

修士論文

カーボンナノチューブの二重共鳴ラマン分光

東北大学大学院理学研究科

物理学専攻

佐藤 健太郎

平成 17 年

謝辞

本研究および修士論文の作成にあたり，終始御指導頂きました指導教官である齋藤理一郎教授に心から御礼の言葉を申し上げます．

物理学についての助言を頂きました泉田渉助手に深く感謝の意をあらわします．

電子格子行列要素をはじめとするカーボンナノチューブの物性に対する助言を頂いただけでなく，プログラムの開発にも多大な御協力を頂いた Jie Jiang 様に深く感謝申し上げます．

拡張強束縛法のプログラム開発に多大な御協力を頂きました MIT の George G. Samsonidze 様に深く感謝申し上げます．*D*-band の重要な実験結果を提供して頂いただけでなく，貴重な議論をして頂きました UFMG の L. G. Cançado 様，Marcos A. Pimenta 様に深く感謝申し上げます．また共同研究者の皆様に深く感謝申し上げます．

電子光子行列要素，グラファイトにおける弾性散乱行列の議論に対して多大な御協力を頂きました小山祐司様に深く感謝申し上げます．

事務作業をおこなって頂きました隅野節子様，若生洋子様，鹿野真澄様にも感謝いたします．

また，本研究をおこなうにあたっての CREST JST からの支援を感謝いたします．

最後に，精神的，経済的に支えて頂いた私の家族に感謝申し上げます．

目次

第1章	序論	1
1.1	背景	1
1.2	目的	3
1.3	ラマン散乱の理論的背景と実験による測定結果	3
1.3.1	レイリー散乱	3
1.3.2	共鳴ラマン散乱	4
1.3.3	二重共鳴ラマン散乱	7
1.3.4	欠陥に起因するラマン散乱	12
1.4	本論文の構成	13
第2章	結晶構造	15
2.1	グラフェンの結晶構造	15
2.2	カーボンナノチューブの結晶構造	16
第3章	電子構造とフォノン	19
3.1	電子構造	19
3.1.1	グラフェンの電子構造	19
3.1.2	カーボンナノチューブの電子構造	21
3.2	電子構造によるカーボンナノチューブの分類	23
3.2.1	金属I	23
3.2.2	金属II	24
3.2.3	半導体	25
3.3	フォノン	26
3.3.1	Force Constant モデル	26
3.3.2	グラフェンのフォノン分散関係	27
3.3.3	カーボンナノチューブのフォノン分散関係	29
3.3.4	カーボンナノチューブのフォノンの固有ベクトル	29
第4章	電子格子行列要素	35
4.1	電子格子行列要素	35

4.2	Jiang らの計算結果との比較	42
4.2.1	RBM	42
4.2.2	LO	44
4.2.3	iTO	45
4.2.4	intra-valley と inter-valley 散乱における電子格子行列要素	46
第 5 章	二重共鳴ラマン強度の計算結果	49
5.1	intra-valley 散乱	49
5.1.1	IFMs	49
5.1.2	iTOLA	50
5.1.3	D' -band	51
5.2	inter-valley 散乱	52
5.2.1	$2,450\text{cm}^{-1}$	54
5.2.2	G' -band	54
第 6 章	欠陥に起因するラマン散乱の強度の計算結果	57
6.1	D -band	57
6.1.1	弾性散乱行列	57
6.1.2	D -band の強度	58
第 7 章	結論と今後の課題	61
7.1	結論	61
7.1.1	電子格子行列要素	61
7.1.2	二重共鳴ラマン散乱バンド	61
7.1.3	グラファイトにおける D -band の強度	62
7.2	今後の課題	62
7.2.1	二重共鳴ラマンバンドの強度	62
7.2.2	欠陥に起因するラマン散乱バンドの強度	62
	参考文献	63
	発表実績	67

第1章 序論

1.1 背景

カーボンナノチューブは Iijima らによって 1991 年に発見された [1, 2] 炭素原子で構成された円筒状の物質で、直径は数ナノメートル、長さは現在のところ肉眼でも確認可能な数ミリメートルのものまでが作成されている [3] ナノ素材である。

カーボンナノチューブを作成する方法はいくつかあり、その中でも工業的製造法としてはアーク放電法、High Pressure CO Conversion 法 (HiPco 法)、Catalytic Chemical Vapor Deposition 法 (CCVD 法) がある [4]。アーク放電法は低圧のアルゴンガスや水素ガスの雰囲気下で、二本のグラファイト棒の間に電圧をかけてアーク放電を起こし、陽極と陰極から炭素を蒸発させてカーボンナノチューブを生成する方法である。アーク放電法は多層カーボンナノチューブを無触媒で生成できるが、収率、純度、コストに問題がある。HiPco 法と CCVD 法は高温下 (600° から 1,200°) で炭素含有化合物の蒸気と触媒を接触させて、カーボンナノチューブを生成する方法である。HiPco 法は高圧の一酸化炭素を触媒の $\text{Fe}(\text{CO})_5$ と反応させ、単層カーボンナノチューブを高純度で生成できるが [5]、生成したカーボンナノチューブに触媒が 30%程度混合することが問題である。CCVD 法は高温下でエチレンなどの炭化水素を金属微粒子触媒上に流動させ、単層カーボンナノチューブを作成する [4]。

カーボンナノチューブはグラフェンを円筒状に巻いた物質であり、その巻き方によって金属または半導体になる [6] という他のナノ素材には見られない性質を持つ。カーボンナノ



図 1.1: 肉眼でも見られる water-assisted CVD 法によって作られた高さ 2.5mm のカーボンナノチューブの束 [3]。7mm×7mm のシリコンウェハの上にカーボンナノチューブが束になって生えている。左に見えるのはマッチ棒の先端。

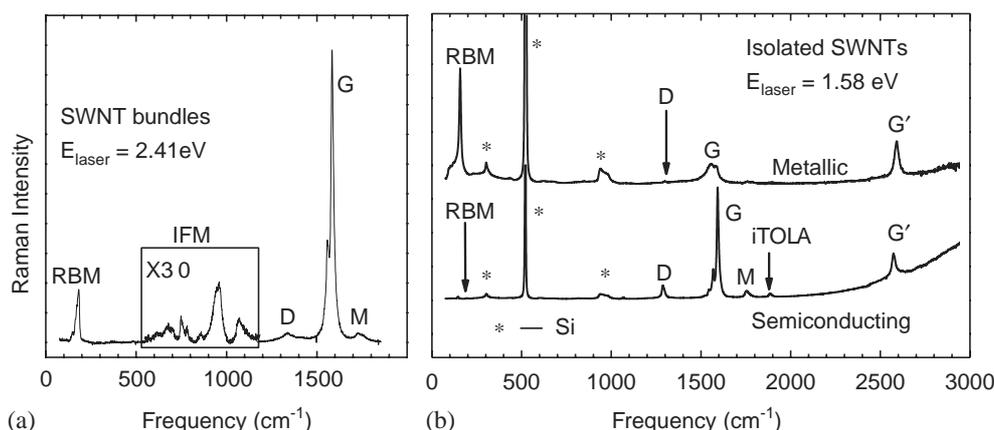


図 1.2: カーボンナノチューブによるラマン散乱光の例 [9] . (a) HiPco 法によって作られたカーボンナノチューブの束 (b) 孤立した金属カーボンナノチューブと半導体カーボンナノチューブからのラマン散乱光 . 低エネルギー側から RBM , IFMs , *D*-band , *G*-band , *M*-band , *G'*-band が見られる . 図中の*はカーボンナノチューブが敷かれている酸化シリコンからの散乱光である .

チューブの電子構造は一次元であるために、電子状態密度が発散する点があり [6]、結晶構造によってその発散点、つまりエネルギーも異なっている . これは van Hove Singularities (vHSs) として知られており [7]、フォトルミネッセンス (PL) によって vHSs 間のエネルギーを直接観測できる [8] .

vHSs の存在によりカーボンナノチューブの光学的性質は特徴付けられるので、結晶構造の異なるカーボンナノチューブの物性を分光学から探ることは有用と考えられる . PL の他にカーボンナノチューブの物性を分光学で探る手法としてはラマン分光がある . ラマン分光では、物質の格子振動により入射光が変調を起こし散乱されるため、散乱光から物質中の格子振動の状態を知ることができる . しかし、一般的には結晶のラマン分光ではブリルアンゾーン内の中心付近の情報しか得られない . 図 1.2 はカーボンナノチューブのラマン散乱光の例である [9] . カーボンナノチューブのフォノン分散と対称性から、本来は図 1.2 中では RBM と *G*-band と呼ばれるラマン散乱バンドのみがラマン活性モードとして観測されるはずである [6] . しかし、実験結果から明らかのように他所にもラマン散乱バンドが観測され、その起源が研究されている .

カーボンナノチューブではその電子構造の特殊性から [6]、ラマン分光によってブリルアンゾーンの端の情報も得ることができる . これは二重共鳴ラマン散乱として知られている [10] . この理論を使うと一つのフォノンが生成・消滅する一次のラマン散乱バンドだけではなく、二つのフォノンの組み合わせを考慮した二次のラマン散乱バンドや、一つのフォノンと弾性散乱の組み合わせを考慮した二次のラマン散乱バンドの存在を説明できる . 後者の中では *D*-band と呼ばれる試料の欠陥に起因したラマン散乱バンド [11, 12] が

良く知られている。

これらのラマン散乱バンドがどのような格子振動から成り立っているのかは、現在までに調べられてきているが、ラマン散乱バンドとフォノン分散のエネルギーの対応関係から格子振動を推測していたり、電子光子相互作用、電子格子相互作用を考慮して強度を計算している例は少なかったが、共鳴ラマン分光実験の進歩とともにラマン散乱光の相対強度を知ることが重要になってきた。

ラマン散乱バンドにあらわれる情報は格子振動の状態であり、その計算には電子格子相互作用の理解が必要である。カーボンナノチューブにおける電子格子相互作用は輸送現象、高速光学応答現象、電子の緩和現象、PLの強度を議論するうえでも必要である。

1.2 目的

本研究では二重共鳴ラマン散乱光の強度を計算することによって、実験から得られた六つの散乱バンドを作るフォノンを同定し、またラマンスペクトルの相対強度からSWNTにおける電子格子相互作用の立体構造依存性、 k 異方性の基本的知見を得ることを目的とする。

1.3 ラマン散乱の理論的背景と実験による測定結果

以下では本研究の目的となる背景および原理についてまとめる。

ラマン分光では、対象物質の格子振動における状態間遷移が起こるよりも高いエネルギーの光をあてて、入射光とは違う方向に散乱してきた光の強度をそのエネルギーに対して分光する。カーボンナノチューブにおけるラマン散乱光の起源は、これから述べる三種類に分類される。

1.3.1 レイリー散乱

レイリー散乱とは、物質に光を入射すると、原子をとりまく電子が入射光の振動数で強制振動を起こされ、同じ振動数の光を放出する現象である。レイリー散乱の散乱係数 k_s は式 (1.1) に従う。

$$k_s = \frac{2\pi^6}{3} n \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 1} \right)^2 \frac{d^5}{\lambda^4}. \quad (1.1)$$

ここで n は粒子数、 m は反射係数、 d は粒子径、 λ は波長である。レイリー散乱の効果として良く知られている例は、空の色である。式 (1.1) から青色の光は赤色の光よりも強く散乱されることが分かる。日中は太陽光が大気圏を進む距離はあまり長くないので、太陽

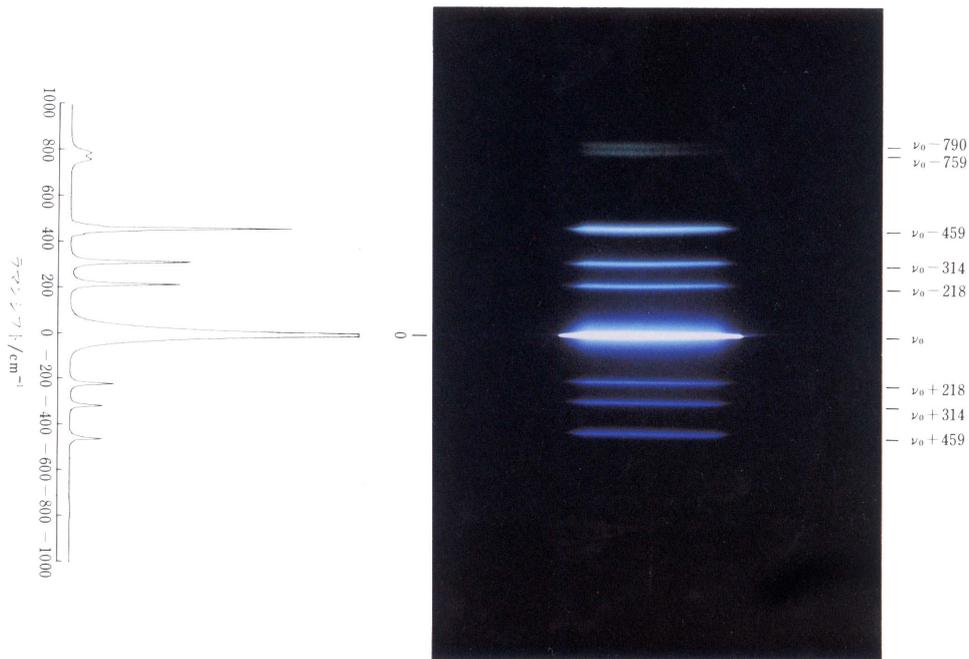


図 1.3: ラマン散乱の例．図は液化四塩化炭素によるラマン散乱光．中央の明るく青い線がレイリー散乱光．長波長側 ($\nu_0 - \alpha$) がストークス散乱，短波長側 ($\nu_0 + \alpha$) が反ストークス散乱になる．参考文献 [13] より引用．

光のうちの青色の光が多く散乱され，空が青く見える．早朝や夕方になると太陽光が大気を斜めに通過するため距離が長くなり，青色の光は散乱されすぎて強度が小さくなる．逆に赤色の光は余り散乱されないの青色の光よりも強度が強い．そのために朝焼けや夕焼けが起こる．

1.3.2 共鳴ラマン散乱

散乱光を詳しく調べると，図 1.3 のようにエネルギーが少しずれた場所に弱い散乱光の存在が分かる．これがラマン散乱光である．高エネルギー側を反ストークス散乱，低エネルギー側をストークス散乱と呼ぶ．

レイリー散乱と同様に，ラマン散乱も強制振動を受けて励起された電子が出す光である．一般的に入射光の波数は対称物質のブリルアンゾーンの大きさと比べると非常に小さいので，レイリー散乱と共鳴ラマン散乱はブリルアンゾーンの中心 (Γ 点) 付近でしか起こらない．物質がある振動数 ω で振動しているとする．そこへ振動数 Ω の光を入射すると，入射光は

$$\sin \omega t \sin \Omega t \propto \cos((\Omega - \omega)t) - \cos((\Omega + \omega)t), \quad (1.2)$$

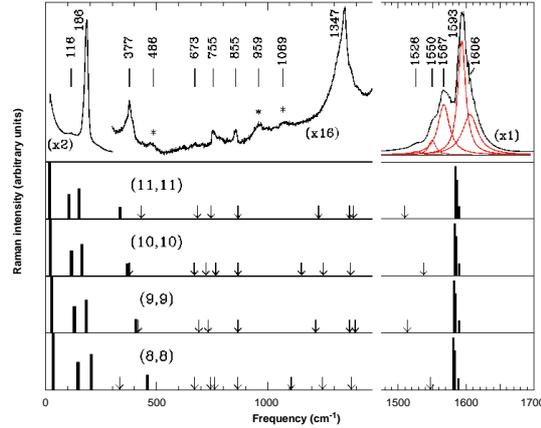


図 1.4: カーボンナノチューブにおける共鳴ラマン散乱の例 [14] .

という変調を受ける．この変調は電子のモーメントによるものである．つまりラマン散乱で観測されるのは強制振動を受けて誘起された電子の双極子モーメントになる．このモーメント μ から分極率 α は

$$\alpha_{ij} \propto \frac{\langle m | \mu_i | n \rangle \langle n | \mu_j | g \rangle}{E_n - E_g + \hbar\omega}, \quad (1.3)$$

とあらわされる．ここで $|g\rangle$, $|m\rangle$, $|n\rangle$ は電子だけではなく結晶の振動の状態も含む波動関数であり，

$$\begin{aligned} |g\rangle &= |0\rangle_e |\omega_{\text{grand}}\rangle_{\text{vib}}, \\ |n\rangle &= |1\rangle_e |\omega_n\rangle_{\text{vib}}, \\ |m\rangle &= |0\rangle_e |\omega_{\text{ex}}\rangle_{\text{vib}}, \end{aligned} \quad (1.4)$$

となる．ここで $|0\rangle_e$, $|1\rangle_e$ は電子が 0 または 1 個ある時の波動関数， $|\omega\rangle_{\text{vib}}$ は結晶が振動数 ω で振動しているときの波動関数である．基底状態 $|g\rangle$ から中間状態 $|n\rangle$ に励起され，再び電子は $|g\rangle$ と同じ基底状態であるが振動は別の状態 $|m\rangle$ に遷移する．

ラマン散乱には分極率がかかわるため，系の遷移をあらわす演算子の規約表現は分極率の規約表現であらわすことができる．振動の基底状態は全対称であるために，振動によりラマン散乱が観測されるのは，振動のモードがその物質が属する群の x^2 , y^2 , z^2 , xy , yz , zx のどれかと同じ規約表現に従うときに限定され，これらの基底を持つ振動はラマン活性モードという [15]．ラマン活性モードでなければ強度は無いが，逆にラマン活性モードであっても強度が必ずしも強いわけではない．図 1.4 にカーボンナノチューブにおける共鳴ラマン散乱の例を示す [14]．図 1.4 で矢印があるところはラマン活性であるがラマン散乱バンドが弱すぎて観測されていない．一方，図 1.4 において 1347cm^{-1} というエネルギーを持つラマン散乱バンドはカーボンナノチューブとグラファイトの Γ 点付近の

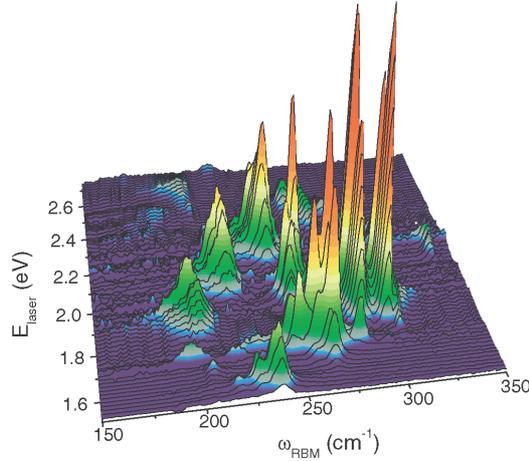


図 1.5: SWNT における RBM モードの共鳴ラマン散乱強度のレーザーエネルギー依存性 [16] .

フォノン分散には存在しない振動である．このラマン散乱バンドは *D*-band と呼ばれており，カーボンナノチューブとグラファイト中の欠陥に起因するラマン散乱バンドである．*D*-band や，他のラマン活性ではないが実験において観測されているラマン散乱バンドについては次節の二重共鳴ラマン散乱で説明できる．

図 1.5 はカーボンナノチューブにおける RBM モードのフォノンによる共鳴ラマン散乱強度のレーザーエネルギー依存性を示している [16] . 第三章で述べるようにカーボンナノチューブの電子状態密度は結晶構造に依存して，*v*HSS の位置が変化する．そのため，入射光のエネルギーを変えると個々のナノチューブの共鳴条件が変わり，ラマン散乱バンドの強度が変化する．つまり，入射光のエネルギーによってラマン強度が得られるか，得られないかが決まる．また RBM モードのフォノンはカーボンナノチューブの結晶構造によりエネルギーが異なる．これを利用すると，図 1.5 からカーボンナノチューブの結晶構造を類推することが可能となる．

ストークス線と反ストークス線の強度 I_{Stokes} , $I_{\text{Anti-Stokes}}$ は

$$I_{\text{Stokes}} \propto n_q + 1, \quad I_{\text{Anti-Stokes}} \propto n_q, \quad (1.5)$$

のように，波数 q , モード μ のフォノンの数 $n(q, \mu)$ に比例する． $n(q, \mu)$ はボーズ-アインシュタイン統計に従い，

$$n(q, \mu) = \frac{1}{\exp(\hbar\omega(q, \mu)/k_B T) - 1}, \quad (1.6)$$

フォノン分散関係 $\omega(q, \mu)$ によって与えられる．従って一般的にストークス線の方が反ストークス線よりも強度が強い．これは図 1.3 にもあらわれている．ラマン散乱においては

ストークス線と反ストークス線は対称にあらわれるので，本研究ではストークス線のみを計算対象とする．

共鳴ラマン散乱のストークス線の強度 I は [9]

$$I(\omega, E_{\text{laser}}) = C \left(\frac{E_a}{E_i} \right) (n(q, \mu) + 1) \sum_i \left| \sum_a \frac{M_{op}(i, b) M_{el-ph}(b, a) M_{op}(a, i)}{\Delta E_{ai} (\Delta E_{ai} - \hbar\omega)} \right|^2, \quad (1.7)$$

$$\Delta E_{ai} \equiv E_{\text{laser}} - (E_a - E_i) - i\gamma,$$

ここで C はカーボンナノチューブの結晶構造によらない定数， ω は波数 q ，モード μ のフォノンの振動数， E_{laser} は入射光のエネルギー， M_{op} は電子光子行列要素 [17, 18]， M_{el-ph} は電子格子行列要素，また i, a, b はそれぞれ電子の初期状態，励起状態，散乱後の状態をあらわす．ここで γ はフォノンの寿命をあらわす．共鳴ラマン散乱の強度と線幅は γ にも依存する [19] が，本研究では不確定性関係から導いた 0.06eV という定数だと近似した．式 (1.7) において E_{laser} が $E_a - E_i$ もしくは $E_a - E_i - \hbar\omega$ に等しい場合，強度が 1000 倍以上も強くなる．カーボンナノチューブでは第三章で述べるように電子状態密度に発散があるためにこの共鳴効果がより強くあらわれる．

1.3.3 二重共鳴ラマン散乱

レイリー散乱と共鳴ラマン散乱はブリルアンゾーンの中心付近のみで起こる．しかし，図 1.2 や図 1.4 のように，実験ではこの二つの散乱からは説明できない散乱光が観測されている．

Saito らはカーボンナノチューブにおけるこれらのラマン散乱バンドは，二個のフォノンの組み合わせ，または一つのフォノンと弾性散乱の組み合わせによる [10]，二重共鳴ラマン散乱によるものとした．図 1.6 はカーボンナノチューブとグラファイトにおけるラマン散乱のストークス散乱の過程を示している．ラマン散乱ではエネルギーが 1eV から 3eV のレーザーを試料に照射する．グラファイトとカーボンナノチューブの電子構造においては，この入射光のエネルギーで励起される電子はブリルアンゾーンの六角形の隅の K 点 (K 点の定義は第二章，第三章参照) 近傍の電子に限定される．なぜならばグラファイトは K 点にフェルミエネルギーを持つからである．特にグラファイトの K 点付近の電子のエネルギーバンドは図 1.6 のように直線で近似でき，等エネルギー面は K 点を中心とした円として近似される [4]．図 1.6(a) は一つのフォノンによる共鳴ラマン散乱をあらわす．図 1.6(b) は一つのフォノンの放出と弾性散乱の組み合わせ，図 1.6(c) は二つのフォノンの放出の組み合わせ，による二重共鳴ラマン散乱をあらわしている．

二重共鳴ラマン散乱過程を図 1.6 で追うと，

1. 波数 k を持つ電子が，価電子バンドから伝導バンドに励起される． M_{optic} .

