

修士論文

キャップで終端された 有限長カーボンナノチューブの離散準位

東北大学大学院理学研究科
物理学専攻

中村佑輔

2026年2月

キャップで終端された 有限長カーボンナノチューブの離散準位

東北大学大学院理学研究科物理学専攻 物性理論研究室

中村佑輔

背景

カーボンナノチューブは、グラフェンを円筒状に丸めた一次元物質であり、その構造は基本格子ベクトル $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ を用いて定義されるカイラルベクトル $\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2$ によって決定される。カイラリティ (n, m) の違いにより、カーボンナノチューブは金属または半導体として振る舞うことが知られている。この特性から、次世代の電子デバイスとして注目されている。

従来のカーボンナノチューブにおける電子状態の解析の多くは、周期境界条件に基づいたエネルギーバンド描像に基づいていた。しかし、実際のナノチューブは有限長であり、離散準位を形成する。したがって、電子を1個単位で制御可能な量子ドットとしての性質を示すため、スピンを使った量子コンピュータへの応用が期待されている。

有限長ナノチューブの離散準位や縮退性は、カイラリティに加え、端構造の境界条件に強く依存する。

特に、グラフェンの副格子に由来する2つの波数点 K, K' 点に対応するバレーにおける電子状態は、理想的な開放端ナノチューブでは互いに独立する。一方で、端構造に原子を1個付け加えた場合、角運動量が保存されず、その結果、状態はバレー間で混成することが先行研究により示されている [1]。

一方、実際に合成されるカーボンナノチューブの多くは、フラーレンを半球状にしたキャップ構造によって終端されている。キャップ構造は、ナノチューブにおけるバレー自由度の混成や分裂に影響を与えられられる。

しかしながら、キャップ終端された有限長

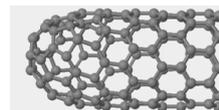


図1: (9, 0) キャップ終端ナノチューブ。

カーボンナノチューブにおいて、境界条件が離散準位の分裂にどのように影響するかについては、体系的な理解が得られていない。

研究目的

本研究の目的は、キャップで終端された有限長カーボンナノチューブについて、最近接タイトバインディング法による数値計算を行い、離散準位が、境界条件によってどのように形成されるかを明らかにすることである。

手法

π 電子近似に基づく最近接タイトバインディング法を用いた。

分子構造生成ソフト CaGe [2] を用いてキャップ構造の原子位置を決定し、ナノチューブの原子位置に終端させ実空間ハミルトニアンを構築した。

全サイトにおけるホッピング積分を一定値 $-t$ とし、軌道縮退の観点から、曲率効果およびスピン自由度は考慮しない数値対角化によりエネルギー固有値および固有状態を求めた。さらに、得られた実空間波動関数を波数空間に Fourier 変換し、エネルギーバンド状態との対応関係を解析した。

結果

図2は、カイラリティ (9, 0) のカーボンナノチューブにおける離散準位および波数空間に対する波動関数の強度分布を示している。数値計算の結果、開放端構造において軌道縮退していた準位は、キャップ構造を終端することにより分裂することが分かった。

このとき、波数空間における波動関数は、同一バレー内で結合した状態を形成していることが確認された。さらに、両端に同一のキャップ構造を接続した場合と比較して、一端のキャップ構造を軸方向に回転させた場合には、分裂した準位間隔も大きく変化することが明らかとなった。このとき波数空間における波動関数は、バレー間で強い結合を示す。

まとめ

本研究では、キャップ終端された有限長カーボンナノチューブにおける離散準位構造を数値的に解析し、境界条件およびキャップ構造の相対配置が、準位分裂や波動関数のバレー結合に本質的な影響を与えることを明らかにした。本研究で得られた知見は、ナノチューブ量子ドットデバイスの設計に対して理論的基盤を与えるものである。

学会発表

中村佑輔, 泉田渉, キャップ端カーボンナノチューブ量子ドットの離散準位, 日本物理学会第80回年次大会

参考文献

- [1] W. Izumida, R. Okuyama, and R. Saito, Phys. Rev. B **91**, 235442 (2015).
 [2] G. Brinkmann, O. D. Friedrichs, S. Lischen, A. Peeters, and N. V. Cleemput, MATCH Commun. Math. Comput. Chem. **63**, 513 (2010).

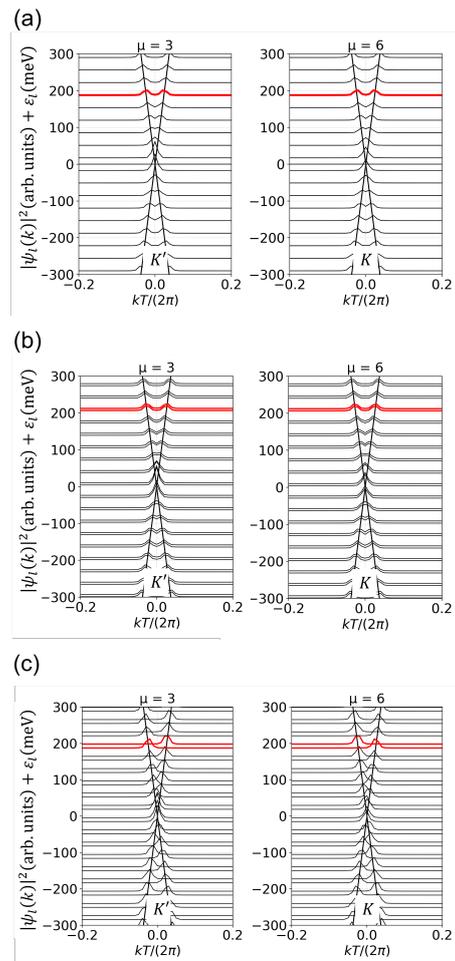


図2: 端構造に境界条件を課した有限長ナノチューブ (9, 0) の波数空間における波動関数の強度。(a) 端構造が理想化した開放端ナノチューブ。(b) キャップ終端。両端のキャップ構造は空間反転対称。(c) 一端のキャップを軸に対して 40° 回転。

謝辞

本研究および本論文の完成にあたり、指導教員として最も近い立場で多くのご指導を賜りました泉田渉助教に、心より感謝申し上げます。また、柴田尚和教授には、研究室のセミナー活動において多大なご助言をいただきましたこと、誠に感謝申し上げます。

研究室の学生の皆様には、物理の議論のみならず、計算機の使用方法など多くのことをご教示いただきました。ここに深く御礼申し上げます。さらに、日本大学工学部電気電子工学科所属の羽田野剛司教授、仙台高等専門学校総合工学科所属の佐藤健太郎准教授には、多くの有益なご助言をいただきましたこと、心より感謝申し上げます。

また、秘書の若生洋子様、山本直美様には、事務手続き等の面で研究を支えていただきました。厚く御礼申し上げます。

そして、精神的に困難な時期においても、絶えず支えてくださった父・中村和弘、母・中村美奈子、祖父・中村正雄、祖母・中村淑子に深く感謝いたします。特に、筑波大学グローバルコミュニケーション教育センター所属の、兄・中村直樹特任研究員には、大学院生としての過ごし方など、さまざまなことを教えていただきましたこと、心より感謝致します。

また、精神的な支えとなってくれた愛猫のみーたん、まるにも感謝いたします。

今後とも、皆様へのご恩に報いるべく、日々精進してまいります。

目次

第 1 章	序論	1
1.1	カーボンナノチューブ	1
1.2	有限長ナノチューブにおける離散準位の形成	2
1.3	量子ドット	3
1.4	本研究の目的	7
第 2 章	カーボンナノチューブの基本的物性	8
2.1	カーボンナノチューブの結晶構造	8
2.2	カーボンナノチューブの電子構造	10
2.3	有限長カーボンナノチューブのエネルギー離散化	16
第 3 章	計算手法	21
3.1	キャップ構造の原子位置の決定	21
3.2	タイトバインディング法	24
第 4 章	キャップ終端有限長 ナノチューブの電子状態の解析	25
4.1	ジグザグクラスにおけるキャップ終端ナノチューブの電子状態	26
4.2	アームチェアクラスにおけるキャップ終端ナノチューブの電子状態	43
第 5 章	結論	48
	参考文献	50

第 1 章 序論

1.1 カーボンナノチューブ

カーボンナノチューブは、飯島澄男によって 1991 年に発見された [1]。発見当初は多層構造として発見されたが、1993 年には単層カーボンナノチューブも発見された [2]。

カーボンナノチューブは、炭素のみで構成された円筒状の物質である。その円筒表面はハニカム格子で構成され、展開するとグラフェンと同じ構造を持つ。その直径は数 nm であるのに対して、長さは数百 nm から数 mm のスケールで合成されている。

ナノチューブは、グラフェンを丸める方向によって結晶構造が異なる。その方向は、2つの整数の組 (n, m) (カイラリティ) によって表されるカイラルベクトルによって決定し、この整数の組合せにより金属にも半導体にもなりうる [3]。このような性質のため、次世代の電子デバイスとして注目されている。特に、電子を 1 個単位での輸送が可能である量子ドットの材料として注目され、電子スピンを用いた量子コンピュータへの応用が期待されている。また、このような優れた電子物性だけでなく、力学的性質も兼ね備えているため、ナノメカニクスへの応用も期待されている。

また、ナノチューブを工業的に応用するためにはカイラリティを制御する技術が不可欠である。チューブの密度の違いを利用した超遠心分離法 [4] や DNA ラッピングクロマトグラフィー [5, 6] といった分離法だけでなく、カイラリティを制御した合成法 [7, 8] もさらに発展し、高純度で 1 つのカイラリティを持つナノチューブを生成することが可能になった。また、得られたナノチューブのカイラリティを同定する手法としては、光吸収ラマンスペクトル分光 [9, 10] や走査プローブ顕微鏡 [11] を用いた方法が報告されている。

このように、ナノチューブの産業応用が進むにつれ、ナノチューブの電子物性の理解はますます重要となっている。



図1.1: カーボンナノチューブ

1.2 有限長ナノチューブにおける離散準位の形成

従来のカーボンナノチューブにおける電子状態の解析の多くは、周期的境界条件を仮定したエネルギーバンド描像に基づいていた。しかし、実際のナノチューブは有限長で端が存在し、離散準位が形成される。

まず比較として、最も単純な有限系モデルである自由電子が束縛された 1 次元無限井戸型ポテンシャルを考える。この系では電子はポテンシャルの両端で反射し、右向き進行波と左向き進行波が重ね合わさって定在波を形成するため、波数とエネルギーは離散化される (図 1.2)。一方、ナノチューブでは、グラフェンの 2 つの谷 (K' , K 点) に起因して、右向き・左向きの進行波がそれぞれ 2 つずつ存在する。したがって端でどの進行波に散乱されるかの自由度があり、単純な無限井戸型ポテンシャルの議論をそのまま適用することはできない (図 1.3)。

先行研究では、端の構造が隣接サイトが 2 個になるように最適化された開放端の有限長ナノチューブ (Minimal 端) のエネルギー準位では、波数成分 K' , K 点における 2 つの谷自由度とスピン自由度により 4 重に縮退することが報告されている [12]。この場合、波動関数はそれぞれの谷において右向き・左向きの 2 つの進行波から構成され、谷内で弱い結合を持つ。

次に、ナノチューブの両端をキャップ (フラーレンの半球状構造) で終端した場合を考える。このとき、境界条件が変化することにより谷縮退が解け、ノギスの目盛のような構造へと分離する。この特徴的な分離は、vernier 型スペクトルとして知られている。分離したうち 1 つの準位における波動関数は、片方の谷を形成する左向き進行波を形成し、もう一方の谷には右向き進行波を形成する。分離した準位のうち一方の波動関数では、例えば K 谷で左向き進行波が優勢となり、 K' 谷では右向き進行波が優勢になるなど、谷間で波動関数が混成する。この結果、離散準位は、 K' , K 点の谷間で強い結合を示すと理解されている。[13]

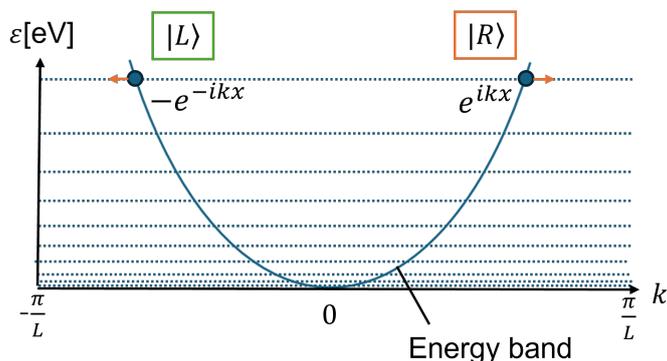


図1.2: 無限井戸型ポテンシャルにおける左向き・右向き進行波の概念図。

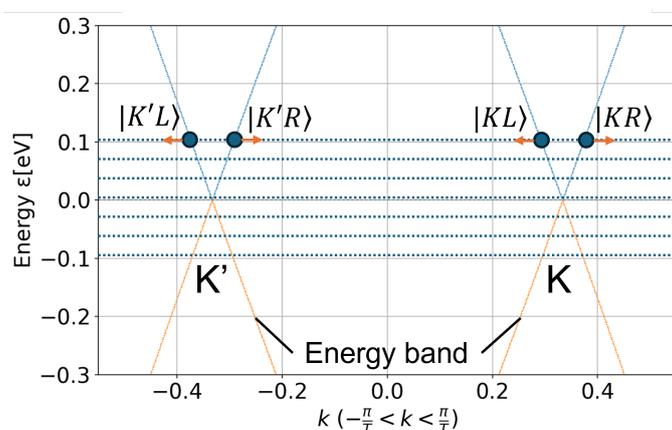


図1.3: 有限長ナノチューブ (7, 4) における左向き・右向き進行波の概念図。

1.3 量子ドット

有限ナノチューブにおける離散準位を利用したデバイスとして、量子ドットがある。量子ドットは、ゲート電圧を掃引することによってドット内の化学ポテンシャルを走査し、離散準位を制御することによって電子の1個単位の輸送を可能とする単電子デバイスの基本構造である。

量子ドットは、電子が高いポテンシャルに閉じ込められている点や、10個程度の電子をためることができる点から、実際の原子の電子殻構造と似ている。したがって量子ドットは人工原子とも呼ばれている。

従来の量子ドットは、ドットのサイズが数100 nmであり、この中に電子が閉じ込められている。そのため、量子ドット特有の効果であるクーロンブロック効果や離散準位の効果が現れるのは、1 K以下に限られていた [15]。しかし、カーボンナノチューブでは、約1 nmの直径に電子が閉じ込められているため、閉じ込めエネルギーが非常

に高く、室温でクーロンブロック効果が見れたという報告もされている [16, 17]。

1.3.1 量子ドットの電気的特性

以下では量子ドットの電気的特性について、金属ナノチューブに限定して説明を行う。

図 1.4 に、ナノチューブを用いた量子ドット構造の一例を示す。ナノチューブ量子ドットは、 SiO_2 基板上に配置したナノチューブの両端に、ソース・ドレイン電極として金属 (Au, C, Si など) を蒸着することにより作製される。量子ドットでは、ソース・ドレイン電極間の電位差を制御することで、ドットを介した電子輸送が実現される。

量子ドット中の電子状態は空間的に閉じ込められており、その結果としてエネルギー準位は離散化する。電子数が N 個のときの化学ポテンシャルは

$$\mu_N = E(N) - E(N - 1) \quad (1.3.1)$$

で定義される。ここで $E(N)$ はドット内に N 個の電子が存在する状態の全エネルギーである。

ソースおよびドレイン電極のフェルミ準位をそれぞれ μ_S, μ_D とすると、両電極間のエネルギー差は

$$\mu_S - \mu_D = eV_{SD} \quad (1.3.2)$$

と与えられる。ここで V_{SD} はソース・ドレイン電極間に印加されたバイアス電圧であり、 e は電気素量である。

量子ドットでは、化学ポテンシャル μ_N が μ_S と μ_D に挟まれたエネルギー領域に存在するときに、電子がドットを介してトンネル可能となり、電流が流れる。一方で、この条件を満たさない場合には電子輸送は抑制される。この現象を、クーロンブロック効果という。

この現象の結果として、量子ドット内の電子数を 1 個単位で制御することが可能となる。

クーロン振動

量子ドットでは、電子間のクーロン相互作用に起因するクーロンブロック効果によって、ドットに流れる電子数が制限される。この状態でソース・ドレイン電圧を一定に保ち、ゲート電圧を掃引すると、ドット内の化学ポテンシャルが電極のフェルミ準位と整合する条件においてのみ電子輸送が可能となる。その結果、コンダクタン

