

## らせん状・直線状の鎖状高分子を カーボンナノチューブの芯に挿入した系の電子状態計算

夏目雄平

千葉大学普遍教育センター(〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町 1-33)

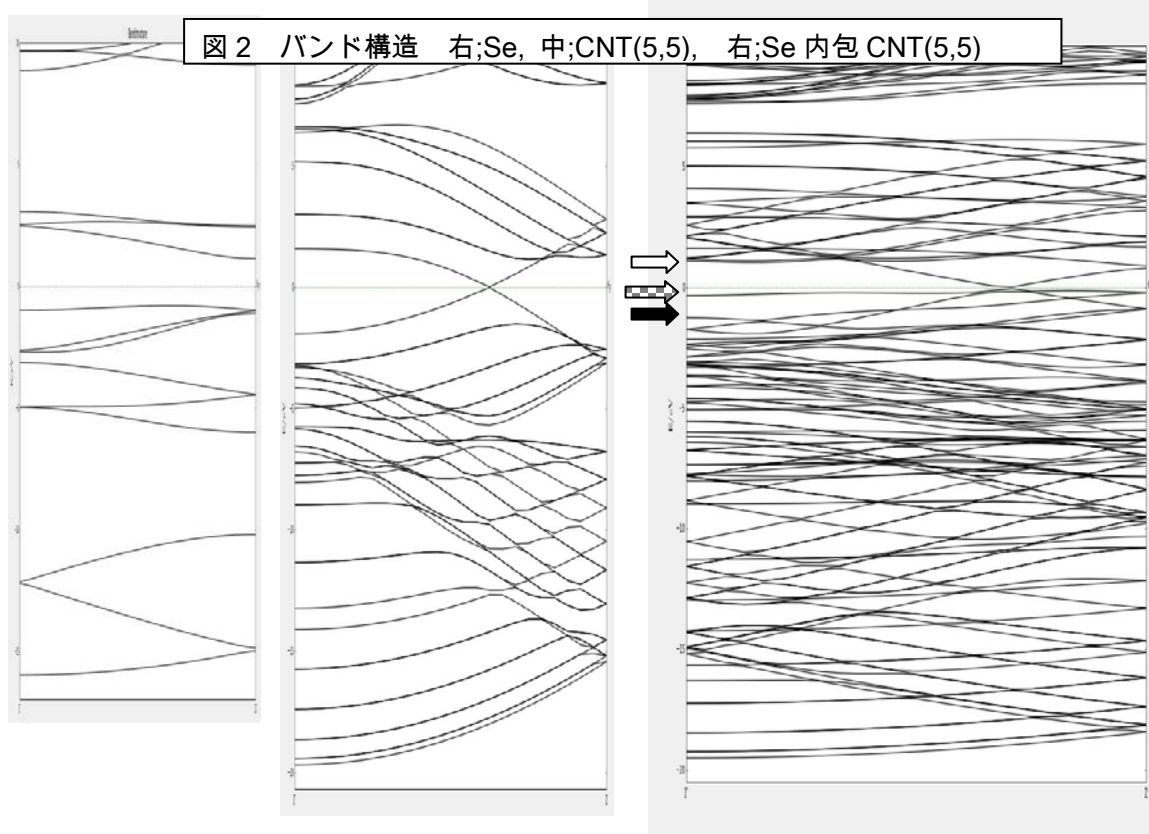
### 【はじめに】

最近、密度汎関数法に基づく、第一原理計算による電子状態の計算が、市販のアプリケーションソフトによって、容易に実行出来るようになった[1]。それを使って、最先端課題に挑戦する一例を示す。カーボンナノチューブ (CNT) は、任意の太さのものが作れるようになりつつある[2]が、最近では、ここへ、鎖状高分子周期系である硫黄、セレンを挿入した系も報告されている[3]。CNT の持つ電気伝導特性のすぐれた点は既に応用面の展開をもたらしており[2]、挿入した高分子がどのような作用するかは、極めて重要な課題である。

そこで、この系の電子状態を詳細に調べることの意義は大きい。本講演では、実験[3]に対応させて、電子エネルギーバンド計算を行う。状態密度、電子の空間分布密度、さらに、Fermi 面近傍の準位の Bloch 状態を解析することによって、芯にある鎖状系高分子の電子と CNT の電子系との混合の仕方を詳細に論じることが出来る[4]。

### 【方法】

計算には、Quantum Wise Japan 製のソフト[1]を用いた。実験では、硫黄、セレンを内包した CNT の直径が 6.8nm と報告[3]されているので、対応する直径を持つカイラル数 $(n,m)=(5,5)$ の



