\theta - 1), \frac{d_t}{2}\sin\theta, t\right) \equiv (x, y, z)$$
(2.115)

$$R = |\mathbf{R}| = \sqrt{d_t^2 (1 - \cos \theta) + t^2}$$
(2.116)

と求められる. $m{R}$ 方向の単位ベクトル $m{e}_{\!\scriptscriptstyle R}$ の成分を (x_e,y_e,z_e) とすると,

$$e_{R} = (x_{e}, y_{e}, z_{e}) = (\frac{x}{R}, \frac{y}{R}, \frac{z}{R})$$
(2.117)

である.また,位置 R_j における各2p軌道の方向を3次元直交座標で表現すると,

$$r$$
方向 : $e_2 = (\cos\theta, \sin\theta, 0)$ (2.118)

$$\theta$$
方向 : $\boldsymbol{e}_3 = (-\sin\theta, \cos\theta, 0)$ (2.119)

$$t$$
方向 : $e_4 = (0, 0, 1)$ (2.120)

で, R_0 での各2p軌道の方向は

r 方向 :
$$e'_2 = (1,0,0)$$
 (2.121)

 θ 方向 : $e'_3 = (0, 1, 0)$ (2.122)

$$t \, \mathbf{\hat{fo}} : \mathbf{e}_4' = (0, 0, 1)$$
 (2.123)

となる.

a) 2s 軌道同士の積分

Eq.(2.72) より,

$$h_{11}(\mathbf{R}) = h^{ss}(R) \tag{2.124}$$

と求められる.

b) 2s 軌道と 2p 軌道の積分

Eq. (2.74), Eq. (2.76) より ,

$$h_{12}(\mathbf{R}) = (\mathbf{e}_2 \cdot \mathbf{e}_R) h^{sp}(R) = (x_e \cos \theta + y_e \sin \theta) h^{sp}(R)$$
(2.125)

$$h_{13}(\mathbf{R}) = (\mathbf{e}_3 \cdot \mathbf{e}_R)h^{sp}(R) = (-x_e \sin\theta + y_e \cos\theta)h^{sp}(R)$$
(2.126)
$$(2.126)$$

 $h_{14}(\mathbf{R}) = (\mathbf{e}_4 \cdot \mathbf{e}_R) h^{sp}(R) = z_e h^{sp}(R)$ (2.127)

$$h_{21}(\mathbf{R}) = -(\mathbf{e}_2' \cdot \mathbf{e}_R)h^{sp}(R) = -x_e h^{sp}(R)$$
(2.128)

$$h_{31}(\mathbf{R}) = -(\mathbf{e}'_3 \cdot \mathbf{e}_R)h^{sp}(R) = -y_e h^{sp}(R)$$
(2.129)

$$h_{41}(\mathbf{R}) = -(\mathbf{e}'_4 \cdot \mathbf{e}_R)h^{sp}(R) = -z_e h^{sp}(R)$$
(2.130)

と求められる.

c) 2p 軌道同士の積分

 $e_{\!_R}$ に垂直な 2 つのベクトル $e'_{\!_R}, e''_{\!_R}$ はグラフェンの計算と同様に Eq. (2.92) や Eq. (2.93) で 与えることができる . $h_{jj'}(R)~(j,j'=2,3,4)$ は , 各軌道の方向ベクトル $e_j, e'_{j'}$ と $e_{\!_R}, e'_{\!_R}, e''_{\!_R}$ を用いて , Eq. (2.81) にて求められる . ただし , 具体的な表式は複雑になるため省略する .

第3章 SWNT電子状態を用いた様々な計算

前章では tight-binding 近似を用いてグラフェンや SWNT の電子状態を計算する方法を説明した.本章では電子状態を用いて計算を行う構造最適化計算と,次章以降での解析で用いる SWNT の分子軌道法について説明する.なお,電子状態から Kataura plot を求める方法 については文献 [20] と同様なので省略する.

3.1 構造最適化

分子や固体における幾何学構造は,その全エネルギーが最小になるところで安定になる¹. このような最安定構造を計算によって求めることを構造最適化と呼ぶ.

3.1.1 系の全エネルギー計算

一般に1原子あたりの全エネルギー E_{tot} は、1原子あたりの原子核の反発エネルギー E_{rep} と定常状態における1原子あたりのエネルギー準位の値 E_{bs} を用いて、以下の形で与えられる.

$$E_{\rm tot} = E_{\rm rep} + E_{\rm bs} \tag{3.1}$$

定常状態における全電子エネルギー準位の1原子あたりの平均値 *E*_{bs} は,以下の式で計算できる.

$$E_{\rm bs} = \frac{1}{N_{\rm atom} N_{\boldsymbol{k}}} \sum_{\boldsymbol{k},j}^{\rm occ} E_j(\boldsymbol{k})$$
(3.2)

ここで $E_j(k)$ は波数ベクトル k における,エネルギーの低い方から j 番目のエネルギー準位 であり, occ とは全ての価電子帯のエネルギー準位を計算することを表し, N_{atom} は全原子 数, N_k は和を取った波数ベクトル k の数である.

カイラル対称性を考慮した SWNT では 1 つのユニットセルあたりに 2 個の原子があり, 2s, 2p 電子が 8 つあるため,エネルギー準位も 1 つの波数あたり 8 個計算できる.すなわち波 数ベクトル k に対応したエネルギー準位 $E_j(k)$ において $j = 1, 2, \dots, 8$ である.パウリの排 他律により,1 つのエネルギー準位にはスピンの異なる原子が 2 つまで入ることができるの

¹全エネルギーはポテンシャルエネルギーの総和を指すため,全エネルギー最小となる構造で安定となるのは 温度が 0[K] の場合のみである.分子や固体が温度を持った場合は,それに各原子の振動による運動エネルギーが 加わる.原子のポテンシャルは調和振動子のような対称な形でないため,原子間の平均距離も運動エネルギーの ため温度 0[K] の場合より少しだけ長くなる.

で,基底状態では準位の低い方から4つの軌道が電子で満たされる.すなわちSWNTの場合は Eq. (3.2)を

$$E_{\rm bs} = \frac{1}{2} \times \frac{1}{N} \sum_{\mu=0}^{N-1} \int_{-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} \left(\sum_{j=1}^{4} E_j(\mu \mathbf{K}_1 + k\mathbf{K}_2) \right) dk$$
(3.3)

と書き換えることができる².ここで,係数の 1/2 はユニットセル中の 2 個の原子の平均であること,1/Nは Brillouin 領域にある N本のカッティングラインの平均値であることを表す. なお,SWNTの波数が Eq. (2.40), すなわち $\mathbf{k} = \mu \mathbf{K}_1 + k \mathbf{K}_2$ と表されることを用いている.

数値計算のため, Eq. (3.3) 積分記号を離散化する必要がある. K₂ を n 等分することを考え,近似

$$\int_{a}^{b} E_{j}(\mu \mathbf{K}_{1} + k\mathbf{K}_{2})dk \sim (b-a) \times E_{j}\left(\mu \mathbf{K}_{1} + \frac{a+b}{2}\mathbf{K}_{2}\right)$$
(3.4)

を適用すると、

$$E_{\rm bs} = \frac{1}{2} \times \frac{1}{N} \sum_{\mu=0}^{N-1} \left(\sum_{j=1}^{4} \sum_{l=1}^{n} \int_{\frac{l-1}{n} - \frac{1}{2}}^{\frac{l}{n} - \frac{1}{2}} E_{j}(\mu \mathbf{K}_{1} + k\mathbf{K}_{2})dk \right)$$

$$= \frac{1}{2nN} \sum_{\mu=0}^{N-1} \sum_{j=1}^{4} E_{j}\left(\mu \mathbf{K}_{1} + \left(\frac{2l-1}{2n} - \frac{1}{2}\right)\mathbf{K}_{2}\right)$$
(3.5)

と離散化することができる.上式を用いて1原子当たりの電子のエネルギー準位の和を求めることができる.本研究ではnの値として, zigzag SWNTや armchair SWNTのような K_2 のおおきいのものに対してn = 200程度, K_2 の小さいものに対してn > 6として計算を行っている.

1 原子当たりの反発エネルギー E_{rep} は原子核同士の反発によるエネルギーの総和であり, 一般的には 2 つの原子核の反発エネルギー $\phi_{ij'}$ の総和として

$$E_{\rm rep} = \frac{1}{N_{\rm atom}} \sum_{j} \sum_{j'(>j)} \phi_{jj'} \tag{3.6}$$

と表すことができる.しかし, tight-binding 近似計算や古典的ポテンシャルを用いた計算では, *E*_{rep}の表式が与えられており,計算にはその式を使用することになる.

²Eq. (3.3) が成り立つためには, j = 4 に当たる π 軌道のエネルギーの最大値 $\max(E_4) \ge j = 5$ に当たる π^* 軌道のエネルギーの最小値 $\min(E_5)$ について, $\max(E_4) \le \min(E_5) \ge$ いう仮定が成り立っている必要がある. もしこの仮定が成立せず,互いに異なる 2 つの波数 \mathbf{k}, \mathbf{k}' について $E_4(\mathbf{k}) > E_5(\mathbf{k}')$ が成立するなら, $E_4(\mathbf{k})$ の 準位に入るはずの電子はよりエネルギーの低い $E_5(\mathbf{k}')$ に入ってしまうからである.この場合は, j = 4, 5 に対する全準位を求めてからそれらをソートし,値の小さい準位から電子の数だけ考慮する,という計算ステップを踏むことになる.

しかし本研究における構造最適化計算の結果,すべての SWNT につて上記仮定が成立したため,簡単のため に Eq. (3.3)を用いて以降の変形を説明する.

3.1.2 構造最適化パラメタとその初期値

a) グラフェン

グラフェンの構造を決めるパラメタとしては a_1, a_2, a_B があるが,その表式 Eq. (2.21)から Eq. (2.23)より,グラフェンの構造はボンド長 a_{c-c} のみによって構造を決定することができる.従って,パラメタ a_{c-c} を変化させてグラフェンの全エネルギー計算を行い,全エネルギーが最小になるパラメタ値を求めたとき,そのパラメタ値がグラフェンの最安定構造を与える.グラフェンのボンド長は約1.42 Å になることが知られているので,パラメタ a_{c-c} の初期値として 1.42 Å を用いればよい.

b) SWNT

SWNT の構造を決めるパラメタは,カイラル指数 (n,m) を除くと,グラフェンと同様 a_1, a_2, a_B の3つのベクトルである.そのうち回転による自由度を考慮すると,SWNT の 構造は Fig. 3.1 に示すパラメタ,すなわち各ベクトルの長さ r_1, r_2, r_3 と,各ベクトルのなす 角度 θ_A, θ_B で表すことができる.従って,これら5つのパラメタを変化させて SWNT の全エ ネルギー計算を行い,全エネルギーが最小になるパラメタ値を求めたとき,そのパラメタ値 が SWNT の最安定構造を与える.

第1章で説明したとおり,SWNTの構造はグラフェンの構造を丸めたものであり,各パラ メタもグラフェンとほぼ同じ値となることが知られている.それゆえ構造最適化計算の初期 値としては,グラフェンの構造から得られる各パラメタ*r*₁,*r*₂,*r*₃,*θ*_A,*θ*_Bを用いればよい.



Fig. 3.1: Optimization parameters of SWNT.

3.1.3 最適化手法

系の全エネルギーが最小値のときの各パラメタの値を求めるには最適化問題を適用すれば よい、本研究では最適化手法として準ニュートン法を用いた [21].

3.2 分子軌道法による SWNT 構造の解析

SWNTの構造最適化や電子状態変化に関する考察では,分子軌道法を用いて解析する.またその際には最近接原子のみを考慮し,SWNTの構造として最適化していないシリンダー構造を用いる.ここでシリンダー構造とはSWNT構造として,グラフェンの2次元原子位置をEq.(2.27)~Eq.(2.29)にそのまま代入して得られる3次元構造であるとする.これにより,構造最適化や電子状態変化を引き起こす様々な効果を簡単に見積もることが可能となる.以下,シリンダー構造のSWNTにおける最近接炭素原子の座標とSWNTにおける分子軌道法について説明する.

3.2.1 シリンダー構造の SWNT における最近接炭素原子の座標

グラフェンのある A 原子を基準とした,3個の最近接 B 原子への2次元位置ベクトルを R_1^G ~ R_3^G とする.このとき R_1^G ~ R_3^G は

$$R_1^G = a_B - a_2, \quad R_2^G = a_B - a_1, \quad R_3^G = a_B$$
 (3.7)

と求めることができる.いまシリンダー構造を仮定しているため,

$$\boldsymbol{a}_{\mathrm{B}} = \frac{1}{3}(\boldsymbol{a}_1 + \boldsymbol{a}_2) \tag{3.8}$$

が成り立つ.ゆえに $m{R}_1^G \sim m{R}_3^G$ は $m{a}_1,m{a}_2$ のみを用いて

$$\boldsymbol{R}_{1}^{G} = \frac{1}{3}\boldsymbol{a}_{1} - \frac{2}{3}\boldsymbol{a}_{2} \tag{3.9}$$

$$\mathbf{R}_{2}^{G} = -\frac{2}{3}\mathbf{a}_{1} + \frac{1}{3}\mathbf{a}_{2} \tag{3.10}$$

$$\boldsymbol{R}_{3}^{G} = \frac{1}{3}\boldsymbol{a}_{1} + \frac{1}{3}\boldsymbol{a}_{2} \tag{3.11}$$

と表すことができる.

このそれぞれを 2 次元位置ベクトル \mathbf{R}^{G} として, Eq. (2.27) ~ Eq. (2.29) により置換した時 の 3 次元円筒座標 (r_n, θ_n, t_n) を求めることを考える (ただし n = 1, 2, 3). t_n は SWNT 軸方向 の成分で, SWNT 円筒の断面方向は r_n, θ_n であり,基準とした A 原子は $\theta = 0, t = 0$ とする. SWNT 円筒断面における半径 r_n は Eq. (2.27) で求めた通り,直径 d_t の半分の長さなので,

$$r_n = \frac{d_t}{2} \tag{3.12}$$

SWNT 円筒断面における回転角 θ_n は Eq. (2.28) を用いて,以下の通りに計算できる.

$$\theta_1 = -\frac{m}{n^2 + nm + m^2} \pi \tag{3.13}$$

$$\theta_2 = -\frac{n}{n^2 + nm + m^2} \pi \tag{3.14}$$

$$\theta_3 = \frac{n+m}{n^2 + nm + m^2} \pi$$
(3.15)

また SWNT 軸方向の成分 t_n は Eq. (2.29) を用いて求めることができる. Eq. (2.29) にお ける T_{\perp} は SWNT 軸方向を表すベクトルで,カイラルベクトル C_h に垂直な単位ベクトルで

あった.シリンダー構造ではカイラルベクトル C_h とEq. (1.5)で与えられる並進ベクトルTは垂直なので, T_{\perp} はT向きの単位ベクトルであり,

$$T_{\perp} = \frac{T}{|T|} = \frac{(2m+n)a_1 - (2n+m)a_2}{3a_{\rm C-C}\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}$$
(3.16)

と求められる.上式と Eq. (3.9) ~ Eq. (3.11) を Eq. (2.29) に代入すると以下の通りに求められる.

$$t_1 = \frac{2n+m}{6a_{\rm c-c}\sqrt{n^2+m^2+nm}}$$
(3.17)

$$t_2 = -\frac{2m+n}{6a_{\rm C-C}\sqrt{n^2+m^2+nm}}$$
(3.18)

$$t_3 = \frac{m-n}{6a_{\rm C-C}\sqrt{n^2+m^2+nm}}$$
(3.19)

以上より,最近接の3つの原子の円筒座標 (r_n, θ_n, t_n) を求めることができる.これを3次元直交座標に変換する場合は $(r_n(\cos \theta_n - 1), r_n \sin \theta_n, t_n)$ とすればよい.ただし基準となっている A 原子の直交座標を (0, 0, 0) としている.

3.2.2 分子軌道法とSWNT

-1

ここでは炭素原子における分子軌道法の一般論,特に spⁿ 混成軌道についてまず説明し,その後 SWNT における sp 混成軌道についての計算を行う.

a) 混成軌道

炭素原子の原子価は4価であることは経験的に知られている.さらにメタン CH_4 に見られる通り,炭素原子の4個の結合軌道は全て等価なものである.しかし,炭素原子の最外殻の電子配置を考えると,例えば $(2s)^2(2p_x)(2p_y)$ である.これは不対電子が2個あることを意味し,それゆえ炭素の価電子は2個となってしまう.これは炭素は4価であるという経験的事実と一致しない.

そこで Pauling らにより混成軌道の考え方が提唱された.炭素原子の結合に関与する軌道 関数 ψ_C を, 2s 軌道関数 ψ_{2s} と 2p 軌道関数 ψ_{2p} との線形結合によって以下の通りに表される とした [22].

$$\psi_C = N(\psi_{2s} + \alpha \psi_{2p}) \tag{3.20}$$

ここで N は規格化定数,lpha は波動関数 ψ_{2p} の係数である.混成軌道 ψ_C の電子密度は

$$|\psi_C|^2 = |N(\psi_{2s} + \alpha \psi_{2p})|^2 = N^2 (|\psi_{2s}|^2 + \alpha^2 |\psi_{2p}|^2)$$
(3.21)

で与えられる.この混成軌道の 2s軌道と 2p軌道の電子密度比が $1: \alpha^2$ であることから,パ ラメタ c^s を以下の通りに定義する.

$$c^s = \frac{1}{1+\alpha^2} \tag{3.22}$$

これは混成軌道の s 性と呼ばれており, 混成軌道中の s 軌道の度合いを表している. 混成軌道の考え方によって, 結合の方向性や強度などの事実が巧みに説明された. b) sp^2 , sp^3 混成軌道

炭素原子は物質によって sp, sp^2 , sp^3 の三種類の混成軌道を生成することが知られている. ここでは sp^2 , sp^3 混成軌道のみを簡単に説明する.

sp³ 混成軌道 例えば,ダイヤモンド構造であれば,炭素原子の 2s 軌道 ψ_{2s} と 3 つの 2p 軌 道 $(\psi_{2px}, \psi_{2py}, \psi_{2pz})$ の4 つが混成し,sp³ 混成軌道を成す.sp³ 混成軌道 $\psi_1 \sim \psi_4$ は以下の通 りに書き表すことができる.

$$\psi_1 = \frac{1}{2}\psi_{2s} + \frac{1}{2}\psi_{2px} + \frac{1}{2}\psi_{2py} + \frac{1}{2}\psi_{2pz}$$
(3.23)

$$\psi_2 = \frac{1}{2}\psi_{2s} + \frac{1}{2}\psi_{2px} - \frac{1}{2}\psi_{2py} - \frac{1}{2}\psi_{2pz}$$
(3.24)

$$\psi_3 = \frac{1}{2}\psi_{2s} - \frac{1}{2}\psi_{2px} + \frac{1}{2}\psi_{2py} - \frac{1}{2}\psi_{2pz}$$
(3.25)

$$\psi_4 = \frac{1}{2}\psi_{2s} - \frac{1}{2}\psi_{2px} - \frac{1}{2}\psi_{2py} + \frac{1}{2}\psi_{2pz}$$
(3.26)

これらの関数が規格化直交性

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij} \tag{3.27}$$

を満たしていることは, もとの 2s, 2p 軌道が規格化直交性を満たしていることを用いれば説 明できる [23].また, sp^3 混成軌道における s 性は 0.25 であることがわかる. sp^3 混成軌道の 様子を Fig. 3.2(a) に示す.

 sp^2 混成軌道 グラフェンにおける炭素原子には,炭素原子の 2s 軌道 ψ_{2s} と 2 つの 2p 軌道 ψ_{2px}, ψ_{2py} が混成した sp^2 混成軌道と $2p_z$ 軌道が存在する. sp^2 混成軌道 $\psi_1 \sim \psi_3$ は以下の通 りに書き表すことができる.

$$\psi_1 = \sqrt{\frac{1}{3}}\psi_{2s} + \sqrt{\frac{2}{3}}\psi_{2px} \tag{3.28}$$

$$\psi_2 = \sqrt{\frac{1}{3}}\psi_{2s} - \sqrt{\frac{1}{6}}\psi_{2px} + \sqrt{\frac{1}{2}}\psi_{2py}$$
(3.29)

$$\psi_3 = \sqrt{\frac{1}{3}}\psi_{2s} - \sqrt{\frac{1}{6}}\psi_{2px} - \sqrt{\frac{1}{2}}\psi_{2py}$$
(3.30)

 sp^2 混成軌道も sp^3 混成軌道と同様,規格化直交性 Eq. (3.27) を満たし,s 性は 0.33 である. sp^2 混成軌道の様子を Fig. 3.2(b) に示す.図中の赤色で示した軌道は $2p_z$ 軌道である.



Fig. 3.2: (a) sp^3 hybrid orbital and (b) sp^2 hybrid orbital.

c) SWNT における混成軌道

グラファイトにおける炭素の電子軌道は sp² 混成軌道を形成しており,ある面内に σ 結合をする sp² 混成軌道が存在し, π 結合をする 2p 軌道, すなわち π 軌道がそれに垂直に存在する. ここで sp² 混成軌道と π 軌道は直交しているために σ 電子と π 電子の重なり積分は 0 になる. しかし, SWNT はその曲率のため,各炭素原子から最近接までの炭素原子までの 3 つのボンドは同一平面内にはない. それゆえ, SWNT における混成軌道は sp² 混成軌道と sp³ 混成軌道の中間の軌道となり, σ 電子と π 電子の 2 つの軌道が重なりを持つ. これは π - σ 再混成と呼ばれる [24, 25]. ここでは再混成後の SWNT 混成軌道について計算する.

再混成前の π 軌道にあたる軌道 (以下,この軌道を再混成 π 軌道と呼ぶ) を ψ'_{π} ,再混成前の sp² 混成軌道にあたる軌道 (以下,この軌道を再混成 σ 軌道と呼ぶ) を $\psi'_{\sigma1} \sim \psi'_{\sigma3}$ とする.ただ し再混成 π 軌道の向きを z 方向,再混成 σ 軌道 $\psi'_{\sigma1}$ の向きを zx 平面内 (ただし x > 0) であ るとおく.また,SWNT の各炭素原子における 3 つのボンド長が全て等しいと仮定すると,再混成 σ 軌道は全て等しくなると仮定できる.すなわち,再混成 σ 軌道における s 性が全て 等しいと仮定できる.

各軌道の係数を以下の通りにおく、

$$\begin{vmatrix} \psi'_{\sigma 1} \\ \psi'_{\sigma 2} \\ \psi'_{\sigma 3} \\ \psi'_{\pi} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} & c_{24} \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} & c_{34} \\ c_{41} & c_{42} & c_{43} & c_{44} \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} \psi_{2s} \\ \psi_{2px} \\ \psi_{2py} \\ \psi_{2pz} \end{vmatrix}$$

$$(3.31)$$

「再混成 σ 軌道における s 性が全て等しい」ので, $c_{11} = c_{21} = c_{31}$, 再混成 π 軌道の向きが z 方向」なので $c_{42} = c_{43} = 0$, 再混成 σ 軌道 $\psi'_{\sigma 1}$ の向きが zx 平面内 (ただし x > 0)」なので $c_{13} = 0, c_{12} > 0$ である.全電子密度の和は混成前の電子密度の和 $|\psi_{2s}|^2 + |\psi_{2px}|^2 + |\psi_{2py}|^2 + |\psi_{2pz}|^2$ に等しいので

$$\sum_{i=1}^{4} c_{in}^{2} = 1 \quad (n = 1, \cdots, 4)$$
(3.32)

また,規格化直交性 Eq. (3.27) を考慮すると,再混成軌道は

$$\begin{bmatrix} \psi_{\sigma 1}' \\ \psi_{\sigma 2}' \\ \psi_{\sigma 3}' \\ \psi_{\pi}' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sqrt{\frac{1-c_{\pi}}{3}} & \sqrt{\frac{2}{3}} & 0 & -\sqrt{\frac{c_{\pi}}{3}} \\ \sqrt{\frac{1-c_{\pi}}{3}} & -\sqrt{\frac{1}{6}} & \sqrt{\frac{1}{2}} & -\sqrt{\frac{c_{\pi}}{3}} \\ \sqrt{\frac{1-c_{\pi}}{3}} & -\sqrt{\frac{1}{6}} & -\sqrt{\frac{1}{2}} & -\sqrt{\frac{c_{\pi}}{3}} \\ \sqrt{\frac{1-c_{\pi}}{3}} & 0 & 0 & \sqrt{1-c_{\pi}} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \psi_{2s} \\ \psi_{2px} \\ \psi_{2py} \\ \psi_{2pz} \end{bmatrix}$$
(3.33)

と求めることができる.ただし $c_{41}^2 = c_\pi$ とおいた. c_π は再混成 π 軌道のs性に対応している.

次に再混成 π 軌道と再混成 σ 軌道のなす角を求める.再混成 π 軌道の単位方向ベクトルを $r_{\pi}, j = 1, 2, 3$ に対する再混成 σ 軌道 $\psi'_{\sigma j}$ の単位方向ベクトルを r_j とすると,各方向ベクトルは

$$r_{\pi} = (0, 0, 1)$$
 (3.34)

$$\mathbf{r}_{1} = \frac{1}{\sqrt{2+c_{\pi}}} \left(\sqrt{2}, 0, -\sqrt{c_{\pi}} \right)$$
(3.35)

$$\mathbf{r}_{2} = \frac{1}{\sqrt{2(2+c_{\pi})}} \left(-1, \sqrt{3}, -\sqrt{2c_{\pi}}\right)$$
(3.36)

$$\mathbf{r}_{3} = \frac{1}{\sqrt{2(2+c_{\pi})}} \left(-1, -\sqrt{3}, -\sqrt{2c_{\pi}}\right)$$
(3.37)

(3.38)

となるので, $r_{\pi} \ge r_{j}$ (j = 1, 2, 3) との内積は

$$\boldsymbol{r}_{\pi} \cdot \boldsymbol{r}_{1} = \boldsymbol{r}_{\pi} \cdot \boldsymbol{r}_{2} = \boldsymbol{r}_{\pi} \cdot \boldsymbol{r}_{3} = -\sqrt{\frac{c_{\pi}}{2+c_{\pi}}}$$
(3.39)

と計算される.ゆえに,再混成 π 軌道と各再混成 σ 軌道のなす角はすべて同じで,内積が負の値を持つことから,角度は 90° 以上であることが分かる. Fig. 3.3 に SWNT 混成軌道の様子を示す.



Fig. 3.3: Hybridization orbitals of SWNT and pyramidalization angle θ_P .

3.2.3 SWNT 混成軌道とピラミッド化角 (pyramidalization angle)

Fig. 3.3 における θ_P はピラミッド化角 (pyramidalization angle) と呼ばれる角度で,再混成 π 軌道と各再混成 σ 軌道のなす角を表す.ここではシリンダー構造の SWNT でのピラミッド化角を導出する.

SWNT においてある原子の再混成 σ 軌道はもとの sp² 混成軌道と同様,最近接の炭素原子の方向を向いて,相手の再混成 σ 軌道と共有結合をなしている.このときの再混成 π 軌道の方向を計算すれば,再混成 σ , π 軌道のなす角を計算できる.

SWNT の全てのボンドの長さを等しいと近似する.再混成 π 軌道の方向は3つの再混成 σ 軌道と同じ角度をなす方向,すなわち全てのボンドと同じ角をなす方向である.いま,3つ のボンドが長さが等しく互いになす角も等しいので,その方向は各ボンドの先端である最近 接炭素原子を結ぶ正三角形に垂直となる方向になることが分かる.

SWNT を構成するの 1 つの炭素原子に対して,その最近接の炭素原子 3 つへの 3 次元位置 ベクトルを R_1 , R_2 , R_3 とする.最近接の炭素原子のなす平面上の 2 つのベクトルは $R_2 - R_1$, $R_3 - R_1$ である.その平面に垂直な方向ベクトルが再混成 π 軌道向きの単位ベクトル r_{π} で あるが,それは

$$\boldsymbol{r}_{\pi} = \frac{(\boldsymbol{R}_2 - \boldsymbol{R}_1) \times (\boldsymbol{R}_3 - \boldsymbol{R}_1)}{|(\boldsymbol{R}_2 - \boldsymbol{R}_1) \times (\boldsymbol{R}_3 - \boldsymbol{R}_1)|}$$
(3.40)

と計算できる.

再混成 π 軌道の単位方向ベクトル r_{π} と最近接の炭素原子への位置ベクトル R_n (=最近接の 炭素原子へ伸びる再混成 σ 軌道の方向ベクトル) とのなす角がピラミッド化角 θ_P なので, θ_P の余弦は以下の通りに計算することができる.

$$\cos \theta_{Pn} = \frac{\boldsymbol{r}_{\pi} \cdot \boldsymbol{R}_n}{|\boldsymbol{R}_n|} \quad (n = 1, 2, 3) \tag{3.41}$$

Eq. (3.39) より再混成 σ 軌道は再混成 π 軌道と等しい角度をなすので, ピラミッド化角は $\theta_{P1} = \theta_{P2} = \theta_{P3}$ となることが必要である.そして全てのボンドの長さが等しいという仮定 の下では, Eq. (3.41) で計算できる3つのピラミッド化角は全て等しくなる.

しかし実際の最適化構造ではボンド長変化があり,1つの炭素原子から出ている3つのボ ンド長は等しくない.そのため,Eq.(3.41)を用いてボンド毎にピラミッド化角を計算すると n = 1, 2, 3で微妙に異なった値を取ってしまう.これはEq.(3.39)に矛盾する結果である.し かし,ボンド長変化はFig.4.10より最大で1%程度の微小なだと分かるので,その差を無視 することとする.すなわち,以下ではEq.(3.41)で定義される θ_{Pn} をピラミッド化角である と再定義し,ボンド長が異なるときはn = 1, 2, 3で別々の値を取るとする. a) ピラミッド化角と再混成 π 軌道の s 性の関係

SWNT 混成軌道は sp² 軌道と sp³ 軌道の中間の軌道であるが,その混成の度合いはピラミッド化角度により決定される.一方グラファイトの sp² 軌道から SWNT 混成軌道に変化することによって, σ 軌道や π 軌道の s 性が変化することは上述の通りである.それゆえピラミッド化角は再混成 π 軌道の s 性と深い関係がある.ここでは再混成 π 軌道の s 性をピラミッド化角で表すことを考える.

ピラミッド化角 Eq. (3.39) の左辺は再混成 σ , π 軌道の単位方向ベクトルの内積であるが, 再混成 σ 軌道と再混成 π 軌道のなす角はピラミッド化角 θ_P である.それゆえ,

$$\cos \theta_P = \frac{\boldsymbol{r}_{\pi} \cdot \boldsymbol{r}_n}{|\boldsymbol{r}_{\pi}| \, |\boldsymbol{r}_n|} = \boldsymbol{r}_{\pi} \cdot \boldsymbol{r}_n \tag{3.42}$$

の関係式がある.ここで, r_{π} と r_n はどちらも単位ベクトルであること,すなわち

$$|\boldsymbol{r}_{\pi}| = |\boldsymbol{r}_{n}| = 1$$

であることを使用した.また Eq. (3.39)の右辺は, 左辺を Eq. (3.33)の SWNT 混成軌道の係数 c_{π} で表したものである.それゆえここからピラミッド化角 θ_P と SWNT 混成軌道の係数 c_{π} の関係式を以下の通りに求めることができる.

$$\cos\theta_P = -\sqrt{\frac{c_\pi}{2+c_\pi}} \tag{3.43}$$

上式から θ_P を c_{π} を用いて表すと

$$c_{\pi} = \frac{2\cos^2\theta_P}{1 - \cos^2\theta_P} = \frac{2}{\tan^2\theta_P} \tag{3.44}$$

となる.以上より, ピラミッド化角 θ_P は $2/\tan^2 \theta_P$ の形で再混成 π 軌道の s 性と関係のある ことが計算できた.

3.2.4 SWNT 混成軌道と二面角 (dihedral angle)

 sp^2 混成軌道では全ての π 軌道が同じ方向 (p_z 軌道方向)を向いていた.しかし, SWNT 混成軌道では再混成 π 軌道は Eq. (3.40) で定義されるのみであり,同じ方向を向くとは限らない.最近接の原子組における再混成 π 軌道同士のなす角は二面角 (dihedral angle) と呼ばれる. Fig. 3.4 に二面角を示す通り,二面角は隣接する再混成 π 軌道のねじれの大きさを表す角度である.



Fig. 3.4: Rehybridized π orbitals of SWNT and dihedral angle θ_D .

シリンダー構造の SWNT における二面角を導出する. Eq. (3.40) で計算できる各原子の再 混成 π 軌道の向きを用いて,最近接の再混成 π 軌道同士のなす角を計算できる.ある原子の 再混成 π 軌道の向き r_{π} とその最近接原子の再混成 π 軌道の向き r'_{π} のなす角 θ_D は以下の通 りに計算することができる.

$$\cos\theta_D = \frac{\boldsymbol{r}_{\pi} \cdot \boldsymbol{r}_{\pi}'}{|\boldsymbol{r}_{\pi}| \, |\boldsymbol{r}_{\pi}'|} \tag{3.45}$$

第4章 SWNT構造最適化の考察

前章で説明した構造最適化の手法により, グラフェンと SWNT の最適化構造を計算することができる.ここではグラフェンと SWNT の構造を比較し, SWNT の曲率が幾何学構造に与える影響について考察する.

4.1 過去の研究

電子状態は系の構造により大きく変化するため,構造最適化計算は物質の電子状態を計算 する前に必ず行われる.SWNTも同様であり,SWNT電子状態を計算する前にSWNTの構 造最適化は必ず行われる.しかし,構造最適化に関する系統的な研究はあまりされていない のが現状である.その理由として以下の2点が考えられる.1つ目に,SWNTの電子状態を zone-foldingで計算する場合はグラフェンの構造最適化計算を行うのみで,個々のSWNTの 構造最適化計算は不要である.2つ目に,SWNTの電子状態を並進対称性のみを考慮して直 接計算する場合,ユニットセル内の原子数が多くなりすぎるため,どうしても armchair と zig-zagのみに限定した計算になりがちであり,系統的な計算や研究があまりなされない傾向 にある.

ここではまず,構造最適化に関する過去の研究として,tight-binding 近似を用いた研究と, LDA¹を用いた研究を紹介する.

4.1.1 tight-binding 近似を用いた研究

Fig. 4.1(a) に, Popov による tight-binding 近似の構造最適化計算の結果を示す [29]. Popov はカイラル対称性を取り入れた tight-binding 近似を用いて,187種のカイラル指数の SWNT について構造最適化,電子状態の計算を行っている. Popov による研究は SWNT の電子状態 による計算が中心である.すなわち,構造最適化については,tight-binding 近似による計算 結果が LDA による計算結果によく適合していることを確認しているのみで,それ以上の系統 的な考察を加えてはいない.また Samsonidze らによる研究 [30] でも,中心は実験値によく 適合する Kataura plot の提案であり,構造最適化についてはボンド長の変化の $1/d_t^2$ 依存性 の指摘とそれを示すグラフ,計算の妥当性の検証があるのみである.

¹LDA(Local density approximation,局所密度近似)とは密度汎関数理論における電子密度の局所近似であり, 経験的なパラメタを仮定せずに電子状態を導くことができる第一原理計算である.Hohenberg と Kohn により提 案された密度汎関数理論 (Density Functional Theory, DFT)[26] に基づく N 電子系の記述は,その基底状態に 対する厳密な理論であるが,そのままでは解くことができなかった.そこで Kohn と Sham は,エネルギー汎関 数の電子密度依存性に局所近似を仮定することにより一電子方程式を導いて,DFT による具体的な電子状態計算 の道を開いた [27].LDA は解かれるべき一電子方程式の物理的意味づけを明確にしたという点で大変意義のある 理論である [28].



Fig. 4.1: (a) Difference of radius ΔR , length of translation vector ΔT , and chiral angle $\Delta \theta$ between cylindrical structure and optimized structure calculated with tight-binding method. (b) Differences between bond lengths of nanotubes and graphene as a function of $1/D^2$, where D[Å] is a diameter of SWNT. Open and filled spheres denote Δd_1 and Δd_2 , respectively. (c) Bond angles as a function of $1/D^2$. Open and filled spheres denote θ_1 and θ_2 , respectively. (a) is reported in Ref. [29], (b) and (c) are reported in Ref. [31].

4.1.2 LDA を用いた研究

Fig. 4.1(b), (c) に Kanamitsu らによる LDA の構造最適化計算の結果 [31] を示す.また構造最適化のパラメタ $d_1, d_2, \theta_1, \theta_2$ を Fig. 4.1(d) に示す. Kanamitsu らはカイラル指数が (5,0) ~ (12,0) の zigzag SWNT に限定し,構造の最適化とバンドギャップの計算を行っている. Fig. 4.1(b) は SWNT ボンド長のグラフェンからの変化量, Fig. 4.1(c) は SWNT ボンドのなす角度であり,どちらも直径 D の逆数の 2 乗 $1/D^2$ に対してプロットされている.ボンド長の変化,ボンドのなす角度の変化にはともに $1/D^2$ の規則性が見られることはグラフから明らかである. Kanamitsu らはこの直径依存性を用いてパラメタ $d_1, d_2, \theta_1, \theta_2$ のフィッティング式を求め,さらにパラメタ間の関係を導いている.

LDA による計算での $1/D^2$ 依存性は他にもいくつか報告されている.Gülseren らは zigzag SWNT について Kanamitsu 同様の計算を行い,同じく構造パラメタの $1/D^2$ 依存性を示している [32]. Akai らはカイラル角 $\theta \simeq 11^\circ$ の SWNT に対して LDA を用いた構造最適化を行い, $1/D^2$ 依存性が zigzag SWNT 同様に見られることを示している [33]. Sánchez-Portal らは armchair SWNT を中心に構造最適化計算を行い,ヤング率やポアソン比を計算しているが,構造最適化については他の報告と同様, $1/D^2$ 依存性を指摘するに留まっている [34].

異なるカイラル角の SWNT を比較した計算としては Machón らによるものがある [35]. Machón らは直径が約4Åの(3,3), (4,2), (5,0) SWNT について計算を行い,その最適化構 造でのボンド長とボンドのなす角を示しているが,カイラル角依存性などの定性的な考察は 行っていない.

SWNT の LDA 計算は非常に計算負荷が高い.これは LDA 自体が比較的計算負荷の高い 計算手法であるということだけでなく,既存の計算パッケージがカイラル対称性を考慮でき ないためにユニットセル中に数十~数百原子の入った系を計算しなければいけないことも大 きな障害となっている.そのため,LDA によって多くの種類の SWNT の最適化構造を求め ることは実質不可能であり,LDA による構造最適化計算は zigzag や armchair などのユニッ トセルが小さい SWNT に限定されたり,または数種類のみの計算に限定される傾向にある. それゆえ,LDA によって SWNT の構造最適化に系統的な考察を与えることは非常に難しい.

4.2 Brenner ポテンシャルによる構造最適化

まず Brenner ポテンシャル [36] を用いて構造最適化計算を行った.Brenner ポテンシャル は古典的なポテンシャル関数であり,電子状態を考慮した計算ではない.しかし,そのポテ ンシャル式と各種パラメタは量子計算に適合するよう構築されたものなので,量子計算と同 様の傾向を持つ最適化構造を,量子計算より圧倒的に少ない計算量で再現できることが期待 できる.

4.2.1 計算結果

Brenner ポテンシャルを用いて最適化した,グラフェンのボンド長は $a_{c-c} = 1.4195$ [Å] で あった.ゆえに,Eq. (2.21) ~ Eq. (2.23) に $a_{c-c} = 1.4195$ [Å] を代入して計算されるベクトル a_1, a_2, a_B を用いることで,グラフェンの最適化構造を再現することができる.

グラフェンの最適化構造におけるベクトル a_1, a_2, a_B を Eq. (2.27) ~ Eq. (2.29) に代入する ことで, SWNT の最適化構造に近い構造を再現することができる (以下,これをシリンダー 構造と呼ぶ).しかし,実際の SWNT の構造最適化は曲率の影響によって,シリンダー構造 から微妙に変形する.

a) 過去の研究との比較

Fig. 4.2 に, Brenner ポテンシャルを用いた SWNT の半径,カイラル角,並進ベクトルの構 造最適化の結果を表す.最適化計算は直径が 3.9 Å から 30 Å の全ての SWNT について行わ れている.また,全てのグラフは最適化構造のシリンダー構造からの変化量で表されている. SWNT 半径の変化量 Δ*R* のグラフにおいて,全ての SWNT は半径が大きくなっているこ とが分かる.このことは,グラフェンのシートを丸めた際に生じる歪みを半径を大きくするこ とで軽減しようとしている,と考えれば妥当な結果である.また,半径の変化量 Δ*R* の点列 に一定のパターンを見ることができる.これは最適化計算が上手く収束しているために,カ

イラル指数間の関係が表れたものであると考えられる. SWNT 並進ベクトルの長さの変化量 ΔT はほとんどが正の値であることから,構造最適化によりほとんどのSWNT が軸方向に伸びることが分かる.しかし一部のSWNT では軸方向に縮むものもある. ΔT は ΔR と違い,分布に規則性を見ることができない.これは,並進ベクトルの計算式 Eq. (1.5) にカイラル指数の $n \ge m$ の最大公約数である d_R が入っているため,もとの長さ T 自体が直径に比例していないことが原因であると考えられる.