ス $G = \frac{e^2}{h}$ はゲート電圧に対して周期的なピークとして観測される。この現象をクーロン振動と呼ぶ。

ここに、量子ドット構造の概念図、微細加工により作製されたナノチューブ量子ドットデバイスの画像、クーロン振動の観測結果について添付する [18]。

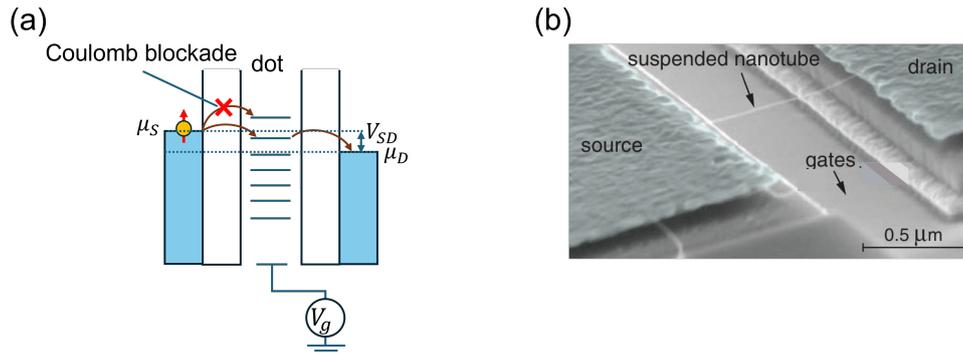


図1.4: (a) 量子ドット構造の概念図。ソース・ドレイン電極のフェルミ準位 μ_S, μ_D に挟まれたエネルギー領域において電子輸送が生じる。一方、この領域外では電子輸送が抑制される。この現象をクーロンブロッケードという。(b) 微細加工により作製されたデバイス。

G. A. Steele *et al.*, (2009).

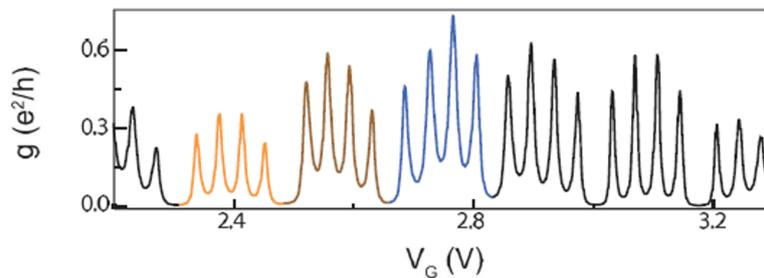


図1.5: カーボンナノチューブ量子ドットにおけるクーロン振動。3つの連続したシェルに対応するピークを色分けして示し、異なる波動関数との対応関係を視覚的に示している。各シェルを満たす4個の電子はほぼ同じエネルギーの状態を占有するが、より高次のシェルを占有するには追加のエネルギー ΔE が必要となる。その結果、4重周期のピーク間隔が現れる。

Constant interaction (CI) モデル

量子ドットにおける電子状態は、CI モデルを用いることで理解することができる [19]。

このモデルは、量子ドットのクーロンブロッケード現象を最も簡潔に記述する有効模型であり、量子ドット内部では、電子間でクーロン相互作用が一様に働くと仮定し、ドットに電子が1個増えるごとに、一様なエネルギー E_C が加わるという近似を行う。

まず、量子ドットにおいて、 N 個の電子が存在するとき、系の全エネルギー E_N は、

$$E_N = N C_2 U + \sum_N \varepsilon_l - \alpha N e V_g \quad (1.3.3)$$

と与えられる。ただし、 U は2電子間に働くクーロンエネルギー (定数)、 ε_l は i 番目の離散準位であり、 $-eV_g$ は電荷 e が持つポテンシャルである。

実際のドット内のエネルギーでは、比例定数 α を掛けることで表される。

これを用いると、系の化学ポテンシャルは

$$\begin{aligned} \mu(N) &= \mu(N+1) - \mu(N-1) \\ &= \varepsilon_N + \{(N-1)U - \alpha e V_g\} \end{aligned} \quad (1.3.4)$$

と表せる。

ここで、クーロン振動によって電流が流れると仮定したとき、電流が流れてから次に電流が流れるときのエネルギー差は、 N 番目と $N+1$ 番目の化学ポテンシャルの差と等しい。

したがって、電流が流れてから次に電流が流れるときのエネルギー E_{add} は、

$$\begin{aligned} E_{\text{add}} &= \mu(N+1) - \mu(N) \\ &= \varepsilon_{N+1} - \varepsilon_N + U \end{aligned} \quad (1.3.5)$$

と表せる。これによってドット内の離散エネルギー-の情報が得られる。

カーボンナノチューブ量子ドットにおいても同様に E_{add} が観測される。離散準位において2重縮退がある場合には、 $E_{\text{add}}(N) = U$ 、縮退がない場合には $\varepsilon_{N+1} - \varepsilon_N + U$ となる。

1.4 本研究の目的

ここまで、カーボンナノチューブの概要と、本研究の背景にある有限長ナノチューブにおける離散準位形成に関する先行研究での理解、離散準位を生かした量子ドットの電子輸送について説明してきた。しかしながら、キャップ終端を境界条件とした詳細な解析は、理論、実験ともに十分に行われておらず、他のカイラリティにおいてどのような性質を示すのかについても明らかにされていない。

したがって、本研究では、キャップで終端された有限長カーボンナノチューブについて最近接タイトバインディング法による数値計算を行い、ナノチューブのカイラリティや境界条件によって、離散準位がどのように形成されるかを明らかにすることを目的とする。

第 2 章 カーボンナノチューブの基本的物性

2.1 カーボンナノチューブの結晶構造

カーボンナノチューブは、円筒表面上にハニカム格子を構成し、展開するとグラフェンと同じ構造を持つ。

グラフェンを丸める方向は、円筒表面の展開図においてチューブの赤道に相当するベクトル C_h

$$C_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 \quad (2.1.1)$$

によって指定できる。

但し、 n, m は任意の整数、 $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ はグラフェンの基本格子ベクトルであり、

$$\mathbf{a}_1 = a \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2} \right), \quad \mathbf{a}_2 = a \left(-\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2} \right) \quad (2.1.2)$$

と表される。

a は格子定数 $a = \sqrt{3}a_{C-C} = |\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| = 2.46\text{\AA}$ であり、 $a_{C-C} = 1.42\text{\AA}$ は最近接原子間の距離である。

また、ナノチューブは軸方向に対して並進対称性を有する。このとき、軸方向の単位ベクトルを T とすると、基本並進ベクトル T は

$$T = t_1\mathbf{a}_1 + t_2\mathbf{a}_2 \quad (2.1.3)$$

と与えられる。但し、 t_1, t_2 は互いに素の整数であり、 $T \cdot C_h = 0$ より、次のように与えられる。

$$t_1 = \frac{2m+n}{d_R}, t_2 = -\frac{2m+m}{d_R}. \quad (2.1.4)$$

チューブの単位胞は \mathbf{C}_h, \mathbf{T} で囲まれた長方形からなる。
 単位胞の面積 $|\mathbf{C}_h \times \mathbf{T}|$ を六角形の面積 $|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2| = \sqrt{3}a^2/2$ で割ると

$$\begin{aligned} N &= \frac{|\mathbf{C}_h \times \mathbf{T}|}{|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|} \\ &= \frac{2(n^2 + m^2 + nm)}{\sqrt{3}L/d_R} \end{aligned} \quad (2.1.5)$$

を得る。グラフェンの単位胞には2つの炭素原子が存在する。
 したがってカーボンナノチューブの単位胞内の原子数は $2N$ 個となる。

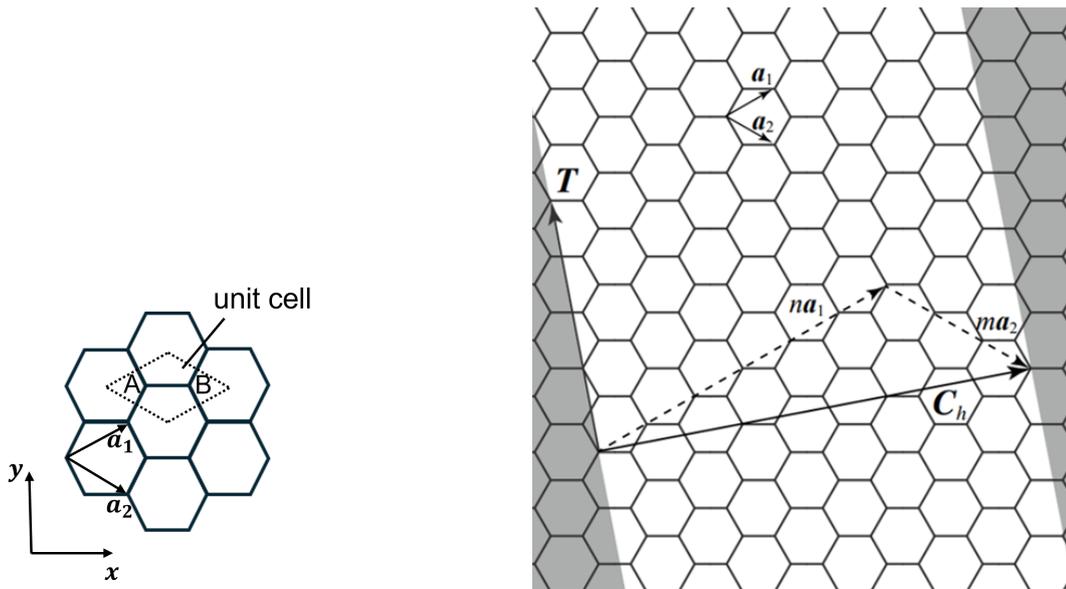


図2.1: (a) グラフェンの単位胞。単位胞内には2つの原子 A, B が含まれる。(b) カーボンナノチューブの展開図。

2.2 カーボンナノチューブの電子構造

カーボンナノチューブの電子構造は、グラフェンのエネルギーバンドに円周 (C_h) 方向に周期境界条件を課すことによって得られる。したがってナノチューブの電子構造を説明するために、まずグラフェンの電子構造を説明する。

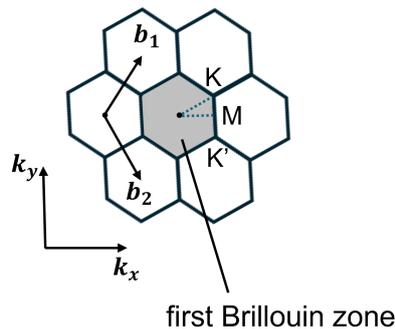


図2.2: グラフェンの逆格子空間における Brillouin zone と逆格子ベクトル $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2$ 。対称性の良い波数点をそれぞれ Γ 、K 点、K' 点とする。

2.2.1 グラフェンのエネルギーバンド

図 1.3 のように、2次元の逆格子空間におけるグラフェンの Brillouin zone は、2つの逆格子ベクトル

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{1}{\sqrt{3}}, 1 \right), \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{1}{\sqrt{3}}, -1 \right) \quad (2.2.1)$$

によって定義される。グラフェンの first Brillouin zone はハニカム構造によって定義され、その中央の点は Γ 点であり、各頂点は K, K' 点である。

グラフェンの単位胞は2つの副格子 A と B から構成され、それぞれの A 原子は3つの B 原子と最近接結合している。このとき、Hamiltonian は最近接ホッピングのみを考慮すると次のように表される。

$$H = -t \sum_{\mathbf{r}} \sum_{j=1}^3 c_{A\mathbf{r}}^\dagger c_{B\mathbf{r}+\boldsymbol{\delta}_j} + \text{H.c.} \quad (2.2.2)$$

ここで t はホッピング積分であり、 $\boldsymbol{\delta}_j$ ($j = 1, 2, 3$) は A サイトから3つの最近接 B サイトへのベクトルである。例えば、格子定数を a とすると

$$\delta_1 = a(0, 1), \quad \delta_2 = a\left(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2}\right), \quad \delta_3 = a\left(-\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2}\right) \quad (2.2.3)$$

と書ける。

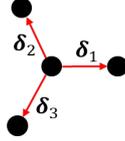


図2.3: グラフェンの隣接サイト。 $\delta_j (j = 1, 2, 3)$ は隣接サイトの位置ベクトル。

また、ブロッホ状態はサブ格子ごとに次のように表される。

$$|\psi_{\sigma\mathbf{k}}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{r}_\sigma} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_\sigma} |\mathbf{r}_\sigma\rangle. \quad (2.2.4)$$

この基底において、ハミルトニアンは次の 2×2 行列として表される。

$$H(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} 0 & -tf(\mathbf{k}) \\ -tf^*(\mathbf{k}) & 0 \end{pmatrix}, \quad f(\mathbf{k}) = \sum_{j=1}^3 e^{i\mathbf{k}\cdot\delta_j}. \quad (2.2.5)$$

これを対角化すると、グラフェンのエネルギーバンドは次式で与えられる。

$$\langle\psi_{A\mathbf{k}}|H|\psi_{B\mathbf{k}}\rangle = \pm t|f(\mathbf{k})|. \quad (2.2.6)$$

ここで、グラフェンの π バンドはハーフフィージングであり、+ は伝導帯、- は価電子帯に対応する。 $f(\mathbf{k})$ の絶対値を計算すると、

$$|f(\mathbf{k})| = \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_x a\right) \cos\left(\frac{1}{2}k_y a\right) + 4 \cos^2\left(\frac{1}{2}k_y a\right)} \quad (2.2.7)$$

が得られる。したがって、エネルギー分散関係は次のようになる。

$$\langle\psi_{A\mathbf{k}}|H|\psi_{B\mathbf{k}}\rangle = \pm t \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_x a\right) \cos\left(\frac{1}{2}k_y a\right) + 4 \cos^2\left(\frac{1}{2}k_y a\right)}. \quad (2.2.8)$$

エネルギーバンド構造は図 2.4 に示すように、Dirac 点を中心に線形分散を示す。

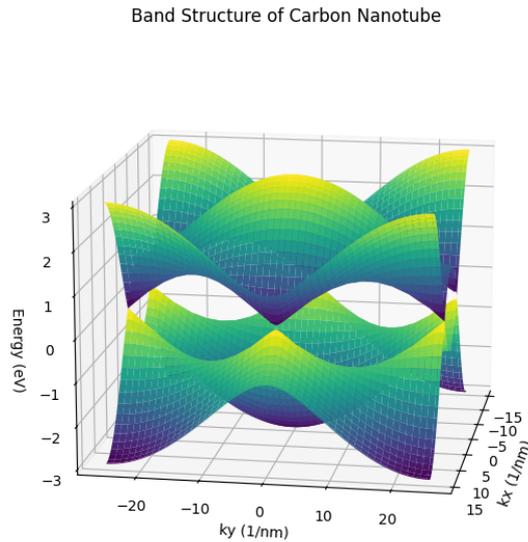


図2.4: グラフェンのエネルギーバンド構造。Dirac 点付近に線形分散を示す。

2.2.2 単層カーボンナノチューブのエネルギーバンド

単層カーボンナノチューブの電子状態は、2次元平面のグラフェンから円周方向ベクトル C_h に対する周期境界条件を課すことで得られる。このとき、円周方向の波数成分が離散化されるため、2次元 Brillouin zone は複数の平行な線（カッティングライン）に制限される。したがって、カッティングラインを示す波数ベクトル \mathbf{k} は次式で与えられる。

$$\mathbf{k} = \mu \mathbf{K}_1 + k \frac{\mathbf{K}_2}{|\mathbf{K}_2|}. \quad (2.2.9)$$

ここで、 \mathbf{K}_1 および \mathbf{K}_2 はそれぞれナノチューブの逆格子ベクトルであり、 μ は円周方向の任意の整数、 k はチューブ軸方向 (T 方向) の波数を表す。

グラフェンの単位胞には 2 つの炭素原子が含まれるが、カーボンナノチューブでは単位胞内に $2N$ 個の原子が含まれる。したがって、 N 本の 1次元 π バンドと N 本の 1次元 π^* バンドが形成される。このとき、ナノチューブは C_d 対称性により、 N 本の Brillouin zone は、 d 本にまとめることができる。ただし、 d は n, m の最大公約数であり、角運動量成分の数に一対一対応する。

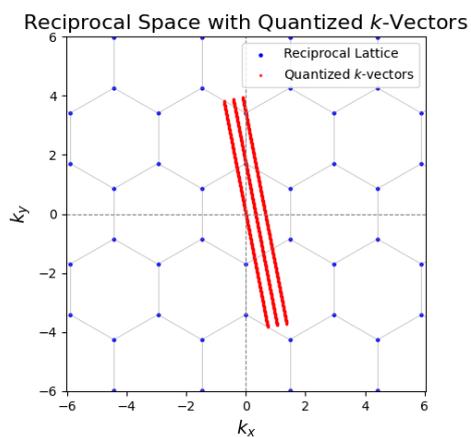


図2.5: CNT-(6, 3) のカッティングライン

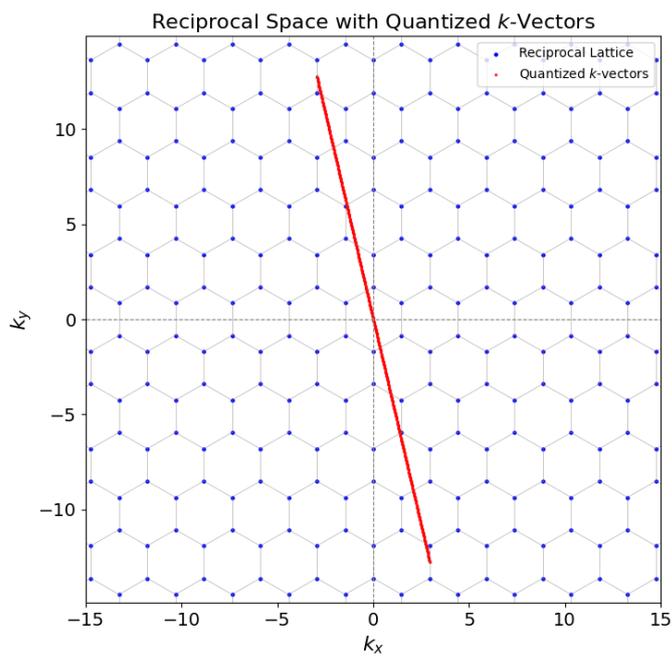
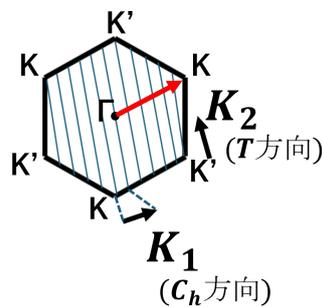