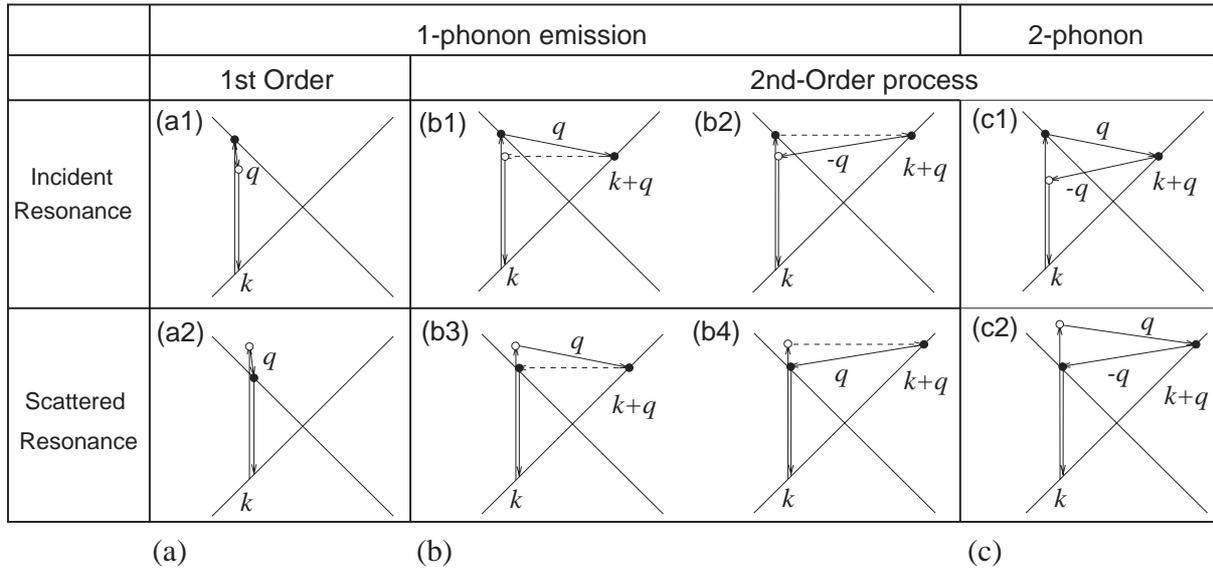


図 1.6: (a) 共鳴ラマン散乱 (b) 一つのフォノンと弾性散乱の組み合わせによる二重共鳴ラマン散乱 (c) 二つのフォノンの組み合わせによる二重共鳴ラマン散乱．実線はフォノン，破線は弾性散乱をあらわす [9]．

2. 電子が波数 q のフォノンを放出し，波数 $k + q$ へ散乱される． $M_{\text{el-ph}}$ ．
3. 電子が波数 $-q$ のフォノンを放出し，波数 k へ散乱される．運動量保存のためにフォノンの波数は $-q$ となる． $M_{\text{el-ph}}$ ．
4. 光子を放出し，最初の状態へと戻る． M_{optic} ．

となる．これらの条件に矛盾しなければ，ある K 点付近で励起された電子は，図 1.7 のように Γ 点近傍の波数だけでなく，K 点近傍の波数を持ったフォノンを吸収・放出して，別の K 点近傍へも散乱される．同じ K 点近傍での， Γ 点近傍の波数を持ったフォノンによる二重共鳴ラマン散乱の過程を intra-valley 散乱，ある K 点から異なる K 点へと散乱されるような，K 点近傍の波数を持ったフォノンによる過程を inter-valley 散乱と呼ぶ．図 1.7 は inter-valley 散乱の過程を示している．左上の等エネルギー円上の電子が，フォノンを放出して右上の等エネルギー円上へと散乱される．このとき描かれる二つの等エネルギー円上の電子に対して同様な散乱過程を起こすフォノンを全て考えると，右端にあるような円の集合を得る．このフォノンの集合の状態密度は K 点に最も近い箇所と，最も遠い箇所において発散する．そのため，二重共鳴ラマン散乱においてはこの二つの集合に属するフォノンが強くあらわれる．K 点に近いフォノンは，波数の変化が小さいのでフォノンの分散が小さく，逆に K 点から遠いフォノンの集合は波数の変化が大きいためフォノンの分散が大きい．前者を $q = 0$ ，後者を $q = 2k$ と呼ぶ．二重共鳴ラマン散乱バンドに分散が

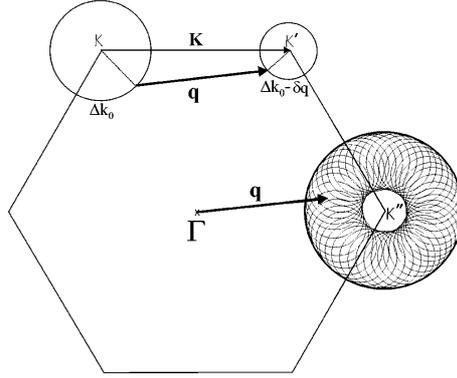


図 1.7: ストークス散乱における inter-valley 散乱の様子．右端にある円の集合の内側が $q = 0$, 外側が $q = 2k$ に対応する [20] .

なければ $q = 0$, あれば $q = 2k$ と推測される．これは intra-valley 散乱においても同様である．

ストークス散乱における二重共鳴ラマン散乱バンドの強度は [9]

$$I(\omega, E_{\text{laser}}) = \sum_i \left| \sum_{a,b,\omega_1,\omega_2} \frac{M_{op}(i, c)M_{el-ph}(c, b)M_{el-ph}(b, a)M_{op}(a, i)}{\Delta E_{ai}(\Delta E_{ai} - \hbar\omega_1)(\Delta E_{bi} - \hbar\omega_1 - \hbar\omega_2)} \right|^2, \quad (1.8)$$

となる．ここで $\omega = \omega_1 + \omega_2$ となる．ここで i, a, b, c はそれぞれ, 初期状態, 励起状態, 一つ目の散乱後の中間状態, 二つ目の散乱後の中間状態をあらわす． γ は共鳴ラマン散乱と同じように 0.06eV と近似する．

二重共鳴ラマン散乱により説明できるラマン散乱バンドのうち, 主要なものの測定値を紹介する．ここで言う, ラマン散乱バンドのシフトの高低とはすべてフォノンのエネルギーのことである．ラマン散乱バンドが高エネルギー側へシフトすると言った場合はフォノンのエネルギーが増加する方へとラマン散乱バンドが移動するということにする．

本研究で解析対象とする二重共鳴ラマン散乱バンドは次の六つである．

IFMs

Intermediate Frequency Modes (IFMs) とは 600cm^{-1} から $1,100\text{cm}^{-1}$ の微弱なラマン散乱バンドを指す [21, 22] . その強度は G -band の 100 分の 1 程度である．図 1.8 は IFMs の測定結果である [22] . IFMs の興味深い点は, 試料としてカーボンナノチューブの束を用いると, 入射光のエネルギーが増加するにつれて, ラマン散乱バンドが低エネルギー側と高エネルギー側へ移動する点である．図 1.8 において 850cm^{-1} 付近に分散の無いラマン散乱バンドが存在するが, これはカーボンナノチューブのフォノン分散から考えると Γ 点付近での oTO フォノンによる共鳴ラマン散乱バンドである．これから IFMs は Γ 点付近

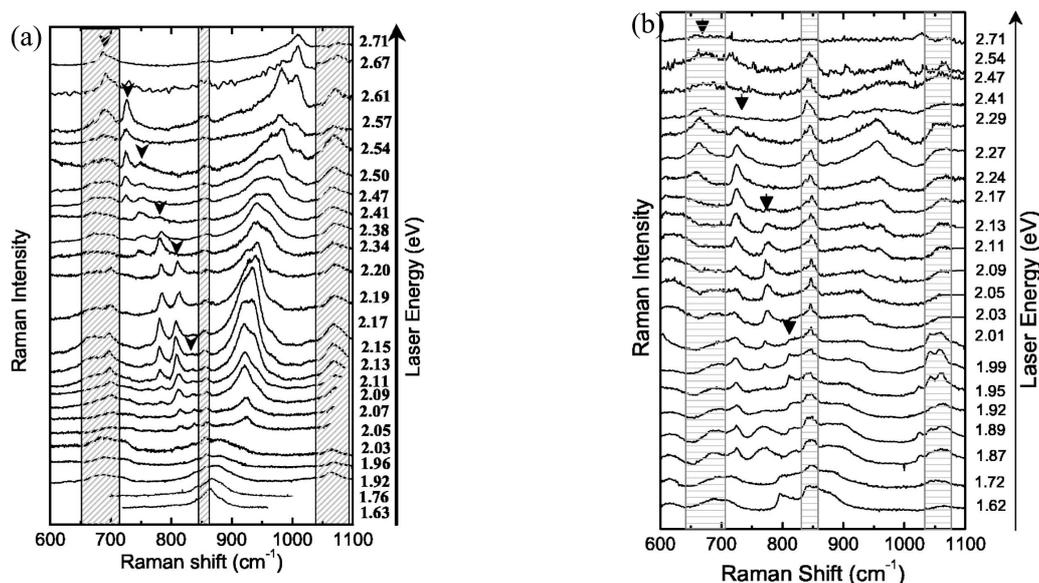


図 1.8: (a) アーク放電法により作られた直径が $1.5 \pm 0.3\text{nm}$ のカーボンナノチューブの束から得られた IFMs と (b) HiPco 法により作られた直径が $1.0 \pm 0.3\text{nm}$ のカーボンナノチューブの束から得られた IFMs のレーザーエネルギー依存性 [22] .

の音響フォノンと σ TO フォノンの結合モードだと考えられる .

$$\omega_{IFMs+} = \omega_{\sigma TO} + \omega_{\text{acoustic}}, \quad \omega_{IFMs-} = \omega_{\sigma TO} - \omega_{\text{acoustic}}. \quad (1.9)$$

σ TO フォノンが放出されるのに対して , 音響フォノンが放出 (+) もしくは吸収 (-) され 図 1.8 のような分散を作ると考えられる . Γ 点付近の散乱であるから IFMs は intra-valley 散乱である . またフォノンの状態密度を考えると , intra-valley 散乱ではジグザグナノチューブに近いほうが散乱強度が強いことが期待できる .

iTOLA

$1,800\text{cm}^{-1}$ から $2,100\text{cm}^{-1}$ の間にある微弱なラマン散乱バンドを指す . 入射光のエネルギーが増加するにつれて高エネルギー側へとシフトする . 名前の通り Γ 点付近の iTO フォノンと LA フォノンが両方とも放出 (または吸収) される結合モードだと考えられている . 図 1.9 は iTOLA モードの測定結果である [23] . 分散があるため $q = 2k$ だと考えられる .

$2,450\text{cm}^{-1}$

$2,450\text{cm}^{-1}$ 付近の微弱なラマン散乱バンドを指す . K 点付近のフォノンの組み合わせだと考えられており , まだどのフォノンの組み合わせになっているかは分かっていない . このラマン散乱バンドには分散が無いいため $q = 0$ であると考えられている . 図 1.10 は $2,450\text{cm}^{-1}$ の測定値である [24] .

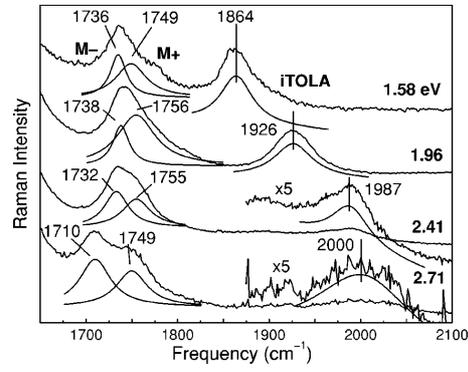


図 1.9: M-band と iTOLA . 参考文献 [23] より引用 .

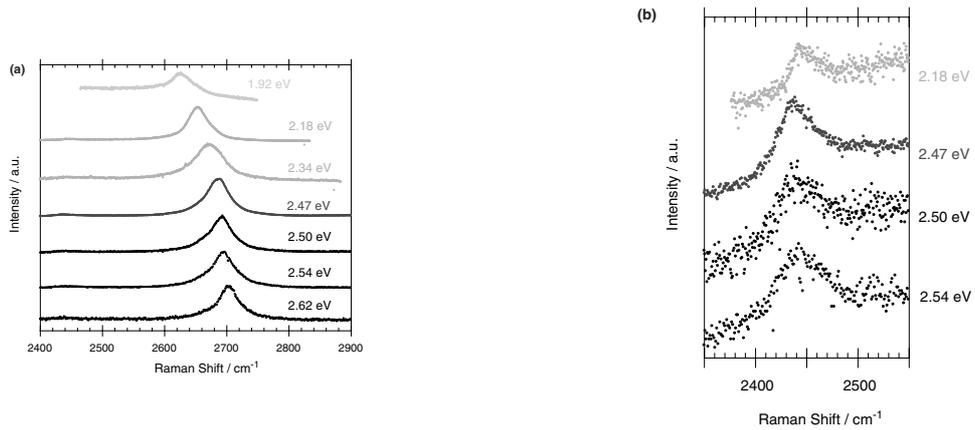


図 1.10: 孤立した SWNT における (a) G' -band と (b) $2,450\text{cm}^{-1}$ 付近 の二重共鳴ラマン散乱バンド [24] .

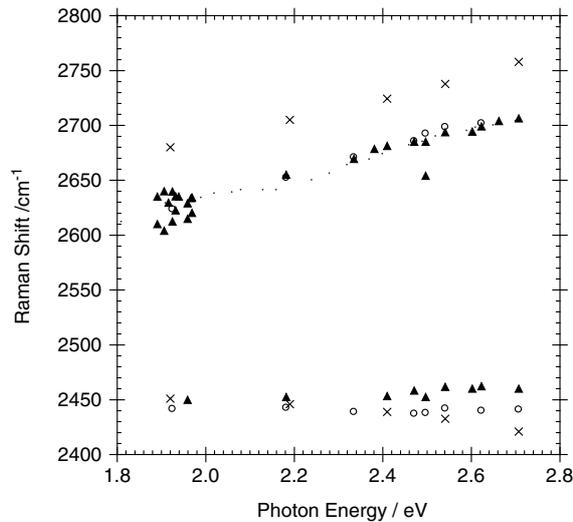


図 1.11: G' -band と $2,450\text{cm}^{-1}$ の二重共鳴ラマン散乱バンドの分散 [24] . 測定した試料は , 孤立した SWNT(丸) , 孤立した DWNT(黒三角) , HOPG(\times) .

G' -band

$2,700\text{cm}^{-1}$ 付近のラマン散乱バンドを指し , 図 1.2 に見られるように G -band のような強い強度を持つ . 図 1.10(a) に G' -band の実験での測定値を示す [24] . 図から G' -band には分散があるため $q = 2k$ だと考えられる . フォノン分散との対応を考えると G' -band は K 点付近のフォノン , inter-valley 散乱 , でラマン散乱バンドのエネルギーから D -band を作るフォノンが二個放出または吸収される倍音モードと考えられている . D -band の強度は結晶中の欠陥に依存するが , G' -band は依存しない .

D' -band

$3,200^{-1}$ 付近のラマン散乱バンドを指す . D' -band は G -band を作るフォノンが二個放出または吸収されるモードと考えられている .

1.3.4 欠陥に起因するラマン散乱

D -band

D -band は欠陥に起因する二重共鳴ラマン散乱バンドだと考えられている . 実際 , 高純度で結晶性が良いグラファイトである Highly Oriented Pyrolytic Graphite (HOPG) を用いると D -band は観測されない . HOPG に熱処理を施して意図的に欠陥を作成すると D -band が観測されるようになる . 図 1.12 は D -band が欠陥に起因していることを直接示

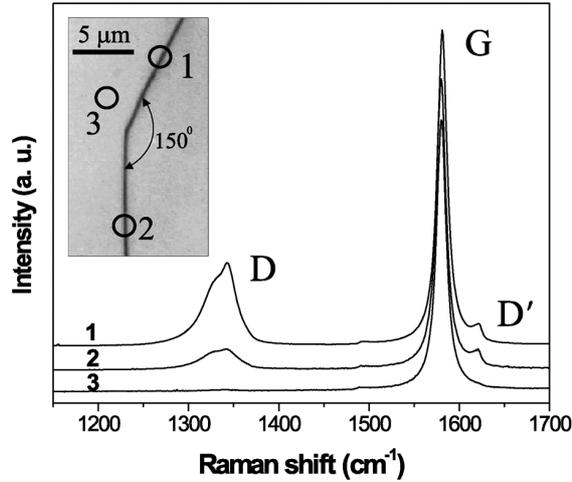


図 1.12: マイクロラマン分光を用いた D -band の測定結果．図中のラマン散乱バンドは 1. アームチェアエッジ，2. ジグザグエッジ，3. HOPG の表面からの散乱光である [12]．

す実験結果である [12]．マイクロラマン分光を用いて，HOPG の任意の箇所からのラマン散乱光を観測すると，図 1.12 のように HOPG のエッジに入射光を当てた場合にはラマン散乱光中に D -band が観測される．AFM を用いてエッジの状態を調べると，アームチェア型になっていることが観測されている．

1970 年に Tuinstra らはグラファイトにおける D -band の強度が次式に従うことを発見した [11]．

$$\frac{I_D}{I_G} = \frac{44(\text{\AA})}{L_a} \quad (1.10)$$

ここで I_D は D -band の強度， I_G は G -band の強度， L_a はクラスタのサイズをあらわす．HOPG に熱処理を加えるとグラファイトの表面にクラスタが生成される．このクラスタは図 6.1 のようなユニットセルの集合体であり，熱処理の温度によりその平均的な大きさ L_a が変化し，高温で処理するほど，クラスタのサイズが大きくなる．つまり D -band を形成する為の欠陥は減少する．2005 年に L. G. Cançado らは図 1.13 測定結果から D -band の強度は E_{laser} と L_a との間には次の関係があるとした [25]．

$$\frac{I_D}{I_G} \propto \frac{1}{E_{\text{laser}}^4 L_a} \quad (1.11)$$

1.4 本論文の構成

本節では本論文の構成を述べる．

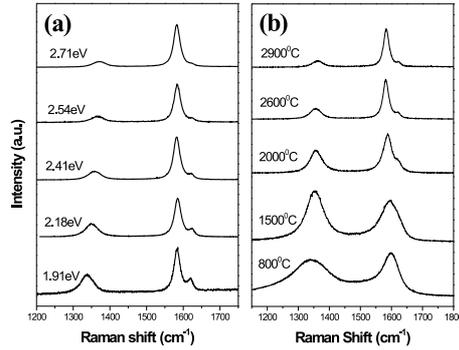


図 1.13: (a) D -band の強度の E_{laser} 依存性 (b) D -band の強度の L_a 依存性 . L. G. Cançado による [25] .

第一章では本研究の背景，目的とカーボンナノチューブにおけるラマン散乱について述べた .

第二章ではグラフェンとカーボンナノチューブの結晶構造について述べる . (n, m) という値からカーボンナノチューブの結晶構造は分類される . この分類は電子構造，フォノン，ラマン散乱の強度などに関係することが以降の章から分かる .

第三章ではグラフェンとカーボンナノチューブの電子構造とフォノンについて述べる . カーボンナノチューブにおいては電子状態密度に発散があり，またフォノンについては結晶構造による振動方向の依存性があることを示す .

第四章ではグラフェンとカーボンナノチューブにおける電子格子行列要素について述べる . Jiang らの手法 [26] に格子振動の取り扱いに補正を加えた計算をおこない，結果の比較をおこなう .

第五章ではカーボンナノチューブにおける二重共鳴ラマン散乱の強度の計算結果と実験結果との比較をおこなう .

第六章ではグラファイトにおける欠陥に依存するラマン散乱の強度の計算結果と実験結果との比較をおこなう .

第2章 結晶構造

カーボンナノチューブは炭素原子で構成されたナノサイズの管である。直径は数ナノメートル、長さは短いものはナノメートルのスケールから、長いものは現在のところ肉眼でも確認できるミリメートルの大きさまで作られている。単層の管となっているものを単層カーボンナノチューブ、二層のものを二層カーボンナノチューブ、多層のものを多層カーボンナノチューブと呼び、これらをまとめてカーボンナノチューブと呼ぶ。本研究ではカーボンナノチューブの物性を考察するうえで基礎となる単層カーボンナノチューブを研究の対象とする。以後、とくに断りが無い限りカーボンナノチューブとは単層カーボンナノチューブを指すこととし、SWNT(Single Wall Carbon Nanotube)と呼ぶことにする。

SWNTは炭素で構成された管の総称であるため、結晶構造には様々な種類がある。次章で述べるように、SWNTは各々の結晶構造の違いから電子構造に差異が生じ、半導体や金属になるなど多彩な性質をもつ。

2.1 グラフェンの結晶構造

グラフェンは炭素原子から作られる二次元のシートで、グラフェンが積み重なったものがグラファイトとなる。SWNTの結晶構造はグラフェンを円筒状に巻いたものなので、グラフェンの結晶構造の理解がかかせない。そのため、最初にグラフェンの結晶構造について述べる。図2.1のように、グラフェンは炭素原子が六角格子の上に配置された構造になっている。ユニットセルは正六角形であり、その中に二個の炭素原子を含んでいる。こ

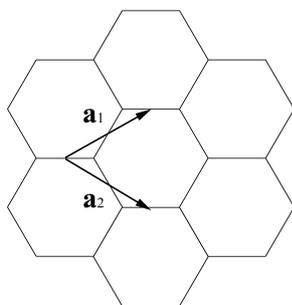


図 2.1: グラフェンの単位格子ベクトル

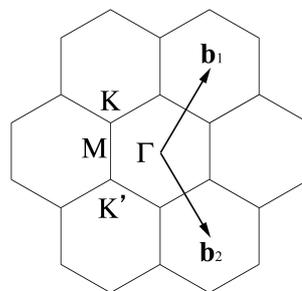


図 2.2: グラフェンの逆格子ベクトル

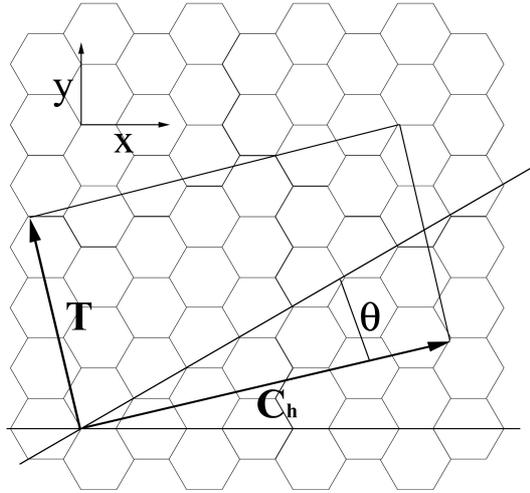


図 2.3: (5,2) ナノチューブのユニットセル

の二個の炭素原子を A 原子, B 原子と呼ぶことにする. グラフェンの基本格子ベクトルは

$$\mathbf{a}_1 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2} \right) a, \quad \mathbf{a}_2 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2} \right) a, \quad (2.1)$$

ここで a は基本格子ベクトルの大きさで, $a = \sqrt{3}a_{c-c}$ となる. a_{c-c} はもっとも近い炭素原子どうしの距離であり, $a_{c-c} \simeq 0.142\text{nm}$ なので $a \simeq 0.246\text{nm}$ である.

逆格子ベクトルは

$$\mathbf{b}_1 = \left(\frac{1}{\sqrt{3}}, 1 \right) \frac{2\pi}{a}, \quad \mathbf{b}_2 = \left(\frac{1}{\sqrt{3}}, -1 \right) \frac{2\pi}{a}, \quad (2.2)$$

となる. 図 2.2 にグラフェンの逆格子ベクトルを示す. グラフェンは実空間, 逆格子空間ともに六角格子で表現することができる.

2.2 カーボンナノチューブの結晶構造

SWNT はグラフェンを円筒状に巻いたものである. グラフェンの一部を切り出して筒状にすると SWNT のユニットセルになる. 図 2.3 のように, もとのグラフェンの座標で考えると, 二つの SWNT 用の基本格子ベクトルがあれば, SWNT のユニットセルを定義できることが分かる.

一つはカイラルベクトル (Chiral vector) と呼ばれる円周方向を定義するベクトルで, 次のように定義される.

$$\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 \quad (m \leq n; n \in \mathbf{N}, m \in \mathbf{N}). \quad (2.3)$$

グラフェンの基本格子ベクトルの係数 (n, m) によって SWNT のユニットセルは決まる．以後， n と m を SWNT の結晶構造を分類する指標として用い，カイラルベクトルの係数が n と m の SWNT を (n, m) ナノチューブと呼ぶことにする．

もう一つは Translational vector と呼ばれる SWNT の軸方向を定義するベクトルで

$$\mathbf{T} = t_1 \mathbf{a}_1 + t_2 \mathbf{a}_2, \quad t_1 = \frac{2m+n}{d_R}, \quad t_2 = \frac{2n+m}{d_R}, \quad (2.4)$$

となる．ここで d_R は $2m+n$ と $2n+m$ の最大公約数である． \mathbf{C}_h と \mathbf{T} により囲まれる部分が SWNT のユニットセルとなる．

SWNT のユニットセルには N_u 個の正六角形が含まれることが次式から分かる．

$$N_u = \frac{|\mathbf{C}_h \times \mathbf{T}|}{|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|}. \quad (2.5)$$

これからユニットセルには全部で $2N_u$ 個の炭素原子が含まれていることが分かる．

\mathbf{C}_h と \mathbf{a}_1 がなす角 θ はカイラル角 (Chiral angle) と呼ばれている．

$$\theta = \arccos \left(\frac{\mathbf{C}_h \cdot \mathbf{a}_1}{|\mathbf{C}_h| |\mathbf{a}_1|} \right) = \arccos \left(\frac{2n+m}{2\sqrt{n^2+m^2+nm}} \right). \quad (2.6)$$

θ がとる範囲は $0^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$ となる．

図 2.3 に $(5,2)$ ナノチューブの基本格子ベクトルとユニットセルを例として示す． \mathbf{C}_h と \mathbf{T} から作られるユニットセルを丸めて SWNT にするときには，この四角形の対辺上にある正六角形が滑らかにつながることが図 2.3 から分かる．

次に SWNT の逆格子ベクトル \mathbf{K}_1 ， \mathbf{K}_2 を考える．逆格子ベクトルは基本格子ベクトルと

$$\begin{aligned} \mathbf{C}_h \cdot \mathbf{K}_1 &= 2\pi, & \mathbf{T} \cdot \mathbf{K}_1 &= 0, \\ \mathbf{C}_h \cdot \mathbf{K}_2 &= 0, & \mathbf{T} \cdot \mathbf{K}_2 &= 2\pi, \end{aligned} \quad (2.7)$$

を満たすベクトルなので

$$\mathbf{K}_1 = \frac{1}{N_u} (-t_2 \mathbf{b}_1 + t_1 \mathbf{b}_2), \quad \mathbf{K}_2 = \frac{1}{N_u} (m \mathbf{b}_1 - n \mathbf{b}_2), \quad (2.8)$$

と書ける． \mathbf{K}_1 が円周方向， \mathbf{K}_2 が軸方向に対応した逆格子ベクトルになっている．

例として図 2.4 に $(6,3)$ ナノチューブの逆格子ベクトルとブリルアンゾーンを示す．短い黒線が $(6,3)$ ナノチューブのブリルアンゾーンである．SWNT のブリルアンゾーンは図 2.4 のように複数の短い線から作られている．そのため，ブリルアンゾーンのことをカッティングラインとも呼ぶ．式 (2.8) から SWNT のブリルアンゾーンは円周方向に量子化されており， \mathbf{K}_1 は N_u 倍されると最初と同じ状態にたどり着くことが分かる．すなわち円周方向には N_u 個の量子化された状態が存在し，SWNT が一次元物質であることを示している．

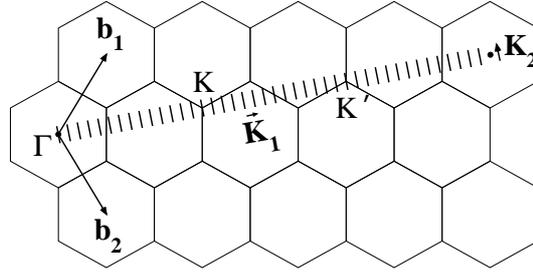


図 2.4: (6,3) ナノチューブの逆格子ベクトルとブリルアンゾーン

構造の種類	Chiral angle θ	C_h
Zigzag	0°	$(n, 0)$
Armchair	30°	(n, n)
Chiral	$0^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$	$(n, m), n \neq m$

表 2.1: 結晶構造から見たカーボンナノチューブの分類

以上より, SWNT の波数ベクトル K は次のように書くことができる.

$$\mathbf{K} = \mu \mathbf{K}_1 + k \mathbf{K}_2, \quad \left(1 - \frac{N_u}{2} \leq \mu \leq \frac{N_u}{2}; -\frac{1}{2} \leq k \leq \frac{1}{2}\right). \quad (2.9)$$

SWNT は表 2.1 のように (n, m) の値によって 3 種類に分けられる. $(n, 0)$ をジグザグナノチューブ, (n, n) をアームチェアナノチューブ, (n, m) をカイラルナノチューブと呼ぶ. 図 2.5 に $(10, 0)$ のジグザグナノチューブ, $(10, 10)$ のアームチェアナノチューブ, $(10, 4)$ のカイラルナノチューブの結晶構造を示す. これらの呼称はユニットセルの軸方向の境界の形に由来している. また θ によって六角格子が傾いているのが分かる.