SWNT のカイラル角の変化量 $\Delta \theta$ は全てがゼロか負の値である.ここでカイラル角の変化 がないのはカイラル指数 (n,0) で表される zigzag SWNT であるが,その原因はカイラル角の 求め方に起因すると考えられる.カイラル角はカイラルベクトル C_h と基本格子ベクトル a_1 のなす角であるが, zigzag SWNT ではカイラルベクトル C_h が a_1 の整数倍になる.そのた め,どのような構造になっても常に 0° であり,カイラル角の変化量は常に 0 となるのである.

Fig. 4.1(a) の Popov による tight-binding 近似の構造最適化の結果は Brenner ポテンシャ ルにより計算された結果とは大きく異なり, ΔT が全て 0 か負の値であり, また $\Delta \theta$ は傾向が 似ているものの大きさがかなり異なる (ただし Fig. 4.1(a) において $\Delta \theta = 0^{\circ}$ の点がないのは, 単純に $\Delta \theta$ だけ zigzag SWNT の結果がプロットされていないだけである). 古典的な Brenner ポテンシャルと量子計算である tight-binding 近似の違いを考慮すると,これらの差異はある 程度許容できるものであるが,ボンド長などの細かい構造が全く異なった傾向を示している 可能性も示唆している.いずれにせよ,Fig.4.2 と Fig.4.1 (a)の比較のみでは Brenner ポテ ンシャルの是非を議論することは不可能である.それゆえ,Brenner ポテンシャルによる構 造最適化の考察をさらに進める.



Fig. 4.2: Difference of radius ΔR , length of translation vector ΔT , chiral angle $\Delta \theta$ between cylindrical structure and optimized structure. It is calculated with Brenner potential.

b) ボンド長の変化の結果

Fig. 4.3 に SWNT の 3 種類のボンドの長さの変化の割合 ξ_n の, SWNT 直径に対する分布 を示す. ξ_n は SWNT のボンド長 r_n , グラフェンのボンド長 r^G を用いて以下の式により計算 した.また, n = 1, 2, 3 はそれぞれ Fig. 4.4 の図に対応し, ξ_1 が SWNT 軸方向に一番近いボ ンド, ξ_3 が SWNT 円周方向に一番近いボンドを表している.

$$\xi_n = \frac{r_n - r^G}{r^G} \quad (n = 1, 2, 3) \tag{4.1}$$



Fig. 4.3: Change of bond length ξ_n calculated with Brenner potential.



Fig. 4.4: The relation of the subscripts n = 1, 2, 3 of ξ_n and the direction of each bond.

SWNT ボンド長のグラフェンからの変化は Fig. 4.1(b) に示す通り, $1/d_t^2$ の直径依存性がある.そこで $\xi_n \times d_t^2$ を計算し,カイラル角に対してプロットしたものを Fig. 4.5 (a) に示す. 図において,3本のラインができていることから ξ_n には強い $1/d_t^2$ 依存性があることが分かり, $\xi_n > 0$ であることから 3 つのボンド全てがグラフェンより伸びていることが分かる.



Fig. 4.5: Change of bond length ξ_n plotted against (a) chiral angle and (b) angle from translation vector. Each ξ_n is calculated with Brenner potential.

Fig. 4.5(a) における $\xi_n \times d_t^2$ の3つのラインは1本に繋がっているように見える.それゆえ Fig. 4.5(b) に示す通り,3つのラインを1つに展開することを考える.このとき,横軸は SWNT の軸方向と各ボンドとのなす角度 θ_n であるとすればよい.このとき θ_n とカイラル角 θ_{ch} は Fig. 4.4 より以下の関係があることが分かる.

 $\theta_1 = \theta_{\rm ch}$, $\theta_2 = 60^\circ - \theta_{\rm ch}$, $\theta_3 = 60^\circ + \theta_{\rm ch}$

Fig. 4.5(b) によると, SWNT では円周方向に近いボンドほど伸びが大きいことが分かる.

4.2.2 ボンド長の変化における円筒効果の計算

Brenner ポテンシャルは電子状態を基にして構築されたポテンシャルであるが,そのポテ ンシャル値は各ボンドの長さとボンド間のなす角という,幾何学構造のみによって決定され る.SWNTの幾何学構造のグラフェンとの最大の違いは,グラフェンが平面構造であるのに 対して SWNT が円筒構造であるという点である.それゆえ以下では円筒構造による影響(以 下,円筒効果と呼ぶ)をパラメタを用いて表すことを考える.

Fig. 4.6(a) にグラフェンシートとそれを巻いてできる SWNT の様子を示す. 平面構造のグラフェンに比べ, SWNT は円筒になった分だけもとのグラフェンシートから変位することになる. Fig. 4.6 に示す通り, グラフェンの平面と SWNT の円筒をある炭素原子を一致させるように接触させたときの,その最近接の3つの原子のグラフェンシートからの変位量を $\delta z_1 \sim \delta z_3$ と定義する. SWNT の円筒の曲率が大きいほど δz_n も大きくなるので, δz_n によりボンドの円筒効果を表すことができると考えられる.ここでは δz_n を SWNT 直径で無次元化した $\delta z_n/d_t$ によりボンドの円筒効果を表すことを考える.



Fig. 4.6: Cylindrical effect and the structure of SWNT. (a) Carbon atom are displaced upward when graphene sheet is rolled up to SWNT. (b) 3D cylindrical coordinate (r, θ, t) of SWNT.

シリンダー構造の SWNT を仮定すると, Fig. 4.6(b) に示す通り δz_n は以下の式で計算できる.

$$\delta z_n = \frac{d_t}{2} - \frac{d_t}{2} \cos \theta_n = \frac{d_t}{2} (1 - \cos \theta_n) \tag{4.2}$$

それゆえ円筒効果 $\delta z_n/d_t$ は

$$\frac{\delta z_n}{d_t} = \frac{1}{2} (1 - \cos \theta_n) \tag{4.3}$$

と計算することができる.上式に Eq. (3.13) ~ Eq. (3.13) を代入することで円筒効果を簡単に 見積もることができる.

4.2.3 ボンド長の変化における円筒効果についての考察

円筒効果 $\delta z/d_t$ のカイラル角に対する分布を Fig. 4.7(a) に, SWNT の軸方向とのなす角度に対する分布を Fig. 4.7(b) に示す.この分布は Brenner ポテンシャルを用いて計算したボンド長の変化 Fig. 4.5(a), (b) に極めて近い分布となっていることは明らかである.ゆえに, Brenner ポテンシャルでの構造最適化は,主に円筒効果 $\delta z/d_t$ の影響を受けると考えられる. Fig. 4.7(b) より, SWNT 軸方向からの角度が 0° では円筒効果は $\delta z/d_t = 0$ であるが, Fig. 4.5(b) に示した実際のボンド長の変化では $\xi_n > 0$ である.この違いは, SWNT が厳密な sp² 混成軌道でなく, sp² と sp³ の間の軌道を取っているために,ボンド長全体が sp² の 1.42Å から sp³ の 1.54Å に近づく方向へシフトしていると考えれば,幾何学的に説明することができる.



Fig. 4.7: Calculated $\delta z/d_t$ plotted against (a) chiral angle and (b) angle from translation vector.

以上で Brenner ポテンシャルを用いた構造最適化計算についての考察を終える.Brenner ポテンシャルでの Fig. 4.2 の計算結果は Fig. 4.1(a) と傾向が大きく異なっており,またボンド 長の変化 Fig. 4.5 も単純な幾何学効果である円筒効果のみで大部分説明できてしまった.そ れゆえ,Brenner を用いた計算が実際の現象を再現しているかという点については疑わしい ものがある,と考えざるを得ない.それゆえ,次項で tight-binding 近似による電子状態を考 慮した構造最適化計算を行い,Brenner による最適化が正しいかどうかを検証する.

4.3 tight-binding 近似による構造最適化

次に tight-binding 近似を用いて構造最適化計算を行った結果について, Brenner の計算の 検証を行いながら考察を加える.ポテンシャルは Tang らによる環境依存ポテンシャル [37] を 用いた.

4.3.1 計算結果

tight-binding 近似を用いて最適化したグラフェンのボンド長は $a_{c-c} = 1.41538$ Å であった.次にグラフェンの最適化構造であるシリンダー構造を初期値として SWNT の構造最適化計算を行った.その計算結果を以下に示す.

a) 過去の研究との比較

 Fig. 4.8(a) に, tight-binding 近似を用いた SWNT の半径,カイラル角,並進ベクトルの

 構造最適化の結果を表す.最適化計算は Brenner と同じく直径が 3.9 Å から 30 Å の全ての

 SWNT について行われている.また Fig. 4.8(b) に,比較として Popov の結果を再掲する.



Fig. 4.8: Difference of radius ΔR , length of translation vector ΔT , and chiral angle $\Delta \theta$ between cylindrical structure and optimized structure. (a) is calculated with Tang's environment-dependent tight-binding method, (b) is Popov's result (same as Fig. 4.1(a)).

tight-binding 近似での計算結果は Brenner の計算結果と違い, Popov の結果に傾向がよく 似ており,全体的に SWNT 半径が大きくなり, SWNT 軸方向の並進ベクトルの長さが短く なっている.半径が大きくなるのは Brenner の項で説明した通り, グラフェンのシートを丸 めた際に生じる歪みを,半径を大きくすることで軽減しようとしている,と考えることがで きる.

カイラル角は全体的に小さくなっているが,これは $\Delta R \ge \Delta T$ の傾向から説明を与えるこ とができる.SWNT は半径 ΔR が大きくなり軸方向長さ ΔT が小さくなっている.Fig.1.3 において半径に伸ばし,軸方向を縮めるとグラフェンの基本格子ベクトル a_1, a_2 のなす角が 小さくなるよう変形する.それに従いカイラル角も全体的に小さくなったものであると考え られる.なお, $\Delta \theta = 0^\circ$ の点が zigzag SWNT であることは Brenner 計算の考察で説明した 通りである.

Fig. 4.8(a) の各グラフには Fig. 4.8(b) と違って,点列に一定のパターンが見られるが,これは最適化計算が Popovの計算より上手く収束しているために,カイラル指数間の関係が表れたものであると考えられる.

 Fig. 4.9 に zigzag SWNT のボンド長の変化とボンドのなす角についての計算結果を示す.

 この結果は Fig. 4.1(b), (c) の Kanamitsu らによる LDA の研究と比較することができる.



Fig. 4.9: Difference of (a) bond length and (b) bond angle of zigzag SWNT.

ボンド長の変化が LDA に比べ 1.5 倍程度小さいものの大体の傾向は LDA の結果と合って いる.またボンドのなす角の結果は LDA とよく一致している.これは, tight-binding 近似 の構造最適化が LDA の構造最適化計算とよく一致する結果となる,という Popov の考察 [29] にもよく対応している.

Fig. 4.9 において,点が3つおきに点列からずれた場所にあるが,これは mod 1, すなわち n-mを3で割った余り1のSWNTであり, mod 依存性が表れていると考えられる.しかし Fig. 4.1(b), (c)の Kanamitsu らの LDA の結果にはそれが見られないという違いも存在する.

b) ボンド長の変化の結果

Fig. 4.10 に SWNT の 3 種類のボンドの長 さの変化 ξ_n の,カイラル角に対する分布を 示す. ξ_n は Eq. (4.1) によって規格化された ボンド長の変化である.n = 1, 2, 3の区別 は Brenner と同じく Fig. 4.4 の図に対応して いる.

これは Brenner ポテンシャルによる最適化 の結果 Fig. 4.5(a) とは大きく異なっている. また,各ボンド長の変化 ξ_n が 3 本のライン に分裂していることが分かるが,これは mod による効果であると考えられる.

次に SWNT の軸方向と各ボンドとのなす 角度を横軸とした図を Fig. 4.11(a) に,また それを mod ごとに分類した図を Fig. 4.11(b) に示す.Fig. 4.11(b) より分裂している 3本 のラインは mod による影響であることがわ かる.mod はカッティングラインが K 点付近



Fig. 4.10: Change of SWNT bond length from graphene plotted against chiral angle.

を通る通り方が異なるために発生する,逆格子を考慮して初めて現れる分類なので,Brenner による幾何学的な計算だけでは表れず,電子状態を考慮した tight-binding 近似で初めて表れ る効果である.また Fig. 4.11(b)のグラフにおいて金属 SWNTのラインが真ん中に1本あっ て,mod 1とmod 2の半導体 SWNTのラインが上下に分裂している格好であるが,30°以 下と 30°以上では上下関係が逆転していることが分かる.



Fig. 4.11: Change of SWNT bond length from graphene plotted against the angle between each bond and translation vector.

4.3.2 SWNT 混成軌道とボンド長の変化

tight-binding 近似による構造最適化は Brenner による構造最適化の結果とは全く異なるものであった.これは Brenner による構造最適化で説明した円筒効果以外に,別の支配的な効果が存在していることを表している.この量子計算特有の効果を分子軌道法によって考える.

ボンドを生成している原子間の距離は,2つの原子間の原子核の反発エネルギーと電子の引 カエネルギーのバランスで決定される.原子核の反発エネルギーは原子の種類によって決ま るので,構造最適化でのボンド長の変化に関係するのは電子の引力エネルギーの変化である. 分子軌道法の場合,電子の引力エネルギーは電子軌道同士のクーロン積分によって表される.

SWNT とグラフェンを比較した場合,電子軌道同士のクーロン積分の変化を引き起こす要素として,

- 個々の軌道自体の性質の変化
- 隣り合う原子同士の軌道の重なりの変化

の 2 種類が考えられる.このうち前者はグラフェンの sp^2 混成軌道と SWNT 混成軌道の s性の変化が考えられる.この効果は主にピラミッド化角の変化によって引き起こされるものである.また後者は SWNT の再混成 π 軌道の重なりの変化が考えられる².この重なりの変化の効果は主に二面角の変化によって引き起こされるものである.

これを踏まえて,

- クーロン積分の変化とボンド長の変化の関係
- ピラミッド化角,二面角の変化とクーロン積分の変化の関係

を調べることで,ピラミッド化角や二面角といった幾何学的なパラメタがボンド長にどのような影響を与えているかを考察する.

 $^{^{2}\}sigma$ 軌道はグラフェンでも SWNT でも常にボンドと同じ向きを向いているため,幾何学的な位置関係の変化はない.

a) クーロン積分の変化とボンド長の変化

1 ボンドあたりのクーロン積分の変化はそのボンドを形成する電子の引力エネルギーの変化を表す [23].ここでは電子の引力エネルギー,すなわちクーロン積分の変化に対してボンド長がどのように変化するかを考える.あるボンドが長さ r_0 ,全エネルギー E_0 で原子核の反発エネルギーと電子の引力エネルギーが釣り合っているとする.ボンドの長さが平衡長さ r_0 から $r_0(1+\xi)$ (ただし $\xi \ll 1$)に変化したとき,全エネルギー $E(\xi)$ は調和振動近似を用いて,

$$E(\xi) = E_0 + \frac{1}{2}C_0\xi^2 \tag{4.4}$$

と表すことができる.次に平衡距離 r_0 のときにこのボンドのクーロン積分が δh_0 だけ変化したと仮定する.クーロン積分は距離の 2 乗に反比例するため [23],変化量を ξ の関数で書き表すと,

$$\delta h(\xi) = \delta h_0 \left(\frac{r_0(1+\xi)}{r_0}\right)^{-2} = \delta h_0 (1+\xi)^{-2}$$
(4.5)

となる.このときボンドの全エネルギー $E'(\xi)$ は

$$E'(\xi) = E_0 + \frac{1}{2}C_0\xi^2 + \delta h_0(1+\xi)^{-2}$$
(4.6)

となる.

クーロン積分が変化したことにより,ボンド長が初期値 r_0 から変化するが,変化後のボンド長は全エネルギー $E'(\xi)$ が最小値を取るときの長さなので,

$$\frac{dE'(\xi)}{d\xi} = C_0\xi - 2\delta h_0(1+\xi)^{-3} = 0$$
(4.7)

が成立する . $\xi \ll 1$ なので , $(1+\xi)^{-3} \simeq 1-3\xi$ と近似すると ,

$$C_0\xi - 2\delta h_0(1 - 3\xi) = 0 \tag{4.8}$$

で、 $ク-ロン積分の変化 \delta h_0$ も C_0 に比べて十分に小さいとして 2 次の微小量 $\delta h_0 \xi$ を無視すると³

$$\xi = \frac{2}{C_0} \delta h_0 \tag{4.9}$$

となる.以上より,ボンド長の変化は近似的にクーロン積分の変化量と線形な関係に近似で きることが分かる.

 $^{{}^{3}}$ ダイヤモンドでは C_{0} は35.2 eV程度である[23].

b) ピラミッド化角,二面角の変化とクーロン積分の変化

次にクーロン積分の変化量がピラミッド化角,二面角によりどのように表せるかを考察する.SWNT 混成軌道においてある原子とその最近接の原子との間に存在するクーロン積分は, 再混成 σ 軌道同士のクーロン積分 H'_{σ} ,再混成 π 軌道同士のクーロン積分 H'_{π} ,再混成 σ 軌道 と再混成 π 軌道のクーロン積分 $H'_{\sigma\pi}$ の3種類である.以下,これらを計算する.

再混成 σ , π 軌道 Eq. (3.33) において再混成 σ , π 軌道を再混成 π 軌道の s 性 c_{π} を用いて表 した.ここでは以下の計算を簡単にするため,再混成 σ 軌道 ψ'_{σ} と再混成 π 軌道 ψ'_{π} を表し 直す.

再混成 σ 軌道の s 性は, Eq. (3.33) より $(1 - c_{\pi})/3$ である. 炭素原子の 2s 軌道 ψ_{2s} とボンド の方向を向いた 2p 軌道 $\psi_{p\sigma}$ を用いると, 再混成 σ 軌道 ψ'_{σ} は以下の通りに表すことができる.

$$\psi'_{\sigma} = \sqrt{\frac{1 - c_{\pi}}{3}}\psi_{2s} + \sqrt{\frac{2 + c_{\pi}}{3}}\psi_{p\sigma} \tag{4.10}$$

再混成 π 軌道の s 性は, Eq. (3.33) より c_{π} である.炭素原子の 2s 軌道 ψ_{2s} とボンドに対して θ_P だけ回転した 2p 軌道 $\psi_{p\pi}$ を用いると,再混成 π 軌道 ψ'_{π} は以下の通りに表すことができる.

$$\psi_{\pi}' = \sqrt{c_{\pi}}\psi_{2s} + \sqrt{1 - c_{\pi}}\psi_{p\pi} \tag{4.11}$$

ただし2つの2p軌道は二面角 θ_D だけのねじれを持つ.

各クーロン積分の計算 最近接の再混成 σ 軌道同士のクーロン積分 H'_{σ} は, Eq. (4.10) で表し た再混成 σ 軌道 ψ'_{σ} を用いると,以下の通りに計算することができる.

$$H'_{\sigma} = \frac{1 - c_{\pi}}{3}h^{ss} + \frac{2\sqrt{(1 - c_{\pi})(2 + c_{\pi})}}{3}(-h^{sp}) + \frac{2 + c_{\pi}}{3}(-h^{\sigma})$$
(4.12)

式中の $-h^{sp}, -h^{\sigma}$ は, Fig. 2.4 で示した通り h^{sp}, h^{σ} が, 異符号の波動関数の重なりを持って いることを想定しているため, σ 軌道のような同符号の波動関数の重なりを持つものの場合 には負号をつける必要がある.

再混成 π 軌道同士の積分は, ピラミッド化角 θ_P と二面角 θ_D の変化により, グラフェンの sp² 混成軌道におけるクーロン積分から SWNT 混成軌道におけるクーロン積分 H'_{π} に変化する. $\theta_D = 0^\circ$ のとき再混成 π 軌道同士のクーロン積分 H'_{π} は, Eq. (4.11) で表した再混成 π 軌道 ψ'_{π} を用いると,以下の通りに表すことができる.

$$H'_{\pi}|_{\theta_D=0} = c_{\pi}h^{ss} + 2\sqrt{c_{\pi}(1-c_{\pi})h^{sp}\cos\theta_P} + (1-c_{\pi})(-h^{\sigma}\cos^2\theta_P + h^{\pi}\sin^2\theta_P)$$
(4.13)

さらに $\theta_D \neq 0^\circ$ のときは, $2p_z$ 軌道の積分値 h^{π} が Fig. 3.4 に示したねじれのため $\cos \theta_D$ の平行成分と $\sin \theta_D$ の垂直成分に分けられる.このうち垂直成分は波動関数の重なりを持たないため, h^{π} は $\cos \theta_D$ 倍となる.それゆえ,

$$H'_{\pi} = c_{\pi}(-h^{ss}) + 2\sqrt{c_{\pi}(1-c_{\pi})h^{sp}\cos\theta_{P}} + (1-c_{\pi})(-h^{\sigma}\cos^{2}\theta_{P} + h^{\pi}\sin^{2}\theta_{P}\cos\theta_{D})$$
(4.14)

と表すことができる.

グラフェンでは σ 軌道と π 軌道は直交しているため重なりはないが, ピラミッド化角 θ_P の 変化により, ある原子の再混成 σ 軌道とその最近接原子の再混成 π 軌道とは重なりを持つようになり, クーロン積分 $H'_{\sigma\pi}$ が発生する. Eq. (4.10), Eq. (4.11) において, $\psi_{p\sigma}$, $\psi_{p\pi}$ はピラ ミッド化角 θ_P をなしているので, $H'_{\sigma\pi}$ は以下の通りに表すことができる.

$$H'_{\sigma\pi} = \sqrt{\frac{c_{\pi}(1-c_{\pi})}{3}}h^{ss} + \left(\sqrt{\frac{c_{\pi}(2+c_{\pi})}{3}} + \sqrt{\frac{(1-c_{\pi})^2}{3}}\cos\theta_P\right)(-h^{sp}) + \sqrt{\frac{(1-c_{\pi})(2+c_{\pi})}{3}}(-h^{\sigma})\cos\theta_P$$
(4.15)

各クーロン積分のプロット Fig. 4.12(a) ~ (c) に, クーロン積分 H'_{σ} , H'_{π} , $H'_{\sigma\pi}$ の, 再混成 π 軌道の s 性に対する変化を示す.また Fig. 4.12(d) には各クーロン積分がグラフェンの sp² 混 成軌道の値からの変化を示している.プロットには文献 [23] で炭素間距離 d = 1.42 Å とした ときの各積分関数の値

$$h^{ss} = -1.40 \times \frac{\hbar^2}{m_e d^2} = -5.291 \,[\text{eV}]$$
 (4.16)

$$h^{sp} = 1.84 \times \frac{\hbar^2}{m_e d^2} = 6.953 [eV]$$
 (4.17)

$$h^{\sigma} = 3.24 \times \frac{\hbar^2}{m_e d^2} = 12.24 [\text{eV}]$$
 (4.18)

$$h^{\pi} = -0.81 \times \frac{\hbar^2}{m_e d^2} = -3.061 \,[\text{eV}]$$
 (4.19)

を用いて計算した値を用いる.ただし,式中の \hbar はプランク定数を 2π で割った値, m_e は電子の質量である.また, π 軌道の $s \ge c_{\pi}$ は sp^2 混成軌道で 0, sp^3 混成軌道で 1/4 なので, SWNT 混成軌道では $0 \le c_{\pi} \le 1/4$ である.しかし,次節で計算する通り,SWNT 混成軌道の s 些は (5,0), (4,2), (3,3)SWNT という直径が 4Å 程度の極めて細い SWNT であっても $c_{\pi} \simeq 0.06$ 程度なので,以下では $c_{\pi} \le 0.06$ 程度の比較的 sp^2 混成軌道に近い領域を想定し考察している.

Fig. 4.12(a), (b) に示す通り, 再混成 π 軌道の s 性 c_{π} に対して H'_{σ} はほとんど変化せず, H'_{π} はほぼ線形な変化を示す.また Fig. 4.12(c) に示す通り, $H'_{\sigma\pi}$ は c_{π} に対して曲線的な変化を示すが, c_{π} が 0.06 以下の sp² 寄りの領域のみを見れば近似的に c_{π} に対してほぼ線形に変化をすると考えることができる.また Fig. 4.12(d) より c_{π} が 0.06 以下では H'_{π} の変化が最も大きいが, 1 つのボンドあたり電子 2 個存在する σ 結合に比べ, π 軌道は 1 つのボンドあたりの電子が 2/3 個なので,ボンドあたりのクーロン積分の変化の寄与は H'_{π} ではなく,もっと小さい値にある.

また Eq. (4.14) に示した通り, H'_{π} は二面角 θ_D の変化に対して, h^{π} の係数が $\cos \theta_D$ に線 形に小さくなるので,二面角の変化に対するクーロン積分の変化は $\cos \theta_D$ に比例すると考えられる.

以上の考察により,ボンド長の変化を引き起こすクーロン積分の,グラフェンから SWNT への変化量は,ピラミッド化角 θ_P に対して $c_{\pi} = 2/\tan^2 \theta_P$ にほぼ線形に,二面角 θ_D に対し $\cos \theta_D$ に線形に変化することが分かる.



Fig. 4.12: Transfer integral of (a) nearest rehybridized σ orbitals, (b) nearest rehybridized π orbitals, (c) nearest rehybridized σ and π orbitals. (d) is the change of each transfer integral from graphene sp².

4.3.3 ピラミッド化角と二面角の変化によるボンド長の変化の考察

前項を総合すると,ボンド長の変化が,ピラミッド化角に対し $c_{\pi} = 2/\tan^2 \theta_P$ に線形な変化,二面角に対して $\cos \theta_D$ に線形な変化をすることが分かった.グラフェンではピラミッド化角 90°,二面角 0° なので

$$2/\tan^2\theta_P = 0, \quad \cos\theta_D = 1$$

である.ゆえに,グラフェンからの $1/\tan^2\theta_P$ と $\cos\theta_D$ の変化をそれぞれ c_P , c_D とすると,

$$c_P = 2/\tan^2 \theta_P \tag{4.20}$$

$$c_D = \cos \theta_D - 1 \tag{4.21}$$

となる.ここでは,ボンド長の変化に影響を与える効果として *c*_{*P*}, *c*_{*D*} をそれぞれピラミッド 化角効果,二面角効果と呼ぶ.

シリンダー構造の SWNT を仮定し, Eq. (3.41), Eq. (3.45) によりピラミッド化角, 二面角 を計算する.Fig. 4.13(a) にピラミッド化角効果と二面角効果のカイラル角に対する変化を示 す.また, Fig. 4.13(b) に tight-binding 近似で計算したボンド長の変化 Fig. 4.10 を再掲する. 図より, tight-binding 近似で計算したボンド長の変化の主要な効果が二面角効果であること は明らかである.またピラミッド化角効果はグラフの全体的なシフト量を与えていると考え られる.

ピラミッド化角効果と二面角効果をボンドと SWNT 軸方向のなす角に対してプロットしたものを Fig. 4.14(a) に示す.また, Fig. 4.14(b) に tight-binding 近似で計算したボンド長の変化 Fig. 4.11(a) を再掲する.二面角効果が構造最適化におけるボンド長の変化の主要な効果であることがよりはっきりと分かる.しかし, ピラミッド化角効果と二面角効果はどちらも Fig. 4.14(a) において左右対称な形をしているのに比べ,計算結果の Fig. 4.14(b) は左右非対称の形をしている.この非対称性はピラミッド化角効果と二面角効果だけからは説明することができないため, tight-binding 近似による構造最適化に影響を与える効果として, ピラミッド化角効果と二面角効果以外にも別の効果が存在すると考えるべきである.


Fig. 4.13: (a) Pyramidalization angle effect and dihedral angle effect. (b) Change of SWNT bond length from graphene. Both are plotted against chiral angle, and (b) is same as Fig. 4.10.



Fig. 4.14: (a) Pyramidalization angle effect and dihedral angle effect. (b) Change of SWNT bond length from graphene, Both are plotted against angle from translation vector, and (b) is same as Fig. 4.11(a).

4.3.4 円筒効果の分子軌道論的解釈

ピラミッド化効果と二面角効果の計算では、常に最近接の原子のみを考慮していた.しかし実際は 2s 軌道, 2p 軌道共に第 2 近接以遠の原子とも重なりを持つ.ここでは第 2 近接以遠の原子との再混成 σ 軌道の重なりを考える.

 σ 軌道は方向を持つ.すなわち, σ 軌道の方向かまたはその 180° 反対に存在する電子軌道 とは大きな重なりを持ち, σ 軌道の方向と直行する方向の電子軌道とは重なりを持たない. グ ラフェンは平面状のシートであるため, ある原子から各ボンドの方向を見たとき, その眺め はまったく同一になる.すなわち, σ 軌道の持つ方向性によってそれぞれの σ 軌道に差が現 れることはない.このためグラフェンの3つの σ 軌道は等価であると.

しかし SWNT は円筒状のシートであるためグラフェンの 3 回対称性が崩れ, 3 つの σ 軌道 は等価でなくなる.そのため SWNT 軸方向を向く σ 軌道は SWNT 軸方向にある波動関数と 重なりを持ち, SWNT 円筒方向を向く σ 軌道は SWNT 円筒方向にある波動関数と重なりを 持つ.

Fig. 4.15 に SWNT 上の軸方向を向く σ 軌道の組と円筒方向を向く σ 軌道の組を 示す. グラフェンでは軸方向と円筒方向の 第n近接原子は等距離 r_1 にあっても,そ れを巻いた SWNT では,円筒方向での距 離 r_1 は円筒面に沿って測った距離になっ てしまうため,実際の距離 r_2 の方が短く なる.それゆえ,平面のグラフェンでは同 じ距離にあったはずの原子も,巻いてしま うと円筒方向の原子間距離 r_2 の方が軸方 向の原子間距離 r_1 より短くなり,重なり が強くなる.

一方 Fig. 4.15 に示した通り, グラフェ ンでは向かい合っていた σ 軌道同士でも, 円筒面に巻いてしまえば,円筒の曲率だけ σ 軌道は角度がつき,重なりが弱くなる.



Fig. 4.15: Pair of σ orbitals toward SWNT axis and toward SWNT circumferential direction.

以上の影響のため,円筒方向を向く σ 軌道と軸方向を向く σ 軌道は軌道の重なり方が異なるため,クーロン積分の値も変化するはずである.それゆえ,円筒方向を向くボンドと軸方向を向くボンドの長さは異なり,ここに非対称性が現れる.この非対称性は以上の考察よりSWNTが円筒であることに起因していると考えられるので,Brennerの構造最適化の考察での円筒効果は,tight-binding 近似の構造最適化でも現れると考えられる.

4.4 Brennerとtight-binding 近似の比較

ここまでで Brenner ポテンシャルと tight-binding 近似の 2 つの手法により構造最適化計 算を行い,主にボンド長の変化について,変化に寄与する効果に注目しながら考察を加えた. その結果, tight-binding 近似計算でのボンド長の変化は二面角効果の影響が一番大きかった のに比べ, Brenner ポテンシャル計算ではその効果が全く現れなかった.ここでは Brenner ポテンシャルにおいて二面角効果が現れない原因について考察を加える.

Fig. 4.16 に 2 通りの原子構造を示す. (a) は二面角が 0°の構造, (b) は二面角が 90°の構造で あるという違いがあるが,その他のパラメタであるボンド長 r_{AB} ,ボンド間の角度 $\theta_1^A, \theta_2^A, \theta_1^B, \theta_2^B$ は等しいものとする.2つの構造は二面角が異なるので,tight-binding 近似計算では π 軌道の重なりの違いにより,ボンド長 r_{AB} が異なった値となる.



Fig. 4.16: Two structures of carbons. (a) Dihedral angle of carbons is 0° and there are overlap of π orbitals. (b) Dihedral angle of carbons is 90° and there aren't any overlap of π orbitals.

Brenner ポテンシャルでのボンドの結合エネルギーは以下の式で与えられる.

$$E_b = V_R(r_{AB}) - B(\theta_1^A, \theta_2^A, \theta_1^B, \theta_2^B) V_A(r_{AB})$$

$$\tag{4.22}$$

ここで $V_R(r_{AB})$, $V_A(r_{AB})$ はそれぞれ原子間の反発エネルギーと引力エネルギーを表し,ボ ンド長 r_{AB} のみの関数である.また $B(\theta_1^A, \theta_2^A, \theta_1^B, \theta_2^B)$ は3体間の補正係数を表す.Fig. 4.16 に示す通り, (a) と (b) の 2 つの構造はボンド長 r_{AB} , ボンド間の角度 $\theta_1^A, \theta_2^A, \theta_1^B, \theta_2^B$ は同じ であるため,上式の結合エネルギー E_b は二面角の違いがあるにも関わらず Fig. 4.16(a), (b)2 つの構造で同じ値を取る.すなわち,Brenner ポテンシャルは二面角を考慮することができ ない.

tight-binding 近似でのボンド長最適化では,二面角効果と円筒効果のほかに mod による効果とピラミッド化角効果があった.このうち mod による効果は SWNT の逆格子のカッティン グラインの通り方に起因するものであり,幾何学から決定される Brenner ポテンシャルでは考慮することができない.またピラミッド化角効果は sp² 混成軌道と SWNT 混成軌道の s 性の違いに起因するものであったが,Brenner ポテンシャルでは 3 体間の補正係数 $B(\theta_1^A, \theta_2^A, \theta_1^B, \theta_2^B)$ に含まれているので,ピラミッド化角効果は考慮されていると考えられる.

以上より, Brennerの構造最適化によるボンド長の変化は, 円筒効果とピラミッド化角効 果のみに起因し, tight-binding 近似によるボンド長の変化は, Brennerの2つの効果に二面 角効果と mod による効果が追加された形となっていると考えられる.

4.5 ボンド長の変化のパラメタフィッティング

tight-binding 近似の構造最適化におけるボンド長の変化の計算結果 Fig. 4.10 は,様々な効果を考慮することで説明できた.ここではそれをパラメタフィッティングして,計算結果を 簡単な数式により再現することを考える.

フィッティング式ではこれまでに説明した効果を全て考慮する.すなわち,フィッティング 式を以下の通りに立式する.

$$\xi = c_1 c_P + c_2 c_D + c_3 \times \frac{\delta z}{d_t} + \frac{c_4 \theta + c_5}{d_t^2} = \frac{2c_1}{\tan^2 \theta_P} + c_2 (\cos \theta_D - 1) + c_3 \times \frac{\delta z}{d_t} + \frac{c_4 \theta + c_5}{d_t^2}$$
(4.23)

ここで,フィッティング式の各項は順にピラミッド化角効果 $(c_P = 2/\tan^2 \theta_P)$,二面角効果 $(c_D = \cos \theta_D - 1)$,円筒効果 $(\delta z/dt)$,mod による効果で,mod による効果は SWNT 軸 方向に対する角度 θ の 1 次式と仮定した.

係数 $c_1 \sim c_5$ はフィッティングパラメタで, $c_1 \sim c_3$ は全ての SWNT で同一の値を取るが, c_4, c_5 は Fig. 4.11(b) で示した 3 本のラインで別の値を取るものとする. 具体的にはカイラル 指数 (n, m) における n - m を 3 で割った余り (mod) に対して, mod 0 の金属性 SWNT のライン (これを Line 0 と呼ぶ) で $c_4 = c_5 = 0$, $\theta < 30^\circ$ の mod 2 と $\theta > 30^\circ$ の mod 1 のライン (Line 1 と呼ぶ) で共通の値, $\theta < 30^\circ$ の mod 1 と $\theta > 30^\circ$ の mod 2 のライン (Line 2 と呼ぶ) で別の共通の値となっている.

フィッティング計算は,ボンド長変化の計算結果のプロット Fig. 4.11(b) でラインから不自 然にずれている (4,2), (5,2), (6,3) SWNT と zigzag SWNT, armchair SWNT を除いた,直 径 3.9 Å ~ 30 Å の全 SWNT に対して行った.またフィッティングは tight-binding 計算値と フィッティング式の値のずれの二乗和を目的関数とし,それを最小にするよう設計変数 $c_1 ~ c_5$ を最適化した.

Fig. 4.17(a) にフィッティングを行った結果を示す. 誤差の最大値は (5,1) SWNT の ξ_2 で -0.00146 である. グラフより,フィッティング式がよくボンド長の変化の計算結果を再現し ていることが分かる.これは Eq. (4.23) で考慮した 4 つの効果で tight-binding 近似の構造最 適化をほとんど全て説明できることを示している.

誤差の生じる主な原因としては、各種効果で用いられた幾何学パラメタ $\theta_P, \theta_D, \delta z$ の値が 最適化構造での値ではなく、シリンダー構造のSWNTを用いていることが挙げられる、シ リンダー構造からの構造変化によって幾何学パラメタも同時に変化するため、最適化構造の SWNTでは $\theta_P, \theta_D, \delta z$ は正確な値とは言えない、次に mod による効果を1次式と仮定して いることが挙げられる.mod による効果を考察してパラメタにより定量的に評価することは、 今後の課題である.

Fig. 4.17(b) にフィッティング式 Eq. (4.23) の各項をそれぞれ個別に計算した結果を示す.考察の通り,二面角による効果がもっとも大きいことが分かる.

Table. 4.1 にフィッティングパラメタを示す.これらのパラメタを用いれば tight-binding 近 似で最適化したボンド長を簡単に再現することが可能である.



Fig. 4.17: (a) Fitting result of the changes of bond lengths compared with tight-binding calculation. (b) Each effect on the changes of bond lengths.

parameter	Line 0	Line 1	Line 2
$c_1 \ [-]$	-0.140		
$c_2 \ [-]$	-0.0932		
$c_3 \ [-]$	0.0599		
$c_4 \left[\text{deg}^{-1} \cdot \text{nm}^2 \right]$	0.0	-4.40×10^{-6}	-1.44×10^{-5}
$c_5 [\mathrm{nm}^2]$	0.0	5.23×10^{-5}	9.63×10^{-4}

Table. 4.1: Fitting parameters of the changes of bond lengths.

第5章 SWNT電子状態の考察

前章で求めた最適化構造を用いて,ここでは構造最適化と曲率がSWNTの電子状態にどの ように影響を及ぼすかを考察する.電子状態の計算は全て Hamada tight-binding を用いた [38].Hamada tight-binding はLDA で計算したグラフェンとフラーレン C₆₀のエネルギーバ ンドを伝導帯も含めて再現できるよう構築されたポテンシャル関数で,SWNTのエネルギー バンドもよく再現できることが確認されている.

5.1 過去の研究

SWNT の電子状態に関する研究はカーボンナノチューブ発見直後から盛んに研究された. カーボンナノチューブ発見の翌年となる 1992年には, SWNT エネルギーバンドが zone-folding 計算 [39],並進対称性のみを考慮した直接計算 [40] で行われ,巻き方により金属性にも半導 体性にもなり得るという特異な性質とともに発表された.また zone-folding 計算により,カ イラル指数 (n,m) について, n - m が3で割り切れれば金属性,割り切れなければ半導体性 であることも予測された [41, 42].

SWNTの曲率がエネルギーバンドに及ぼす影響も早くから指摘されはじめ、その原因は SWNT曲率による σ - π 軌道の再混成のためであると解明された [43].曲率を考慮に入れるこ とで、特に zigzag SWNTのバンドギャップが小さくなる.さらに、(5,0) SWNTでは zonefolding 計算で半導体性であると予測されるにもかかわらず、曲率を考慮している直接計算で は金属性を示すことが計算された.しかし、曲率が SWNT エネルギーバンドに及ぼす影響 は、専らそのバンドギャップが小さくなるという点のみ注目され、(5,0) SWNT が金属性とな ること、armchir SWNT 以外の SWNT で金属性であると予測されたものが全て小さいバン ドギャップを持った半導体であることが示された以外は、詳細な解析はなされなかった.

Fig. 5.1(a) に (6,0) SWNT の σ - π 再混成の様子を示す. グラフェンシートを巻いて (6,0) SWNT を作る過程を計算することで, σ - π 再混成について考察している.また Fig. 5.1(b) に tight-binding 近似で計算した, zigzag SWNT のバンドギャップを示す. (6,0) や (9,0) の SWNT が小さなバンドギャップを持っていることが確認できる.

1999年のKataura plotの発表 [10] により,SWNTのカイラル指数による光学特性が1枚のグラフに整理された.しかし,Kataura らにより計算されたプロットが zone-folding 計算によるものであったため,共鳴ラマン分光や蛍光分光の実験値とのずれが大きく,計算値と実験値が定量的に合わないことが問題となった.以後,電子状態に関する研究はさらに続けられ,LDAやGWなどの第一原理計算を用いた,いくつかのSWNTに関する詳細な電子状態計算[25,44]や,カイラル対称性を取り入れた tight-binding 近似による,曲率を取り入れた Kataura plotの計算[29,30]が行われた.しかし曲率の影響は依然としてバンドギャップの変化という点でしか触れられていない[25,29,45].