図2.6: CNT-(7, 3) のカッティングライン

また、カッティングラインが K または K' 点を通る場合、価電子帯と伝導帯が 1 点で接触し、エネルギー分散が線形となるためナノチューブは**金属**となる。一方、これらの点を通らない場合には有限のエネルギーギャップが生じ、**半導体**となる。カッティングラインが K 点を通る条件を考える。グラフェンの Γ 点から K 点までのベクトル ΓK は次式で与えられる。

$$\Gamma K = \frac{1}{3}(-b_1 + b_2) = -\frac{n-m}{3}K_1 + \frac{t_1-t_2}{3}K_2. \quad (2.2.10)$$

図2.7: ΓK

式 (2.2.9) と式 (2.2.10) から、右辺第 1 項の係数 μ が整数となる場合、すなわち、

$$\text{mod}(n-m, 3) = 0 \quad (2.2.11)$$

のとき、バンドがギャップレスとなり金属のナノチューブとなる。

一方、半導体ナノチューブではカッティングラインが K 点を通らず、K 点からカッティングラインまでの最短距離 Δk は、

$$\Delta k = \frac{2}{3d_t} \quad (2.2.12)$$

で与えられる。ここで d_t はナノチューブの直径である。この距離に対応する最小ギャップを考えると、半導体ナノチューブのエネルギーギャップ E_g は、

$$E_g \approx \frac{4\hbar v_F}{3d_t} \quad (2.2.13)$$

と近似される。ここで v_F はグラフェンの Fermi 速度であり、 E_g は直径 d_t に反比例することが分かる。典型的なカーボンナノチューブでは E_g はおよそ 1 eV 程度のオーダーとなる。

上記の理論をもとに、カーボンナノチューブのタイトバインディングハミルトニア

ンを構築し、数値的に固有値問題を解くと、カイラルベクトル (n, m) に応じて異なるエネルギーバンド構造が得られる。以下に、代表的な例として $(6, 3)$ 及び $(7, 3)$ ナノチューブの結果を示す。

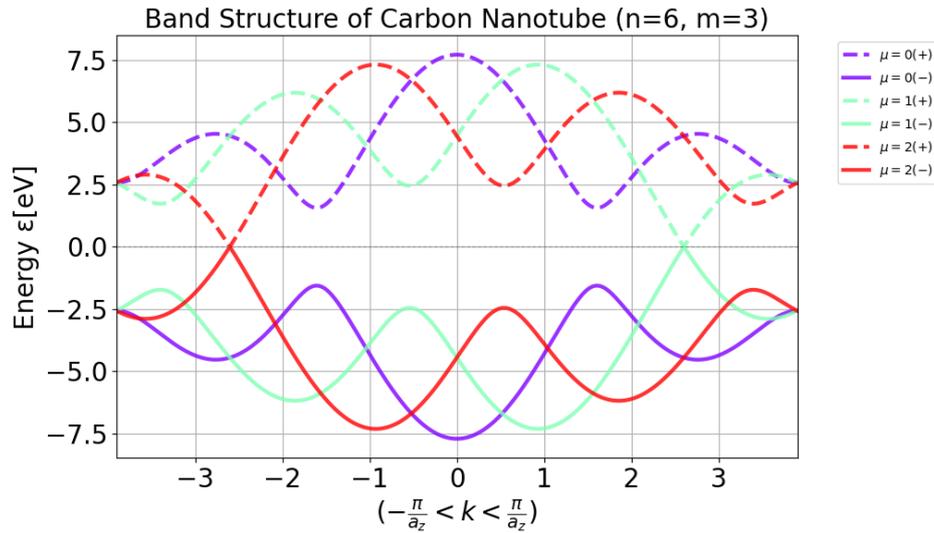


図2.8: CNT-(6, 3) のエネルギーバンド構造。それぞれのバンド曲線の色は角運動量の成分 μ (カッティングライン) に対応する。 $(n - m) = 3$ であり、 $\text{mod}(n - m, 3) = 0$ のため金属となる。ただし a_z は軸方向の副格子間隔で、対称性を考慮した場合の単位胞の長さ。

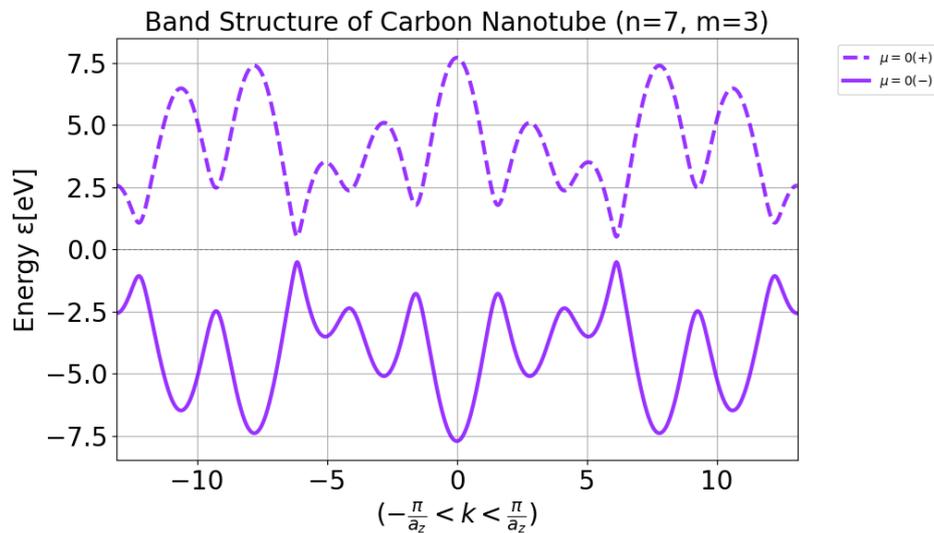


図2.9: CNT-(7, 3) のエネルギーバンド構造。それぞれのバンド曲線の色は角運動量の成分 μ (カッティングライン) に対応する。 $\text{mod}(n - m, 3) = 1$ であり、エネルギーギャップを持つ半導体となる。

2.3 有限長カーボンナノチューブのエネルギー離散化

カーボンナノチューブのエネルギーバンドは、タイトバインディング法により求めたグラフェンのエネルギーバンドを、ナノチューブの円周方向に対して周期境界条件を課すことにより求められる。

端の構造において、1つのサイトに対して2つの隣接サイトとなるように最適化された開放端の有限長ナノチューブ (Minimal 型終端) のエネルギー準位では、波数成分 K, K' 点における2つの谷自由度により2重に縮退する。このとき波動関数はそれぞれの谷において2つの進行波を形成し、谷内で弱い結合を示す。しかし、泉田らの報告によると、アームチェア ($n = m$) ナノチューブでは、谷自由度による2重縮退が解け、ノギスのようなスペクトル構造に分離する。これはナノチューブのエネルギーバンドに起因するものである。

2.3.1 有限長における金属ナノチューブの分類

ここで、有限長における金属カーボンナノチューブの分類について述べる。

前節で述べたように、カーボンナノチューブの電子状態は、グラフェンの Brillouin zone におけるカッティングラインによって理解することができる。逆格子空間上の K 点および K' 点にカッティングラインが一致する場合、ナノチューブのエネルギーバンドは Fermi 準位において線形に分散し、ナノチューブは金属となる。

金属における有限長ナノチューブは、円周方向の角運動量の性質に基づいて、大きく二つのクラスに分類することができる [13, 14]。

図に示すように、 K 点または K' 点のいずれか一方にのみカッティングラインが乗る場合、 K 点と K' 点に対応する状態は互いに異なる角運動量量子数を有する。このとき、2つの谷は角運動量によって分離され、エネルギー的に縮退した構造をとる。このような特徴はジグザグ型ナノチューブに典型的に見られるため、このクラスをジグザグクラスと呼ぶ。

一方で、 K 点および K' 点の両方にカッティングラインが乗る場合、2つの谷は同一の角運動量を有する。その結果、有限長や端構造の存在により K 点と K' 点の状態が混成し、エネルギー縮退が破れる構造をとる。このような性質はアームチェアナノチューブに見られるため、このクラスをアームチェアクラスと呼ぶ。

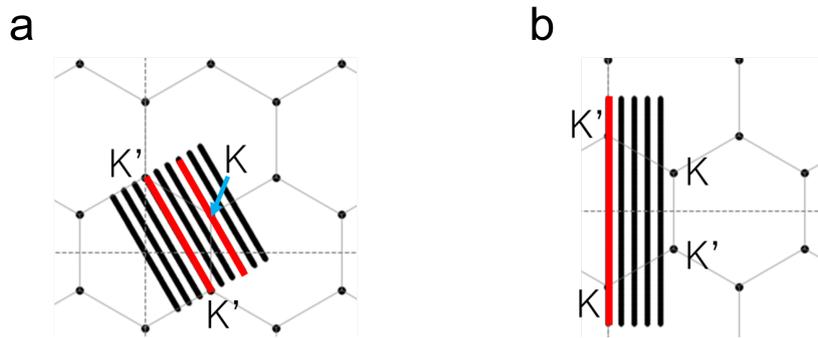


図2.10: a ジグザグクラス (9, 0) のカッティングライン。K 点または K' 点のいずれか一方にのみカッティングラインが乗る場合、K 点と K' 点に対応する状態は互いに異なる角運動量量子数を有する。b アームチェアクラス (5, 5) のカッティングライン。K 点および K' 点の両方にカッティングラインが乗る場合、2つの谷において同一の角運動量を有する。

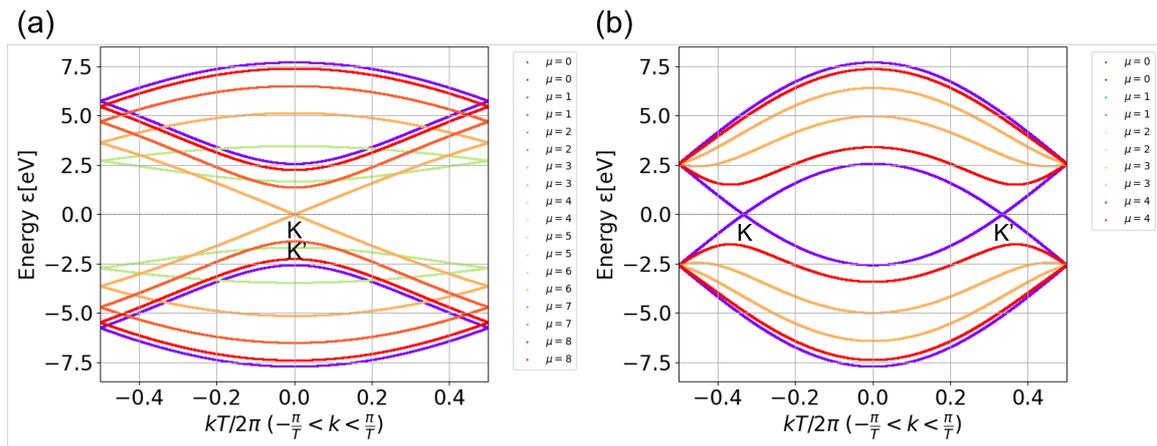


図2.11: ジグザグクラスおよびアームチェアクラスのエネルギーバンド構造。それぞれのバンド曲線の色は角運動量の成分 μ (カッティングライン) に対応する。横軸の波数 k はナノチューブの単位胞の長さにゾーンフォールディングしている。(a) ジグザグクラス-(9, 0) のエネルギーバンド構造。 $\mu = 3$ のとき、カッティングラインが K' 点に乗り、 $\mu = 6$ に乗るため、波数点由来の角運動量が独立して存在し、有限長ナノチューブでは谷自由度による 2 重縮退を起こす。(b) ナノチューブの-(5, 5) のエネルギーバンド構造。 $\mu = 0$ のとき、2つの谷が2つの波数点に乗るため、波数点由来の角運動量が混成し、有限長ナノチューブでは谷自由度による 2 重縮退は分裂する。

2.3.2 ナノチューブの曲率の効果を取り入れた場合の離散準位

カーボンナノチューブは、結晶構造を円筒表面にグラフェンを巻いた構造をしているため、実際のナノチューブのエネルギーバンドには曲率の効果が反映されている。

泉田らは、この曲率効果を取り入れた拡張タイトバインディング法による数値計算の結果、K, K' 点周りのエネルギーバンドは非対称となり、バンドの傾きの大きさが大きく異なることを明らかにした [13]。

これにより、有限長ナノチューブにおける電子の離散準位は、進行波の非対称な速度によって分離する。

一般的に、エネルギーバンドの傾きは、結晶中を運動する自由電子の速度 v_F (群速度) として与えられ、

$$v_F = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k} \quad (2.3.1)$$

が成り立つ。

すなわち、左向き (右向き) 進行波の、1つの谷内における進行波の速度は、

$$v_L^{(K)} > v_R^{(K)} \quad (2.3.2)$$

が成り立つ。但し $v_L^{(K)}$ ($v_R^{(K)}$) はK谷における左向き (右向き) 進行波の速度であり、時間反転対称性から以下の関係が成り立つ。

$$v_L^{(K)} = v_R^{(K')}, \quad v_L^{(K')} = v_R^{(K)}. \quad (2.3.3)$$

また、系の長さが L であるときの波数は、井戸型ポテンシャルと同様に、 $\frac{\pi}{L}n$ と離散化される。

よって、2つのバンドにおけるエネルギー準位 $E_L^{K'}, E_R^K$ は、

$$E_L^{K'} = \hbar v_L^{K'} \pi / L_{\text{NT}} \quad (2.3.4)$$

$$E_R^K = \hbar v_R^K \pi / L_{\text{NT}} \quad (2.3.5)$$

に分裂する。ただし、 L_{NT} はナノチューブの軸の長さである。

したがって、K 点の左向き進行波 $|KL\rangle$ と K' 点の右向き進行波 $|K'R\rangle$ は

$$C|KL\rangle + C'|K'R\rangle \quad (2.3.6)$$

が成り立つ。但し C, C' は正規化された複素係数である。

これにより、K, K' 点の谷において角運動量が混成し、軌道縮退が分離する [13]。

2.3.3 進行波の非対称な速度による縮退の分裂

次に、有限長ナノチューブにおいて、ナノチューブ軸に対して垂直な面で切断した場合を考える。この切断により形成される端構造には、二つの空サイトとそれらに隣接した1個の炭素原子が現れる。

このような境界条件は、Klein 終端型と呼ばれる。

この境界条件のもとで形成される離散エネルギー準位は、従来の周期的境界条件に基づく描像、すなわち谷自由度が保存され、それぞれの谷内で定在波が形成される描像とは本質的に異なる。

図 2.12は、先行研究による、曲率を考慮しスピン軌道相互作用を取り入れた場合の、Klein 型終端および Minimal 型終端における波数空間における波動関数の強度を示している。

Klein 終端型ナノチューブでは、端において強い谷間結合が生じ、異なる谷の間で進行波が混成した状態として波動関数が形成される。

その結果、曲率効果を取り入れていない理想的なモデルにおいても、左右進行波の有効な速度が非等価となり、これに起因して本来縮退していた離散準位の分裂が生じる。すなわち、左右速度の非対称性は、曲率に固有ではなく、境界条件だけでも有効に生じうる [13]。

このような結果は、有限長ナノチューブにおける電子の束縛状態の形成が、単にナノチューブの回転対称性に伴う角運動量量子数の保存則のみでは十分に記述できないことを示している。回転対称性は角運動量モードの分類に重要な役割を果たす一方で、実際の離散エネルギー準位の構造は、軸方向の量子化条件と境界における谷混成の性質に強く依存する。