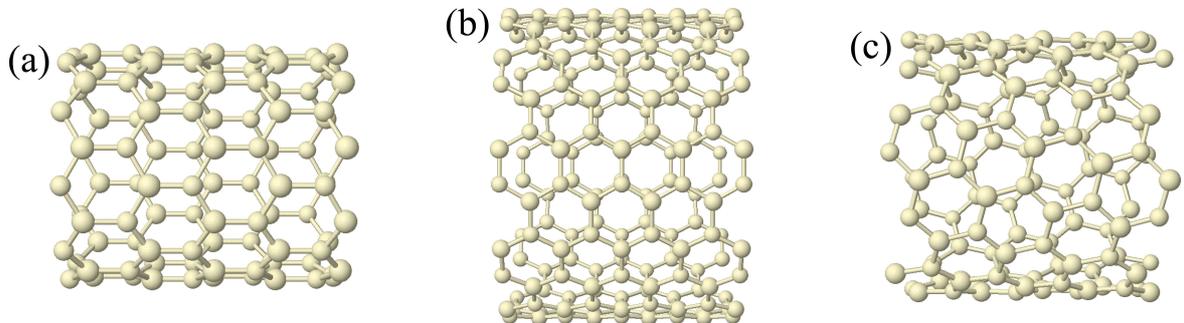


図 2.5: SWNT の結晶構造の例. (a) $(10, 0)$ のジグザグナノチューブ. 軸方向の境界がジグザグになっている. (b) $(10, 10)$ のアームチェアナノチューブ. 軸方向の境界が椅子の手すりになっている. (c) $(10, 4)$ のカイラルナノチューブ. 軸方向の境界は不規則.

第3章 電子構造とフォノン

3.1 電子構造

SWNTはその結晶構造によって半導体か金属かに別れ、表3.1のように分類される [27]. SWNTの電子構造は、結晶構造の考察と同じように、グラフェンの電子構造が基礎となる。よってグラフェンの電子構造についての考察をおこなった後に、SWNTの電子構造とその違いによる分類法を考察する。

Ge. G. Samsonidzeらは強束縛法において計算に取り入れる近接原子の範囲を最近接原子だけではなく、10Bohrの範囲にまで広げて計算をおこない [28]、実験とのよい一致を確認した。本研究ではこの手法を用いて電子構造を計算し、またこの手法を拡張強束縛法 (ETB) と呼ぶことにする。

3.1.1 グラフェンの電子構造

位置 \mathbf{r} 、波数 \mathbf{k} 、電子のエネルギーバンド a のグラフェンのプロッホ波動関数は

$$\Psi_{a,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{s,o} C_{s,o}(a, \mathbf{k}) \sum_u e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{u,s}} \phi_{s,o}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{u,s}), \quad (a = 1, \dots, 8) \quad (3.1)$$

と書かれる。ここで N は結晶中のグラフェンのユニットセルの数、 s は A または B 原子、 u は各正六角形の位置、 o は $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ の各軌道、 ϕ は電子の原子軌道の波動関数をあらわす。系のハミルトニアンを H とすると、波数 \mathbf{k} 、電子のエネルギーバンド a の固有エネルギー $E_a(\mathbf{k})$ は

$$\begin{aligned} E_a(\mathbf{k}) &= \frac{\langle \Psi_{a,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) | H | \Psi_{a,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \rangle}{\langle \Psi_{a,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) | \Psi_{a,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \rangle} \\ &= \frac{\sum_{s,o,s',o'} C_{s',o'}^* C_{s,o} \sum_{u,u'} \langle \phi_{s',o'} | H | \phi_{s,o} \rangle}{\sum_{s,o,s',o'} C_{s',o'}^* C_{s,o} \sum_{u,u'} \langle \phi_{s',o'} | \phi_{s,o} \rangle} \\ &\equiv \frac{\sum_{s,o,s',o'} C_{s',o'}^* C_{s,o} H_{s,o,s',o'}}{\sum_{s,o,s',o'} C_{s',o'}^* C_{s,o} S_{s,o,s',o'}} \end{aligned} \quad (3.2)$$

種類	分類方法	E_F 近傍のカッティングライン
半導体 I	$\text{mod}(2n + m, 3) = 1$	
半導体 II	$\text{mod}(2n + m, 3) = 2$	
	if $\text{mod}(N, 3) = 1$	$\mu_1 = \pm(N - 1)/3, \mu_2 = \pm(N + 2)/3$
	if $\text{mod}(N, 3) = 2$	$\mu_1 = \pm(N + 1)/3, \mu_2 = \pm(N - 2)/3$
金属 1	$\text{mod}(3m/d_R, 3) = 0$	
	if $d_X = 1$	$\mu_1^H = \pm(N/3 + 1), \mu_1^L = \pm(N/3 - 1)$
	if $d_X = 2$	$\mu_1^H = \pm(N/3 - 1), \mu_1^L = \pm(N/3 + 1)$
金属 2p	$\text{mod}(3m/d_R, 3) = 1$	$\mu = (3p + 2)N + m/(-3t_2)$
金属 2m	$\text{mod}(3m/d_R, 3) = 2$	$\mu = (3p + 2)N - m/(-3t_2)$

表 3.1: 電子構造から見た SWNT の分類 . $N = 2(n^2 + m^2 + nm)/d_R$, $d_R = \text{gcd}(2n + m, 2m + n)$, $d_X = \text{mod}((2n + m)/d, 3)$. $\text{gcd}(a, b)$ は a と b の最大公約数 , $\text{mod}(a, b)$ は a を b で割った余り . p は式 (3.11) から求まる .

となる . ここで $H_{s,o,s',o'}$ は飛び移り積分 , $S_{s,o,s',o'}$ が重なり積分である . 強束縛法では $E_a(\mathbf{k})$ が最小になるような係数 $C_{s,o}(a, \mathbf{k})$ を求めるので ,

$$\frac{\partial E_a(\mathbf{k})}{\partial C_{s',o'}^*} = \sum_{s,o} C_{s,o} H_{s,o,s',o'} - E_a(\mathbf{k}) \sum_{s,o} C_{s,o} S_{s,o,s',o'} = 0, \quad (3.3)$$

とする . ここで C_a を

$$C_a \equiv \begin{pmatrix} C_{1,1}(a, \mathbf{k}) \\ \vdots \\ C_{s,o}(a, \mathbf{k}) \end{pmatrix}, \quad (3.4)$$

と定義すれば , 式 (3.3) は

$$\begin{aligned} HC_a &= E_a(\mathbf{k})SC_a, \\ \det |H - ES| &= 0, \end{aligned} \quad (3.5)$$

と書くことができ , 永年方程式 (3.5) からグラフェンの電子構造を求めることができる . 実際の数値計算では H , S には Porezag らが第一原理計算から求めた値 [29] を用いた .

式 (3.5) から求めたグラフェンの電子構造は図 3.1 のようになる . 赤線が π^* バンド , 青線が π バンドとなる . グラフェンは K 点で π^* バンドと π バンドが接しており伝導体となる . これは SWNT が金属と半導体に分かれる原因となっている .

K 点近傍のエネルギーバンドは直線で近似できる [4] .

$$E(k) = \frac{\sqrt{3}}{2} \gamma_0 ka. \quad (3.6)$$

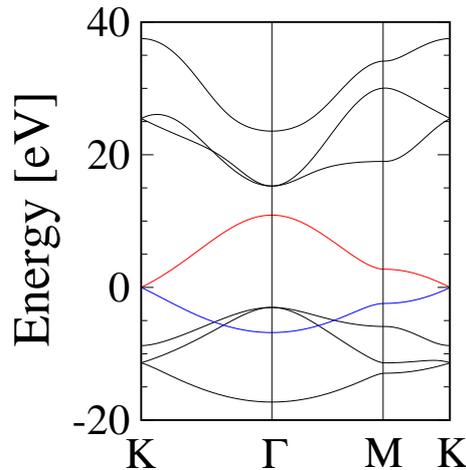


図 3.1: グラフェンの電子構造．赤線が π^* バンド，青線が π バンド．K 点でこれらのバンドが接しているのが分かる．

ここで， k は K 点から測った距離， a はグラフェンの単位格子ベクトルの長さ， γ_0 は飛び移り積分の値である．K 点に近い部分では等エネルギー面は円で近似される．実際は，等エネルギー面は円ではなく三角形に歪んでおり，その性質はトリゴナルワーピングエフェクトと呼ばれている [30, 31]．このため，SWNT のカッティングラインの K 点の横切り方により，電子の状態密度に差が現れ，物性に影響を与える．特に半導体 I と II の SWNT の間において影響があらわれる．

3.1.2 カーボンナノチューブの電子構造

SWNT の電子構造を拡張強束縛法で計算した結果を図 3.2 と図 3.3 に示す．図 3.2(a) は (10,0) ナノチューブの E_F 付近のエネルギー分散関係，図 3.2(b) は状態密度を示している．(10,0) ナノチューブにはバンドギャップがあり半導体になっていることが分かる．図 3.3(a) は (10,10) ナノチューブの E_F 付近のエネルギー分散関係，図 3.3(b) は状態密度を示している．(10,10) ナノチューブにはバンドギャップが無いために金属になっていることが分かる．

この原因は SWNT の結晶構造とグラフェンの電子構造に由来する．グラフェンはブリルアンゾーンの K 点でエネルギーバンドが接しているために伝導体になる．そのため SWNT のカッティングラインが K 点を含んで横切ると，SWNT はエネルギーギャップが無くなって金属になり，横切らないとエネルギーギャップが生じて半導体になる．

SWNT は一次元物質であるから，エネルギーバンドの傾きが 0 になる箇所で状態密度が発散する．これは van Hove Singularities (vHS) と呼ばれ [7]，vHS のエネルギー幅が小さい順に， E_{11} ， E_{22} ， \dots といった呼称がつけられている．vHS のエネルギーに近いエネ

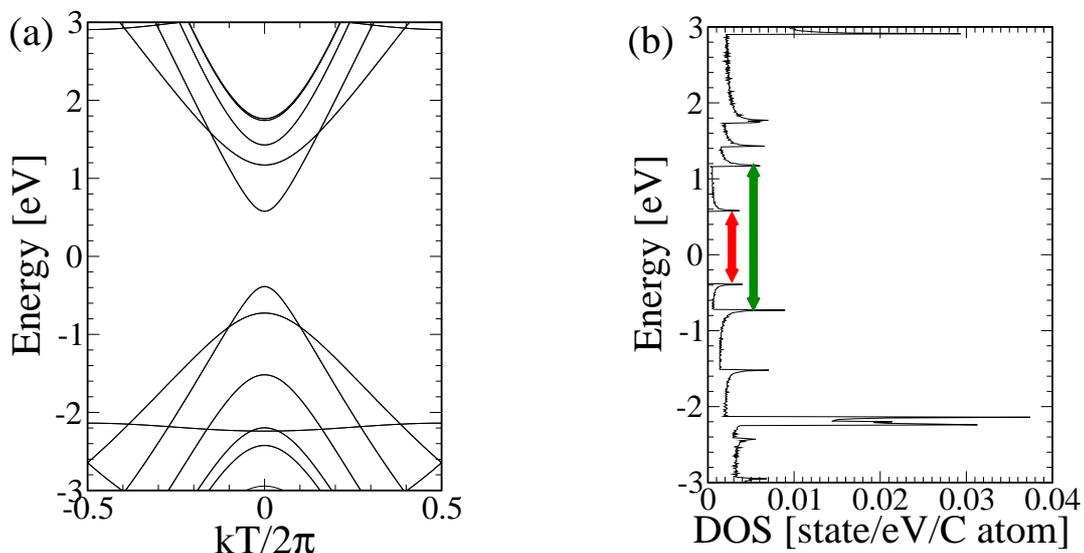


図 3.2: (a) (10,0) ナノチューブの E_F 付近のエネルギー分散関係．(10,0) ナノチューブはエネルギーギャップが存在することから半導体となる．(b) (10,0) ナノチューブの状態密度．図の赤線が E_{11} ，緑線が E_{22} に対応する．

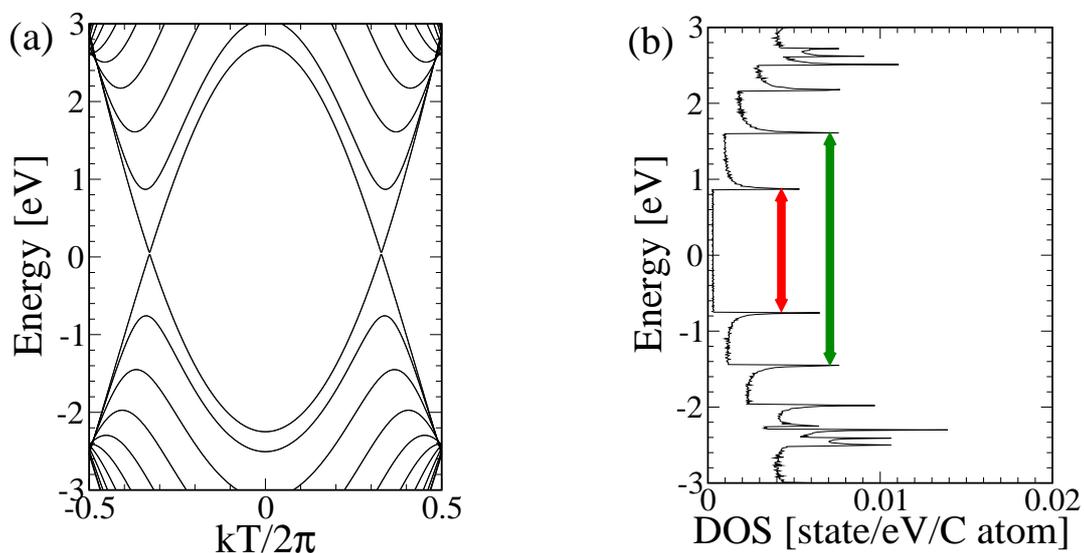


図 3.3: (a) (10,10) ナノチューブの E_F 付近のエネルギー分散関係．(10,10) ナノチューブはエネルギーギャップが存在しないことから金属となる．(b) (10,10) ナノチューブの状態密度．図の赤線が E_{11} ，緑線が E_{22} に対応する．

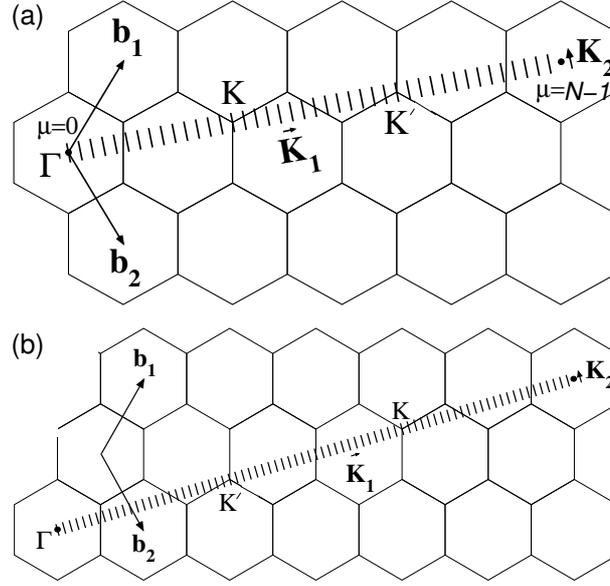


図 3.4: 金属 I の SWNT のブリルアンゾーンの例 . (a) (6,3) ナノチューブのブリルアンゾーン . ここで $N = 42$, $p = q = 1$, $\mu = 14, 28$. (b) (9,3) ナノチューブのブリルアンゾーン . ここで $N = 78$, $p = 4$, $q = 3$, $\mu = 26, 52$.

ルギーを持った光を SWNT に当てると , 強い光吸収が観測される . vHS のエネルギー幅は (n, m) により異なるため , 光のエネルギーを変えることにより SWNT の電子構造 , つまり結晶構造を推測することができる [8] .

3.2 電子構造によるカーボンナノチューブの分類

SWNT はカッティングラインの K 点の横切りかたにより , 表 3.1 のように分類される . 本節では SWNT の電子構造による分類法と , vHS を持つカッティングラインの解析的な探索法について述べる .

3.2.1 金属 I

$\text{mod}(2n+m, 3) = 0$ を満たす SWNT は金属となる . その中でも $\text{mod}(3m/d_R, 3) = 0$ を満たす SWNT を金属 I と呼ぶことにする . 図 3.4 に金属 I のナノチューブのブリルアンゾーンを示す . $N\mathbf{K}_1 = -t_2\mathbf{b}_1 + t_1\mathbf{b}_2$ かつ $0 \leq \mu < N$ であることを考慮すると , Γ 点から数えて最初に K または K' 点を横切るカッティングラインは

$$\mu\mathbf{K}_1 = \overrightarrow{\Gamma\mathbf{K}} + p\mathbf{b}_1 + q\mathbf{b}_2 \quad (0 \leq p < (-t_2), 0 \leq q < t_1; p, q \in \mathbf{N}), \quad (3.7)$$

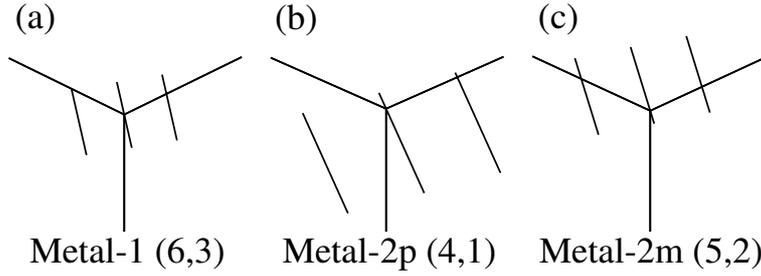


図 3.5: 金属 I と II の SWNT のカッティングラインの K 点の横切り方の例 . (a) 金属 I の (6,3) ナノチューブ (b) 金属 2p(4,1) ナノチューブ (c) 金属 2m の (5,2) ナノチューブ .

とあらわされる . ここで $\vec{\Gamma K}$ は Γ 点からブリルアンゾーンの右上にある K 点までのベクトルで

$$\vec{\Gamma K} = \frac{1}{3}(2\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2), \quad (3.8)$$

となる . 式 (3.8) を式 (3.7) に代入し , b_1 と b_2 の係数を比較すれば

$$\mu = \frac{2(3p+2)(n^2+m^2+nm)}{3(2n+m)}, \quad \mu = \frac{2(3q+2)(n^2+m^2+nm)}{3(2m+n)} \quad (3.9)$$

を得る . ここから p と q は

$$(3p+2)t_1 = (3q+1)(-t_2) \quad (3.10)$$

という関係を満たすことが分かる . t_1 と t_2 は互いに素なので

$$(3p+2) = -xt_2, \quad (3q+1) = xt_1, \quad x = 1 \text{ or } 2 \quad (3.11)$$

となる . x は式 (3.7) の p と q の条件から 1 または 2 である .

実際に , E_{11} , E_{22} を持つカッティングラインを求めてみると , (6,3) ナノチューブでは $N = 42$, $p = q = 1$, $\mu = 14, 28$, (9,3) ナノチューブでは $N = 78$, $p = 4$, $q = 3$, $\mu = 26, 52$ となる . これらの値は図 3.4 から正しいことが分かる .

3.2.2 金属 II

$\text{mod}(3m/d_R, 3) = 1$ を満たす SWNT を金属 2p , $\text{mod}(3m/d_R, 3) = 2$ を満たす SWNT を金属 2m と呼ぶことにする . 金属 II のカッティングラインが K 点を横切るときは図 3.5 のように $k \pm K_2/3$ のどちらかで横切る . そのため , K 点を横切るカッティン

グラインは

$$\mu \mathbf{K}_1 \pm \frac{1}{3} \mathbf{K}_2 = \overrightarrow{\Gamma\mathbf{K}} + p\mathbf{b}_1 + q\mathbf{b}_2. \quad (3.12)$$

とあらわされる．式 (3.7) に代入すると

$$t_1 p + t_2 q = -\frac{m}{d_R} \pm \frac{1}{3}. \quad (3.13)$$

を得る．残念ながら解析的な方法で式 (3.15) は解けないが，対応する p, q が見つければ μ は

$$\mu = \frac{(3p + 2)N \pm m}{-3t_2}. \quad (3.14)$$

となる．

3.2.3 半導体

SWNT は (n, m) が $\text{mod}(2n + m, 3) = 1$ なら半導体 I， $\text{mod}(2n + m, 3) = 2$ なら半導体 II と呼ばれる．K 点に最も近いカッティグラインは

$$\left(\mu \pm \frac{1}{3}\right) \mathbf{K}_1 \pm \frac{1}{3} \mathbf{K}_2 = \overrightarrow{\Gamma\mathbf{K}} + p\mathbf{b}_1 + q\mathbf{b}_2. \quad (3.15)$$

とあらわされる．ここで + と - は半導体の I と II をあらわす． E_{11} と E_{22} のカッティングラインをそれぞれ μ_1 と μ_2 とすれば，金属の場合と同様にして

$$\begin{aligned} \mu_1 &= \pm \frac{N-1}{3}, \quad \mu_2 = \pm \frac{N+2}{3}, \quad \text{if } \text{mod}(N, 3) = 1, \\ \mu_1 &= \pm \frac{N+1}{3}, \quad \mu_2 = \pm \frac{N-2}{3}, \quad \text{if } \text{mod}(N, 3) = 2. \end{aligned} \quad (3.16)$$

となる．

例えば，半導体 I の (4,2) ナノチューブだと $N = 28$ ， $\mu_1 = \pm 9$ ， $\mu_2 = \pm 10$ ，半導体 I の (6,1) ナノチューブだと $N = 86$ ， $\mu_1 = \pm 28$ ， $\mu_2 = \pm 29$ となる．

以上の分類法に従って電子構造により SWNT を分けると図 3.6 のようになる．

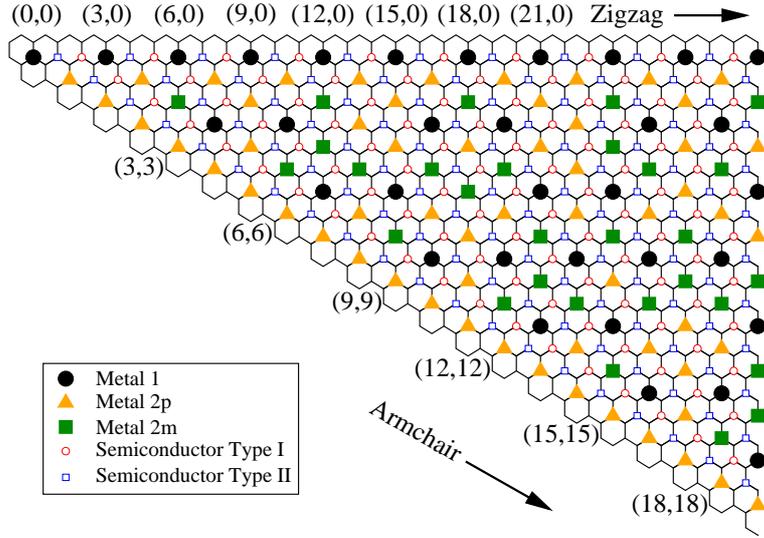


図 3.6: SWNT の電子構造による分類．分類方法は表 3.1 を参照．

3.3 フォノン

ラマン散乱スペクトルにあらわれるピークのエネルギーは，入射光のエネルギーから，相互作用により生成・消滅したフォノンのエネルギーを加減したものに等しい．励起された電子の緩和過程においては，電子がフォノンを放出しながら安定状態へと遷移する．これらの物理現象の説明にはSWNTのフォノンの性質を知る必要がある．SWNTの形状は理想的な円柱では無いので，格子振動には結晶構造依存性があらわれる [32]．

本節では Force Constant モデルからフォノンの分散関係と固有ベクトルを計算する．従来は近接原子として第四近接原子までを取り入れた計算がなされていたが [33]，Samsonidze らは第 20 近接原子までを取り入れた計算をおこない [28]，より正確な値を得た．本研究では Samsonidze らの手法を用いてフォノンの分散関係と固有ベクトルを計算し，さらに次章で述べる電子格子行列要素の計算にも用いる．

