

令和 5 年 6 月 5 日現在

機関番号：51303

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05258

研究課題名（和文）ナノカーボンにおけるフォノンのトポロジカルな性質に関する理論研究

研究課題名（英文）Theoretical study of topological properties of phonons in nanocarbon materials

研究代表者

佐藤 健太郎（Sato, Kentaro）

仙台高等専門学校・総合工学科・准教授

研究者番号：90583550

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：グラフェンは炭素原子1個分の厚さを持つ膜状の炭素材料であり、グラフェンを直径がナノメートルほどの円筒状にした炭素材料がカーボンナノチューブである。長さが有限のカーボンナノチューブの格子振動においては末端に局在した格子振動が存在することが知られていた。本研究では局在した格子振動とそのトポロジカルな性質に着目し、面直方向の変位の動力学行列とK点近傍における電子系のハミルトニアンとの等価性、面直フォノンのバンドギャップのカイラリティ依存性、群論に基づいた微小ギャップの曲率やカイラ角依存性などについて議論し、またバネモデルによる数値計算により格子振動の解析を行なった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の研究成果はカーボンナノチューブを始めとしたトポロジカルな性質に由来するフォノンの解析において有用な指針となることが期待される。解析の各ステップにおいて、群論による結果と照らし合わせながら解析を進められるということは、曲率を取り込むような煩雑な摂動計算において有益な羅針盤となると期待される。また、フォノンのトポロジカルな性質に関する基礎研究だけではなく、フォノンが関与する熱伝導、電気伝導、またラマン散乱などの光物性、また応用研究において新しい知見を見出すきっかけとなることが期待される。

研究成果の概要（英文）：Graphene is a one-atom thick layer carbon material, and carbon nanotubes are a sheet of graphene rolled into a hollow cylinder with diameter of about 1 nanometer. It has been known that localized lattice vibrations exist at the end of a carbon nanotube of finite length. In this research, we focus on the localized lattice vibrations and their topological properties. We discuss that equivalence of the dynamical matrix of out-of-plane displacement and pi-electron Hamiltonian, chirality dependence of the band gap of out-of-plane phonons, and curvature and chiral angle dependence of small gaps based on group theory. Additionally, we calculate lattice vibrations using a force-constant model.

研究分野：ナノ構造物理

キーワード：ナノカーボン フォノン トポロジカル物性

## 1. 研究開始当初の背景

電子状態のトポロジカルな性質の発見は量子スピンホール効果といった研究分野の発展につながっただけではなく、熱電変換素子、スピントロニクスデバイス、量子コンピュータなど様々なデバイスへの応用が期待されている。

トポロジカルな性質を持つ物質の探索も急速に進展しており、2019年には無機結晶構造データベースに登録された約 27000 の物質がトポロジカル絶縁体とトポロジカル半金属に分類されている [1]。

トポロジカルな性質に由来する電子状態と物質の研究は重要かつ急務である。しかし、電子以外にも物性に関する重要な知見を得られる素励起はあり、その一つが格子振動を量子化した準粒子のフォノンである。熱伝導や電気伝導、また光の非弾性散乱であるラマン散乱のスペクトルにはフォノンに起源を持つピークが現れることが知られている。

スピン 0 のボース粒子であるフォノンのトポロジカルな性質の解明には、スピン 1/2 のフェルミ粒子である電子とは別の枠組みが必要である。これまでもフォノンのトポロジカルな性質については、周期音響システムにおける理論と実験 [2]、炭化ケイ素のナノ粒子鎖におけるポラリトン [3] などの先行研究がおこなわれているが、トポロジカルな性質に由来するフォノンと物質の構造に関する定量的な関係についての研究が必要とされている。

グラフェンは炭素原子からなる原子 1 個分の厚さのシートであり 2 次元物質である。カーボンナノチューブ(図 1)はグラフェンを円筒状にした準 1 次元物質でありトポロジカル絶縁体になることが知られている。カーボンナノチューブの物性は直径と六角格子の傾き(カイラリティ)に依存する。例えば、直径とカイラリティから金属と半導体に分類できる。

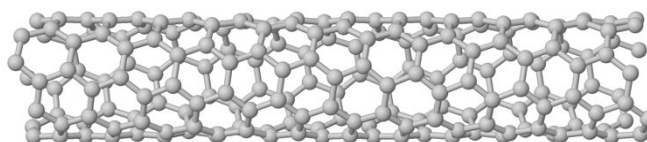


図 1. カーボンナノチューブの結晶構造の例。カーボンナノチューブの物性は直径と六角格子の傾き(カイラリティ)に依存することが知られている。

グラフェンやカーボンナノチューブといったナノカーボンとは理想的な 2 次元物質と準 1 次元物質であり、国内外で物性が詳細に研究されてきた。しかし、トポロジカルな性質に由来するフォノンが関与する物性の有無と特徴および結晶構造についての定量的な検討は十分になされていない。物性が直径とカイラリティに依存するカーボンナノチューブは、フォノンのトポロジカルな性質と結晶構造の定量的な議論をする上で最良の 1 次元物質である。