曲率や構造最適化が SWNT 電子状態に与える影響については,カイラル対称性を取り入れ ない tight-binding 計算 [24],カイラル対称性を取り入れた tight-binding 計算 [29, 30], LDA 計算 [31, 32, 35], GW 近似計算 [25] などが挙げられる.Fig.5.1(c) に (5,0) SWNT を LDA で計算した結果を示す.(5,0) SWNT のバンドギャップがなく,金属性であることが分かる.

しかし,LDA や GW 近似の計算については計算量の問題から,カイラル指数が zigzag や armachir などに限定されていたり [25, 31, 32],直径のほぼ等しい 3 本の SWNT に限定され ていたり [35] しており,またその考察もバンドギャップに関する議論のほかは実験値との比 較である場合がほとんどで,SWNTの曲率や構造最適化の効果を系統的に取り扱ったものは 存在しない.tight-binding 近似計算によるものは比較的多数の SWNT を対象とした計算が 多いが,どれも Kataura plot 作成に主眼を置いた研究であり,曲率が SWNT エネルギーバ ンドの変化に与える影響を定量的に考察したものはない.この理由として以下の 2 点が挙げ られる.

- SWNT 電子状態研究の初期に電子状態の系統的な解析を可能とした zone-folding 解析 がグラフェンの逆格子上での解析であるため, グラフェンの逆格子を経由しない SWNT の直接計算では zone-folding 解析が使用できない.
- 系統的な研究を行うにはある程度のカイラル指数に対する直接計算のエネルギーバンドが必要であるが,LDAやGW近似は計算量が多いためにそれが不可能であり,また同じ計算量の問題により解析対象が構造の簡単なzigzagやarmchairに偏りがちである.



Fig. 5.1: Past studies on curvature effects of SWNT. (a) Evolution of the graphite tightbinding bands near the Fermi level for the (6,0) geometry under increasing curvature [43], (b) the energy band gap as a function of the number of hexagons on the circumference for tubules (n,0) [40], (c) calculated electronic band structures of the relaxed 4 Å SWNT's [35].

5.2 エネルギーバンドとKataura plot に関する考察

5.2.1 Kataura plotの比較

様々な条件により tight-binding 近似計算を行った Kataura plot を Fig. 5.2 に示す. (a) は zonefolding により求めたプロット, (b) はシリンダー 構造の SWNT より求めたプロット, (c) は最適 化構造の SWNT により求めたプロットである. すなわち, (a) と (b) は曲率の影響の違い, (b) と (c) は構造最適化の影響の違いである.

各 *E_{ii}* ラインを見ると, (a) に比べて (b), (c) はライン下側が稲穂のように垂れ下がった形を している.ライン下側は K→M 方向のカッティ ングライン上の JDOS ピークであり, ラインの 中央が armchair, ライン外側が zigzag SWNT の JDOS ピークである.それゆえ曲率の影響によ り, zigzag SWNTのK→M方向ピークが大き く下がり, 各ライン下側のファミリーパターン [46] が垂れ下がった形になると考えられる.ま た, (c) のプロットのみ各 *E*_{ii} ラインが大きく広 がった形をしている.それゆえ各 E_{ii} ラインの開 きは構造最適化の影響によるものであると考え られる.ただし,(b)のプロットも *E*_{ii} ラインは 多少開いているため,曲率の影響により構造最 適化が起こり,曲率により多少開いた Eii ライン が構造最適化によりさらに開く方向に変化した, と考えるべきである.

次に, mod 0 の SWNT のバンドギャップにつ いて考察する.zone-folding による解析により, mod 0 の全ての SWNT ではバンドギャップが 0 eV であることが知られている [9].これは, mod 0 の SWNT のカッティングラインが全てギャッ プ 0 eV の K 点を通るからである.Fig. 5.2(a) に おいてもそのことが確認できる.しかし, 曲率を 考慮した (b), さらに構造最適化した (c) では-部を除き全てバンドギャップ存在する.曲率や構 造最適化を考慮してもなお金属性である SWNT はカイラル角 30° の armchair SWNT のみであ る.それゆえ, (n,m)SWNT はn = m を満たす SWNT のみ金属性を示し, $n \neq m$ である SWNT は全て半導体性を示す.



Fig. 5.2: Various Kataura plots, (a) zonefolding graphene, (b) cylindrical SWNT, and (c) optimized SWNT.

1次元エネルギーバンドの比較 5.2.2

SWNT の1次元エネルギーバンドの比較を行 う. Fig. 5.4 に zigzag の (8,0) SWNT のエネル ギーバンドを示す.まず曲率の影響を考察する ため, Fig. 5.4(a)のzone-foldingとFig. 5.4(b)の シリンダー構造のエネルギーバンドを比較する. Fig. 5.4(a) に*1, *2 で示したバンドが, Fig. 5.4(b) では大きく下がっていることが分かる.*1,*2の π^* バンドは Fig. 5.4 に示した 2 つのカッティング ライン上のバンドに相当し, K→M 方向のバンド である.それゆえ,曲率の影響により,K→M方向 付近のエネルギーギャップが大きく下がっている と考えられる.次に構造最適化の影響を考察する ため, Fig. 5.4(b) のシリンダー構造と Fig. 5.4(c) Fig. 5.3: Brillouin zone of graphene and の最適化構造のエネルギーバンドを比較する.構 cutting lines of (8,0) SWNT. 造最適化の影響は曲率の影響ほど顕著ではない



が,*1,*2のπ*バンドがシリンダー構造よりさらに下がっていることが分かる.

なお,本研究による計算では(5,0) SWNT は金属性にはならなかった.Fig. 5.5 に(5,0) SWNTの最適化構造の直接計算によるエネルギーバンドを示す.これは LDA や GW 近似に よる過去の研究とは一致しないが, Miyake らによる tight-binding 近似計算の結果 [25] とは 一致している.

Fig. 5.6 に armchair の (5,5) SWNT のエネルギーバンドを示す. Fig. 5.6(a)→(b) の曲率の 影響としては, JDOS ピークを取る波数が全体的に左側 (SWNT エネルギーバンドでの Γ点 方向) にずれていることと, K 点を通るバンドのエネルギー変化が大きいことが挙げられる が, zigzag SWNT ほどその変化は大きくない.また, Fig. 5.6(b)→(c)の構造最適化の影響 はグラフからはほとんど見ることができない.

Fig. 5.7(a) に (11,0) SWNT の JDOS ピークでのエネルギーギャップの変化を示す.エネル ギーの変化は zone-folding の状態を基準にして,シリンダー構造,最適化構造の SWNT で の JDOS ピークのエネルギーギャップ値の変化を示している.zigzag SWNT である (11,0) SWNT では, zone-folding からシリンダー構造へ曲率が変化することにより, E_{44} のエネル ギーギャップが大きく下がっている.mod 2の (11,0) SWNT では E_{44} は K \rightarrow M 方向のカッ ティングライン上のピークであり,前述の $K \rightarrow M$ 方向で π^* 軌道が大きく下がるという現象に 対応していると考えられる、シリンダー構造から最適化構造への構造最適化による変化では $K \rightarrow M$ 方向の E_{22}, E_{44} ピークのギャップが小さくなり, $K \rightarrow \Gamma$ 方向 E_{11}, E_{33} ピークのギャッ プが大きくなるといったように, M 点方向か Γ 点方向かで変化は逆になる.これは Kataura ${
m plot}$ の考察での,曲率と構造最適化の影響が重なり合ってはじめて Kataura ${
m plot}$ の E_{ii} ライ ンが大きく開くことに対応していると考えられる.

Fig. 5.7(b) に (6,5) SWNT の JDOS ピークでのエネルギーギャップの変化を示す. armchair SWNT に近い (6,5) SWNT では (11,0) zigzag SWNT に見られた, M 点, Γ 点方向依存性は なく,エネルギーギャップの変化は K 点からの距離にほぼ比例している.また,その変化の 大きさも zigzag SWNT よりかなり小さいものとなっていることが分かる.





Fig. 5.4: Energy bands of (8,0) zigzag SWNT, (a) zonefolding graphene, (b) SWNT direct calculation with cylindrical structure, (c) SWNT direct calculation with optimized structure.

Fig. 5.5: (5,0) SWNT energy band with optimized and cylindrical structure.



Fig. 5.6: Energy bands of (5,5) zigzag SWNT, (a) zone-folding graphene, (b) SWNT direct calculation with cylindrical structure, (c) SWNT direct calculation with optimized structure.



Fig. 5.7: The change of JDOS peak energy gap. (a) (11,0) SWNT and (b) (6,5) SWNT.

5.2.3 2次元エネルギーバンドの比較

本研究ではカイラル対称性を考慮した tight-binding 近似で SWNT のエネルギーバンドを 求めている.カイラル対称性を考慮した計算の場合, zone-folding の計算と同様に円周方向の 周期境界条件を明示的に考慮しなければならない.このことはすなわち,円周方向の周期境 界条件を無視することが可能であることを表す.周期境界条件を無視した場合,エネルギー バンドはグラフェンと同様の2次元エネルギーバンドとなる.

Fig. 5.8 に, K 点の周りの π* 軌道と π 軌道のエネルギー準位の差の分布を示す.(b) は最適化構造の (7,0) SWNT,(c) は最適化構造の (4,4) SWNT,(d) はグラフェンである.(b) ~
(d) の分布は (a) に示した通り K 点を中心になるよう表示している.ここで逆格子における 各点の位置は,グラフェンの基本逆格子ベクトル b₁, b₂ を用いて

$$\begin{array}{rcl} \Gamma & : & \mathbf{0} \\ \mathrm{K} & : & \frac{2 \boldsymbol{b}_1 + \boldsymbol{b}_2}{3} \\ \mathrm{M}_1 & : & \frac{\boldsymbol{b}_1}{2} \\ \mathrm{M}_2 & : & \frac{\boldsymbol{b}_2}{2} \\ \mathrm{M}_3 & : & \frac{\boldsymbol{b}_1 + \boldsymbol{b}_2}{2} \end{array}$$

と定義した.構造最適化を行った SWNT では格子の歪みに対応して基本逆格子ベクトル b_1 , b_2 も歪むが,ベクトルの係数として逆格子空間を定義することで,カッティングラインと各 点の位置関係をグラフェンと等しくなるようにしている.ただし,Fig.5.8(b),(c)ではその 歪みは取り除いている.すなわち Brillouin 領域がグラフェンのように正六角形になるよう補 正して表示している.

Fig. 5.8(d) のグラフェンは K 点周りの 3 回対称性が見られるが, (b) の (7,0) SWNT は M₂ 方向のエネルギーギャップがとても小さくなっている.一方 (c) の (4,4) SWNT は (7,0) SWNT ほどの極端な変化は見られないが,全体的にエネルギーギャップが小さくなっており,かつ M₃ 方向のギャップが M₁, M₂ 方向に比べて小さくなっていることが分かる.(7,0) SWNT の M₂ 方向のエネルギーギャップが小さくなる現象は,1次元エネルギーバンドで見られた K→M 方向の π^* 軌道エネルギー準位の大きな低下や,Kataura plot で見られた各 E_{ii} ライン下部の ファミリーパターンの垂れ下がりとも対応していると考えられる.

Table. 5.1 に, グラフェン, (7,0) SWNT, (4,4) SWNT における K 点と M 点のエネルギー ギャップの値を示す. M 点に関してはどれもグラフェンの M 点におけるギャップよりは小さ いが,その中でも zigzag SWNT の M₂ 方向バンドギャップの値のみ他と大きく異なっている. また K 点のバンドギャップは armchair であるかどうかに関わらず, SWNT では 0 eV ではな い.しかし Fig. 5.8 では 0 eV ギャップの点は見られるため,構造最適化による格子の歪みの ため, 0 eV ギャップの点が K 点から移動したと解釈することができる.



Fig. 5.8: Contour plot of energy separation. (a) Reciprocal lattice of (b)-(d), (b) (7,0) SWNT with optimized strucure, (c) (4,4) SWNT with optimized strucure, and (d) graphene.

	- 07	0.1	I	-
	$M_1[eV]$	$M_2[eV]$	$M_3[eV]$	K[eV]
graphene	5.340	5.340	5.340	0.000
(4,4) SWNT	4.502	4.502	4.100	0.668
(7,0) SWNT	5.112	3.203	5.112	0.297

Table. 5.1: Energy gap at M and K point

5.3 M 点とK 点の変化の計算

前節での考察により,構造最適化と曲率の効果を取り入れた Kataura plot のファミリーパ ターンの垂れ下がりは,zigzag SWNTのM2点のエネルギーギャップの低下にあることを考 察した.またK点の位置がグラフェンから移動していることを考察した.ここでは各M点と K点のエネルギーギャップの変化を計算し,エネルギーバンドの変化とKataura plotの変化 の関係についてより詳細に考察する.以下,逆格子上のM点,K点におけるエネルギーギャッ プのグラフェンからの変化とそれぞれM点,K点の変化と呼ぶ.

5.3.1 M 点の変化の計算結果

Fig. 5.9(a) に構造最適化を行った SWNT で計算した,各M点のエネルギーギャップの直径に対する分布を示す.グラフェンで計算したM点のギャップ5.340 eV と比較すると,3つのM点のエネルギーギャップは全ての SWNT で低下していることが分かる.また直径が小さくなるほどM点の変化が大きくなっていることが分かる.

M 点の変化に SWNT 直径 d_t の 2 乗をかけたものを Fig. 5.9(b) に示す. Fig. 5.9(b) より M 点の変化は直径の -2 乗にほぼ比例していると考えられる.同じ直径で比較すると,カイラル 角が 0° に近い SWNT での M 点の変化が最も大きい.また Fig. 5.9(b) は, tight-binding 近 似を用いたボンド長の最適化による変化のグラフ Fig. 4.10 に非常によく似た形をしている.



Fig. 5.9: (a) Energy separations at each M-point and (b) the change of energy separations at each M-point.

5.3.2 K 点のエネルギーギャップの計算結果

Fig. 5.10 に構造最適化を行った SWNT で計算した,K点の変化の直径に対する分布を示す. グラフェンではK点は0 eV ギャップであるが,SWNT では全てエネルギーギャップを持つ.Fig. 5.10(b) に示した通り,K点の変化は直径 d_t の-2乗に比例し,armchair 側の変化が大きい結果になっている.また zigzag 側でプロットのラインが3本に分かれているが,これは mod による影響であると考えられる.

K 点の変化が発生した理由として,3つの M 点が非対称な変化を起こしたために,その影響が3つの M 点の「中央」に位置する K 点に及んだと考えられる.しかし Fig. 5.8(b),(c) の考察で触れた通り,0 eV またはそれに極めて近いギャップの点は確かに存在する.それは armchair SWNT が Fig. 5.10 で示した通り K 点で大きなエネルギーギャップを持っているに もかかわらず,Kataura plot に 0 eV ギャップの点がプロットされていることからも明らかで ある.それゆえ,K 点周りのエネルギーギャップが全体的に大きくなったのではなく,0 eV ギャップの点が移動した結果,K 点が 0 eV ギャップでなくなった,と考える方が妥当である.



Fig. 5.10: The change of energy separation at K-point.

5.3.3 0 eV ギャップ点の移動についての計算結果

前項での考察により, グラフェンでは K 点にあった 0 eV ギャップの点が SWNT では K 点 から移動し, そのため K 点では Fig. 5.10 に示した大きなエネルギーギャップを持っている, と説明した.それゆえ 0 eV ギャップ点の移動に注目する.0 eV ギャップ点の移動と Kataura plot の対応を考えるとき,重要なことは逆格子空間における 0 eV ギャップ点の移動量そのものではなく, K 点を通るカッティングラインと 0 eV ギャップの位置関係である.この理由は以下の例で説明することができる.すなわち,金属性 SWNT で 0 eV ギャップ点がカッティングラインに沿って移動しても,そのカッティングライン上に 0 eV ギャップ点が存在することには変わりはなく,その SWNT は依然として金属性を示す一方,カッティングラインに垂直な方向に少しでも移動すればその SWNT は厳密には金属性ではなくなるからである.

以上より,本項では0 eV ギャップ点とK 点を通 るカッティングライン $l_{\rm K}$ の関係について考察する. Fig. 5.11 に 0 eV ギャップ点のK 点からの移動の図 を示す. $l_{\rm K}$ 上でエネルギーギャップ最小の点をK' としたとき,K' は 0 eV ギャップ点の移動によりK 点から移動する.Fig. 5.8(d) に示す通り,グラフェ ンの逆格子におけるK 点近傍のエネルギーギャップ はK 点からの距離に比例するが,SWNT において も Fig. 5.8(b), (c) に示す通り,逆格子における 0 eV ギャップ点近傍のエネルギーギャップの値は 0 eV ギ ャップ点からの距離にほぼ比例する.それゆえ K' は, Fig. 5.11 に示した通り 0 eV ギャップ点から $l_{\rm K}$ に下 ろした垂線の足付近にあり,K' におけるエネルギー ギャップは 0 eV ギャップ点と $l_{\rm K}$ との距離にほぼ比 例する.



Fig. 5.11: Displacement of 0 eV gap point in the Brillouin zone of SWNT.

Fig. 5.12 に構造最適化を行った SWNT で計算した, K' 点のエネルギーギャップを示す.ただし0 eV ギャップの点が M₂ 点方向にあるときは正の値, Γ 点方向にあるときは負の値とした.mod 1 または mod 2 の SWNT はカッティングラインが K 点を通らないが, K 点を通り基本逆格子ベクトル K_1 に平行な直線を l_K と再定義すればよい.Fig. 5.12(b) に示す通り, armchair SWNT では K' におけるエネルギーギャップが 0 eV となっており, zigzag SWNT に近づくほど K' 点のギャップは大きくなっている.これは Fig. 5.2(c) に示した曲率と構造最適化の影響を考慮した Kataura plot における金属性 SWNT のバンドギャップの分布に一致する.また mod 0 の金属性 SWNT の場合, Fig. 5.12(a) に示した K' 点のエネルギーギャップ は Kataura plot の最も低い E_{ii} ラインそのものである.Fig. 5.12(b) に示した mod による変化は,カイラル角依存性はほとんどなく, d_t^{-2} 依存性がほとんどである.



Fig. 5.12: JDOS peak energy separations on the cutting line through K-point.

5.4 分子軌道法による考察

tight-binding 近似による構造最適化の影響は,分子軌道法により計算した,曲率による各 軌道のなす角の変化 (ピラミッド化角効果,二面角効果) によりほとんどを説明することが出 来た.それゆえ曲率と構造最適化の影響を受ける $M_n \, darma , K' darma darma$

5.4.1 最近接の再混成 π 軌道のみを考慮した tight-binding 近似計算

 M_n 点, K'点の変化を近似的に求めるため,最近接原子の再混成 π 軌道のみを考慮した tight-binding 近似計算を考える.SWNTの展開図におけるある A 原子を原点に考え,その A 原子と最近接の B 原子との再混成 π 軌道のクーロン積分を H_{AB} とする.また再混成 π 軌 道のエネルギー準位を ϵ_{π} とする.するとクーロン積分行列 H は,

$$H = \begin{bmatrix} \epsilon_{\pi} & H_{AB} \\ (H_{AB})^* & \epsilon_{\pi} \end{bmatrix}$$
(5.1)

と表すことができる.次に重なり積分行列Sは,自らの軌道との重なりを1,それ以外を0とする近似により

$$S = \begin{bmatrix} 1 & 0\\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$
(5.2)

となる.それゆえ,波数ベクトル kにおける再混成 π 軌道のエネルギー $E_i(k)$ は永年方程式

$$H\boldsymbol{x} = E_i(\boldsymbol{k})S\boldsymbol{x} \tag{5.3}$$

の解として,

 $E_1(\mathbf{k}) = \epsilon_{\pi} - |H_{AB}| \tag{5.4}$

$$E_2(\mathbf{k}) = \epsilon_{\pi} + |H_{AB}| \tag{5.5}$$

となるので, 波数ベクトル k の点におけるエネルギーギャップ E(k) は,

$$E(\mathbf{k}) = E_2(\mathbf{k}) - E_1(\mathbf{k}) = 2|H_{AB}(\mathbf{k})|$$
(5.6)

と求めることができる.すなわち逆格子上の任意の点での π , π^* 軌道間のエネルギーギャップは, $|H_{AB}|$ に比例することが分かる.

5.4.2 最近接の再混成 π 軌道のクーロン積分行列要素 H_{AB}

 H_{AB} は,基準とするA原子における再混成 π 軌道と,その最近接のB原子における再混成 π 軌道とのクーロン積分に位相項をかけて足し合わせたものである.構造最適化の考察と同様,Fig. 4.4 の通りに最近接のB原子に1,2,3 の番号を振る.すなわち SWNT 軸方向に最も近いボンドを共有するB原子をB₁,最も円周方向に近いボンドを共有するB原子をB₃とする.このときのB₁~B₃の位置関係をFig. 5.13 に示す.B_n原子の位置を R_n とすると,

$$oldsymbol{R}_1 = oldsymbol{a}_{\mathrm{B}} - oldsymbol{a}_2, \quad oldsymbol{R}_2 = oldsymbol{a}_{\mathrm{B}} - oldsymbol{a}_1, \quad oldsymbol{R}_3 = oldsymbol{a}_{\mathrm{B}}$$

である.A原子と B_n 原子の再混成 π 軌道のクーロン積分を $h_n(k)$ とすると,

$$H_{AB}(\mathbf{k}) = h_1 e^{i\mathbf{R}_1 \cdot \mathbf{k}} + h_2 e^{i\mathbf{R}_2 \cdot \mathbf{k}} + h_3 e^{i\mathbf{R}_3 \cdot \mathbf{k}}$$

= $e^{i\mathbf{a}_{\rm B} \cdot \mathbf{k}} \left(h_1 e^{-i\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{k}} + h_2 e^{-i\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{k}} + h_3 \right)$ (5.7)

と計算することができる.



Fig. 5.13: A and $B_1 \sim B_3$ atoms and primitive lattice vectors on graphene lattice.

SWNT がシリンダー構造であると仮定する.このとき a_R はグラフェンと同じく

$$\boldsymbol{a}_{\rm B} = \frac{\boldsymbol{a}_1 + \boldsymbol{a}_2}{3} \tag{5.8}$$

と表すことができる.また,逆格子ベクトル k をグラフェンの基本逆格子ベクトルを用いて,

$$\boldsymbol{k} = k_1 \boldsymbol{b}_1 + k_2 \boldsymbol{b}_2 \tag{5.9}$$

と表す.このとき,基本格子ベクトルと基本逆格子ベクトルの関係 $a_j \cdot b_{j'} = 2\pi \delta_{jj'}$ より,

$$H_{AB}(\mathbf{k}) = \exp(i \cdot 2\pi \cdot \frac{k_1 + k_2}{3}) \times \left(h_1 e^{-i \cdot 2\pi k_2} + h_2 e^{-i \cdot 2\pi k_1} + h_3\right)$$
(5.10)

と求められ, Eq. (5.6) よりエネルギーギャップは以下の通りになる.

$$E(\mathbf{k}) = 2 \left| \exp(i \cdot 2\pi \cdot \frac{k_1 + k_2}{3}) \times \left(h_1 e^{-i \cdot 2\pi k_2} + h_2 e^{-i \cdot 2\pi k_1} + h_3 \right) \right|$$

= 2 \left| \left(h_1 e^{-i \cdot 2\pi k_2} + h_2 e^{-i \cdot 2\pi k_1} + h_3 \right) \right| (5.11)

5.4.3 M_n 点の変化とクーロン積分の変化

3つの M_n 点の逆格子空間での位置は,

$$M_1: k_{M_1} = \frac{b_1}{2}, \quad M_2: k_{M_2} = \frac{b_2}{2}, \quad M_3: k_{M_3} = \frac{b_1 + b_2}{2}$$

であった.これらを Eq. (5.11) に代入しすると, 各 M 点のエネルギーギャップは

$$E(\mathbf{k}_{M_1}) = -2(h_1 - h_2 + h_3)$$
(5.12)

$$E(\mathbf{k}_{M_2}) = -2(-h_1 + h_2 + h_3)$$
(5.13)

$$E(\mathbf{k}_{M_3}) = -2(h_1 + h_2 - h_3)$$
(5.14)

となる.ここで $h_1, h_2, h_3 < 0$ なので,上式右辺には負号がついている. M_n 点の変化 δE_{M_n} はクーロン積分の変化 $\delta h_1 \sim \delta h_3$ を用いて,

$$\delta E_{\mathrm{M}_1} = -2\left(\delta h_1 - \delta h_2 + \delta h_3\right) \tag{5.15}$$

$$\delta E_{\mathrm{M}_2} = -2\left(-\delta h_1 + \delta h_2 + \delta h_3\right) \tag{5.16}$$

$$\delta E_{\mathrm{M}_3} = -2\left(\delta h_1 + \delta h_2 - \delta h_3\right) \tag{5.17}$$

と表すことができる.

5.4.4 K' 点のエネルギーギャップ

 $K' 点のエネルギーギャップを E_{K'} とおき,逆格子空間で0 eV ギャップ点のグラフェンからの移動量を <math>\delta k$ とおく.前述の「逆格子における0 eV ギャップ点近傍のエネルギーギャップの値は0 eV ギャップ点からの距離にほぼ比例する」という近似を用いると, $E_{K'}$ が0 eV ギャップと K 点を通るカッティングラインとの距離に比例する.すなわち,

$$E_{\mathbf{K}'} \propto \frac{\delta \boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{K}_1}{|\boldsymbol{K}_1|} \tag{5.18}$$

と近似することができる.ただし K_1 は Fig. 2.3 に示した SWNT の基本逆格子ベクトルの 1 つで,カッティングラインと平行なベクトル K_2 に垂直であるという性質を用いている.そ れゆえ δk を計算すれば $E_{K'}$ を求めることができる.

次に *δk* を計算する.0 eV ギャップ点は曲率と構造最適化の影響を受けて K 点から移動するが,その移動を次の2段階に分けて考える.

- 曲率と構造最適化の影響による K 点でのクーロン積分変化 $\delta H_{\rm K1}$
- 波数が K 点から δk だけ変化することによるクーロン積分変化 δH_{K2}

以上の2段階でのクーロン積分の変化が打ち消しあう場所が SWNT での0 eV ギャップに相当する.すなわち,

$$\delta H_{\mathrm{K1}} + \delta H_{\mathrm{K2}} = 0 \tag{5.19}$$

を満たすよう δk を決定すればよい.

以下, δH_{K1} と δH_{K2} を求める.K点の逆格子空間での位置ベクトル $k_{\text{K}} = (2b_1 + b_2)/3$ を用いれば, δH_{K1} はEq.(5.11)から

$$\delta H_{\mathrm{K1}} = \delta H_{AB}(\boldsymbol{k}_{\mathrm{K}}) = \delta h_1 + \delta h_2 e^{-i \cdot 2\pi/3} + \delta h_3 e^{i \cdot 2\pi/3}$$
(5.20)

と計算することができる.

 δH_{K2} は, グラフェンシートで波数をK点から δk だけ変化させた時のクーロン積分の変化 として計算する. グラフェンでの最近接 π 軌道同士のクーロン積分は $h_1 = h_1 = h_3 = h^{\pi}$ なので, δH_{K2} は以下の通りに計算できる.

$$\delta H_{K2} = H_{AB} \left(\mathbf{k}_{K} + \delta \mathbf{k} \right) - H_{AB} \left(\mathbf{k}_{K} \right)$$

$$= \sum_{n=1}^{3} h^{\pi} \left(e^{i\mathbf{R}_{n} \cdot \left(\mathbf{k}_{K} + \delta \mathbf{k} \right)} - e^{i\mathbf{R}_{n} \cdot \mathbf{k}_{K}} \right)$$

$$= h^{\pi} \sum_{n=1}^{3} e^{i\mathbf{R}_{n} \cdot \mathbf{k}_{K}} \left(e^{i\mathbf{R}_{n} \cdot \delta \mathbf{k}} - e^{i\mathbf{R}_{n} \cdot \mathbf{0}} \right)$$
(5.21)

ここで十分小さな数 Δx に対する近似

$$e^{i\Delta x} - e^{0i} \sim \left. \frac{de^{ix}}{dx} \right|_{x=0} \times \Delta x = i\Delta x$$
 (5.22)

を適用する. δk が十分小さいとして,

$$\delta H_{\mathrm{K2}} \sim h^{\pi} \sum_{n=1}^{3} i e^{i \mathbf{R}_{n} \cdot \mathbf{k}_{\mathrm{K}}} \times \mathbf{R}_{n} \cdot \delta \mathbf{k}$$

= $h^{\pi} \left\{ i \mathbf{R}_{1} \cdot \delta \mathbf{k} + i e^{-i \cdot 2\pi/3} \mathbf{R}_{2} \cdot \delta \mathbf{k} + i e^{i \cdot 2\pi/3} \mathbf{R}_{3} \cdot \delta \mathbf{k} \right\}$ (5.23)

と計算できる. ベクトル δk を 2 つの実数 $\delta k_1, \delta k_2$ を用いて

$$\delta \boldsymbol{k} = \delta k_1 \boldsymbol{K}_1 + \delta k_2 \boldsymbol{K}_2 \tag{5.24}$$

と表したとき,

$$\delta H_{\rm K2} = h^{\pi} \left\{ \frac{i(\delta k_1 - 2\delta k_2)}{3} + \frac{i(-2\delta k_1 + \delta k_2)}{3} e^{-i \cdot 2\pi/3} + \frac{i(\delta k_1 + \delta k_2)}{3} e^{i \cdot 2\pi/3} \right\}$$

= $h^{\pi} \left\{ \frac{\sqrt{3}}{2} \delta k_1 + i(\frac{\delta k_1}{2} - \delta k_2) \right\}$ (5.25)

と計算することができる. Eq. (5.19) に Eq. (5.20) と Eq. (5.25) を代入することにより, δk の2 つの係数 δk_1 , δk_2 の式を立てることができ, それを解くことで δk_1 , δk_2 を, すなわち δk を求めることができる.

5.4.5 構造最適化と曲率によるクーロン積分 h_n の変化

前項までの考察で, M_n 点の変化と K' 点のエネルギーギャップはともに最近接の再混成 π 軌道同士のクーロン積分の変化 δh_n の関数として与えられることが分かった.それゆえここ では δh_i が曲率と構造最適化から受ける影響について評価する.

前章の考察により,最近接の π 軌道同士のクーロン積分は,曲率のみによってグラフェンの h^{π} から Eq. (4.14) に示した H'_{π} に変化することを述べた.またその変化がピラミッド化角 効果 Eq. (4.20) と二面角効果 Eq. (4.21) に対して線形であることを述べた.

次にクーロン積分が構造最適化によるボンド長の変化に対してどのような影響を受けるか を考察する.構造最適化によるボンド長の変化に対し,クーロン積分はボンド長の-2乗に 比例する. Eq. (4.1) で定義したボンド長の変化の割合 ξ を用いて,クーロン積分 h_n をの ξ の 関数 $h_n(\xi)$ に拡張すると,近似的に以下の式が成り立つ.

$$h_n(\xi) = \frac{h_n(0)}{(1+\xi)^2} \tag{5.26}$$

ただし,ここで $h_n(0)$ は構造最適化によってボンド長が変化する前のクーロン積分の値であ り,すなわち Eq. (4.14) の H'_{π} そのものである.

再混成 π 軌道同士のクーロン積分 $h_n(\xi)$ の, グラフェン h^{π} からの変化 δh_n は以下の式で 計算することができる.

$$\delta h_n = h_n(\xi_n) - h^{\pi} = \frac{h_n(0)}{(1+\xi_n)^2} - h^{\pi}$$

$$= h^{\pi} \times \frac{1 - (1+\xi_n)^2}{(1+\xi_n)^2} + \frac{h_n(0) - h^{\pi}}{(1+\xi_n)^2}$$

$$= h^{\pi} \times \left(-\frac{\xi_n(2+\xi_n)}{(1+\xi_n)^2} + \frac{h_n(0) - h^{\pi}}{h^{\pi}} \times \frac{1}{(1+\xi_n)^2} \right)$$
(5.27)

ボンド長の変化は第4章で考察した通り,もとのボンド長に比べて小さく,直径が4Å程度のSWNTでも1~2%である.すなわち $\xi_n \ll 1$ とおくことができ, ξ_n の2次以下の微小項を無視できる.また,クーロン積分の変化 $h_n(0) - h^{\pi}$ ももとの値 h^{π} に比べてそれほど大きくはない.それゆえ,

$$\frac{h_n(0) - h^{\pi}}{h^{\pi}} \times \xi_n$$

の項も無視することができる.以上を適用して,

$$\delta h_n \sim h^{\pi} \times \left\{ -\xi_n (2+\xi_n)(1-2\xi_n) + \frac{h_n(0) - h^{\pi}}{h^{\pi}} \times (1-2\xi_n) \right\}$$
$$\sim h^{\pi} \times \left\{ -2\xi_n + \frac{h_n(0) - h^{\pi}}{h^{\pi}} \right\}$$
$$= (h_n(0) - h^{\pi}) - 2h^{\pi} \xi_n$$
(5.28)

と計算することができる. Eq. (5.28) よりクーロン積分の変化 δh_n は,曲率によるクーロン 積分の変化である第1項と,ボンド長の変化である第2項の線形和として表すことができる. 曲率によるクーロン積分の変化とボンド長の変化はともに第4章の考察の通り,ピラミッド 化角効果,二面角効果,円筒効果の線形結合で表すことができるので,Eq. (5.28) で表される クーロン積分の変化も3つの効果の線形結合で表すことができる.

5.5 M点とK点の変化のパラメタフィッティング

これまでの考察を踏まえて,ここでは M_n 点の変化とK'点のエネルギーギャップ値をフィッティングすることを考える.

Eq. (5.28)において, クーロン積分の変化 δh_n がピラミッド化角効果, 二面角効果, 円筒効果の線形結合で表されることを説明したので, δh_n を以下の通りに仮定する.

$$\delta h_n = c_1 \times \frac{2}{\tan^2 \theta_P} + c_2 \times (\cos \theta_D - 1) + c_3 \times \frac{\delta z}{d_t}$$
(5.29)

第1項から順にピラミッド化角効果,二面角効果,円筒効果である. δh_n は M_n 点とK'点で 共通の値を用いる.次にEq.(5.18)を比例係数 c_4 を用いて以下の通りにおく.

$$E_{\mathbf{K}'} = c_4 \frac{\delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{K}_1}{|\mathbf{K}_1|} \tag{5.30}$$

以上の $c_1 \sim c_4$ のパラメタを用いてフィッティングした結果を Fig. 5.14 に示す.また Table. 5.2 に最適化パラメタの結果を示す.最大誤差は $M_1 \sim M_3$ 点がそれぞれ 90 meV,439 meV,162 meV で,K' 点が 226 meV である. M_n 点,K' 点ともに傾向は出ているが,かなり大きなず れが存在している.大きなずれの原因として,まず K' 点のフィッティング式の中で mod の 効果を取り入れていないため,Fig. 5.14(d)の計算値に見られる 3 つのラインの分裂をフィッ ティング式が再現できていない点が挙げられる.また Fig. 5.14(b),(d)に示す通り, M_n 点, K' 点の計算値はともに d_t^{-2} ラインのばらつきが見られるが,フィッティング式の 3 つの効果 は Fig. 4.7(a), Fig. 4.14(a) に示した通り,ばらつきは見られない.これは 2 次以下の項を無 視した影響であると考えられる.

Table. 5.2: Parameters for fitting the changes of M_n -points and the energy separation of K'-point using Eq. (5.29) and Eq. (5.30).

Parameter	Value
$c_1 [eV]$	-3.9814
$c_2 [\mathrm{eV}]$	2.9200
$c_3 [\mathrm{eV}]$	-3.8744
$c_4 [\mathrm{eV} \cdot \mathrm{nm}]$	0.2092



Fig. 5.14: Results of fitting the changes of M_n -points (a), (c) and the energy separation of K'-point (b), (d) using Eq. (5.29) and Eq. (5.30).

以上の点を考慮してフィッティング式を改良する.すなわち,以下の通りに定義する.た だし c_7 は mod 1,2 で別の値であり, mod 0 では $c_7 = 0$ である.

$$\delta h'_n = \delta h_n + c_5 \delta h_n^2 \tag{5.31}$$

$$E_{\mathrm{K}'} = c_4 \frac{\delta \boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{K}_1}{|\boldsymbol{K}_1|} + c_6 \times \frac{\cos 3\theta}{d_t^4} + c_7 \times \frac{1}{d_t^2}$$
(5.32)

クーロン積分は δh_n の代わりに $\delta h'_n$ を用いる. $\delta h'_n$ の第2項は2次の補正項である.また $E_{K'}$ の第2項は $E_{K'}$ の計算値のばらつきを表す項,第3項は mod 依存の項である.

以上の式を用いてフィッティングした結果を Fig. 5.15 に示す.また Table. 5.3 に最適化パ ラメタの結果を示す.最大誤差は $M_1 \sim M_3$ 点がそれぞれ 148 meV, 166 meV, 157 meV で, K' 点が 60 meV である.Fig. 5.14 で見られた全体的なずれが Fig. 5.15 ではかなり改善され ていることが分かる.Fig. 5.15 は直径が 3.9Å ~ 30 Å の全ての SWNT を対象に計算したも のであるが,直径を 6 Å 以上に限定すると,最大誤差は $M_1 \sim M_3$ 点がそれぞれ 39 meV, 69 meV, 55 meV で, K' 点が 31 meV に小さくなり,計算結果を十分精度よく表していると考 えられる.このときのパラメタは Table. 5.3 に示す.

Table. 5.3: Parameters for fitting the changes of M_n -points and the energy separation of K'-point using Eq. (5.31) and Eq. (5.32).

Parameter	Value (3.9 Å ~)	Value (6 Å \sim)
$c_1 [eV]$	-3.7165	-3.5191
$c_2 [\mathrm{eV}]$	3.3388	3.4435
$c_3 [{ m eV}]$	-4.5572	-4.8006
$c_4 [\mathrm{eV} \cdot \mathrm{nm}]$	0.1060	0.08328
$c_5 [\mathrm{eV}^{-1}]$	0.04785	0.06924
$c_6 \left[\mathrm{eV} \cdot \mathrm{nm}^4 \right]$	0.01134	0.01696
$c_7 \; [\mathrm{eV} \cdot \mathrm{nm}^2] \pmod{1}$	-0.01621	-0.01387
$c_7 \; [\mathrm{eV} \cdot \mathrm{nm}^2] \pmod{2}$	0.005593	0.009802



Fig. 5.15: Results of fitting the changes of M_n -points (a), (c) and the energy separation of K'-point (b), (d) using Eq. (5.31) and Eq. (5.32).

第6章 第一原理計算に基づく Kataura plot

前章までに,構造最適化と曲率の影響のため,SWNTの仮想的な2次元エネルギーバンドが グラフェンのエネルギーバンドに比べて大きく歪むことがわかった.ここでは第一原理計算をも とに,構造最適化と曲率の影響を取り入れた Kataura plotを提案する.なお,tight-binding 近 似計算にはすべて Hamada tight-binding を用いた [38].

6.1 過去の研究

6.1.1 Kataura plot に関する研究

1999年に Kataura らにより初めて Kataura plot が作られてから [10],光学測定の結果の 解釈に Kataura plot が広く使われるようになった.Kataura らにより作成されたオリジナル のプロットは最近接原子のみを考慮した π -tight-binding の zone-folding により計算されてい るが,最近接のみの tight-binding はグラフェンの電子状態としても LDA 等の第一原理計算 からのずれが大きく [47],また直径の小さい SWNT では zone-folding による曲率無視の効果 が大きい [48].これらの理由のため,オリジナルの Kataura plot は測定値とのずれが大きい.

定量的に実験値に一致する Kataura plot を作成するため,様々なアプローチで研究が行わ れた.その1つにカイラル対称性を取り入れた tight-binding 近似による,曲率の効果を取り 入れた Kataura plot の計算が挙げられる.カイラル対称性を取り入れた tight-binding 近似 計算は,Popov による計算[29] と Samsonidze らによる計算[30] が行われた.遷移則のため SWNT 電子の励起は通常同じカッティングライン上でしか起こらないが,並進対称性のみを 考慮した計算ではカッティングラインの区別がないため角運動量によって波動関数を分類し ないといけないが,角運動量の計算が難しいという点と,カイラル対称性を取り入れるとユ ニットセル内の原子数が大きく減らせるという点において,カイラル対称性を取り入れた電 子状態計算により初めて Kataura plot 計算が可能となる.また [30] では蛍光分光の実験値に 合うよう補正したプロットも示されている.

また O'Connell ら [18] により初めて測定された,蛍光分光による SWNT の光学物性の研究も盛んで,Kataura plot の点列のパターン比較により測定したサンプルのカイラル指数を アサインしたり [16, 49],さらにそれを用いて測定値ベースの empirical Kataura plot を作成 したり [19] といった研究が行われた.最近では 2-photon excitation による exciton 効果の大 きさの測定 [50] など,詳細な電子状態研究への応用も行われている.しかし,蛍光分光では バンドギャップのない金属性 SWNT は測定できず,また zigzag SWNT も観測されないこと が知られている [16].

共鳴ラマン分光による測定も盛んに行われており,測定値のカイラル指数へのアサイン[51-53]から,ラマンスペクトルの温度依存性[54]などの詳細な研究が行われている.また測定値を用いた Kataura plot の補正[55]も蛍光分光と同様,研究されている.