3.3.1 Force Constant モデル

ある炭素原子 i とその近接炭素原子 j とが K_{ij} という Force Constant のもとで振動をおこなっている．ここで K_{ij} は

$$K = \begin{pmatrix} K_{xx} & K_{xy} & K_{xz} \\ K_{yx} & K_{yy} & K_{yz} \\ K_{zx} & K_{zy} & K_{zz} \end{pmatrix} \quad (3.17)$$

という二階のテンソルである．運動方程式は

$$M_i \ddot{\mathbf{u}}_i = \sum_j K_{ij} (\mathbf{u}_j - \mathbf{u}_i), \quad (i = 1, \dots, N), \quad (3.18)$$

ここで \mathbf{u}_i は i 番目の炭素原子の平衡位置からのずれ， M_i は i 番目の炭素原子の質量である．今後の計算のために \mathbf{u}_i をフーリエ級数で展開する．

$$\mathbf{u}_i = \frac{1}{\sqrt{N_\Omega}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i - \omega t)} \mathbf{u}_{\mathbf{k}}^i, \quad \mathbf{u}_{\mathbf{k}}^i = \frac{1}{\sqrt{N_\Omega}} \sum_{\mathbf{R}_i} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i - \omega t)} \mathbf{u}_i. \quad (3.19)$$

N_Ω は全状態数， ω は各格子振動のモードの振動数である．式 (3.19) を式 (3.18) に代入すると

$$\left(\sum_j K_{ij} - M_i \omega^2(\mathbf{k}) I \right) \sum_{\mathbf{k}'} e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{R}_i} \mathbf{u}_{\mathbf{k}'}^i = \sum_j K_{ij} \sum_{\mathbf{k}'} e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{R}_j} \mathbf{u}_{\mathbf{k}'}^j, \quad (3.20)$$

となる．ここで I は単位行列である．この両辺に $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i}$ をかけて \mathbf{R}_i で和をとると

$$\sum_{\mathbf{R}_i} e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{R}_i} = N_\Omega \delta_{\mathbf{k}', \mathbf{k}}. \quad (3.21)$$

の関係から次式を得る．

$$\left(\sum_j K_{ij} - M_i \omega^2(\mathbf{k}) I \right) \mathbf{u}_{\mathbf{k}}^i - \sum_j K_{ij} e^{i\mathbf{k} \cdot \Delta \mathbf{R}_{ij}} \mathbf{u}_{\mathbf{k}}^j = 0. \quad (3.22)$$

ここで $\Delta \mathbf{R}_{ij} = \mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j$ である．式 (3.22) は 3×3 の要素に分解することができ，

$$D_{(ij)}(\mathbf{k}) = \left(\sum_{j''} K_{ij''} - M_i \omega^2(\mathbf{k}) I \right) \delta_{ij} - \sum_{j'} K_{ij'} e^{i\mathbf{k} \cdot \Delta \mathbf{R}_{ij'}}, \quad (3.23)$$

という永年方程式を得る．

グラフェン，SWNT のフォノン分散関係と固有ベクトルは式 (3.23) を解くことにより得られる．本研究では図 3.7 のように第 20 近接原子殻までを計算に取り入れる． K_{ij} には Dubay らが第一原理計算から求めた Force Constant を使用した [34]．

3.3.2 グラフェンのフォノン分散関係

SWNT のフォノン分散関係は SWNT の電子構造のように考えると理解しやすい．大まかに言うと，SWNT のフォノン分散関係はグラフェンのフォノン分散関係から SWNT のカッピングラインが通過する部分を切り出した形になる．そのために前節の電子構造と同じように，グラフェンのフォノン分散関係から述べる．

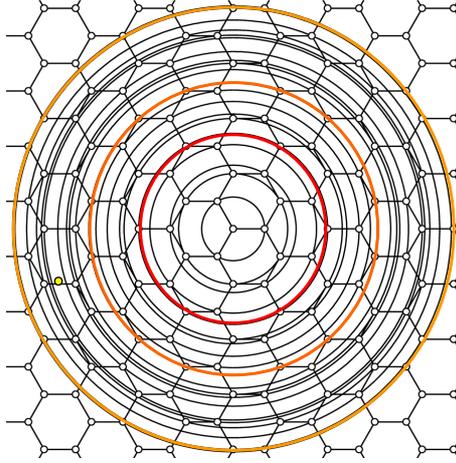


図 3.7: 中心が A 原子の場合の近接原子殻．円の中心から，赤が 5，オレンジが 10，黄が 20 番目の近接原子殻．

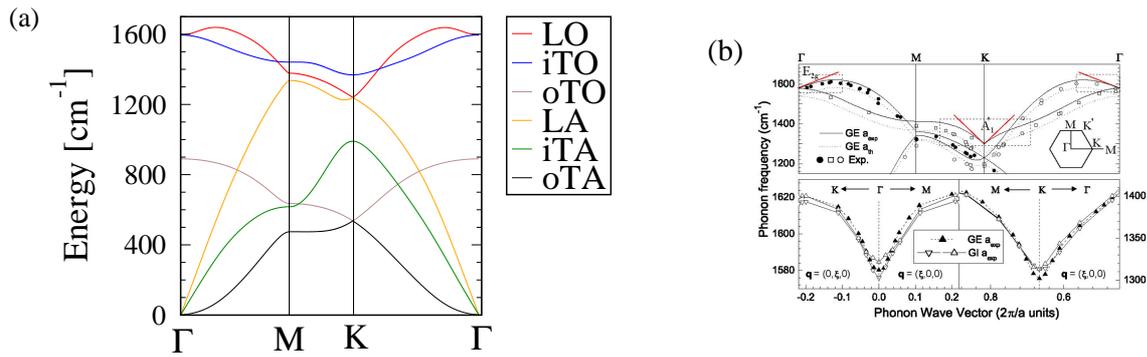


図 3.8: (a) 式 (3.23) と Dubay らの Force Constant[34] から計算したグラフェンのフォノン分散関係．(b) グラファイトにおける K 点付近の Kohn 異常．Piscanec らによる [35]．

図 3.8(a) は計算によって得たグラフェンのフォノン分散関係である．SWNT のフォノン分散関係は，グラフェンにおける oTA モードのフォノンのエネルギーが Γ 点で有限値を持つことなどを除けば，ほぼ図 3.8(a) に準ずる．Piscanec らはグラフェンの Γ 点と K 点付近の光学フォノンに Kohn 異常があると指摘し [35]，図 3.8 の K 点付近の iTO モードのフォノンが

$$\hbar\omega_q = \hbar\omega_K + \alpha q, \quad \alpha = 973\text{cm}^{-1}, \quad \omega_K = 1250\text{cm}^{-1}. \quad (3.24)$$

という式に従うとした．iTO モードのフォノンは本研究で考察の対象としている二重共鳴ラマン散乱光に深くかかわっている．そのため，Kohn 異常を考慮したフォノン分散による考察は今後の課題である．

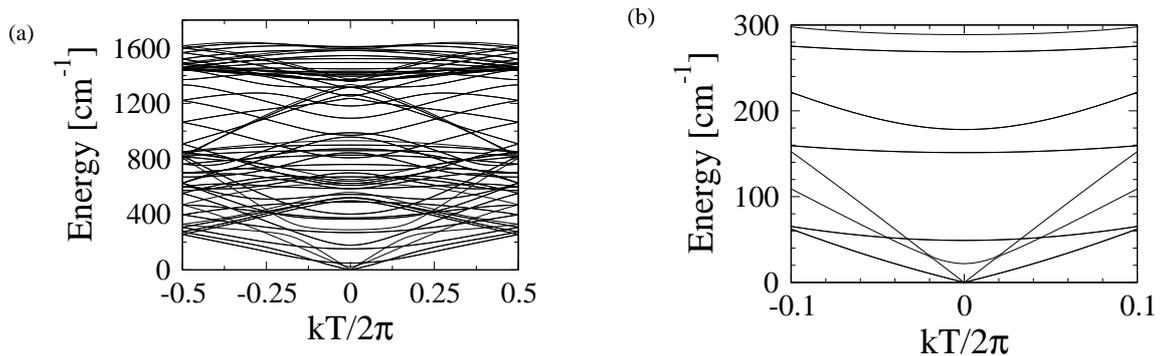


図 3.9: (10,0) ナノチューブのフォノン分散関係．(a) は全体，(b) は低エネルギー付近の拡大図．

3.3.3 カーボンナノチューブのフォノン分散関係

図 3.9(a) は (10,0) ナノチューブのフォノン分散関係，図 3.9(b) は (a) の低エネルギー部分の拡大図，同様に図 3.10(a) は (10,10) ナノチューブのフォノン分散関係，図 3.10(b) は (a) の低エネルギー部分の拡大図である．横軸はカッティングラインの K_2 方向であり， $|K_2|$ で規格化している．図 3.9，3.10 には全てのカッティングライン上でのフォノンの分枝が投影されている．

SWNT にはグラファイトと同じように六個のフォノンモードがある．SWNT はユニットセルに N_u 個の正六角形を含むので，ユニットセル中には $2N_u$ 個の炭素原子がある．格子振動の自由度は $6N_u$ 個であり，そのうちの 4 つが音響フォノンの分枝となる．図 3.9(b) と図 3.10(b) でエネルギーが 0 になっている二本の分枝のうち，エネルギーの低い方が iTA フォノン，高いほうが LA フォノンである．そのうち iTA は二重に縮退している．その上にあるのがツイスティングモード (TW) である．また 100cm^{-1} から 300cm^{-1} 付近には，ラジアルブリージングモード (RBM) と呼ばれているモードがある．RBM は Γ 点で有限のエネルギーを持つ光学フォノンの分枝である．これは SWNT の結晶構造が円筒状のためにあらわれる光学フォノンの分枝であり，次節で見るとように SWNT の軸に対して垂直な方向への一様伸縮な振動となっている．SWNT の結晶構造によって RBM のエネルギーが異なるので，RBM のラマン散乱光のエネルギーから SWNT の種類を推測することができる．

3.3.4 カーボンナノチューブのフォノンの固有ベクトル

Reich らはカイラル角が小さい (8,4) ナノチューブや (9,3) ナノチューブにおいて，LO と iTO モードのフォノンが高エネルギーの場合に混成することを第一原理計算から指摘した [32]．本節では Force Constant モデルからこの指摘についての考察をおこなう．また Reich らが計算をおこなわかった SWNT についての考察もおこなう．

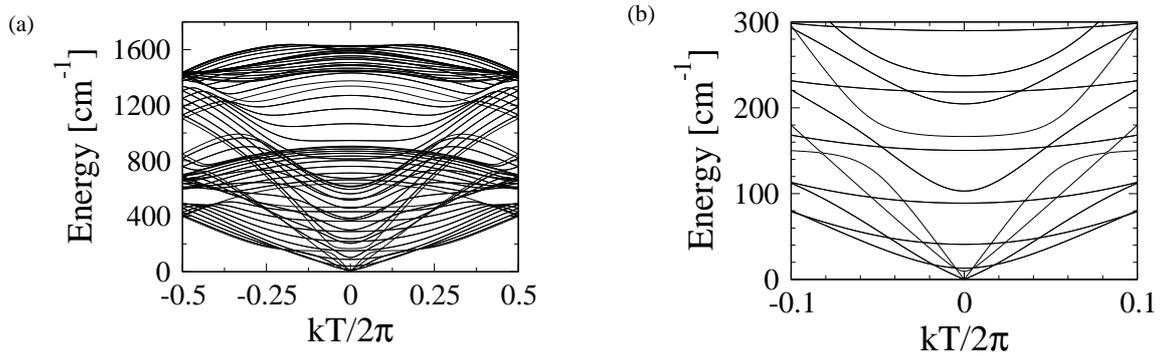


図 3.10: (10,10) ナノチューブのフォノン分散関係 . (a) は全体 , (b) は低エネルギー付近の拡大図 .

図 3.11 は (10,4) ナノチューブの Γ 点における六個のフォノンモードの振動方向を示している . 図 3.11(a) から (c) は音響フォノンであり , (c) 以外は並進運動である . (a) はナノチューブの軸方向への並進運動 (LA) , (b) はナノチューブの軸を中心とした回転運動 (TW) , (c) は軸に垂直な方向への一様な伸縮運動 (RBM) である .

図 3.11(d) から (f) は (10,4) ナノチューブの光学フォノンである . (d) は軸に垂直な方向への振動 (oTO) , (e) はナノチューブの軸方向への振動 (LO) , (f) はナノチューブの軸を中心とした振動 (iTO) をあらわす .

SWNT の結晶構造が理想的な円柱になっているとすれば , 図 3.12 の $(x, 0, 0)$ の位置にある炭素原子の Γ 点におけるフォノンの単位ベクトルは , それぞれ

$$\begin{aligned} \hat{e}_{LA}^A &= (0, 0, \frac{1}{\sqrt{2}}), & \hat{e}_{TW}^A &= (0, \frac{1}{\sqrt{2}}, 0), & \hat{e}_{RBM}^A &= (\frac{1}{\sqrt{2}}, 0, 0), \\ \hat{e}_{oTO}^A &= (\frac{1}{\sqrt{2}}, 0, 0), & \hat{e}_{iTO}^A &= (0, \frac{1}{\sqrt{2}}, 0), & \hat{e}_{LO}^A &= (0, 0, \frac{1}{\sqrt{2}}). \end{aligned} \quad (3.25)$$

となる . しかし , SWNT は正六角形が集まって出来ているために完全な円筒形ではないため , 理想的な形状からのずれが大きい . カイラルナノチューブでは例としてあげた図 3.11(e) と (f) のように , 式 (3.25) のようにはなっていない .

逆に , ジグザグナノチューブやアームチェアナノチューブのように対称性がよい SWNT の格子振動は式 (3.25) の値に近い . 図 3.13 に (10,0) ジグザグナノチューブ , 図 3.14 に (10,10) アームチェアナノチューブの Γ 点における (a) iTO と (b) LO のフォノンの振動の方向を示す . このように SWNT の結晶構造によって格子振動の方向依存性があらわれる . この傾向はジグザグナノチューブに近いカイラルナノチューブにおいて強く , ジグザグナノチューブかアームチェアナノチューブになると図 3.13 と図 3.14 のように偏向が小さくなる . 図 3.15 は (6,0) ナノチューブから (26,26) ナノチューブの Γ 点におけるフォノンの単位ベクトルの向きを示している . 各点が一つの SWNT における格子振動の向きをあらわす . (a) が RBM , (b) の赤点が LO , 青点が iTO モードのフォノンである . 緑点に近いほど LO と iTO モードのフォノンの混成が強い .

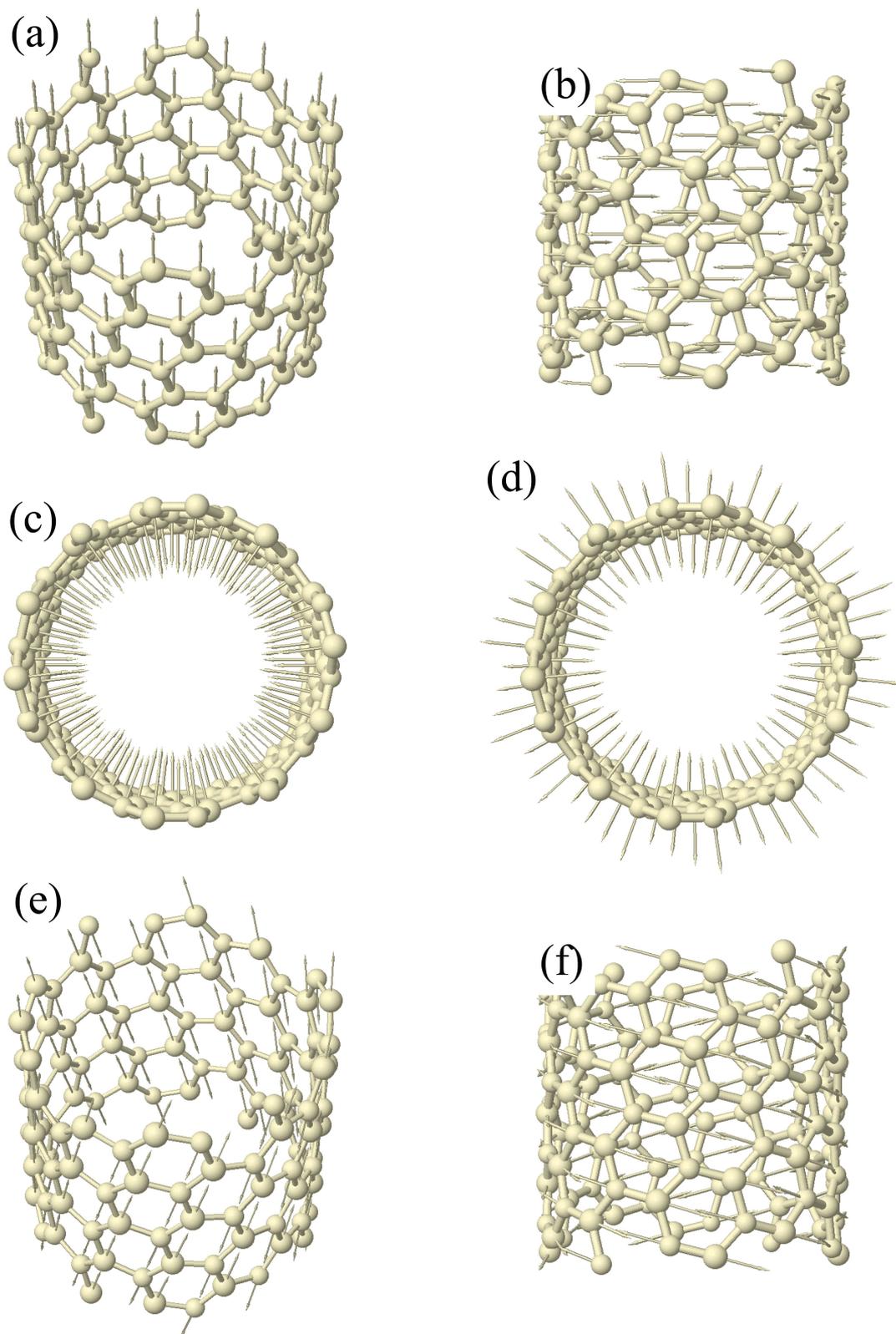


図 3.11: (10,4) ナノチューブの Γ 点での格子振動の様子．それぞれ，(a) LA (b) TW (c) RBM (d) oTO (e) LO (f) iTO に対応する．(10,4) ナノチューブのようなカイラルナノチューブでは格子振動の方向が理想的な振動にはならないことが分かる．

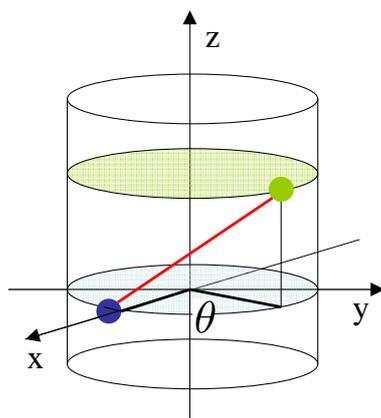


図 3.12: SWNT の座標と炭素原子の位置

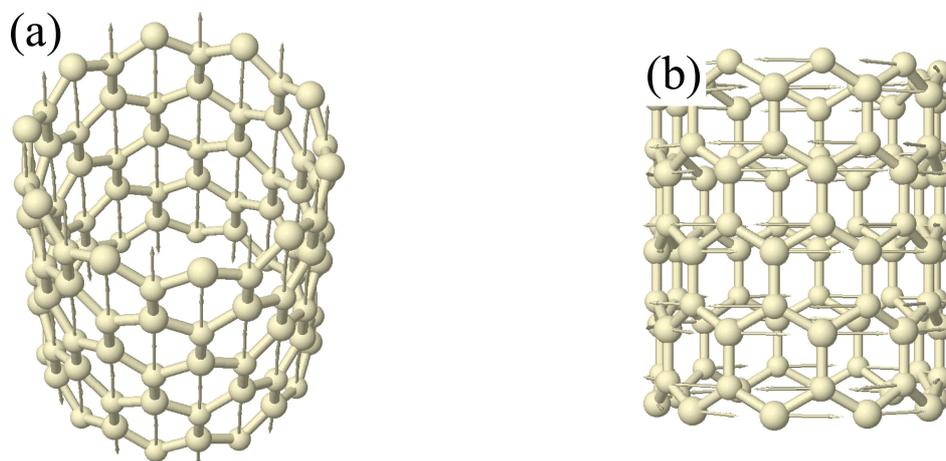


図 3.13: (10,0) ナノチューブの Γ 点での格子振動の向き . (a) LO (b) iT0 .

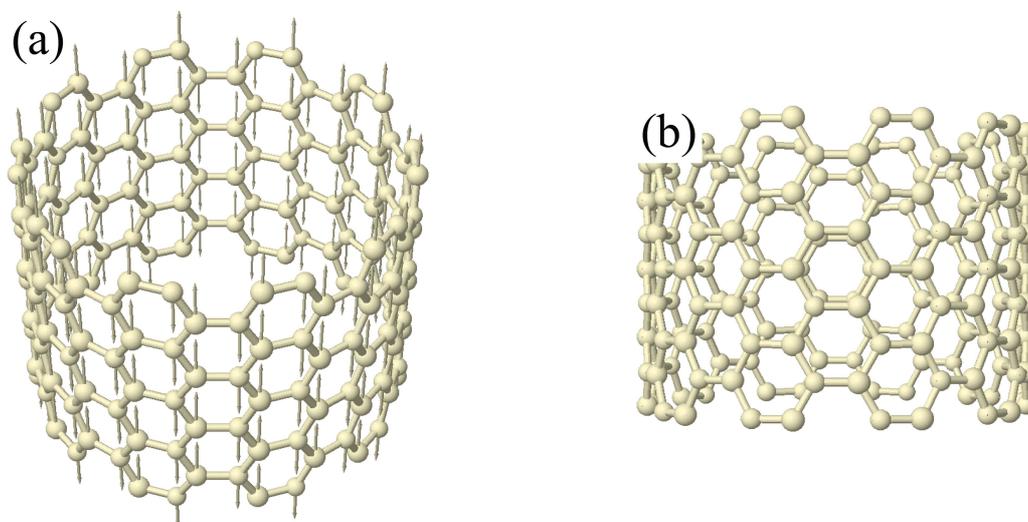


図 3.14: (10,10) ナノチューブの Γ 点での格子振動の向き . (a) LO (b) iT0 .