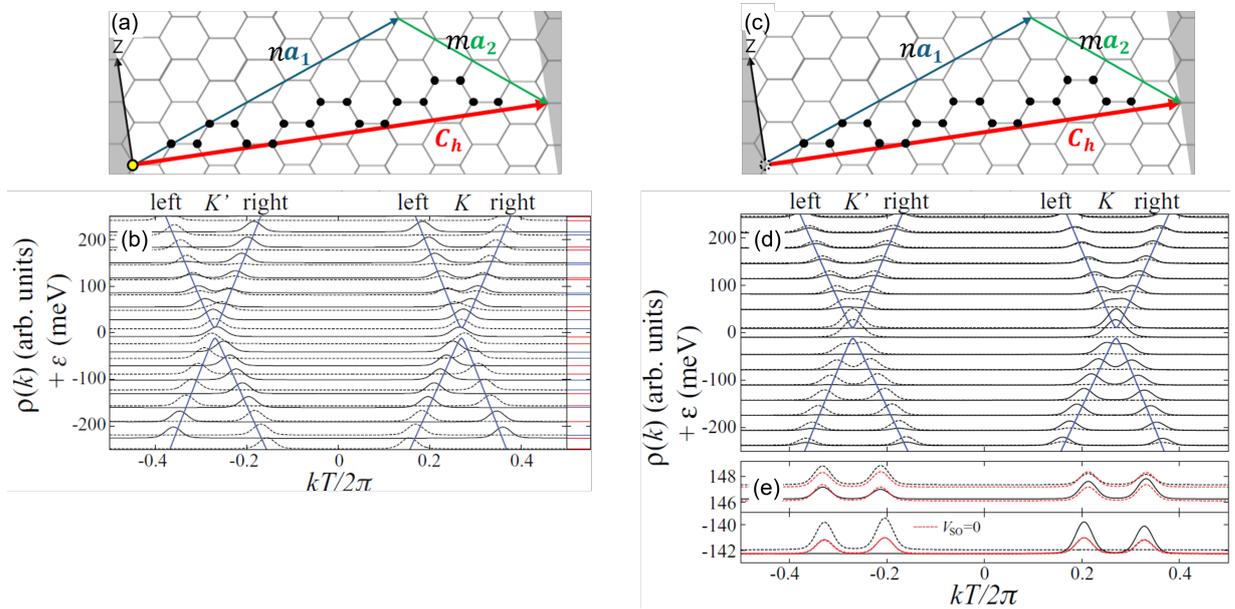


図2.12: (a) Klein 型終端のナノチューブ (7, 4) の展開図。(b) Klein 型終端ナノチューブのそれぞれのエネルギー準位における A 原子の波数空間にフーリエ変換された波動関数の強度。(c) Minimal 型終端のナノチューブ (7, 4) の展開図。(d) Minimal 型のそれぞれのエネルギー準位における A 原子の波数空間にフーリエ変換された波動関数の強度。(e) スピン軌道相互作用を取り込まない場合の波動関数の強度。[13]

第 3 章 計算手法

本論文では、キャップ終端有限長カーボンナノチューブの原子構造を構築し、得られた原子位置に基づいてタイトバインディングハミルトニアンを構成する。これを数値計算によって対角化し、エネルギー固有値と、対応する固有状態を求めた。

3.1 キャップ構造の原子位置の決定

キャップ構造の原子位置は、CaGe[21, 22] によって生成された原子位置を用いた。CaGe とは、グラフ理論に基づいて分子構造を生成するオープンソースソフトウェアであり、任意のカイラリティに対応したキャップ構造の原子配置を得ることができる。

CaGe が生成するキャップ構造には、孤立五員環 (Isolated Pentagon Rule: IPR) を満たす構造と、五員環が隣接する構造の 2 種類が存在する。

本研究では、結合エネルギーの観点から、より安定とされる IPR 構造のみを採用した。

また、ナノチューブの直径が大きくなると五員環の配置の組合せが増加するため、同一のカイラリティでも複数の異なるキャップ構造が生成される場合がある。ここで、図 3.2 にナノチューブの直径に対する CaGe が生成した IPR の場合のキャップの個数の関係を示す。また表 3.1 に、カイラリティと直径、それに対応するキャップ IPR の個数について、金属ナノチューブの分類を行いつつ示した。

以上により、CaGe で生成したキャップ構造をナノチューブの両端に終端する。ここで、ジグザグ (n または $m = 0$) の場合は、キャップ構造を空間反転させて終端させる。

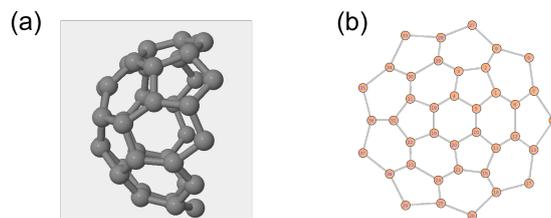


図3.1: CaGeによって生成された(9,0)ナノチューブにおけるキャップ構造。ナノチューブのカイラリティと軸方向の長さを指定すると、モデル図、原子位置のデータが得られる。(a)生成されたキャップの3次元モデル。(b)生成されたキャップの展開図。

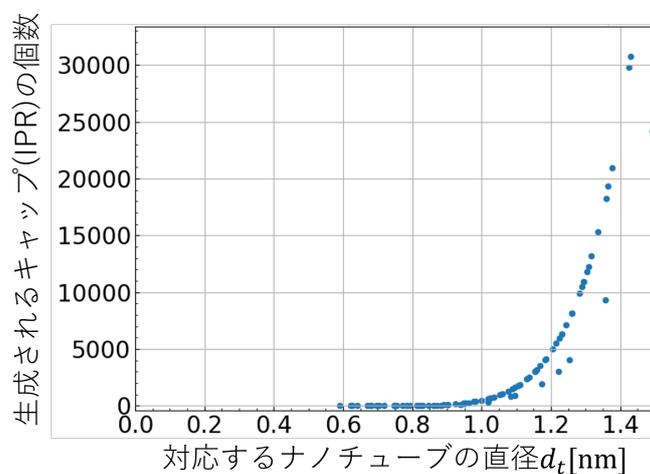


図3.2: CaGeによって生成されたキャップ構造(IPR)の数に対するナノチューブの直径。直径が0.9nmより大きくなると生成されるキャップの数は急激に増加する。

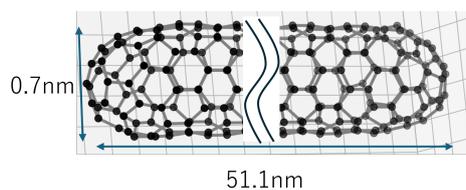


図3.3: 構築したキャップ終端ナノチューブ(9,0)の3Dモデル図

d_t [nm]	n	m	金属クラス	# キャップ番号 /回転対称性	キャップ総数 (IPR)	チューブの 回転対称性
0.678	5	5	アームチェア	#1/ C_5	1	C_5
0.705	9	0	ジグザグ	#1/ C_3	1	C_9
0.889	8	5	アームチェア	#1 / 無し	77	無し
0.847	9	3	ジグザグ	#1 / 無し	33	C_3
0.940	12	0	ジグザグ	#7 / 無し #11 / 無し #12 / 無し #14 / C_2 #28 / C_2	124	C_{12}
1.175	15	0	ジグザグ	#5 / 無し #6 / 無し #7 / 無し	1963	C_{15}
1.243	12	6	ジグザグ	#4 / C_6	7104	C_6
1.409	18	0	ジグザグ	#6 / 無し #12 / 無し #17 / 無し	13754	C_{18}
1.645	21	0	ジグザグ	#6 / 無し #12 / 無し #31 / 無し	61639	C_{21}

表3.1: 数値計算を行ったキャップ終端ナノチューブ。各カイラリティ (n, m) に対応する直径および軸周りの回転対称性、ならびに終端キャップ構造とその回転対称性を示す。

3.2 タイトバイディング法

有限長のカーボンナノチューブにおいて最近接タイトバイディング計算を行うには、各炭素原子サイトに局在した π 軌道を基底として採用し、全サイト数を N とする $N \times N$ のハミルトニアン行列を構成する。このとき、 N はナノチューブ本体および両端のキャップ構造に含まれる全原子数の総和である。

ここに、本研究で扱ったハミルトニアン行列について、1次元鎖モデルのタイトバイディングハミルトニアンを示しつつ説明する。1次元鎖における $N \times N$ のハミルトニアン行列は、以下のように表される。

$$\hat{H} = -t \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & \cdots & 0 \\ 1 & 0 & 1 & \cdots & 0 \\ 0 & 1 & 0 & \ddots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & 0 & 1 \\ 0 & 0 & \cdots & 1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (3.2.1)$$

隣接サイト間のホッピングは、行列の非対角成分として表され、グラフェンのホッピング定数 $t = -2.57 \text{ eV}$ として数値対角化を行う。これは、バルク領域における第一原理計算の結果として、Fermi 速度

$$v_F = -t\sqrt{3}a/2\hbar = 8.32 \times 10^5 [\text{m/s}] \quad (3.2.2)$$

から得られたものである。

ここで、実際のナノチューブには曲率があるため、曲率による効果を取り入れる必要がある。キャップ構造においても、オイラーの多面体定理による要請から、必ず6個の五員環を含むため、局所的な曲率が生じる。しかし本研究では、 π 結合により支配されるエネルギーバンド構造を対象とし、軌道縮退に着目している点から、曲率による効果は考慮せず、スピンレスでの計算を行う。また、キャップを含め、全サイトにおけるホッピング積分を定数 $-t$ として扱う。また、キャップによってナノチューブの両端が閉じられた構造になっているため、最近接サイトは全サイトにおいて3つとなる。

以上の仮定に基づいて、キャップで終端された有限長ナノチューブの最近接タイトバイディング計算を行う。

これを対角化することによって、キャップ終端された有限長カーボンナノチューブのエネルギー離散準位及び波動関数を求める。

第4章 キャップ終端有限長 ナノチューブの電子状態の解析

前節では、キャップ構造によって終端された有限長カーボンナノチューブに対し、最近接タイトバインディング法を用いて離散エネルギー準位を求める計算手法について説明した。本章では、その計算によって得られた離散準位が、どのように形成されているのかを明らかにするため、数値計算を行う。

まず、離散エネルギー準位のスペクトル構造について議論する。ここでは、縦軸に連続する二つの離散準位 l 番目および $l+1$ 番目のエネルギー差

$$E_{\text{add}} = \varepsilon_{l+1} - \varepsilon_l \quad (4.0.1)$$

をとり、横軸には対応するインデックス l をとる。この準位差 E_{add} は、量子ドットにおいて観測される付加エネルギーに対応する量であり、離散準位の縮退構造やその分裂の様子を直接反映する。なお、エネルギーの基準は、外場が存在しない場合のフェルミ準位をゼロエネルギーとして定義する。

次に、得られた各離散準位に対応する固有状態の性質を調べる。有限長ナノチューブでは、境界条件によって谷自由度が混成するため、実空間で得られた固有状態が、どの谷成分から構成されているかを明確にすることが重要である。そこで、本研究では、実空間における固有波動関数を波数空間へフーリエ変換することにより、二つの谷 (K および K') における波動関数の強度分布を解析する。

フーリエ変換は、ナノチューブ軸方向に対応する波数 k と、円周方向の回転対称性により量子化される角運動量子数 μ に対して行う。したがって、直交座標系で表されていたキャップ終端ナノチューブの原子位置を円筒座標系に変換し、軸方向の座標 z と円周方向の角度 θ を用いて表される実空間波動関数 $\psi(z, \theta)$ を考える。

このとき、軸方向および円周方向に対する二次元フーリエ変換を次式で定義する：

$$\psi(k, \mu) = \frac{1}{\sqrt{L_{\text{NT}}d}} \sum_{z, \theta} \psi(z, \theta) e^{-i(kz + \mu\theta)}. \quad (4.0.2)$$

ここで L_{NT} はナノチューブの軸方向の長さ、 d は円周方向の周期性に対応する量であり、 n, m の最大公約数である。この変換を行い、各固有状態の確率振幅 $|\psi_l(k)|^2$ を、離散準位 ε_l に足し合わせることによって、 $|\psi_l(k)|^2$ がどの波数および角運動量成分から構成されているかを可視化することができる。

ここで、本研究で扱う有限長カーボンナノチューブでは、キャップ構造によって軸方向の並進対称性が破れているため、軸方向の波数 k は厳密な量子数ではない。そこで本研究では、キャップ近傍を除いたバルク領域の波動関数の成分のみに着目し、それらをフーリエ変換する手法を用いる。

これにより、有限長においても、バルクの周期構造に由来するエネルギーバンド状態との対応を明確にしつつ、キャップを終端したことによって、どの谷 (K, K') および角運動量成分 μ と強く結合しているかを定量的に評価することが可能となる。

すなわち、キャップ構造による境界条件が離散エネルギー準位に与える影響を、バンド構造との対応関係に基づいて明らかにすることができる。

4.1 ジグザグクラスにおけるキャップ終端ナノチューブの電子状態

本節では、ジグザグクラスに分類されるキャップ終端カーボンナノチューブの電子状態について解析する。

最初に、カイラリティごとの離散準位及び波動関数の波数空間分布を解析を行う。

次に (12, 0) ナノチューブにおいて、異なるキャップ構造五員環を終端させ、キャップの構造、特にキャップの五員環の配置によって離散準位が、どのように変化するか、同様の解析を行う。

最後に、ナノチューブ他端をキャップで終端させる過程で、キャップを空間反転させて反対側に終端するか、軸方向に相対的に回転させて反対側に終端させるかで、離散準位がどのように変化するか解析を行う。

4.1.1 カイラリティごとのキャップ終端ナノチューブの電子状態の解析

図 4.2は、カイラリティ $(9,0)$ を持つ Minimal 端ナノチューブにおける電子の離散エネルギー準位及び、隣接する準位間のエネルギー差 $\Delta E = \varepsilon_{l+1} - \varepsilon_l$ を示したものである。Dirac 点近傍では、約 35 meV にピークを持つ準位差が現れている。

一方、図 4.3は、 C_{60} フラーレンを切り出したキャップ構造を終端し、他端はキャップを鏡映対称となるように終端した $(9,0)$ ナノチューブにおける電子の離散準位および準位差 ΔE を示している。この結果において、Minimal 終端では縮退していた準位が 8 meV 程の分裂が生じていることが確認できる。

これらの結果は、境界条件の違いによって Dirac 点近傍の準位構造が変化していることを示している。

また、図 4.4は、Minimal 終端ナノチューブ $(9,0)$ における波数空間に対する離散準位ごとの波動関数の強度を示している。Minimal 終端では、1本のスペクトル上に2つの確率振幅によるピークが生じている。これは、ナノチューブの回転対称性が良い量子数となり、 K, K' 点において、独立した角運動量を有する。したがって、波動関数は谷内で結合したことを意味する。これに対して、図 4.5は、キャップ終端ナノチューブ $(9,0)$ における波数空間に対する離散準位ごとの波動関数の強度を示す。キャップ構造を終端すると、 K 点および K' 点を通るエネルギーバンドに対応する波数空間スペクトルにおいて、単一の離散準位に対して両谷由来のエネルギーバンド上に確率振幅のピークが同時に出現することが確認された。これは、 K 点および K' 点における谷内で波動関数が結合していることを意味する。

しかし、 C_3 対称性を有するキャップ構造を終端したことにより、ナノチューブ本来の C_9 回転対称性が破れ、系全体としては C_3 回転対称性のみが保存されることに起因する。その結果、 C_9 対称性に基づいて定義されていた円周方向の角運動量量子数は良い量子数ではなくなり、異なる角運動量をもつ状態においても弱く混成している考えられる。