本研究により、トポロジカルな性質に由来するフォノンの振動モードやエネルギーさらに結晶構造との関係が定量的に明らかになれば、フォノンのトポロジカルな性質に関する基礎研究だけではなくフォノンが関与する熱伝導、電気伝導、またラマン散乱などの光物性へ新しい知見を見出せる可能性がある。さらに熱電素子などへの応用が期待される。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、ナノカーボンのトポロジカルな性質に由来するフォノンと結晶構造の定量的な関係を明らかにすることである。特にカーボンナノチューブの直径、長さ、カイラリティとトポロジカルな性質に由来するフォノンの振動モードやエネルギーの定量的な関係と物性を明らかにする。

## 3. 研究の方法

### (1) トポロジカルな性質に由来するフォノンの解析

グラフェンのフォノン分散関係において面直フォノンの K 点には電子とよく似たディラック点が現れる。まずは面直フォノンを対象として面直変位の動力学行列が K 点近傍で電子系のハミルトニアンと等価になることを明らかにする。群論に基づいて微小ギャップの曲率やカイラル角依存性などを考察し、簡単なモデルを用いて群論では得られない定数の見積りやマイクロ結合メカニズムについて考察する。

### (2) 有限長のカーボンナノチューブのフォノン分散関係

カーボンナノチューブにおけるトポロジカルな性質に由来するフォノンの性質を定量的に調べるため、カーボンナノチューブのフォノン分散関係と振動モードをバネモデルによる数値計算から求める。数値計算には、これまでの研究において開発と改良をおこなってきたカーボンナノチューブとグラフェンのフォノン分散関係を求めるための数値計算プログラム群を活用する。先行研究において、有限の長さのカーボンナノチューブの末端に局在した振動があることが特定のカーボンナノチューブについて報告されているが[4]、本研究では局在した振動と、直径、

カイラリティ、長さの依存性を数値計算の結果から解析し、トポロジカルな性質に由来するフォノンと直径、カイラリティ、長さとの関係を求める。また近年、カーボンナノチューブを模したマクロな大きさの模型によりトポロジカルな性質が調べられている[5]。本研究でも同様の模型を3Dプリンタで作成し、トポロジカルな性質を音波により探ることを試みる。

#### 4. 研究成果

グラフェンのフォノン分散関係において、面直フォノンのK点には電子とよく似たディラック点が現れる。このことは、面直変位の動力学行列がK点近傍で電子系のハミルトニアンと等価になることで説明できる。グラフェンの面直振動は面内振動と分離できるため、面直振動だけを取り出して最近接原子間のバネ相互作用だけを考慮しモデル化する。これは第4近接までの相互作用を含むバネ定数[6]においては、面直振動の第2近接のバネ定数の大きさは第1近接のバネ定数の大きさの10%程度であるため、点近傍のふるまいを例外として半定量的に正当化できる。

副格子 $\sigma = A, B = \pm 1$ の原子位置を $\mathbf{R}_\sigma$ とし、A, B原子の面直変位 $u_z^{(\sigma)}(\mathbf{R}_\sigma)$ に関するニュートン方程式から $\omega^2$ を決める方程式は

$$\begin{aligned}\omega^2 u_z^{(A)}(\mathbf{R}_A) &= - \sum_{j=1}^3 u_z^{(B)}(\mathbf{R}_A + \Delta_j) + 3u_z^{(A)}(\mathbf{R}_A) , \\ \omega^2 u_z^{(B)}(\mathbf{R}_B) &= - \sum_{j=1}^3 u_z^{(A)}(\mathbf{R}_B + \Delta_j) + 3u_z^{(B)}(\mathbf{R}_B) ,\end{aligned}$$

である。 $\Delta_j$ はA原子から見た最近接B原子を指すボンドである。ここで、系に含まれる格子点がN個あるとして、N個のA, B原子対の変位を並べたベクトルを $|\psi\rangle$ とし、 $u_z^{(\sigma)}(\mathbf{R}_\sigma)$ に対応する正規直交基底を $|\sigma, z, \mathbf{R}_\sigma\rangle$ とすれば、固有方程式 $\omega^2 |\psi\rangle = D |\psi\rangle$ と見なすことができる。ただし、

$$D = - \sum_{j=1}^3 |A, z, \mathbf{R}_A\rangle \langle B, z, \mathbf{R}_A + \Delta_j| + \text{h.c.} + 3 \cdot \hat{1} ,$$