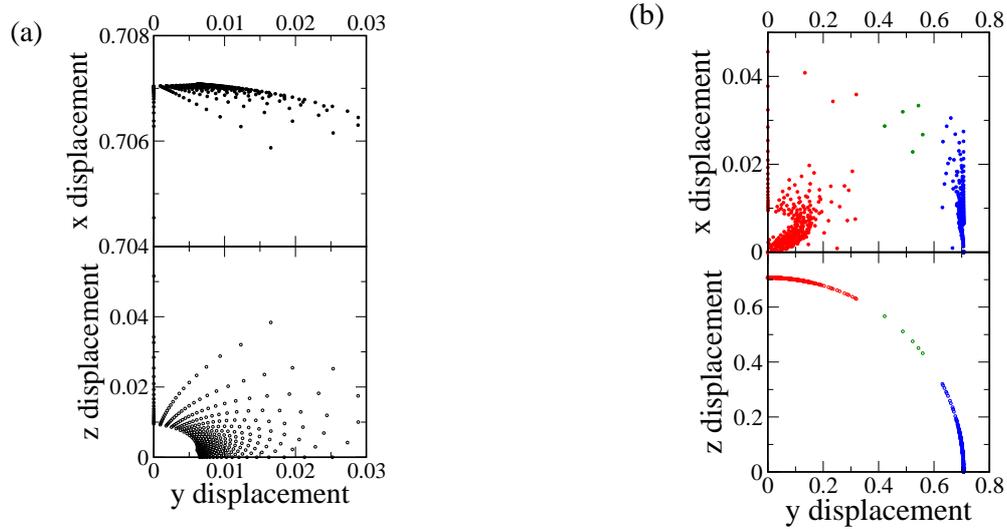


図 3.15: (6,0) ナノチューブから (26,26) ナノチューブの Γ 点におけるフォノンの単位ベクトルの向きを示している．各点が一つの SWNT における格子振動の向きをあらわす．(a) が RBM, (b) の赤点が LO, 青点が iTO, 緑点に近いほど LO と iTO モードのフォノンの混成が強い．

RBM は SWNT の軸に対して垂直な方向への一様伸縮運動であるが, 図 3.15(a) のように軸方向への振動を持つ SWNT も存在する． z 成分が少ない点はアームチェア ナノチューブ, z 成分が多い点はジグザグ ナノチューブに近い．さらに z 成分と y 成分が小さいほど直径が大きい．これは SWNT の直径が大きくなるほどグラフェンに近づくので, RBM の振動方向が SWNT の表面に対して垂直になるためである．

iTO モードのフォノンは y 方向への振動である． x, z 方向への偏向を持ち, 直径が大きいほど x, z 方向への偏向が小さい．LO モードのフォノンは z 方向への振動である． x 成分が少ない点ほどアームチェアに近く, 多いほどジグザグ ナノチューブに近い．また直径が大きいほど x, y 方向への偏向が小さい． Γ 点においても図 3.15(b) の yz 平面での偏向から iTO と LO モードのフォノンが混ざりだす傾向が見られる．図 3.16 は (6,0) ナノチューブから (26,26) ナノチューブにおけるの Γ 点における LO モードのフォノンの単位ベクトルの向き大きさの (a) 直径依存性と (b) カイラル角依存性である．青点が z 成分, 赤点が x 成分, 黒点が y 成分を示している．直径が大きくなるにつれてグラフェンに近づくので, 偏向である x, y 成分が減少している．さらに z 成分も一定値に近づく．また iTO モードのフォノンも同様の依存性を示す．カイラル角依存性を見ると, ジグザグ ナノチューブに近い SWNT の方が偏向が強いことが見られる．これは, グラフェンにおいては LO モードのフォノンの向きはユニットセル中の炭素原子を結ぶ線分上を向き, 逆に iTO モードのフォノンの向きは垂直になるためである．アームチェア ナノチューブを軸に対して垂直に切ると, 切り口における炭素原子の振動方向がグラフェンでの振動方向になる．ジグザグ ナノチューブも対称性がよいので, 図 3.13 のように LO と iTO モードのフォノンは分

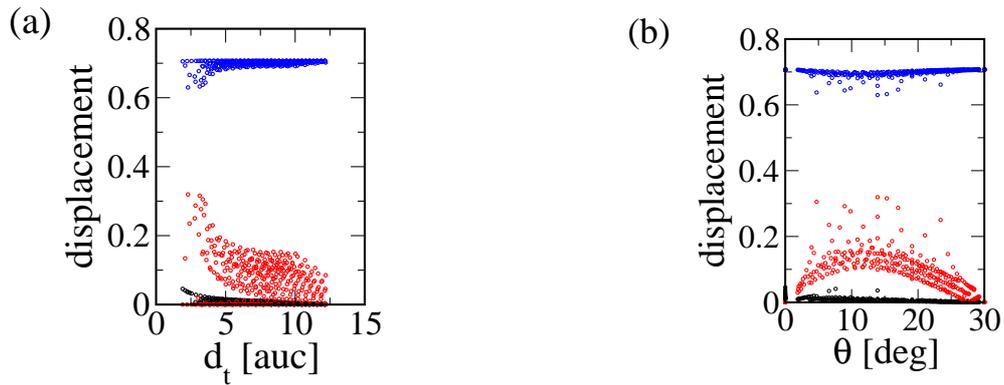


図 3.16: (6,0) ナノチューブから (26,26) ナノチューブにおける Γ 点の LO モードのフォノンの単位ベクトルの向き (a) 直径依存性 (b) カイラル角依存性．青点が z 成分，赤点が x 成分，黒点が y 成分である．(a) の直径はグラフェンの単位格子ベクトルの大きさを単位としている．

離する．しかし，カイラル角が増えるに従って炭素原子の振動方向がグラフェンにおける振動方向からずれていくので偏向が大きくなる．

これらのフォノンの固有ベクトルの偏向は次章の電子格子行列要素の計算に影響を与える．特に LO と iTO モードのフォノンが混成しだす領域では，電子格子行列要素の値も区別がつかなくなり，SWNT の物性に影響を与える．

第4章 電子格子行列要素

SWNTにおけるラマン散乱，PL，電子の緩和過程，輸送などの現象には電子とフォノンの相互作用の理解が必要である．

Jiangらは拡張強束縛法をもとにSWNTにおける電子格子行列要素を計算した[26]． Γ 点付近では音響フォノンによる格子振動は結晶全体の並進運動になるために，電子格子相互作用の値は0に近づく．しかし，Jiangらの手法は格子振動における炭素原子同士の相対運動を考慮していないため， Γ 点付近における音響フォノンと電子の相互作用が大きくなる問題があった．

そこで本研究ではJiangらの手法に炭素原子同士の格子振動における相対運動を取り入れた電子格子相互作用を計算し，Jiangらが計算した値との比較をおこなう．

4.1 電子格子行列要素

前章で述べたように，SWNTには四つの音響フォノンの分枝がある． Γ 点において，RBMを除いた三つの音響フォノンはSWNTの二つの並進運動に対応する．これらの運動は炭素原子同士の相対位置に変化が無いために電子格子行列要素が小さくなる．本節では格子振動を相対的に取り扱い，電子格子行列要素を計算する．

図4.1のように各炭素原子を中心とした円柱座標を考える．相互作用に關与する二つの原子がそれぞれの平衡点 R と R' から u と u' だけずれる．各炭素原子の平衡点からのずれによる相対的なずれは，法線方向(\hat{e}_r)，接線方向(\hat{e}_θ)と z 軸方向(\hat{e}_z)に分離される．これらを Δr ， $\Delta\theta$ ， Δz とすると

$$\begin{aligned}\Delta r &= \mathbf{u}' \cdot \hat{e}_{r'} - \mathbf{u} \cdot \hat{e}_r, \\ \Delta\theta &= \mathbf{u}' \cdot \hat{e}_{\theta'} - \mathbf{u} \cdot \hat{e}_\theta + (\theta' - \theta) \frac{\mathbf{u}' \cdot \hat{e}_{r'} + \mathbf{u} \cdot \hat{e}_r}{2}, \\ \Delta z &= \mathbf{u}' \cdot \hat{e}_{z'} - \mathbf{u} \cdot \hat{e}_z,\end{aligned}\tag{4.1}$$

となる．式(4.1)の $\Delta\theta$ の二項目はSWNTが円柱であることから現れる．各炭素原子が法線方向に動くと，相対的には炭素原子同士は接線方向に動く．これらが各原子の格子振動に対応し，位置 r にある炭素原子の相対的な格子振動 $S(r)$ は

$$\mathbf{S}(r) = \Delta r \hat{e}_r + \Delta\theta \hat{e}_\theta + \Delta z \hat{e}_z.\tag{4.2}$$

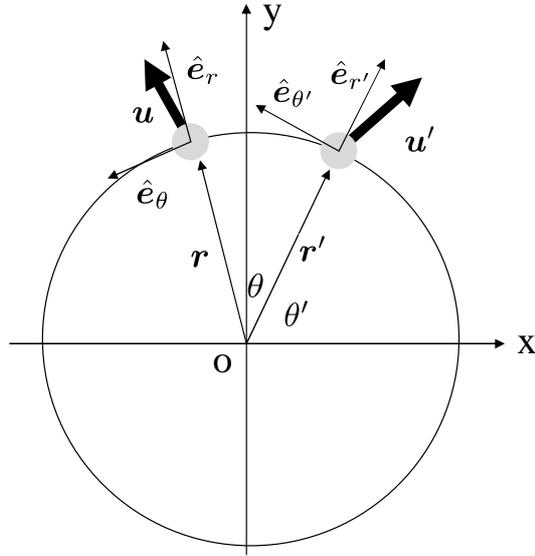


図 4.1: SWNT を軸に垂直な平面から見たときの相対運動の基本ベクトル． \hat{e}_z の方向は紙面に対して垂直になっている．

と表現される．ここで θ は \hat{e}_r が x 軸となす角である．式 (4.1) の $\Delta\theta$ の二項目 ($\Delta\theta_2$) は SWNT が円柱形であることから現れる．この項が無い場合は RBM の格子振動をあらわせなくなる．相対運動の導入により各格子振動は次のようになる．

RBM 図 4.1 の \hat{e}_r 方向への一様伸縮運動に対応する． $\Delta\theta_2$ が無い場合，式 (4.1) の値が 0 になる．しかし RBM は波数ベクトルが 0 でも存在する振動である．図 4.1 から RBM の振動を相対運動として考えてみると， \hat{e}_r よりも \hat{e}_θ 方向への運動成分が多いことが分かる．そこで，式 (4.1) の $\Delta\theta$ に \hat{e}_r 方向から \hat{e}_θ 方向への運動を成り立たせる項を導入する． $\Delta\theta_2$ は \hat{e}_r 方向の成分が作る円弧に相当する．

TW 図 4.1 の \hat{e}_θ 方向への一様回転運動に対応する． $\Delta\theta_2$ が無い場合でも TW では一様回転を表現できる．そのため，相対運動を考慮するにあたって TW の並進運動を壊してはいけない．RBM における要請から $\Delta\theta_2$ に補正項が入るが， \hat{e}_r 方向の成分から \hat{e}_θ 方向への運動を導いているので TW には影響がない．そのため Γ 点では TW は並進運動となる．また iTA も TW と同様である．

LA Γ 点では \hat{e}_z 方向への一様運動になる．そのため，TW と同じように $\Delta\theta_2$ が無い場合でも LA の運動は表現できる．また xy 平面内での運動はないため，やはり TW と同様に $\Delta\theta_2$ による影響は無い．そのため Γ 点では LA は並進運動となる．

光学フォノン 相対運動の考慮により，炭素原子間の変化が倍になる．

以上より, Γ 点付近での RBM を除いた音響フォノンの相対運動は $S(\mathbf{r})$ から 0 になる. これは結晶全体の並進運動に対応している. 式 (4.2) の補正を Jiang らの手法に取り入れて電子格子行列要素を計算する.

位置 \mathbf{r} , 波数 \mathbf{k} の SWNT のプロッホ波動関数は

$$\Psi_{a,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N_u}} \sum_{s,o} C_{s,o}(a, \mathbf{k}) \sum_u e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_{u,s}} \phi_{s,o}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{u,s}), \quad (4.3)$$

と書かれる. ここで a は 8 つのバンド, N_u は SWNT のブリルアンゾーンに含まれるグラフェンのユニットセルの数, s は A, B 原子, $\mathbf{R}_{u,s}$ は各原子の平衡位置, o は $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ の各原子軌道を表す. SWNT のハミルトニアンは

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V, \quad V = \sum_{\mathbf{R}_{u,s}} v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{u,s}), \quad (4.4)$$

と書かれる. v は neutral pseudoatom の Kohn-Sham ポテンシャルを使う [29]. 状態 (a, \mathbf{k}) と (a', \mathbf{k}') の間でのポテンシャルエネルギーは

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{a',\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) | V | \Psi_{a,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \rangle &= \frac{1}{N} \sum_{s',o'} \sum_{s,o} C_{s',o'}^*(a', \mathbf{k}') C_{s,o}(a, \mathbf{k}) \\ &\sum_{u'} \sum_u e^{i(-\mathbf{k}'\cdot\mathbf{R}'_{u',s'} + \mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_{u,s})} m(t', o', t, o) \end{aligned} \quad (4.5)$$

という行列要素で表現される. m は原子軌道に対する行列要素であり,

$$m(t', o', t, o) = \int d\mathbf{r} \phi_{s',o'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{u',s'}) \left[\sum_{\mathbf{R}_{u'',s''}} v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{u'',s''}) \right] \phi_{s,o}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{u,s}), \quad (4.6)$$

となる. m の和は $\mathbf{R}_{u,s} = \mathbf{R}_{u',s'}$, $\mathbf{R}_{u',s'} = \mathbf{R}_{u'',s''}$ または $\mathbf{R}_{u'',s''} = \mathbf{R}_{u,s}$ のいずれかを満たすようにとる [29]. これより m はポテンシャルと一つの原子軌道が重なったオフサイトの行列要素 m_α と, 原子軌道同士が重なったオンサイトの行列要素 m_γ に分離される.

$$m(t', o', t, o) = m_\alpha(t', o', t, o) + m_\gamma(t', o', t, o), \quad (4.7)$$

ここで

$$\begin{aligned} m_\alpha &= \int d\mathbf{r} \phi_{s',o'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{u',s'}) [v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{u',s'}) + v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{u,s})] \phi_{s,o}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{u,s}), \\ m_\gamma &= \delta_{\mathbf{R}_{u,s}, \mathbf{R}_{u',s'}} \int d\mathbf{r} \phi_{s',o'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{u',s'}) \left[\sum_{\mathbf{R}_{u'',s''} \neq \mathbf{R}_{u',s'}} v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{u'',s''}) \right] \phi_{s,o}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{u',s'}). \end{aligned} \quad (4.8)$$

となる．ポテンシャルの変化 δV は各炭素原子の平衡位置 $\mathbf{R}_{u,s}$ からの相対的なずれ $\mathbf{S}(\mathbf{R}_{u,s})$ と v の微分の積

$$\begin{aligned}\delta V &= \sum_{\mathbf{R}_{u,s}} v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{u,s} - \mathbf{S}(\mathbf{R}_{u,s})) - v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{u,s}) \\ &\simeq - \sum_{\mathbf{R}_{u,s}} \nabla v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{u,s}) \cdot \mathbf{S}(\mathbf{R}_{u,s}).\end{aligned}\quad (4.9)$$

に等しく，電子格子行列要素は

$$\begin{aligned}M_{\alpha, \mathbf{k} \rightarrow \alpha', \mathbf{k}'}^\nu &= \langle \Psi_{\alpha', \mathbf{k}'}(\mathbf{r}) | \delta V | \Psi_{\alpha, \mathbf{k}}(\mathbf{r}) \rangle \\ &= -\frac{1}{N} \sum_{s', o'} \sum_{s, o} C_{s', o'}^*(a', \mathbf{k}') C_{s, o}(a, \mathbf{k}) \sum_{u, u'} e^{i(-\mathbf{k}' \cdot \mathbf{R}_{u', s'} + \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{u, s})} \delta m(s', o', s, o).\end{aligned}\quad (4.10)$$

となる． δm は m のようにオンサイトの行列要素 δm_γ とオフサイト δm_α に分離でき $\delta m = \delta m_\gamma + \delta m_\alpha$ となる．ここで

$$\begin{aligned}\delta m_\alpha &= \int d\mathbf{r} \phi_{s', o'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{u', s'}) \\ &\quad [\nabla v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{u', s'}) \cdot \mathbf{S}(\mathbf{R}_{u', s'}) + \nabla v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{u, s}) \cdot \mathbf{S}(\mathbf{R}_{u, s})] \phi_{s, o}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{u, s}), \\ \delta m_\gamma &= \delta_{\mathbf{R}_{u, s}, \mathbf{R}_{u', s'}} \int d\mathbf{r} \phi_{s', o'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{u', s'}) \\ &\quad \left[\sum_{\mathbf{R}_{u'', s''} \neq \mathbf{R}_{u', s'}} \nabla v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{u'', s''}) \cdot \mathbf{S}(\mathbf{R}_{u'', s''}) \right] \phi_{s, o}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{u', s'}).\end{aligned}\quad (4.11)$$

となる． δm は格子振動によるポテンシャルの変化からの寄与をあらわし，デフォメーションポテンシャルと呼ばれる．

炭素原子の電子軌道は $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ 軌道が混成して s , π , σ 軌道を作っている．これらの混成軌道は電子格子相互作用を考える二原子の方向に対して図 4.2 , 4.3 , 4.4 のように，全体として平行か垂直になる．そのため，デフォメーションポテンシャルは原子間方向に対して平行な方向と垂直な方向に分離できる．ここでは式 (4.12) で定義される単位ベクトルを導入する [36] .

$$\begin{aligned}\vec{\alpha}_p &= \int d\mathbf{r} \phi_u \nabla v(\mathbf{r}) \phi_\nu(\mathbf{r} - \tau) = \alpha_p(\tau) \hat{I}(\alpha_p), \\ \vec{\beta}_p &= \int d\mathbf{r} \phi_u \nabla v(\mathbf{r} - \tau) \phi_\nu(\mathbf{r} - \tau), \\ &= \int d\mathbf{r} \phi_u \nabla v(\mathbf{r}) \phi_\nu(\mathbf{r} + \tau) = \beta_p(\tau) \hat{I}(\beta_p), \\ \vec{\lambda}_p &= \int d\mathbf{r} \phi_u \nabla v(\mathbf{r} - \tau) \phi_\nu(\mathbf{r}) = \lambda_p(\tau) \hat{I}(\lambda_p),\end{aligned}\quad (4.12)$$

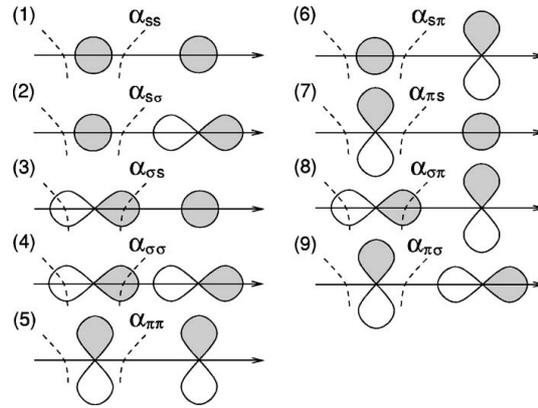


図 4.2: オフサイトのデフォメーションポテンシャル δm_α における電子軌道とポテンシャルの組み合わせ . (1) から (5) が原子間の方向に対して平行 , (6) から (9) が垂直になる [26] .

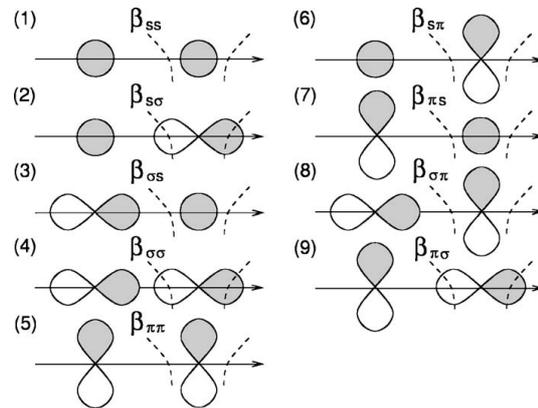


図 4.3: オフサイトのデフォメーションポテンシャル δm_β におけるおける電子軌道とポテンシャルの組み合わせ . (1) から (5) が原子間の方向に対して平行 , (6) から (9) が垂直になる [26] .

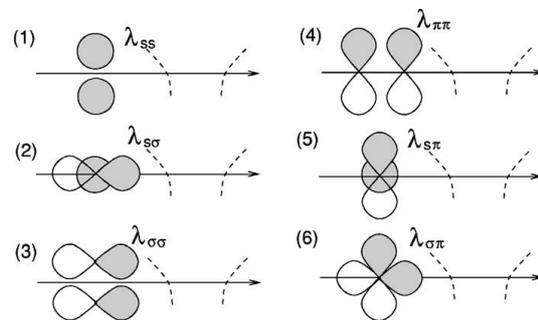


図 4.4: オンサイトのデフォメーションポテンシャル δm_λ における電子軌道とポテンシャルの組み合わせ . (1) から (4) が原子間の方向に対して平行 , (5) と (6) が垂直になる [26] .

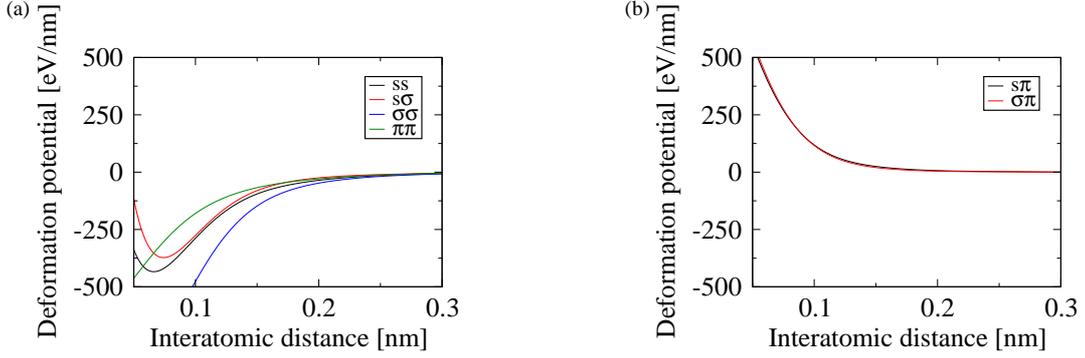


図 4.5: (a) 原子間方向のオンサイトの変位ポテンシャル . (b) 原子間方向に垂直な方向のオンサイトの変位ポテンシャル .

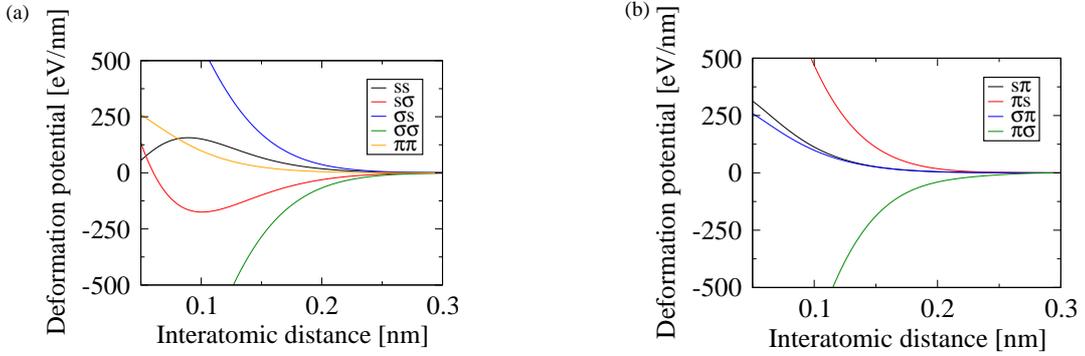


図 4.6: (a) 原子間方向のオフサイトの変位ポテンシャル . (b) 原子間方向に垂直な方向のオフサイトの変位ポテンシャル .

ここで $p \equiv \mu, \nu$ である . δm は

$$\delta m_\alpha = \left[\sum_p \chi_{o',o}^p \vec{\alpha}_p(|\mathbf{R}_{u,s} - \mathbf{R}_{u',s'}|) \right] \cdot \mathbf{S}(\mathbf{R}_{u',s'}) + \left[\sum_p \chi_{o',o}^p \vec{\beta}_p(|\mathbf{R}_{u,s} - \mathbf{R}_{u',s'}|) \right] \cdot \mathbf{S}(\mathbf{R}_{u,s}),$$

$$\delta m_\gamma = \delta_{\mathbf{R}_{u,s}, \mathbf{R}_{u',s'}} \sum_{\mathbf{R}_{u'',s''} \neq \mathbf{R}_{u',s'}} \nabla v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{u'',s''}) \left[\sum_p \chi_{o',o}^p \vec{\lambda}_p(|\mathbf{R}_{u'',s''} - \mathbf{R}_{u',s'}|) \right] \cdot \mathbf{S}(\mathbf{R}_{u'',s''})$$
(4.13)

となる . ここで $\chi_{o',o}^p$ は o と o' 軌道を式 (4.12) に従って射影したときの係数となる . Porezaq らによる計算から δm_γ は原子間距離に対して , 図 4.5 , δm_α と δm_β は図 4.6 のように求められる [29] .

炭素原子の相対運動を計算するために平衡位置からの格子振動を求める . 平衡位置 $\mathbf{R}_{u,s}$ にある炭素原子の格子振動 \mathbf{u} は

$$\mathbf{u}(\mathbf{R}_{u,s}) = A_\nu \sqrt{n_\nu(\mathbf{q})} \mathbf{e}^\nu(\mathbf{R}_{u,s}) e^{\pm i\omega_\nu(\mathbf{q})t},$$
(4.14)

ここで \pm はフォノンの放出 (+) と吸収 (-) をあらわす . $n_\nu(\mathbf{q})$ はモード ν , 波数 \mathbf{q} のフォ

ノンの Bose 関数で，フォノンが放出されるときは

$$n_\nu(\mathbf{q}) = \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} + 1, \quad (4.15)$$

フォノンが吸収されるときは

$$n_\nu(\mathbf{q}) = \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}. \quad (4.16)$$

となる． T は格子の温度， k_B はボルツマン定数である．格子振動の振幅 A は

$$A_\nu(\mathbf{q}) = \sqrt{\frac{\hbar}{2N_u m_C \omega_\nu(\mathbf{q})}}, \quad (4.17)$$

であり N_u ， m_C ， ω はそれぞれ SWNT のユニットセル中の六角格子の数，炭素原子の質量，フォノンの振動数である． $e^\nu(\mathbf{R}_{u,s})$ はフォノンの固有ベクトルで

$$e^\nu(\mathbf{R}_{u,s}) = e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_{u,s}} U(\phi) e_q^\nu(s), \quad (4.18)$$

U は s 番目の原子を $\mathbf{R}_{u,s}$ にある原子へと回転させる行列， $e_q^\nu(s)$ はフォノンの固有ベクトルである． u を用いて相対運動 S を求める．以上より，状態 (α, \mathbf{k}) から (α', \mathbf{k}') へのモード ν のフォノンによる電子格子相互作用の行列要素 $M_{\alpha, \mathbf{k} \rightarrow \alpha', \mathbf{k}'}^\nu$ は

$$\begin{aligned} M_{\alpha, \mathbf{k} \rightarrow \alpha', \mathbf{k}'}^\nu &= -\frac{1}{\sqrt{N_u}} \sqrt{n_\nu(\mathbf{q})} g_{\alpha, \mathbf{k} \rightarrow \alpha', \mathbf{k}'}^\nu, \\ g_{\alpha, \mathbf{k} \rightarrow \alpha', \mathbf{k}'}^\nu &= \left(\frac{\hbar}{2m_C \omega_\nu(\mathbf{q})} \right)^{\frac{1}{2}} D_{\alpha, \mathbf{k} \rightarrow \alpha', \mathbf{k}'}^\nu \end{aligned} \quad (4.19)$$

と表される．ここで $D_{\alpha, \mathbf{k} \rightarrow \alpha', \mathbf{k}'}^\nu$ はポテンシャルの変化による相互作用を表すデフォメーションマトリックスで次のようになる．

$$\begin{aligned} D_{\alpha, \mathbf{k} \rightarrow \alpha', \mathbf{k}'}^\nu &= D_\lambda + D_\alpha + D_\beta, \\ D_\gamma &= \sum_{s', o', o} C_{s', o'}^*(a', \mathbf{k}') C_{s', o}(a, \mathbf{k}) \\ &\quad \times \sum_{u, s} \left[\left(\sum_p \chi_{o', o}^p \vec{\lambda}_p(|\mathbf{R}_{u,s} - \mathbf{r}_{s'}|) \right) \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{k}' - \mathbf{k}}^\nu(\mathbf{R}_{u,s}) \right] e^{-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}_{s'}}, \\ D_\alpha &= \sum_{s', o'} \sum_{s, o} C_{s', o'}^*(a', \mathbf{k}') C_{s, o}(a, \mathbf{k}) \sum_u e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_{u,s} - \mathbf{r}_{s'})} e^{-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}_{s'}} \\ &\quad \times \left[\left(\sum_p \chi_{o', o}^p \vec{\alpha}_p(|\mathbf{R}_{u,s} - \mathbf{r}_{s'}|) \right) \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{k}' - \mathbf{k}}^\nu(\mathbf{R}_{u,s}) \right], \\ D_\beta &= \sum_{s', o'} \sum_{s, o} C_{s', o'}^*(a', \mathbf{k}') C_{s, o}(a, \mathbf{k}) \sum_u e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_{u,s} - \mathbf{r}_{s'})} e^{-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}_{s'}} \\ &\quad \times \left[\left(\sum_p \chi_{o', o}^p \vec{\beta}_p(|\mathbf{R}_{u,s} - \mathbf{r}_{s'}|) \right) \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{k}' - \mathbf{k}}^\nu(\mathbf{R}_{u,s}) \right]. \end{aligned} \quad (4.20)$$

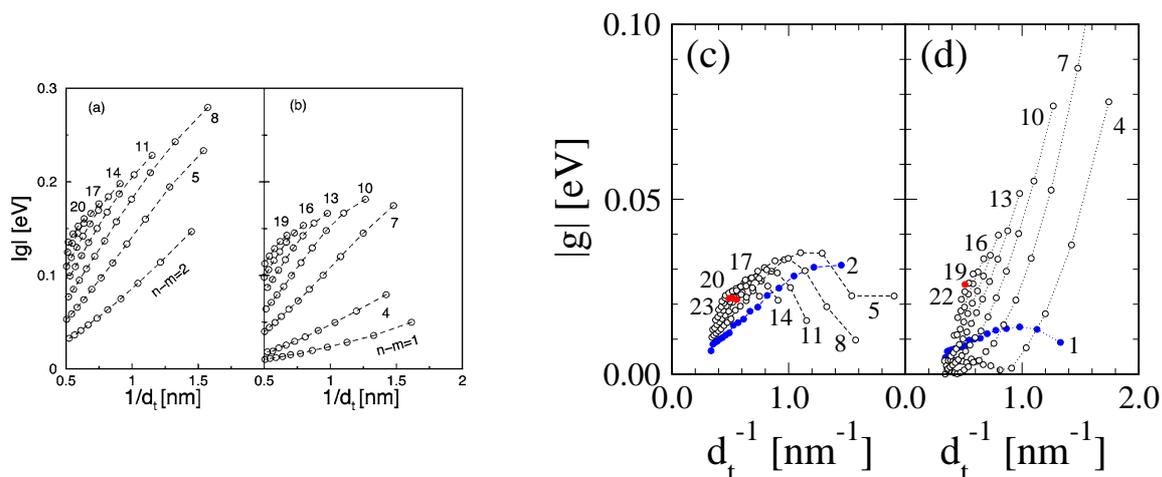


図 4.7: 半導体 SWNT の E_{22} 遷移における RBM と電子の相互作用の直径依存性 . (a) と (b) が Jiang らによる計算値 . (a) が半導体 I , (b) が半導体 II . (c) と (d) が相対運動を取り入れた計算値 . (c) が半導体 I , (d) が半導体 II . 図中の青線が $n - m$ が最も小さく , 赤線が最も大きい .