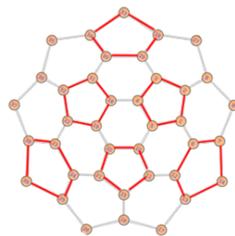


図4.1: $(9,0)$ に終端したキャップ構造の展開図

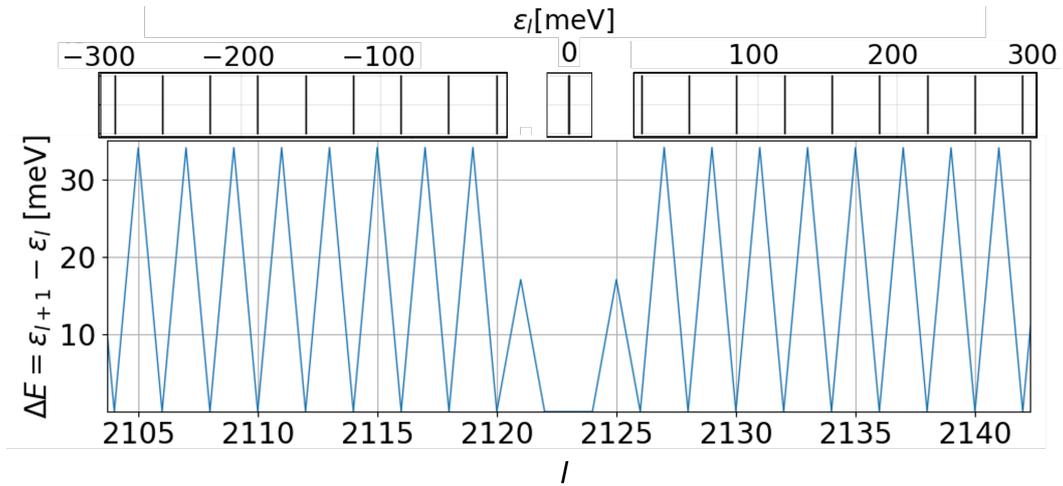


図4.2: Minimal 終端ナノチューブ (9, 0) の離散準位とその準位差

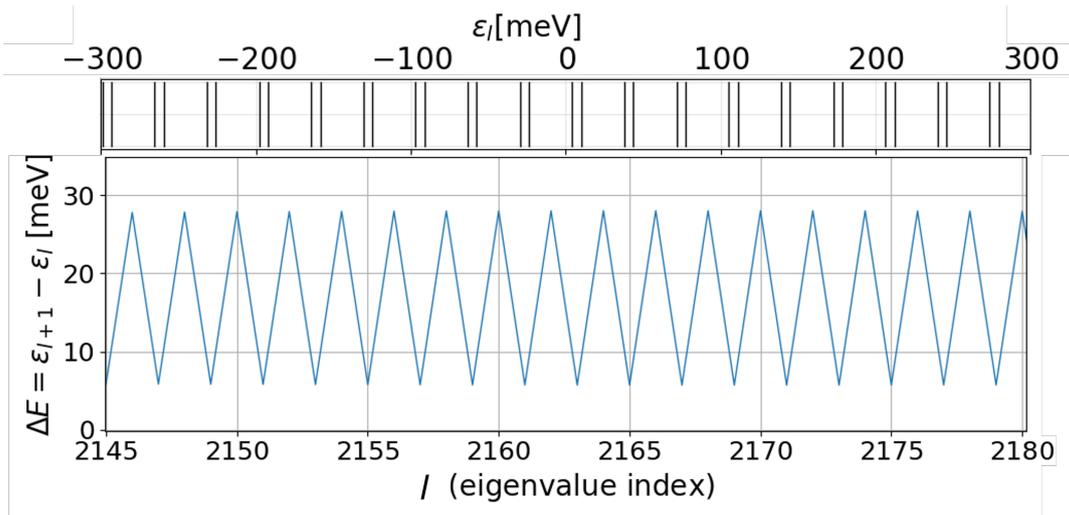


図4.3: キャップ終端ナノチューブ (9, 0) の離散準位とその準位差。

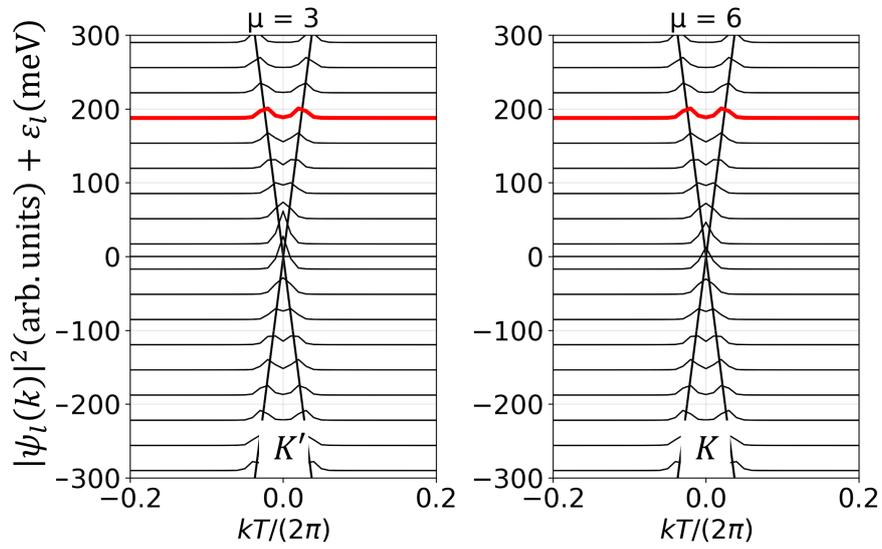


図4.4: Minimal 終端ナノチューブ (9, 0) における波数空間に対する波動関数の強度。

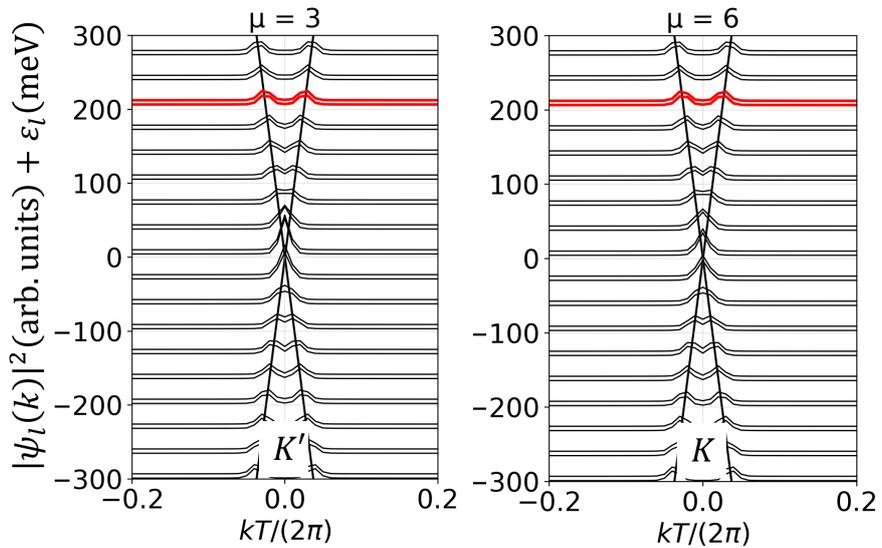


図4.5: キャップ終端ナノチューブ (9, 0) における波数空間に対する波動関数の強度。

さらに、ジグザグクラスにおいて、他のカイラリティに対しても同様の計算を行った。図4.7から図4.12は、カイラリティ $(12,0)$ および $(15,0)$ を持つ Minimal 端およびキャップ終端ナノチューブにおける電子の離散エネルギー準位、隣接する準位間のエネルギー差 $\Delta E = \varepsilon_{l+1} - \varepsilon_l$ 、ならびにそれらに対応する波数空間における波動関数の強度分布を示している。

$(12,0)$ では、CaGe によって11番目に生成されたキャップ構造(以下 #11)を左端に終端し、右端はキャップを鏡映対称となるように終端した。この場合の計算結果では、Minimal 終端の場合に準位が縮退していたことに対して、#11を終端すると、 -300 meV 付近では約 8 meV の準位差が現れる一方、 300 meV 付近では約 3.4 meV まで準位間隔が縮小している。

一方で、対応する波数空間における波動関数の強度分布を見ると、 K' 点の右側のピークと K 点の左側のピーク、および K' 点の左側のピークと K 点の右側のピークがそれぞれ対応して現れている。

$(15,0)$ では、CaGe によって7番目に生成されたキャップ構造(以下 #7)を左端に終端し、右端はキャップを鏡映対称となるように終端した。この場合の計算結果では、#7を終端した場合に約 2 meV 程度の準位分裂が確認できる。これに対応する波数空間の波動関数は、波数 $k=0$ における縦軸に対してほぼ線対称なピーク構造を示しており、主として同一谷内での結合が支配的であることがうかがえる。

これらの結果は、カイラリティの違いによってキャップ終端が離散準位構造に与える影響が変化していることを示している。

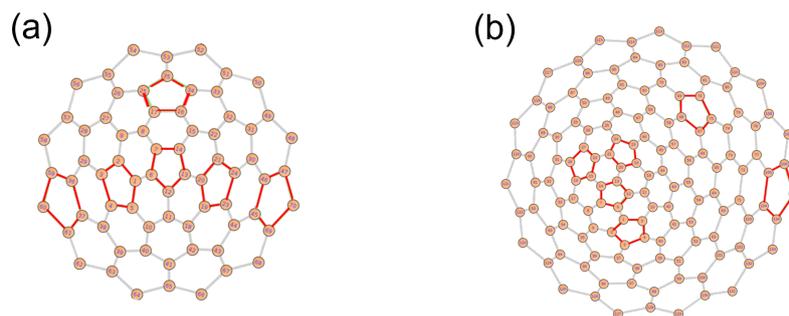


図4.6: (a) $(12,0)$ に終端したキャップ構造の展開図。(b) $(15,0)$ に終端したキャップ構造の展開図。

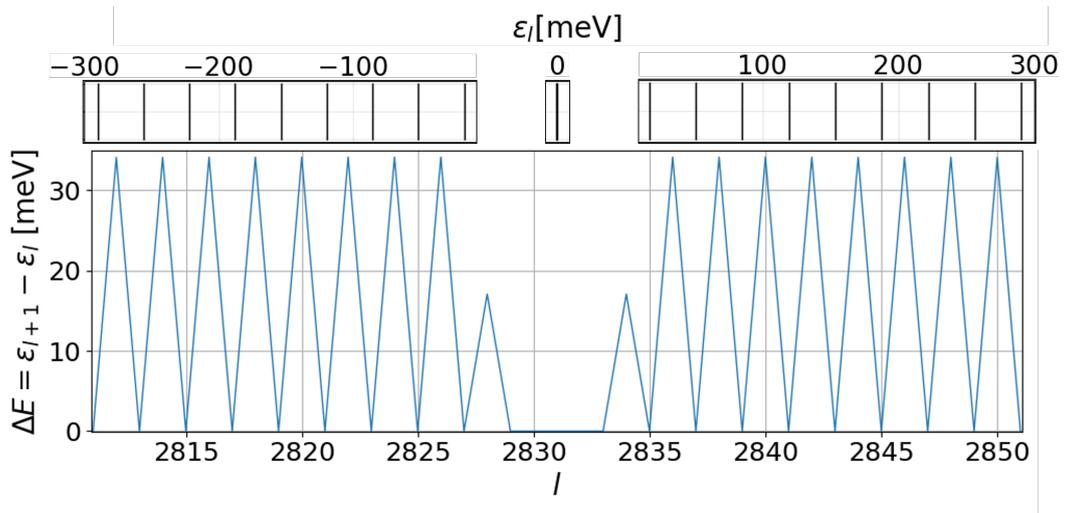


図4.7: Minimal 終端ナノチューブ (12, 0) の離散準位とその準位差

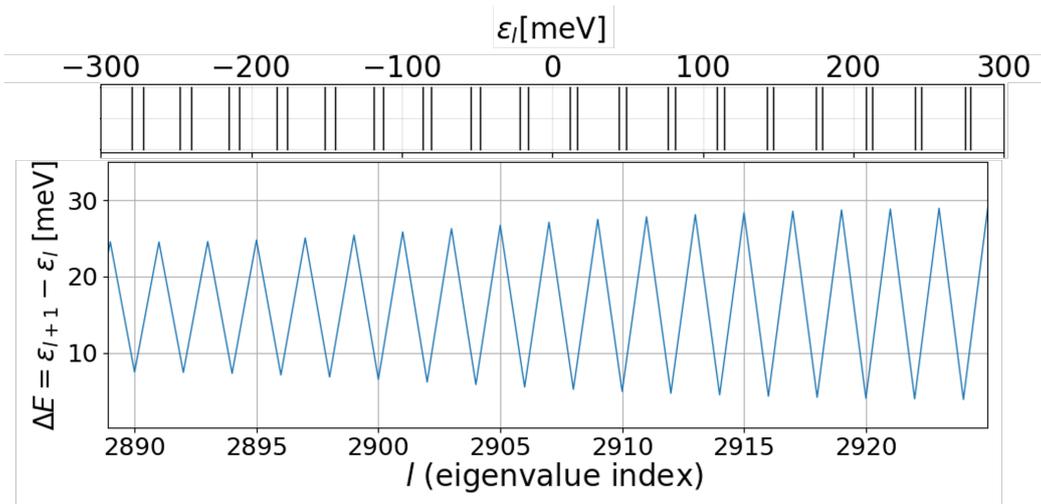


図4.8: キャップ終端ナノチューブ (12, 0) 離散準位とその準位差。CaGe によって 7 番目に生成されたキャップ構造を終端した場合、分裂幅が準位ごとに異なった。

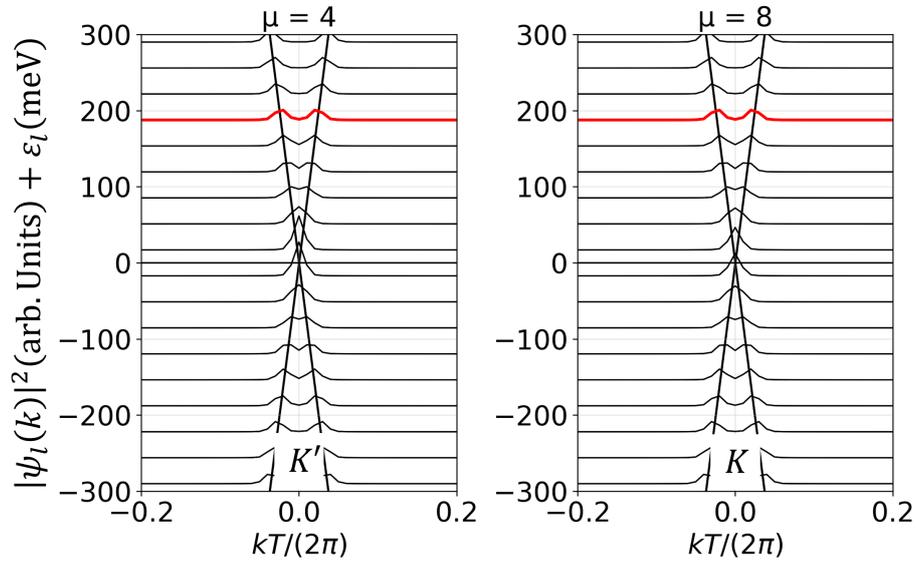


図4.9: Minimal 終端ナノチューブ (12, 0) における波数空間に対する波動関数の強度。

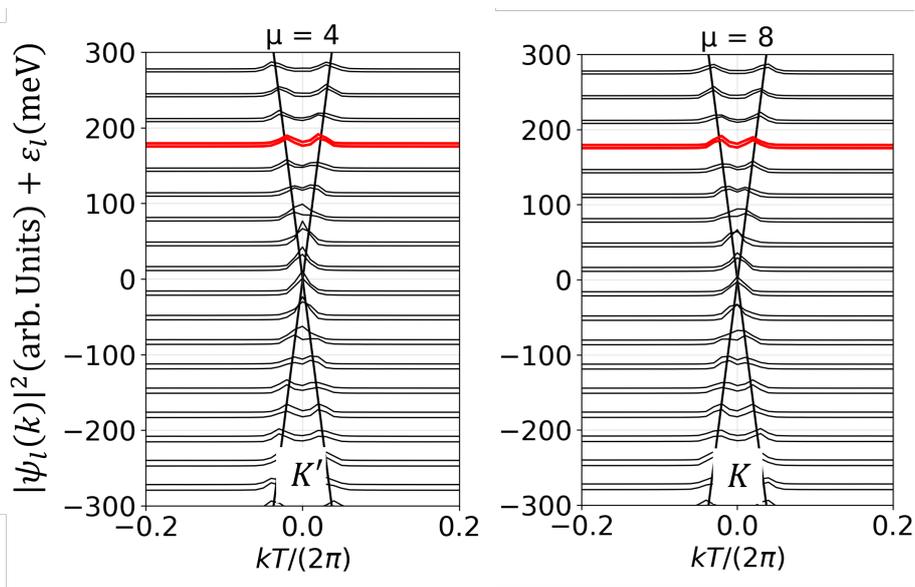


図4.10: キャップ終端ナノチューブ (12, 0)(キャップ 7) における波数空間に対する波動関数の強度。

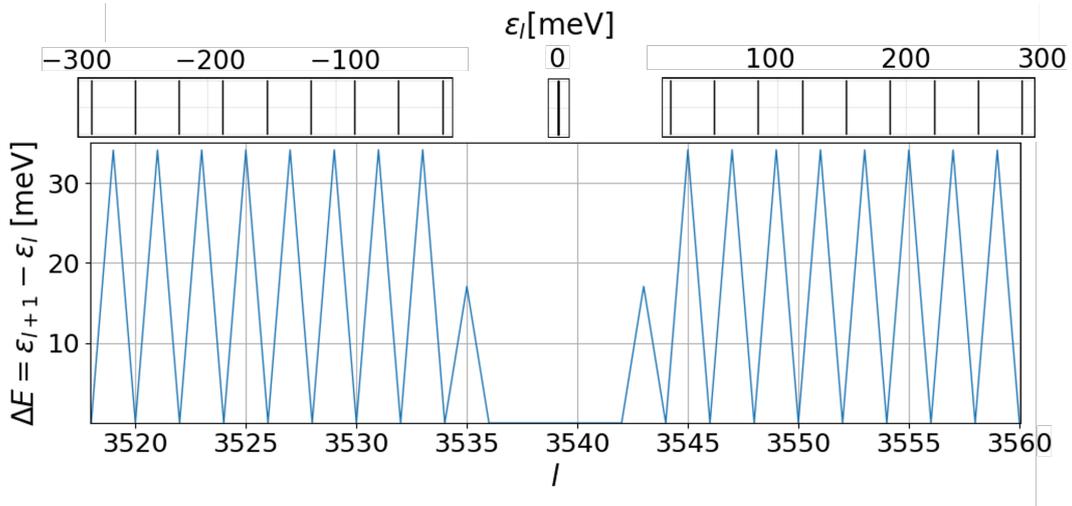


図4.11: Minimal 終端ナノチューブ (15, 0) の離散準位とその準位差

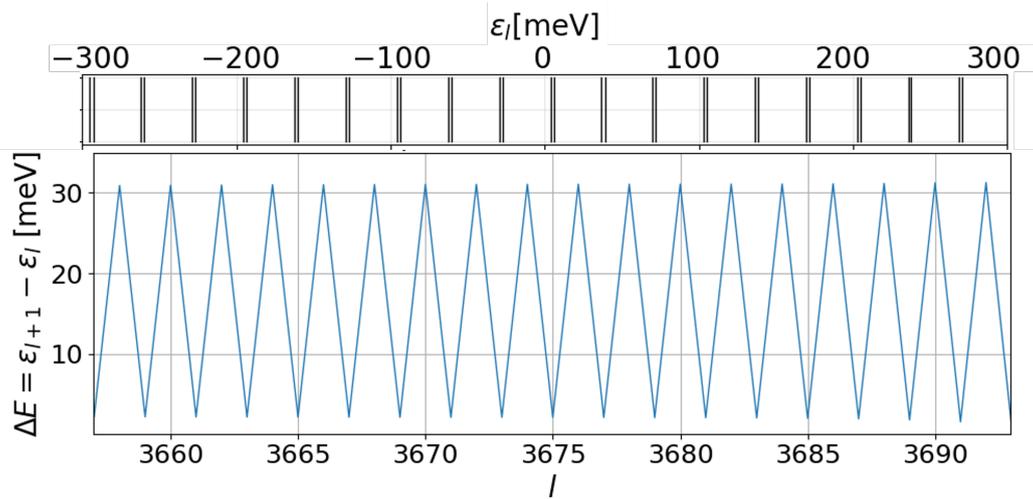


図4.12: キャップ終端ナノチューブ (15, 0) 離散準位とその準位差。CaGe によって 7 番目に生成されたキャップ構造を終端した場合、縮退に近い準位差を示した。

