

修士論文

カーボンナノチューブの光学伝導度

東北大学大学院理学研究科
物理学専攻

岩崎 佑哉

平成30年

謝辞

本研究を進めるにあたり、齋藤理一郎教授には指導教官として研究テーマの提示して頂きました。また、ディスカッションを通して課題の解決法についてご教授頂きました。おかげさまで非常に実りある研究生活を送ることができました。泉田渉助教、A.R.T.Nugraha 助教にはセミナーを通じて本研究に対する意見を頂きました。NTT 物性科学基礎研究所の佐々木健一博士にはカーボンナノチューブにおける反電場効果についてご教授頂き、本研究を始めるきっかけを与えてくださいました。辰巳由樹博士、白倉俊哉博士には研究を始める上で基礎となる知識及びプログラムの作成法についてご指導頂きました。齋藤研究室のメンバーである M. S. Ukhtary 博士、N. T. Hung 博士、ガラムカリ和さん、城崎健さん、P. F. Rizky さん、佐藤大輝さん、Islam. MD. Shafiqul さん、丸岡真人さん、Tian Yuan さん、Wong Tong さん、Pang Xiaoqi さんに感謝致します。事務作業及びその他行事のサポートをして頂いた若生洋子様、山本直美様、佐々木淳子様に感謝致します。最後に経済的、精神的に支えて頂いた家族と親族に感謝致します。

岩崎 佑哉

目次

第 1 章	序論	4
1.1	本論文の目的	4
1.2	本論文の構成	5
1.3	研究背景	5
1.3.1	円偏光二色性	5
1.3.2	反電場効果	6
第 2 章	カーボンナノチューブの物性	9
2.1	グラフェンの結晶構造	9
2.2	カーボンナノチューブの結晶構造	10
2.3	グラフェンの電子構造	13
2.4	カーボンナノチューブの電子構造	17
第 3 章	光吸収の計算方法	19
3.1	電子光子相互作用	19
3.2	円偏光二色性	21
3.2.1	円偏光	21
3.2.2	カーボンナノチューブの円偏光二色性	22
3.2.3	CD スペクトル	27
第 4 章	カーボンナノチューブの光学伝導度	30
4.1	光学伝導度	30
4.2	反電場効果を取り入れた光吸収	35
第 5 章	反電場効果を取り入れた円偏光二色性	39
5.1	反電場効果を取り入れた CD スペクトル	39
5.2	CD スペクトルのフェルミエネルギー依存性	41
第 6 章	結論	42
付録 A	光遷移の選択則	43
付録 B	プログラム	47

発表実績

第1章 序論

1.1 本論文の目的

カーボンナノチューブはグラフェンを円筒状に巻いた構造をしており、円筒の層が1層の場合は単層カーボンナノチューブ、2層以上の場合は多層カーボンナノチューブと呼ばれる。カーボンナノチューブは飯島澄男によって1991年に多層カーボンナノチューブの形で発見され [1]、1993年に単層カーボンナノチューブも発見された [2]。カーボンナノチューブの直径は0.3nmから数ナノメートルであるが、長さはマイクロメートルからミリメートルまで達するものまで存在し、直径は長さにと比べて十分に小さいためカーボンナノチューブは準1次元物質に分類される。準1次元物質では電子の状態密度が $1/\sqrt{E-E_0}$ のように発散するファンホープ特異点が存在し、特異点間のエネルギーを持つ光の吸収や発光において共鳴が起こるため、強い散乱光が観測される。カーボンナノチューブの生成はアーク放電法 [3]、レーザー蒸発法 [4]、気相化学蒸着 (CVD) 法 [5]、アルコール CVD 法 [6-8]、スーパージグロス CVD 法 [9] といった方法で行われる。これらの方法で生成されるカーボンナノチューブは束になった状態 (バンドル) になっているため個々のナノチューブの光学測定を行うことが困難であった。しかし2002年に界面活性剤を用いてカーボンナノチューブを孤立化させることが可能となり、個々のカーボンナノチューブの光学測定を行うことが可能となった [10,11]。

グラフェンを円筒状に巻いたものがカーボンナノチューブとなるため、グラフェンの物性を基底にしてカーボンナノチューブの物性を表現することができる。グラフェンの電子状態を基にカーボンナノチューブの電子状態を記述することができ、カーボンナノチューブの立体構造はカイラルベクトルと呼ばれるベクトルを表す2組の整数 (n, m) によって金属的性質と半導体的性質に分類できる [12]。カイラルベクトルを基に分類されたカーボンナノチューブはそれぞれジグザグナノチューブ ($m = 0$)、アームチェアナノチューブ ($m = n$)、カイラルナノチューブ ($n \neq m \neq 0$) と呼ばれる。ジグザグナノチューブとアームチェアナノチューブは軸対称の構造を持つ。一方カイラルナノチューブは右巻き型と左巻き型の2種類が存在しそれらは互いに鏡像異性体の関係を持つ。カイラルナノチューブと同様の鏡像異性体の関係を持つ左回り円偏光と右回り円偏光の光吸収を測定したとき、それらの光吸収強度が異なること (円偏光二色性、CD) が予想された。円偏光二色性は物質と入射する光が対称性を持たない場合にのみ発現する。そのため、軸対称の構造を持つジグザグナノチューブ ($m = 0$) 及びアームチェアナノチューブ ($m = n$) では円偏光二色性は観測されず、カイラルナノチューブ ($n \neq m \neq 0$) のみ円偏光二色性が観測される。実験による CD スペクトルの測定よりカイラルナノチューブが円偏光二色性を持つことが明らかにされた [13-20]。さらに近年、タイトバインディング近似を用いて拡張したダイポールベクトルを新たに定義する手法によって佐藤らがカーボンナノチューブの円偏光二色性の物理的起源を証明した [21]。しかしその計算結果はナノチューブの軸に対

し垂直に光を入射した場合は実験を良く再現しているが、平行に入射した場合の計算結果は実験を再現しておらず、その理由が明らかになっていなかった。この問題を解決するために注目したものが反電場効果である。ナノチューブにおいて反電場効果が強く働くことが報告されており [22]、それによって光吸収が抑制され、平行入射の場合の CD スペクトルが消失することが予想されていた。またナノチューブの光吸収においてフェルミエネルギー依存性、すなわちドーピングによって光吸収が変化することが報告されており、CD スペクトルもまたフェルミエネルギー依存性を持つことが考えられる。そこで本研究の目的は、(1) 反電場効果を取り入れた CD スペクトルの計算を行い、より定量的な評価を行う、また (2) フェルミエネルギーを変化させたときの CD スペクトルの振る舞いの変化を考察する、の 2 点である。

1.2 本論文の構成

1.1 節で掲げた目的について考察するために本論文では以下の順で議論を行う。第 2 章では本論文で取り扱う単層カーボンナノチューブの構造について説明を行う。そのために基となるグラフェンの構造について説明を行う。第 3 章では光吸収、円偏光二色性の定義及びその計算方法について述べる。ここでは従来カーボンナノチューブの光吸収の計算に用いられる双極子近似では円偏光二色性が現れず、各原子上の光の位相差を導入することで円偏光二色性が発現することを説明する。第 4 章ではナノチューブにおける光学伝導度の計算方法とフェルミエネルギー依存性について述べる。光学伝導度より比誘電関数を求めることで、反電場効果を取り入れた光吸収を求められる。フェルミエネルギーを変化させることで生じる光吸収の振る舞いの変化に注目し、ナノチューブにおける反電場効果を評価する。第 5 章では第 4 章で得られた光学伝導度より、反電場効果を取り入れた円偏光二色性の計算結果を説明する。実験への寄与が明らかになっていなかった平行入射の場合の CD スペクトルは反電場効果によって光吸収が抑制されていることを説明する。またフェルミエネルギーを大きくするとプラズマ吸収が起こり、CD スペクトルに大きなピークが出現することを説明する。第 6 章では本論文の結論を述べる。