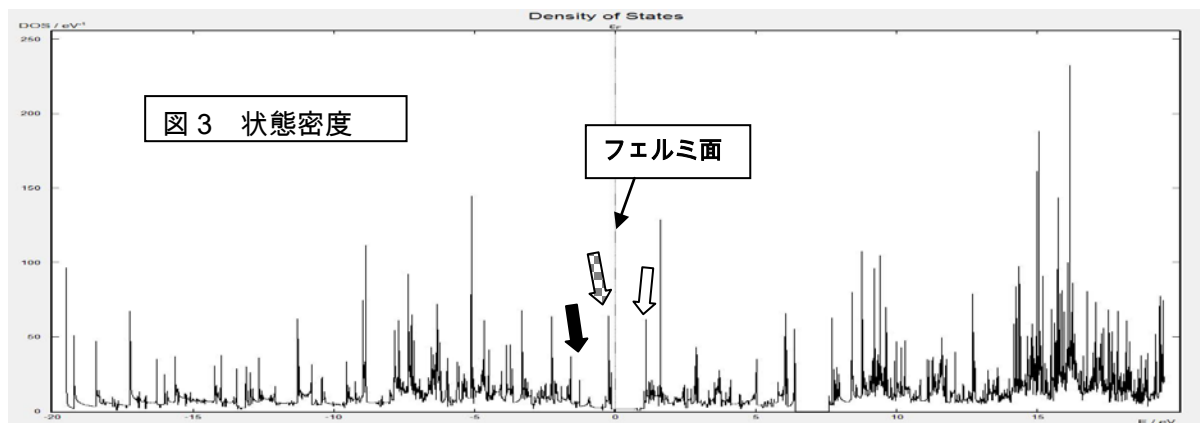


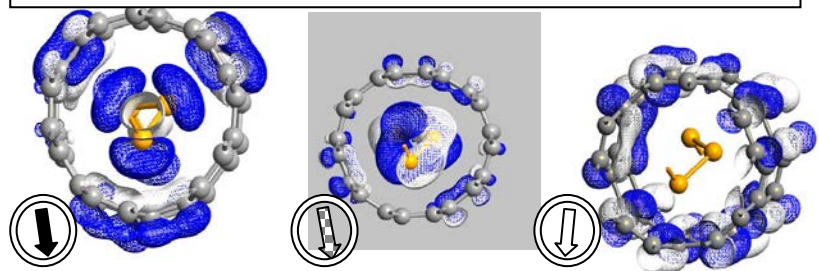
図3 状態密度

フェルミ面



図4 電子密度

図5 フェルミ面直下、面上、直上でのΓ点での Bloch 状態



CNTを用いる。図1には系の様子を示している。計算では、セレン高分子を挿入した際に、らせん構造の周期がCNTの2倍になるように配置し、この条件下での最適化を行った。

【結果】

まず、Se単独の直線鎖の電子エネルギーバンド構造を図2左に記す。鎖を構成する原子間は強い共有結合で結ばれていて、フェルミエネルギー付近は、主として最外殻の4p電子の軌道である。図2中が、CNT(5,5)のバンド構造である。ブリルアンゾーンのΓ-Z間の2/3でバンドが交差している。これはグラフェンのDirac K点に対応し、線形の分散になっている。図2右は、セレンらせん状高分子をCNT(5,5)に挿入した系のバンド構造である。ここで、図2中に比べて、ブリルアンゾーンは半分に折りたたまれている。図3は状態密度(横軸がエネルギー)である。矢印で示したように、フェルミ面近傍に特徴的な構造がある。図4は全電子密度分布である。中心のSeの電子と周囲のCNTの電子はほぼ独立と言える。弱いファン・デル・ワールス相互作用で凝集しているという見方が出来る。しかしながら、Fermi面付近のある波数でのBloch状態を調べると、微妙な混合がある。図5はFermi面付近のバンド(図2、図3の各矢印に対応)のΓ点でのBloch状態である。Fermi面直下のバンドは、中心にあるSe鎖とCNTが結合している。フェルミ面上の平らなバンドは、ほぼSeからなる。このバンドはこの系の伝導特性に大きな影響を与えると考えられる。他方、Fermi面の直上にあるバンドは、主としてCNTから成り立っている。

さらに、硫黄の場合、直線状の高分子鎖を挿入した場合についても、結果を示して論ずる。

参考文献

[1]Atomistix ToolKit version 13.8, QuantumWise A/S ([www.quantumwise.com](http://www.quantumwise.com)).  
M. Brandbyge, J.-L. Mozos, P. Ordejo'n, J. Taylor, and K. Stokbro,  
Phys. Rev. **B 65**, 165401 (2002). <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.65.165401>>

[2]テキストの例 ; H.-S.Philip Wong and Deji Akinwande, "Carbon Nanotube and Graphene Device Physics" (Cambridge University Press. Press, 2011).

[3]T.Fujimori, A.Morelos-Gomez, Z.Zhu, H.Muramatsu, R.Futamara, K.Urita, M.Terrones, T.Hayashi, M.Endo, S.Y.Hong, Y.C.Choi, D.Tomanek & K. Kaneko, "Conducting linear chains of sulphur inside carbon nanotubes", Nature Commun. 4:2162 (2013) doi 10.1038/ncomms 3162.  
<http://www.nature.com/ncomms/index.html> 信州大学エキゾティク・ナノカーボンの創成と応用プロジェクト拠点(長野市)

[4]Y.Natsume, "Numerical study of electronic states in double-walled carbon nanotubes---Formation of metallic bands by covalent bridge between tubes---" 3P-11, The 46th Fullerenes Nanotubes Graphene General Symposium, 3-5 Mar. 2014, Tokyo University, Hongo.