

論文の内容の要旨

論文題目 **Electronic States and Topology in Carbon Nanotube Caps**

(カーボンナノチューブキャップの電子状態とトポロジー)

氏名 矢口 竜也

カーボンナノチューブは2次元のグラファイトを円筒状にした構造である。生成されたカーボンナノチューブの多くは、端で閉じた構造を持つ。この閉じた構造はキャップと呼ばれている。2次元グラファイトは蜂の巣構造、すなわち六員環で構成されているが、キャップ構造は六つの五員環を入れることで作られる。六つの五員環の配置の仕方によって、多くの種類のキャップ構造が作られる。ある特定のキャップについては、キャップ付近に局在する状態が存在することが、理論的に示されている。また、実験的にもそのような状態がキャップ付近に存在することが走査型トンネル電子顕微鏡 (STM) により観測されている。片側にキャップの着いたカーボンナノチューブを切断し、切断したキャップつきナノチューブを0次元の量子ドットと見なし、離散化されたエネルギー準位を調べる実験などもなされている。

一方、今まで行われたキャップの電子状態に関する理論的研究は、あるキャップの構造を決めて、それに対する結果しか得られていない。また、STM や透過電子顕微鏡 (TEM) では、キャップの構造を特定することは不可能である。この博士論文における研究の目的は、十数種類のキャップについて調べて、それらの電子状態を系統的に理解することである。手法は、強束縛近似による数値計算と有効質量近似である。この有効質量近似の利点は、チューブとキャップにおいて適切な境界条件のもとで微分方程式を解く手法であるため、ある程度解析的に計算できることにある。十数種キャップの中の2種類を図1に示す。以下でナノチューブは金属的なアームチェア型ナノチューブに限ることとする。

2次元グラファイトのブリュアン域は六角形であり、その頂点は K と K' と呼ばれている。アームチェア型ナノチューブは、この K と K' 点付近で右向き (+) と左向き (-) に進むチャンネルを1つずつもつほぼ線形な π 電子エネルギーバンドを持つ。それらを $K\pm$ と $K'\pm$ で表す。まず始めに、キャップの電子状態を調べるためカーボンナノチューブ上の電子を左側からキャップに入射させて、その散乱係数の位相を調べた。この十数種類のキャップはチューブの軸を含むある面に対して鏡映対称性を全て持っている。そのため、異なる対称性をもつ状態間に散乱

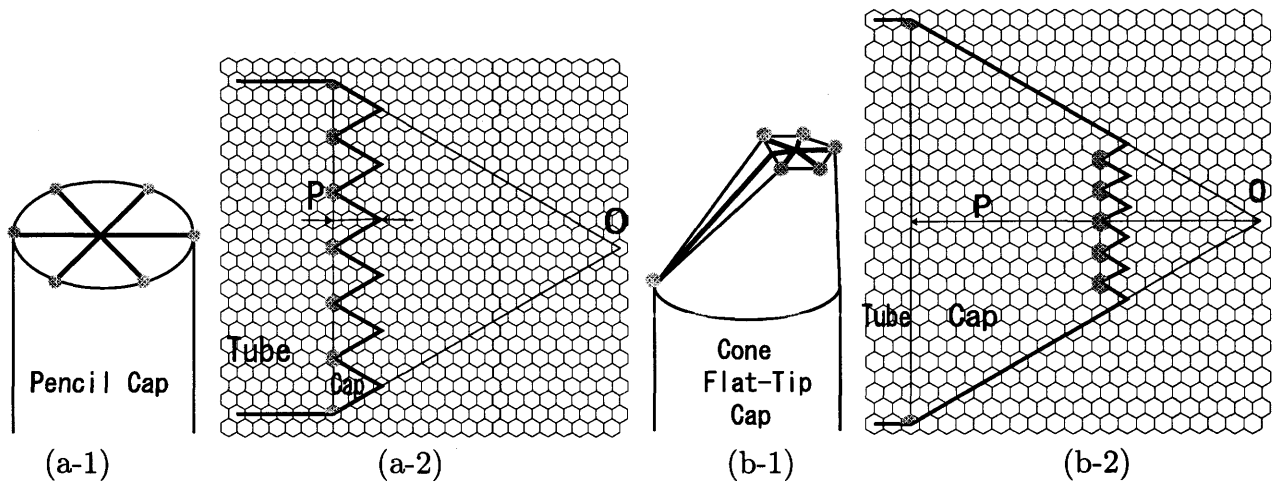


図1 キャップの模式図 (a-1) と (b-1) , その展開図 (a-2) と (b-2). 灰色の円は五員環を示す.