1.3 研究背景

以下、本論文に関係する研究背景を説明する。

1.3.1 円偏光二色性

円偏光二色性の実験は、溶液中のナノチューブに直線偏光を入射し、左回り円偏光と右回り円偏光の光吸収強度の差を測定する。円偏光とは、光の電場成分または磁場成分に注目したとき、振動が光の伝播する方向に対して垂直な面内で回転し、その振幅が一定なものを指す。進行方向から見たときに時計回りに回転する円偏光を右回り円偏光、反時計回り回転する円偏光を左回り円偏光とそれぞれ区別する。図 1.1 に実験によって得られた (a)(6,4) ナノチューブと (b)(7,6) ナノチューブの CD スペクトルを示す [19]。図 1.1(a) では (6,4) ナノチューブとその鏡像異性体である (10,-4) ナノチューブの CD スペクトルを示す。(+) と (-) は

どちらが (6,4) ナノチューブか、(10,-4) ナノチューブかわからない。図 1.1(b) は (7,6) ナノチューブとその鏡像異性体である (13,-6) ナノチューブの CD スペクトルであり、ここでも (+) と (-) はどちらのナノチューブに対応するかわからない。(6,4) ナノチューブは半導体 I、と (7,6) ナノチューブは半導体 II に分類される (第 2 章参照)。以下に示すように半導体 I と半導体 II では CD の符号が逆になる。一方、円偏光二色性の数値計算はタイトバインディング法を用いて行われる。従来無視されるナノチューブの各原子位置における入射光の位相差を考慮することで円偏光二色性の発現の起源を説明することができることを示した [21]。図 1.2 に実験と同じカイラリティである (a)(6,4) ナノチューブと (b)(7,6) ナノチューブの CD スペクトルの計算結果を示す。数値計算では垂直入射、平行入射それぞれの場合に分けて計算が行われている。実験は溶液中であるので、ナノチューブの方向はランダムであり、垂直と平行が混じった結果になることが予想される。実験結果と数値計算結果を比較すると、垂直入射の計算結果は実験結果とピークの位置が良く一致していることがわかる。一方平行入射の計算結果は実験結果をよく再現していない。この原因を解明するために反電場効果を取り入れる必要がある。

1.3.2 反電場効果

ナノチューブの軸に対して外部電場が垂直に存在するとき、ナノチューブに存在する電子は外部電場を遮蔽するように移動する。それによってナノチューブ内部の電子が偏るため内部電場が外部電場に対し逆向きに生成される。結果外部電場は内部電場によって打ち消され、電子が感じる電場は実際の外部電場に比べ非常に小さくなる。これがナノチューブにおける反電場効果である。図 1.3(a) は (10,10) ナノチューブと (16,0) ナノチューブに反電場効果を取り入れたときの光吸収の計算結果である [22]。この計算ではナノチューブの軸に対して垂直な直線偏光が用いられている。フェルミエネルギー E_F が 0[eV] の場合、反電場効果によって光吸収が抑制されるため、1次元物質における状態密度のファンホープ特異性を反映したピークが現れない (図 1.3(a) 中の図)。しかし E_F が 1[eV] の場合、光吸収のピークが新たに現れている。図 1.3(b) では光学遷移の様子をエネルギーバンドの中に示した。 $E_F = 0$ [eV] の場合、起こり得る光学遷移は価電子帯から伝導帯への遷移 C である。しかし $E_F = 1$ [eV] の場合、起こり得る光学遷移は価電子帯から伝導帯への遷移 C だけではない。フェルミエネルギーの上昇に伴い、電子に占有されるバンドの位置が上昇することで価電子帯から価電子帯への遷移 B が可能になる。よって $E_F = 1$ [eV] の場合、遷移 B の寄与によって新たな光吸収のピークが現れていることがわかる。このことからナノチューブの光吸収はフェルミエネルギー依存性を持ち、光吸収の振る舞いを大きく変化させる重要な要素であると言える。よって CD スペクトルの計算においても反電場効果は無視できない要素であると考えられる。また、 $E_F \neq 0$ の場合は新たに出現したピークに対する円偏光二色性について考える必要がある。

図 1.1: figure/cd1.png

図 1.2: figure/cd2.png

図 1.3: figure/depo1.png

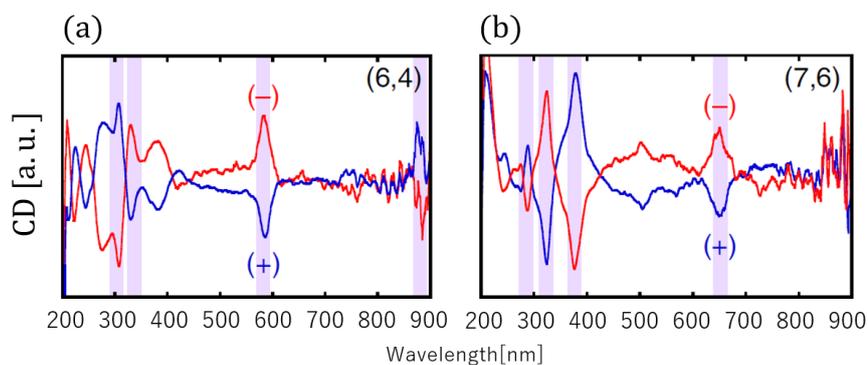


図 1.1: 実験より得られた CD スペクトル [19]。(a)(6,4),(10,-4) ナノチューブの CD スペクトル、(b)(7,6),(13,-6) ナノチューブの CD スペクトルを表している。赤線と青線はそれぞれ鏡像異性体の関係を持つ。大きなピークが現れる波長帯を紫色の帯で示している。

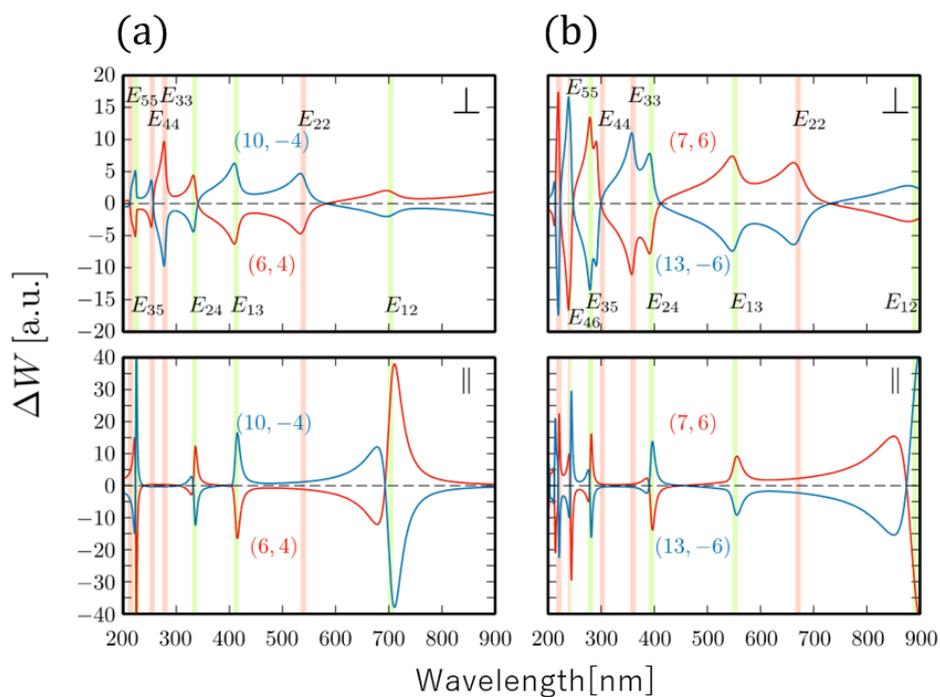


図 1.2: CD スペクトルの数値計算結果 [21]。(a)(6,4),(10,-4) ナノチューブの CD スペクトル、(b)(7,6),(13,-6) ナノチューブの CD スペクトルを表している。垂直入射、平行入射それぞれの場合に分けて計算を行っている。赤線と青線はそれぞれ鏡像異性体の関係を持つ。垂直入射のときにピークが現れる波長帯を赤色、どちらの場合でもピークが現れる波長帯を緑色で示している。