4.2 Jiang らの計算結果との比較

本節では Γ 点での RBM , $i\text{TO}$, LO モードのフォノンによる電子格子行列要素の計算結果を示す . これらの三つのフォノンは共鳴ラマン散乱において活性であり , SWNT の共鳴ラマン散乱のうちの主要な三つのピークとなる . そのため , 電子格子行列要素から対応するラマン散乱の強度が推測でき , SWNT の分類ができると期待される . 実際 , 電子格子行列要素は SWNT の結晶構造によって値が異なり , また $n - m$ で結ばれる線上に並ぶことが計算から示される . これらはファミリーパターンと呼ばれている .

本節では (6, 0) から (26, 26) ナノチューブの間にある半導体ナノチューブを計算の対象とする . さらに E_{22} 遷移による電子格子行列要素 g を計算し , Jiang らの計算結果と比較する .

4.2.1 RBM

図 4.7 は RBM の $|g|$ の直径依存性を示している . (a) と (b) が Jiang らの計算結果 , (c) と (d) が相対運動を取り入れた計算結果である . ここで (a) と (c) が半導体 I , (b) と (d) が半導体 II の計算結果である . 図 4.7 で線で結ばれている点は個々の SWNT の電子格子行列要素をあらわす . この線は $n - m$ が一定になるような (n, m) ナノチューブを結んでおり , 図 (c) , (d) では $n - m$ は青線が最も小さく , 赤線が最も大きい .

RBM における $|g|$ の直径依存性は SWNT の直径が大きくなるにつれて減少する . これは RBM が SWNT の軸に垂直な方向への伸縮運動に対応することに起因する . グラフェ

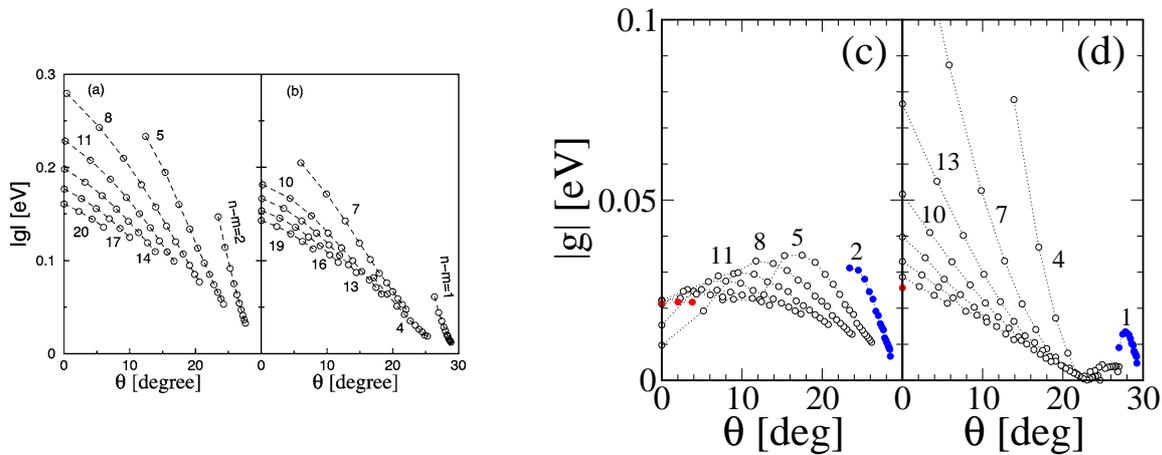


図 4.8: 半導体 SWNT の E_{22} 遷移における RBM と電子の相互作用のカイラル角依存性 . (a) と (b) が Jiang らによる計算値 . (a) が半導体 I , (b) が半導体 II . (c) と (d) が相対運動を取り入れた計算値 . (c) が半導体 I , (d) が半導体 II . 図中の青線が $n - m$ が最も小さく , 赤線が最も大きい .

ンでのデフォメーションポテンシャル m はグラフェンの面に対して垂直な方向に奇関数になっており , m の積分値が 0 になる . SWNT は直径が大きくなるにしたがって , 円周の曲率が小さくなりグラフェンに近づく . そのため RBM の電子格子行列要素は小さくなる .

(c) , (d) が (a) , (b) と比べて相互作用が小さいのは , Jiang らが RBM はナノチューブの表面に対して常に法線方向に運動すると定義していたのに対して , 本研究では拡張強束縛法から格子振動を計算し , かつ相対運動として扱ったためである . そのため , 運動の方向が法線方向から接線方向へと変化し , 相互作用が弱くなっている .

図 4.8 は RBM と電子の相互作用の行列要素 $|g|$ のカイラル角依存性を示している . ここで (a) と (c) が半導体 I , (b) と (d) が半導体 II の計算結果である . 図 4.8 で線で結ばれている点は個々の SWNT の電子格子相互作用をあらわす . この線は $n - m$ が一定になるような (n, m) ナノチューブを結んでおり , 図 (c) , (d) では $n - m$ は青線が最も小さく , 赤線が最も大きい . カイラル角依存性を見ると半導体 I では $n - m$ によるファミリーパターンが現れている . 前章で見たように Γ 点での RBM の単位ベクトルはアームチェアナノチューブよりもジグザグナノチューブに近いほうが偏向が大きい . つまり純粋な法線方向の運動をおこなうのはアームチェアナノチューブに近い場合であるため , 余計な運動成分が入るジグザグナノチューブよりの場合は $|g|$ が小さくなる . (a) , (b) とくらべて (c) , (d) の $|g|$ がカイラル角が小さくなるにつれて減少するのはこのためだと考えられる . 直径依存性と比較してカイラル角依存性でファミリーパターンがよくあらわれるているのも , このためである .

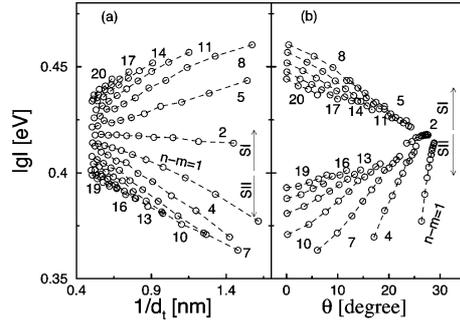


図 4.9: Jiang らによる E_{22} 遷移における半導体 I と II の LO モードのフォノンと電子の相互作用の (a) 直径依存性と (b) カイラル角依存性 .

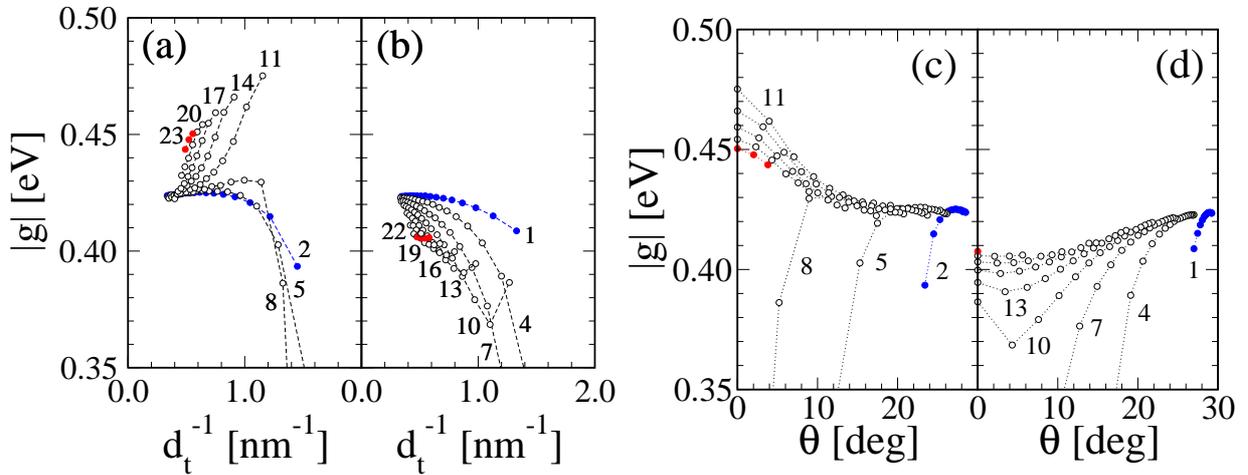


図 4.10: 半導体 SWNT の E_{22} 遷移における LO モードのフォノンと電子の $|g|$. (a) と (b) $|g|$ の直径依存性 . (a) が半導体 I , (b) が半導体 II . (c) と (d) $|g|$ のカイラル角依存性 . (c) が半導体 I , (d) が半導体 II . 図中の青線が $n - m$ が最も小さく , 赤線が最も大きい .

4.2.2 LO

図 4.9 が Jiang らによる E_{22} 遷移における LO モードのフォノンと電子の電子格子行列要素の (a) 直径依存性と (b) カイラル角依存性 , 図 4.10 は相対運動を取り入れた電子格子行列要素の (a) , (b) が直径依存性 , (c) , (d) がカイラル角依存性である . グラフェンでの Γ 点における LO モードのフォノンと電子の相互作用行列要素は同状態での iTO モードのフォノンよりも強い値を持つ . ゆえに SWNT の直径が大きくなるにつれ LO モードのフォノンによる $|g|$ は一定値に向かって収束し , それは iTO モードのフォノンの値よりも大きい . 直径依存性をあらかず図 4.9(a) , 図 4.10(a) , (b) でその傾向が現れているのがあらかずわれているのが分かる .

図 4.10(a) , (b) において $n - m$ が小さく , かつ直径が小さい場合に $|g|$ が急激に減少しているのは , 第三章で述べたフォノンの固有ベクトルの偏向が原因である . この領域に

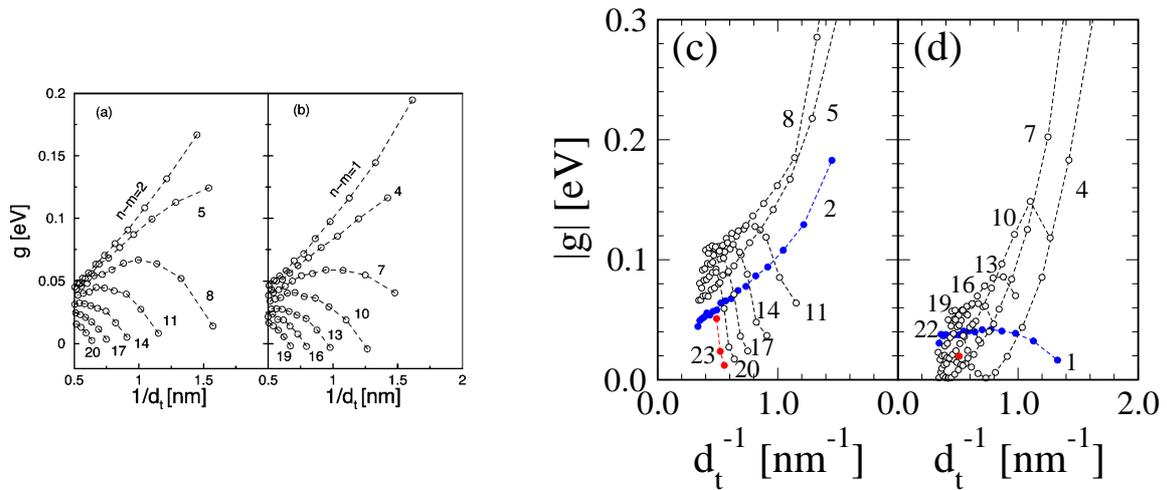


図 4.11: 半導体 SWNT の E_{22} 遷移における iTO モードのフォノンと電子の相互作用の直径依存性 . (a) と (b) が Jiang らによる計算値 . (a) が半導体 I , (b) が半導体 II . (c) と (d) が相対運動を取り入れた計算値 . (c) が半導体 I , (d) が半導体 II . 図中の青線が $n - m$ が最も小さく , 赤線が最も大きい .

おいては LO と iTO の混成が他の SWNT に比べて強い . そのため $|g|$ が iTO の値に近づく .

カイラル角依存性について見るとアームチェアナノチューブに近づくにつれて , $|g|$ が一定値に近づく . これは第三章での Γ 点での LO モードのフォノン単位ベクトルの方向の議論から , ジグザグよりのナノチューブの方がアームチェアよりのナノチューブよりも偏向の度合いが強いことによる . 図 4.9(b) に比べて図 4.10(c) , (d) にファミリーパターンのあらわれが少ないのは SWNT の直径による Γ 点での LO モードの偏向が , 直径が小さい SWNT を除き , 小さいためである .

4.2.3 iTO

図 4.11 は半導体 SWNT の E_{22} 遷移における iTO モードのフォノンによる電子格子行列要素の直径依存性である . (a) , (b) が Jiang らによる計算値 , (c) , (d) が相対運動を取り入れた計算値である . (a) から (d) は直径が大きくなるにつれて $|g|$ が減少している . これは SWNT の直径が大きくなるにつれ , 結晶構造がグラフェンに近づくためであり , グラフェンでは iTO モードによる $|g|$ が小さいためである .

$n - m$ が小さいファミリーパターンにおいて $|g|$ が急激に増加しているのは , 第三章で見たように LO モードのフォノンと iTO モードのフォノンの混成が起こるためである . これは図 4.10 で $|g|$ が急激に減少していた部分と対応している . そのため , この領域では LO モードのフォノンと iTO モードのフォノンで $|g|$ が互いに近い値をとる .

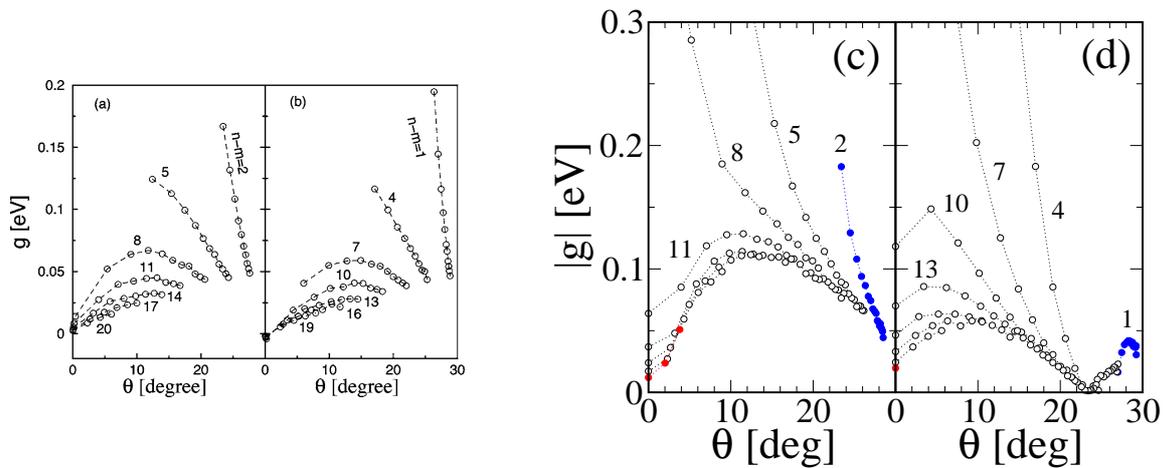


図 4.12: 半導体 SWNT の E_{22} 遷移における iTO モードのフォノンと電子の相互作用のカイラル角依存性．(a) と (b) が Jiang らによる計算値．(a) が半導体 I, (b) が半導体 II. (c) と (d) が相対運動を取り入れた計算値．(c) が半導体 I, (d) が半導体 II. 図中の青線が $n - m$ が最も小さく, 赤線が最も大きい．

図 4.12 は半導体 SWNT の E_{22} 遷移における iTO フォノンによる電子格子行列要素のカイラル角依存性を示す．(a), (b) が Jiang らによる計算値, (c), (d) が相対運動を取り入れた計算値である． $n - m$ が小さく, 直径が小さいナノチューブで $|g|$ が大きいのは, やはり LO モードのフォノンと iTO モードのフォノンが混成することが原因である．この領域では LO モードのフォノンと iTO モードのフォノンの $|g|$ は互いに近い値をとる．カイラル角が大きいナノチューブにおいて $|g|$ が大きな値をとることも iTO の偏向がこの領域で小さいためである．

4.2.4 intra-valley と inter-valley 散乱における電子格子行列要素

これまでは Γ 点における電子格子行列要素だけを見たが, ラマン散乱を考察するには, 大きな波数を持ったフォノンによる電子格子行列要素についても調べる必要がある．電子の散乱は Γ 点付近のフォノンによる intra-valley 散乱と K 点付近のフォノンによる inter-valley 散乱に分類される．フォノン分散と電子構造から, 二つの散乱過程によってあらわれるラマン散乱バンドも異なる．共鳴ラマン散乱バンド, 二重共鳴ラマン散乱バンドの成り立ちは, 本節で述べる電子格子行列要素が理解の一端になる．

図 4.13 は (6,0) から (26,26) までの SWNT についての電子格子行列要素である．各 SWNT の E_{ii} の伝導バンドからのフォノンによる可能な電子の散乱を調べ, フォノンのエネルギーに対して電子格子行列要素を図示している．各点がある SWNT における電子の一つの散乱過程を示している．S1 が半導体 I, S2 が半導体 II, M が金属であり, 左側が inter-valley 散乱, 右側が intra-valley 散乱である．

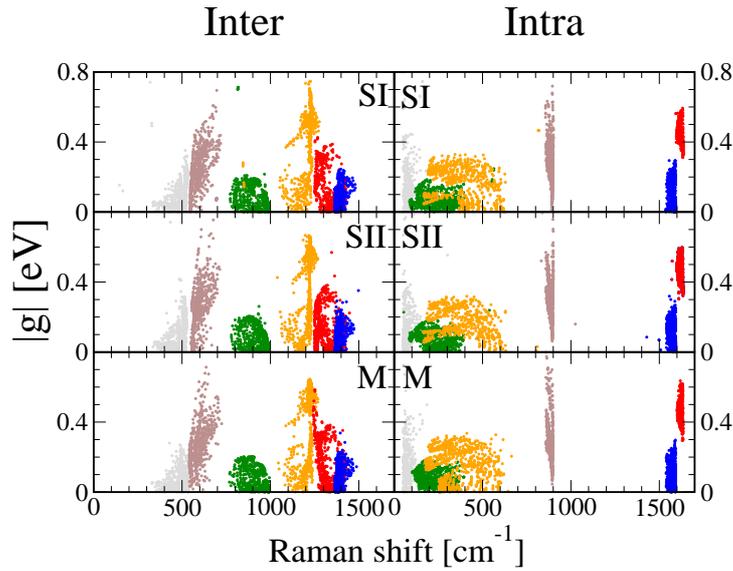


図 4.13: SWNT の E_{ii} があるカッティングラインからのフォノンによる電子の散乱を考えたときの電子格子行列要素とフォノンのエネルギーの関係．S1 は半導体 I, S2 は半導体 II, M は金属ナノチューブである．左側が inter-valley 散乱, 右側が intra-valley 散乱である．

共鳴ラマン散乱に関する電子格子行列要素から見る．図 4.13 の赤点が LO モードのフォノン, 青点が iTO モードのフォノンによる散乱である．共鳴ラマン散乱では LO と iTO フォノンは G -band を形成する．前節で見たように LO と iTO モードのフォノンによる電子格子行列要素の値が SWNT によって異なるため, G -band が LO モードのフォノンによる G_+ , iTO モードのフォノンによる G_- に分離している．茶色の点は oTO モードのフォノンである．灰色, 緑色, 橙色は oTA, iTA, LA モードのフォノンである．音響フォノンの電子格子行列要素がフォノンのエネルギーが小さくなるにつれ 0 に近づくと読み取れる．音響フォノンで共鳴ラマン散乱にあらわれるのは RBM である．図 4.13 で言うと 100 から 400cm^{-1} の領域にある点に対応する．

二重共鳴ラマン散乱において寄与するのは図 4.13 の電子格子行列要素の積である．intra-valley 散乱では, LO と iTO モードのフォノンはその倍音モードで D' -band を形成するが, LO と iTO モードのフォノンには分散が無いため, D' -band にも分散が無いことが予想される．また, 他の二重共鳴ラマン散乱バンドに比べて強度が強いと考えられる．橙色の点が LA モードのフォノンである．iTO と LA による結合モードである iTOLA は $1,800$ から $2,000\text{cm}^{-1}$ に分散を持つが, これは図 4.13 で LA に大きな分散があることから理解できる． 700 から $1,100\text{cm}^{-1}$ に観測される IFMs は oTO と音響フォノンの結合モードと考えられる．図 4.13 から oTO モードのフォノンが 900cm^{-1} , 音響フォノンは低エネルギー領域に広い分散を持つことが分かる．さらに音響フォノンによる電子格子行列要素は小さいため, 他の二重共鳴ラマン散乱バンドと比較しても IFMs の強度は小さい．

inter-valley 散乱においては, iTO モードのフォノンはその倍音モードで G' -band を形成する. G' -band は実験結果から分散を持つことが知られている. 図 4.13 において iTO モードのフォノンの分散が小さいのはグラファイトと同様に K 点付近の Kohn 異常の情報が含まれていないためである. $2,450\text{cm}^{-1}$ 付近にあらわれる二重共鳴ラマン散乱バンドは LO モードのフォノンによる倍音モードである.