6.1.2 exciton 効果に関する研究

Kataura plot と実験値の違いは,電子状態をLDA等の第一原理計算で正確に計算しなおす ことで,ある程度解消することができる.しかし実験で見られる励起エネルギーは,exciton 効果による電子-ホール相互作用の影響を受けるため,電子のみを考慮した一粒子状態のバ ンドギャップとは異なる値となる.SWNTにおける exciton 効果は Ando により初めて計算 され,

- renormalization: 電子-ホールの存在による,一粒子状態からの励起エネルギーの増加
- binding energy: 電子とホールの binding 効果による励起エネルギーの減少

に由来することが指摘された [56].

SWNT における exciton 効果の定量的な計算は GW 近似に Bethe-Salpeter 方程式

$$\Delta_k A_k^S + \sum_{k'} K_{k,k'} A_{k'}^S = \Omega_S A_k^S \tag{6.1}$$

を適用する第一原理計算が最も正確に計算できる [57] が, tight-binding 近似を用いて広い直 径分布にわたる exciton 効果を計算した研究も存在する [58, 59].また Kane らにより, SWNT 直径を ∞ にした極限での exciton 効果の理論的特性についての研究も行われている [48, 60]. Fig. 6.1(a) に E_{11}^S に対する E_{22}^S 励起エネルギーの比 (ratio) を exciton 効果を取り入れて計算 した結果 [48] を, (b) に exciton 効果による格子の歪み [59] を示す.



Fig. 6.1: Calculation on excitons in SWNT. (a) The ratio of the energy of the renormalized exciton to the energy of the fluorescence [48]. The unrenormalized theory gives the dashed line and the shaded region is obtained from the experiments of Ref.[16]. (b) Short-range azimuthal and axial distortions, shown on "unwrapped" carbon nanotube by displaying the displaced atom positions (red circles) together with undisplaced positions (white circles), with displacements magnified by a factor of 230 for visibility [59]. Hole position is solid circle at center.

6.2 optimized Kataura plot の計算

GW 近似のグラフェンシートのエネルギーバンドをベースにし,そこに tight-binding 近 似で計算した曲率の効果を取り入れた Kataura plot (以下, optimized Kataura plot と呼ぶ) を作成する.optimized Kataura plot は実験値を一切用いず計算値のみで作成されたプロッ トである.以下, optimized Kataura plot を作成する方法を説明する.

6.2.1 GW 近似のグラフェンのエネルギーバンド

GW 近似は、その数値計算に適した一粒子グリーン関数¹アプローチの理論が Hedin [62] によって提案され、Hybertsen と Louie [63] によって初めて実際の絶縁体と半導体のバンド ギャップの計算に適用された計算手法である。GW 近似では一粒子グリーン関数 G と動的遮 蔽相互作用 W を用いて、自己エネルギーを $\Sigma = iGW$ の形で近似することから名付けられ た。GW 近似では、Kohn-Sham 状態のような仮想状態ではない物理的な準粒子状態を近似 計算するため、電子エネルギー損失スペクトルや光吸収スペクトルを密度汎関数理論より正 確に計算することが出来る [28].

本研究ではグラフェンの正確な一粒子状態 として GW 近似で計算したグラフェンのエ ネルギーバンド [25] を用いる.GW 近似は 非常に計算負荷がかかるため,離散的な点に 対して GW 近似のエネルギーバンドを計算 し,それを双三次補間 [64] することで,任 意の波数に対する滑らかなエネルギーバン ドを得た.さらにそれを zone-folding するこ とで SWNT のエネルギーバンドを計算し Kataura plot を得た.

Fig. 6.2 に GW 近似のグラフェンを zonefolding して得られた Kataura plot (以下, zone-folding GW と呼ぶ)を示す.また半導 体性 SWNT の E_{11}^S , E_{22}^S バンドギャップにつ いては, SWNT ユニットセルを直接 tightbinding 近似で計算した Kataura plot (以 下, SWNT direct tight-binding と呼ぶ)と, 蛍光分光による実験値をベースにした Weis-



Fig. 6.2: zone-folding GW Kataura plot compared with Weisman's empirical plot.

man らによる empirical Kataura plot [19] を示す. GW の Kataura plot は曲率の影響を無視 した zone-folding であるため,実験値のような Kataura plot の各ラインの開きを再現するこ とはできない.ただし,tight-binding 近似と違って GW 近似の Kataura plot は全体的なラ インの位置が Weisman plot によく合致している.これは GW 近似で計算したグラフェンの エネルギーバンドが,実験値に定量的に合っており,GW 近似が tight-binding 近似より信頼 できる計算手法であることを示している.

¹物理学におけるグリーン関数はある時刻,ある位置に電場や磁場などの外場を与えたときに,誘電率や帯磁 率などの物理量の時間,空間発展を表す関数として定義され,一粒子グリーン関数はある時刻,ある位置に付加 した電子やホールがどのように時間,空間発展するかを表している[61].

Fig. 6.3 に GW 近似と tight-binding 近似の graphene のエネルギーバンドを示す.価電子 帯である π 軌道は GW 近似と tight-binding 近似でよく一致しているが,伝導帯である π^* 軌 道はかなり異なるエネルギーバンドとなっている.

Kataura plot 作成に使用する,4 eV 程度以下のエネルギーギャップは K 点付近のみであ るので, Fig. 6.3(b) に K 点付近を拡大した図を示す.拡大図を見ると M 点方向はエネルギー ギャップの値がかなり一致することが分かる.一方,Γ点方向は tight-binding 近似のエネル ギーギャップは GW 近似と比較して 80% 程度しかない.

なお, Fig. 6.3(b) で見た, Γ 点方向の tight-binding 近似のエネルギーギャップが GW 近似 に比べて小さい点であるが,曲率と構造最適化による影響が主に M 点方向に大きく, Γ 点方 向は比較的小さいことを考慮すると,曲率と構造最適化の影響の評価という点では今後の議 論にあまり大きな影響を及ぼさないと考えられる.



Fig. 6.3: Dispersion relation of π and π^* orbitals of tight-binding graphene and GW graphene. (b) is the dispersion near K point.

6.2.2 tight-binding 近似を用いた曲率と構造最適化の影響の評価

zone-folding GW による Kataura plot と 実験値との最大のずれは, Kataura plot の各 *E_{ii}* ラインが開いていないことであり, それ は前章にて構造最適化と曲率の影響であるこ とを説明した.ここでは zone-folding によっ て無視してしまった曲率などの影響を考慮す ることを考える.しかし, GW 近似などの第 一原理計算は計算負荷が大きいため, 色々な カイラル指数の SWNT の構造を直接計算す ることは実質不可能である.それゆえ, tightbinding 近似計算の結果を用いてそれらの効 果の影響を評価する.

まず Kataura plot の各点をカッティングラ インによって整理する.Fig. 6.4 に,カッティ ングライン毎に色分けした,SWNT direct tight-binding の Kataura plot を示す.zonefolding の Kataura plot での JDOS ピークの エネルギーギャップは,K点から各カッティ ングラインまでの距離にほぼ比例することが



Fig. 6.4: SWNT direct tight-binding Kataura plot. The color of each mark depends on the positions of cutting lines.

知られている [9]. しかし Fig. 6.4 に示す通り,直径の小さい SWNT では SWNT では各 E_{ii} ラインの開きにより,カッティングラインの K 点からの距離と JDOS ピークのエネルギー ギャップの大きさの関係が逆転する点が見られる.本研究では直接計算と zone-folding 計算 を対応付けて系統的に評価するため,K 点に近いカッティングライン上の JDOS ピークから 順に E_{11}, E_{22}, \cdots と定義する.

zone-folding tight-binding と SWNT direct tight-binding で計算した,同じカッティング ライン上での JDOS ピークの差を ΔE_{ii}^{TB} とおく.すなわち,

$$\Delta E_{ii}^{\mathrm{TB}} = E_{ii}^{\mathrm{directTB}} - E_{ii}^{\mathrm{ZFTB}} \tag{6.2}$$

と定義する.これは前章の考察通り,構造最適化と曲率の影響であり,本章でも ΔE_{ii}^{TB} を構造最適化と曲率の影響による JDOS ピークのエネルギー差であるとみなす. ΔE_{ii}^{TB} が生じる原因をより正確に言うと,SWNTの曲率によって,

- 曲率と構造の変化によりエネルギーバンド自体が歪む
- エネルギーバンドの変形により, JDOS ピークとなる点の波数が変化する

という2つの効果の合計である.

6.2.3 optimized Kataura plot

zone-folding GW Kataura plot の JDOS ピーク E_{ii}^{GW} に,前項で定義した構造最適化と曲率の影響 ΔE_{ii}^{TB} を以下の式により考慮し, optimized Kataura plot を作成する.

$$E_{ii} = E_{ii}^{GW} + \Delta E_{ii}^{TB} \tag{6.3}$$

optimized Kataura plot を Fig. 6.5 に示す.optimized Kataura plot は定量的に信頼できる GW 近似をベースとしており,かつ実験値やフィッティングパラメタを一切用いることなく 計算された,大変信頼性の高いプロットである.図に示す通り,Weisman プロットとの相違 も極めて小さく,フィッティング計算を行っていない Kataura plot としては実験値に極めて よく一致している.



Fig. 6.5: Optimized Kataura plot.

6.3 optimized Kataura plot についての考察

前節において作成した optimized Kataura plot は, グラフェンの一粒子状態を計算した GW 近似のエネルギーバンドをベースにしている.それゆえ, optimized Kataura plot は SWNT の正確な一粒子状態を近似していると考えられる.一方,蛍光分光や共鳴ラマン分光などで 起こる,光子による励起の現象は exciton 効果の影響を受けるため,その励起エネルギーは 一粒子状態でのバンドギャップとは異なる値を示す.ここでは optimized Kataura plot と分 光実験での測定値とのずれを, exciton の効果を考慮しながら考察を加える.

6.3.1 実験値との比較

Fig. 6.6 に, optimized Kataura plot と実験値の比較を示す.Raman 分光の実験値 [52, 53, 55] との比較である Fig. 6.6(a) では, E_{22}^S , E_{11}^M において, optimized Kataura plot が実験値 をよく再現していることが分かる. E_{11}^S については最大 0.1 [eV] 程度のずれが見られる.この E_{11}^S のずれは蛍光分光の実験値 [16] との比較である Fig. 6.6(b) でより詳しく見られる.蛍 光分光において E_{11}^S は横軸の "Emission wavelength" に対応するが,その値のずれのため, Optimized Kataura plot は実験値より全体的に右にシフトしていることがわかる.



Fig. 6.6: Optimized Kataura plot compared with (a) Raman experiments [52, 53, 55] and (b) photoluminescence experiments [16, 65].

Fig. 6.7 に, optimized Kataura plot における蛍光分光の結果とのエネルギー差を示す. Fig. 6.7 に示す通り, 直径依存性の大きい分布が見られる.また, E_{11}^S は全体的に実験値より も低い値となっていることが分かる.これはFig. 6.6 の Raman 分光の結果とも一致する. E_{22}^S は Fig. 6.6 の図では誤差が小さいように見えたが, 直径が1 [nm]付近でたまたま実験値と一 致しているだけで,そこからずれると誤差も E_{11}^S と同程度に大きくなることが分かる.



Fig. 6.7: Error of optimized Kataura plot from photoluminescence experiments.

6.3.2 optimized Kataura plot と完全な1電子系

optimized Kataura plot は Schrödinger 方程式を厳密に解いて求めたプロットではなく, GW 近似と tight-binding 近似という近似計算を行って求めたプロットであり, Schrödinger 方程 式を厳密に解いた1電子系の状態からのずれが存在する.

tight-binding 近似は第一原理計算ではなく経験的パラメタを含めた近似であり,経験的パ ラメタを何にフィットさせたかでその大まかな特性が決定する.optimzed Kataura plot 作 成に用いた Hamada tight-binding では結果が局所密度近似 (Local Density Approximation, LDA)を取り入れた密度汎関数理論による電子状態計算に適合するようパラメタフィッティン グしている.LDA はバンドギャップを小さく評価してしまうことが知られているが,この原 因は,密度汎関数理論が基本的に基底状態に関する理論であり,局所的な遮蔽の効果が計算 に入っていないためであると考えられる [28].

GW 近似は前述の通り,準粒子状態をきちんと考慮し局所的な遮蔽効果を計算に入れて一 粒子グリーン関数を求めることで,密度汎関数理論の弱点を克服している.GW 近似の計算 結果は LDA とは違ってバンドギャップの評価という点においても非常に信頼できるものであ ることが確かめられている[63].それゆえ,GW 近似のグラフェンのエネルギーバンドは1 電子状態のグラフェンをほぼ完全に再現していると考えられる.

以上より,GW 近似のグラフェンのエネルギーバンドはほぼ完全な一粒子状態(準粒子状態)を再現していると考えられるが,tight-binding 近似はGW 近似のような電子-電子相互作用は考慮していない.それらの足し合わせである Kataura plot は,グラフェンでの遮蔽効果は考慮しているものの SWNT での遮蔽効果は考慮していない,と考えられる.しかし, Eq. (6.3) における,zone-folding tight-binding とSWNT direct tight-binding のギャップ値の差 ΔE_{ii}^{TB} はzone-folding GW のギャップ値 E_{ii}^{GW} に比べて小さいため,SWNT での遮蔽効果を考慮できていないことに対する誤差は極めて小さいと考えられる.

6.3.3 exciton 効果による励起エネルギーの変化

実験で測定される励起エネルギーは,1電 子状態で計算された"価電子帯→伝導帯"の エネルギーギャップとは異なる値となる.こ れは1電子状態が電子の励起に相当する状態 を考慮していないことに起因し,励起エネル ギーを求めるには励起状態を考慮した多体問 題を解かなければならない.ここではその影 響について考察する.

optimized Kataura plot の実験値からのず れの最大の要因は exciton 効果であると考え られる.Fig. 6.8 に1電子状態のバンドギャッ プと exciton を考慮した励起エネルギーの違 いを示す.電子が励起されたとき,励起前の エネルギー準位にはあるべき電子がいない状



Fig. 6.8: Exciton

態,すなわちホールが形成させた状態となる.一方,励起後のエネルギー準位には励起された 電子がいる状態となる.excitonとは電子とホールの対を指す.励起された電子と正の電荷を 持つホールとの間には引力が働くため電子は完全な励起状態に遷移できず,電子はホールと 互いに束縛しあう状態になる.1電子状態で計算される伝導帯の準位は exciton を考慮してい ない状態であり,したがって固体全体に拡がる波動関数で表現されるので,ホールに束縛さ れる実際の励起状態とは異なった波動関数である.excitonを考慮するためには,電子とホー ルを考慮した二粒子グリーン関数を取り扱う必要があり.その具体的な解は Bethe-Salpeter 方程式を解くことで得られる [57].

GW 近似も tight-binding 近似も exciton の影響を考慮しない計算手法であるので, optimized Kataura plot も exciton の効果を考慮していない, 1 電子状態を計算した結果である.1 電子 状態と exciton を考慮した状態では,以下の効果により励起エネルギーがずれることが分かっている [56].

- ●電子とホールの相互作用により,励起後の電子のエネルギーが変化する効果
- 励起状態の電子とホールが発生することによる多体効果

前者は "exciton binging energy" と呼ばれ,励起エネルギーを下げる効果である.また後者は "renormalization" と呼ばれ,励起エネルギーを上げる効果である.exciton binding energy と renormalization の2つの効果はほとんど打ち消しあうが,完全に打ち消されることはな く,励起エネルギーが数十 meV 程度変化することが知られている [56].

構造最適化や曲率の影響を zone-folding GW Kataura plot に適用したように, exciton の影響 を定量的に評価して optimized Kataura plot にその効果を適用することができれば, optimized Kataura plot は実験とさらに良い一致を見るはずである.しかし現段階では, exciton は系統 的には研究されておらず,特に "renormalization" については, exciton による励起エネルギー の変化に影響を与える要因すら解明されていない.それゆえ, exciton による効果を optimized Kataura plot に適用することは,現状では不可能である.

6.4 fitting Kataura plot

ここでは zone-folding GW Kataura plot をベースにして,フィッティング式を立てて実験 値へフィッティングすることを考える.exciton による効果ついては前節で述べた通り系統的 な研究がまだなされていないため,ここでは簡単なフィッティング式を立てることを考える. なお,フィッティングにより作られた Kataura plot を以下では fitting Kataura plot と呼ぶ.

Fig. 6.7 の optiimzed Kataura plot と実験値の差の分布を見ると,その差はカイラル角よりも直径に強く依存していることが分かる.それゆえ,ここでは直径の補正項として以下の式を仮定する.

$$E_{\rm dia} = \frac{c_1}{d_t} + \frac{c_2}{d_t^2} \tag{6.4}$$

また Fig. 6.7 に見られる多少のカイラル角依存性は, Eq. (6.3)の ΔE_{ii}^{TB} の係数をパラメタと することで吸収する.すなわち,全体のフィッティング式は以下の通りである.ただし,係数 c_1, c_2 は E_{11}^S と E_{22}^S で別の値を使用するものとする.

$$E_{ii} = E_{ii}^{GW} + \frac{c_1}{d_t} + \frac{c_2}{d_t^2} + c_3 \Delta E_{ii}^{TB}$$
(6.5)

実験値として蛍光分光の結果 [16, 65] を用いた場合の,フィッティングの結果を Fig. 6.9 に示す. E_{11}^S , E_{22}^S 以外のラインについては $E_{dia} = 0$, すなわち $c_1 = c_2 = 0$ とおいた.



Fig. 6.9: Fitting GW Kataura plot using the results of photoluminescence experiment.

Fig. 6.10 に蛍光分光の実験値との比較を示す.図の通り, fitting Kataura plot は実験値へ 非常によく一致していることがわかる.Fig. 6.6(b) では実験値と計算値を1対1に対応させ ることができなかったが, fitting GW Kataura plot においては実験値と計算値を1対1に対 応させることが十分に可能である.



Fig. 6.10: Fitting GW Kataura plot compared with PL experiment.

また, Fig. 6.11 に計算値と実験値の誤差を示す. Fig. 6.7 で見られた直径依存性は完全にな くなっていることが分かる.最大誤差は約 60 [meV] と非常に小さい.



Fig. 6.11: Error of fitting GW Kataura plot from PL experiment.

Table. 6.1 にフィッティングパラメタを示す. Eq. (6.3) では構造最適化と曲率の効果 ΔE_{ii}^{TB} の係数は $c_3 = 0.614$ とかなり小さな値を示す.係数 c_3 の値が optimized Kataura plot($c_3 = 1$)と大きく異なる原因としては,実際の構造最適化と曲率の効果が tight-binding 近似の計算値より小さなものであったというより,むしろ exciton のカイラル角依存性の影響が係数 c_3 に含まれていると考える方が妥当である. exciton のカイラル角依存性はまだ明らかに解明されてはいないが, exciton binding energy が直径と有効質量の関数として表され [58],その有効 質量がカイラル角に大きく依存することを考えれば [55], exciton の影響は何らかのカイラル 角依存性を含んでいる可能性が大きい.

Table. 6.	1: Fitting	parameters	of Eq. ((6.5)	
-----------	------------	------------	----------	-------	--

	E_{11}^{S}	E_{22}^{S}
$c_1[\mathrm{nm}\cdot\mathrm{eV}]$	0.0976	0.138
$c_2[\mathrm{nm}^2\cdot\mathrm{eV}]$	-0.0300	-0.140
$c_{3}[-]$	0.614	

以上より, Eq. (6.5)の簡単な式を用いて,実験値と1対1に対応させることが可能な fitting Kataura plot を作ることができた.

第7章 結論

- Tight-binding 近似を用いて SWNT とグラフェンの構造最適化計算を行い,ボンド長の変化について考察を行った.その結果,ピラミッド化角効果,二面角効果,円筒効果という幾何学効果により大部分を説明できることが分かった.
- 同じく tight-binding 近似による比較で SWNT 電子状態,特に M 点と K 点のエネル ギーギャップの変化について考察を行った.その結果,電子状態もピラミッド化角効果, 二面角効果,円筒効果で大部分が説明できることが分かった.
- GW グラフェンをベースに,実験値によるフィッティングを一切含まない optimized Kataura plot と実験値にフィッティングした fitting Katarua plot を作成した.optimized Kataura plot は実験値を一切含まない一粒子状態を表す Kataura plot として exciton による影響を明らかにした.fitting Kataura plot は定量的に実験値によく一致するこ とを確認した.
謝辞

修士進学時点で量子力学や固体物理学の知識が全くなかった私が,SWNT電子状態を計算 して結果を考察し,修士論文という形にまとめられるまでに至ったのは,ひとえに丸山教授 をはじめ,研究室メンバーの皆様,共同研究者の方々のご助力のおかげであると思います.そ れゆえ,ここに謝辞を記し,感謝の意を表したいと思います.

丸山教授と研究室職員の皆様にお礼を申し上げます.丸山教授には,修士2年間の研究生 活を通して,常に大局的な研究指針を分かりやすく示していただきました.また,議論を通 して私の考察や解析を整理し,さらに直感的な考察やアイデアを与えていただきました.そ のおかげで無駄な寄り道をすることなく,また道を見失うことなく,スムーズに研究を進め ることができました.研究室の職員の方々には,煩雑な事務処理について処理方法を分かり やすく教えていただいた他,生活面でも大変お世話になりました.

研究室の先輩方にお礼を申し上げます.塩見さん,山口さん,桂さんには同じ研究室サー パ管理人として,PCやサーバのことについて色々と教えて頂きました.村上さんには学会の 発表の度に資料のチェックをしていただいたり,基礎的な事項を詳細に教えて頂いたりしま した.嶋田さんの豊富な書籍ライブラリは幾度となく参考にさせていただきました.去年丸 山研を卒業された渋田さんには,量子計算について全く分かっていなかった時期に色々と教 えて頂きました.

丸山研での生活が長い千足さんや宮内さんには,研究室に入ったばかりのまだ慣れていな い頃から生活面についていろいろと教えて頂きました.また研究についての議論も一緒にさ せていただきました.特に宮内さんには exciton 関連のことを初歩の初歩から教えて頂きま した.またレポート [28] は研究を通して参考にさせていただきました.エリックさんの発表 資料はいつもデザインが格好良かったです.そのセンスのかけらでも私に分けていただきた かったです.西井さん,Fredrik,Hai さんとはあまり話すことが出来ませんでしたが,今後 も頑張って研究していってもらいたいと思います.

研究室の同期や後輩の皆様方にもお礼を申し上げます.吉松君とは研究室での生活から講 義や就職活動まで,同学年の仲間としていろいろなことを協力して一緒にやってきました.佐 藤君とはなかなか会うことがありませんでしたが,どこまでも我が道を行くその姿勢には色 んな意味で感心しきりでした.M1の3人は研究室の雑務をいろいろとしてもらいました.お かげで快適な生活を送ることが出来ました.

最後に筑波大学の岡田晋先生,東京工業大学の三宅隆助手にお礼申し上げます.岡田先生 にはTight-binding 計算を始めるにあたり,目的にあわせて各種 Tight-binding ポテンシャル [37, 38, 66] を紹介して頂きました.また研究内容について何度か議論させていただき,その 議論を通じて数々の貴重なご助言をいただきました.三宅助手には GW 近似で計算したグラ フェンのエネルギーバンドのデータをご提供いただきました.また研究内容についても貴重 なご助言をいただきました.

参考文献

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, D. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley, C₆₀: Buckminsterfullerene, *Nature*, **318**, 162 (1985).
- [2] 飯島澄男、「カーボンナノチューブの挑戦」、岩波書店 (1999).
- [3] S. Iijima, Helical Microtubules of Graphitic Carbon, *Nature*, **354**, 56 (1991).
- [4] S. Iijima and T. Ichihara, Single-Shell Carbon Nanotubes of 1-nm Diameter, Nature, 363, 603 (1993).
- [5] 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, and R. E. Smalley, Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes, *Science*, 273, 483 (1996).
- [6] H. Dai, A. G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, and R. E. Smalley, Single-wall Nanotubes Produced by Metal-Catalyzed Disproportionation of Carbon Monoxide, *Chem. Phys. Lett.*, **260**, 471 (1996).
- [7] 斎藤理一郎, 篠原久典(編), 「カーボンナノチューブの基礎と応用」, 培風館 (2004).
- [8] 岡崎誠,「物質の量子力学」,岩波書店 (2004).
- [9] R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, Trigonal Warping Effect of Carbon Nanotubes, *Phys. Rev. B*, **61**, 2981 (2000).
- [10] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezu, S. Suzuki, Y. Ohtsuka, and Y. Achiba, Optical Properties of Single-wall Carbon Nanotubes, *Synth. Met.*, 103, 2555 (1999).
- [11] 千足昇平,「単層カーボンナノチューブの触媒 CVD 生成」,東京大学修士論文 (2003).
- [12] 千足昇平,「環境 AFM 装置内での単層カーボンナノチューブ生成とその場ラマン測定」, 東京大学学位論文 (2006).
- [13] 宮内雄平,「単層カーボンナノチューブの触媒 CVD 合成と近赤外蛍光分光」,東京大学 修士論文 (2003).
- [14] A. M. Rao, E. Richter, Shunji Bandow, Bruce Chase, P. C. Eklund, K. A. Williams, S. Fang, K. R. Subbaswamy, M. Menon, A. Thess, R. E. Smalley, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, Diameter-Selective Raman Scattering from Vibrational Modes in Carbon Nanotubes, *Science*, **275**, 187 (1997).

- [15] M. A. Pimenta, A. Marucci, S. D. M. Brown, M. J. Matthews, A. M. Rao, P. C. Eklund, R. E. Smalley, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, Resonant Raman Effect in Single-wall Carbon Nanotubes, *J. of Material Reserch*, **13**, 2396 (1998).
- [16] S. M. Bachilo, M. S. Strano, C. Kittrell, R. H. Hauge, R. E. Smalley, and R. B. Weisman, Structure-Assigned Optical Spectra of Single-walled Carbon Nanotubes, *Science*, 298, 2361 (2002).
- [17] A. Jorio, R. Saito, J. H. Hafner, C. M. Lieber, M. Hunter, T. McClure, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, Structural (n,m) Determination of Isolated Single-Wall Carbon Nanotubes by Resonant Raman Scattering, *Phys. Rev. Lett.*, 86, 1118 (2001).
- [18] M. J. O'Connell, S. M. Bachilo, C. B. Huffman, V. C. Moore, M. S. Strano, E H. Haroz, K. L.Rialon, P. J. Boul, W. H. Noon, C. Kittrell, J. Ma, R H. Hauge, R. B. Weisman, and R. E. Smalley, Band Gap Fluorescence from Individual Single-walled Carbon Nanotubes, *Science*, **297**, 593 (2002).
- [19] R. B. Weisman and S. M. Bachilo, Dependence of Optical Transition Energies on Structure for Single-walled Carbon Nanotubes in Aqueous Suspension: An Empirical Kataura Plot, *Nano Lett.*, 9, 1235 (2003).
- [20] 小川哲,「カーボンナノチューブの電子·光学物性の第一原理計算による予測」,東京大 学修士論文 (2004).
- [21] Visual Numerics, "IMSL Math Library User Manual".
- [22] 米澤貞次郎, 永田親義, 加藤博史, 今村詮, 諸熊奎治, 「三訂量子化学入門」, 化学同人 (2000).
- [23] W. A. ハリソン、「固体の電子構造と物性」,現代工学社 (2001).
- [24] S. Okada, S. Ogawa, and S. Maruyama, Curvature Effects on Electron States of Semiconducting Nanotubes, *unpublished*.
- [25] T. Miyake and S. Saito, Quasiparticle Band Structure of Carbon Nanotubes, Phys. Rev. B, 68, 155424 (2003).
- [26] P. Hohenberg and W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, Phys. Rev., 136, B864 (1964).
- [27] W. Kohn and L. S. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Phys. Rev.*, 140, A1133 (1965).
- [28] 宮内雄平, 「固体物理学第1(藤原毅夫教授) レポート」, 東大院工 · 物理工学専攻講義 (2004).
- [29] V. N. Popov, Curvature Eeffects On the Structural, Electronic and Optical Properties of Isolated Single-walled Carbon Nanotubes within a Symmetry-adapted Nonorthogonal Tight-binding Model, New J. Phys., 6, 17 (2004).

- [30] Ge. G. Samsonidze, R. Saito, N. Kobayashi, A. Grüneis, J. Jiang, A. Jorio, S. G. Chou, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, Family Behavior of the Optical Transition Energies in Single-wall Carbon Nanotubes of Smaller Diameters, *App. Phys. Lett.*, 85, 5703 (2004).
- [31] K. Kanamitsu and S. Saito, Geometries, Electronic Properties, and Energetics of Isolated Single Walled Carbon Nanotubes, J. Phys. Soc. Jpn., 71, 483 (2002).
- [32] O. Gülseren, T. Yildirim, and S. Ciraci, Systematic *Ab initio* Study of Curvature Effects in Carbon Nanotubes, *Phys. Rev. B*, **65**, 153405 (2002).
- [33] Y. Akai and S. Saito, "Energies and Geometric Structures of Chiral Carbon Nanotubes", 28th Fullerene-Nanotube Symposium, 1P-13 (2005).
- [34] D. Sánchez-Portal, E. Artacho, and J. M. Soler, Ab initio Structural, Elastic, and Vibrational Properties of Carbon Nanotubes, Phys. Rev. B, 59, 12678 (1999).
- [35] M. Machón, S. Reich, C. Thomsen, D. Sánchez-Portal, and P. Ordejón, Ab initio Calculations of the Optical Properties of 4-Å-diameter Single-walled Nanotubes, Phys. Rev. B, 66, 155410 (2002).
- [36] D. W. Brenner, Empirical Potential for Hydrocarbons for Use in Simulating the Chemical Vapor Deposition of Diamond Films, *Phys. Rev. B*, 42, 9458 (1990).
- [37] M. S. Tang, C. Z. Wang, C. T. Chan, and K. M. Ho, Environment-dependent Tightbinding Potential Model, *Phys. Rev. B*, 53, 979 (1996).
- [38] S. Okada and S. Saito, Electronic Structure of C₇₈ and C₇₈-Graphite Cointercalation Compound, J. Phys. Soc. Japan, 64, 2100 (1995).
- [39] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, Electronic Structure of Graphene Tubules Based on C₆₀, *Phys. Rev. B*, 46, 1804 (1992).
- [40] N. Hamada, S. Sawada, and A. Oshiyama, New One-Dimensional Conductors: Graphitic Microtubeles, *Phys. Rev. Lett.*, 68, 1579 (1992).
- [41] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, Electronic Structure of Chiral Graphene Tubules, App. Phys. Lett., 60, 2204 (1992).
- [42] C. T. White, D. H. Robertson, and J. W. Mintmire, Helical and Rotational Symmetries of Nanoscale Graphitic Tubules, *Phys. Rev. B*, 47, 5485 (1993).
- [43] X. Blase, L. X. Benedict, E. L. Shirley, and S. G. Louie, Hybridization Effects and Metallicity in Small Radius Carbon Nanotubes, *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 1878 (1994).
- [44] S. Reich, C. Thomsen, and P. Ordejón, Electronic Band Structure of Isolated and Bundled Carbon Nanotubes, *Phys. Rev. B*, 65, 155411 (2002).

- [45] J. W. Ding, X. H. Yan, and J. X. Cao, Analytical Relation of Band Gaps to Both Chirality and Diameter of Single-wall Carbon Nanotubes, *Phys. Rev. B*, 66, 073401 (2002).
- [46] Ge. G. Samsonidze, R. Saito, N. Kobayashi, A. Gruneis, J. Jiang, A. Jorio, S. G. Chou, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, Family Behavior of the Optical Transition Energies in Single-wall Carbon Nanotubes of Smaller Diameters, *App. Phys. Lett.*, 85, 5703 (2004).
- [47] S. Reich, J. Maultzsch, and C. Thomsen, Tight-binding Description of Graphene, *Phys. Rev. B*, 66, 035412 (2002).
- [48] C. L. Kane and E. J. Mele, Tight-binding Description of Graphene, *Phys. Rev. Lett.*, 90, 207401 (2003).
- [49] Y. Miyauchi, S. Chiashi, Y. Murakami, Y. Hayashida, and S. Maruyama, Fluorescence Spectroscopy of Single-walled Carbon Nanotubes Synthesized from Alcohol, *Chem. Phys. Lett.*, **387**, 198 (2004).
- [50] F. Wang, G. Dukovic, L. E. Brus, and T. F. Heinz, The Optical Resonances in Carbon Nanotubes Arise from Excitons, *Science*, **308**, 838 (2005).
- [51] M. S. Strano, S. K. Doorn, E. H. Haroz, C. Kittrell, R. H. Hauge, and R. E. Smalley, Assignment of (n,m) Raman and Optical Features of Metallic Single-Walled Carbon Nanotubes, Nano Lett., 3, 1091 (2003).
- [52] S. K. Doorn, D. A. Heller, P. W. Barone, M. L. Usrey, and M. S. Strano, Resonant Raman Excitation Profiles of Individually Dispersed Single Walled Carbon Nanotubes in Solution, *App. Phys. A*, 78, 1147 (2004).
- [53] H. Telg, J. Maultzsch, S. Reich, F. Hennrich, and C. Thomsen, Chirality Distribution and Transition Energies of Carbon Nanotubes, *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 189901 (2004).
- [54] C. Fantini, A. Jorio, M. Souza, L. O. Ladeira, A. G. Souza, R. Saito, Ge. G. Samsonidze, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, and M. A. Pimenta, One-Dimensional Character of Combination Modes in the Resonance Raman Scattering of Carbon Nanotubes, *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 087401 (2004).
- [55] A. Jorio, C. Fantini, R. B. Capaz, Ge. G. Samsonidze, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, J. Jiang, N. Kobayashi, A. Grüneis, and R. Saito, Resonance Raman Spectroscopy (n,m)-dependent Effects in Small-diameter Single-wall Carbon Nanotubes, *Phys. Rev. B*, **71**, 075401 (2005).
- [56] T. Ando, Excitons in Carbon Nantubes, J. Phys. Soc. Japan, 66, 1066 (1997).
- [57] C. D. Spataru, S. Ismail-Beigi, L. X. Benedict, and S. G. Louie, Excitonic Effects and Optical Spectra of Single-walled Carbon Nanotubes, *Phys. Rev. Lett.*, **92**, 077402 (2004).

- [58] V. Perebeinos, J. Tersoff, and Ph. Avouris, Scaling of Excitons in Carbon Nanotubes, *Phys. Rev. Lett.*, **92**, 257402 (2004).
- [59] V. Perebeinos, J. Tersoff, and Ph. Avouris, Effect of Exciton-Phonon Coupling in the Calculated Optical Absorption of Carbon Nanotubes, *Phys. Rev. Lett.*, **94**, 027402 (2005).
- [60] E. J. Mele C. L. Kane, Electron Interactions and Scaling Relations for Optical Excitations in Carbon Nanotubes, *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 197402 (2004).
- [61] 藤森淳、「強相関物質の基礎 原子,分子から固体へ」,内田老鶴圃 (2005).
- [62] L. Hedin, New Method for Calculating the One-Particle Green's Function with Application to the Electron-Gas Problem, *Phys. Rev.*, **139**, A796 (1965).
- [63] M. S. Hybertsen and S. G. Louie, Electron Correlation in Semiconductors and Insulators: Band Gaps and Quasiparticle Energies, *Phys. Rev. B*, 34, 5390 (1986).
- [64] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery, 「Numerical Recipe in C (日本語版)」, 技術評論社 (1995).
- [65] S. Lebedkin, K. Arnold, F. Hennrich, R. Krupke, B. Renker, and M. M. Kappes, FTIR-Luminescence Mapping of Dispersed Single-walled Carbon Nanotubes, *New J. Phys.*, 5, 140 (2003).
- [66] C. H. Xu, C. Z. Wang, C. T. Chan, and K. M. Ho, A Transferable Tight-binding Potential for Carbon, J Phys. Cond. Mat., 4, 6047 (1992).
- [67] M. S. Tang, C. Z. Wang, C. T. Chan, and K. M. Ho, Erratum: Environment-dependent Tight-binding Potential Model, *Phys. Rev. B*, 54, 10982 (1996).
- [68] Y. Omata, Y. Yamagami, K. Tadano, T. Miyake, and S. Saito, Nanotube Nanoscience: A Molecular-dynamics Study, *Physica E*, 29, 454 (2005).
- [69] R. Car and M. Parrinello, Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory, *Phys. Rev. Lett.*, 55, 2471 (1985).
- [70] フリー百科事典ウィキペディア (Wikipedia), 「カー・パリネロ」.
- [71] 上田顕、「分子シミュレーション –古典系から量子系手法まで –」、 裳華房 (2003).
- [72] L. Colombo, Tight-binding molecular dynamics simulations, Computational Materials Science, 12, 278 (1998).

付録A 各種ポテンシャル関数

分子動力学計算や構造最適化などの各種量子計算をするには,系のポテンシャルエネルギー を求める必要がある.原理的には各原子の種類と位置を決定すればポテンシャルエネルギー も決定でき,非経験的である第一原理計算では実際に決定できるのだが,第一原理計算は計 算量が多くなってしまうという欠点がある.それゆえ,半経験的な tight-binding 近似計算や さらに経験的な古典的計算では,第一原理計算のポテンシャルエネルギーを再現するよう,パ ラメタを含めた形で経験的に求めた関数を使用する.このことにより計算量を大幅に減らす ことができ,同時に計算の複雑さもかなり解消できる.ポテンシャルエネルギーを再現する 経験的な関数群は一般にポテンシャル関数と呼ばれる.ここでは本論文中で使用したポテン シャル関数を紹介する.

A.1 古典的ポテンシャル関数

炭素間共有結合を表す古典的なポテンシャルとして,古典分子動力学などで広く用いられるポテンシャルである Brenner ポテンシャル[36]がある.古典的ポテンシャルは電子状態を計算することはできないが,量子計算なしに系の全エネルギーを簡単に求めることができる. 本論文では SWNT とグラフェンの構造最適化計算に用いた.

A.1.1 Brenner π テンシャル

系全体のポテンシャルは各原子間の結合エネルギーの総和により次のように表される.

$$E = \sum_{i} \sum_{j(>i)} \left\{ V_R(r_{ij}) - B_{ij}^* V_A(r_{ij}) \right\}$$
(A.1)

ただしで r_{ij} は原子 i と原子 j の距離のみの関数である . $V_R(r), V_A(r)$ は , カットオフ関数 f(r) を含む Morse 型の反発力項 , 引力項である . S はパラメータで , S = 2 のとき , 一般的 な Morse 型関数に一致する .

$$V_R(r) = f(r)\frac{D_e}{S-1}\exp\left\{-\beta\sqrt{2S}(r-R_e)\right\}$$
(A.2)

$$V_A(r) = f(r) \frac{D_e S}{S-1} \exp\left\{-\beta \sqrt{\frac{2}{S}} (r-R_e)\right\}$$
(A.3)

$$f(r) = \begin{cases} \frac{1}{2} \begin{pmatrix} r < R_1 \\ \frac{1}{2} \left(1 + \cos \frac{r - R_1}{R_2 - R_1} \pi \right) & (R_1 < r < R_2) \\ 0 & (R_2 < r) \end{cases}$$
(A.4)

 B_{ij}^* は結合 i-jと隣り合う結合 i-kとの角度 θ_{ijk} の関数で,結合状態を表すような引力項係数となっている.

$$B_{ij}^{*} = \frac{B_{ij} + B_{ji}}{2}$$
(A.5)

$$B_{ij} = \left(1 + \sum_{k(\neq i,j)} \left\{G_c(\theta_{ijk})f(r_{ik})\right\}\right)^{-\delta}$$
(A.6)

$$G_c(\theta) = a_0 \left(1 + \frac{c_0^2}{d_0^2} - \frac{c_0^2}{d_0^2 - (1 + \cos \theta)^2} \right)$$
(A.7)

以上の式で使用されるパラメタセットとして Brenner は Potential I, II の 2 種類を提案して いるが,ここではボンド長の再現に重点を置いた Potential I を用いる. Potential I のパラメ タセットを Table. A.1 に示す.

Table. A.1: Parameters for Brenner potential

$D_e(\mathrm{eV})$	S	$\beta(1/\text{\AA})$	$R_e(\text{\AA})$	$R_1(\text{\AA})$	$R_2(\text{\AA})$	δ	a_0	c_0	d_0
6.325	1.29	1.5	1.315	1.7	2.0	0.80469	0.011304	19	2.5

グラファイトや SWNT の系を最適化する場合,最適化ボンド長は約1.4[Å]で,ハニカム 状の原子配置なので,カットオフ関数f(r)により第2近接以遠がカットされる.ゆえに炭素 原子のエネルギー計算では最近接の3つのボンドのみを考慮すればよい.また原子配置の対 称性ゆえ,各原子あたりのポテンシャルエネルギーは全て同じ値となる.それゆえ,1原子 当たりの全エネルギー E_{atom} は

$$E_{atom} = \sum_{i=1}^{3} \{ V_R(r_i) - B_i V_A(r_i) \}$$
(A.8)

と簡単に表される.ここで B_i は,

$$B_{i} = (1 + G_{c}(\theta_{j})f(r_{j}) + G_{c}(\theta_{k})f(r_{k}))^{-\delta}$$
(A.9)

と計算すればよい.