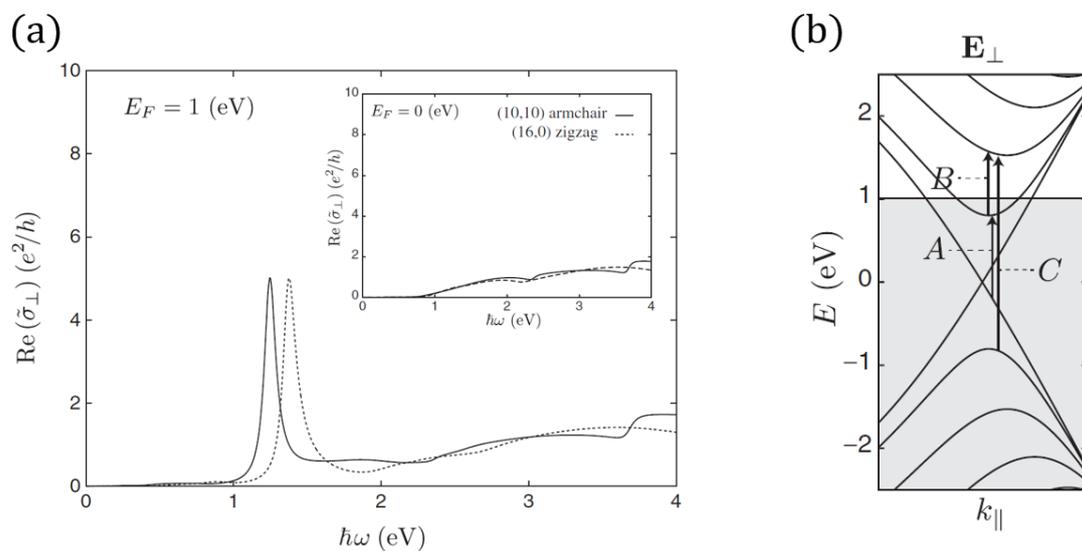


図 1.3: (a)(10,10) ナノチューブと (16,0) ナノチューブの光吸収の計算結果 [22]。実線は (10,10) ナノチューブ、破線は (16,0) ナノチューブを示している。光吸収は光学伝導度 σ を比誘電率 ϵ で割ったものの実部 $\text{Re}[\bar{\sigma}] = \text{Re}[\sigma/\epsilon]$ によって与えられる。(b)(10,10) ナノチューブのフェルミレベル付近のバンド図。 $E_F = 0[\text{eV}]$ の場合 A と C の遷移が許される。一方 $E_F = 1[\text{eV}]$ の場合 A の遷移が起こらなくなり、 B と C の遷移が許される。

第2章 カーボンナノチューブの物性

本章ではグラフェン及びカーボンナノチューブの構造について説明する。カーボンナノチューブはグラフェンを筒状に巻いて形成されるため、カーボンナノチューブの物性はグラフェンの物性を基に説明することが可能である。そのためグラフェンの結晶構造、電子構造を説明したのちにカーボンナノチューブの結晶構造、電子構造について説明する。

2.1 グラフェンの結晶構造

グラフェンは正六角形の各頂点に炭素原子が配置された単層の物質であり、図 2.1(a) に示すようにひし形の単位胞に 2 つの炭素原子が存在する。2 つの原子をそれぞれ A 原子、B 原子と名付ける。グラフェンの単位並進ベクトル \mathbf{a}_1 、 \mathbf{a}_2 はそれぞれ

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

で表される。ここで a は基本並進ベクトル \mathbf{a}_1 、 \mathbf{a}_2 の大きさであり、 $a = 0.246\text{nm}$ である。逆格子空間の基本ベクトル \mathbf{b}_1 、 \mathbf{b}_2 は定義 $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_i = 2\pi\delta_i$ ($i = 1, 2$) より

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

で表される。図 2.1(b) に逆格子空間の基本ベクトルを示す。正六角形の中心を Γ 点、頂点を K 点、 K' 点、辺の中点を M 点と呼ぶ。K 点、 K' 点は基本ベクトルで結ぶことができないため、非等価な点である。

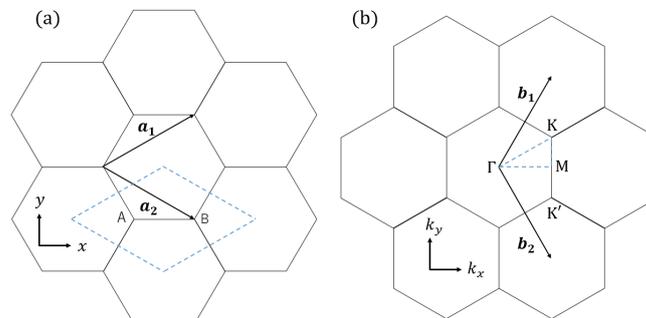


図 2.1: (a) グラフェンの基本並進ベクトル \mathbf{a}_1 、 \mathbf{a}_2 を示す。点線で示したひし形の領域がグラフェンの単位胞である。単位胞内には 2 つの炭素原子が存在する。(b) グラフェンの逆格子における基本ベクトル \mathbf{b}_1 、 \mathbf{b}_2 を示す。中央の正六角形が第一ブリルアンゾーンである。正六角形の中心を Γ 点、頂点を K 点、 K' 点、辺の中点を M 点と呼ぶ。

2.2 カーボンナノチューブの結晶構造

カーボンナノチューブはグラフェンを筒状に巻いて形成される。円筒の層数に応じて単層カーボンナノチューブ、2層カーボンナノチューブ等と区別して呼ばれる。本論文では単層カーボンナノチューブのみを扱うため、今後は断りが無い限り単層カーボンナノチューブのことをナノチューブと呼ぶことにする。カーボンナノチューブはグラフェンを筒状に巻いて形成されるので、グラフェンシート上にナノチューブの単位胞を展開することが可能である。ナノチューブの単位胞はカイラルベクトル \mathbf{C}_h と呼ばれるナノチューブの円周方向に対応するベクトルによって定義される。

$$\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 \equiv (n, m), \quad (2.3)$$

ここで用いられている \mathbf{a}_1 、 \mathbf{a}_2 はグラフェンの基本並進ベクトルである。ナノチューブは、カイラリティ (n, m) を用いて、一般に (n, m) ナノチューブと呼び分類をしている。周の長さ L はカイラルベクトル \mathbf{C}_h より

$$L = |\mathbf{C}_h| = a\sqrt{n^2 + m^2 + nm}, \quad (2.4)$$

であり、ナノチューブの直径 d_t は

$$d_t = \frac{L}{\pi} = \frac{a\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}{\pi}, \quad (2.5)$$

である。一方ナノチューブの軸方向に対応するベクトルは並進ベクトル \mathbf{T} と呼ばれ

$$\mathbf{T} = t_1\mathbf{a}_1 + t_2\mathbf{a}_2, \quad t_1 = \frac{2m+n}{d_R}, \quad t_2 = -\frac{2n+m}{d_R}, \quad (2.6)$$

で表すことができる。 t_1 、 t_2 は、カイラルベクトル \mathbf{C}_h と並進ベクトル \mathbf{T} の内積が0になる条件を用いることで求めることができる。ここで用いられている d_R は $2n+m$ と $2m+n$ の最大公約数である。 \mathbf{T} の大きさは

$$|\mathbf{T}| = \frac{\sqrt{3}L}{d_R}, \quad (2.7)$$

であり、ナノチューブの軸方向の周期を与える。ナノチューブの単位胞の例を図2.2に示す。ナノチューブの単位胞は \mathbf{C}_h と \mathbf{T} で指定される長方形 OAA'B である。ナノチューブの単位胞に含まれる正六角形の数 N は、ナノチューブの単位胞の面積をグラフェンの単位胞の面積で割ることで求められる。

$$N = \frac{|\mathbf{C}_h \times \mathbf{T}|}{|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|} = \frac{2(n^2 + m^2 + nm)}{d_R}, \quad (2.8)$$