第5章 二重共鳴ラマン強度の計算結果

本章では第一章で述べた二重共鳴ラマン散乱バンドを式 (1.8) を用いて計算した結果についての考察をおこなう。

5.1 intra-valley 散乱

intra-valley 散乱は Γ 点付近の波数ベクトルの大きさが小さいフォノンによる散乱である。計算の結果から intra-valley 散乱であるのは IFMs, iTOLA, D' -band である。

5.1.1 IFMs

図 5.1 に式 (1.8) から計算した IFMs を示す。計算には図 1.8 の結果を再現するように、半径が 0.5nm から 2.0nm の SWNT を用いた。

図 5.1 の計算結果から、IFMs は第一章での仮定のように intra-valley 散乱の、 \circ TO モードのフォノンと iTA モードのフォノンの結合モードである。 \circ TO モードのフォノンの放出に対して、低エネルギー側へシフトするピークが iTA モードのフォノンの吸収、高エネルギー側へシフトするピークが iTA モードのフォノンの放出との結合モードに対応する。このため二つの分散は 900cm^{-1} 付近に観測される \circ TO モードのフォノンの共鳴ラマン散乱バンドを中心にほぼ対称にあらわれ、V 字型のパターンを作る。

V 字型のパターンが形成される原因は E_{33} と E_{44} の値にある。IFMs が低エネルギー側へシフトする分散では、 $2n + m$ が一定であれば、直径が増えるに従って E_{33} が減少する。つまりジグザグナノチューブの E_{33} が最も大きく、アームチェアナノチューブに近くなるにつれて E_{33} が小さくなる。また $2n + m$ が一定の SWNT における IFMs のラマンシフトはほぼ一定なため、IFMs は縦に並ぶ。IFMs が高エネルギー側へシフトするピークでは $2n + m$ が一定であれば E_{44} の変化はほぼない。そのため、低エネルギー側へシフトするピークとは異なり、大きな半値幅を持ったピークとして観測されやすい。図 5.1 は図 1.8 にくらべ、IFMs の分散が小さいがこれは計算におけるフォノン分散関係の再現の問題である。図 5.1 は実験結果である図 1.8 をよく再現している。

IFMs は次の理由からジグザグナノチューブに近い SWNT からのラマン強度が大きいと考えられる。ジグザグナノチューブのカッティングラインは Γ 点と K 点を結ぶ線 (Γ K) に

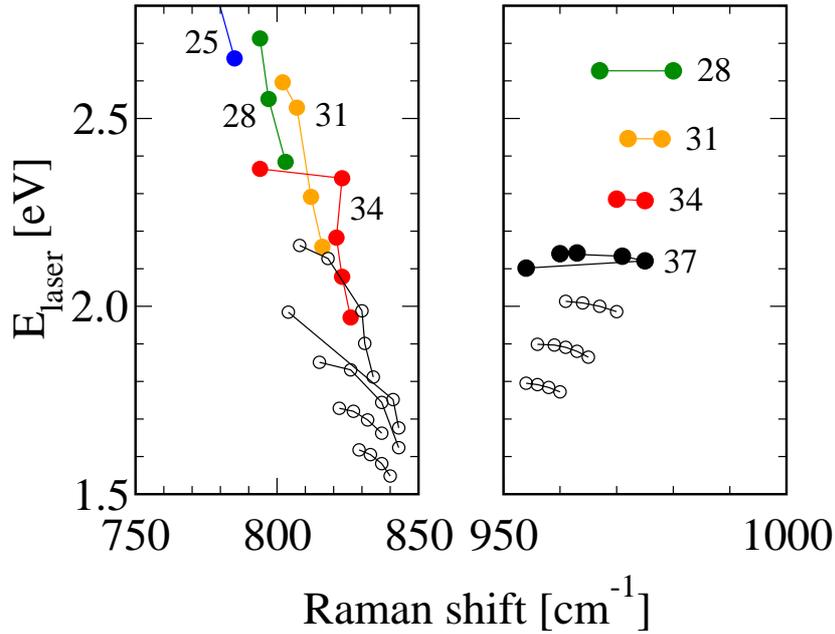


図 5.1: 計算から得られた IFMs のピークの位置と E_{laser} の関係．ピークの位置は $2n + m$ が一定になる線で結んである． E_{laser} は左側へシフトするピークが E_{33} ，右側へシフトするピークは E_{44} である．円の内部が塗りつぶされていないピークは強度が小さい．

垂直であり，また Γ K 上に中心がある．K 点付近では伝導バンドの等エネルギー面が Γ K に対して平行になる点があり，そこでの状態密度は大きい．これは電子だけではなく Γ 点近傍でのフォノンの状態密度についても同様である．そのため，ジグザグナノチューブの場合は intra-valley 散乱において大きな状態密度を持つフォノンが存在し，さらに E_{33} と E_{44} のエネルギーが近いために，IFMs を形成するエネルギーを持つフォノンによる散乱が可能となる．例として表 5.1 にジグザグナノチューブに近い半導体 I ナノチューブの E_{33} と E_{44} を示す．また，カッティングラインの K 点の横切り方から，半導体 I ナノチューブは半導体 II ナノチューブよりも強い強度を持つ [30]．そのために IFMs においては半導体 I のジグザグナノチューブのラマン強度が最も強いと考えられる． $2n + m$ というファミリーパターンを考えると， E_{33} と E_{44} はジグザグナノチューブが最大値をとり，アームチェアナノチューブに近づくにつれて減少する．この傾向は実験結果にもあらわれている．

5.1.2 iTOLA

図 5.2 に式 (1.8) から計算した iTOLA の分散を示す．計算には直径が 0.5nm から 2.0nm の半導体 I ナノチューブを用い， E_{laser} には各 SWNT の E_{ii} を用いた．

計算結果から iTOLA は intra-valley 散乱における iTO モードのフォノンと LA モードのフォノンの結合モードである．図 4.13 から iTO モードのフォノンの電子格子行列要素

(n, m)	$2n + m$	E_{33}	E_{44}	(n, m)	$2n + m$	E_{33}	E_{44}
(23,0)	46	1.73	1.90	(21,1)	43	1.85	2.01
(20,0)	40	2.00	2.14	(18,1)	37	2.16	2.29
(17,0)	34	2.37	2.45	(15,1)	31	2.60	2.63
(14,0)	28	2.83	2.90				

表 5.1: ジグザグナノチューブに近い半導体 I ナノチューブの E_{33} と E_{44} .

は大きくても 0.3eV であるが, iTOL モードのフォノンと組み合う波数ベクトルを持つ LA モードのフォノンの電子格子行列要素が小さいために, iTOLA の強度は RBM や G -band といった共鳴ラマン散乱バンドに比べると弱い. iTOLA を作るフォノンの組み合わせは, フォノン分散から考えると LO モードのフォノンと音響フォノンの組み合わせも可能であるように考えられる. しかし, Γ 点付近では LO モードのフォノンは iTOL モードのフォノンよりもエネルギーが高いために, iTOLA を形成するために必要な音響フォノンのエネルギーが小さくなる. そのため, 音響フォノンによる電子格子行列要素が小さくなり, LO モードのフォノンと音響フォノンの組み合わせの二重共鳴ラマン強度も小さくなる. また, エネルギー保存から考えても LO モードのフォノンと音響フォノンの結合モードの存在はない. そのため, iTOLA は iTOL モードのフォノンと LA モードのフォノンの結合モードである.

図 5.2 より iTOLA の分散は $194\text{cm}^{-1}/\text{eV}$ であるが, 実験値の $128\text{cm}^{-1}/\text{eV}$ [23] と比較すると 1.5 倍である. これは Γ 点付近の iTOL モードのフォノンの分枝における Kohn 異常が原因だと考えられる [35]. iTOLA の分散は二つのフォノンのエネルギーの和によって決まる. E_{laser} が増加するとフォノンの波数ベクトルは Γ 点から離れ, iTOL モードのフォノンのエネルギーは減少し, LA モードのフォノンのエネルギーは増加する. Kohn 異常により SWNT の iTOL モードのフォノンの分枝も図 3.8(b) のように低エネルギー側へ下がる予想される. Kohn 異常を考慮すれば iTOLA の分散も小さくなるはずである. 図 5.2 における各 SWNT からの iTOLA は, 直径が大きい SWNT ほど低エネルギー側に位置している. これは直径が大きい SWNT 程 E_{ii} が小さいためである.

5.1.3 D' -band

D' -band は $3,200\text{cm}^{-1}$ 付近に観測される二重共鳴ラマン散乱バンドである. 計算から D' -band は intra-valley 散乱における LO モードのフォノンによる倍音モードである. 図 4.13 から LO モードのフォノンと iTOL モードのフォノンの電子格子行列要素差は 2 倍以上ある. そのため, iTOL モードのフォノンによる倍音モードや iTOL モードのフォノンと LO モードのフォノンの結合モードによる二重共鳴ラマン散乱バンドは LO モードのフォ

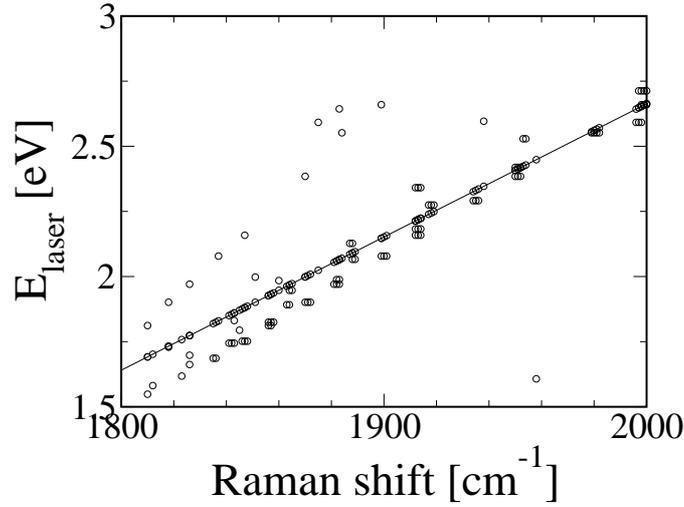


図 5.2: iTOLA の分散の E_{laser} 依存性．各点は直径が 0.5nm から 2.0nm の半導体 I ナノチューブにおける iTOLA の位置を示している． E_{laser} には各 SWNT の E_{ii} を用いた．

ノンの倍音モードによる二重共鳴ラマン散乱バンドと比較して弱い．

図 5.3 に D' -band の強度と直径の関係を示す．計算には直径が 0.5nm から 2.0nm の SWNT を用い， E_{laser} には各 SWNT の E_{ii} を用いた．半導体 I においては E_{33} を持つカッティングラインは K 点を挟んで Γ 点側， E_{22} と E_{44} を持つカッティングラインは M 点側にあるため， E_{33} は E_{22} と E_{44} よりも電子光子行列要素が大きい [17, 18]．そのため， D' -band の強度も強い．半導体 II において E_{22} と E_{44} では強度が強く， E_{33} では弱いこと，また金属についても半導体 I と同様に電子光子行列要素の大小により強度に差があらわれる．半導体 II の E_{22} が最も強度が強いのは， E_{22} を持つカッティングラインが K 点に近いからである．図 5.4 に D' -band の強度とカイラル角の関係を示す．第四章の議論から，半導体 II においてはアームチェアナノチューブに近い方が電子格子行列要素が大きい．そのため D' -band の強度はカイラル角が大きくなるにつれて強くなる．半導体 I においては電子格子行列要素はジグザグナノチューブに近い方が大きい．また電子光子行列要素はアームチェアナノチューブに近い方が大きい． Γ 点付近の LO モードのフォノンによる電子格子行列要素の変化は電子光子行列要素に対して小さいために，半導体 I における D' -band の強度はカイラル角が大きくなるにつれて強くなる．

5.2 inter-valley 散乱

本節では inter-valley 散乱による二重共鳴ラマン散乱について考察する．計算から，inter-valley 散乱に分類されたのは，分散の無い $2,450\text{cm}^{-1}$ 付近の二重共鳴ラマン散乱バンドと，分散のある $2,700\text{cm}^{-1}$ 付近の G' -band である．

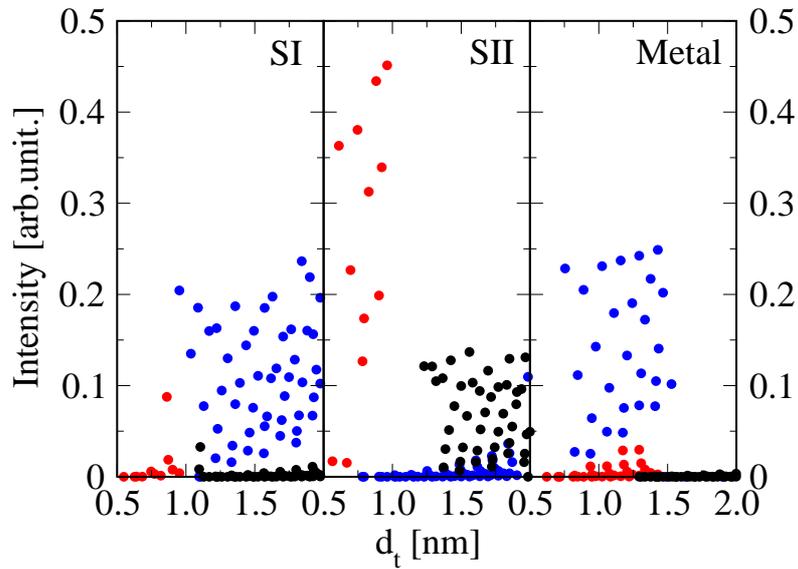


図 5.3: 直径が 0.5nm から 2.0nm の SWNT における D' -band の強度と直径の関係． E_{laser} は赤が E_{22} , 青が E_{33} , 黒が E_{44} がであることを示す．SI が半導体 I , SII が半導体 II , Metal が金属ナノチューブである．

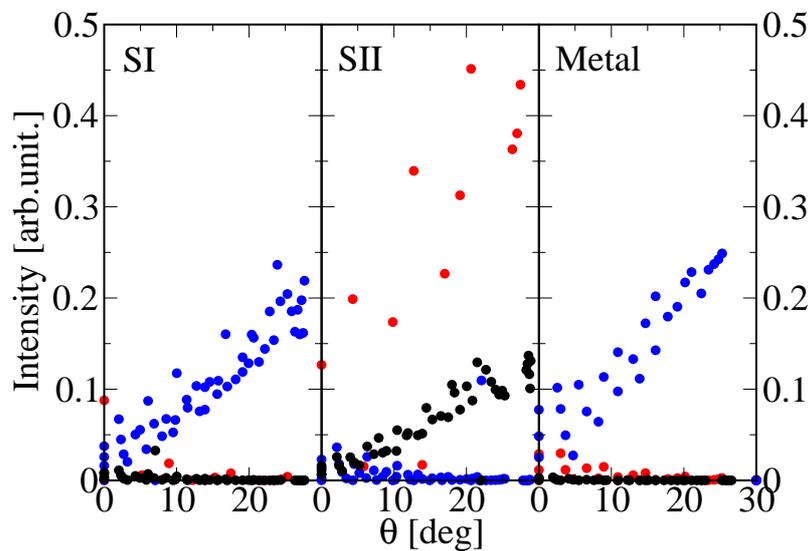


図 5.4: 直径が 0.5nm から 2.0nm の SWNT における D' -band の強度とカイラル角の関係． E_{laser} は赤が E_{22} , 青が E_{33} , 黒が E_{44} がであることを示す．SI が半導体 I , SII が半導体 II , Metal が金属ナノチューブである．

5.2.1 2,450cm⁻¹

2,450cm⁻¹ 付近に観測される二重共鳴ラマン散乱バンドの起源は、フォノン分散から推測すると (1) LO モードのフォノンによる倍音モード か (2) iTO モードのフォノンと LA モードのフォノンの結合モードのどちらかである [10, 37, 31, 38, 24] . 直径が 0.5nm から 2.0nm の SWNT において (1) と (2) の仮定のもとに計算した結果が図 5.5 と図 5.6 である . E_{laser} には 1.5eV から 3.0eV の範囲にある各 SWNT の E_{22} (赤) , E_{33} (青) , E_{44} (黒) を用いた . SI は半導体 I , SII は半導体 II , Metal は金属ナノチューブである .

強度とラマンシフトの関係から 2,450cm⁻¹ は LO モードのフォノンの倍音モードである . 図 4.13 から K 点付近では LO モードのフォノンと iTO フォノンの電子格子行列要素は最大で 0.4eV と 0.3eV であるが , iTO モードのフォノンと組み合わせる波数を持つ LA モードのフォノンの電子格子行列要素は , LO モードのフォノンに比べて小さいために (2) による散乱は見えない . 半導体 I が半導体 II に比べて強度が強いのは電子光子行列要素がによる . 半導体 I は E_{33} , 半導体 II は E_{44} で共鳴するために , 半導体 II の方が Γ 点に近い . そのため電子光子行列要素が小さくなり [17, 18] , 散乱光の強度が弱くなるためである . 図 5.5 において , 各 SWNT からの共鳴ラマン散乱光は 2,450cm⁻¹ 付近には無く , 2,500cm⁻¹ から 2,650cm⁻¹ に分布している . 第三章で求めたフォノン分散の K 点近傍における LO モードのフォノンのエネルギーは , 実験値よりも 30cm⁻¹ 大きいことが Maultzsch らにより報告されている [39] . 2,450cm⁻¹ は LO モードのフォノンの倍音モードなので , 計算値は実験値よりも 60cm⁻¹ 大きく , 2,440cm⁻¹ から 2,590cm⁻¹ に分布しているとみなせる . Shimada らは孤立した SWNT において 2,450cm⁻¹ には分散が無いとした [24] . 図 5.5 において該当する分散を持つ SWNT は半導体 II の SWNT である . 実験では (n, m) が求められていないため , SWNT の種類は判別できないが , Shimada らが観測した SWNT は孤立した半導体 II の SWNT である可能性が高い . 図 5.5 においては , 金属 , 半導体 I , 半導体 II のどれもが E_{laser} が増加するにつれて 2,450cm⁻¹ が高エネルギー側へシフトし , 強度が減少する傾向がみられる . これは E_{laser} が増加すると LO モードのフォノンの波数ベクトルが K 点から離れ , エネルギーが増加するためである . SWNT の束による測定をおこなうと , 2,450cm⁻¹ には分散が観測される可能性がある .

5.2.2 G'-band

図 5.7 に式 (1.8) から計算した G'-band の分散と E_{laser} の関係を示す . 計算には直径が 0.5nm から 2.0nm の SWNT を使い , E_{laser} には 1.5eV から 3.0eV の範囲にある各 SWNT の E_{22} (赤) , E_{33} (青) , E_{44} (黒) を用いた . SI は半導体 I , SII は半導体 II , Metal は金属ナノチューブである .

G'-band は iTO モードのフォノンの倍音モードである . 図 5.7 から G'-band は 2,750cm⁻¹ から 2,900cm⁻¹ に分布している . これは図 1.10(a) , 図 1.11 と比較して 200cm⁻¹ も大きい .

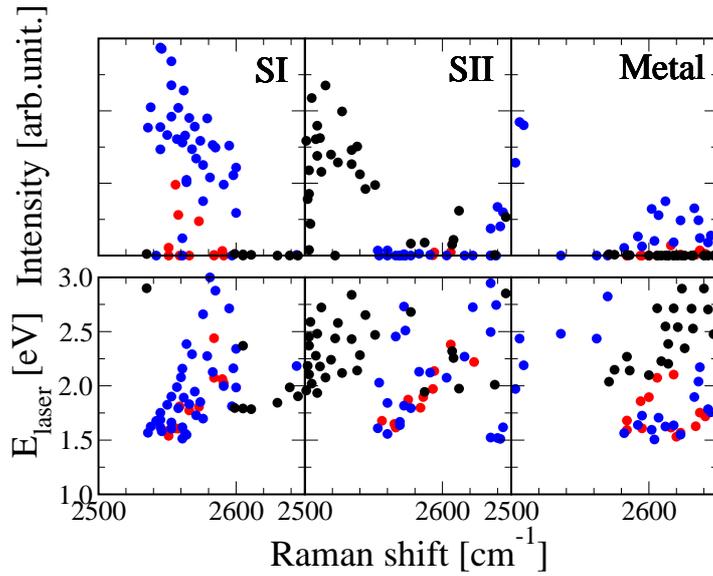


図 5.5: $2,450\text{cm}^{-1}$ 付近の二重共鳴ラマン散乱バンドが LO モードのフォノンの倍音モードだと仮定したとき, 直径が 0.5nm から 2.0nm の SWNT における (上) 強度と (下) E_{laser} とのラマンシフトとの関係. E_{laser} には 1.5eV から 3.0eV の範囲にある各 SWNT の E_{22} (赤), E_{33} (青), E_{44} (黒) を用いた.

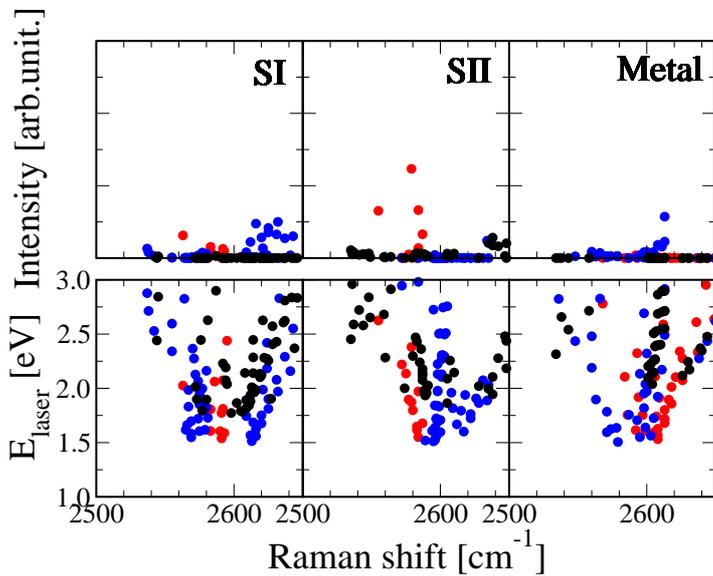


図 5.6: $2,450\text{cm}^{-1}$ 付近の二重共鳴ラマン散乱バンドが iTO モードのフォノンと LA モードのフォノンの結合モードだと仮定したとき, 直径が 0.5nm から 2.0nm の SWNT における (上) 強度と (下) E_{laser} とのラマンシフトとの関係. E_{laser} には 1.5eV から 3.0eV の範囲にある各 SWNT の E_{22} (赤), E_{33} (青), E_{44} (黒) を用いた.

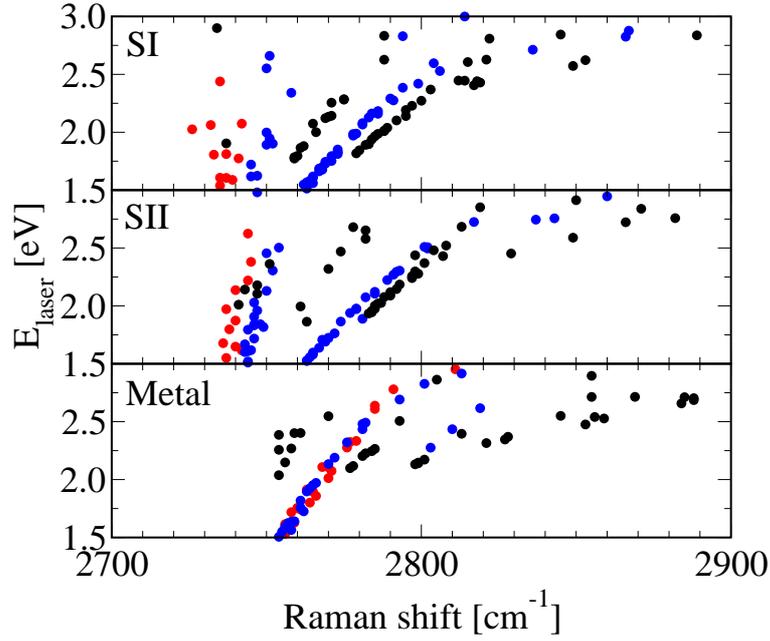


図 5.7: 直径が 0.5nm から 2.0nm の SWNT における G' -band の分散と E_{laser} の関係 . SI は半導体 I , SII は半導体 II , Metal は金属ナノチューブである . E_{laser} には 1.5eV から 3.0eV の範囲にある各 SWNT の E_{22} (赤) , E_{33} (青) , E_{44} (黒) を用いた .

第三章で求めたフォノン分散の K 点近傍における iTO モードのフォノンのエネルギーは , 実験値よりも 35cm^{-1} 大きいことが Maultzsch らにより報告されている [39] . また , グラファイトの K 点付近の iTO モードのフォノンの分枝には Kohn 異常がある [35] . 本研究では SWNT のフォノン分散を計算するにあたっては Kohn 異常を考慮していないため , K 点付近の iTO モードのフォノンの分散が正しく再現されていない . そのため実験値と比較して G' -band の位置が 200cm^{-1} もずれたと考えられる . 図 5.7 において E_{laser} が減少するにつれて , G' -band の分散が小さくなるのもこれが原因である . G' -band の分散は図 5.7 から $121\text{cm}^{-1}/\text{eV}$ となり実験での値 $120\text{cm}^{-1}/\text{eV}$ [24] と一致するが , より正確な議論には Kohn 異常を考慮したフォノン分散の導入が必要である . iTO モードのフォノンは次章で述べる欠陥に起因する二重共鳴ラマン散乱バンドの一つである D -band に関与するフォノンである . D -band は欠陥が無いと観測されないが [12] , G' -band は観測される . これは式 (6.6) の M_{elastic} が iTO モードのフォノンによる $M_{\text{el-ph}}$ に置き換わり , 式 (1.8) になるためである .

第6章 欠陥に起因するラマン散乱の強度の計算結果

6.1 *D*-band

D-band の理論計算はこれまでもおこなわれてきたが [40, 41] , 電子光子行列要素 , 電子格子行列要素を考慮しておらず , 実験結果との一致は得られていない . 本研究ではこれらを組み込んだ計算から式 (1.11) の再現を目指す .