A.2 tight-binding ポテンシャル関数

炭素原子の tight-binding 近似で用いるポテンシャル関数を用いると,古典的な計算より計算量がはるかに多くなるが,系の全エネルギーのみならず,各電子の電子状態を第一原理計算より簡単に求めることができる.

Hamada ポテンシャル [38] は, Hamada tight-binding はLDA で計算したグラフェンとフ ラーレン C₆₀ のエネルギーバンドを伝導帯も含めて再現できるよう構築されたポテンシャル 関数で, SWNT のエネルギーバンドもよく再現できることが確認されている.本研究では, バンドギャップの計算などの伝導帯のエネルギー準位も考慮する計算の場合に Hamada ポテ ンシャルを使用した.本論文では SWNT とグラフェンの構造最適化計算に用いた.本論文で はエネルギーバンド作成から Kataura plot 作成まで,構造最適化計算以外の tight-binding 計 算で使用した.

Xu ポテンシャル [66] は, LDA で計算されたエネルギーバンドのうち価電子帯の電子状態 の再現に絞って最適化された関数である.価電子帯のみを考慮すればよい構造最適化計算や分 子動力学でのポテンシャル関数に適している.Xu ポテンシャルは炭素のダイヤモンド,グラ ファイト,直鎖における,最適化構造とそれを少し歪ませた構造での全エネルギー値が LDA によく合致することが示されている.本論文では tight-binding 分子動力学の計算において使 用した.

環境依存ポテンシャル関数 [37, 67] は Xu ポテンシャルの改良版である.ポテンシャル式は 複雑になるが, Xu ポテンシャルでは再現できなかった炭素の bcc 構造や fcc 構造の全エネル ギー値についても LDA の結果をよく再現することが示されている [37].本論文では SWNT とグラフェンの構造最適化計算に用いた.

A.2.1 Hamada ポテンシャル

Hamada ポテンシャルではクーロン積分は以下の通りに与えられている.

$$h_{ab}^{ss}(r) = -7\sqrt{v_a^s v_b^s} R^{ss} (4r/(r_a^s + r_b^s)) Q(r)$$
(A.10)

$$h_{ab}^{sp}(r) = -7\sqrt{v_a^s v_b^{p\sigma} R^{sp} (4r/(r_a^s + r_b^{p\sigma})) Q(r)}$$
(A.11)

$$h_{ab}^{\sigma}(r) = -7\sqrt{v_a^{p\sigma}v_b^{p\sigma}} R^{\sigma}(4r/(r_a^{p\sigma}+r_b^{p\sigma})) Q(r)$$
(A.12)

$$h_{ab}^{\pi}(r) = -7\sqrt{v_a^{p\pi}v_b^{p\pi}} R^{\pi}(4r/(r_a^{p\pi}+r_b^{p\pi})) Q(r)$$
(A.13)

ここで, $a \ge b$ は原子を表す.ただし, グラフェンの A 原子と B 原子とは関係のない記号である. $v^{\alpha}, r^{\alpha}(\alpha = s, p\sigma, p\pi)$ はパラメタであり, Table. A.2 で与えられる.

Table. A.2: Parameter v^{α} and r^{α} for Hamada tight-binding potential.

$v^s(eV)$	$v^{p\sigma}(eV)$	$v^{p\pi}(eV)$	$r^s(\text{Å})$	$r^{p\sigma}(\text{\AA})$	$r^{p\pi}(\text{\AA})$
6.6	4.3	4.5	0.620	0.810	0.550

関数 *R^{ss}(x)* などは以下の通りに定義される.

$$R^{ss}(x) = e^{-x} \left(1 + x + \frac{x^2}{3} \right)$$
(A.14)

$$R^{sp}(x) = -e^{-x} \left(x + \frac{x^2}{3} \right)$$
 (A.15)

$$R^{\sigma}(x) = -e^{-x} \left(-1 + x + \frac{x^2}{3} \right)$$
(A.16)

$$R^{\pi}(x) = e^{-x} \left(1 + x + \frac{x^2}{3} \right)$$
(A.17)

関数 Q(r) はカットオフ関数で以下の通りに定義される.式中の r_1, r_2 はパラメタであり, Table. A.3 で与えられる.

$$Q(r) = \begin{cases} \frac{1}{2} \begin{pmatrix} r < r_1 \\ 1 \\ \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 + \cos \frac{r - r_1}{r_2 - r_1} \\ r_2 \end{pmatrix} & (r_1 < r < r_2) \\ 0 & (r_2 < r) \end{cases}$$
(A.18)

重なり積分の値はクーロン積分と同様の関数形であり,

$$s_{ab}^{ss}(r) = R^{ss}(4r/(r_a^s + r_b^s)) Q(r)$$
(A.19)

$$s_{ab}^{sp}(r) = R^{sp}(4r/(r_a^s + r_b^{p\sigma})) Q(r)$$
(A.20)

$$s_{ab}^{\sigma}(r) = R^{\sigma}(4r/(r_a^{p\sigma} + r_b^{p\sigma})) Q(r)$$
 (A.21)

$$s_{ab}^{\pi}(r) = R^{\pi}(4r/(r_{a}^{p\pi} + r_{b}^{p\pi})) Q(r)$$
(A.22)

によって与えられている.また,2s軌道,2p軌道のエネルギー準位 $\epsilon_{2s},\epsilon_{2p}$ はTable.A.3 で与えられる.

Table. A.3: Parameters r_n and ϵ for Hamada tight-binding potential.

r_1	(Å)	$r_2(\text{\AA})$	$\epsilon_{2s}(eV)$	$\epsilon_{2p}(eV)$
ć	3.6	4.0	-7.0	0.0

A.2.2 Xuポテンシャル

Xu ポテンシャルでは系の全エネルギー E_{tot} を,原子間の反発エネルギー E_{rep} と電子による引力エネルギー E_{bs} の和として以下の式で表す.

$$E_{\rm tot} = E_{\rm rep} + E_{\rm bs} \tag{A.23}$$

このうち電子のエネルギー *E*_{bs} は各電子のエネルギー準位の和であり, tight-binding 近似による Schrödinger 方程式の解として与えられる.各電子のエネルギー準位を求めるためのクーロン積分は以下の関数で与えられる.

$$h(r) = V \times \left(\frac{r_0}{r}\right)^n \exp\left[n\left\{-\left(\frac{r}{r_c}\right)^{n_c} + \left(\frac{r_0}{r_c}\right)^{n_c}\right\}\right]$$
(A.24)

炭素原子の軌道同士のクーロン積分は h_{ss} , h_{sp} , h_{σ} , h_{π} の 4 種類があるが, 軌道の違いによる 積分値の違いは全てパラメタ V で表す.すなわち, パラメタ V はクーロン積分の種類によ リ V_{ss} , V_{sp} , V_{σ} , V_{π} の 4 種類がある.式中のパラメタと 2s, 2p 軌道のエネルギー準位の値を Table. A.4 に示す.

Xu ポテンシャルでは重なり積分が与えられていない.すなわち原子軌道の重なり積分は, 同じ原子の同じ軌道同士なら1,それ以外は0とおけばよい.

T	r's potentia						
	$V_{\rm ss}[{\rm eV}]$	$V_{ m sp}\left[{ m eV} ight]$		$V_{\rm sp}\left[{\rm eV}\right] V_{\sigma}\left[{\rm eV}\right]$		$e_{2s}[eV]$	$e_{2p}[eV]$
	-5.0	4.7		5.5	-1.55	2.99	3.71
		n	n_c	$r_c[A]$	$r_0[A]$	$r_1[A]$	
		2.0	6.5	2.18	1.536329	2.45	
		2.0	0.5	2.18	1.536329	2.45	

Table. A.4: Parameters for transfer integrals of Xu's potential

原子間の反発エネルギー E_{rep} を再現する関数は以下の通りに表される.

$$E_{\rm rep} = \sum_{i} f\left(\sum_{j} \phi(r_{ij})\right) \tag{A.25}$$

ここで,関数 $\phi(r_{ij})$ は

$$\phi(r) = \phi_0 \times \left(\frac{d_0}{r}\right)^m \exp\left[m\left\{-\left(\frac{r}{d_c}\right)^{m_c} + \left(\frac{d_0}{d_c}\right)^{m_c}\right\}\right]$$
(A.26)

を用いて計算を行う.式中のパラメタは Table. A.5 に示す.また, f(x) は 4 次の多項式で

$$f(x) = c_0 + c_1 x + c_2 x^2 + c_3 x^3 + c_4 x^4$$
(A.27)

である.係数 c_0, \dots, c_4 の値はTable.A.6 で与えられている.

Table. A.5: Parameters for repulsive energy of Xu's potential

$\phi_0[\mathrm{eV}]$	m	m_c	$d_c[\text{\AA}]$	d_0 [Å]	$d_1[AA]$
8.18555	3.30304	8.6655	2.1052	1.64	2.57

Table. A.6: The Coefficients of the polynomial function f(x)

parameter	value[eV]
c_0	-2.5909765118191
c_1	0.5721151498619
c_2	$-1.7896349903996\times 10^{-3}$
c_3	$2.3539221516757 \times 10^{-5}$
c_4	$-1.24251169551587\times10^{-7}$

なお Xu ポテンシャルは, Saito らにより提案されたパラメタセット [68] を用いることもで きる.Saito らによるパラメタは, グラファイトの AB スタッキング等に適用することが想 定されており, Xu らによるパラメタセットよりカットオフ距離を長くしてチューニングされ ている.具体的には 16 例の LDA 計算を用いてパラメタがチューニングされており, その内 訳は,

- ボンド長が1.375~1.750Åのグラフェンシート5種類
- ボンド長が1.4~1.8 Åのダイヤモンド5種類
- AB スタッキングで層間距離が 3.348 ~ 3.969 Å のグラファイト 3 種類
- AA スタッキングで層間距離が 3.0 ~ 3.704 Å のグラファイト 3 種類

である.

A.2.3 環境依存ポテンシャル

環境依存ポテンシャルでは, すべて以下の式が基本となっている.

$$h(r_{ij}) = \alpha_1 R_{ij}^{-\alpha_2} \exp\left[-\alpha_3 R_{ij}^{\alpha_4}\right] (1 - S_{ij})$$
(A.28)

ここで $\alpha_1, \dots, \alpha_4$ はパラメタであり, 関数ごとに Table. A.7 に示す値が用意されている.ス クリーニング関数 $S_{ij}(r)$ は原子 i と原子 j が最近接であれば 0 に近づき, そうでなければ 1 に近づくよう作られた関数であり, 以下の形を取る.

$$S_{ij} = \frac{\exp(\xi_{ij}) - \exp(-\xi_{ij})}{\exp(\xi_{ij}) + \exp(-\xi_{ij})}$$
(A.29)

 ξ_{ij} は以下の式から求められる.

$$\xi_{ij} = \beta_1 \sum_{l} \exp\left[-\beta_2 \left(\frac{r_{il} + r_{jl}}{r_{ij}}\right)^{\beta_3}\right]$$
(A.30)

ここで $\beta_1, \beta_2, \beta_3$ はパラメタであり, Table. A.7 で与えられる.式より, ξ_{ij} の値は原子 i と原子 j の距離だけではなく, 3 つの原子 i, j, l の位置関係にも依存することが分かる.原子 i, j の間に原子 l が挟まっているとき, すなわち $r_{il} + r_{jl} \simeq r_{ij}$ のとき Eq. (A.30) の指数の値は 1 に近づき,そうではないときは指数の値は 0 に近づく.原子 i, j が最近接の場合は間に挟まっている原子はなく,最近接でない場合は大抵 2 つの原子の間に他の原子がいるので, ξ_{ij} により最近接かどうかを調べることができる.そうして求められた ξ_{ij} の値により S_{ij} の値が決まる.具体的には ξ_{ij} が 0 から大きくなるにつれ, S_{ij} は 0 から 1 まで変化する.

スケーリング関数 $R_{ij}(r)$ は以下の式から求められる.

$$R_{ij} = r_{ij} \left\{ 1 + \frac{\delta}{2} \left[\frac{g_i - g_0}{g_0} + \frac{g_j - g_0}{g_0} \right] \right\}$$
(A.31)

ここで δ はパラメタで Table. A.7 に示す値を用いる. g_i, g_j は原子i, jのボンドの数を近似的に表す値で以下の式により与えられる.

$$g_i = \sum_j (1 - S_{ij}) \tag{A.32}$$

	α_1	α_2	α_3	α_4	β_1	β_2	β_3	δ
h^{ss}	28.9491	0.8910	0.1580	2.7008	2.0200	0.2274	4.7940	0.0310
h^{sp}	8.3183	0.6170	0.1654	2.4692	1.3000	0.2274	4.7940	0.0310
h^{σ}	11.7955	0.7620	0.1624	2.3509	1.0400	0.2274	4.7940	0.0310
h^{π}	25.4860	1.2785	0.1383	3.4490	0.2000	8.5000	4.3800	0.0310
ϕ	30.0000	3.4905	0.00423	6.1270	1.5035	0.205325	4.1625	0.002168
Δe_{λ}	0.79881	0.029681	0.19667	2.2423	0.055034	0.10143	3.09355	0.272375
g_i					2.0	0.0478	7.16	

Table. A.7: Parameters for Tang's environment-dependent potential

また g_0 は g_i, g_j の基準値で,構造に依存するパラメタである.本研究では理想的なグラファ イトの構造に対して計算した値 $g_0 = 3.17678$ を用いた. Eq. (A.32)の S_{ij} は Eq. (A.29) によ り計算できるのだが,パラメタ $\beta_1, \beta_2, \beta_3$ は g_i 計算用の別のパラメタを用いる.

各原子のエネルギー準位 $\epsilon_{2s}, \epsilon_{2p}$ もまた周囲の原子配置に影響を受ける.原子 i の λ 軌道 $(\lambda = 2s, 2p)$ のエネルギー準位 $e_{\lambda,i}$ は

$$e_{\lambda,i} = e_{\lambda,0} + \sum_{j} \Delta e_{\lambda}(r_{ij}) \tag{A.33}$$

により計算する. $e_{\lambda,0}$ は各軌道の基準エネルギー準位で $e_{s,0} = -6.041, e_{p,0} = 1.024$ である. また $\Delta e_{\lambda}(r_{ij})$ はEq. (A.28) にて計算を行う.

環境依存ポテンシャルでは,系の全エネルギーがXuポテンシャルと同様の計算式 Eq. (A.23) で表される.また反発エネルギーの計算式で Eq. (A.25), Eq. (A.27)を用いることも同様で ある.ただし,関数 $\phi(r_{ij})$ は Eq. (A.28) により計算を行い, Eq. (A.27)の係数 c_0, \dots, c_4 の値 は Table. A.8 に示す値を用いる点が Xu ポテンシャルと異なる.

parameter	value[eV]
c_0	12.201499972
c_1	0.583770664
c_2	$3.36418901 \times 10^{-4}$
c_3	$5.334093735{\times}10^{-5}$
c_4	$7.650717197{\times}10^{-7}$

Table. A.8: The Coefficients of the polynomial function f(x)

付録B tight-binding 分子動力学法の概説

本章ではでは tight-binding 近似を用いた,炭素のみからなる系を対象とした量子分子動力 学法の概要について説明する.tight-binding ポテンシャル関数は Xu らによるポテンシャル [66] を使用する.

B.1 分子動力学法の概説

分子動力学法では原子核の運動を古典力学で考える.すなわち,運動方程式に従って原子 核の挙動を計算する手法である.N原子系を考え,原子核の位置を $\mathbf{R}_j = (x_j, y_j, z_j)$,各原子 核にかかる力を \mathbf{F}_j ,系のポテンシャルエネルギーを $E(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \cdots, \mathbf{R}_N)$ としたとき, \mathbf{F}_j は 以下の式により求めることができる.

$$\mathbf{F}_{j} = -\nabla_{j} E(\mathbf{R}_{1}, \mathbf{R}_{2}, \cdots, \mathbf{R}_{N}) = -\left(\frac{\partial E}{\partial x_{j}}, \frac{\partial E}{\partial y_{j}}, \frac{\partial E}{\partial z_{j}}\right)$$
(B.1)

それゆえ,系のポテンシャルエネルギーを求めることができれば,分子シミュレーションが 可能である.ポテンシャルエネルギーは本来電子状態を考慮して初めて計算できるが,あら かじめポテンシャルエネルギーを原子位置の関数として与えてやれば,電子状態を考慮する ことなくシミュレーションを行うことが可能である.一般に前者は量子分子動力学法,後者 は古典分子動力学法と呼ばれている.

古典分子動力学法では,原子系のポテンシャルエネルギーは原子核位置の関数として表現される.例えば分子間力(ファンデルワールス力)をよく再現するとされている Lennard-Jones ポテンシャルは,2原子間の距離 r の関数として,

$$\phi(r) = 4\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right\}$$
(B.2)

と与えられる.ゆえに希ガス原子のみからなる系では

$$E(\boldsymbol{R}_1, \boldsymbol{R}_2, \cdots, \boldsymbol{R}_N) = \sum_j \sum_{j'(>j)} \phi\left(\left| \boldsymbol{R}_{j'} - \boldsymbol{R}_j \right| \right)$$
(B.3)

とポテンシャルエネルギーを表すことができ、その微分によって各原子にかかる力も簡単に 求めることができる.古典分子動力学法で用いられるポテンシャル関数(これらは古典的ポ テンシャルと呼ばれる)は、計算時に電子状態を考慮する必要がなく、それゆえ非常に少な い計算量で分子シミュレーションを行うことができるという利点がある.しかし古典的ポテ ンシャルは量子計算の結果をフィッティングした経験的な関数でしかなく、精度があまり良く ない.また、ポテンシャル関数が想定しない形に対して用いられたときに、実際の現象とは 大きく異なる値を与えてしまう可能性が大きいという欠点がある. 量子分子動力学法では,系のポテンシャルエネルギーは電子状態を考慮することで得られる.Xuポテンシャルの場合,系のポテンシャルエネルギーである全エネルギーは Eq. (A.23) で表すことできる.以下に Eq. (A.23) を再掲する.

 $E_{\rm tot} = E_{\rm rep} + E_{\rm bs}$

(B.4)

ここで *E*_{tot}, *E*_{rep}, *E*_{bs} はそれぞれ, 系の全エネルギー, 原子核の反発エネルギー, 電子のポ テンシャルエネルギーであった.このうち電子のポテンシャルエネルギーは Schrödinger 方 程式を解いた結果として与えられるため, シミュレーションの各々のステップについて完全 な電子構造の計算が必要となり¹, 1 ステップ進めるための計算量は古典分子動力学法よりは るかに多いものとなる.その反面, 古典分子動力学法より正確なシミュレーションを行うこ とができる.

以下では量子分子動力学法の1つである tight-binding 分子動力学法について,その概要を 説明する.ただし,数値積分法や統計量の算出など,古典分子動力学法と同様に計算できる 事項については説明を省略し,電子状態の計算方法とと各原子にかかる力の計算方法のみを 具体的に説明する.

B.2 系の格子と逆格子の定義

本章の冒頭でも述べた通り、ここでは炭素原子のみからなる系を対象にした tight-binding 分子動力学法を説明する.電子軌道は 2s, 2p軌道のみを考慮し、各原子に強く拘束されている 1s軌道は無視する. tight-binding 近似の計算には Xu ポテンシャル [66] を用いる.

炭素原子 N 個からなる系であるとし,その座標を \mathbf{R}_i とし,原子 j から見た原子 i の相対 位置を \mathbf{R}_{ij} ,その長さを R_{ij} とする.系の格子は 3 次元直交座標系で取る.それゆえ基本格 子は分子動力学法のセルに一致する.

逆格子は, 波数0のΓ点のみを考慮する. すなわち, エネルギーバンドの価電子帯全体の エネルギー準位の合計を, Γ点のエネルギー準位の合計で近似する. これは, MD シミュレー ションでは周期境界をある程度長く取らなければいけないが, そのために成立する近似であ る. 周期境界を大きく取ると周期境界内には多数の原子が存在することになり, Γ点を考慮 するだけで十分な数の電子のエネルギー準位を求めることができるからである.

¹Car-Parrinello 法を用いれば,各ステップで完全に電子構造を計算することなしに量子分子動力学法を行うこ とも可能である.Car-Parrinello 法は,原子核だけでなく電子運も MD アルゴリズムで計算する方法である[69]. すなわち,従来のバンド計算では固有値問題を解くことが必要不可欠であったが,Car-Parrinello 法を用いれば, 固有値問題を解くことなしに固有値(及び固有ベクトル)を求めることが可能で,そのため計算を大幅に高速化 することができる[70].しかし本章では簡単のため Car-Parrinello 法は取り入れない.

B.3 ハミルトニアン行列と波動関数の係数行列の定義

量子分子動力学法は毎ステップごとに電子状態を計算する.tight-binding 分子動力学法を 用いる場合, Schrödinger 方程式は固有値問題

 $H\Psi = E\Psi$

(B.5)

の形にまとめられる². 各原子にかかる力を求めるときも,波動関数の係数行列 *C* やハミル トニアン行列 *H* は必要になる.ここではハミルトニアン行列 *H* と波動関数の係数行列 *C* を 作成する.

B.3.1 ハミルトニアン行列と係数行列の成分構成

ハミルトニアン行列と係数行列を作成する.第2章で説明した,グラフェンと SWNT での ハミルトニアン行列 *H* と波動関数の係数行列 *C* は,ユニットセル中に A 原子と B 原子が存 在したことから, Eq. (2.51) に示した行列

$$H = \begin{bmatrix} H^{AA} & H^{AB} \\ H^{BA} & H^{BB} \end{bmatrix}, \quad C = \begin{bmatrix} C^A \\ C^B \end{bmatrix}$$
(B.6)

の通りに表すことができた.ただし, Eq. (2.50) より

$$H^{\alpha\beta} = \begin{bmatrix} H_{11}^{\alpha\beta} & \cdots & H_{14}^{\alpha\beta} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{41}^{\alpha\beta} & \cdots & H_{44}^{\alpha\beta} \end{bmatrix}, \quad C^{\alpha} = \begin{bmatrix} C_1^{\alpha} \\ \vdots \\ C_4^{\alpha} \end{bmatrix}$$
(B.7)

である. $H^{\alpha\beta}(\alpha,\beta=A,B)$ は2原子間のクーロン積分行列で,1つの原子当たり4つの軌道 を考慮してるため,4×4行列である.それゆえ,Hは8×8行列となった.また C^{α} はBloch 軌道の係数で,要素数4個のベクトルであり,それゆえCは要素数8のベクトルであった.

N 原子系でも同様に $H \ge C$ が定義できる. すなわち原子 α と原子 β $(\alpha, \beta = 1, 2, \dots, N)$ のクーロン積分を $H_{\alpha\beta}$, 原子 α の各軌道の係数を C_{α} とすると³, それぞれ以下の通りに書き表すことができる.

$$H = \begin{bmatrix} H_{11} & \cdots & H_{1N} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{N1} & \cdots & H_{NN} \end{bmatrix}, \quad C = \begin{bmatrix} C_1 \\ \vdots \\ C_N \end{bmatrix}$$
(B.8)

次に $H_{\alpha\beta}$ と C_{α} を示す.前述の通り $H_{\alpha\beta}$ は 4 × 4 行列であり,原子 α と原子 β の 2s, 2p 軌道の積分を表している.いま Γ 点を考慮しないので Bloch の定理の位相項は考慮しなくて

 $^{^2}$ Xu ポテンシャルでは重なり積分は単位行列である.それゆえここでは重なり行列Sは記述していない.

³tight-binding 近似での各軌道は Bloch の定理により,格子中の同じ位置にいる原子の同種類の軌道をまとめた Bloch 軌道の形にまとめられていた.しかし tight-binding 分子動力学法では格子が十分大きく, Bloch 軌道を構成する各軌道同士は重ならないので,Bloch 軌道はばらばらの原子軌道の集まりになる.それゆえここでは 敢えて「原子の軌道」と記述した.

よい. 第 2 章と同様に 1, · · · , 4 をそれぞれ 2s, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ 軌道とし, 軌道 i と軌道 j の積分を $h_{ij}(\mathbf{r})$ とすると,

$$H_{\alpha\beta} = \begin{bmatrix} h_{11}(\boldsymbol{R}_{\alpha\beta}) & \cdots & h_{14}(\boldsymbol{R}_{\alpha\beta}) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ h_{41}(\boldsymbol{R}_{\alpha\beta}) & \cdots & h_{44}(\boldsymbol{R}_{\alpha\beta}) \end{bmatrix}$$
(B.9)

とおくことができる.また C_{α} は各格子中の α 番目 ($\alpha = 1, 2, \dots, n$)の原子の波動関数の集まりである Bloch 軌道波動関数の係数を表している.係数行列 C を

 $C = {}^t \left[C_1, \cdots, C_N \right] \tag{B.10}$

と定義し, C_{α} を

$$C_{\alpha} = {}^{t} \left[c_{\alpha 1}, \cdots, c_{\alpha 4} \right] \tag{B.11}$$

とする.このときCは,

$$C = {}^{t} [c_{11}, c_{12}, \cdots, c_{N3}, c_{N4}]$$
(B.12)

というベクトルとなっている.

Eq. (B.8)の形,すなわち $H_{\alpha\beta}$ の $N \times N$ 行列としてハミルトニアン行列を記述したとき, 行列は「エルミート性」を持つ.ある行列 M の随伴行列を M^* と表したとき,「エルミート 性」は

$$H_{\alpha\beta} = (H_{\beta\alpha})^* \tag{B.13}$$

と記述できる.いま Bloch の定理による位相のずれを考えていないので,ハミルトニアン行列は実行列となり,エルミート行列であることは対称行列であることと同値である.ここで, 個々の 4×4 行列 $H_{\alpha\beta}$ 自体は次節で計算するように対称行列ではなく,従って個々のクーロン積分 $h_{ij}(\mathbf{R}_{\alpha\beta})$ の $4N \times 4N$ 行列としてハミルトニアン行列を見たときには,対称行列でもエルミート行列でもない.しかし,tight-binding 分子動力学法におけるハミルトニアン行列H の対角成分に位置する行列 $H_{\alpha\alpha}$ は,格子が十分に大きいため対角成分以外は値を持たない.すなわち,

$$H_{\alpha\alpha} = \begin{bmatrix} \epsilon_{2s} & 0 & 0 & 0\\ 0 & \epsilon_{2p} & 0 & 0\\ 0 & 0 & \epsilon_{2p} & 0\\ 0 & 0 & 0 & \epsilon_{2p} \end{bmatrix}$$
(B.14)

であるので, tight-binding 分子動力学での $H_{\alpha\alpha}$ は対称行列になる. それゆえハミルトニアン 行列は $4N \times 4N$ 行列としてみたときも対称行列となり,真の意味での対称行列になる⁴.

⁴ハミルトニアン行列が真に対称行列であることは,理論の上ではそれほど重要ではない.しかし,数値計算の上では重要である.なぜなら,対称行列の固有値を求めるソルバーを使用すれば,一般行列の固有値を求める ソルバーより高速に固有値計算をすることができるからである.ゆえにここでは敢えて詳しく記述した.

B.3.2 ハミルトニアン行列の具体的な成分計算

いま直交座標系で考えているので,原子軌道同士の積分もグラフェンと同様であり,第2.3.4 項と同様に計算できる.2つの軌道 i, jを考え,それらを結ぶベクトルを $\mathbf{R} = (x, y, z)$,位置 ベクトルの大きさを R,同じ向きの単位ベクトル e_R を

$$\boldsymbol{e}_{R} = \left(\frac{x}{R}, \frac{y}{R}, \frac{z}{R}\right) \equiv (x_{e}, y_{e}, z_{e}) \tag{B.15}$$

としたとき,2つの軌道のクーロン積分 $h_{ii}(\mathbf{R})$ は,上三角要素が

$$h_{11}(\mathbf{R}) = h^{ss}(R)$$
 (B.16)

$$h_{12}(\boldsymbol{R}) = x_e h^{sp}(\boldsymbol{R}) \tag{B.17}$$

$$h_{13}(\mathbf{R}) = y_e h^{sp}(R) \tag{B.18}$$

$$h_{13}(\mathbf{R}) = z_e h^{sp}(R) \tag{B.19}$$

$$h_{14}(\mathbf{R}) = z_e h^{sp}(R)$$
 (B.19)

$$h_{22}(\mathbf{R}) = x_e^2 h^{\sigma}(R) + (1 - x_e^2) h^{\pi}(R)$$
(B.20)

$$h_{23}(\mathbf{R}) = x_e y_e \{ h^{\sigma}(R) - h^{\pi}(R) \}$$
(B.21)

(B.22)

$$h_{24}(\mathbf{R}) = x_e z_e \{ h^o(\mathbf{R}) - h^n(\mathbf{R}) \}$$
(B.22)

$$h_{33}(\mathbf{R}) = y_e^2 h^o(R) + (1 - y_e^2) h^n(R)$$
(B.23)

$$h_{34}(\mathbf{R}) = y_e z_e \{ h^{\sigma}(R) - h^{\pi}(R) \}$$
 (B.24)

$$h_{44}(\mathbf{R}) = z_e^2 h^{\sigma}(R) + \{1 - z_e^2\} h^{\pi}(R)$$
(B.25)

であり,下三角要素は上三角要素を用いて

$$h_{21}(\mathbf{R}) = -h_{12}(\mathbf{R}) \tag{B.26}$$

$$h_{31}(\mathbf{R}) = -h_{13}(\mathbf{R})$$
 (B.27)

$$h_{41}(\mathbf{R}) = -h_{14}(\mathbf{R})$$
 (B.28)

$$h_{32}(\mathbf{R}) = h_{23}(\mathbf{R})$$
 (B.29)

$$h_{42}(\mathbf{R}) = h_{24}(\mathbf{R}) \tag{B.30}$$

$$h_{43}(\mathbf{R}) = h_{34}(\mathbf{R})$$
 (B.31)

と表すことができた.また Xu ポテンシャルでは 4 種類のクーロン積分 $h^{ss}, h^{sp}, h^{\sigma}, h^{\pi}$ は Eq. (A.24) を用いて計算でき,

$$h^{\alpha}(r) = V^{\alpha} \times \left(\frac{r_0}{r}\right)^n \exp\left[n\left\{-\left(\frac{r}{r_c}\right)^{n_c} + \left(\frac{r_0}{r_c}\right)^{n_c}\right\}\right]$$
(B.32)

であった.ただし α は ss, sp, σ, π の積分の区別を示す.

B.3.3 クーロン積分の勾配

ここでは後に述べる力の算出のため,クーロン積分 Eq. (B.16) ~ Eq. (B.31) の勾配を求める.ただし以下では,ある原子 *i* から見た原子 *j* への位置ベクトル R_{ij} の,原子 *j* の座標の変化に対する勾配 ∇_j を求めると仮定する.演算子 ∇_j は原子 *n* の座標 (x_j, y_j, z_j) に対して,

$$\nabla_j \equiv \left(\frac{\partial}{\partial x_j}, \frac{\partial}{\partial y_j}, \frac{\partial}{\partial z_j}\right) \tag{B.33}$$

と定義する.以下では簡単のため,ベクトル R_{ij} の成分を

$$\mathbf{R}_{ij} = (x_j - x_i, y_j - y_i, z_j - z_i) \equiv (x, y, z)$$
(B.34)

とおき,その長さをR,ベクトル \pmb{R}_{ij} と同じ向きの単位ベクトルを $\pmb{e}_{\!_R}=(x_e,y_e,z_e)$ と記述する.このとき勾配は

$$\nabla_j = \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}\right) \tag{B.35}$$

と書ける.

まず R, x_e, y_e, z_e の勾配を計算する. 長さ R をベクトル $R_{ij} = (x, y, z)$ の各成分として記述すると $R = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ なので, その勾配 $\nabla_j R$ は

$$\nabla_{j}R = \left(\frac{x}{\sqrt{x^{2} + y^{2} + z^{2}}}, \frac{y}{\sqrt{x^{2} + y^{2} + z^{2}}}, \frac{z}{\sqrt{x^{2} + y^{2} + z^{2}}}\right) = e_{R}$$
(B.36)

と計算することができる.

 x_e の勾配は

$$\nabla_{j} x_{e} = \nabla_{j} \frac{x}{R} = \left(\frac{R^{2} - x^{2}}{R^{3}}, -\frac{xy}{R^{3}}, -\frac{xz}{R^{3}}\right) = \frac{1}{R} \left(\boldsymbol{e}_{x} - x_{e} \boldsymbol{e}_{R}\right)$$
(B.37)

となる.ここで $e_x = (1,0,0)$ は x 軸方向単位ベクトルである.同様に $\nabla_j y_e, \nabla_j z_e$ は y, z 軸方 向単位ベクトル $e_y = (0,1,0), e_z = (0,0,1)$ を用いて

$$\nabla_j y_e = \frac{1}{R} \left(\boldsymbol{e}_y - y_e \boldsymbol{e}_R \right) \tag{B.38}$$

$$\nabla_j z_e = \frac{1}{R} \left(\boldsymbol{e}_z - z_e \boldsymbol{e}_R \right) \tag{B.39}$$

と表される.

次に Xu ポテンシャルのクーロン積分の勾配を計算しておく. Eq. (B.32) の微分は

$$\frac{dh^{\alpha}(R)}{dR} = h^{\alpha}(R) \left\{ \frac{-n}{R} - n \left(\frac{R}{r_c}\right)^{n_c} \times \frac{n_c}{R} \right\} = -\frac{nh^{\alpha}(R)}{R} \left\{ 1 + n_c \left(\frac{R}{r_c}\right)^{n_c} \right\}$$
(B.40)

となるので,勾配 $\nabla_{j}h^{\alpha}(R)$ は以下の通りに計算できる.

$$\nabla_{j}h^{\alpha}(R) = \frac{dh^{\alpha}(R)}{dR}\nabla_{j}R = -\frac{nh^{\alpha}(R)}{R}\left\{1 + n_{c}\left(\frac{R}{r_{c}}\right)^{n_{c}}\right\} \times \boldsymbol{e}_{R}$$
(B.41)

 $\nabla_{j}h_{ij}$ を求める.2s軌道同士の積分成分 h_{11} はそのまま以下の通りとなる.

$$\nabla_j h_{11}(\boldsymbol{R}_{ij}) = \nabla_j h^{ss}(R) \tag{B.42}$$

また,2*s* 軌道と2*p* 軌道の積分成分は以下の通りに求められる.

$$\nabla_j h_{12}(\mathbf{R}_{ij}) = (\nabla_j x_e) h^{sp}(R) + x_e \nabla_j h^{sp}(R)$$
(B.43)

$$\nabla_j h_{13}(\mathbf{R}_{ij}) = (\nabla_j y_e) h^{sp}(R) + y_e \nabla_j h^{sp}(R)$$
(B.44)

$$\nabla_j h_{14}(\mathbf{R}_{ij}) = (\nabla_j z_e) h^{sp}(R) + z_e \nabla_j h^{sp}(R)$$
(B.45)

$$\nabla_j h_{21}(\boldsymbol{R}_{ij}) = -\nabla_j h_{12}(\boldsymbol{R}_{ij}) \tag{B.46}$$

$$\nabla_j h_{31}(\boldsymbol{R}_{ij}) = -\nabla_j h_{13}(\boldsymbol{R}_{ij}) \tag{B.47}$$

$$\nabla_j h_{41}(\boldsymbol{R}_{ij}) = -\nabla_j h_{13}(\boldsymbol{R}_{ij}) \tag{B.48}$$

 $abla_j h_{22}(\boldsymbol{R}_{ij})$ は以下の通りに計算できる.

$$\nabla_{j}h_{22}(\mathbf{R}_{ij}) = (\nabla_{j}x_{e}^{2})h^{\sigma}(R) + x_{e}^{2}\nabla_{j}h^{\sigma}(R) + (-\nabla_{j}x_{e}^{2})h^{\pi}(R) + (1 - x_{e}^{2})\nabla_{j}h^{\pi}(R)$$

= $2x_{e}(\nabla_{j}x_{e})\{h^{\sigma}(R) - h^{\pi}(R)\} + x_{e}^{2}\nabla_{j}h^{\sigma}(R) + (1 - x_{e}^{2})\nabla_{j}h^{\pi}(R)$ (B.49)

同様にして,

$$\nabla_{j}h_{33}(\boldsymbol{R}_{ij}) = 2y_e(\nabla_{j}y_e)\{h^{\sigma}(R) - h^{\pi}(R)\} + y_e^2\nabla_{j}h^{\sigma}(R) + (1 - y_e^2)\nabla_{j}h^{\pi}(R)$$
(B.50)

$$\nabla_{j}h_{44}(\mathbf{R}_{ij}) = 2z_e(\nabla_{j}z_e)\{h^{\sigma}(R) - h^{\pi}(R)\} + z_e^2\nabla_{j}h^{\sigma}(R) + (1 - z_e^2)\nabla_{j}h^{\pi}(R)$$
(B.51)

と計算できる.また $\nabla_{j}h_{23}(\boldsymbol{R}_{ij})$ は

$$\nabla_{j}h_{23}(\mathbf{R}_{ij}) = (\nabla_{j}x_{e}y_{e})\{h^{\sigma}(R) - h^{\pi}(R)\} + x_{e}y_{e}\{\nabla_{j}h^{\sigma}(R) - \nabla_{j}h^{\pi}(R)\} = (x_{e}\nabla_{j}y_{e} + y_{e}\nabla_{j}x_{e})\{h^{\sigma}(R) - h^{\pi}(R)\} + x_{e}y_{e}\{\nabla_{j}h^{\sigma}(R) - \nabla_{j}h^{\pi}(R)\}$$
(B.52)

となる.他の成分も同様にして以下の通りに計算できる.

$$\nabla_{j}h_{24}(\boldsymbol{R}_{ij})$$

$$= (x_e\nabla_{j}z_e + z_e\nabla_{j}x_e)\{h^{\sigma}(R) - h^{\pi}(R)\} + x_ez_e\{\nabla_{j}h^{\sigma}(R) - \nabla_{j}h^{\pi}(R)\}$$
(B.53)

$$\nabla_{j}h_{34}(\boldsymbol{R}_{ij})$$

$$= (y_e \nabla_j z_e + z_e \nabla_j y_e) \{ h^{\sigma}(R) - h^{\pi}(R) \} + y_e z_e \{ \nabla_j h^{\sigma}(R) - \nabla_j h^{\pi}(R) \}$$
(B.54)

$$\nabla_j h_{32}(\boldsymbol{R}_{ij}) = \nabla_j h_{23}(\boldsymbol{R}_{ij}) \tag{B.55}$$

$$\nabla_{j} h_{42}(\mathbf{R}_{ij}) = \nabla_{j} h_{24}(\mathbf{R}_{ij})$$
(B.50)

$$\nabla_j h_{43}(\boldsymbol{R}_{ij}) = \nabla_j h_{34}(\boldsymbol{R}_{ij}) \tag{B.57}$$

なお,原子iの位置の変化に対する勾配 $abla_{ihnm}(oldsymbol{R}_{ij})$ は,

$$\nabla_i R_{ij} = -\nabla_j R_{ij}, \quad \nabla_i x_e = -\nabla_j R_{ij}, \quad \nabla_i y_e = -\nabla_j R_{ij}, \quad \nabla_i z_e = -\nabla_j R_{ij}$$
(B.58)
となることより,以下の関係が成り立つ.

$$\nabla_i h_{nm}(\boldsymbol{R}_{ij}) = -\nabla_j h_{nm}(\boldsymbol{R}_{ij}) \tag{B.59}$$

B.4 各原子にかかる力の導出

原子 n にかかる力 F_n は , Eq. (B.4) に示した系の全エネルギーを Eq. (B.1) に代入すること で , 以下の通りに求めることができる .

$$\boldsymbol{F}_n = -\nabla_n \boldsymbol{E}_{\text{tot}} = -\nabla_n \boldsymbol{E}_{\text{rep}} - \nabla_n \boldsymbol{E}_{\text{bs}} \tag{B.60}$$

ただし,演算子 ∇_n を以下の通りに定義する.

$$\nabla_n = \left(\frac{\partial}{\partial x_n}, \frac{\partial}{\partial y_n}, \frac{\partial}{\partial z_n}\right) \tag{B.61}$$

Eq. (B.60)より,原子核の反発エネルギー E_{rep} と電子のポテンシャルエネルギー E_{bs} の微分をそれぞれ求めることで, F_n を求めることができる.