グラフェンの単位胞には炭素原子が2個存在するため、ナノチューブの単位胞には $2N$ 個の炭素原子が含まれる。カイラルベクトル \mathbf{C}_h と \mathbf{a}_1 がなす角はカイラル角 θ と呼ばれ

$$\theta = \arccos\left(\frac{\mathbf{C}_h \cdot \mathbf{a}_1}{|\mathbf{C}_h| |\mathbf{a}_1|}\right) = \arccos\left(\frac{2n+m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}\right), \quad (2.9)$$

で表せる。カイラル角 θ がとり得る範囲は $0^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$ であり、ナノチューブを分類するために用いられる。カイラル角が 0° のものをジグザグナノチューブ、カイラル角が 30° のものをアームチェアナノチューブ、それ以外のものをカイラルナノチューブと呼ぶ。図2.3に各タイプのナノチューブの構造を示す。

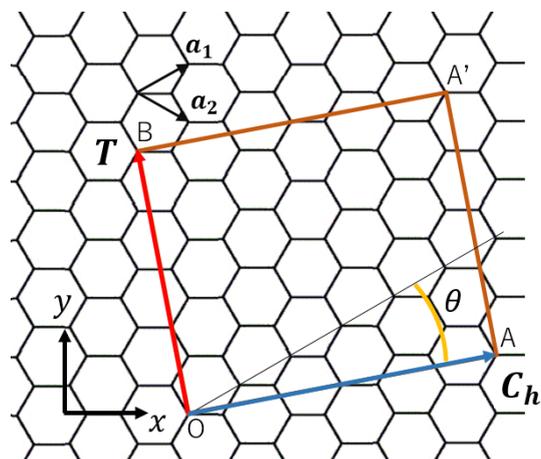


図 2.2: (4, 2) ナノチューブの単位胞を示す。OAA'B で囲まれる四角形がナノチューブの単位胞になる。

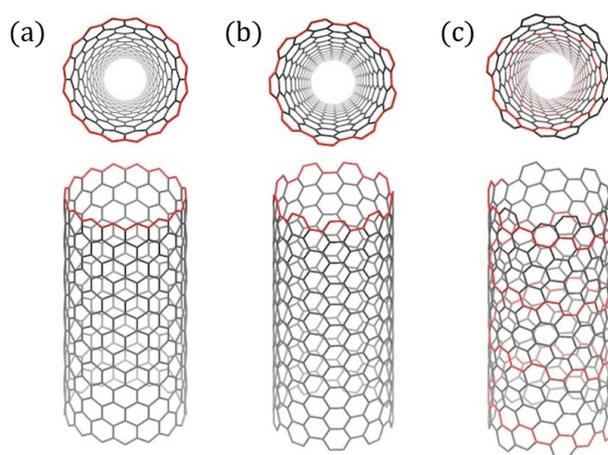


図 2.3: 左から (a)(16,0) ジグザグナノチューブ、(b)(9,9) アームチェアナノチューブ、(c)(12,5) カイラルナノチューブ。

	カイラル角 θ	カイラリティ
(a) ジグザグナノチューブ	0°	$(n, 0)$ 、 $m = 0$
(b) アームチェアナノチューブ	30°	(n, n) 、 $m = n$
(c) カイラルナノチューブ	$0^\circ < \theta < 30^\circ$	(n, m) 、 $m \neq n$

表 2.1: ナノチューブの分類

次にナノチューブの逆格子空間について考える。逆格子空間における基本ベクトル \mathbf{K}_1 、 \mathbf{K}_2 はそれぞれナノチューブの円周方向、軸方向に対応するため

$$\begin{aligned} \mathbf{C}_h \cdot \mathbf{K}_1 &= 2\pi, & \mathbf{T} \cdot \mathbf{K}_1 &= 0, \\ \mathbf{C}_h \cdot \mathbf{K}_2 &= 0, & \mathbf{T} \cdot \mathbf{K}_2 &= 2\pi, \end{aligned} \tag{2.10}$$

という関係を持っている。これらより

$$\mathbf{K}_1 = \frac{1}{N}(-t_2 \mathbf{b}_1 + t_1 \mathbf{b}_2), \quad \mathbf{K}_2 = \frac{1}{N}(m \mathbf{b}_1 - n \mathbf{b}_2), \tag{2.11}$$

となる。 \mathbf{K}_1 は円周方向の周期的境界条件により量子化される。一方軸方向には境界条件が課されないため \mathbf{K}_2 は連続的に記述される。 \mathbf{K}_1 、 \mathbf{K}_2 の大きさはそれぞれ

$$|\mathbf{K}_1| = \frac{2\pi}{L} = \frac{2}{d_t}, \quad |\mathbf{K}_2| = \frac{2\pi}{T}, \tag{2.12}$$

である。したがってナノチューブのブリルアンゾーンは長さが $2\pi/T$ の N 個の平行な線分によって表現され、それぞれの線分の間隔は $2/d_t$ である。ナノチューブがとることのできる波数 \mathbf{k} は

$$\mathbf{k} = \mu \mathbf{K}_1 + k \mathbf{K}_2, \quad \left(\left(1 - \frac{N}{2}\right) \leq \mu \leq \frac{N}{2}, \quad -\frac{\pi}{T} < k \leq \frac{\pi}{T} \right), \tag{2.13}$$

となる。 \mathbf{k} は図 2.4 のようにグラフェンの逆格子空間を切るように横断するためカッティングラインと呼ばれている。ここで μ は整数、 k は実数である。

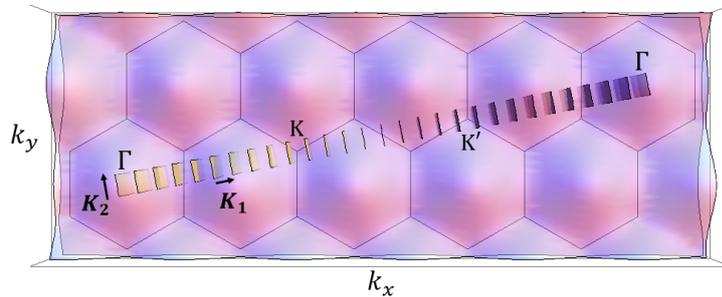


図 2.4: (4,2) ナノチューブの逆格子空間におけるカッティングラインとブリルアンゾーン。バンド図の色はグラフェンのエネルギー分散関係の起伏を表している。

図 2.2: figure/tubeunit.png
 図 2.3: figure/tubetype.png
 図 2.4: figure/cutline.png

2.3 グラフェンの電子構造

本節ではグラフェンとナノチューブの電子構造をタイトバインディング法を用いて求める。タイトバインディング法とは、各原子周りに強く束縛された原子軌道を基底として物質中の電子構造を計算する手法である。グラフェンは2次元物質であるため最近接原子だけの取り扱いでも十分な近似になる。グラフェン中のタイトバインディング波動関数 $\Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ はA原子の p_z 軌道からなるブロッホ軌道 $\Phi_A(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ とB原子の p_z 軌道からなるブロッホ軌道 $\Phi_B(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ の線形結合によって表すことができる。

$$\Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = C_A(\mathbf{k})\Phi_A(\mathbf{k}, \mathbf{r}) + C_B(\mathbf{k})\Phi_B(\mathbf{k}, \mathbf{r}), \quad (2.14)$$

ブロッホ軌道 $\Phi_A(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ 、 $\Phi_B(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ は、それぞれ各原子に局在した p_z 軌道 $\varphi(\mathbf{r})$ を用いると

$$\begin{aligned} \Phi_A(\mathbf{k}, \mathbf{r}) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}_A} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_A} \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A), \\ \Phi_B(\mathbf{k}, \mathbf{r}) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}_B} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_B} \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B), \end{aligned} \quad (2.15)$$