であり、 $\hat{1}$ は2N次元の単位行列である。Dは定数3を除いて電子の最近接タイトバインディング模型と完全に等価である。したがって、よく知られたグラフェンの電子の静的な性質は、1電子エネルギーを $\omega^2$ 、 $\sigma$ 原子の $2p_z$ の振幅を $u_z^{(\sigma)}$ 、と読み替えることですべて面直フォノンについて成立する。例えば、分散関係は位置に関するフーリエ変換

$$|\sigma, z, \mathbf{k}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}_\sigma} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_\sigma} |\sigma, z, \mathbf{R}_\sigma\rangle ,$$

を行い、またブロッホの定理より、Dは同一波数 $\mathbf{k}$ の固有空間でブロック対角化されて

$$D(\mathbf{k}) = \begin{bmatrix} 0 & f(\mathbf{k}) \\ f^*(\mathbf{k}) & 0 \end{bmatrix} + 3\sigma_0 , \quad f(\mathbf{k}) = - \sum_{j=1}^3 e^{i\mathbf{k} \cdot \Delta_j} ,$$

となり、定数3を除いて1電子ハミルトニアンと同じ形である。ただし、 $D(\mathbf{k})$ は副格子擬スピンの2成分スピノルに作用する行列であり、 $\sigma_0$ は単位行列である。K点近傍を考えれば面直フォノンのディラック分散も半定量的に説明できる。電子と面直フォノンの対応関係は電子の $2p_z$ 軌道と原子の面直変位が同じ変換則[7]に従うことに概ね起因する。

ディラック分散の存在はカーボンナノチューブにおいて面直フォノンもカイラリティに依存したバンドギャップを持つことを意味する。電子系の基準で分類した金属型カーボンナノチューブでは面直フォノンもギャップが無く、半導体型カーボンナノチューブではギャップが存在する。カーボンナノチューブの波数ベクトルをhelical-angular construction[8,9]により構築したとき、独立な波数ベクトル $\mathbf{k}$ は

$$\mathbf{k} = \mu \frac{\boldsymbol{\beta}_1}{d} + \frac{\boldsymbol{\beta}_2}{2\pi/a_t} , \quad \left( \mu = 0, 1, \dots, d-1; \quad -\pi < \frac{k}{a_t} < \pi \right)$$

に限られる。ここで $\boldsymbol{\beta}_1$ と $\boldsymbol{\beta}_2$ は逆格子ベクトルであり、 $\mu$ はd回対称性のもとにおける結晶角運動量である。このとき動力学行列は

$$D_\mu(\mathbf{k}) = \begin{bmatrix} 0 & f_\mu(\mathbf{k}) \\ f_\mu^*(\mathbf{k}) & 0 \end{bmatrix} + 3\sigma_0 , \quad f_\mu(\mathbf{k}) = - \sum_{j=1}^3 \exp\left(i\mu \frac{\boldsymbol{\beta}_1 \cdot \Delta_j}{d}\right) \exp\left(ik \frac{\boldsymbol{\beta}_2 \cdot \Delta_j}{2\pi/a_t}\right) ,$$

と書かれ、それぞれの $\mu$ における分散関係が定まる。 $D_\mu(\mathbf{k})$ は定数部分を除き非対角成分しか持たない。もしも、 $\mu$ に対応する分散にギャップがあれば巻き付き数

$$w_\mu(\mathbf{k}) = \frac{1}{2} \oint \text{darg} f_\mu(\mathbf{k}) ,$$

によって特徴づけられるトポロジカル絶縁体となる。

金属型カーボンナノチューブの電子のディラックコーンが曲率によって微小ギャップが生じることが知られている[10]が、微小ギャップの曲率とカイラル角依存性はミクロな詳細によらず群論に基づいて対称性だけで導出できる[11]。面直フォノンは電子と同じ変換則に従うため電子系とまったく同じ形の微小ギャップが現れ、ギャップが開くミクロな機構も電子系と本質的には変わらない。