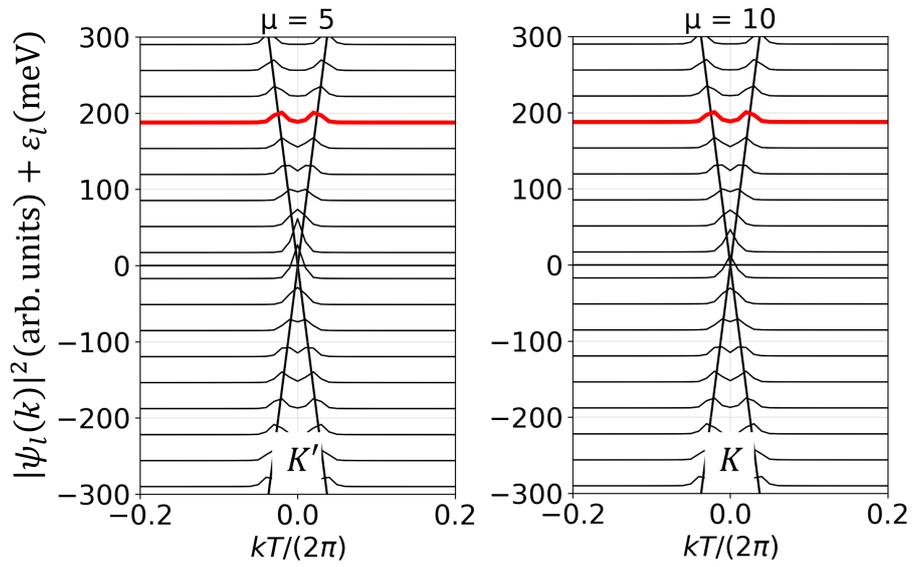


図4.13: Minimal 終端ナノチューブ (15, 0) の波数空間に対する波動関数の強度。

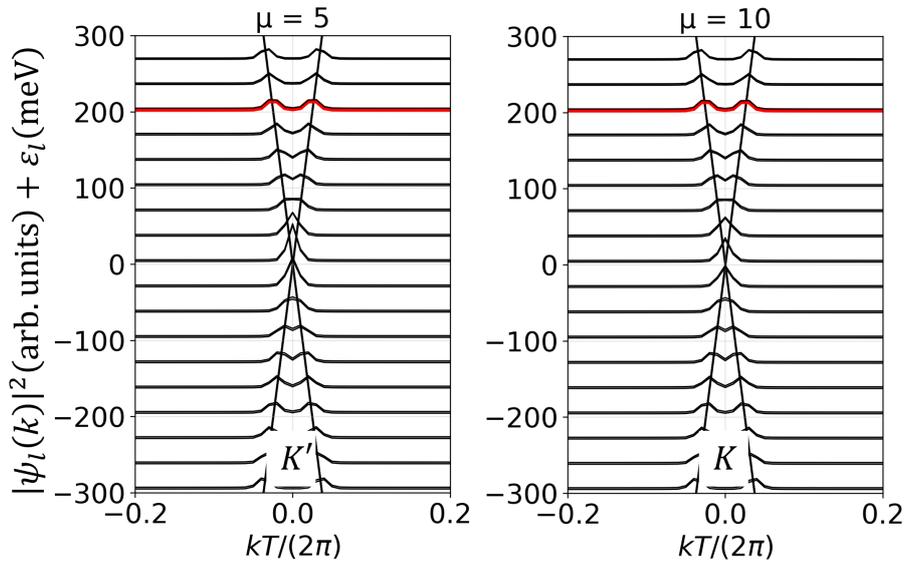


図4.14: キャップ終端ナノチューブ (15, 0)(キャップ7) の波数空間に対する波動関数の強度

4.1.2 異なるキャップ構造を終端させたナノチューブの電子状態の解析

次に、(12, 0) のキャップ終端ナノチューブにおいて、CaGe によって生成された複数のキャップ構造をランダムに抜粋し、キャップ構造に含まれる五員環の配置の違いにより離散準位がどのように変化するのかを解析した。

図 4.15 において、(a)、(b) は 7 番目に生成されたキャップ構造 (以下、#7) を終端したナノチューブにおける電子の離散エネルギー準位および #7 の展開図を示している。このキャップ構造では、五員環の配置に回転対称性が存在しない。その結果、Minimal 型終端において縮退していた離散準位は、#7 を終端することにより縮退が解けた。

同様に、(c)、(d) は 12 番目に生成されたキャップ構造 (#12) を終端した場合の電子の離散エネルギー準位および #12 の展開図を示している。この場合も、キャップ構造に回転対称性は存在せず、縮退していた準位は分裂し、また、0 エネルギーに近づくにつれて分裂幅は小さくなる傾向が見られた。

これに対して、(e)、(f) および (g)、(h) は、それぞれ 14 番目および 28 番目に生成されたキャップ構造 (#14、#28) を終端した場合の電子の離散エネルギー準位およびキャップ構造の展開図を示している。これらのキャップ構造では、ナノチューブ軸周りに対する五員環の配置が C_2 回転対称性を有している。このとき、Minimal 型終端において縮退していた 2 つの準位は、一定のエネルギー間隔を保ったまま分裂しており、キャップ 14 では 3.8 meV の間隔となり、キャップ 28 では、4 meV の間隔となっていることが確認できた。

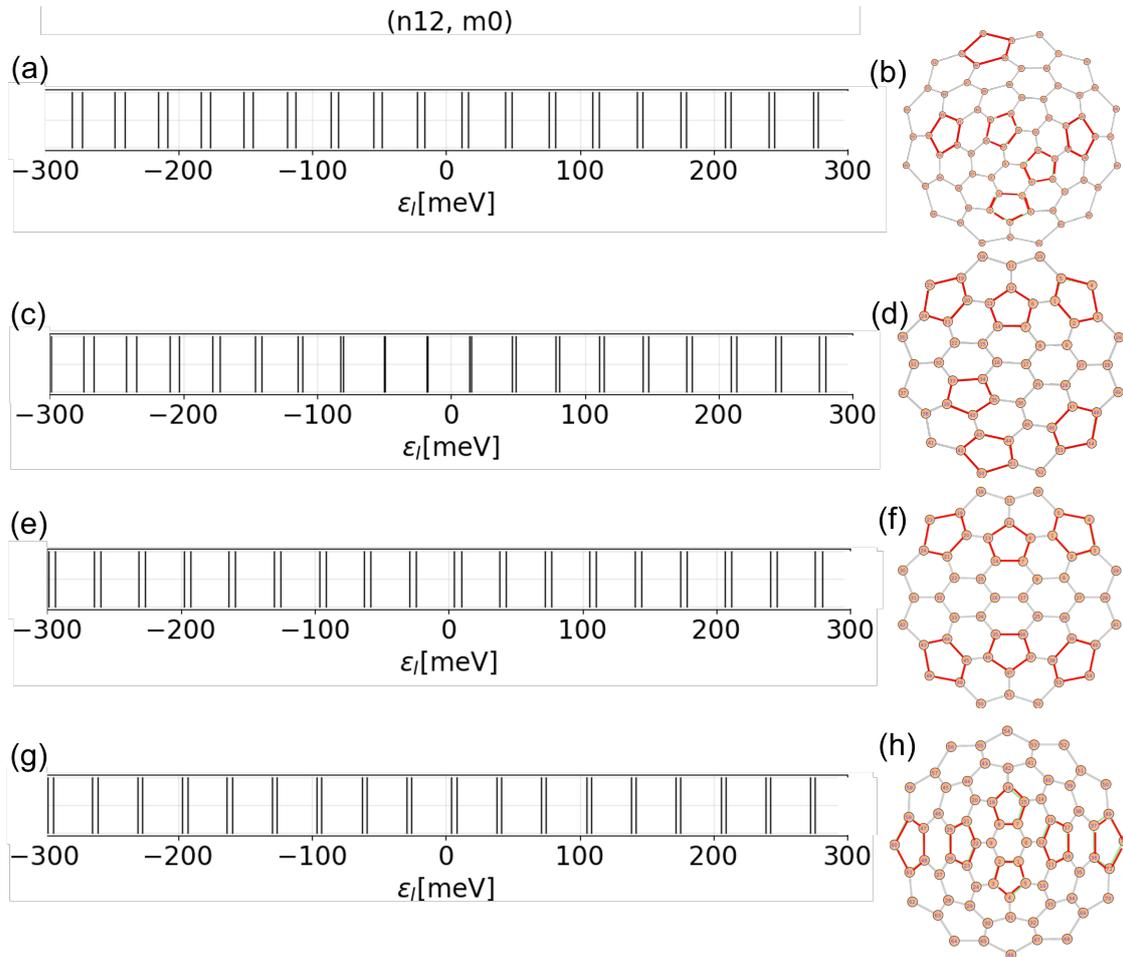


図4.15: キャップ終端ナノチューブ (12, 0) において、異なるキャップ構造を終端させた場合の離散準位。キャップの軸周りの回転対称性の有無により準位構造が変化していることが確認できる。(a) #7を終端したナノチューブにおける電子の離散準位。(b) #7の展開図。(c) #12を終端したナノチューブにおける電子の離散準位。(d) #12の展開図。(e) #14を終端したナノチューブにおける電子の離散準位。(f) #14の展開図。(g) #28を終端したナノチューブにおける電子の離散準位。(h) #28の展開図。

また、CaGe によって生成された複数のキャップ構造のうち、キャップ構造とバルク構造が共通の回転対称性を有する場合に着目した。

図 4.17 から図 4.18 は、カイラリティが $(12, 6)$ のナノチューブに、CaGe によって 4 番目に生成されたキャップ構造を終端した場合の離散準位および準位差を示す。

CaGe によって 4 番目に生成されたキャップ構造では、 C_6 回転対称性を有する。このキャップを終端させる $(12, 6)$ のナノチューブも C_6 回転対称性を有するため、この場合において解析を行った。その結果、キャップを終端した有限長ナノチューブにおいても、離散エネルギー準位が倍精度の数値誤差内で二重に縮退していることを確認した。

さらに、波数空間における波動関数の分布を解析した結果、縮退した準位に対応する波動関数は、それぞれ同一の谷 (K または K 点) 近傍に主な重みを持ち、谷間の混成が抑制されていることが明らかとなった。これは、キャップとバルクにおいて円周方向において回転対称性が保存されているため、角運動量が良い量子数として機能し、異なる角運動量を持つ状態間の結合が対称性によって禁じられていることを示している。

以上の結果から、キャップ構造とバルク構造に共通する回転対称性が存在する場合、キャップ終端ナノチューブにおいても回転量子数は保存され、独立した角運動量として定義可能であり、谷自由度に由来する二重縮退は、キャップで終端した場合においても保護されると結論づけられる。