と表すことができる。ここで \mathbf{R}_A はA原子の座標を、 \mathbf{R}_B はB原子の座標を表している。タイトバインディング波動関数に左からそれぞれ $\Phi_A^*(\mathbf{k}, \mathbf{r})H$ 、 $\Phi_B^*(\mathbf{k}, \mathbf{r})H$ をかけて r で積分を行うと

$$\begin{aligned} \langle \Phi_A | H | \Psi \rangle &= C_A \langle \Phi_A | H | \Phi_A \rangle + C_B \langle \Phi_A | H | \Phi_B \rangle, \\ \langle \Phi_B | H | \Psi \rangle &= C_A \langle \Phi_B | H | \Phi_A \rangle + C_B \langle \Phi_B | H | \Phi_B \rangle, \end{aligned} \quad (2.16)$$

が得られる。固有値を E とすると、 $H\Psi = E\Psi$ が成り立つので

$$\begin{aligned} EC_A \langle \Phi_A | \Phi_A \rangle + EC_B \langle \Phi_A | \Phi_B \rangle &= C_A \langle \Phi_A | H | \Phi_A \rangle + C_B \langle \Phi_A | H | \Phi_B \rangle, \\ EC_A \langle \Phi_B | \Phi_A \rangle + EC_B \langle \Phi_B | \Phi_B \rangle &= C_A \langle \Phi_B | H | \Phi_A \rangle + C_B \langle \Phi_B | H | \Phi_B \rangle, \end{aligned} \quad (2.17)$$

と表すことができる。グラフェンのユニットセル内の電子自由度は2であるため、2次元の行列を用いて表現できる。

$$\begin{pmatrix} \langle \Phi_A | H | \Phi_A \rangle & \langle \Phi_A | H | \Phi_B \rangle \\ \langle \Phi_B | H | \Phi_A \rangle & \langle \Phi_B | H | \Phi_B \rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_A(\mathbf{k}) \\ C_B(\mathbf{k}) \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \langle \Phi_A | \Phi_A \rangle & \langle \Phi_A | \Phi_B \rangle \\ \langle \Phi_B | \Phi_A \rangle & \langle \Phi_B | \Phi_B \rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_A(\mathbf{k}) \\ C_B(\mathbf{k}) \end{pmatrix}, \quad (2.18)$$

ここでハミルトニアン行列 H 、重なり行列 S をそれぞれ

$$H = \begin{pmatrix} \langle \Phi_A | H | \Phi_A \rangle & \langle \Phi_A | H | \Phi_B \rangle \\ \langle \Phi_B | H | \Phi_A \rangle & \langle \Phi_B | H | \Phi_B \rangle \end{pmatrix}, \quad S = \begin{pmatrix} \langle \Phi_A | \Phi_A \rangle & \langle \Phi_A | \Phi_B \rangle \\ \langle \Phi_B | \Phi_A \rangle & \langle \Phi_B | \Phi_B \rangle \end{pmatrix}, \quad (2.19)$$

と定義すると、シュレーディンガー方程式

$$HC = ESC, \quad (2.20)$$

が得られる。次にハミルトニアン行列の各要素を求める。初めに $\langle \Phi_A | H | \Phi_A \rangle$ について考える。

$$\begin{aligned}
\langle \Phi_A | H | \Phi_A \rangle &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}_A} \sum_{\mathbf{R}'_A} \langle e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}'_A} \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}'_A) | H | e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_A} \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) \rangle \\
&= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}_A} \sum_{\mathbf{R}'_A} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_A - \mathbf{R}'_A)} \langle \varphi(\mathbf{r}' + \mathbf{R}_A - \mathbf{R}'_A) | H | \varphi(\mathbf{r}') \rangle \\
&= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}_A} \sum_{\mathbf{R}'_A} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_A - \mathbf{R}'_A)} \langle \varphi(\mathbf{r} + \mathbf{R}_A - \mathbf{R}'_A) | H | \varphi(\mathbf{r}) \rangle \\
&= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}_A} \sum_{\Delta \mathbf{R}_{AA}} e^{i\mathbf{k} \cdot \Delta \mathbf{R}_{AA}} \langle \varphi(\mathbf{r} + \Delta \mathbf{R}_{AA}) | H | \varphi(\mathbf{r}) \rangle, \tag{2.21}
\end{aligned}$$

2行目において変数変換 $\mathbf{r} - \mathbf{R}_A = \mathbf{r}'$ を用い、最後の行では $\Delta \mathbf{R}_{AA} = \mathbf{R}_A - \mathbf{R}'_A$ を用いた。ここで $\Delta \mathbf{R}_{AA} = 0$ 、すなわち A 原子のオンサイトポテンシャルを考えると、

$$\langle \Phi_A | H | \Phi_A \rangle \simeq \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}_A} \sum_{\mathbf{R}'_A} \langle \varphi(\mathbf{r}) | H | \varphi(\mathbf{r}) \rangle \equiv \epsilon, \tag{2.22}$$

となる。B 原子でも同様に考えることができるため、

$$\langle \Phi_B | H | \Phi_B \rangle = \epsilon, \tag{2.23}$$

が得られる。次に $\langle \Phi_A | H | \Phi_B \rangle$ を考える。同様の手法を用いると、

$$\begin{aligned}
\langle \Phi_A | H | \Phi_B \rangle &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}_A} \sum_{\mathbf{R}_B} \langle e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_A} \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) | H | e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_B} \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B) \rangle \\
&= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}_A} \sum_{\mathbf{R}_B} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_B - \mathbf{R}_A)} \langle \varphi(\mathbf{r}' + \mathbf{R}_B - \mathbf{R}_A) | H | \varphi(\mathbf{r}') \rangle \\
&= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}_A} \sum_{\mathbf{R}_B} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_B - \mathbf{R}_A)} \langle \varphi(\mathbf{r} + \mathbf{R}_B - \mathbf{R}_A) | H | \varphi(\mathbf{r}) \rangle \\
&= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}_A} \sum_{\Delta \mathbf{R}_{AB}} e^{i\mathbf{k} \cdot \Delta \mathbf{R}_{AB}} \langle \varphi(\mathbf{r} + \Delta \mathbf{R}_{AB}) | H | \varphi(\mathbf{r}) \rangle, \tag{2.24}
\end{aligned}$$

となる。先と同様に2行目で変数変換 $\mathbf{r} - \mathbf{R}_B = \mathbf{r}'$ を用い、最後の行では $\Delta \mathbf{R}_{AB} = \mathbf{R}_B - \mathbf{R}_A$ を用いた。本論文では、最近接の飛び移りのみを考慮する。ある A 原子から最近接の B 原子に向かうベクトル $\Delta \mathbf{R}_{AB} = \mathbf{r}_1^A, \mathbf{r}_2^A, \mathbf{r}_3^A$ はそれぞれ

$$\mathbf{r}_1^A = \left(\frac{a}{\sqrt{3}}, 0 \right), \quad \mathbf{r}_2^A = \left(-\frac{a}{2\sqrt{3}}, \frac{a}{2} \right), \quad \mathbf{r}_3^A = \left(-\frac{a}{2\sqrt{3}}, -\frac{a}{2} \right), \tag{2.25}$$

と定義すると、

$$\langle \Phi_A | H | \Phi_B \rangle = t(e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_1^A} + e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_2^A} + e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_3^A}) \equiv tf(\mathbf{k}), \tag{2.26}$$

となる。ここで t は

$$t = \langle \varphi(\mathbf{r} + \mathbf{r}_i^A) | H | \varphi(\mathbf{r}) \rangle \quad (i = 1, 2, 3), \tag{2.27}$$

であり、飛び移り積分と呼ばれる。 $t(t < 0)$ はエネルギーの次元を持つ。ハミルトニアンはエルミート行列であるため、 $\langle \Phi_B | H | \Phi_A \rangle = \langle \Phi_A | H | \Phi_B \rangle^*$ が成立する。したがってハミルトニアン行列 H は

$$H = \begin{pmatrix} \epsilon & tf(\mathbf{k}) \\ tf(\mathbf{k})^* & \epsilon \end{pmatrix}, \tag{2.28}$$