電子の場合、曲率半径を  $R$  とするとディラック点  $K$  点からシフトすることが知られている[11,12]。微小ギャップの大きさはミクロな理論で見積もらなければならないが、一方で曲率・カイラル角依存性はグラフェンの結晶構造と曲率のもつ対称性に基づいてミクロの詳細に踏み込まずに群論だけで決定できる[11]。 $K$  点の小群  $D_{3h} \times \{I, PT\}$  において、格子の  $z$  方向の変位  $u_z$  は電子の  $2p_z$  軌道と同じ  $E''$  表現をなす。 $E''$  表現を結ぶ遷移行列（すなわち擬スピン演算子  $\sigma$  の各成分）は  $E'' \times E'' = A'_1 + A'_2 + E'$  表現であり、この行列と曲率の積から得られる全対称表現がハミルトニアンを決める。群論には電子に固有の性質を全く使用していないため、同じ議論が同じ  $E''$  表現をなす面直フォノンについても成立する。したがって  $K$  点において曲率の効果を取り入れた有効動力学行列は定数を除いて同じ形になることが直ちに分かる。解析の各ステップにおいて群論による結果と照らし合わせながら進めることができるということは、曲率を取り込むような非常に煩雑な摂動計算において有益な羅針盤となる。

また、カーボンナノチューブのフォノン分散関係と振動モードをバネモデルによる数値計算から求め、有限の長さのカーボンナノチューブの端に局在した振動の様子と特徴、また特に面直フォノンにおける性質について、直径、カイラリティ、長さとの関係について解析を行なった。加えて有限の長さのカーボンナノチューブをマクロな大きさで模した直径が 10cm ほどのトポロジカルな性質を調べられるモデルの設計および実際に 3D プリンタで出力を行ない、測定に必要な事項の検討を行った。

本研究による研究成果はカーボンナノチューブを始めとしたトポロジカルな性質を持つフォノンの解析において有用な指針の一つとなることが期待される。

#### <引用文献>

- [1] M.G. Vergniory, L. Elcoro, Claudia Felser, Nicolas Regnault, B. Andrei Bernevig, Zhijun Wang, Nature 566, 480 (2019)
- [2] Meng Xiao, Guancong Ma, Zhiyu Yang, Ping Sheng, Z.Q.Zhang, C.T.Chan, Nature Physics 11, 240 (2015).
- [3] B.X. Wang and C.Y. Zhao, Physical Review B 98, 165435 (2018).
- [4] R. Saito, T. Takeya, T. Kimura, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus., Physical Review B 59, 2388 (1999).
- [5] Zhiwang Zhang, Penglin Gao, Wenjie Liu, Zichong Yue, Ying Cheng, Xiaojun Liu, Johan Christensen, Nature Communications 13, 5096 (2022).
- [6] J. Zimmermann, P. Pavone, and G. Cuniberti, Physical Review B 78, 045410 (2008).
- [7] T. Inui, Y. Tanabe, and Y. Onodera, Group Theory and Its Applications in Physics, Springer, Berlin (1990).
- [8] C. T. White, D. H. Robertson, and J. W. Mintmire, Physical Review B 47, 5485 (1993).
- [9] R. A. Jishi, M. S. Dresselhaus, and G. Dresselhaus, Physical Review B 47, 16671 (1993).
- [10] E. A. Laird, F. Kuemmeth, G. A. Steele, K. Grove-Rasmussen, J. Nygård, K. Flensberg, and L. P. Kouwenhoven, Quantum transport in carbon nanotubes, Review of Modern Physics 87, 703 (2015).
- [11] A. Yamakage, T. Sato, R. Okuyama, T. Funato, W. Izumida, K. Sato, T. Kato, and M. Matsuo, submitted.
- [12] W. Izumida, K. Sato, and R. Saito, Journal of the Physical Society of Japan 78, 074707 (2009).

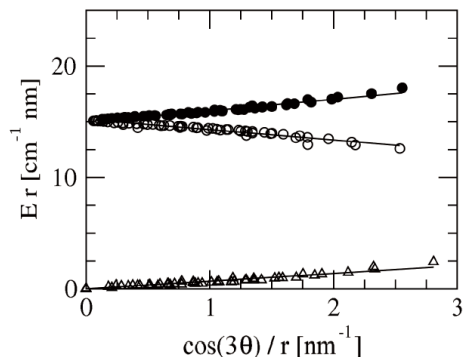


図2. バネモデルによる数値計算から求めたカーボンナノチューブの  $K$  点における二つの面直フォノンのエネルギー差。丸は半導体型、三角は金属型である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 W. Izumida, R. Okuyama, K. Sato, T. Kato, M. Matsuo	4. 巻 128
2. 論文標題 Einstein-de Haas Nanorotor	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Review Letters	6. 最初と最後の頁 17701
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevLett.128.017701	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	泉田 渉 (Izumida Wataru) (20372287)	東北大学・理学研究科・助教  (11301)	
研究分担者	奥山 倫 (Okuyama Rin) (60735562)	明治大学・理工学部・助教  (32682)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関		
中国	中国科学院大学		