B.4.1 原子核の反発エネルギーの微分

Xu ポテンシャルでは原子核の反発エネルギーは Eq. (A.25) ~ Eq. (A.27) で与えることできる.以下に式を再掲する.ただし Eq. (B.62) は Φ_i を用いて定義し直しておく.

$$E_{\text{rep}} = \sum_{i} f(\Phi_i), \quad \Phi_i = \sum_{j} \phi(r_{ij})$$
(B.62)

$$\phi(r) = \phi_0 \times \left(\frac{d_0}{r}\right)^m \exp\left[m\left\{-\left(\frac{r}{d_c}\right)^{m_c} + \left(\frac{d_0}{d_c}\right)^{m_c}\right\}\right]$$
(B.63)

$$f(x) = c_0 + c_1 x + c_2 x^2 + c_3 x^3 + c_4 x^4$$
(B.64)

Eq. (B.62)の勾配 ∇_n を計算する . $f(\Phi_i)$ の添え字 iに対する和を , n とそれ以外に分けて 計算すると

$$\nabla_n E_{\text{rep}} = \nabla_n f(\Phi_n) + \sum_{i(\neq n)} \nabla_n f(\Phi_i)$$
(B.65)

となる.右辺第1項は,

$$\nabla_n f(\Phi_n) = \frac{\partial f(\Phi_n)}{\partial \Phi_n} \nabla_n \Phi_n = \frac{\partial f(\Phi_n)}{\partial \Phi_n} \sum_i \frac{\partial \phi(R_{ni})}{\partial R_{ni}} \nabla_n R_{ni}$$
(B.66)

と計算できる.次に Eq. (B.65)の右辺第2項を計算する. Eq. (B.62)より Φ_i ($i \neq n$) は $\phi(r_{ij})$ の添え字 j に関する和であるが,その勾配 $\nabla_n \phi(r_{ij})$ は j = n でのみ値を持つ.ゆえに,

$$\sum_{i(\neq n)} \nabla_n f(\Phi_i) = \sum_{i(\neq n)} \frac{\partial f(\Phi_i)}{\partial \Phi_i} \nabla_n \Phi_i = \sum_{i(\neq n)} \frac{\partial f(\Phi_i)}{\partial \Phi_i} \cdot \frac{\partial \phi(R_{in})}{\partial R_{in}} \cdot \nabla_n R_{in}$$
(B.67)

以上をまとめて,

$$\nabla_{n} E_{\text{rep}} = \frac{\partial f(\Phi_{n})}{\partial \Phi_{n}} \cdot \sum_{i} \frac{\partial \phi(R_{ni})}{\partial R_{ni}} \nabla_{n} R_{ni} + \sum_{i(\neq n)} \frac{\partial f(\Phi_{i})}{\partial \Phi_{i}} \cdot \frac{\partial \phi(R_{in})}{\partial R_{in}} \nabla_{n} R_{in}$$
(B.68)

と計算できる.

次に Eq. (B.68) 中の $f(x) \geq \phi(r)$ の微分を計算する.これらをそれぞれ $f'(x) \geq \phi'(r)$ とすると, Eq. (B.63) と Eq. (B.64) より,

$$\phi'(r) = \frac{d\phi(r)}{dr} = -\frac{m\phi(r)}{r} \left\{ 1 + m_c \left(\frac{r}{d_c}\right)^{m_c} \right\}$$
(B.69)

$$f'(x) = \frac{df(x)}{dx} = c_1 + c_2 x + c_3 x^2 + c_4 x^3$$
(B.70)

となる.また, $\nabla_n R_{in}$ と $\nabla_n R_{ni}$ はそれぞれ,

$$\nabla_{n}R_{in} = \nabla_{n}\sqrt{(x_{n} - x_{i})^{2} + (y_{n} - y_{i})^{2} + (z_{n} - z_{i})^{2}} \\
= \left(\frac{x_{n} - x_{i}}{R_{in}}, \frac{y_{n} - y_{i}}{R_{in}}, \frac{z_{n} - z_{i}}{R_{in}}\right) \\
= \frac{R_{in}}{R_{in}}$$
(B.71)

$$\nabla_n R_{ni} = -\frac{\boldsymbol{R}_{ni}}{R_{ni}} = \frac{\boldsymbol{R}_{in}}{R_{in}} \tag{B.72}$$

となるので, Eq. (B.68) は

$$\nabla_n E_{\text{rep}} = f'(\Phi_n) \sum_i \phi'(R_{ni}) \frac{\boldsymbol{R}_{ni}}{R_{ni}} - \sum_{i(\neq n)} f'(\Phi_i) \phi'(R_{ni}) \frac{\boldsymbol{R}_{ni}}{R_{ni}}$$
(B.73)

と簡単に書くことができる.

以上により原子核の反発エネルギーの微分項を求めることができた.

B.4.2 電子のポテンシャルエネルギーとその微分

ここでは電子のポテンシャルエネルギー E_{bs} の勾配 – $\nabla_{\alpha}E_{bs}$ を求める. Eq. (B.5) に示した Schrödinger 方程式を解くと, N 原子系でユニットセル内に 4N 個の電子が存在しているこ とから,エネルギー準位と波動関数は 4N 個だけ得られることになる.

Schrödinger 方程式を解いて得られる 4N 個のエネルギー準位を E_1, E_2, \dots, E_{4N} とし, 4N 個の波動関数をそれぞれ C^1, C^2, \dots, C^{4N} とする. n 番目の波動関数 C^n についてはその成分 を, Eq. (B.10), Eq. (B.11) と同様に,

$$C^{n} = {}^{t} [C^{n}_{1}, C^{n}_{2}, \cdots, C^{n}_{N}] = {}^{t} [c^{n}_{11}, c^{n}_{12}, \cdots, c^{n}_{N4}]$$
(B.74)

$$C^{n}_{\alpha} = \left[c^{n}_{\alpha 1}, c^{n}_{\alpha 2}, c^{n}_{\alpha 3}, c^{n}_{\alpha 4}\right] \tag{B.75}$$

と定義する.また n 番目の波動関数を $\Psi^n(\mathbf{r})$ とすると,原子 α の i 番目の原子軌道 $\psi_{\alpha i}(\mathbf{r})$ の 線形結合として,

$$\Psi^{n}(\boldsymbol{r}) = \sum_{\alpha=1}^{N} c_{\alpha i}^{n} \psi_{\alpha i}^{n}(\boldsymbol{r})$$
(B.76)

と表すことができる.

a) 電子のポテンシャルエネルギー

Schrödinger 方程式 $H\Psi = E\Psi$ を解くと, N 原子系でユニットセル内に 4N 個の電子が存在 していることから,エネルギー準位は 4N 個だけ得られることになる.これらを E_1, \dots, E_{4N} とする.このとき,電子のポテンシャルエネルギーの合計 E_{bs} は

$$E_{\rm bs} = \sum_{n=1}^{4N} 2f_{FD}(E_n, T)E_n \tag{B.77}$$

と記述することができる.ここで $f_{FD}(E_n,T)$ は Fermi-Dirac 分布である.また,係数の2は1つのエネルギー準位にスピンを考慮して2つまで電子を入れることができるという,パウリの原理によるものである.

Fermi-Dirac 分布は以下の式で定義される.

$$f_{FD}(E,T) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E-\epsilon_F}{k_B T}\right) + 1}$$
(B.78)

上式はエネルギー Eの準位を占有する電子数の期待値であり,電子がパウリの原理を満たす フェルミ分布に従うという要請に基づいて導出された分布関数である [8]. ϵ_F はフェルミ準位 (フェルミエネルギー)と呼ばれている. T = 0 K では,

$$f_{FD}(E,T) = \begin{cases} 1 & (E < \epsilon_F) \\ 0 & (E > \epsilon_F) \end{cases}$$
(B.79)

となる.0 K ではフェルミ準位以下のエネルギーを持つ電子軌道は完全に満たされ,フェル ミ準位以上の電子軌道は完全に空の状態となる.フェルミエネルギー ϵ_{F} を変換式

$$\epsilon_F = k_B T_F \tag{B.80}$$

により温度に換算した T_F はフェルミ温度と呼ばれる.フェルミ温度 T_F は通常の金属で 10^4 ~ 10^5 程度にもなり,室温よりはるかに高い.それゆえ,室温 $T (\leq 0.01T_F)$ 程度では,T=0 の分布とほぼ同じ形になる.Fig.B.1 に $T = 0 \ge T = 0.01T_F$ における Fermi-Dirac 分布を示す.



Fig. B.1: Fermi-Dirac distribution at T = 0 and $T = 0.01T_F$

本章にて説明する tight-binding 分子動力学では Fermi-Dirac 分布として,常にT = 0の分 布を使用すると仮定する. Fig. B.1 に示した通り,有限温度として室温程度の分布を考えたとき,その Fermi-Dirac 分布はT = 0の分布とほぼ同じになるからである.

Eq. (B.79)の仮定により,電子のポテンシャルエネルギー Eq. (B.77)の和は,フェルミ準位 ϵ_F 以下のエネルギー準位のみについて取ればよいことになる.

b) Hellman-Feynman の定理

電子のあるエネルギー準位 E_n は,基底状態の電子の波動関数 Ψ^n を用いると,以下の通りに表すことができる.

$$E_n = \langle \Psi^n | H | \Psi^n \rangle \tag{B.81}$$

 R_{α} に関する勾配 ∇_{α} は以下の通りに求められる [71].

$$-\nabla_{\alpha} E_{n} = -\nabla_{\alpha} \langle \Psi^{n} | H | \Psi^{n} \rangle$$

= $\langle (\nabla_{\alpha} \Psi^{n}) | H | \Psi^{n} \rangle + \langle \Psi^{n} | (\nabla_{\alpha} H) | \Psi^{n} \rangle + \langle \Psi^{n} | H | (\nabla_{\alpha} \Psi^{n}) \rangle$ (B.82)

ここで,ハミルトニアンのエルミート性を考慮すると,

$$\Psi^* H = (H\Psi)^* = E\Psi^* \tag{B.83}$$

となるので, Eq. (B.82)の第1項と第3項の和は,

$$\langle (\nabla_{\alpha}\Psi^{n})|H|\Psi^{n}\rangle + \langle \Psi^{n}|H|(\nabla_{\alpha}\Psi^{n})\rangle$$

$$= \int \{\nabla_{\alpha}(\Psi^{n})^{*}\}H\Psi^{n}d\boldsymbol{r} + \int (\Psi^{n})^{*}H(\nabla_{\alpha}\Psi^{n})d\boldsymbol{r}$$

$$= E\int \{\nabla_{\alpha}(\Psi^{n})^{*}\}\Psi^{n}d\boldsymbol{r} + E\int (\Psi^{n})^{*}(\nabla_{\alpha}\Psi^{n})d\boldsymbol{r}$$

$$= E\nabla_{\alpha}\langle\Psi^{n}|\Psi^{n}\rangle$$
(B.84)

と変形できる.固有状態では固有関数が1に規格化されているため $\langle (\Psi^n)^* | \Psi^n
angle = 1$ であり,

$$\nabla_{\!\alpha} \langle \Psi^n | \Psi^n \rangle = 0 \tag{B.85}$$

が成立する.ゆえ Eq. (B.82)は,

$$-\nabla_{\alpha}E_n = -\langle \Psi^n | \nabla_{\alpha}H | \Psi^n \rangle \tag{B.86}$$

と求められる.以上より, Hellman-Feynmanの定理を適用することで, ハミルトニアンの 勾配 $\nabla_{\alpha}H$ を用いると電子のポテンシャルエネルギーの微分 $-\nabla_{\alpha}E_{bs}$ を求められることが分かった.

c) ハミルトニアンの勾配

ハミルトニアン行列を微分する. Eq. (B.8) より,

$$\nabla_{\alpha} H = \begin{bmatrix} \nabla_{\alpha} H_{11} & \cdots & \nabla_{\alpha} H_{1N} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \nabla_{\alpha} H_{N1} & \cdots & \nabla_{\alpha} H_{NN} \end{bmatrix}$$
(B.87)

となるが, ∇_{α} は原子 α の座標 $(x_{\alpha}, y_{\alpha}, z_{\alpha})$ の変化に対してプロットされる.それゆえ,原子 β と原子 γ についてのクーロン積分行列要素 $\nabla_{\alpha}H_{\beta\gamma}$ は, $\beta, \gamma \neq \alpha$ である要素は全て値を持 たない.ゆえに上式右辺の行列のうち,値を持つ成分は α 行成分と α 列成分のみ,すなわち $\nabla_{\alpha}H_{\beta\alpha}, \nabla_{\alpha}H_{\alpha\gamma}$ 成分のみである. $\nabla_{\alpha}H_{\beta\alpha}$ は Eq. (B.9) より,

$$\nabla_{\alpha} H_{\beta\alpha} = \begin{bmatrix} \nabla_{\alpha} h_{11}(\boldsymbol{R}_{\beta\alpha}) & \cdots & \nabla_{\alpha} h_{14}(\boldsymbol{R}_{\beta\alpha}) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \nabla_{\alpha} h_{41}(\boldsymbol{R}_{\beta\alpha}) & \cdots & \nabla_{\alpha} h_{44}(\boldsymbol{R}_{\beta\alpha}) \end{bmatrix}$$
(B.88)

と求められる.各要素の勾配の具体的な計算式は第B.3.3節で述べた通りである.また $\nabla_{\alpha}H_{\alpha\gamma}$ も同様にして求めることができる.

これを用いて $-\nabla_{\!\!\alpha} E_{\rm bs}$ を計算する . Eq. (B.77) より,

$$-\nabla_{\alpha} E_{\rm bs} = -\sum_{n=1}^{4N} 2f_{FD}(E_n, T) \nabla_{\alpha} E_n$$

$$= -\sum_{n=1}^{4N} 2f_{FD}(E_n, T) \langle \Psi^n | \nabla_{\alpha} H | \Psi^n \rangle$$
(B.89)

と求められる.n 番目の電子軌道 Ψ^n に対する $\langle \psi^n |
abla_lpha H | \psi^n
angle$ は,

$$\langle \psi^{n} | \nabla_{\alpha} H | \psi^{n} \rangle = \sum_{\beta,\gamma=1}^{N} {}^{t} C_{\beta}^{n} \nabla_{\alpha} H_{\beta\gamma} C_{\gamma}^{n}$$

$$= \sum_{\beta=1}^{N} \left({}^{t} C_{\alpha}^{n} \nabla_{\alpha} H_{\alpha\beta} C_{\beta}^{n} + {}^{t} C_{\beta}^{n} \nabla_{\alpha} H_{\beta\alpha} C_{\alpha}^{n} \right)$$
(B.90)

と, α 行成分と α 列成分のみの和になる.なお, (α, α) 成分 ${}^{t}C_{\alpha}^{n}\nabla_{\alpha}H_{\alpha\alpha}C_{\alpha}^{n}$ が 2 回加算されて いるが,これは以下の理由により問題は生じない.すなわち,同じ原子同士のクーロン積分 行列 $H_{\alpha\alpha}$ は,相対位置 $R_{\alpha\alpha}$ が常に不変で0になるので, $\nabla_{\alpha}H_{\alpha\alpha}$ の全成分の勾配が0になるのである.

Eq. (B.90)の2つの項は, H が対称行列であること, すなわち ${}^{t}H_{\beta\alpha} = H_{\alpha\beta}$ であることを用いると,

$${}^{t}C^{n}_{\alpha}\nabla_{\alpha}H_{\alpha\beta}C^{n}_{\beta} = {}^{t}C^{n}_{\beta}\nabla_{\alpha}H_{\beta\alpha}C^{n}_{\alpha} \tag{B.91}$$

となるので, Eq. (B.90) は以下の通りに計算できる.

$$\langle \psi^n | \nabla_{\!\alpha} H | \psi^n \rangle = 2 \sum_{\beta=1}^N {}^t C^n_\beta \nabla_{\!\alpha} H_{\beta\alpha} C^n_\alpha = 2 \sum_{\beta=1}^N \sum_{i,j=1}^4 c^n_{\beta i} c^n_{\alpha j} \nabla_{\!\alpha} h_{ij}(\mathbf{R}_{\beta\alpha}) \tag{B.92}$$

これを Eq. (B.89) に代入すると,

$$-\nabla_{\alpha} E_{\rm bs} = -\sum_{n=1}^{4N} 2f_{FD}(E_n, T) \sum_{\beta,\gamma=1}^{N} {}^t C^n_{\beta} \nabla_{\alpha} H_{\beta\gamma} C^n_{\gamma}$$
$$= -\sum_{n=1}^{4N} 2f_{FD}(E_n, T) \sum_{\beta=1}^{N} \sum_{i,j=1}^{4} c^n_{\beta i} c^n_{\alpha j} \nabla_{\alpha} h_{ij}(\mathbf{R}_{\beta\alpha})$$
(B.93)

という式が得られる.この式が電子のポテンシャルエネルギーの微分式である.

付 録 C tight-binding 近似計算プログラム

tight-binding 近似を用いた計算プログラムを添付する.添付のプログラムは以下の2つである.

- 1. Hamada tight-binding [38] による SWNT エネルギーバンド計算プログラム
- 2. Xu tight-binding [66] による量子分子動力学計算プログラム

なお,どちらのプログラムも Fortran 90 によって記述されており,実行の際には固有値問題 を解くためのソルバー関数が必要である.ソルバー関数は Lapack ライブラリの関数と IMSL 数値計算ライブラリの関数が実装されている.プログラム中のコメントに従ってプログラム を改変して使用する必要がある.

C.1 SWNT エネルギーバンド計算プログラム

まず SWNT の Hamada tight-binding によるエネルギー計算プログラムを示す.本研究に て用いたプログラムそのものではなく,様々な出力が出来るよう多機能化,さらに処理速度 等を考慮して高速化したものであるが,そのコアルーチンとなっているのは以下のプログラ ムである.

なお,実行の際には最適化座標を格納したデータファイル "optgeometry.dat" が必要である.内容は次節に一部のみ示す.

C.1.1 プログラム本体

1	:	: !************************************	*****
2	:	:! SWNT tight-binding 計算	プログラム
3	:	: ! by Mototeru OBA	
4	:	: !************************************	**********************************
5	:	:! 行列を解くための数値計算ライブラリは以下の :	2 種類が使用できる.
6	:	: ! デフォルトでは"IMSL Math Library"が選択さ	れているので,
7	:	: ! LAPACK 使用の場合は SUBROUTINE htb() 内の	コメント行を改変すること
8	:	: !	
9	:	: ! IMSL Math Library	
10	:	: ! Compaq Visual Fortran Professional	Edition を使っている場合 .
11	:	: ! 固有値問題を解く場合はコンパイラ付属の	IMSL Math Library を使用する.
12	:	: ! ver6.6 の場合はメニューから"Project"	"設定 (ALT+F7)"を選んで ,
13	:	: ! 出てきたウィンドウで"Fortran"タブの"L:	ibrary"カテゴリを選択 .
14	:	:! "Other Library Option"リストボックス	を下にスクロールさせ
15	:	: ! "USE IMSL Math Library"のチェックボッ	クスにチェックを入れる.
16	:	: ! LAPACK	
17	:	:! LAPACK を使用する場合は,コンパイル時に	こ引数として
18	:	:! "-llapack -lblas"オプションをつける.	
19	:	:!	
20	:	: ! tight-binding ポテンシャルは Hamada ポテン	シャルを使用.詳細は
21	:	: ! S. Okada and S. Saito, J. Phys. Soc. Ja	pan, 64, 21 (1995).
22	:	: ! を参照のこと .	
23	:	: !************************************	*****
24	:	:	
25	:	: !************************************	*****
26	:	: ! MODULE MathFunc	

```
27 : ! 数学関係の定数や関数を定義しているモジュール.
 28 : !****
                                                           ****
 29
    : MODULE MathFunc
 30
    :
             ******
 31
    :
 32
           ! 数学定数
    :
                          円周率
           !
 33
    :
                 PI:
                  twoPI: 円周率の2倍
 34
    :
           1
                         虚数单位
 35
    :
                  zi:
           36
    :
           REAL(8), PARAMETER :: PI = 3.1415926535897932384626433832795d0
REAL(8), PARAMETER :: twoPI = 2.0d0 * PI
COMPLEX(8), PARAMETER :: zi = (0.0d0, 1.0d0)
 37
    :
 38
    :
 39
    :
 40
    :
           CONTAINS
 41
    :
 42
           :
           ! INTEGER FUNCTION gcm()
! 2つの整数の最大公約数を求める.
 43
    :
 44
    :
 45
    :
           INTEGER FUNCTION gcm(ia,ib)
IMPLICIT NONE
 46
    :
 47
    :
                INTEGER, INTENT(IN) :: ia, ib
 48
    :
               INTEGER :: a, b, c
 49
    :
 50
    :
               a = MAX (ia, ib)
b = MIN (ia, ib)
DO WHILE (b /= 0)
 51
    :
 52
    :
 53
    :
                    c=a; a=b; b=c
b = b - (b/a)*a
 54
    :
    :
 55
 56
                END DO
    :
 57
                GCM = a
    :
           END FUNCTION
 58
    :
 59
    :
 60
           :
 61
           ! REAL(8) FUNCTION ZINN()
    :
                  2 次元ベクトル v1, v2 の内積を求める.
ベクトルは複素数型である.
 62
 63
    :
                  (実部が x 成分,虚部が y 成分)
 64
    :
 65
    :
           REAL(8) FUNCTION ZINN(v1,v2)
 66
    :
 67
    :
                IMPLICIT NONE
 68
                COMPLEX(8), INTENT(IN) :: v1,v2
    :
 69
    •
          ZINN = DBLE (v1 * DCONJG(v2))
END FUNCTION
 70
    :
 71 :
    : END MODULE
 72
 73
    :
 74
    :
                             ******
 75
    :
      ! MODULE Lattice
 76
                                                ******
    :

    SWNT の幾何学に関する定数とベクトル.
    lacc: グラフェンの TB 近似による最適化ボンド長 [AA]
    gflag: true --> グラフェン, false --> SWNT

 77
    :
 78 :
            flact. アンクエン (15 Zink) たら ひまた(15,5), r to the form

gflag: true -> グラフェン, false --> SWNT

cn,cm: カイラリティ

Nunit: SWNT 単位胞中にあるグラフェンのユニットセルの個数

dtgra: 最適化前の構造で計算した SWNT 直径 [AA] (acc=1.44[AA])

thgra: 最適化前の構造で計算した SWNT カイラル角

va1: グラフェンの基本格子ベクトル

va2: グラフェンの基本格子ベクトル

va2: グラフェンの基本格子ベクトル

vt: SWNT のカイラルベクトル

vT: SWNT の並進ベクトル

vT: SWNT の並進ベクトル

vT: カイラルベクトルに垂直な単位ベクトル

vb1: グラフェンの va1 に対する逆格子ベクトル

vk1: SWNT の vCh に対する逆格子ベクトル

vk2: SWNT の vT に対する逆格子ベクトル
 79
    :
 80
    :
 81
    :
 82
    :
 83 :
 84
    :
 85
    :
      1
 86
    :
 87
 88
    :
 89
    :
 90
    •
      1
 91
    •
      1
 92
    :
      1
 93
    :
    : !*********************
 94
                                                                 *****
 95
    : MODULE Lattice
           REAL(8), PARAMETER :: lacc = 1.41538354191665d0
 96
    :
           LOGICAL :: gflag
INTEGER :: cn, cm, Nunit
 97
    :
 98
    :
           REAL(8) :: dtgra, thgra
COMPLEX(8) :: va1, va2, vab, vCh, vT, vvT
COMPLEX(8) :: vb1, vb2, vk1, vk2
 99
    :
100
101
102 : END MODULE
103 :
104 :
      105 : ! PROGRAM HamadaTB
106
    107 : ! このプログラムのメインルーチン.
```


 108 : ! 以下のパラメタに従って (n,m) SWNT のエネルギーパンドを出力する.

 109 : ! cn, cm: SWNT のカイラル指数

 110 : ! OptFlag: .TRUE.なら最適化構造,.FALSE.ならシリンダー構造を使用

 GraFlag: .TRUE. なら平面構造のgraphene, .FALSE. なら SWNT の円筒構造を使用 nk: 1 つのカッティングラインの分割数 fname: エネルギーバンドを出力するファイル名 111 : 112 113 114 : ・
 はお Tight-binding 計算の主な実行手順は以下の通りである.
 1. SetLattice() 関数を呼び出して構造を定義
 2. ene_kpoint() を呼び出して任意の波数におけるエネルギーを計算 115 : 116 : ! 117 118 !********** PROGRAM HamadaTB 119 : 120 USE Lattice IMPLICIT NONE 121 : LOGICAL :: OptFlag, GraFlag INTEGER :: n, m, nk, mu, ik REAL(8) :: k, eig(8) COMPLEX(8) :: vk 122 : 123 : 124 : 125 126 : CHARACTER(2) :: fname 127 : 128 : · ! プログラムのパラメタ設定 129 : 各パラメタの意味は を参照 130 : 131 n = 7m = 0132 : 133 : OptFlag = .TRUE. GraFlag = .FALSE. 1.34 : 135 : nk = 1136 : 137 fname = "EnergyBand.dat" 138 : 139 : ! 格子を設定する 140 : 141 : 142 CALL SetLattice (n, m, OptFlag, GraFlag) : 143 : 144 ! ファイルを開いてヘッダを出力 145 : 146 : 147 : 148 : 149 '# 1D EnergyBand of SWNT : 150), 151 152 : 153 : 154 : 155 : 156 : 157 ! エネルギーバンド出力 158 • 159 : WRITE(*,'(A)')'Calculating energy band.' 160 : DO mu = 0, Nunit-1 DO ik = 0, nk 161 : 162 163 164 : 165 : 166 : 167 END DO : 168 END DO 169 : 170 !********* : 171 : 172 • 173 CLOSE(10) : 174 WRITE(*,'(A)')'Program normally finished.' 175 STOP 176 : END PROGRAM 177 • 178 : 179 ! SUBROUTINE SetLattice() • 180 : !************************ ****** . ! カイラリティから SWNT 幾何構造を作成するサブルーチン . ! 作成されるパラメタは全て MODULE Lattice 内の変数に格納される . 181 : 182 : 183 : 1 184 : ! *** I/O Parameters *** n_in, m_in: カイラリティ 185 : ! n_in, m_in, m_in, カーンシュー OptFlag: true なら最適化構造, false ならシリンダー構造を使用 GraFlag: true なら平面構造の graphene, false なら SWNT の円筒構造を使用 186 : 187 188 : !*********

```
189 : SUBROUTINE SetLattice (n_in, m_in, OptFlag, GraFlag)
          USE MathFunc
USE Lattice
190 :
191 :
192
          IMPLICIT NONE
    :
          INTEGER, INTENT(IN) :: n_in, m_in
LOGICAL, INTENT(IN) :: OptFlag, GraFlag
193
194
          INTEGER :: in, im, imod, dR
REAL(8) :: dt, th, vec(6)
195
    :
196
    :
197
    :
198
          cn = n_in
199
          cm = m_{in}
200
          gflag = GraFlag
201
202 :
          ! va1, va2, vab の定義
203
   :
204
           ******
   :
205
          IF (OptFlag) THEN
206
                                  _____
              ! 最適化座標の読み込み
207
208
              OPEN(10, FILE='OptGeometry.dat', ACTION='READ')
209
   •
              DO WHILE(in/=cn .OR. im/=cm)
210
   :
                     READ(10,*) in, im, dt, th, imod, vec(1:6)
211
    :
212
              END DO
213
              CLOSE(10)
              va1 = DCMPLX (vec(1), vec(2))
214 :
               va2 = DCMPLX (vec(3), vec(4))
215
   :
              vab = DCMPLX (vec(5), vec(6))
216
   :
          ELSE
217
218
               ! シリンダー構造を計算
219
    :
220
   :
              1----
              va1 = lacc * DCMPLX (1.5d0, 1.5d0/DSQRT(3.0d0))
221 :
              va2 = DCONJG(va1)
222
   :
223
              vab = DCMPLX (lacc, 0.0d0)
   :
          END IF
224
    :
225
    :
226 :
          ·
! その他のパラメタの定義
227
228 :
          vCh = DBLE(cn)*va1 + DBLE(cm)*va2
229
    :
          vT = vCh * zi / ZABS(vCh)
dR = GCM (2*cn+cm, 2*cm+cn)
230
    :
231
          dR = GCM (2*cn+cm, 2*cm+cn)
vvT = ( DBLE(2*cm+cn)*va1 - DBLE(2*cn+cm)*va2 ) / DBLE(dR)
vk1 = vvT * zi; vk1 = vk1 * twoPI / ZINN(vk1,vCh)
vk2 = vCh * zi; vk2 = vk2 * twoPI / ZINN(vk2,vvT)
vb1 = va2 * zi; vb1 = vb1 * twoPI / ZINN(vb1,va1)
vb2 = va1 * DCONJG(zi); vb2 = vb2 * twoPI / ZINN(vb2,va2)
thgra = DSQRT(3.0d0) * DBLE(cm) / DBLE(2*cn+cm)
thgra = DATAN(thgra) * 180.0d0 / PI
dtgra = 1.44d0 * SQRT(3.0d0*DBLE(cn*2+cn*cm+cm**2)) / PI
Nunit = 2 * ( cn**2 + cn*cm + cm**2 ) / DBLE(dB)
232
233 :
234
    :
235
236
237
238
239
          Nunit = 2 * ( cn**2 + cn*cm + cm**2 ) / DBLE(dR)
240
   :
241
    :
242
          :
          ! 状態の出力
243
244
          !*******
          245
    :
246
    :
247
    :
248
249
250
251
252
          RETURN
    :
253
    : END SUBROUTINE
254
    :
255
          ! FUNCTION latt_postheta()
256
257
                                     *******
      ! 2次元位置ベクトル vr2D から円筒座標系の theta を求める
258 :
259 :
260 :
      ! *** I/O Parameters ***
           vr2D: 展開図における2次元座標.複素数型であるが,
261 :
      1
262
                   実部が x 座標, 虚部が y 座標に対応している.
263
      264 : REAL(8) FUNCTION latt_postheta(vr2D)
265 : USE Lattice
          USE MathFunc
266
   :
267
          IMPLICIT NONE
268
          COMPLEX(8), INTENT(IN) :: vr2D
269 :
```

```
270 :
          IF (gflag) THEN
              latt_postheta = 0.0d0
271 :
272 :
          ELSE
              latt_postheta = ZINN(vr2D,vCh) / (ABS(vCh)**2) * twoPI
273 :
274
          END IF
275
          RETURN
276 : END FUNCTION
277
278 :
      279
      ! FUNCTION latt_pos3D()
280
      _
!************
                       ******
                                                                   ******
281
      ! 展開図における 2 次元座標 vr2D から 3 次元直交座標 vr3D に変換する.
    :
282
283 :
      ! *** I/O Parameters ***
           vr2D: 展開図における 2 次元座標 . 複素数型であるが,
実部が x 座標, 虚部が y 座標に対応している.
vr3D: 3 次元直交座標
284
    :
      !
285
    :
286
287
    :
      288
    : SUBROUTINE latt_pos3D(vr2D,vr3D)
          USE Lattice
USE MathFunc
289
290
   :
291
          IMPLICIT NONE
    :
          COMPLEX(8), INTENT(IN) :: vr2D
REAL(8), INTENT(OUT) :: vr3D(3)
REAL(8) :: r, z, th
292
    :
293
294
    :
295 :
296
          IF (gflag) THEN
    :
297
    :
              ! グラフェンの場合
298
299
              vr3D(1) = DBLE (vr2D)
vr3D(2) = DIMAG(vr2D)
300
    :
301
   :
              vr3D(3) = 0.0d0
302 :
          ELSE
303
   :
304 :
              1 -
              .
| SWNT の場合
! まず円筒座標 (r,th,z) に変換し,
! それを直交座標に変換する.
305
306
307 :
308
    :
              1---
              r = ZABS(vCh) / twoPI
309 :
              LADS(VCD) / VVOT (ZABS(vCh)**2) * twoPI
z = ZINN(vr2D,vCh) / (ZABS(vCh)**2) * twoPI
310
   :
311
   :
              vr3D(1) = r * DCOS(th) - r
vr3D(2) = r * DSIN(th)
vr3D(3) = z
312
313
    :
314 :
          END IF
315 :
          RETURN
316 :
    : END SUBROUTINE
317
318
319
                                 *****
    :
      l *****************************
320
      ! SUBROUTINE ene_kpoint()
    •
321 :
      *****
      ! 波数ベクトル vk における SWNTの 2s, 2p 軌道のエネルギーを,
322
    :

    2、及びヘジトル VK にありる SNNI の 25、25 単近のエネルギーを、
    1 一般化固有値問題を解いて求める。
    2 一般化固有値問題のソルバーは Compaq Visual Fortran 6.6 に付属の
    1 IMSL 数値計算ライブラリの関数を使用しているが、Lapackの
    2 サブルーチンでも代用可能である。

323
    •
324
325
326 :
327
328 :
      ! *** I/O Parameters ***
        vk: 2 次元波数ベクトル
eig: 波数ベクトル vk における電子のエネルギー
329
    :
      1
330
331
      ****
    :
332
    : SUBROUTINE ene_kpoint (vk,eig)
          USE MathFunc
USE Lattice
333
    :
334
    :
335
          IMPLICIT NONE
    :
          COMPLEX(8), INTENT(IN) :: vk
336
337
          REAL(8), INTENT(OUT) :: eig(8)
          COMPLEX(8) :: phmol, H(8,8), S(8,8), alpha(8), beta(8), vr2D
INTEGER :: i1,i2,i3,iarr(1)
338
339
    •
          REAL(8) :: eig2(8), rabs, Hmol(4,4), Smol(4,4), HSpot(8), vr3D(3)
REAL(8), EXTERNAL :: latt_postheta
340
    :
341
342
    :
343
    :
          ! Lapack 使用なら以下の変数宣言のコメントを外す
344
    :
345 :
          1--
          !INTEGER :: info
346
    :
347
          !REAL(8) :: rwork(64), work(24), v1_(8,8), vr_(8,8)
    :
348
    :
349
          ! クーロン積分行列 H(:,:), 重なり積分行列 S(:,:) を計算
350 :
```

```
351 :
           H(:,:) = (0.0d0, 0.0d0)
S(:,:) = (0.0d0, 0.0d0)
352 :
353 :
           D0 i1 = -6, 6
D0 i2 = -6, 6
354 :
355
356
           DO i3 = 0,
                         1
357 :
                1--
                ・

・

: 炭素原子の 2 次元, 3 次元位置ベクトルを求める .

・ SWNT 円筒において,もとの原子から 180 度以上回転した

・ 位置にある原子は計算しない .
358 :
359
    :
360
361
    :
362
                 vr2D = DBLE(i1)*va1 + DBLE(i2)*va2 + DBLE(i3)*vab
    :
363
                CALL latt_pos3d(vr2D,vr3D)
    :
364 :
                IF (NINT(latt_postheta(vr2D)/twoPI)/=0) CYCLE
365
    :
366
    :

    クーロン積分,重なり積分を求める.
    積分値の絶対値が 1.0d-8 以下の場合は,
    カットオフされているとみなし,以降の計算を行わない.

367
368
     :
369
    :
370
     :
                rabs = DSQRT(SUM(vr3D(:)**2))
371 :
                CALL CalcTBpot(rabs,HSpot)
372
    :
                IF (DABS(HSpot(1))<1.0d-8) CYCLE
373
    :
374
375
                。
| 炭素の 2s, 2p 軌道の向きを考慮し,
! 4x4 のクーロン積分行列,重なり積分行列を求める.
376 :
377
     :
378
    :
                CALL ene_matrix(vr2D,Hmol,Smol,HSpot)
379
380
381
                ! 波数を考慮し,行列 H, S に足し合わせる.
382
383 :
                1 -
                phmol = ZEXP ( zi * ZINN(vk,vr2D) )
384
     :
385
                 IF (i3==0) THEN
     :
                     \begin{array}{l} H(1:4,1:4) = H(1:4,1:4) + Hmol(1:4,1:4) * phmol\\ S(1:4,1:4) = S(1:4,1:4) + Smol(1:4,1:4) * phmol \end{array}
386
387
388
                FISE
                     H(1:4,5:8) = H(1:4,5:8) + Hmol(1:4,1:4) * phmol
S(1:4,5:8) = S(1:4,5:8) + Smol(1:4,1:4) * phmol
389
390 :
391
                END IF
    :
392
           END DO
     :
393
           END DO
394
           END DO
395
    •
396
    :
            397
            ! Hba, Sba, Hbb, Sbb を計算する
            ! Hbb, Sbb は Haa, Saa と同じ行列,
! Hba, Sba は Hab, Sab のエルミート行列である.
398
399
400
            ·
           H(5:8,1:4) = DCONJG(TRANSPOSE(H(1:4,5:8)))
S(5:8,1:4) = DCONJG(TRANSPOSE(S(1:4,5:8)))
H(5:8,5:8) = H(1:4,1:4)
401
402 :
403
     :
           S(5:8,5:8) = S(1:4,1:4)
404
    :
405
            !*************
406
     :
            .
! 一般化固有値問題を解く
407
     :
408
    :
            409
    :
            ! IMSL Math Library 使用のとき
410
     :
411
412
            CALL DGVLCG (8, H, 8, S, 8, alpha, beta)
    :
413
     :
414
    •
            ! Lapack 使用のとき
415
    :
416
     :
            .

CALL ZGEGV ('N', 'N', 8, H, 8, S, 8, alpha, beta, &

! & vl_, 8, vr_, 8, work, 24, rwork, info)
417
418
419
420
    :
            ! 固有値を小さい順にソートする
421
    :
422
            !*****************************
    :
            eig2(:) = DBLE(alpha(:))/DBLE(beta(:))
423
    :
           DO i1 = 8, 1, -1
iarr = MAXLOC(eig2(1:i1))
424
425
                eig(i1) = eig2(iarr(1))
eig2(iarr(1)) = eig2(i1)
426 .
427
    •
           END DO
428 :
429
    :
430 :
           RETURN
431 : END SUBROUTINE
```

```
432 :
        433 :
434 :
        ! SUBROUTINE ene_matrix()
435 :
        原点にある原子と位置 vr2D にある原子のクーロン積分,
重なり積分の行列を求めるサブルーチン.各軌道同士の積分値は
あらかじめ HSpot()に格納しておく.
436
437
438
     •
        1
439
     :
          *** I/O Parameters ***
vr2D : 2 次元で表現した原子の位置
IntH(i,j): クーロン積分行列の値(4x4行列)
IntS(i,j): 重なり積分行列の値(4x4行列)
HSpot(i): クーロン積分,重なり積分の値.値はモジュール TBparam 内の
サブルーチン CalcTBpot()で求めることができる.
440
     :
441
         ļ
442
         ļ
443
444
        T
445
     :
        !
446
        :
        SUBROUTINE ene_matrix (vr2D, IntH, IntS, HSpot)
447
      :
              USE MathFunc
448
449
             USE lattice
450
             IMPLICIT NONE
             INTEGER :: i, j
REAL(8) :: rabs, HSpot(8), theta
COMPLEX(8) :: vr2D
451
452
     :
453
     :
             REAL(8) :: IntH(4,4), IntS(4,4)
REAL(8) :: vdir1(3,2:4), vdir2(3,2:4)
REAL(8) :: er(3), vr3D(3)
454
     :
455
456
             REAL(8) :: sinp, cosp, sint, cost, er2(3), er3(3)
REAL(8) :: cdir1, cdir2, cdir3
REAL(8), EXTERNAL :: latt_postheta
457
     •
458
     •
459
     :
460
461
             CALL latt_pos3D(vr2D,vr3D)
     :
             rabs = DSQRT(SUM(vr3D(:)**2))
er(:) = vr3D(:) / rabs
462
     :
463
     •
             theta = latt_postheta(vr2D)
464
     :
465
     •
466
              :
              ! rabs=0.0 なら対角成分
467
468
              *******
     :
             IF (rabs<0.1d0) THEN
IntH(:,:) = 0.0d0
IntS(:,:) = 0.0d0
IntH(1,1) = HSpot(1); IntS(1,1) = HSpot(5)
IntH(2,2) = HSpot(2); IntS(2,2) = HSpot(6)
IntH(3,3) = HSpot(3); IntS(3,3) = HSpot(7)
IntH(4,4) = HSpot(4); IntS(4,4) = HSpot(8)
PETURN
469
     •
470
     •
471
     :
472
     :
473
     :
474
475
     :
476 :
                   RETURN
             END IF
477
     •
478
     :
479
              !*****
480
              ! 2p 軌道の方向を決定する
             481
482
     •
483 :
484
     :
             cost = DCOS(theta)
485
     :
             sint = DSIN(theta)
486
             sint = DSIN(theta)
vdir1(1:3,2) = (/ 0.0d0, 1.0d0, 0.0d0/)
vdir1(1:3,3) = (/ 0.0d0, 0.0d0, 1.0d0/)
vdir1(1:3,4) = (/ 1.0d0, 0.0d0, 0.0d0/)
vdir2(1:3,2) = (/ -sint, cost, 0.0d0/)
vdir2(1:3,3) = (/ 0.0d0, 0.0d0, 1.0d0/)
vdir2(1:3,4) = (/ cost, sint, 0.0d0/)
487
488
     •
489
     :
490
     :
491
492
493
     :
494
     :
             495
     :
496
     •
497
498
              sinp = er(3)
499
              cosp = DSQRT(1.0d0-sinp**2)
             if (DABS(sinp-1.0d0) < 1.0d-8) cosp = 0.0d0
IF (cosp < 1.0d-8) THEN
cost = 1.0d0
500
501
502
     :
                   sint = 0.0d0
503
     :
             ELSE
504
     :
505
                 cost = er(1) / cosp
                   sint = er(2) / cosp
506
             END TE
507
     •
             END 17
er2(1:3) = (/ cost*(-sinp), sint*(-sinp), cosp /)
er3(1:3) = (/ -sint, cost, 0.0d0 /)
508 :
509 :
510
     :
511 :
              512 :
             ! 4x4 行列を作成する.
```

```
513 :
                              ! これは Haa または Hab である
514 :
                              IntH(1,1) = HSpot(1)
515 :
516 :
                              IntS(1,1) = HSpot(5)
                             DO i=2,4
517
                                         cdir1 = DOT_PRODUCT(er(:), vdir1(:,i))
cdir2 = DOT_PRODUCT(er(:), vdir2(:,i))
518
519 :
                                         IntH(1,i) = HSpot(2) * cdir2
IntS(1,i) = HSpot(6) * cdir2
IntH(i,1) = - HSpot(6) * cdir1
IntS(i,1) = - HSpot(6) * cdir1
520
           •
521
           :
522
523
524
                                         DO j=2,4
                                                    j=2,4
cdir1 = DOT_PRODUCT(er(:), vdir1(:,i))
cdir2 = DOT_PRODUCT(er2(:), vdir1(:,i))
cdir3 = DOT_PRODUCT(er3(:), vdir1(:,i))
cdir1 = cdir1 * DOT_PRODUCT(er(:), vdir2(:,j))
cdir2 = cdir2 * DOT_PRODUCT(er2(:), vdir2(:,j))
cdir3 = cdir3 * DOT_PRODUCT(er3(:), vdir2(:,j))
IntH(i,j) = HSpot(3) * cdir1 + HSpot(4) * ( cdir2 + cdir3 )
IntS(i,j) = HSpot(7) * cdir1 + HSpot(8) * ( cdir2 + cdir3 )
DO
525
526 :
527
            •
528
529
530
531
532
                                        END DO
533 :
                             END DO
534
535 :
                             RETURN
536
             : END SUBROUTINE
537
538 :
                 ! SUBROUTINE CalcTBpot()
539
            :
540
                  :
                  ! 炭素原子が距離 rabs だけ離れた時の,
541
                      各種クーロン積分,重なり積分を求める.
ポテンシャル関数は Hamada TB を使用.詳細は
S. Okada and S. Saito, J. Phys. Soc. Japan, 64(1995), 21 .
542
543
            :
544
            :
                   ! を参照のこと.
545
           :
546
            :
547
                  ! *** I/O Parameters ***
           :
                                  I/O Parameters ***
rabs: 炭素原子間距離 [AA]
HSpot: クーロン積分と重なり積分 [eV]
引数 1~4 が Hss, Hsp, Hsigma, Hpi で,
引数 5~8 が Sss, Ssp, Ssigma, Spi である.
548
549
550 :
551
                 552 :
                                                                                                                        ****
553
            : SUBROUTINE CalcTBpot(rabs, HSpot)
554
                             USE MathFunc
555
                             IMPLICIT NONE
                            IMPLICIT NUME
REAL(8), INTENT(IN) :: rabs
REAL(8), INTENT(OUT) :: HSpot(8)
REAL(8), PARAMETER :: ene2s = -7.0d0
REAL(8), PARAMETER :: ene2p = 0.0d0
REAL(8), PARAMETER :: rcut1 = 3.6d0
REAL(8), PARAMETER :: rcut2 = 4.0d0
REAL(8), PARAMETER :: rcut2 = 6.00
R
556
557
            •
558
            •
559
            :
560
561
                            REAL(8), PARAMETER :: vs=6.6d0, vps=4.3d0, vpp=4.5d0
REAL(8), PARAMETER :: rs=0.620d0, rps=0.810d0, rpp=0.550d0
LOGICAL, SAVE :: InitFlag = .TRUE.
REAL(8), SAVE :: vv(4), r_ab(4), r_sgn(4), r_con(4)
REAL(8) :: v(4), Pr(4) cof
562
            :
563
            •
564
            :
565
            :
566
                             REAL(8) :: x(4), Rx(4), cof
            •
567
568
            :
569
           :
                              ! Initialization of Hamada TB Parameters
570
            :
571 :
                             IF (InitFlag) THEN
                                         InitFlag = .FALSE.
vv(1) = -7.0d0 * vs
vv(2) = -7.0d0 * DSQRT(vs*vps)
572
            :
573
574
                                         vv(3) = -7.0d0 * vps
vv(4) = -7.0d0 * vpp
575
576 :
                                        vv(4) = -/.0d0 * vpp
r_ab(1) = 4.0d0 / (rs +rs )
r_ab(2) = 4.0d0 / (rs +rps)
r_ab(3) = 4.0d0 / (rps+rps)
r_ab(4) = 4.0d0 / (rpp+rpp)
577
578
            :
579
580
                                          \begin{array}{l} r_{-} \operatorname{sgn}(:) = (/ 1.0d0, -1.0d0, -1.0d0, 1.0d0 /) \\ r_{-} \operatorname{con}(:) = (/ 1.0d0, 0.0d0, -1.0d0, 1.0d0 /) \end{array} 
581
582
            :
                             END IF
583 :
584
            :
585
            :
586
                              ! Return diagonal matrix elements if rabs=0.0
587
                             IF (rabs<0.1d0) THEN
588 ·
                                         HSpot(1) = ene2s
HSpot(2:4) = ene2p
589
            •
590
           •
                                         HSpot(5:8) = 1.0d0
591
            :
592
                                         RETURN
                            END IF
593 :
```