は起こらなくなる. ここでは, $K+$ と $K'-$, $K'+$ と $K-$ が同じ鏡映対称性に属するため, 散乱係数 $r_{KK'} = r_{K'K'} = 0$ となる. よって, $K+$ で入射すると $K'-$ で, $K'+$ で入射すると $K-$ で反射するため, 散乱行列のユニタリティーの要請から $|r_{KK'}| = |r_{K'K}| = 1$ となる. それゆえ, 以下のように位相のずれ $\theta_{KK'}$ と $\theta_{K'K}$ を定義する.

$$\begin{aligned} r_{KK'} &= \exp(i\theta_{KK'}) \\ r_{K'K} &= \exp(i\theta_{K'K}) \end{aligned} \quad (1)$$

この位相のずれから有限長ナノチューブのエネルギー準位が求められる. 得られる位相のずれ θ の結果は波数にはほぼ線形になっていることから, 次のように展開して, $\theta = \beta + 2\alpha k + \dots$, 波数の一次までとり, エネルギー分散は線形で近似すると, 以下のように, 有限長のカーボンナノチューブキャップのエネルギー準位が以下のように近似的に求まる.

$$\varepsilon_{\pm} = \frac{\gamma}{T + \alpha_{KK'}^R + \alpha_{K'K}^L} \left[\pi \left(n \pm \frac{2}{3} \nu_q \right) - \frac{\beta_{K'K}^L}{2} - \frac{\beta_{KK'}^R}{2} \right], \quad (2)$$

ここで, ε_+ と ε_- はそれぞれの異なる鏡映対称性に属するエネルギー準位, (a は格子定数) はチューブの長さ $T = qa$, $\nu_q = \text{mod}(q, 3)$ である. ν_q は $K(K')$ 点での波動関数が軸方向に距離 la 移動すると, $\exp(i2\pi l/3)$ ($\exp(-i2\pi l/3)$) だけ変化することに起因する. キャップが無い場合 $\alpha = 0, \beta = \pi$ であり, この場合と比較すると, キャップの効果として, α だけチューブ端を有効的にずらし, β はその有効的にずれた端での位相のずれとして見なすことができる. R と L は右と左端での散乱を区別するために示した.

強束縛近似による結果は, キャップの先端付近の五員環の配置によらず, チューブとキャップの境界上にある最近接五員環間隔を底辺とする正三角形の高さを P とすると (図1参照), $\alpha_{KK'}$ と $\alpha_{K'K}$ は近似的に $P/4$ となり, $\beta_{KK'} \sim \pi$ と $\beta_{K'K} \sim 0$ となった. 境界にある五員環で決まる長さスケール P で結果が決まる理由は, 波動関数がキャップ先端に向かって減少し, 先端の五員環の効果が現れなくなるためである. 位相のずれに関しては, たとえキャップが先端に複数個五員環があったとしても, そのキャップは, トポロジカルに P を一辺とする正三角形 q 枚で構成されるキャップとみなせる. q は接続部上にある五員環の数に対応する ($1 \leq q \leq 6$). たとえば, 図1 (a) は $q=6$ のキャップとまったく一致し, 図1 (b) は $q=1$ のキャップに対応する.

この結果を物理的に理解するために, 正三角形 q 枚で構成されるキャップについて, 有効質量近似による手法でしらべた. この近似によると, $\alpha_{KK'}$ と $\alpha_{K'K}$ は約 $0.24P$, 厳密に $\beta_{KK'} = \pi$ と $\beta_{K'K} = 0$ となる. これは, 強束縛近似と非常に良い一致を示している. また, キャップの中の波動関数は, ほぼ第一種ベッセル関数 J_1 と J_2 で表され, 特にエネルギー $\varepsilon = 0$ で, 先端に向かって線形で減衰する波となることがわかった. また, チューブとキャップの接続部上の五