このことは、キャップ終端構造が必ずしも全ての対称性を破るわけではなく、保存される対称性に依って量子数および縮退構造が厳密に規定されることを示す重要な結果である。

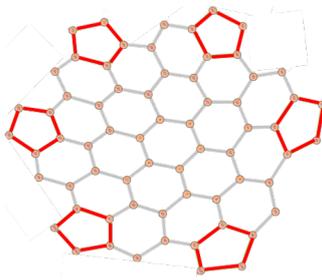


図4.16: CaGe によって 4 番目に生成されたキャップの展開図

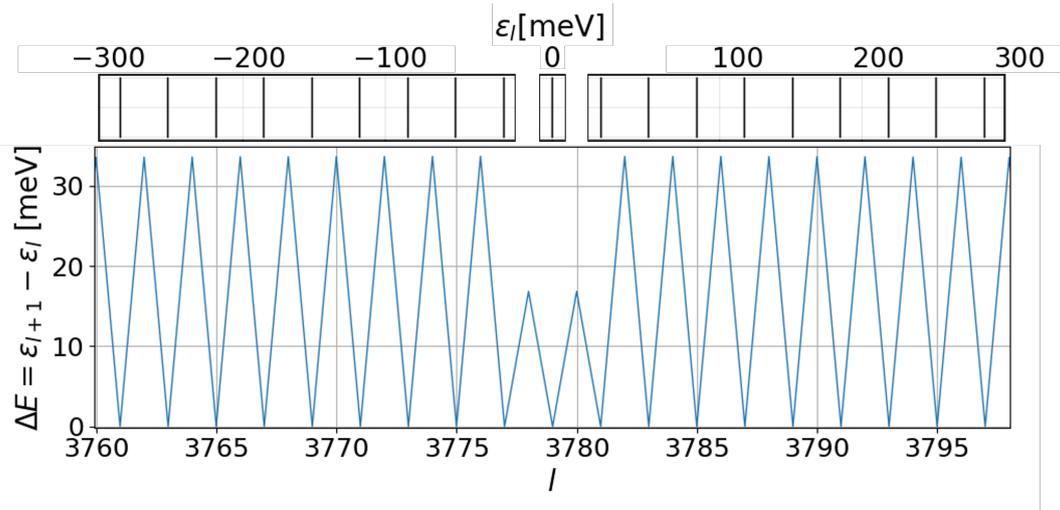


図4.17: Minimal 終端ナノチューブ (12, 6) の離散準位とその準位差

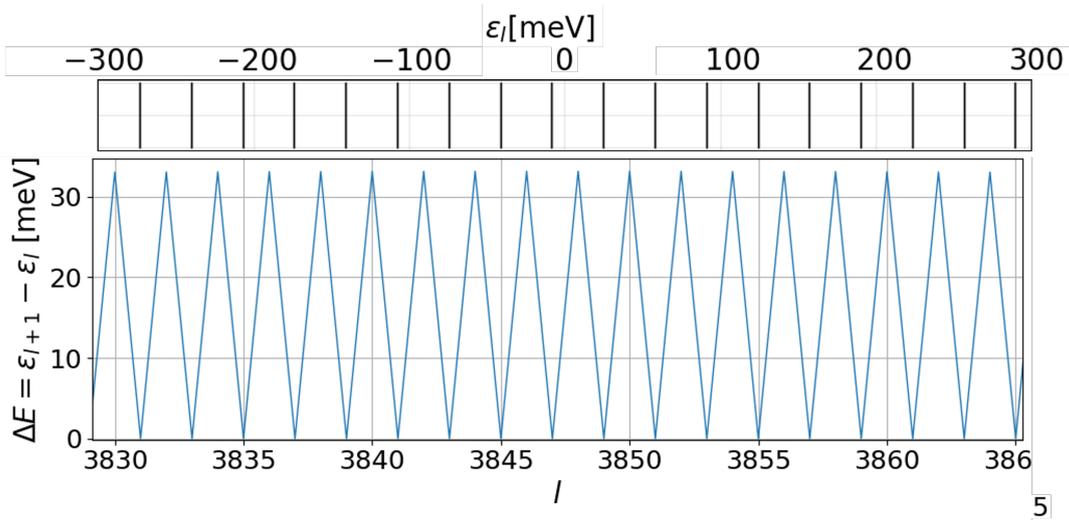


図4.18: キャップ終端ナノチューブ (12, 6) 離散準位とその準位差。CaGe によって 4 番目に生成されたキャップ構造を終端した場合、縮退した。

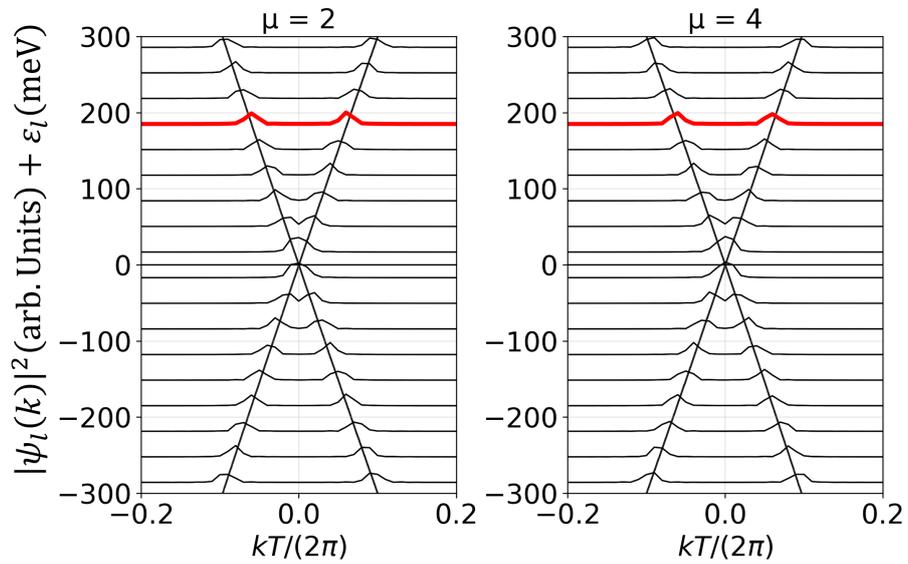


図4.19: Minimal 終端ナノチューブ (12, 6) における波数空間に対する波動関数の強度。

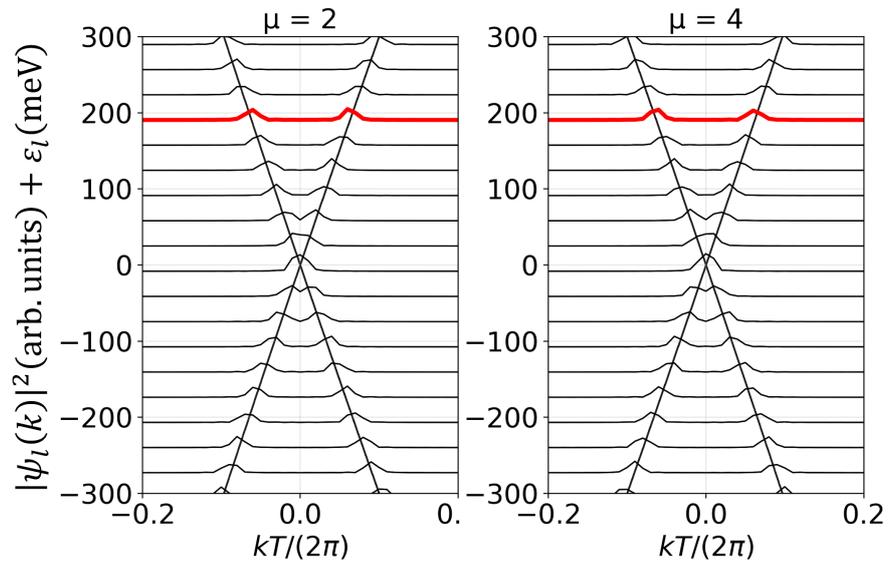


図4.20: キャップ終端ナノチューブ (12, 6) における波数空間に対する波動関数の強度。

以上のジグザグクラスのパノチューブについて、フェルミ準位近傍 -300 meV から 300 meV のエネルギー範囲における離散準位の分裂幅を評価し、その平均値を求める。図 4.21は、ナノチューブの直径に対する谷縮退の平均分裂幅の関係を示したものである。この平均分裂幅をナノチューブの直径との関係を整理することで、キャップ終端によって誘起される準位分裂の大きさが幾何学的スケールとどのように関係しているかを明らかにする。

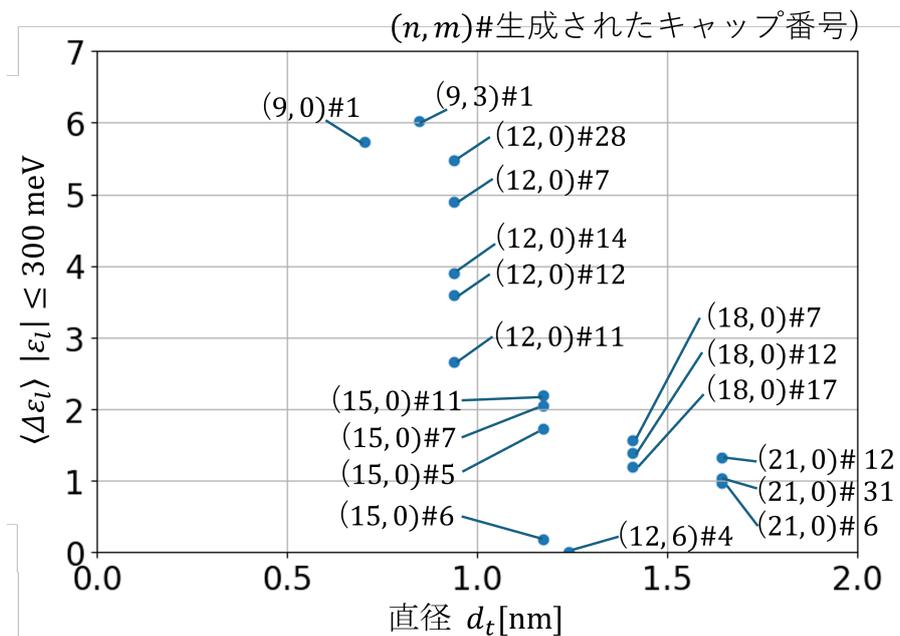


図4.21: ジグザグクラスにおける平均分裂幅とナノチューブ直径との関係

今回解析したナノチューブに終端するキャップ構造には回転対称性を有するものとそうでないものがあり、これによっても分裂幅が変化するため、対称性のないものに限定すれば、ナノチューブの直径に伴い、分裂幅も小さくなる傾向がみられた。

4.1.3 キャップ構造の相対位置のずれが離散準位に与える影響

実際に生成されるジグザグナノチューブにおいては、両端を終端するキャップ構造が必ずしも鏡映対称な原子配置になるとは限らない。そこで本研究では、ジグザグナノチューブの左端のキャップを固定し、右端のキャップ構造をナノチューブ軸周りに相対的に回転させた構造において数値計算を行った。その結果、電子のエネルギー離散準位が大きく変化するとともに、波数空間における波動関数の振る舞いに顕著な変化が現れることが明らかとなった。

図 4.23 は、キャップ終端 (9, 0) ナノチューブにおいて、左端のキャップを固定し、右端のキャップ構造をナノチューブ軸に対して 40° ずつ回転させた構造を比較した場合の電子のエネルギー準位および波数空間における波動関数の強度を示している。(9, 0) ナノチューブを終端するキャップ構造は C_3 回転対称性を有しており、ナノチューブ軸に対して 120° 回転させた構造は元の構造と等価である。そのため、本研究では対称操作では得られない異なる原子配置を与える回転角として、キャップ構造を 40° , 80° 回転させて終端した場合について解析を行った。キャップ構造を 40° 回転させた場合、図 4.5 と比較すると、分裂した準位のエネルギー幅は 11 meV と大きくなっていることが分かる。また、波数空間における波動関数の分布では、K 点および K' 点に対応するピークが強く混成しており、谷間結合が顕著に増大していることが確認された。キャップ構造を 80° 回転させた場合、系全体の配置を反転した構造と等価となる。その結果、波動関数の谷間結合において、左右の進行波の向きが反転した形で混成が生じたのである。

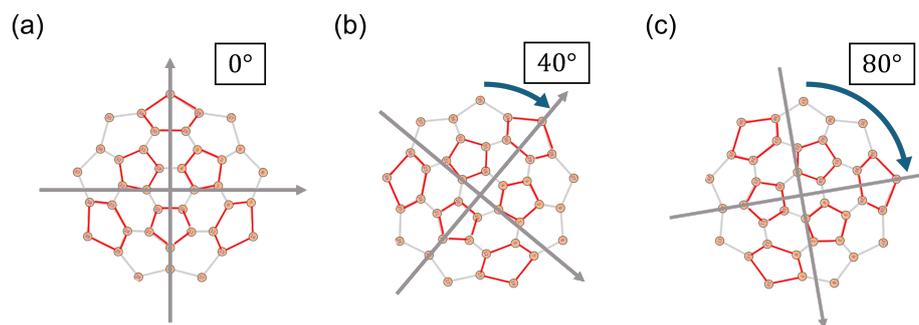


図4.22: キャップ終端 (9, 0) ナノチューブにおいて、左端のキャップ (#1) を固定し、右端のキャップをナノチューブ軸周りに回転させた構造。(a) 右端を軸周りに 0° 回転したときの展開図。チューブ中央断面に対して鏡映対称な配置と等価である。(b) 右端を軸周りに 40° 回転したときの展開図。(c) 右端を軸周りに 80° 回転したときの展開図。(c) の構造は、(b) の原子配置に対して空間反転対称操作を施した構造と等価である。

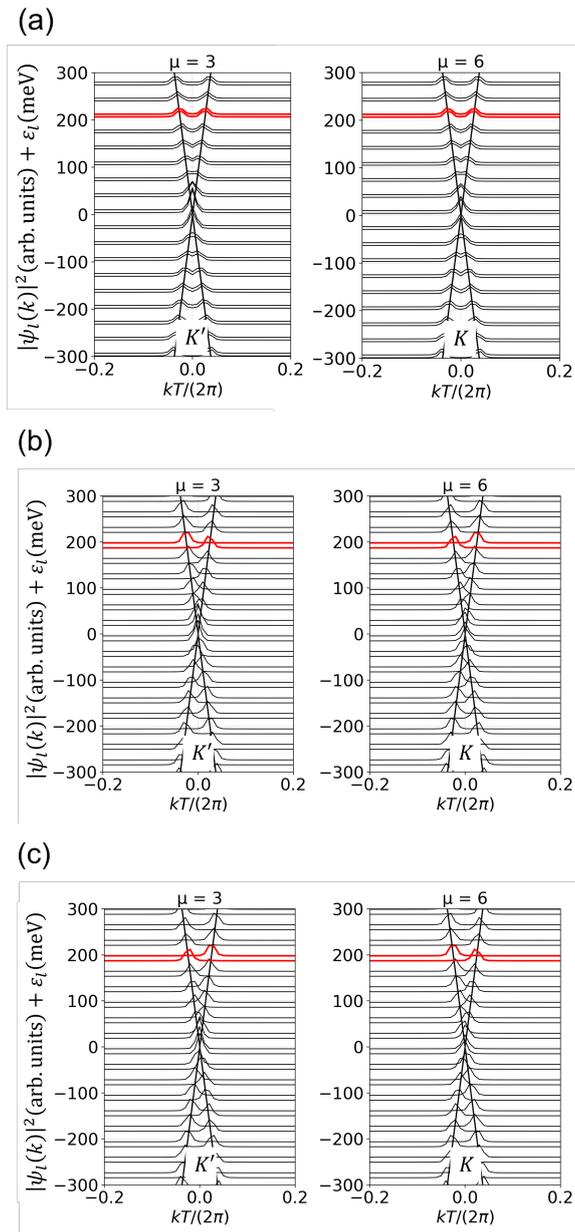


図4.23: キャップ終端ナノチューブ (9,0) の波数空間における波動関数の強度。(a) 鏡映対称なキャップ配置。(b) 軸に対して 40° 回転させた配置。(c) 軸に対して 80° 回転させた配置。

4.2 アームチェアクラスにおけるキャップ終端ナノチューブの電子状態

アームチェアクラスのカーボンナノチューブでは、ジグザグクラスとは異なり、カッティングラインが K 点および K' 点の両方に乗る。そのため、2つの谷に由来する角運動量成分が混成することが知られている。この結果、Minimal 型終端であっても、完全な軌道縮退は保たれず、分裂が生じる。

図 4.24 は、Minimal 終端を持つ $(5, 5)$ アームチェアナノチューブにおける電子の離散準位および隣接準位間の準位差を示している。Minimal 型終端の場合、先行研究で報告されている vernier スペクトルと同様の準位構造が確認される。

一方、図 4.25 は、キャップで終端した $(5, 5)$ アームチェアナノチューブにおける電子の離散準位および準位差を示している。キャップ終端を導入した場合においても、離散準位の配置および準位差の振る舞いは Minimal 型終端の場合と定性的に同一であり、vernier スペクトルが維持されていることが分かる。すなわち、 $(5, 5)$ アームチェアナノチューブにおいては、キャップ終端による離散準位構造の顕著な変化は確認されなかった。

同様の傾向は、別のアームチェアクラスの例である $(8, 5)$ ナノチューブにおいても見られる。図 4.28 は、Minimal 終端における $(8, 5)$ アームチェアナノチューブの離散準位および準位差を示しており、 $(5, 5)$ の場合と同様に vernier スペクトルが現れている。さらに、図 4.31 に示すように、キャップで終端した場合において、離散準位は vernier スペクトルが現れ、対応する波動関数は、 K, K' 点における谷間で結合することが示された。

以上の結果から、アームチェアクラスのナノチューブでは、Minimal 型終端においても谷間で微小ながら混成し、若干の軌道縮退の分裂が生じる。キャップ終端すると、境界条件によって谷間で角運動量強く混成し、離散準位が分裂する。特に、アームチェアナノチューブ (n, m) においては、もともと K 点および K' 点に由来する谷成分が強く混成していることが分かる。そのため、キャップ終端を導入した場合においても、離散準位の分裂構造は Minimal 終端の場合と定性的に同一であり、顕著な変化は確認されなかった。