594 : 595 : 596 : I-----! Calculation of cut-off function 597 : !----cof = DMIN1(DMAX1(rabs,rcut1),rcut2) cof = (cof-rcut1) / (rcut2-rcut1) cof = 0.5d0 * (1.0d0 + DCOS(cof*PI)) 598 : 599 : 600 : 601 : 602 : 603 : !-----! Calculation of HamadaTB integrals 603 : ! Calculation of HamadalB integrals 604 : !------605 : x(:) = rabs * r_ab(:) 606 : Rx(:) = r_con(:) + x(:) + (x(:)**2)/3.0d0 607 : HSpot(5:8) = r_sgn(:) * DEXP(-x(:)) * Rx(:) * cof 608 : HSpot(1:4) = vv(:) * HSpot(5:8) * cof 609 : RETURN 610 : END SUBROUTINE 614 611

C.1.2 最適化座標ファイル optgeometry.dat

エネルギーバンド計算プログラムは入力ファイルとして以下に示す入力ファイルが必要で ある.この入力ファイルはあらかじめ環境依存ポテンシャル [37, 67] を用いて計算された座 標であり,1カラム目から順に

- カイラル指数 (n, m)
- SWNT 直径 d_t [Å] (プログラム中では使用しない)
- SWNT カイラル角 θ [deg] (プログラム中では使用しない)
- SWNT $\mathcal{O} \mod(n m \mod 3)$ (プログラム中では使用しない)
- 基本並進ベクトル *a*₁ の x,y 成分 [Å]
- 基本並進ベクトル *a*₂ の x,y 成分 [Å]
- A 原子から B 原子へのベクトル r_{AB}x,y 成分 [Å]

というデータが格納されている.

6	0	4.7635	0.0000	0	2.52701	0.00000	1.26351	2.10405	1.26351	0.700250
7	0	5.5574	0.0000	1	2.50721	0.00000	1.25361	2.10934	1.25361	0.699498
8	0	6.3513	0.0000	2	2.49188	0.00000	1.24594	2.11352	1.24594	0.703377
9	0	7.1452	0.0000	0	2.48366	0.00000	1.24183	2.11554	1.24183	0.704598
10	0	7.9391	0.0000	1	2.47597	0.00000	1.23799	2.11799	1.23799	0.704000
C.2 tight-binding 分子動力学計算プログラム

次に tight-binding 分子動力学計算プログラムを示す.コアルーチンは L. Colombo による プログラム [72] と同じであるが,入出力部分を改良している.また tight-binding ポテンシャ ル関数は Xu らによるポテンシャル [66] を使用してある.プログラムの実行には入力ファイ ル "tbmd.dat", "init.dat" が必要である.入力ファイルの詳細はプログラム中のコメントを 参照のこと.

C.2.1 プログラム本体

1 :	!**************************************
2 :	! Tight Binding Molecular Dynamics プログラム
3 :	! by Mototeru OBA
4 :	! *************************************
5:	!
6 :	! =========
7 :	! !注意!
8 :	! ==========
9:	! 使っている環境に合わせて以下の変数 ntypeenv を変更すること!
10 :	!
11 :	! ***** ntypeenv *****
12 :	! 行列を解ぐための数値計算ライブラリを選択する.
13 :	!
14 :	! ntypeenv = 1
15 :	! Compag Visual Fortran Professional Edition を使っている場合.
16 :	! 固有値問題を解く場合はコンパイラ付属の IMSL Math Library を使用する .
17 :	! ver6.6 の場合はメニューから"Project" "設定 (ALT+F7)"を選んで,
18 :	! 出てきたウィンドウで"Fortran"タブの"Library"カテゴリを選択 .
19 :	! "Other Library Option"リストボックスを下ピスクロールさせ
20 :	! "USE IMSL Math Library"のチェックボックスにチェックを入れる .
21 :	! ntypeenv = 2
22 :	! ^{~ 通} 弟の LAPACK を使用する場合.
23 :	! コンパイル時に引数として"-llapack -lblas"オプションをつける.
24 :	! ntypeenv = 3
25 :	! Intel Math Kernel Library の LAPACK を使用する場合 .
26 :	! コンパイル時に引数として以下のオプションを全てつける.
27 :	! -L/opt/intel/mkl721/lib/em64t -lmkl_lapack -lmkl_em64t
28 :	! -lguide -pthread -static
29 :	! このうち,-1mk1_1apack が Lapack ライプラリ,
30 :	! -lmkl_em64t が Blas ライブラリである.
31 :	! また , リンクの際に
32 :	<pre>! /opt/intel/fce/9.0/lib/libifcoremt.a(for_open_proc.o)(.text+0</pre>
33 :	<pre>! x3c2e): In function 'forcompute_filename':</pre>
34 :	! : Using 'getpwnam' in statically linked applications requires
35 :	! at runtime the shared libraries from the glibc version used
36 :	! for linking
37 :	<pre>! /opt/intel/fce/9.0/lib/libifcoremt.a(for_open_proc.o)(.text+0</pre>
38 :	! x3d45): In function 'forcompute_filename':
39 :	! : Using 'getpwuid' in statically linked applications requires
40 :	! at runtime the shared libraries from the glibc version used
41 :	for linking
42 :	! というメッセージが表示されるが、-static オフション由来のもので、
43 :	! ユーサー情報収得用関数についての Warning メッセーシである.
44 :	! Linux のユーザー情報取得関数ではなく Intel コンパイラの
45 :	! ユーサー情報収得関数を static リンクしました」といつ意味であり、
46 :	! コンハイルやリンクに失敗したわけではないので無視して構わない.
47 :	
48 :	MODULE environment
49 :	INTEGER, PARAMETER :: ntypeenv = 1
50 :	END MUDULE
51 :	
52:	
53:	
54 : 55	: ====================================
00:	・ このフロアフムのハバノアキルは人の2 催潤がのる.
50 : 57	・ ・ハノハフで怕約しにノアイル
01 : E0 :	: 17)別1/小窓で宿船しにノアイル 」 このうたパラメ々た牧姉したファイルのファイルタけノ + bm di do + パ でちて
00 : E0 :	: CVJ J D N J D N J C IIIM U L J / 1 N V J J 1 N D L (TDMO. dat / C の O . L (MODULE const の ftbmd 字物左亦再すわげ他のファイルタにまできる)
09 : 60	: (MODOLE CONST WITCOME 圧然で女丈ゞれは他のノアイル石にもてきる,) エファイルの由自け亦物夕で聿イといての通り
61 -	: ノデコルの中方は友奴石し盲へて以下の通り. 」 (恋物の音味け MODULE const お上7 MODULE Jac た会昭のニレー)
60 ·	: (女奴い忌嘛は MUDULE COIST のよび MUDULE GOS を参照りこと.)
0∠ : ¢2	:
03 :	: (Drank line)

```
64 : !
                        nstep
 65 : !
                        nstart
 66
        : !
                        finit
                                        nstdf, nstds, fstd
 67
        :
                        nstd0,
            1
                        ndos0, ndosf, ndoss, fdos
  68
  69
                        npos0, nposf, nposs,
                                                                          fpos
  70
        •
                        nvel0, nvelf, nvels, fvel
            1
                       nene0, nenef, nenes, fene
nstat0, nstatf, nstats, fstat
ntemp0, ntempf, ntemps, ftemp
  71
        :
  72
        :
  73
        :
  74
        :
                        nvscl0, nvsclf, nvscls
  75
        :
                        temp0, tempf
                        ctemp
  76
        :
  77
        :
            !
                       ndiv, emin, emax
  78
        :
            Т
  79
        :
            .
! 初期状態を格納したファイルは上記ファイルの nstart の値により変わる .
! nstart=0 のときは初期状態からのスタートとなる .
! このときは位置を与え,速度はランダム,加速度は 0 で計算を開始する.
  80
        :
  81
        :
  82
        :
 83
 84 :
                        nmol. dt
                       vcell(1), vcell(2), vcell(3)
pos(1,1,0), pos(1,2,0), pos(1,3,0)
pos(2,1,0), pos(2,2,0), pos(2,3,0)
  85
        :
  86
        :
  87
 88
        :
 89
        •
                        pos(nmol,1,0), pos(nmol,2,0), pos(nmol,3,0)
 90
        •
 91
        :
               nstart=1 のときは途中状態から継続しての開始となる.この場合は
  92
        :
            !
               位置(pos(:,:,0)) 速度(pos(:,:,1)),加速度(pos(:,:,2))などを
ファイルで細かく指定する.
こちらのモードは前回の計算での出力ファイル(fstat で指定したファイル)を
そのまま用いればよい.以下に書式を示す.
  93
 94
 95
        :
 96
       :
  97
  98
       :
                        nmol. dt
                       vcell(1), vcell(2), vcell(3)
pos(1,1,0), pos(1,2,0), pos(1,3,0)
  99
100
        :
101
                        pos(2,1,0), pos(2,2,0), pos(2,3,0)
102
                        pos(nmol,1,0), pos(nmol,2,0), pos(nmol,3,0)
103 :
104
                        temp
105
                        enekin, eneocc
        :
106
                        enerep, enetot
107
                        pos(1,1,1), pos(1,2,1), pos(1,3,1)
108 :
                        pos(2,1,1), pos(2,2,1), pos(2,3,1)
109
        •
                       pos(nmol,1,1), pos(nmol,2,1), pos(nmol,3,1)
pos(1,1,2), pos(1,2,2), pos(1,3,2)
pos(2,1,2), pos(2,2,2), pos(2,3,2)
110
        :
111
112
113
114
                        pos(nmol,1,2), pos(nmol,2,2), pos(nmol,3,2)
        •
            1
115 :
116
        :
117
                     •
            ! MODULE const
118
119
             ! 各種定数を格納するモジュール.
120 :
121 :

    ! stdout : 標準出力の装置番号を指定する.FreeBSD, Linux での f77 や g77,
    ! Sun の純正コンパイラなど, Unix 上での fortran コンパイラでは
write(6,*) が標準出力ということなので,普通は stdout=6 で良い.
    ! ftbmd : プログラムへの入力ファイル名.
    ! ファイル中身の書式はプログラム一番最初の説明を読むこと.
    ! kboltz : ボルツマン定数.単位は [eV/K]
    ! tps : 単位時間を [ps] の単位で表したもの.
    ! 本プログラムでの単位系は 長さ , 重さ amu, エネルギー eV
    ! iseed : 速度を初期化するために用いられる乱数の種.
    ! nstart : 値はファイル ftbmd から読み込まれる

122 :
123
       :
124
125 :
126
127
128
129
130

    1 iseed : 速度を初期化するために用いちれる乱数の種.
    nstart : 値はファイル ftbmd から読み込まれる
    (0) 初期座標だけを読み込む、初期速度は initvel() にて
    乱数を用いて設定,初期加速度は 0.0d0 が初期値となる.
    (非 0) 初期座標,速度,加速度を全て読み込む.
    ! ftbmd : 初期設定値を格納したファイルの名前を指定.
    ! temp0 : 系の初期温度,温度制御開始時の目標温度
    ! tempf : 温度制御経了時の目標温度
    ! 温度制御どすのから tempf までリニアに

131
132
133 :
134 :
135
       •
136
       :
137

        </th<
138
139 :
140 :
                                   0<=ctemp<=1 で ctemp=0 が制御なし, ctemp=1 が最も強い制御.
141 :
142
       :
           .

! その他の変数は n...0, n...f, n...s, u..., f... という形のセットに

! なっている.これは各種 I/0 や制御を行うタイミングの設定用変数である.
                                                                                                   f... という形のセットに
143
144 :
```

145: ! それぞれ
146: ! n...0: それを開始するタイムステップ
147: ! n...f: それを開始するタイムステップ
147: ! n...f: それを検了するタイムステップ
148: ! n...s: それを行うステップ間隔
149: ! u... : ファイル I/O の場合はファイル装置番号
150: ! f... : ファイル I/O の場合はファイル名
151: ! となっている.また,... の部分が
152: ! std : 画面・ファイルに計算状態を出力するための設定値
154: ! pos: 各原子の位置を出力するための設定値で pv のための入力ファイル
155: ! vel: 各原子の速度を出力するための設定値
156: ! ene. 系のTネルギーを出力するための設定値 145 : ! それぞれ 156 : 157 158 : 159:160 : 161 : 162 ***** 163 : MODULE const INTEGER, PARAMETER :: stdout = 6 CHARACTER(50), PARAMETER :: ftbmd = 'tbmd.dat' REAL(8), PARAMETER :: kboltz = 8.6173855d-5 164 165 : 166 : REAL(8), PARAMETER :: tps = 1.01805068552494d-2 INTEGER :: iseed = 135 167 : 168 INTEGER :: nstart 169 : INTEGER :: nstd0 = 1, nstdf = 100000, nstds = 10, ustd = 81 INTEGER :: ndos0 = 1, ndosf = 100000, ndoss = 10, udos = 85 INTEGER :: npos0 = 1, nposf = 100000, nposs = 10, upos = 97 INTEGER :: nvel0 = 1, nvelf = 100000, nvels = 10, uvel = 98 INTEGER :: nene0 = 1, nenef = 100000, nenes = 10, uene = 80 170 : 171 : 172 : 173 : 174 : INTEGER :: ntemp0 = 1, ntempf = 100000, ntemps = 10, utemp = 87 INTEGER :: nstat0 = 1, nstatf = 100000, nstats = 10, ustat = 99 175 : 176 : INTEGER :: nvscl0 = 1, nvsclf = 100000, nstats = 10 INTEGER :: nvscl0 = 1, nvsclf = 100000, nvscls = 10 CHARACTER(50) :: fstd = 'output.dat' CHARACTER(50) :: fdos = 'dos.dat' 177 : 178 : 179 : CHARACTER(50) :: fpos = 'pos.dat' CHARACTER(50) :: fvel = 'vel.dat' 180 181 CHARACTER(50) :: fene = 'ene.dat' 182 : CHARACTER(50) :: ftemp = 'temp.dat' CHARACTER(50) :: fstat = 'stat.dat' 183 • 184 : CHARACTER(50) :: finit = 'init.dat' 185 186 REAL(8) :: temp0, tempf, ctemp 187 : END MODULE 188 189 : ! MODULE MDparam 190 : 191 : ・ MD 関係の定数を定義しているモジュール . ! istep : 現在のステップ数 .1<=istep<=nstep である 192 : 193
 1 nmol : 総原子数

 ! nmol : 総原子数

 ! nmol4 : 総原子数の4倍

 ! nstep : 総ステップ数

 ! dt : 各ステップの時間間隔
 194 195 • 196 : 197 : 198 • 199 200 201 : 203 : MODULE MDparam INTEGER :: istep = 0 INTEGER :: nmol, nmol4, nstep 204 205 206 REAL(8) :: dt, vcell(3) 207 LOGICAL :: flagcell(3) = .TRUE. : END MODULE 208 209 : 210 : 211 : ! MODULE workspace 212 ・作業用配列のリストである MDでは大量のメモリ領域を使用するため, ! 各サブルーチンで1回1回配列を定義するのではなく, ! プログラムの最初にあらかじめ確保された配列を使いまわしている. ! その使いまわすための配列がここで定義されている. 213 214 215 : 216 ! (メモリの確保は PROGRAM MAIN で行われている.) 217 : 218 ***** 219 : MODULE workspace INTEGER, ALLOCATABLE :: iwork(:) 220 . REAL(8), ALLOCATABLE :: h(:,:), fhfr(:,:,:) REAL(8), ALLOCATABLE :: workvec(:), workarr(:,:) 221 : 222 : 223 : END MODULE 224 225

```
226 : ! MODULE TightBinding
227 :
                 !*****************
                                                                                      *****
                                                                                                                                                                                             *****
                  .
! Tight Binding ポテンシャル用の変数と関数を格納するモジュール.
228 :
                 : 詳細は以下の論文を参照すること.

: C. H. Xu, C. Z. Tang, C. T. Chan, K. H. Ho

: A Transferable TB potential for carbon

: J Phys. Cond. Mat., 4(1992) 6047.
229 :
230
231
232 :
233 :
                  234 :

    mass : 炭素原子の重さ [amu]
    cut : カットオフ距離 [ ]
    その他の変数は全て論文より引用(説明は省略)

235
236
237
238
                  ! ***** 関数 *****
239 :

! ****** | g数 *****
! scal : 論文の eq.(3)
! dscal : 論文の eq.(3) の r 微分 .
! rep : 論文の eq.(4)
! drep : 論文の eq.(4) の r 微分 .
! poly : 論文の eq.(2) に登場する 4 次の polynominal 関数 f(x)
! dpoly : 論文の eq.(2) に登場する 4 次の polynominal 関数 f(x) の x 微分

240
           :
241
            :
242
243
244
245
246 :
           : MODULE TightBinding
247
                             REAL(8), PARAMETER :: mass = 12.011d0 ! [amu] 炭素原子の質量
REAL(8), PARAMETER :: cut = 3.0d0 ! [AA]
REAL(8), PARAMETER :: cut2 = cut**2
248
           :
249
250
251 :
252 :
                             REAL(8), PARAMETER :: ene2s = -2.99d0 ! [eV]
                             REAL(8), PARAMETER :: ene2p = 3.71d0 ! [eV]
REAL(8), PRIVATE, PARAMETER :: Vss = -5.0d0 ! [eV]
REAL(8), PRIVATE, PARAMETER :: Vsp = 4.7d0 ! [eV]
253 :
254
255
                             REAL(8), PRIVATE, PARAMETER :: Vsig = 5.5d0 !
REAL(8), PRIVATE, PARAMETER :: Vpi = -1.55d0 !
256
                                                                                                                                                                                 [eV]
                                                                                                                                             = -1.55d0 ! [eV]
257
                             REAL(6), PRIVATE, PARAMETER :: vp1 = -1.55d0
! scaling function s(rij) 計算用係数
REAL(8), PRIVATE, PARAMETER :: tbnc = 6.5d0
REAL(8), PRIVATE, PARAMETER :: tbrc = 2.18d0
REAL(8), PRIVATE, PARAMETER :: tbrc = 1.536325
REAL(8), PRIVATE, PARAMETER :: tbr0 = 1.536325
258 :
259
            •
260
           :
                                                                                                                                             = 1.536329d0
261
262
                            REAL(3), PRIVAIE, PARAMELEK :: tbr02 = tbr0**2

! pairwise potential phi(rij) 計算用係数

REAL(8), PRIVATE, PARAMETER :: tbphi0 = 8.18555d0

REAL(8), PRIVATE, PARAMETER :: tbm = 3.30304d0

REAL(8), PRIVATE, PARAMETER :: tbm = 8.6655d0

REAL(8), PRIVATE, PARAMETER :: tbdc = 2.1052d0

REAL(8), PRIVATE, PARAMETER :: tbdc = 1.64d0

L polymominal function f(n) 計算用後数
263 :
264
           :
265 :
266
           :
267
268
                            REAL(8), PRIVATE, PARAMETER :: tbd0
! polynominal function f(x) 計算用係数
REAL(8), PRIVATE, PARAMETER :: tbc0
REAL(8), PRIVATE, PARAMETER :: tbc1
REAL(8), PRIVATE, PARAMETER :: tbc2
REAL(8), PRIVATE, PARAMETER :: tbc3
REAL(8), PRIVATE, PARAMETER :: tbc4
269
           :
                                                                                                                                               = -2.5909765118191d0
270 :
271 :
                                                                                                                                                 = 0.5721151498619d0
                                                                                                                                                = -1.7896349903996d-3
272
           :
                                                                                                                                                 = 2.3539221516757d-5
273
274
                                                                                                                                              = -1.24251169551587d-7
            :
275
                             CONTAINS
276
           :
277 :
                              1 ---
                             :
! 論文の eq.(3)
SUBROUTINE scal(rabs,Hss,Hsp,Hsig,Hpi)
278
            :
279
                                          IMPLICIT NONE
280
                                          REAL(8), INTENT(IN) :: rabs
REAL(8), INTENT(OUT) :: Hss, Hsp, Hsig, Hpi
281
282 .
                                         REAL(8) :: funcsr
funcsr = (tbr0/rabs)**2 * DEXP( 2.0d0 * (-(rabs/tbrc)**tbnc &
283 :
284 :
                                          + (tbr0/tbrc)**tbnc) )
Hss = Vss * funcsr
Hsp = Vsp * funcsr
285
                             &
286
287
288
                                          Hsig = Vsig * funcsr
Hpi = Vpi * funcsr
289
           .
                             END SUBROUTINE
290
291
           :
292
293
                               ! 論文の eq.(3) の r 微分
294
                              SUBROUTINE dscal(rabs,r,dHss,dHsp,dHsig,dHpi)
295
                                          IMPLICIT NONE
                                         REAL(8), INTENT(IN) :: rabs, r(3)
REAL(8), INTENT(OUT) :: dHss(3), dHsp(3), dHsig(3), dHpi(3)
REAL(8) :: funcsr, funcdsr
funcsr = (tbr0/rabs)**2 * DEXP( 2.0d0 * (-(rabs/tbrc)**tbnc &
296 :
297
298
           :
299
300
                                                     + (tbr0/tbrc)**tbnc) )
                              ۶r
                                          defined set of the set of th
301 .
302 :
303 :
304
            :
305
                             END SUBROUTINE
306 :
```

```
307 :
308 :
             1-
             .
! 論文の eq.(4)
309
     :
            REAL(8) FUNCTION rep(rabs)
310
     :
                  IMPLICIT NONE
311
                  REAL(8), INTENT(IN) :: rabs
312
                  rep = tbbm * ( -(rabs/tbdc)**tbmc + (tbd0/tbdc)**tbmc )
rep = tbphi0 * (tbd0/rabs)**tbm * DEXP(rep)
313 :
314
     :
            END FUNCTION
315
     :
316
     :
317
            ! 論文の eq.(4) の r 微分
REAL(8) FUNCTION drep(rabs)
IMPLICIT NONE
318
319
320 :
                  REAL(8), INTENT(IN) :: rabs
drep = - rep(rabs) * (1.0d0 + tbmc*(rabs/tbdc)**tbmc) * tbm/rabs
321
     :
322
     :
            END FUNCTION
323
324
325
     :
            :

論文の eq.(2) に登場する 4 次の polynominal 関数 f(x) とその微分

SUBROUTINE poly(n,x,erep,dfx)

IMPLICIT NONE
326
327
     :
328
     :
                  INTEGER, INTENT(IN) :: n
REAL(8), INTENT(IN) :: x(n)
REAL(8), INTENT(OUT) :: erep, dfx(n)
329
     :
330
331
332
     •
                  erep = tbc0 + tbc1*SUM(x(:)) + tbc2*SUM(x(:)**2) &
    & + tbc3*SUM(x(:)**3) + tbc4*SUM(x(:)**4)
dfx(:) = tbc1 + 2.0d0*tbc2*x(:) &
333
334
     :
335
336
                        & + 3.0d0*tbc3*x(:)**2 + 4.0d0*tbc4*x(:)**3
337
            END SUBROUTINE
338
     •
339
     :
             :

:

論文の eq.(2) に登場する 4 次の polynominal 関数 f(x)の x 微分

!REAL(8) FUNCTION dpoly(x)
340
     •
341
                   IMPLICIT NONE
342
343
                   REAL(8), INTENT(IN) :: x
344
                   REAL(8) :: x2
345
                   x^2 = x^{*2}
             !END FUNCTION
346 :
347
     :
       END MODULE
348
     :
349
        350
       ! MODULE tmroutine
     :
351
     •
        時間測定用モジュールで,組み込み関数 SYSTEM_CLOCK()の拡張.
サブルーチン timer_init()で初期化すれば,関数 timer()を呼び出すごとに
timer_init()を呼び出した時間からの経過時間を tmunit の単位で返す.
352
     :
        1
353
     :
        1
354
355
        ******
356
       MODULE tmroutine
            CHARACTER(3) :: tmunit = '[m]'
357
            INTEGER, PRIVATE :: unit_sec = 60
LOGICAL, PRIVATE :: flaginc
INTEGER, PRIVATE :: itms, itmc, itmroop
REAL(8), PRIVATE :: tmmax, tmstep
358
     •
359
360
361
362
363
     :
            CONTAINS
            SUBROUTINE timer_init()
IMPLICIT NONE
364
     :
365
     :
366
                  INTEGER :: itmmax
367
                  CALL SYSTEM_CLOCK(itms,itmc,itmmax)
368
                  itmroop = 0
     •
                  flaginc = .FALSE.
tmstep = 1.0d0 / DBLE(unit_sec) / DBLE(itmc)
tmmax = DBLE(itmmax) * tmstep
369
     :
370
    •
371
     :
            END SUBROUTINE
372
     :
373
     :
374
            REAL(8) FUNCTION timer()
375
                  IMPLICIT NONE
     :
376
                  LOGICAL :: flag
     •
                  INTEGER :: itme
377
     :
378
                  CALL SYSTEM_CLOCK(COUNT=itme)
379
     :
                  flag = (itme<itms)
IF ((.NOT.flaginc) .AND. flag) itmroop = itmroop + 1</pre>
380
381
                  flaginc = flag
timer = DBLE(itme-itms) * tmstep
timer = timer + DBLE(itmroop) * tmmax
382 .
383
     :
384 :
385
                  RETURN
386
            END FUNCTION
387 : END MODULE
```

388 : 389 : 390 ! MODULE dos 391 : !********* ****** ! 系の状態密度関係の変数を格納するモジュール. 392

 ! edos(:): 状態密度(DOS)