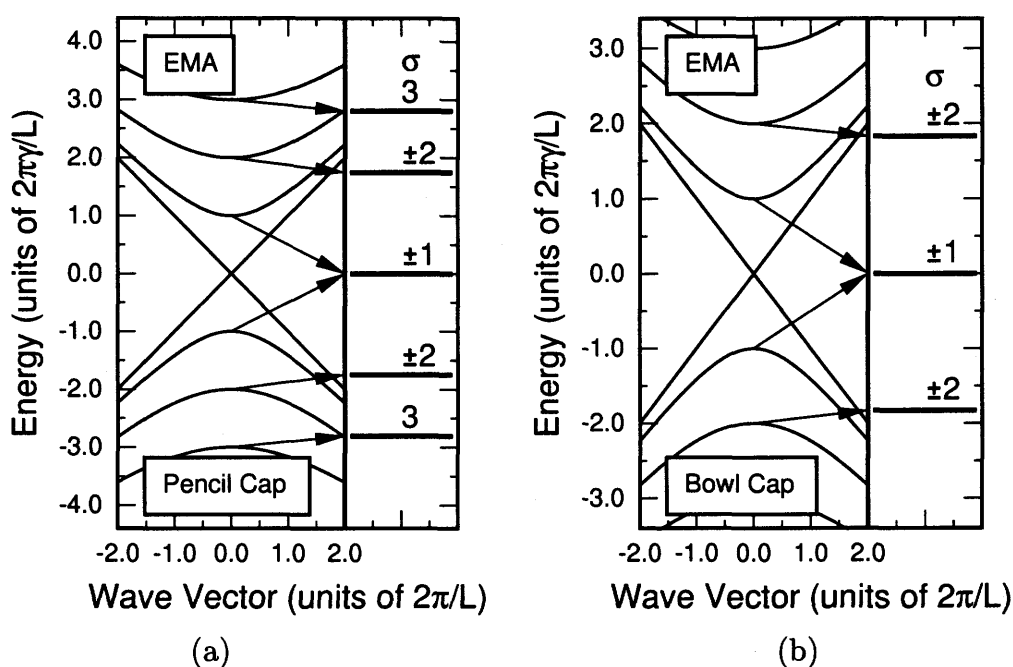


図2 (a) 六枚, (b) 五枚の正三角形で構成されるキャップにおける有効質量近似による局在状態結果とエネルギーバンド. 各角運動量 σ に属するバンドと対応する局在状態を矢印で示す.

員環付近で、波動関数は $r^{-1/5}$ の特異な発散を示す. ここで、 r は五員環の中心を原点としたときの距離である.

また、有限長のカーボンナノチューブキャップのエネルギー準位を、得られた位相のずれから求めたものと、強束縛近似を直接対角化する手法により解いた結果は、キャップに局在する状態以外は、非常に良く一致をする. キャップのチューブ軸の周りの回転対称性が低い場合に見られる共鳴状態は位相のずれから求められる. しかし、キャップが高い対称性を持つ場合、伝播波と局在状態は異なる対称性を持っているために、位相のずれに反映しないのである. それゆえ、位相のずれからは、そもそも局在状態は調べられない.

そこで、次に、局在状態について調べた. チューブの軸周りに高い回転対称性をもつときに、局在状態が存在するため、状態を軸周りの角運動量で分類する. 始めに、正三角形 q 枚で構成されるキャップについてしらべる. すなわち、このキャップはチューブの軸周りに q 回回転対称性があることになる. この時、角運動量 σ は $-q/2 < \sigma \leq q/2$ の範囲にある q 種類の整数がとりえる. $q=5, 6$ を持つキャップの局在状態の有効質量近似による結果とナノチューブのエネルギーバンドの対応について図2で示す. 結果は、角運動量 $\sigma = \pm 1$ を持つバンドに付随する局在状態は $\epsilon = 0$ に得られ、それ以外の角運動量を持つ局在状態は、対応する価電子バンドのすぐ上と伝導バンドのすぐ下に得られることがわかった. 特に、 $\sigma = \pm 1$ を持つ局在状態の波動関数は、 $q=6$ を持つキャップの中でほぼ一様、 $q=5$ のキャップで $r^{-1/5}$ で発散する振る舞いをすることを示した. ここで r はキャップの先端を原点としたときの距離である. これらの結果は強束縛近似の結果と非常によい一致をしている.

さらに、強束縛近似により、先端に2個以上五員環が存在するキャップの局在状態について調べた. これらのキャップの局在状態の中には、正三角形 q 枚で構成されるキャップで得られる局在状態のエネルギー準位とは大きく異なる状態が $\epsilon = 0$ 付近に得られた. これらの状態は、キャップ先端に非常に局在する状態であり、このような状態は有効質量近似において、正三角形 q 枚で構成されるキャップでは制限されていたために取り入れなかった次数をもつベッセル関数とノイマン関数を取り込むことで、理解できることが分かった.