6.1.1 弾性散乱行列

実験とグラファイトのフォノン分散関係から , *D*-band は K 点付近の光学フォノンと欠陥に起因する弾性散乱により構成されると推測される . そこで , 次のようなモデルから弾性散乱行列を導き *D*-band の計算を行う . 試料中のクラスタはエッジで仕切られている . グラファイトのユニットセルは正六角形であるので , エッジは図 6.1 のように表現できる . 図の上下端をアームチェアエッジ , 左右端をジグザグエッジと呼ぶ . HOPG 中におけるクラスタは図 6.1 のような一辺が L_a の長方形であると近似する . 波数 k から k' への弾性散乱行列 $M_{k'k}$ は

$$M_{k'k} = \langle \Psi(\mathbf{k}') | H | \Psi(\mathbf{k}) \rangle, \quad (6.1)$$

とあらわされる . ここで H はナノグラファイトのハミルトニアン , Ψ は

$$\begin{aligned} \Psi^l(\mathbf{k}, \mathbf{r}) &= \sum_{s=A,B} c_s^l(\mathbf{k}) \Phi_s(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \\ \Phi_s(\mathbf{k}, \mathbf{r}) &= \frac{1}{\sqrt{N_u}} \sum_{\mathbf{R}_s} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_s} \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_s) \end{aligned} \quad (6.2)$$

というナノグラファイトの波動関数である . ここで N_u , C , $\phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_s)$ は結晶中に含まれるユニットセルの数 , 波動関数の係数 , 位置 $\mathbf{r} - \mathbf{R}_s$ にある炭素原子の原子軌道をあらわす . 式 (6.2) を式 (6.1) へと代入すると

$$M_{k'k} = \frac{1}{N_u} \sum_{s,s'} c_{s'}^*(\mathbf{k}') c_s(\mathbf{k}) \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}_s'} \exp(-i\mathbf{k}'\mathbf{R}_{s'} + i\mathbf{k}\mathbf{R}_s) \langle \phi(\mathbf{R}_{s'}) | H | \phi(\mathbf{R}_s) \rangle. \quad (6.3)$$

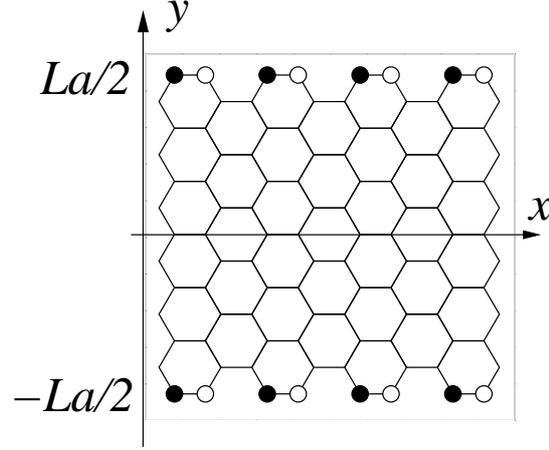


図 6.1: HOPG 中のクラスタの模式図．図の上下端がアームチェアエッジ，左右端がジグザグエッジに対応する．

を得る．式 (6.3) において最近接原子のみを考えると

$$\langle \phi(\mathbf{R}_i) | H | \phi(\mathbf{R}_j) \rangle = \begin{cases} \gamma_0 & \mathbf{R}_i \text{ と } \mathbf{R}_j \text{ が最近接の場合．} \\ 0 & \text{その他．} \end{cases} \quad (6.4)$$

となるので，弾性散乱行列は

$$\begin{aligned} M_{\mathbf{k}'\mathbf{k}} = & -\frac{a\gamma_0}{2L_a w(\mathbf{k})} \delta(k_x, k'_x) \left[2w^2(\mathbf{k}) \cos \left\{ \frac{(k'_y - k_y)L_a}{2} \right\} \right. \\ & - \left. \left\{ \exp \left(-i \frac{\sqrt{3}k_x a}{2} \right) + 2 \cos \left(\frac{k_y a}{2} \right) \right\} \times \cos \left\{ \frac{k_y a}{2} - \frac{(k'_y - k_y)L_a}{2} \right\} \right. \\ & \left. - \left\{ \exp \left(i \frac{\sqrt{3}k'_x a}{2} \right) + 2 \cos \left(\frac{k'_y a}{2} \right) \right\} \times \cos \left\{ \frac{k'_y a}{2} + \frac{(k'_y - k_y)L_a}{2} \right\} \right] \end{aligned} \quad (6.5)$$

と表現される．計算では式 (6.5) を弾性散乱行列 M_{elastic} として二重共鳴ラマン散乱強度を計算する． D -band の強度は

$$I(\omega, E_{\text{laser}}) = \sum_j \left| \sum_{a,b,c,\omega} \frac{M_{\text{optic}}(\mathbf{k}, jc) M_{\text{elastic}}(-\mathbf{q}, cb) M_{\text{el-ph}}(\mathbf{q}, ba) M_{\text{optic}}(\mathbf{k}, aj)}{\Delta E_{aj}(\Delta E_{bj} - \hbar\omega)(\Delta E_{aj} - \hbar\omega)} \right|^2, \quad (6.6)$$

となる．

6.1.2 D -band の強度

図 6.2 は計算から求めたグラファイトの D -band のスペクトルである．第三章で述べた

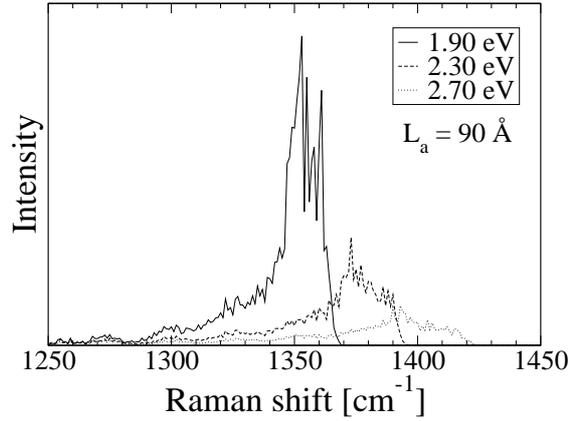


図 6.2: グラファイトにおける D -band のスペクトルの E_{laser} 依存性． $L_a = 90 \text{ \AA}$ ， E_{laser} はそれぞれ 1.9，2.3，2.7 eV である．Kohn 異常をフォノン分散に外挿したことにより分散が $50 \text{ cm}^{-1}/\text{eV}$ となっている．

ように， K 点付近の $i\text{TO}$ モードのフォノン分枝には Kohn 異常が現れることが指摘されている [35]．Kohn 異常を考慮せずにグラフェンのフォノン分散を数値計算で求めると， K 点付近で D -band のエネルギーに該当するフォノンの分散が小さいために， D -band の分散が実験での測定結果 $51 \text{ cm}^{-1}/\text{eV}$ に対して [42]， $21 \text{ cm}^{-1}/\text{eV}$ になる．式 (3.24) に従い，Kohn 異常を図 3.8 の K 点付近の $i\text{TO}$ モードのフォノンの分枝に適用すると，実験と同じ $50 \text{ cm}^{-1}/\text{eV}$ の分散を得る．これより， $i\text{TO}$ モードのフォノンの分枝に式 (3.24) を外挿し，Kohn 異常を再現することにする．この手法ではエネルギーの分散のみ変化し，フォノンの固有ベクトルが変わらない．そのため，図 6.2 のラマン散乱バンドはいびつな形になる．しかし，正しい D -band の分散を得られることと，これから述べるように， E_{laser} 依存性が実験結果と一致することから， K 点付近での $i\text{TO}$ モードのフォノンの分枝を再現するには十分だと考え，近似として採用することにする．

図 6.3 はグラファイトの I_D/I_G の (a) E_{laser} 依存性と (b) L_a 依存性の計算結果である．図 6.3 より I_D/I_G の E_{laser} 依存性は次式に従う．

$$\frac{I_D}{I_G} \propto E_{\text{laser}}^{-4}. \quad (6.7)$$

式 (6.7) は実験結果から導き出された経験式 (1.11) と一致する． E_{laser} 依存性がこのようになるのは，電子光子行列要素 M_{optic} が E_{laser}^{-1} に比例し [17, 18]，二重共鳴ラマン散乱強度が式 (6.6) から M_{optic}^4 に比例するためである．

一方， L_a 依存性については，図 6.3 より

$$\frac{I_D}{I_G} \propto L_a^{-2}, \quad (6.8)$$

という関係が導かれる．実験結果からは式 (1.11) が得られており， L_a^{-1} に比例するという

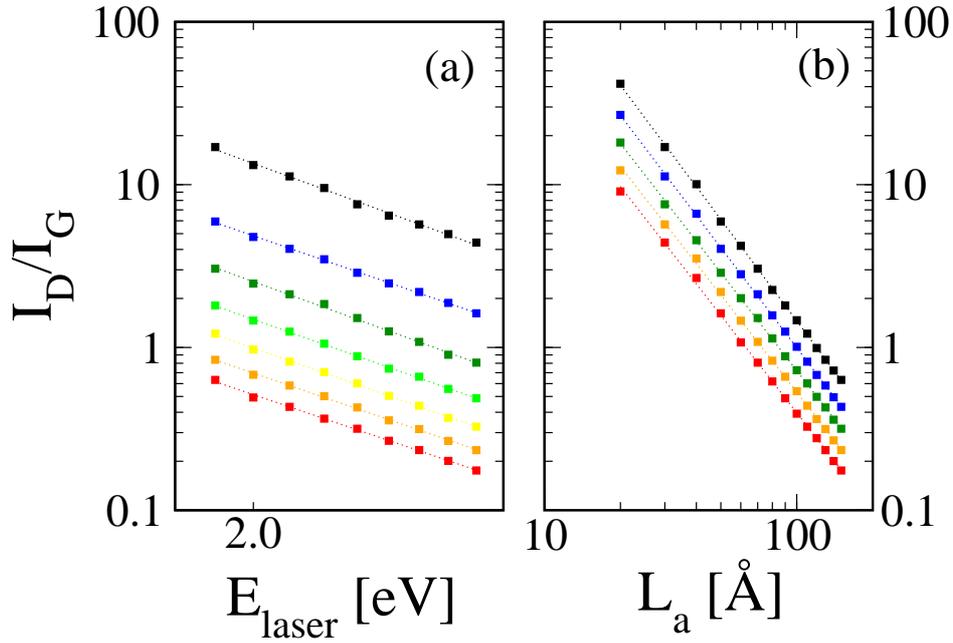


図 6.3: (a) グラファイトにおける I_D/I_G の E_{laser} 依存性．黒線は L_a が 30\AA ，赤線が L_a が 150\AA で 20\AA 刻みで変化する．(b) グラファイトにおける I_D/I_G の L_a 依存性．黒線は E_{laser} が 1.9eV ，赤線が E_{laser} が 2.7eV で 0.2eV 刻みで変化する． $I_D/I_G \propto E_{\text{laser}}^{-4} L_a^{-2}$ である．

依存性が導かれているため，この計算結果には改善すべき点がある．式 (6.8) となる原因は， L_a 依存性が含まれる M_{elastic} にある．式 (6.5) の M_{elastic} には，ナノグラファイトの波動関数の規格化条件として，結晶中のグラフェンのユニットセルの数 N が $1/\sqrt{N}$ という形であらわれる． N は L_a に比例し，さらに二重共鳴ラマン散乱強度は N^{-2} に比例するため，式 (6.8) の関係となる． L_a 依存性を解決する方法の一つを小山が修士論文において議論している [18]．

第7章 結論と今後の課題

本研究で得られた結論と今後の課題を示す。

7.1 結論

7.1.1 電子格子行列要素

Samsonidze らによる拡張強束縛法を取り入れた格子振動の計算を用いて、 Γ 点における格子振動の (n, m) 依存性を示した。 Γ 点近傍の音響フォノンによる電子格子行列要素を評価するために、炭素原子同士の相対運動を考え、Jiang らの拡張強束縛法を用いた電子格子行列要素の計算に組み込んだ。さらに、電子格子行列要素の計算に、拡張強束縛法から求めた格子振動も導入し、電子格子行列要素の (n, m) 依存性を示した。

7.1.2 二重共鳴ラマン散乱バンド

二重共鳴ラマン散乱バンドの強度を計算することによって、そのバンドを作るフォノンを同定し、 q 依存性を示した。IFMs は intra-valley 散乱であり、oTO モードと iTA モードのフォノンの結合モードである。低 (高) エネルギー側へシフトする分散は oTO モードのフォノンの放出と iTA モードのフォノンの吸収 (放出) から成り立つ。 E_{laser} によってピークを作る (n, m) が異なり、 $2n + m$ のファミリーパターンをなす。その中ではカイラル角が小さいほどラマン強度が強い。iTOLA は intra-valley 散乱であり、iTO モードのフォノンと LA モードのフォノンの結合モードである。その分散は 194cm^{-1} である。 $2,450\text{cm}^{-1}$ は inter-valley 散乱であり、LO モードのフォノンの倍音モードである。 (n, m) によって分散がある。 G' -band は inter-valley 散乱であり、iTO フォノンの倍音モードである。その分散は 121cm^{-1} である。 D' -band は intra-valley 散乱であり、LO モードのフォノンの倍音モードである。 $q = 0$ であるため分散はない。直径が大きく、カイラル角が大きいほどラマン強度が強い。

7.1.3 グラファイトにおける D -band の強度

グラファイトにおける D -band は iTO モードのフォノンと弾性散乱の結合モードから構成されていることを確かめた． D -band の強度は E_{laser}^{-4} に比例することを導き，実験との一致を見た．また， D -band の強度は L_a^{-2} に比例することを示した．

7.2 今後の課題

7.2.1 二重共鳴ラマンバンドの強度

本研究では電子格子行列要素と電子光子行列要素から二重共鳴ラマン散乱バンドの強度を計算した．しかし，カーボンナノチューブは一次元系であるため，光吸収においてはエキシトンの効果が支配的になる．そのためエキシトンを考慮した共鳴ラマン散乱バンドの強度を計算する必要がある．

7.2.2 欠陥に起因するラマン散乱バンドの強度

グラファイトの D -band における L_a 依存性を再現するために，弾性散乱行列を改良する必要がある．また K 点付近における iTO フォノンの Kohn 異常を線形方程式で外挿する近似ではなく，フォノン分散の計算過程から取り込むことも必要である．

カーボンナノチューブにおける D -band の強度の E_{laser} 依存性と欠陥依存性についても議論する必要がある．その場合には， D -band の強度に最も寄与する欠陥を調べなければならない．また，弾性散乱行列もグラファイトとは異なるモデルから計算する必要があるだろう．

参考文献

- [1] S. Iijima, Nature (London) **354**, 56 (1991).
- [2] S. Iijima and T. Ichihashi, Nature(London) **363**, 603 (1993).
- [3] Kenji Hata, Don N. Futaba, Kohei Mizuno, Tatsunori Namai, Motoo Yumura, and Sumio Iijima, Science **306**, 1362 (November 19 2004).
- [4] edited by 齋藤 理一郎 and 篠原 久典, *カーボンナノチューブの基礎と応用* (培風館, 東京都千代田区九段南 4-3-12, 2004).
- [5] Pavel Nikolaev, Michael J. Bronikowski, R. Kelley Bradley, Frank Rohmund, Daniel T. Colbert, K. A. Smith, and Richard E. Smalley, Chemical Physics Letters **313**(Issues 1-2), 91 (November 5 1999).
- [6] R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes* (Imperial College Press, London, 1998).
- [7] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezu, S. Suzuki, Y. Ohtsuka, and Y. Achiba, Synthetic Metals **103**, 2555–2558 (1999).
- [8] S. M. Bachilo, M. S. Strano, C. Kittrell, R. H. Hauge, R. E. Smalley, and R. B. Weisman, Science **298**, 2361–2366 (2002).
- [9] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, and A. Jorio, Physics Reports **409**, 47–99 (2005).
- [10] R. Saito, A. Jorio, A. G. Souza Filho, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, and M. A. Pimenta, Phys. Rev. Lett. **88**, 027401 (2002).
- [11] F. Tuinstra and J. L. Koenig, The Journal of Chemical Physics **53**(3), 1126–1130 (1970).
- [12] L. G. Cancado, M. A. Pimenta, B. R. A. Neves, M. S. S. Dantas, and A. Jorio, Physical Review Letters **93**(24), 247401 (2004).

- [13] edited by 濱口 宏夫 and 平川 暁子, ラマン分光法 (学会出版センター, 東京都文京区本郷 6-2-10, 1988).
- [14] A. M. Rao, E. Richter, S. Bandow, B. Chase, P. C. Eklund, K. W. Williams, S. Fang, K. R. Subbaswamy, M. Menon, A. Thess, R. E. Smalley, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Science* **275**, 187–191 (1997).
- [15] 今野 豊彦, 物質の対称性と群論 (共立出版, 東京都, 2004).
- [16] C. Fantini, A. Jorio, M. Souza, A. J. Mai Jr., M. S. Strano, M. S. Dresselhaus, and M. A. Pimenta, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 147406 (2004).
- [17] J. Jiang, R. Saito, A. Grüneis, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Carbon* **42**, 3169–3176 (2004).
- [18] 小山 祐司. カーボンナノチューブの散乱過程と発光強度. Master's thesis, 東北大学大学院理学研究科物理学専攻, 2006.
- [19] J. Jiang, R. Saito, A. Gruneis, S. G. Chou, Ge. G. Samsonidze, A. Jorio, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **71**, 205420 (2005).
- [20] L. G. Cançado, M. A. Pimenta, R. Saito, A. Jorio, L. O. Ladeira, A. Grüneis, A. G. Souza Filho, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **66**, 035415 (2002).
- [21] C. Fantini, A. Jorio, M. Souza, L. O. Ladeira, A. G. Souza Filho, R. Saito, Ge. G. Samsonidze, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, and M. A. Pimenta, *Physical Review Letters* **93**(8), 087401 (2004).
- [22] C. Fantini, A. Jorio, M. Souza, R. Saito, Ge. G. Samsonidze, M. S. Dresselhaus, and M. A. Pimenta, *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **72**(8), 085446 (2005).
- [23] V. W. Brar, Ge. G. Samsonidze, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, R. Saito, A. K. Swan, M. S. Ünlü, B. B. Goldberg, A. G. Souza Filho, and A. Jorio, *Phys. Rev. B* **66**, 155418 (2002).
- [24] T. Shimada, T. Sugai, C. Fantini, M. Souza, L. G. Cançado, A. Jorio, M. A. Pimenta, R. Saito, A. Grüneis G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, Y. Ohno, T. Mizutani, and H. Shinohara, *Carbon* **43**, 1049–1054 (2005).
- [25] L. G. Cançado. private communication, 2005.

- [26] J. Jiang, R. Saito, Ge. G. Samsonidze, S. G. Chou, A. Jorio, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **72**(23), 235408 (2005).
- [27] R. Saito, K. Sato, Y. Oyama, J. Jiang, Ge. G. Samsonidze, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **71**, 153413 (2005).
- [28] Ge. G. Samsonidze, R. Saito, N. Kobayashi, A. Grüneis, J. Jiang, A. Jorio, S. G. Chou, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 5703–5705 (2004).
- [29] D. Porezag, Th. Frauenheim, Th. Köhler, G. Seifert, and R. Kaschner, *Phys. Rev. B* **51**, 12947 (1995).
- [30] R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **61**, 2981–2990 (2000).
- [31] Ge. G. Samsonidze, R. Saito, A. Jorio, A. G. Souza Filho, A. Grüneis, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 027403 (2003).
- [32] S. Reich, C. Thomsen, and P. Ordejón, *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **64**(19), 195416 (2001).
- [33] R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes* (Imperial College Press, London, 1998).
- [34] O. Dubay and G. Kresse, *Phys. Rev. B* **67**, 035401 (2003).
- [35] S. Piscanec, M. Lazzeri, Francesco Mauri, A. C. Ferrari, and J. Robertson, *Physical Review Letters* **93**(18), 185503 (2004).
- [36] R. Saito and H. Kamimura, *J. Phys. Soc. Japan* **52**, 407 (1983).
- [37] A. Grüneis, R. Saito, T. Kimura, L. G. Cançado, M. A. Pimenta, A. Jorio, A. G. Souza Filho, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **65**, 155405–1–7 (2002).
- [38] R. Saito, A. Grüneis, Ge. G. Samsonidze, V. W. Brar, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, A. Jorio, L. G. Cançado, C. Fantini, M. A. Pimenta, and A. G. Souza Filho, *New Journal of Physics* **5**, 157.1–157.15 (2003).
- [39] J. Maultzsch, S. Reich, C. Thomsen, H. Requardt, and P. Ordejon, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 075501 (2004).

- [40] A. C. Ferrari and J. Robertson, *Phys. Rev. B* **61**, 14095 (2000).
- [41] C. Thomsen and S. Reich, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 5214 (2000).
- [42] M. J. Matthews, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, and M. Endo, *Phys. Rev. B* **59**, R6585–R6588 (1999).

発表実績

学会発表

1. **K. Sato**, R. Saito, A. Grüneis, J. Jiang, K. Shimada
Two phonon Raman intensity of single wall carbon nanotubes
第 28 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム (講演番号 1P-32)
名城大学 天白キャンパス, 平成 17 年 1 月 7 日
2. R. Saito, J. Jiang, Y. Oyama, **K. Sato**, S. G. Chou, Ge. G. Samsonidze, A. Jorio, M. A. Pimenta
Relaxation processes in Raman and photoluminescence of single-wall carbon nanotube
Sixth International Conference on the Science and Application of Nanotubes
Gothenburg, Sweden, 26 Jun. 2005 - 1 Jul. 2005
3. R. Saito, J. Jiang, **K. Sato**, Y. Oyama, C. Fantini, A. Jorio, M. A. Pimenta, Ge. G. Samsonidze, S. G. Chou, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus
Raman and photoluminescence intensity calculation of single wall carbon nanotubes
1st Workshop on Nanotube Optics and Nanospectroscopy (WONTON 2005)
Telluride Science Research Center, Telluride, Colorado, USA, Jul. 17, 2005 - Jul. 20, 2005
4. **K. Sato**, R. Saito, J. Jiang, A. Grüneis, Ge. G. Samsonidze
Intermediate frequency modes of single wall carbon nanotubes
第 29 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム (講演番号 1P-49)
京都大学, 平成 17 年 7 月 25 日
5. R. Saito, **K. Sato**, Y. Oyama, J. Jiang, A. Jorio, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus
Optical response of carbon nanotubes (invited)
第 54 回 藤原セミナー, グランドホテルニュー王子, 苫小牧, 2005 年 9 月 1 日から 4 日

6. R. Saito, **K. Sato**, Y. Oyama, J. Jiang, A. Jorio, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus
Optical properties of carbon nanotubes (invited)
5th NSF-MEXT international symposium on nano-technology
Stanford University, USA, Sep. 12, 2005 - Sep. 15, 2005
7. 齋藤 理一郎, J. Jiang, 小山 祐司, 佐藤 健太郎
ナノチューブの電子格子相互作用と発光分光における緩和
日本物理学会 2005 年秋季大会
同志社大学, 京田辺キャンパス, 2005 年 9 月 19 日から 22 日
8. R. Saito, **K. Sato**, Y. Oyama, J. Jiang, A. Jorio, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus
Electron phonon interaction and optical response of carbon nanotube
2nd Korea-Japan Symposium on Carbon Nanotubes (invited)
Taikansou, Matsushima, Miyagi, Nov. 28, 2005 - Nov. 30, 2005
9. J. Jiang, R. Saito, Y. Oyama, **K. Sato**, Ge. G. Samsonidze, S. G. Chou, A. Jorio,
G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus
Excitonic properties of single-walled carbon nanotubes
2nd Korea-Japan Symposium on Carbon Nanotubes
Taikansou, Matsushima, Miyagi, Nov. 28, 2005 - Nov. 30, 2005
10. Y. Oyama, R. Saito, **K. Sato**, J. Jiang, L. G. Cancado, M. A. Pimenta, Ge. G. Sam-
sonidze, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus
The elastic scattering matrix elements at defects of nano-graphite and nanotubes
2nd Korea-Japan Symposium on Carbon Nanotubes
Taikansou, Matsushima, Miyagi, Nov. 28, 2005 - Nov. 30, 2005
11. **K. Sato**, R. Saito, Y. Oyama, L. G. Cançado, J. Jiang, M. A. Pimenta, A. Jorio,
Ge. G. Samsonidze, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus
The double resonance Raman intensity in graphite and nanotubes
2nd Korea-Japan Symposium on Carbon Nanotube(講演番号 2P-12)
平成 17 年 11 月 28 日
12. 齋藤 理一郎, J. Jiang, 佐藤 健太郎, 小山 祐司
単層カーボンナノチューブにおける発光と共鳴ラマン分光強度のファミリーパター
ン
第 30 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム (講演番号 1-2)
名城大学, 名古屋, 2006 年 1 月 7 日から 9 日

13. J. Jiang, 齋藤 理一郎, 佐藤 健太郎, 小山 祐司, J. S. Park
Exciton-phonon matrix elements in single-wall carbon nanotubes
第 30 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム (講演番号 2P-40)
名城大学, 名古屋, 2006 年 1 月 7 日から 9 日

14. R. Saito, J. Jiang, S. Roche, K. Sasaki, S. Murakami, **K. Sato**, Y. Oyama
MAGNETIC PROPERTIES OF CARBON NANOTUBES AND NANOGRAFITE
強磁場シンポジウム
つくば NIMS 千現地区, 2006 年 1 月 17 日から 20 日

15. 齋藤 理一郎, J. Jiang, 佐藤 健太郎, 小山 祐司, Park JinSung
ナノチューブの発光強度とラマン強度における励起子効果
日本物理学会 第 61 回年次大会
松山大学, 愛媛, 2006 年 3 月 27 日から 30 日

16. 佐藤 健太郎, 小山 祐司, 齋藤 理一郎, J. Jiang
ナノチューブの弾性散乱と *D*-band 強度
日本物理学会 第 61 回年次大会
松山大学, 愛媛, 2006 年 3 月 27 日から 30 日

論文

1. R. Saito, **K. Sato**, Y. Oyama, J. Jiang, Ge. G. Samsonidze, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus
Cutting lines near the Fermi energy of single-wall carbon nanotubes
Physical Review B **72**, 153413 (2005).

2. Y. Oyama, R. Saito, **K. Sato**, J. Jiang, Ge. G. Samsonidze, A. Grüneis, Y. Miyauchi, S. Maruyama, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus
Photoluminescence intensity of single-wall carbon nanotubes
Carbon 44, 873-879 (2006).