 ! ndosdiv: 積算する DOS の分割数

 ! idossum: DOS を積算した回数

 ! edosmin: 積算する DOS の最小値

 ! edosmax: 積算する DOS の最大値

 393 394 : 395 • 396 : 397 ! edosstep: DOS の 1 つのエネルギー幅 398 399 !********************* : MODULE dos : INTEGER :: ndosdiv, idossum 400 401 : REAL(8) :: edosmin, edosmax, edosstep INTEGER, ALLOCATABLE :: edos(:) 402 • 403 : 404 END MODULE 405 406 : 407 ! PROGRAM TBMD 408 : メインブログラム.
 単位系は 長さ , 重さ amu, エネルギー eV で規格化されているので,
 単位時間は 1.0d018d-2[ps] となる.
 (この値は MODULE const で定数 tps として定義されている.) 409 : 410 : 411 412 413 : !
 ! flag...: 各種出力,制御を行うかどうかのフラグ
 ...の部分の意味は MODULE const を参照
 ! enekin: 1原子あたりの運動エネルギー
 ! enecc: 1原子あたりの電子のエネルギー
 ! enerep: 1原子あたりの原子核の反発エネルギー
 ! enetot: 1原子あたりの全エネルギー
 ! ftotav: 1原子あたりにかかる力の平均値
 ! tomp: : 茶の実際の温度[K]
 ! tomp: : ※度割御の日標2度[K] 414 : 415 : 416 : 417 418 419 420 • 421 temp : ぷの実际の温度 [K] tempi : 温度制御の目標温度 [K] tmev : 固有値問題を解くのにかかった時間 tmela : メインループを計算するのにかかった時間 tmstart : メインループを計算し始めた時刻 422 423 424 425 : 426 : 永年方程式の固有値 . 電子のエネルギーでもある . : eval(i) が伝導帯の準位なら occup(i)=0.0 eval(i) 427 : 1 Notarty
 428 : ! occup(i) 429 : 430 • 431 : 432 : 433 • 434 : 435 436 437 438 • 439 : 440 : 441 : 442 443 444 : 445 !************** : PROGRAM TBMD 446 USE environment 447 USE const 448 449 USE TightBinding 450 USE MDparam USE workspace USE tmroutine 451 : 452 : 453 IMPLICIT NONE : INTEGER :: i, ndiv 454 455 REAL(8) :: emin, emax LOGICAL :: flagpos, flagvel, flagdos, flagstd LOGICAL :: flagtemp, flagstat, flagene, flagvscl REAL(8) :: enekin, eneocc, enerep, enetot, ftotav, kinsum REAL(8) :: temp, tempi 456 457 458 : 459 REAL(8) :: tmps 460 : 461 REAL(8), ALLOCATABLE :: eval(:), occup(:), evec(:,:) REAL(8), ALLOCATABLE :: pos(:,:,:) REAL(8), ALLOCATABLE :: pos(:,:,:), rr2(:,:) REAL(8), ALLOCATABLE :: posr(:,:,:), rr2(:,:) REAL(8), ALLOCATABLE :: fhf(:,:), frep(:,:), ftot(:,:) INTEGER, ALLOCATABLE :: list(:,:), nlst(:) 462 : 463 . 464 : 465 : 466 467 468 : ! tbmd.dat から設定データを読み込む

```
WRITE(stdout,'(A,A)') 'Read data from:',ftbmd
OPEN(10, FILE=ftbmd, ACTION='READ')
469 :
470 :
471 :
              ! READ input data from file tbmd.dat
READ(10,*) ! はじめの1行は読み飛ばす(コメント行)
472
     :
473
              READ(10,*)
              READ(10,*) nstep
474
475 :
              READ(10,*) nstart
              READ(10,*) finit
READ(10,*) nstd0, nstdf, nstds, fstd
READ(10,*) ndos0, ndosf, ndoss, fdos
476
     :
477
478
479
              READ(10,*) npos0, nposf, nposs, fpos
480
              READ(10,*) nvel0,
                                         nvelf, nvels,
                                                                 fvel
              READ(10,*) nene0, nenef, nenes, fene
READ(10,*) nstat0, nstatf, nstats, fstat
481
482 :
              READ(10,*) ntemp0, ntempf, ntemps, ftemp
READ(10,*) nvscl0, nvsclf, nvscls
READ(10,*) temp0, tempf
483
     •
484
485
486
              READ(10,*) ctemp
487
              READ(10,*) ndiv, emin, emax
488
              CLOSE(10)
489
     :
490
                            :
              .
! 初期状態をファイル finit から読み込み
WRITE(stdout,'(A,A)') 'Read data from:',finit
491
492
493
              OPEN(10, FILE=finit, ACTION='READ')
494
     :
495
               ! 分子数, セルのサイズの設定
496
     :
              "WITE(stdout,'(A)')' Read : nmol, dt, vcell'
READ(10,*) ! はじめの 1 行は読み飛ばす (コメント行)
497
498
              READ(10,*) nmol, dt
READ(10,*) vcell(1:3)
dt = dt / tps
499
500
501
     :
502
     :
503
     :
              ! メモリの確保
504
              : LAPACK と IMSL では固有値ソルバーの様式が違うので
! 確保する配列のサイズも異なる.詳しくは SUBROUTINE htb と
! LAPACK, IMSL それぞれのマニュアルを参照のこと.
WRITE(stdout,'(A)') ' Allocate Memory'
505
506
507
508 :
              nmol4 = 4 * nmol
509
     :
              nmo14 = 4 * nmo1
ALLOCATE ( pos(nmol,3,0:2) )
ALLOCATE ( posr(nmol,nmol,3), rr2(nmol,nmol) )
ALLOCATE ( fhf(nmol,3), frep(nmol,3), ftot(nmol,3) )
ALLOCATE ( list(nmol,nmol), nlst(nmol) )
ALLOCATE ( eval(nmol4), occup(nmol4), evec(nmol4,nmol4) )
ALLOCATE ( workarr(nmol,3) )
ALLOCATE ( fhfr(nmol,nmol,3) )
SELECT CASE ( further out)
510
      :
511
512
      :
513 :
514
     •
515
     :
516
517
              SELECT CASE (ntypeenv)
518
                    CASE(1)
                          WRITE(stdout,*) ' use IMSL library.'
519
                          ALLOCATE ( h(nmol4,nmol4), workvec(nmol4*3), iwork(nmol4) )
520 :
                    CASE(2)
521
     :
                          WRITE(stdout,*) ' use LAPACK subroutine'
522
     :
523
                          ALLOCATE ( workvec(nmol4*34), iwork(1) )
524
                    CASE(3)
                         WRITE(stdout,*) ' use LAPACK(MKL) subroutine'
ALLOCATE ( workvec(4*nmol4**2), iwork(nmol4*5+10) )
525 :
526
     :
527
              END SELECT
     :
528
529
              ! 位置の読み込みと相対位置の計算
530
     •
              WRITE(stdout,*) ' Read : position of each atom.'
READ (10,*) ( pos(i,1:3,0), i=1,nmol )
flagcell(:) = .TRUE.
531
532 :
533
      :
              DO i=1,3
IF (vcell(i)>0.0d0) CYCLE
534 :
535
                    vcell(i) = ( MAXVAL(pos(:,i,0)) - MINVAL(pos(:,i,0)) ) + 12.0d0
flagcell(i) = .FALSE.
536
537
              END DO
538
      •
539
     :
              pos(:,:,1:) = 0.0d0
540
              CALL verlet(pos)
541
     :
542
              CALL relative(pos(:,:,0),posr,rr2,nlst,list,.TRUE.)
543
544 :
              ・
! 速度,加速度,温度,エネルギーの設定
WRITE(stdout,'(A)') ' Set : veloci
545 :
546 :
                                              Set : velocity, temp, etc. '
              IF (nstart==0) THEN
547
548
                    tempi = temp0
549 :
                    CALL initvel(pos(:,:,1),temp0)
```

```
550 :
             temp = temp0
             enekin = 0.5d0 * mass * SUM(pos(:,:,1)**2) / DBLE(nmol)
551 :
552
             CALL repuls(rr2,posr,nlst,list,frep,enerep)
553
             CALL htb(rr2,posr,nlst,list,eval,occup,evec,eneocc)
   :
             CALL ftb(fi2,post,fist,fist,eval,occup,evec,ene
CALL feynman(occup,post,fist,list,list,fhf,evec)
ftot(:,:) = frep(:,:) + fhf(:,:)
pos(:,:,2) = ftot(:,:) / mass
enetot = enerep + eneocc + enekin
554
555
556 :
557
    :
         ELSE
558 :
559
             READ(10,*) temp
560
             READ(10,*) enekin, eneocc
             READ(10,*) enerep, enetot
READ(10,*) (pos(i,1:3,1), i=1,nmol)
READ(10,*) (pos(i,1:3,2), i=1,nmol)
561
562
563 :
         END IF
564
    :
565
         CLOSE(10)
566
          567
          ! 初期設定
568
    •
         WRITE(stdout,*) 'Initial settings.'
569
570
    :
          istep = 0
571
         CALL dosinit(ndiv,emin,emax)
    :
572
    :
573
          ! 出力ファイルを開く
574
         OPEN (ustd, FILE=fstd, ACTION='WRITE')
OPEN (upos, FILE=fpos, ACTION='WRITE')
OPEN (uvel, FILE=fvel, ACTION='WRITE')
OPEN (uene, FILE=fene, ACTION='WRITE')
575
    •
576
    :
577
578
579
         OPEN (utemp, FILE=ftemp, ACTION='WRITE')
580
581
          .
! 初期状態を出力する
582 :
         583
584
585
586
587
588
589
    :
590
591
592
                             !*******
         ! 時間を記録してスタート状態を表示
CALL timer_init()
593
594
    •
595
         CALL dispstate(ustd)
596
         CALL dispstate(stdout)
597
598
                                 ******
         ! メインルーチンここから
WRITE(stdout,*) 'Start main routine'
599
600
601
    •
602
         DO istep=1.nstep
603
              ! 各サブルーチンを呼び出すかどうかの判定を行う
604
             605
606
607
608
   •
             609
610
611
             flagdos = ( ndos0 <=istep .AND. istep<=ndosf .AND. &</pre>
             612
613 :
614
615
    :
               & MOD(istep-nstat0,nstats)==0 )
616
617
             flagtemp = ( ntemp0<=istep .AND. istep<=ntempf .AND. &</pre>
             & MOD(istep-ntemp0,ntemps)==0)
flagvscl = ( nvscl0<=istep .AND. istep<=nvsclf .AND. &
618
619
               & MOD(istep-nvscl0,nvscls)==0 )
620 :
621
622
    :
623
              ! 速度スケーリングにより温度制御を行う
             624
625 ·
626
   •
627
628
629
630 :
```

```
631 :
             ! 原子座標と相対位置・距離を更新
632 :
633
             CALL verlet(pos)
   :
             CALL relative(pos(:,:,0),posr,rr2,nlst,list,.TRUE.)
634 :
635
636
             ·

! 反発エネルギーと電子状態を更新
637
             CALL repuls(rr2,posr,nlst,list,frep,enerep)
638 :
             CALL htb(rr2,posr,nlst,list,eval,occup,evec,eneocc)
CALL feynman(occup,posr,rr2,nlst,list,fhf,evec)
ftot(:,:) = frep(:,:) + fhf(:,:)
639
   :
640
641
642
             ftotav = SQRT ( SUM(ftot(:,:)**2) )
643
644 :

    原子にかかる力と原子の加速度・速度更新
    workarr(:,:)は新しい加速度を意味する
    同時に原子にかかる力の平均値を求める

645
   :
646
   :
647
             workarr(:;:) = ftot(:;:) / mass
pos(:;:,1) = pos(:;:,1) + (workarr(:;:) + pos(:;:,2)) * (dt/2.0d0)
648
649
    •
             pos(:,:,2) = workarr(:,:)
650
651 :
652
             ! 運動エネルギーと温度を更新し,全エネルギーを求める
653
   :
654
             kinsum = SUM(pos(:,:,1)**2)
             enekin = 0.5d0 * mass * kinsum / DBLE(nmol)
temp = mass * kinsum / (3.0d0*DBLE(nmol)-3.0d0) / kboltz
655
656 :
657
             enetot = enerep + eneocc + enekin
658
   :
659
660
             ! ファイル&画面に出力
            661
662
663 :
664
    :
665
   :
666
667
668
   :
669
   •
670 :
671
         END DO
   :
672
         WRITE(stdout, '(A)') 'End Main Routine.'
   :
673
674
         ! 終了処理
675
   •
676
                     :
         !**********
         .
! 終了状態を記録
677
         CALL savestate()
678
679
         CALL dosfinalize(fdos,udos)
680
681
         ! メモリを解放しファイルをクローズ
682
   :
         WRITE(stdout,*) 'Deallocate Memory.'
683
         WHILE(stdout,*) 'Deallocate Memory.'
DEALLOCATE ( pos, posr, rr2, fhf, frep, ftot )
DEALLOCATE ( list, nlst, eval, occup, evec, workarr, fhfr )
DEALLOCATE ( workvec, iwork )
IF (ALLOCATED(h)) DEALLOCATE(h)
CLOSE(upos)
CLOSE(uvel)
GLOSE(uvel)
684
685
686
687
688
689
   :
690
         CLOSE(uene)
         CLOSE(utemp)
691
692
         CLOSE(ustd)
    •
693
    :
694
    :
         ! プログラムの処理時間を表示する
695
696
         WRITE(stdout, '(A,F9.3,A)') 'elapsed time:', timer(), tmunit
697
                 698
         ! 以下,付属のサブルーチン
699
700
         :
    : CONTAINS
701
702
         !****
                 ******
703
         ! SUBROUTINE dispstate
    :
         704
705
706 .
707
         708 :
         SUBROUTINE dispstate(unum)
             USE MDparam, ONLY: istep, nstep
709
710
             USE tmroutine, ONLY:tmunit
711 :
             IMPLICIT NONE
```

```
712 :
                                    INTEGER, INTENT(IN) :: unum
                                    REAL(8) :: tmave, tmrem, tmela
713 :
714 :
715 :
                                    tmela = timer()
                                    tmera = timer()
tmave = tmela / DBLE(MAX(istep,1))
tmrem = tmave * DBLE(nstep-istep)
716
717
                                   718 :
719
720
         •
721
                                   WRITE (unum,'(A)',ADVANCE='YES') ''
WRITE (unum,'(A,F12.6,A)') 'Elapsed time :', tmela, tmunit
WRITE (unum,'(A,F12.6,A)') 'Remaining time:', tmrem, tmunit
WRITE (unum,'(A,F12.6,A)') 'Average time :', tmave, tmunit
WRITE (unum,'(A,F12.6,1X)',ADVANCE='NO') 'enetot =', enetot
WRITE (unum,'(A,F12.6,1X)',ADVANCE='NO') 'ftotav =', ftotav
WRITE (unum,'(A,F12.6,1X)',ADVANCE='NO') 'enekin =', enekin
WRITE (unum,'(A,F12.6,1X)',ADVANCE='NO') 'enekin =', enekin
WRITE (unum,'(A,F12.6,1X)',ADVANCE='NO') 'enecin =', enecin
WRITE (unum,'(A,F12.6,1X)',ADVANCE='NO') 'enecin =', enecin
WRITE (unum,'(A,F12.6,1X)',ADVANCE='NO') 'enecin =', enecin
WRITE (unum,'(A)',ADVANCE='YES') ''
RETURN
722
723
724
725
         :
726
727
728
729
730
731
                                    RETURN
732 :
                         END SUBROUTINE
733
          :
734 :
735
                           736
                           ! SUBROUTINE savestate
737
          •
                           ! シミュレーションを再開できるように,現在の状態を保存する
738
         •
                           739
          :
740
                          SUBROUTINE savestate()
741
                                    USE MDparam, ONLY:nmol, dt, flagcell
742
                                    USE const, ONLY:fstat, ustat, tps
743
                                    IMPLICIT NONE
                                   INTEGER :: i
REAL(8) :: vec(3)
744
          :
745
746
          :
                                    vec(:) = -1.0d0
747
748
                                    IF (flagcell(1)) vec(1) = vcell(1)
                                   IF (flagcell(1)) vec(1) = vcell(1)
IF (flagcell(2)) vec(2) = vcell(2)
IF (flagcell(3)) vec(3) = vcell(3)
OPEN (ustat, FILE=fstat, ACTION='WRITE')
WRITE (ustat,*) nmol, dt*tps
749
750
751
         •
752
                                   WRITE (ustat,*) nmol, dt*tps
WRITE (ustat,*) vec(1:3)
WRITE (ustat,*) (pos(i,1:3,0), i=1,nmol)
WRITE (ustat,*) temp
WRITE (ustat,*) enerep, enetot
WRITE (ustat,*) enerep, enetot
WRITE (ustat,*) (pos(i,1:3,1), i=1,nmol)
WRITE (ustat,*) (pos(i,1:3,2), i=1,nmol)
CLOSE(ustat)
753
754
755
756 :
757
758
759
760
                                    CLOSE(ustat)
761 :
                         END SUBROUTINE
762 :
763 : END PROGRAM
764 :
765
                           •
                . ! SUBROUTINE initvel
766
767
           :
                ! 速度を初期化するサブルーチン
768 :
769 :
                    vel(i,j) : 原子 i の速度 . j=1,2,3 はそれぞれ x,y,z 座標に対応している
tempi : 系の初期温度 . 速度スケーリングで温度が tempi になるよう調節
770 :
               1
771
                !
                    tempi
          :
772
                1*****
773
               SUBROUTINE initvel(vel,tempi)
           :
                         USE const, ONLY:iseed, kboltz
USE MDparam, ONLY:nmol
USE TightBinding, ONLY:mass
IMPLICIT NONE
774
775
          :
776
777
778
                          INTEGER :: i
779
                         REAL(8), INTENT(IN) :: tempi
REAL(8), INTENT(UUT) :: vel(nmol,3)
REAL(8), EXTERNAL :: ran1
REAL(8) :: segno(nmol,3), caso(nmol,3)
780
781
782
          :
783
                          REAL(8) :: temp
784
          :
785
786
                           :

: 乱数を発生させ,速度を仮決定する

! segno(:,:) は 1/2 の確率で -1.0 か 1.0 を取る.
787
788
                         Provide 1, 200 = 1, 200 = 1, 200 = 1, 200 = 1, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 = 2, 200 =
789
         •
790
791 :
792 :
```

```
793 :
               caso(i,1) = RAN1(iseed)
caso(i,2) = RAN1(iseed)
caso(i,3) = RAN1(iseed)
794 :
795
    :
796 :
           END DO
           !WHERE (segno>=0.5d0); segno = 1.0d0; ELSEWHERE; segno = -1.0d0; ENDWHERE
797
           WHERE (ABS(caso)<=1.0d-15) caso = 0.984d0
vel(:,:) = segno(:,:) * DSQRT(-DLOG(caso(:,:))) / 100.0d0
798
799
    :
800
801 :
                                802
803
804
           vel(:,:) = vel(:,:) * DSQRT(tempi/temp)
805
806 :
           ! 平均速度を 0 に設定する
vel(:,1) = vel(:,1) - SUM(vel(:,1)) / DBLE(nmol)
vel(:,2) = vel(:,2) - SUM(vel(:,2)) / DBLE(nmol)
vel(:,3) = vel(:,3) - SUM(vel(:,3)) / DBLE(nmol)
807
808
809
810
811
812
                                                                    ********
           813 :
814
    :
           vel(:,:) = vel(:,:) * DSQRT(tempi/temp)
815
816
817
           RETURN
818 : END SUBROUTINE
819 :
       820 :
821
       ! SUBROUTINE verlet
822
       !*******************
       .
! Velocity Verlet 法により位置を 1 ステップ進めるサブルーチン
! 進めた後は周期境界条件を考慮する .
823 :
824 :
825 :
      ! pos(i,j,k) : 原子 i の位置の k 次微分.
826
    :
                          j=1,2,3 はそれぞれ x,y,z 座標
827 :
       828
                                                             *****
829
    : SUBROUTINE verlet(pos)
830 :
           USE MDparam, ONLY:nmol, vcell, flagcell, dt
           IMPLICIT NONE
831
           REAL(8), INTENT(INOUT) :: pos(nmol,3,0:2)
INTEGER :: i, j
832 :
833
834
           REAL(8) :: r
    :
835
836
           pos(:,:,0) = pos(:,:,0) + dt*pos(:,:,1) + ((dt**2)*0.5d0)*pos(:,:,2)
           DO j=1,3
IF (.NOT.flagcell(j)) CYCLE
837
838
839
               DO i=1,nmol
                    r = vcell(j) * DNINT(pos(i,j,0)/vcell(j))
840
841
                    pos(i,j,0) = pos(i,j,0) - r
842
               END DO
           END DO
843
844
           RETURN
    :
845
    : END SUBROUTINE
846
    :
847
                                 ******
848
       ! SUBROUTINE relative
849
                              :

各原子の位置から原子同士の相対位置と相対距離を計算し,

! カットオフ範囲内にある原子のペアをリストアップする.
850 :
851 :
852

      pos(i,j)
      : 原子 i の位置.j=1,2,3 はそれぞれ x,y,z 座標を表す

      posr(i,j,k)
      : 原子 i から見た原子 j の相対位置

      k=1,2,3 はそれぞれ x,y,z 座標を表す

      rr2(i,j)
      : 原子 i と原子 j の距離の 2 乗

      nlst(i)
      : 原子 i からカットオフ範囲内にある原子の数を表す

      list(i,j)
      : 原子 i からカットオフ範囲内にある原子を表す

853
854
855
856
857
858
                      j は番号で 1<=j<=nlst(i) である
: (.TRUE.) 全原子の相対座標,相対距離を計算し,
859
860
       ļ
         flag

    (1.1kdE.) = 「「うしんが足様、14以上線を計算し、
リスト list(i,j)の作成も行う
    (.FALSE.) list(i,j)にリストアップされているペアのみ、
相対座標、相対距離を計算する.
リストの更新は行わない.

861 :
862 :
863 :
864 :
865
    :
       ******
    SUBROUTINE relative(pos,posr,rr2,nlst,list,flag)
USE MDparam, ONLY:nmol, vcell, flagcell
USE TightBinding, ONLY:cut2
IMPLICIT NONE
866
867
868 .
869
    :
           INGICAL, INTENT(IN) :: flag
REAL(8), INTENT(IN) :: pos(nmol,3)
REAL(8), INTENT(OUT) :: posr(nmol,nmol,3), rr2(nmol,nmol)
870 :
871
    :
872
873 :
           INTEGER, INTENT(OUT) :: list(nmol,nmol), nlst(nmol)
```

```
874 :
          INTEGER :: i, j, ji
875 :
876
          IF (flag) THEN
    :
877
    :
878
                ! 原子間の相対座標 posr() と相対距離の 2 乗 rr2() を求める.
879
               DO i=1,nmol
                   880
881
882
883
884
                   IF (flagcell(2)) posr(:,i,2) = posr(:,i,2) &
    & - vcell(2) * DNINT(posr(:,i,2)/vcell(2))
885
886
                   887
888
               END DO
889
890
               rr2(:,:) = posr(:,:,1)**2 + posr(:,:,2)**2 + posr(:,:,3)**2
891
892
               ! カットオフ内にある原子のペアをリストアップする nlst(:) = 0
893
894
    :
               DO i=2,nmol
895
896
                   DO j=1,i-1
                        IF ( rr2(i,j) > cut2*1.5d0 ) CYCLE
897
                        nlst(i) = nlst(i) + 1
nlst(j) = nlst(j) + 1
898
899
                       list(i,nlst(i)) = j
list(j,nlst(j)) = i
900
901
    :
                   END DO
902
903
               END DO
904
          ELSE
905
               ·
! 原子間の相対座標 posr() と相対距離の 2 乗 rr2() を求める.
906
    :
907
               DO i=1,nmol
908
                   DO ji=1,nlst(i)
    :
                        j=list(i,ji)
IF (i<=j) EXIT
909
910
                       911
912
913
    :
914
    :
915
916
917
                        posr(i,j,:) = posr(j,i,:)
rr2(i,j) = SUM(posr(i,j,:)**2)
rr2(j,i) = rr2(i,j)
918
    :
919
920
                   END DO
921
               END DO
922
923
          END IF
924
          RETURN
925 : END SUBROUTINE
926
927
           928
      ! SUBROUTINE htb
929
      永年方程式を作り,それを解いて固有値と固有ベクトルを求める.
930
    •

    rr2(i,j) : 原子 i と原子 j の距離の 2 乗
    posr(i,j,k) : 原子 i から見た原子 j の相対位置
k=1,2,3 はそれぞれ x,y,z 座標を表す
    nlst(i) : 原子 i からカットオフ範囲内にある原子の数を表す
    list(i,j) : 原子 i からカットオフ範囲内にある原子を表す
j は番号で 1<=j<=nlst(i) である</li>
    eval(i) : 永年方程式の固有値.電子のエネルギーでもある.
    occup(i) : eval(i) が伝導帯の準位なら occup(i)=0.0
価電子帯の準位なら occup(i)=2.0 が格納される
    evec(,) : 永年方程式の固有ペクトル
    enecc : 1 原子あたりの電子のエネルギー

931 :
932 :
933
934
935
936
       I
937
    :
938
    •
      1
939
      ! occup(i)
    :
940
941
      !
942
      !
      943
    •
      SUBROUTINE htb(rr2,posr,nlst,list,eval,occup,evec,eneocc)
944
    :
945
           USE environment
           USE const
946
    :
947
           USE MDparam, ONLY:nmol, nmol4
          USE TightBinding, ONLY:scal, ene2s, ene2p
USE workspace, ONLY:h, workvec, iwork
948
949
    •
950
          IMPLICIT NONE
    :
          INTEGER, INTENT(IN) :: nlst(nmol), list(nmol,nmol)
REAL(8), INTENT(IN) :: rr2(nmol,nmol), posr(nmol,nmol,3)
REAL(8), INTENT(OUT) :: eval(nmol4), occup(nmol4), evec(nmol4,nmol4)
951 :
952
    :
953
    :
954 :
          REAL(8), INTENT(OUT) :: eneocc
```

INTEGER :: i, j, ji INTEGER :: i4, i3, i2, i1 INTEGER :: j4, j3, j2, j1 REAL(8) :: rij(3), rijabs, rijabs2, hmat(4,4) 955 : 956 : 957 : 958 : 959 REAL(8) :: Hss, Hsp, Hsig, Hpi 960 SELECT CASE(ntypeenv) 961 : CASE(1); h(:,:)=0.0d0 CASE(2); evec(:,:) = 0.0d0 CASE(3); evec(:,:) = 0.0d0 962 : 963 : 964 : 965 : END SELECT 966 !******** ****** 967 ! hamiltonian 行列を作る 968 : DO i=1,nmol i1 = 4*i-3 i2 = 4*i-2 969 : 970 : 971 i3 = 4*i-1 i4 = 4*i 972 : 973 : DO ji=1,nlst(i) j = list(i,ji) IF (i>=j) CYCLE 974 : 975 : j1 = 4*j-3j2 = 4*j-2j3 = 4*j-1976 : 977 978 979 j4 = 4*j 980 : 981 : 1-! 2 原子間の距離 rijabs, 距離の x,y,z 方向微分値 rij() を計算 982 : rijabs = DSQRT(rijabs2)
rij(:) = posr(i,j,:)/rijabs 983 984 985 986 987 • ! クーロン積分を計算 988 989 CALL scal(rijabs,Hss,Hsp,Hsig,Hpi) 990 991 ! クーロン積分値をもとに行列に値を代入 992 hmat(1,1) = Hss hmat(1,2) = Hsp * rij(1) hmat(1,3) = Hsp * rij(2) 993 994 : 995 996 hmat(1,4) = Hsp * rij(3)997 hmat(2,2) = (Hsig * rij(1)**2 + Hpi * (1.0d0 - rij(1)**2))
hmat(2,3) = (Hsig - Hpi) * rij(1) * rij(2)
hmat(2,4) = (Hsig - Hpi) * rij(1) * rij(3)
hmat(3,3) = (Hsig * rij(2)**2 + Hpi * (1.0d0 - rij(2)**2))
hmat(3,4) = (Hsig - Hpi) * rij(2) * rij(3)
hmat(4,4) = (Hsig * rij(3)**2 + Hpi * (1.0d0 - rij(3)**2)) 998 999 : 1000 1001 1002 1003 1004 hmat(2,1) = - hmat(1,2)1005 hmat(2,1) = -hmat(1,2) hmat(3,1) = -hmat(1,3) hmat(4,1) = -hmat(1,4)1006 1007 1008 hmat(3,2) = hmat(2,3)hmat(4,2) = hmat(2,4)hmat(4,3) = hmat(3,4)1009 1010 1011 SELECT CASE(ntypeenv) 1012 1013 CASE(1) • h(i1:i4,j1:j4) = hmat(1:4,1:4) h(j1,i1:i4) = hmat(1:4,1) h(j2,i1:i4) = hmat(1:4,2) h(j3,i1:i4) = hmat(1:4,3) h(j4,i1:i4) = hmat(1:4,4) F(2) 1014 1015 1016 1017 1018 1019 CASE(2) 1020 evec(i1:i4,j1:j4) = hmat(1:4,1:4) 1021 CASE(3) 1022 evec(i1:i4,j1:j4) = hmat(1:4,1:4) END SELECT 1023 END DO 1024 1025 1026 1027 ! 行列の対角成分に 2s 軌道と 2p 軌道のエネルギー準位を代入 1028 SELECT CASE(ntypeenv) 1029 CASE(1) h(i1,i1) = ene2s1030 : h(i2,i2) = ene2p h(i3,i3) = ene2p h(i4,i4) = ene2p 1031 : 1032 : 1033 1034 CASE(2:3) 1035 : evec(i1,i1) = ene2s

```
evec(i2,i2) = ene2p
evec(i3,i3) = ene2p
evec(i4,i4) = ene2p
1036 :
1037 :
1038
1039
                    END SELECT
1040
              END DO
1041
1042

    ・固有値問題を解いて固有値 eval(),固有ペクトル evec()を求める
    ・固有値計算にかかる時間を timer()で計測
    ・Fermi 準位以下なら occup()=2.0d0, Fermi 準位以上なら occup()=0.0d0 に設定する

1043
1044
1045
1046
               SELECT CASE (ntypeenv)
               CASE(1) !***********
1047
                    11/5
| IMSL Library 使用なら以下を使う
CALL DE5CSF (nmol4, h, nmol4, eval, evec, nmol4, workvec, iwork)
1048
1049
1050
1051
                    ! 固有値 eval を小さい順に番号付けし, iwork に格納
1052
                    DO i=1,nmol4
1053
                         iwork(i) = i
                    END DO
1054
                    CALL DSVRGP (nmol4, eval, workvec, iwork)
1055
1056
                    .

! 小さいほうから nmo14/2 個は価電子帯 (occup()=2.0)

! 大きいほうから nmo14/2 個は伝導帯 (occup()=0.0)

occup(iwork(1:nmo14/2)) = 2.0d0
1057
1058
1059
                    occup(iwork(nmol4/2+1:nmol4)) = 0.0d0
1060
1061
               1.

1. 通常版 LAPACK 使用なら以下を使う

CALL DSYEV('V','U',nmol4,evec,nmol4,eval,workvec,34*nmol4,iwork(1))

occup(1:nmol4/2) = 2.0d0
1062
1063
1064
1065
                    occup(nmo14/2+1:nmo14) = 0.0d0
1066
               CASE(3) !********

    MKL版 LAPACK 使用なら以下を使う
    CALL DSYEVD('V','U',nmol4,evec,nmol4,eval,workvec, &
& 4*nmol4**2,iwork(2),5*nmol4+5,iwork(1))

1067
1068
1069
1070
                    occup(1:nmo14/2) = 2.0d0
1071
                    occup(nmo14/2+1:nmo14) = 0.0d0
1072
              END SELECT
1073
1074
               1075
               ! 1 原子当たりの電子によるエネルギーを求める
               eneocc = SUM(eval(:)*occup(:)) / DBLE(nmol)
1076
1077
1078
               RETURN
1079
       : END SUBROUTINE
1080
1081
               1082
          ! SUBROUTINE feyman
1083
1084
            ヘルマンファイマン力を計算するサブルーチン.
1085

    occup(i) : eval(i) が伝導帯の準位なら occup(i)=0.0
価電子帯の準位なら occup(i)=2.0 が格納される
    posr(i,j,k) : 原子 i から見た原子 j の相対位置
k=1,2,3 はそれぞれ x,y,z 座標を表す
    rr2(i,j) : 原子 i と原子 j の距離の 2 乗
    nlst(i) : 原子 i からカットオフ範囲内にある原子の数を表す
    list(i,j) : 原子 i からカットオフ範囲内にある原子を表す
j は番号で 1<=j<=nlst(i) である</li>
    fhf(i,j) : 原子 i にかかるヘルマンファイマン力を計算する .
j=1,2,3 はそれぞれ x,y,z 座標を表す
    evec(,) : 永年方程式の固有ベクトル .

1086
1087
1088
1089
1090
1091
1092
1093
1094
1095
1096
1097
          *****
         SUBROUTINE feynman(occup,posr,rr2,nlst,list,fhf,evec)
USE MDparam, ONLY:nmol, nmol4
USE TightBinding, ONLY:scal, dscal
USE workspace, ONLY:fhfr
IMPLICIT NONE
1098
1099
1100
1101
1102
1103
               REAL(8), INTENT(IN) :: occup(nmol4), evec(nmol4,nmol4)
              INTEGER, INTENT(IN) :: nlst(nmol), list(nmol,nmol)
REAL(8), INTENT(IN) :: posr(nmol,nmol,3), rr2(nmol,nmol)
REAL(8), INTENT(OUT):: fhf(nmol,3)
1104
1105
1106
1107
              INTEGER :: i, ji, j, im ,jm ,i1, j1
REAL(8) :: Hss, Hsp, Hsig, Hpi, dHss(3), dHsp(3), dHsig(3), dHpi(3)
REAL(8) :: rij(3), rijabs2, rijabs, rijnab(3,3)
REAL(8) :: fhsum(3), fhmat(4,4,3), fsm(3), fsum
1108
1109
1110
1111
1112 :
1113 :
                                                ! ヘルマンファイマン力の計算
1114
1115
              DO i=1,nmol
1116 :
                 fhsum(:) = 0.0d0
```

```
1117 :
                      DO ji=1,nlst(i)
                           j=list(i,ji)
IF (i>=j) CYCLE
1118 :
1119
        :
1120
        :
1121
                           ! 2 原子間の距離 rijabs,距離の x,y,z 方向微分値 rij()を計算
1122
1123 :
                           rijabs2 = rr2(i,j)
                          rijabs2 = rr2(1,j)
rijabs2 = DSQRT(rijabs2)
rij(:) = posr(i,j,:)/rijabs
rijnab(:,1) = ( (/1,0,0/) - rij(1)*rij(:) ) / rijabs
rijnab(:,2) = ( (/0,1,0/) - rij(2)*rij(:) ) / rijabs
rijnab(:,3) = ( (/0,0,1/) - rij(3)*rij(:) ) / rijabs
1124 :
1125 :
1126
1127
1128
1129
1130 :
                           .

! クーロン積分 Hxx(r) とその微分値 dHxx(r) を計算
CALL scal(rijabs,Hss,Hsp,Hsig,Hpi)
1131
1132
                           CALL dscal(rijabs,rij,dHss,dHsp,dHsig,dHpi)
1133
1134
1135
                           :
! ハミルトニアン行列の勾配を計算する
fhmat(1,1,:) = dHss(:)
1136
                          fhmat(1,1,:) = dHss(:)
fhmat(1,2,:) = rijnab(:,1) * Hsp + rij(1) * dHsp(:)
fhmat(1,2,:) = rijnab(:,2) * Hsp + rij(2) * dHsp(:)
fhmat(1,4,:) = rijnab(:,3) * Hsp + rij(3) * dHsp(:)
fhmat(2,2,:) = 2.0d0*rij(1)*rijnab(:,1)*(Hsig-Hpi) &
    & t + dHsig(:)*rij(1)**2 + dHpi(:)*(1.0d0-rij(1)**2)
fhmat(2,3,:) = rij(1)*rij(2)*(dHsig(:)-dHpi(:)) &
    & t + (rij(1)*rijnab(:,2)+rij(2)*rijnab(:,1)) * (Hsig-Hpi) &
    & t + (rij(1)*rijnab(:,2)+rij(2)*rijnab(:,1)) * (Hsig-Hpi) &
    & t + (rij(1)*rijnab(:,2)+rij(2)*rijnab(:,1)) * (Hsig-Hpi) &
    & k + (rij(1)*rijnab(:,2)+rij(2)*rijnab(:,2)*(Hsig-Hpi) &
    & k + (rij(1)*rijnab(:,3)+rij(3)*rijnab(:,1)) * (Hsig-Hpi)
fhmat(3,4,:) = rij(2)*rij(3)*(dHsig(:)-dHpi(:)) &
    & k + (rij(2)*rijnab(:,3)+rij(3)*rijnab(:,2)) * (Hsig-Hpi)
fhmat(4,4,:) = 2.0d0*rij(3)*rijnab(:,3)*(Hsig-Hpi) &
    & k + dHsig(:)*rij(3)*2 + dHpi(:)*(1.0d0-rij(3)**2)
1137
1138
1139
1140
1141
1142 :
1143
1144 :
1145
1146
1147
1148
1149
1150
1151
1152
1153
1154
                           ·
! 下三角成分にコピー
1155
                           fhmat(2,1,:) = -fhmat(1,2,:)
fhmat(3,1,:) = -fhmat(1,3,:)
1156 :
1157
1158
                           fhmat(4,1,:) = -fhmat(1,4,:)
1159
                           fhmat(3,2,:) = fhmat(2,3,:)
                           fhmat(4,2,:) = fhmat(2,4,:)
fhmat(4,3,:) = fhmat(3,4,:)
1160
1161 :
1162 :
1163 :
                           fsm(:) = 0.0d0
                           DO im=1,4
1164
1165
                              DO jm=1,4
                                 i1= 4*(i-1)+im
j1= 4*(j-1)+jm
1166
1167
                                  fsum = SUM( occup(:) * evec(i1,:) * evec(j1,:) )
fsm(:) = fsm(:) + fsum * fhmat(im,jm,:)
1168 :
1169
1170
                              END DO
         :
                           END DO
1171
1172
1173 :
                          ! ヘルマンファイマン力の x,y,z 方向成分を代入
fhfr(i,j,:) = fsm(:)
fhfr(j,i,:) = -fsm(:)
1174 :
1175 :
1176
1177
                       END DO
1178 :
1179
                                                                     ! 原子 i にかかる力を合計する
D0 ji=1,nlst(i)
1180 :
1181
                           j = list(i,ji)
fhsum(:) = fhsum(:) + fhfr(i,j,:)
1182
1183
1184
                       END DO
1185
                       fhf(i,:) = 2.0d0 * fhsum(:)
                   END DO
1186
                   RETURN
1187
         : END SUBROUTINE
1188
1189
1190
                  ******
1191
            ! SUBROUTINE repuls
         :
1192 :

    原子核同士の反発エネルギーを計算する
    posr(i,j,k): 原子 i から見た原子 j の相対位置
    k=1,2,3 はそれぞれ x,y,z 座標を表す
    rr2(i,j): 原子 i と原子 j の距離の 2 乗
    nlst(i): 原子 i からカットオブ範囲内にある原子の数を表す

1193 :
1194 :
1195
         :
1196
1197 : ! nlst(i)
```

```
      1198 : ! list(i,j)
      : 原子 i からカットオフ範囲内にある原子を表す

      1199 : !
      j は番号で 1<=j<=nlst(i) である</td>

      1200 : ! frep(i,j)
      : 原子 i にかかる原子核の反発力

                        j=1,2,3 はそれぞれ x,y,z 座標を表す
: 1 原子あたりの原子核の反発エネルギー
1201 :
1202
           enerep
1203
         *******
      : SUBROUTINE repuls(rr2,posr,nlst,list,frep,enerep)
1204
              USE MDparam, ONLY:nmol
1205
             USE workspace, ONLY: workarr
USE TightBinding, ONLY:rep, drep, poly
1206
1207
1208
              IMPLICIT NONE
             INTEGER, INTENT(IN) :: nlst(nmol), list(nmol,nmol)
REAL(8), INTENT(IN) :: rr2(nmol,nmol), posr(nmol,nmol,3)
REAL(8), INTENT(OUT) :: frep(nmol,3), enerep
1209
1210
1211
1212
             INTEGER :: i, j, ji
REAL(8) :: phi, dphi(3)
REAL(8) :: f1s(3)
1213
1214
1215
1216
              REAL(8) :: rijabs, rij(3)
1217
1218 :
              .
! Compute: sum ( phi (rij) ) for each i
1219
              workarr(1:nmol,1) = 0.0d0
1220
1221
              DO i = 1, nmol
                  DO ji = 1, nlst(i)
    j = list(i,ji)
    IF (i<=j) EXIT
    rijabs = DSQRT(rr2(i,j))</pre>
1222
1223 :
1224
1225
                        phi = rep(rijabs)
workarr(i,1) = workarr(i,1) + phi
workarr(j,1) = workarr(j,1) + phi
1226
1227
1228
                  END DO
1229
             END DO
1230 :
1231
              CALL poly(nmol,workarr(:,1),enerep,workarr(:,2))
              enerep = enerep / DBLE(nmol)
1232
1233
1234
             ! Compute: total repulsive energy, and repulsive force
frep(1:nmol,:) = 0.0d0
1235
1236
1237 :
             DO i=1.nmol
                   f1s(1:3) = 0.0d0
1238
1239
                   DO ji=1,nlst(i)
1240
                        j=list(i,ji)
                       J-ist(1,j)/
rijabs = DSQRT(rr2(i,j))
rij(:) = posr(j,i,:) / rijabs
dphi(:) = drep(rijabs)*rij(:)
f1s(:) = f1s(:) - dphi(:)
frep(i,:)= frep(i,:) - workarr(j,2) * dphi(:)

1241
1242 :
1243
1244
1245
1246
                   END DO
1247
                   frep(i,:) = frep(i,:) + workarr(i,2) * f1s(:)
             END DO
1248
1249
1250
              RETURN
        END SUBROUTINE
1251
1252
1253
         ! SUBROUTINE dosinit(ndiv,emin,emax)
! SUBROUTINE dosenergy(n,eval)
1254
1255
1256
           SUBROUTINE dosfinalize(fdos,udos)
1257
           ******
           状態密度 (DOS) を積算するためのサブルーチン.DOS はエネルギー計算の
結果を何回分か積算し<sub>、</sub>最後に平均して出力する.
1258
1259
1260
           SUBROUTINE dosinit(ndiv,emin,emax)
状態密度関係の変数の初期化を行う.
1261
                引数はそれぞれ ndosdiv, edosmin, edosmax に相当する値である.
1262
           dosenergy(n,eval)
DOS を積算する、引数の eval() は系のエネルギー準位,
n は配列 eval() のサイズ、
1263
1264
1265
           dosfinalize(fdos,udos)
DOS をファイルに出力して終了処理を行う.
1266
1267
1268
         1**************
                                                       ******
        SUBROUTINE dosinit(ndiv,emin,emax)
1269
             USE dos
1270
1271
              IMPLICIT NONE
              INTEGER, INTENT(IN) :: ndiv
1272
             REAL(8), INTENT(IN) :: emin, emax
1273 :
1274 :
1275 :
             ndosdiv = ndiv
             edosmin = emin
1276
1277 :
              edosmax = emax
             idossum = 0
1278 :
```

```
1279 :
            edosstep = (emax-emin)/DBLE(ndosdiv)
            ALLOCATE(edos(ndosdiv))
1280 :
1281
            edos(:) = 0.0d0
1282
            RETURN
1283
       END SUBROUTINE
1284
       SUBROUTINE dosenergy(n,eval)
1285
     •
            USE dos
1286
            IMPLICIT NONE
1287
            INTEGER, INTENT(IN) :: n
REAL(8), INTENT(IN) :: eval(n)
1288
1289
            INTEGER :: i, npos
1290
1291
1292
            idossum = idossum + 1
1293
            DO i=1,n
1294
                npos = FLOOR((eval(i)-edosmin)/edosstep)+1
                IF (npos<1 .OR. ndosdiv<npos) CYCLE
edos(npos) = edos(npos) + 1
1295
1296
            END DO
1297
1298
            RETURN
     : END SUBROUTINE
1299
1300
1301
       SUBROUTINE dosfinalize(fdos,udos)
1302
            USE dos
1303
            IMPLICIT NONE
            CHARACTER(50), INTENT(IN) :: fdos
INTEGER, INTENT(IN) :: udos
1304
1305
            INTEGER :: i
REAL(8) :: epos
1306
1307
1308
            IF (idossum/=0) THEN
OPEN (udos, FILE=fdos, ACTION='WRITE')
1309
1310
1311
                DO i=1,ndosdiv
1312
                     epos = edosmin + edosstep * (DBLE(i)-0.5d0)
1313
                     WRITE (udos,*) epos, DBLE(edos(i))/DBLE(idossum)
                END DO
1314
1315
                CLOSE(udos)
            END IF
1316
            DEALLOCATE(edos)
1317
       END SUBROUTINE
1318
     •
1319
1320
                             *******
1321
        ! FUNCTION RAN1(IDUM)
1322
        "Minimal" random number generator of Park and Miller with Bays-Durham
1323
         shuffle and added safeguards. Returns a uniform random deviate
1324
1325
         between 0.0 and 1.0 (exclusive of the endpoint values). Call with
         idum a negative integer to initialize; thereafter, do not alter idum
1326
1327
         between successive deviates in a sequence. RNMX should approximate
        1328
1329
1330
       REAL(8) FUNCTION RAN1(IDUM)
1331
            IMPLICIT NONE
1332
            INTEGER, INTENT(INOUT) :: IDUM
INTEGER, PARAMETER :: IA=16807
1333
1334
            INTEGER, PARAMETER :: IM=2147483647
1335
           INTEGER, PARAMETER :: IQ=127773
INTEGER, PARAMETER :: IR=2836
INTEGER, PARAMETER :: NTAB=32
1336
1337
1338
1339
            INTEGER, PARAMETER :: NDIV=1+(IM-1)/NTAB
           REAL(8), PARAMETER :: AM=1.0d0/DBLE(IM)
REAL(8), PARAMETER :: AM=1.0d0/DBLE(IM)
INTEGER :: J,K
INTEGER, SAVE :: IY=0
INTEGER, SAVE :: IV(NTAB)=0
1340
1341
1342
1343
1344
1345
1346
            IF (IDUM<0.OR.IY==0) THEN
                IDUM=MAX(-IDUM,1)
1347
1348
                DO j=NTAB+8,1,-1
                     K=IDUM/ÍQ
1349
                     IDUM=IA*(IDUM-K*IQ)-IR*K
1350
1351
                     IF (IDUM<0) IDUM=IDUM+IM
1352
                     IF (J<=NTAB) IV(J)=IDUM
                END DO
1353
           IY=IV(1)
END IF
1354
1355
1356
            K=IDUM/IQ
            IDUM=IA*(IDUM-K*IQ)-IR*K
1357
1358
            IF (IDUM<O) IDUM=IDUM+IM
1359 :
            J=1+IY/NDIV
```

1360 : IY=IV(J) 1361 : IV(J)=IDUM 1362 : RAN1=MIN(AM*IY,RNMX) 1363 : RETURN 1364 : END FUNCTION

C.2.2 入力ファイル tbmd.dat

ファイルのフォーマットについてはプログラム本体のコメントを参照すること.

# Init	tial par	ameter	s for SWNT
5000			
0			
init.	lat		
0	5000	100	output.dat
0	5000	10	dos.dat
0	5000	25	pos.dat
-1	-2	10	vel.dat
0	5000	1	ene.dat
100	5000	100	stat.dat
0	5000	1	temp.dat
1	1000	1	-
300.0	300.0		
0.5			
100	-10.0	10.0	

C.2.3 初期座標ファイル ful-init.dat

以下の入力ファイルはフラーレンの座標である.ファイルのフォーマットについてはプロ グラム本体のコメントを参照すること.

$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
$\begin{array}{rrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrr$
$\begin{array}{rrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrr$
$\begin{array}{rrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrr$
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
$\begin{array}{rrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrr$
$\begin{array}{rrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrr$
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
$\begin{array}{rrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrr$
$\begin{array}{rrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrr$
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
$\begin{array}{rrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrr$
$\begin{array}{rrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrr$
3.379789 -0.922539 -0.761133 1.803747 -0.353024 -3.090198 1.861828 -1.676015 -2.585372 2.661719 -1.960812 -1.394335 -0.710051 3.128480 -1.575705 -0.707618 2.208654 -2.726287 0 485492 3.416774 -0.093534
1.803747 -0.353024 -3.090198 1.861828 -1.676015 -2.585372 2.661719 -1.960812 -1.394335 -0.710051 3.128480 -1.575705 -0.707618 2.208654 -2.726287 0.485492 3.416774 -0.093534
1.861828 -1.676015 -2.585372 2.661719 -1.960812 -1.394335 -0.710051 3.128480 -1.575705 -0.707618 2.208654 -2.726287 0.485492 3.416774 -0.03534
2.661719 -1.960812 -1.394335 -0.710051 3.128480 -1.575705 -0.707618 2.208654 -2.726287 0.485492 3.416774 -0.903534
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
-0.707618 2.208654 -2.726287 0.485492 3.416774 -0.903534
0 485492 3 416774 -0 903534
0 494502 1 620485 -3 176298
0 504216 0 223416 -3 543815
-1 935745 1 415362 -2 658473
-1 01036/ 0 0512/0 -3 033630
-1.919304 0.001249 -3.000009
-0.002410 -0.049000 $-3.470202-0.601071$ 3.252553 1.284354
-0.091071 3.202000 1.204004
0.487011 3.471606 0.551635
-1 0/1051 0.997307 -0.910537
-2.669037 1 822020 -1.489045
-2.66/001 1.022020 1.103040
-3 303008 0 020030 0 755816
-3.393000 0.929930 $0.733010-3.304363$ 0.837205 -0.702103
-3.394303 0.037203 -0.702103
1.019200 2.147195 2.101590 0.00192 1.900407 2.001466
1 7606/9 2 015972 1 003703
-0.655072 2.313072 1.003733
-0.055072 2.442120 2.490039
-1.007913 1.000739 2.002030 0.676102 0.654070 2.512020
-0.508311 -0.227008 3.515050
-0.300311 -0.227000 $3.390011-1.906353$ 0.350742 3.111459
-1.000333 0.300742 $3.111430-3.313475$ -1.348020 0.120207
-3 310074 -0 406001 1 000105
-3.512274 -0.400991 $1.200123-2.540586$ -0.690172 2.436024
-2.540500 -0.050172 2.430024 -2.520620 -2.520072 0.162518
-1 835181 -2 $1600/8$ -2 107362
-2.645702 -0.964880 -2.22721
-2.043732 -0.504000 $-2.223721-3.378276$ -0.559350 -1.086173
-1 77738/ -2 9/2581 -1 020153
0 685347 -3 246738 -1 279084
0.600041 -2.40000 -2.406144
-0.619521 2.112211 2.130111
-0 489953 -3 491617 -0 55/397
0 708379 -3 126563 1 578866
1 937866 -2 883306 0 8216//
1 977219 -2 950210 -0 5221044
-0.484441 -3.433589 0.003060
-1 728053 -1 887194 2 /56161
-0 489186 -1 616715 3 186/73
0 709140 -2 205938 2 729503
-1.730255 -2.801452 1.323091

以上

1-165 ページ 完

修士論文

平成 18 年 2 月 10 日 提出

46161 大場 一輝