と表すことができる。同様に重なり積分の各行列要素を求める。 $\langle \Phi_A | \Phi_A \rangle$ にブロッホ軌道の定義 (2.15) を代入すると、

$$\begin{aligned} \langle \Phi_A | \Phi_A \rangle &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}_A} \sum_{\mathbf{R}'_A} \langle e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_A} \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) | H | e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}'_A} \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}'_A) \rangle \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}_A} \sum_{\mathbf{R}'_A} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_A - \mathbf{R}'_A)} \langle \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) | H | \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}'_A) \rangle, \end{aligned} \quad (2.29)$$

となる。最近接についてのみ考えているため、 $\mathbf{R}_A = \mathbf{R}'_A$ のみを考えればよい。電子軌道は規格化されているので、

$$\langle \Phi_A | \Phi_A \rangle = 1, \quad \langle \Phi_B | \Phi_B \rangle = 1, \quad (2.30)$$

となる。非対角要素についてもハミルトニアン行列の非対角要素を求めたときと同様の議論ができ、

$$\begin{aligned} \langle \Phi_A | \Phi_B \rangle &= sf(\mathbf{k}), \\ \langle \Phi_B | \Phi_A \rangle &= sf(\mathbf{k})^*, \end{aligned} \quad (2.31)$$

が得られる。ここで s は重なり積分と呼ばれ

$$s = \langle \varphi(\mathbf{r} + \mathbf{r}_i^A) | \varphi(\mathbf{r}) \rangle \quad (i = 1, 2, 3), \quad (2.32)$$

で定義される。よって重なり行列 S は

$$S = \begin{pmatrix} 1 & sf(\mathbf{k}) \\ sf(\mathbf{k})^* & 1 \end{pmatrix}, \quad (2.33)$$

で表される。シュレディンガー方程式 (式 (2.20)) が C について非自明な解を持つためには $\det|H - ES| = 0$ を満たす必要がある。先で導いた H 、 S を用いることで E についての2次方程式を解くことができ、これによりエネルギー固有値を求めることができる。

$$\begin{aligned} E^v(\mathbf{k}) &= \frac{\epsilon + t\omega(\mathbf{k})}{1 + s\omega(\mathbf{k})}, \\ E^c(\mathbf{k}) &= \frac{\epsilon - t\omega(\mathbf{k})}{1 - s\omega(\mathbf{k})}, \end{aligned} \quad (2.34)$$

ここで $\omega(\mathbf{k})$ は

$$\omega(\mathbf{k}) = |f(\mathbf{k})| = \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right)}, \quad (2.35)$$

である。式 (2.34) より得られるグラフェンのエネルギー分散関係を図 2.5 に示す。

波動関数の係数 C^v 、 C^c は擬スピンと呼ばれ、シュレディンガー方程式 (式 (2.20)) より求めることができる。まず初めに価電子帯に対応する擬スピン C^v について考える。シュレディンガー方程式 (式 (2.20)) より

$$\begin{pmatrix} \epsilon - E^v(\mathbf{k}) & tf(\mathbf{k}) - E^v(\mathbf{k})sf(\mathbf{k}) \\ tf(\mathbf{k})^* - E^v(\mathbf{k})sf(\mathbf{k})^* & \epsilon - E^v(\mathbf{k}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_A^v(\mathbf{k}) \\ C_B^v(\mathbf{k}) \end{pmatrix} = 0, \quad (2.36)$$

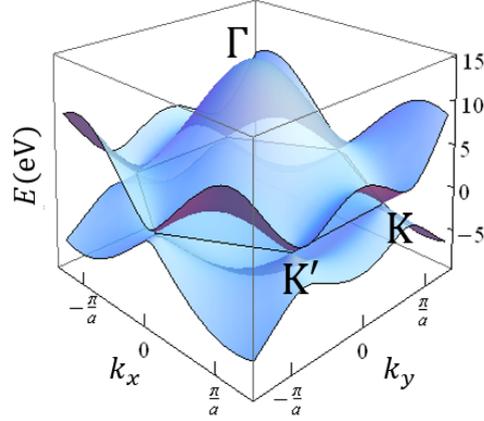


図 2.5: グラフェンのエネルギー分散関係を示す。 $\epsilon = 0$ 、 $t = -2.7(\text{eV})$ 、 $s = 0.129$ として計算を行った。 K 点、 K' 点で伝導帯と価電子帯が接しているためグラフェンは金属的性質を持つ。

これより、

$$C_A^v(\mathbf{k}) : C_B^v(\mathbf{k}) = f(\mathbf{k}) : \omega(\mathbf{k}) = \sqrt{f(\mathbf{k})} : \sqrt{f(\mathbf{k})}^*, \quad (2.37)$$

となる。適当な係数 $\alpha(\mathbf{k})$ を用いると価電子の擬スピンの C^v は

$$C_v(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} C_A^v(\mathbf{k}) \\ C_B^v(\mathbf{k}) \end{pmatrix} = \alpha(\mathbf{k}) \begin{pmatrix} \sqrt{f(\mathbf{k})} \\ \sqrt{f(\mathbf{k})}^* \end{pmatrix}, \quad (2.38)$$

と書ける。係数 $\alpha(\mathbf{k})$ はタイトバインディング波動関数の規格化条件 $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$ より求めることができる。

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \Psi \rangle &= \langle C_A \Phi_A + C_B \Phi_B | C_A \Phi_A + C_B \Phi_B \rangle \\ &= C_A^* C_A \langle \Phi_A | \Phi_A \rangle + C_B^* C_B \langle \Phi_B | \Phi_B \rangle + C_B^* C_A \langle \Phi_B | \Phi_A \rangle + C_A^* C_B \langle \Phi_A | \Phi_B \rangle \\ &= C_A^* C_A + C_B^* C_B + C_B^* C_A s f(\mathbf{k})^* + C_A^* C_B s f(\mathbf{k}) \\ &= 2|\alpha(\mathbf{k})|^2 \omega(\mathbf{k}) (1 + s\omega(\mathbf{k})) \\ &= 1, \end{aligned} \quad (2.39)$$

したがって係数 $\alpha(\mathbf{k})$ は

$$\alpha(\mathbf{k}) = \sqrt{\frac{1}{2\omega(\mathbf{k})(1 + s\omega(\mathbf{k}))}}, \quad (2.40)$$

となる。伝導帯の擬スピンの C^c についても同様に求めることができ

$$\begin{aligned} C^v &= \sqrt{\frac{1}{2\omega(\mathbf{k})(1 + s\omega(\mathbf{k}))}} \begin{pmatrix} \sqrt{f(\mathbf{k})} \\ \sqrt{f(\mathbf{k})}^* \end{pmatrix}, \\ C^c &= \sqrt{\frac{1}{2\omega(\mathbf{k})(1 - s\omega(\mathbf{k}))}} \begin{pmatrix} \sqrt{f(\mathbf{k})} \\ -\sqrt{f(\mathbf{k})}^* \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (2.41)$$

となる。擬スピン C^v 、 C^c は電子が原子周りに局在している確率を表す。今後本論文では擬スピン C^v 、 C^c は $e^{-i\Theta(\mathbf{k})} = \frac{f(\mathbf{k})}{|f(\mathbf{k})|}$ を用いて規格化し、重なり積分 s を 0 とした以下の形を用いる。

$$\begin{aligned} C^v &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} e^{-i\Theta(\mathbf{k})} \\ 1 \end{pmatrix}, \\ C^c &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} e^{-i\Theta(\mathbf{k})} \\ -1 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (2.42)$$

2.4 カーボンナノチューブの電子構造

カーボンナノチューブの逆格子での基本ベクトルはグラフェンの逆格子の基本ベクトルの線形結合で表すことができる。したがってナノチューブの電子状態はグラフェンの電子状態を基にして表現することができる。 μ 番目のカッティングラインに対応するナノチューブのエネルギー分散関係は、

$$E_\mu = E_{G2D} \left(\mu \mathbf{K}_1 + k \frac{\mathbf{K}_2}{|\mathbf{K}_2|} \right), \quad \left(\left(1 - \frac{N}{2} \right) \leq \mu \leq \frac{N}{2}, \quad -\frac{\pi}{T} < k \leq \frac{\pi}{T} \right) \quad (2.43)$$