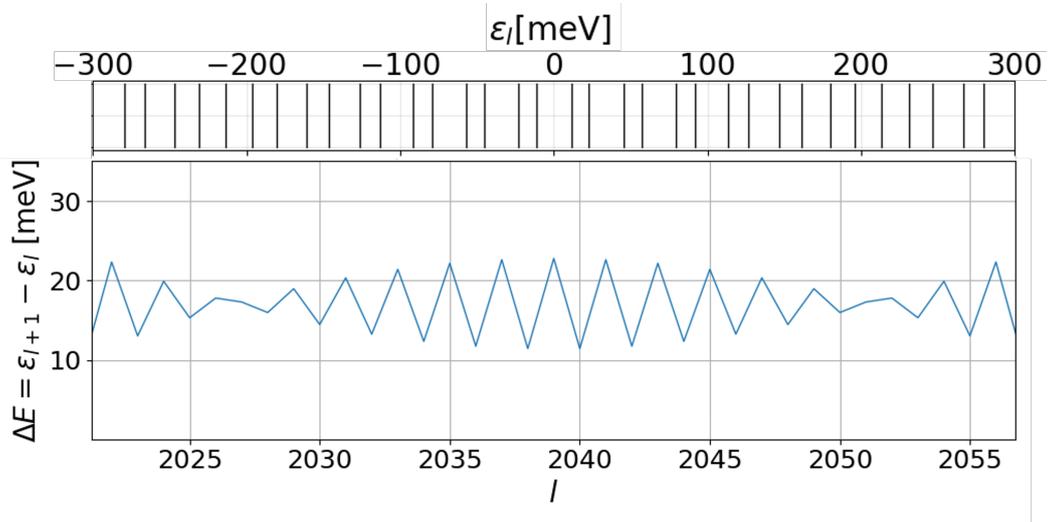


図4.24: Minimal 終端ナノチューブ (5, 5) の離散準位とその準位差。キャップを終端しない場合も vernier スペクトルが確認された。

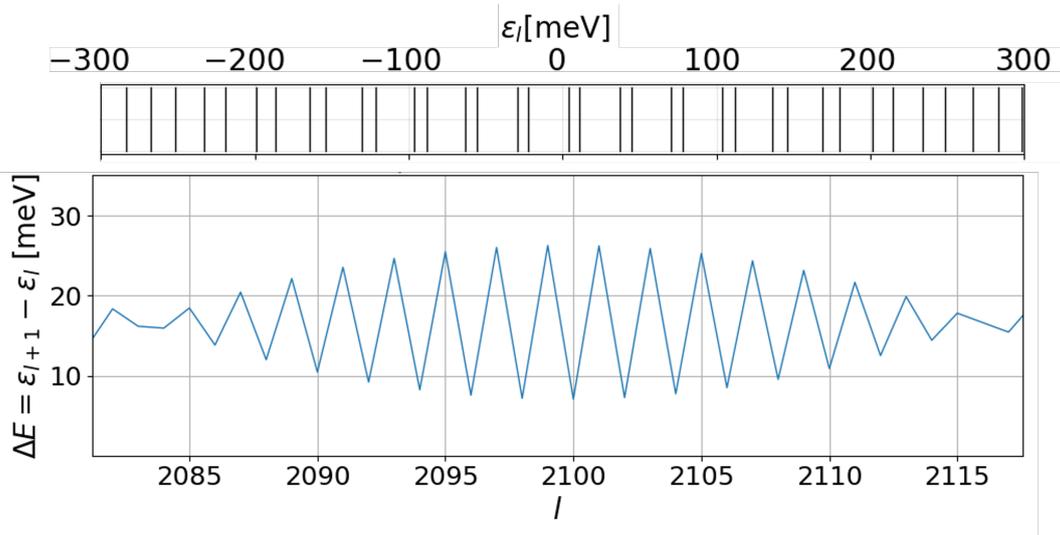


図4.25: キャップ終端ナノチューブ (5, 5) 離散準位とその準位差。

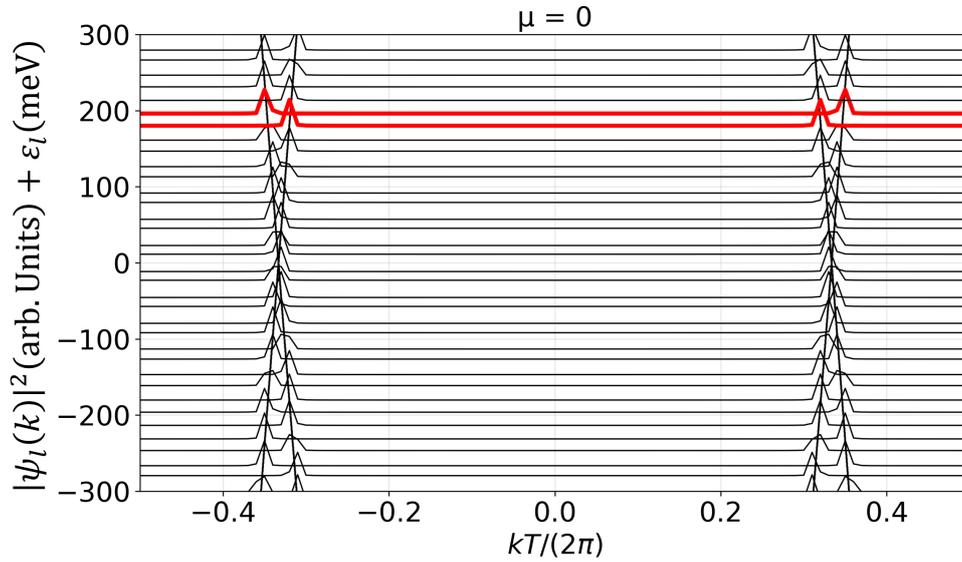


図4.26: Minimal 終端ナノチューブ (5, 5) における波数空間に対する波動関数の強度。

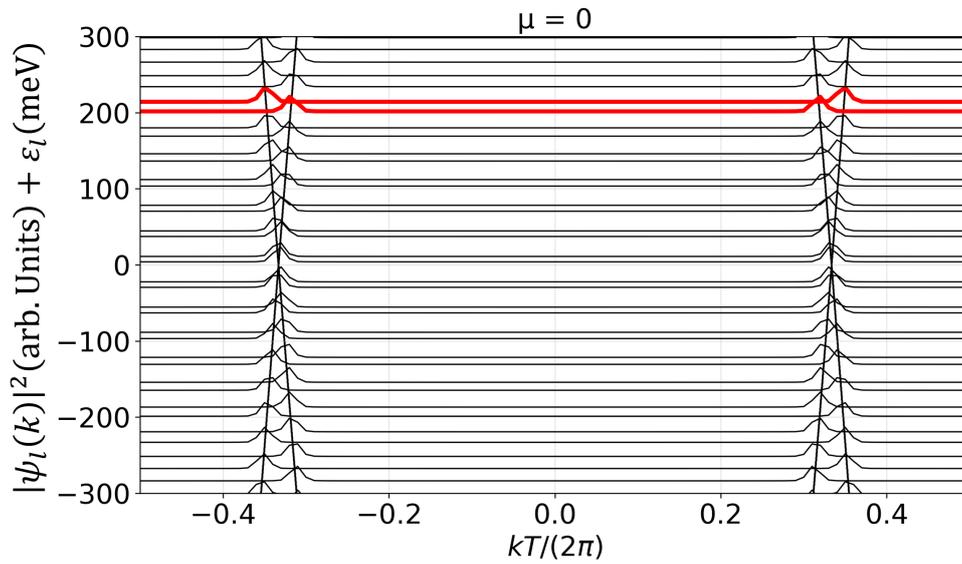


図4.27: キャップ終端ナノチューブ (5, 5) における波数空間に対する波動関数の強度。

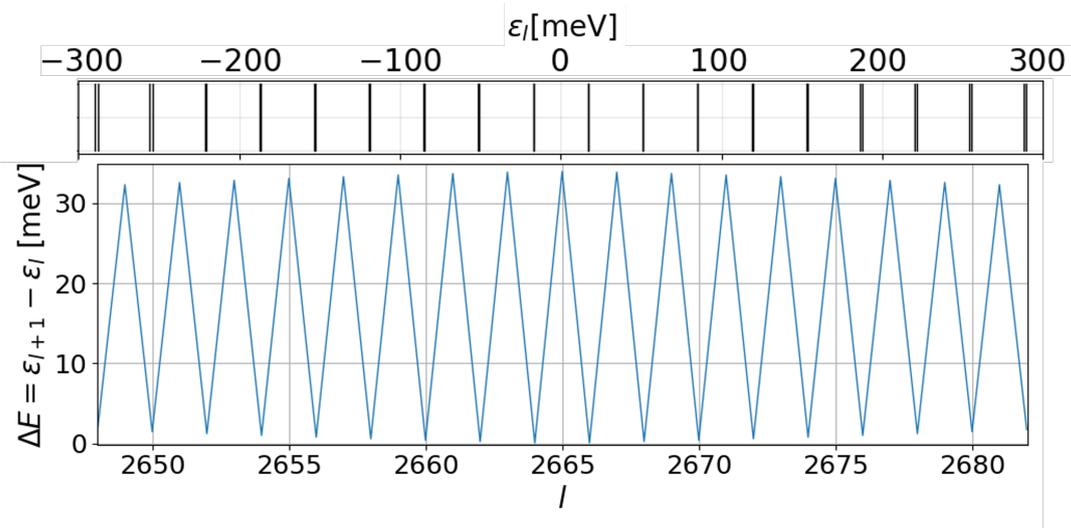


図4.28: Minimal 終端ナノチューブ (8, 5) の離散準位とその準位差。キャップを終端しない場合も若干の準位差が確認された。

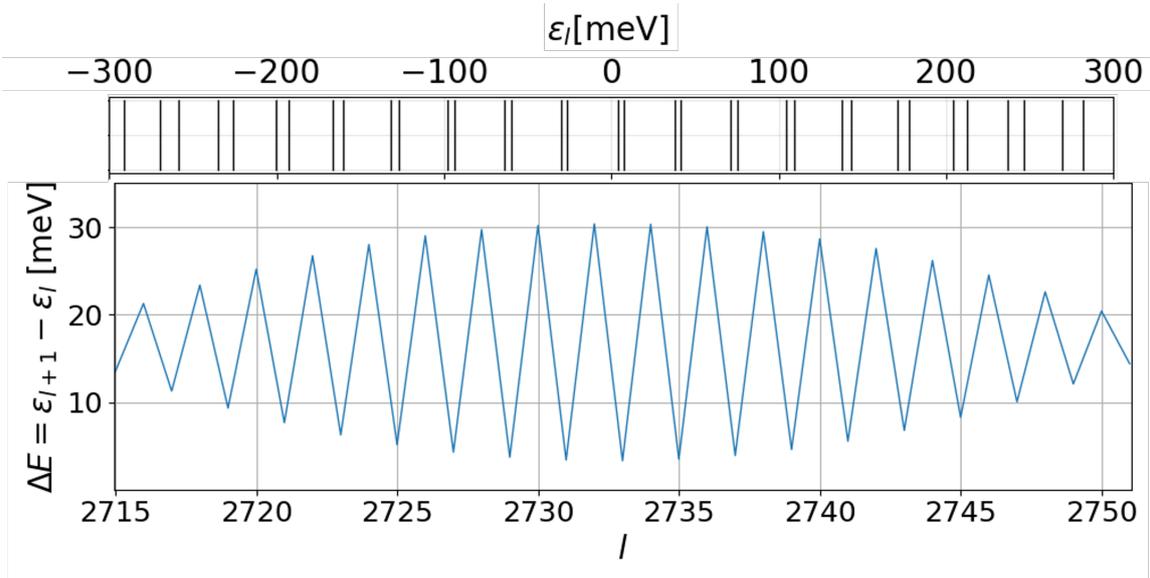


図4.29: キャップ終端ナノチューブ (8, 5) 離散準位とその準位差。

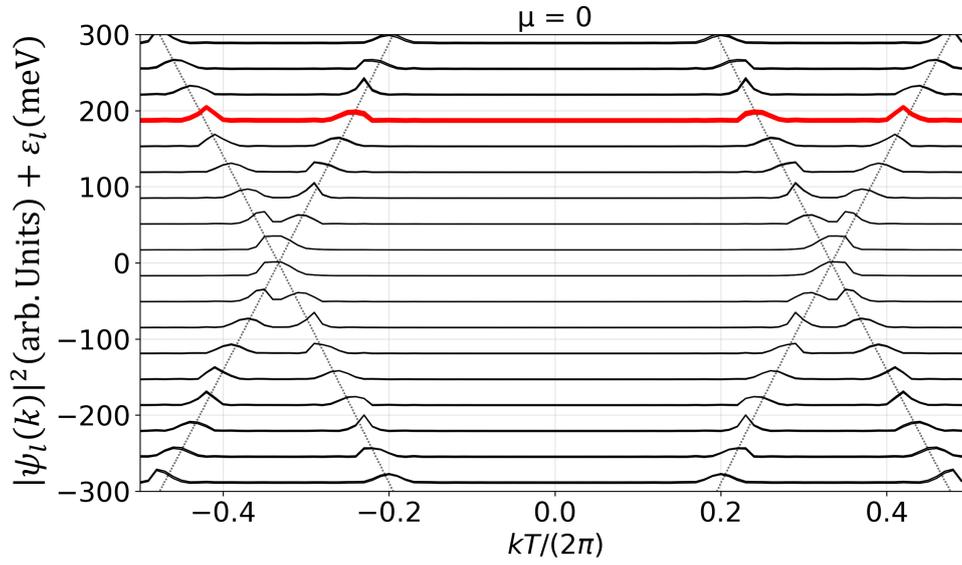


図4.30: Minimal 終端ナノチューブ (8, 5) における波数空間に対する波動関数の強度。

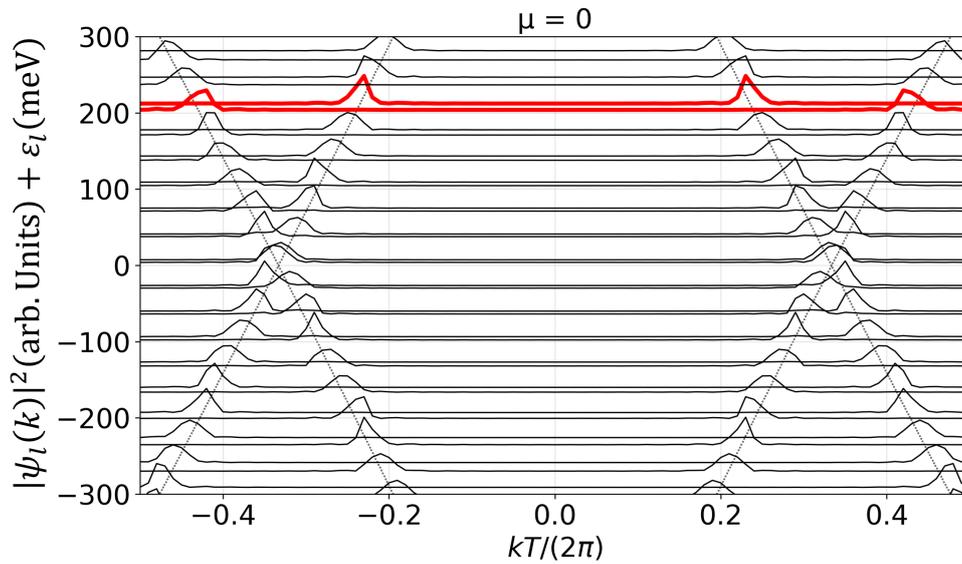


図4.31: キャップ終端ナノチューブ (8, 5) における波数空間に対する波動関数の強度。

第5章 結論

本研究では、キャップ構造を有する有限長カーボンナノチューブの離散準位について、最近接タイトバインディング法を用いた数値計算を行い、キャップ構造が離散準位と波動関数に与える影響を調べた。

ジグザグクラスに分類されるナノチューブにおいて、Minimal型開放端を有する有限長カーボンナノチューブにおける離散準位は二重に縮退することを確認した。これは、K点とK'点が異なる角運動量を有することによる。有限長カーボンナノチューブがチューブ軸まわりの回転対称性を有する場合、角運動量はいよ量子数となるため、谷縮退が生じる。一方、アームチェアクラスでは両谷が同一の角運動量を有するため、谷間の混成が生じる。本研究では、まずこれら先行研究で指摘されていた効果を数値的に確認した。

次に、キャップ構造が離散準位に与える影響を解析した。ジグザグクラスナノチューブにおいて、キャップ構造が回転対称性を有しない場合には、エネルギー準位の縮退の分裂が生じた。一方、チューブと同じ回転対称性を有するキャップ構造で終端された場合には、谷縮退が保持された。また、縮退の分裂の大きさは、ナノチューブの直径が大きくなるにつれて小さくなる傾向が確認された。

さらに、(9,0)ジグザグナノチューブについて、両端のキャップ構造が必ずしも鏡映対称な配置にならない場合の計算も行った。左端のキャップを固定し、右端のキャップ構造をナノチューブ軸に対して 40° ずつ回転させた構造を比較した結果、縮退の分裂の大きさが変化することを明らかにした。波動関数の解析から、分裂が大きい場合には、K点およびK'点成分が強く混成していることを確認した。

以上の結果から、有限長カーボンナノチューブにおける離散準位の谷縮退の有無は、カイラリティのみならずキャップ構造にも強く依存することが明らかとなった。同一のカイラリティを有するナノチューブであっても、キャップ構造の違いにより縮退の分裂の大きさは変化する。キャップ内における五員環の配置と縮退の分裂の大きさと

の定量的関係を明らかにすることが、今後の課題である。

参考文献

- [1] S. Iijima, *Nature* **354**, 56 (1991).
- [2] S. Iijima and T. Ichihashi, *Nature* **363**, 603 (1993).
- [3] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus, *Phys. Lett.* **60**, 2204 (1992).
- [4] M. S. Arnold, A. A. Green, J. F. Hulvat, S. I. Stupp, and M. C. Hersam, *Nat. Nanotechnol.* **1**, 60 (2006).
- [5] M. Zheng, A. Jagota, E. D. Semke, B. A. Diner, R. S. Mclean, S. R. Lustig, R. E. Richardson, and N. G. Tassi, *Nature Materials* **2**, 338 (2003).
- [6] H. Liu, D. Nishide, T. Tanaka, and H. Kataura, *Nature Communications* **2**, 1 (2011).
- [7] H. Wang, L. Wei, F. Ren, Q. Wang, L. Pfefferle, G. L. Haller, and Y. Chen, *ACS Nano* **7**, 1 (2013).
- [8] M. He, H. Jiang, B. Liu, P. V. Fedotov, A. I. Chernov, E. D. Obraztsova, F. Cavalca, J. B. Wagner, T. W. Hansen, I. V. Anoshkin, E. A. Obraztsova, A. V. Belkin, E. Sairanen, A. G. Nasibulin, J. Lehtonen, E. I. Kauppinen, *Scientific Reports* **3**, 1460 (2013).
- [9] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezu, S. Suzuki, Y. Ohtsuka, and Y. Achiba *Synthetic Metals* **103**, 2555 (1999).
- [10] A. Hagen and T. Hertel, *Nano Lett.* **3**, 383 (2003).
- [11] T. W. Odom, J. Huang, P. Kim, and C. M. Lieber, *Nature (London)* **391**, 62 (1998).
- [12] D. H. Cobden and J. Nygård, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 4 (2002).
- [13] W. Izumida, R. Okuyama, and R. Saito, *Phys. Rev. B* **91**, 235442 (2015).

-
- [14] M. Marganska, P. Chudzinski, and M. Grifoni, *Phys. Rev. B* **92**, 075433 (2015).
- [15] L. L. Sohn, L. P. Kouwenhoven and G. Schon: *Proc. of the NATO Advanced Study Institute on Mesoscopic Electron Transport*, 1996 (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands, 1997).
- [16] H. W. Ch. Postma, T. T. M. Teepen, Z. Yao, M. Grifoni, and C. Dekker, *Science* **293**, 76 (2001).
- [17] K. Matsumoto, S. Kinoshita, Y. Gotoh, K. Kurachi, T. Kamimura, M. Maeda, K. Sakamoto, M. Kuwahara, N. Atoda, and Y. Awano, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, 2415 (2003).
- [18] G. A. Steele, G. Gotz, and L. P. Kouwenhoven, *Nat. Nanotechnol.* **4**, 363 (2009).
- [19] Y. Oreg, K. Byczuk, and B. I. Halperin, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 365 (2000).
- [20] W. Izumida, R. Okuyama, and R. Saito, *Phys. Rev. B* **93**, 195442 (2016).
- [21] G. Brinkmann, U. Nathusius, and A. Palsler, *Discrete Appl. Math.* **116**, 55 (2002).
- [22] G. Brinkmann, O. D. Friedrichs, S. Liskin, A. Peeters, and N. V. Cleemput, *MATCH Commun. Math. Comput. Chem.* **63**, 513 (2010).