で表すことができる。ここで E_{G2D} はグラフェンのエネルギー分散関係 (式 (2.34)) である。図 2.6 に 3 つの異なるカイラリティの K 点周りのカッティングラインを示す。(a) と (b) は K 点上を通らないため半導体となり、(c) は K 点上を通るため金属となる。ナノチューブの分類は、図 2.7 のようにナノチューブの Γ 点上を通るカッティングラインから K 点に向かって垂線を引き、交点を Y としたとき

$$\overrightarrow{YK} = \frac{2n+m}{3} \mathbf{K}_1, \quad (2.44)$$

と表せることから、分子の $2n+m$ が 3 で割り切れる場合に K 点上を通ることがわかる。したがって、 $2n+m$ を 3 で割ったときの余りが 0 であれば金属、1 であれば半導体 I、2 であれば半導体 II に分類できる。半導体ナノチューブにおいてはカッティングラインが K 点の左方に近いか右方に近いかの 2 通りが存在するため、半導体 I、半導体 II と分けて分類をしている。またここでは K 点に近い順に番号を振った価電子帯の番号 i と伝導帯の番号 j を用いて、 i, j で与えられるカッティングラインの光遷移を E_{ij} と表現している。図 2.6 においてはエネルギーギャップが小さい順に E_{11} 、 E_{22} と定義し、今後もこの記法を用いて議論を進める。

図 2.8 はそれぞれ (a)(16,0):ジグザグナノチューブ、(b)(10,10):アームチェアナノチューブ、(c)(7,6):カイラルナノチューブのフェルミエネルギー付近のエネルギー分散関係を示している。図 2.8 からわかるように、ナノチューブのエネルギー分散関係はグラフェンのエネルギー分散関係からカッティングラインに沿って切り出した形になっていることがわかる。(b)(10,10) ナノチューブは価電子帯と伝導帯が接しているために金属に、(a)(16,0) ナノチューブ、(c)(7,6) ナノチューブは価電子帯と伝導帯が離れているために半導体になっている。

図 2.6: figure/cuttype.png

図 2.7: figure/yk.png

図 2.8: figure/bandtype.png

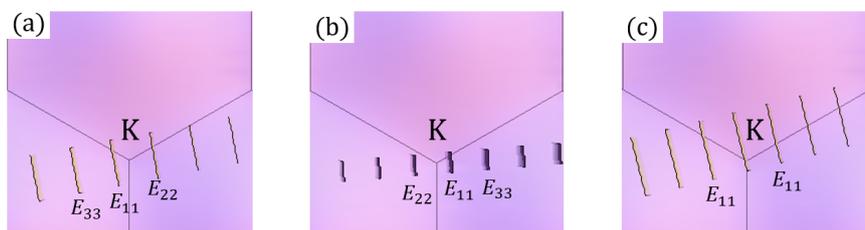


図 2.6: 各タイプごとの K 点周りのカットティングラインを示す。左から (a)(4,2) ナノチューブ (半導体 I)、(b)(4,3) ナノチューブ (半導体 II)、(c)(5,2) ナノチューブ (金属)。 (a)、(b) はカットティングラインが K 点上を通らないため半導体、(c) は K 点上を通るため金属となる。

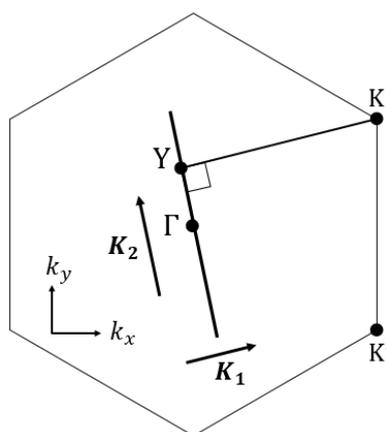


図 2.7: Γ 点上を通るカットティングラインから K 点に向かい垂線を引く。垂線 YK は式 (2.44) で表される。

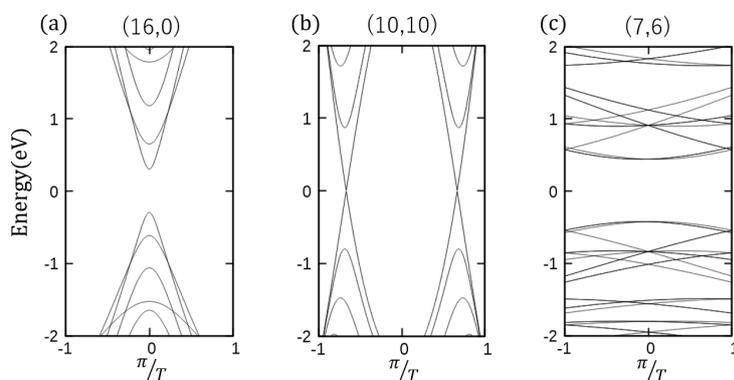


図 2.8: ナノチューブの各タイプごとのバンド図を示す。左から (a)(16,0):ジグザグナノチューブ、(b)(10,10):アームチェアナノチューブ、(c)(7,6):カイラルナノチューブ。カイラリティ (n, m) によって半導体、金属に分類できる。

第3章 光吸収の計算方法

本論文ではカーボンナノチューブの光吸収と円偏光二色性について議論を行う。そのため光吸収を計算するうえで必要となる電子光子相互作用をどのように記述するかを本章で説明する。そののちに円偏光二色性の定義と計算方法について説明する。カーボンナノチューブにおける円偏光二色性は各原子の光の位相差を導入することで発現することを説明する。

3.1 電子光子相互作用

物質に電磁波を照射したとき、その電磁波のエネルギーが物質のバンドギャップに比べ大きい場合、物質中の電子は価電子帯から伝導帯に励起する。これを電子光子相互作用と呼ぶ。考える物質中の周期的なポテンシャルを $U(\mathbf{r})$ としたとき、1電子ハミルトニアン H_0 は電子の質量を m として

$$H_0 = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + U(\mathbf{r}), \quad (3.1)$$

と表すことができる。外場がベクトルポテンシャル \mathbf{A} を持っている場合、電子の運動量は \mathbf{p} から $\mathbf{p} - e\mathbf{A}$ にシフトする。よって電磁場が物質に照射されたときの1電子のハミルトニアン H は、

$$\begin{aligned} H &= \frac{(\mathbf{p} - e\mathbf{A})^2}{2m} + U(\mathbf{r}) \\ &= \frac{1}{2m}(\mathbf{p}^2 - e\mathbf{A} \cdot \mathbf{p} - e\mathbf{p} \cdot \mathbf{A} + e^2\mathbf{A}^2) + U(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (3.2)$$

である。 \mathbf{A}^2 の項は \mathbf{A} の項と比較すると、通常の光の強度では小さいため無視することができる。物質中の1電子波動関数を Ψ とすると、

$$\begin{aligned} H\Psi &= \left(\frac{1}{2m}(\mathbf{p}^2 - e\mathbf{A} \cdot \mathbf{p} - e\mathbf{p} \cdot \mathbf{A}) + U(\mathbf{r}) \right) \Psi \\ &= \frac{1}{2m}(\mathbf{p}^2\Psi - e\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}\Psi - e\mathbf{p} \cdot \mathbf{A}\Psi) + U(\mathbf{r})\Psi \\ &= \frac{1}{2m}(\mathbf{p}^2\Psi + i\hbar e\mathbf{A} \cdot \nabla\Psi + i\hbar e\Psi\nabla \cdot \mathbf{A} + i\hbar e\mathbf{A} \cdot \nabla\Psi) + U(\mathbf{r})\Psi \\ &= \frac{1}{2m}(\mathbf{p}^2\Psi + 2i\hbar e\mathbf{A} \cdot \nabla\Psi) + U(\mathbf{r})\Psi \\ &= \left(\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \frac{i\hbar e}{m}\mathbf{A} \cdot \nabla + U(\mathbf{r}) \right) \Psi \\ &= \left(H_0 + \frac{i\hbar e}{m}\mathbf{A} \cdot \nabla \right) \Psi, \end{aligned} \quad (3.3)$$

となる。ここで $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$ を用いた。したがって物質中に電磁波を照射することを考えたとき、 $\frac{i\hbar e}{m}\mathbf{A} \cdot \nabla$ が相互作用ハミルトニアンに対応することがわかる。次に電磁波のベクトルポテンシャル \mathbf{A} をマクスウェ

ル方程式の解として与えられる $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} + \mathbf{E}_0^* e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}$ を用いて表す。真空のアンペールの法則は光速を c として

$$\nabla \times \mathbf{B} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}, \quad (3.4)$$

と表される。右辺に $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ を代入し $\omega = c|\mathbf{k}| = ck$ を用いると

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} = -\frac{i\omega}{c^2} \left(\mathbf{E}_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} + \mathbf{E}_0^* e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \right), \quad (3.5)$$

となる。左辺はベクトル解析の公式とクーロンゲージ $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ を用いると

$$\nabla \times \mathbf{B} = \nabla \times (\nabla \times \mathbf{A}) = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{A}) - \nabla^2 \mathbf{A} = -\nabla^2 \mathbf{A} = k^2 \mathbf{A}, \quad (3.6)$$

となる。したがってベクトルポテンシャル \mathbf{A} は、 \mathbf{E}_0 を用いて

$$\mathbf{A} = -\frac{i}{\omega} \left(\mathbf{E}_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} + \mathbf{E}_0^* e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \right), \quad (3.7)$$

と表すことができる。単位時間、単位面積を横切る電磁場の強度 I は、ポインティングベクトルを用いて、

$$I = \frac{1}{\mu_0} |\mathbf{E}_0| |\mathbf{B}_0| = \frac{|\mathbf{E}_0|^2}{\mu_0 c}, \quad (3.8)$$

と書ける。ここで $c^2 = \frac{1}{\mu_0 \epsilon_0}$ を用いると、

$$|\mathbf{E}_0| = \sqrt{I \mu_0 c} = \sqrt{\frac{I}{c \epsilon_0}}, \quad (3.9)$$

と書き直せる。これより、

$$\begin{aligned} \mathbf{A} &= -\frac{i}{\omega} \left(\mathbf{E}_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} + \mathbf{E}_0^* e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \right) \\ &= -\frac{i}{\omega} |\mathbf{E}_0| \left(\mathbf{P} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} + \mathbf{P}^* e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \right) \\ &= -\frac{i}{\omega} \sqrt{\frac{I}{c \epsilon_0}} \left(\mathbf{P} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} + \mathbf{P}^* e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \right), \end{aligned} \quad (3.10)$$

と書ける。ここで \mathbf{P} は、電場の方向を表す単位ベクトルである分極ベクトルである。したがって電子光子相互作用は

$$\mathbf{H}_{el-op} = \frac{i\hbar e}{m} \mathbf{A} \cdot \nabla = \frac{\hbar e}{m\omega} \sqrt{\frac{I}{c \epsilon_0}} \left(\mathbf{P} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} + \mathbf{P}^* e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \right) \cdot \nabla, \quad (3.11)$$

と書ける。ここで定数項と座標 \mathbf{r} に依存する項をまとめて $V = \frac{\hbar e}{m\omega} \sqrt{\frac{I}{c \epsilon_0}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \mathbf{P} \cdot \nabla$ と定義すると

$$\mathbf{H}_{el-op} = V e^{-i\omega t} + V^\dagger e^{i\omega t}, \quad (3.12)$$

である。フェルミの黄金律を用いると、単位時間当たりの電子1個が始状態から終状態へと遷移する確率は

$$P_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \Psi^f(\mathbf{k}_f, \mathbf{r}) | V | \Psi^i(\mathbf{k}_i, \mathbf{r}) \rangle \right|^2 \delta(E^f - E^i - \hbar\omega) + \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \Psi^f(\mathbf{k}_f, \mathbf{r}) | V^\dagger | \Psi^i(\mathbf{k}_i, \mathbf{r}) \rangle \right|^2 \delta(E^f - E^i + \hbar\omega), \quad (3.13)$$

で求めることができる。 E^i 、 E^f は始状態と終状態のエネルギー固有値を、また $\hbar\omega$ は入射光のエネルギーである。電子がエネルギーの低い状態から高い状態に励起、すなわち光吸収を考慮する場合電子は価電子帯から伝導帯へと遷移するため $E^v < E^c$ を満たし、 $E^c - E^v + \hbar\omega > 0$ となるため第2項は無視することができる

$$\begin{aligned} P_{v \rightarrow c} &= \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi^c(\mathbf{k}_c, \mathbf{r}) | V | \Psi^v(\mathbf{k}_v, \mathbf{r}) \rangle|^2 \delta(E^c - E^v - \hbar\omega) \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{\hbar e}{m\omega} \right)^2 \frac{I}{c\epsilon_0} |M_{v \rightarrow c}(\mathbf{k}_c, \mathbf{k}_v)|^2 \delta(E^c - E^v - \hbar\omega), \end{aligned} \quad (3.14)$$

として計算ができる。ここで $M_{v \rightarrow c}(\mathbf{k}_c, \mathbf{k}_v)$ は遷移行列要素である。遷移行列要素は

$$M_{v \rightarrow c}(\mathbf{k}_c, \mathbf{k}_v) = \langle \Psi^c(\mathbf{k}_c, \mathbf{r}) | \mathbf{P} \cdot \nabla | \Psi^v(\mathbf{k}_v, \mathbf{r}) \rangle, \quad (3.15)$$

と表すことができる。逆にエネルギーの高い状態からエネルギーの低い状態へと電子が緩和する単位時間当たりの確率は

$$P_{c \rightarrow v} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi^f(\mathbf{k}_v, \mathbf{r}) | V | \Psi^i(\mathbf{k}_c, \mathbf{r}) \rangle|^2 \delta(E^v - E^c - \hbar\omega) + \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi^f(\mathbf{k}_v, \mathbf{r}) | V^\dagger | \Psi^i(\mathbf{k}_c, \mathbf{r}) \rangle|^2 \delta(E^v - E^c + \hbar\omega) \quad (3.16)$$

によって求めることができる。エネルギーは $E^v < E^c$ の関係を持つため第1項を無視することができ、

$$\begin{aligned} P_{c \rightarrow v} &= \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi^v(\mathbf{k}_v, \mathbf{r}) | V | \Psi^c(\mathbf{k}_c, \mathbf{r}) \rangle|^2 \delta(E^v - E^c + \hbar\omega) \\ &\equiv \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{\hbar e}{m\omega} \right)^2 \frac{I}{c\epsilon_0} |M_{c \rightarrow v}(\mathbf{k}_v, \mathbf{k}_c)|^2 \delta(E^v - E^c + \hbar\omega), \end{aligned} \quad (3.17)$$

として計算ができる。ここで用いている遷移行列要素 $M_{c \rightarrow v}(\mathbf{k}_v, \mathbf{k}_c)$ は

$$M_{c \rightarrow v}(\mathbf{k}_v, \mathbf{k}_c) = \langle \Psi^v(\mathbf{k}_v, \mathbf{r}) | \mathbf{P}^* \cdot \nabla | \Psi^c(\mathbf{k}_c, \mathbf{r}) \rangle, \quad (3.18)$$

である。以上から、1電子の光遷移確率は遷移行列要素 $M(\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i)$ を求めることで計算できることがわかる。

3.2 円偏光二色性

3.2.1 円偏光

前節で用いた分極ベクトル \mathbf{P} はジョーンズベクトルと呼ばれ、入射光の偏光状態を記述する単位ベクトルである。波数ベクトルの各成分を $\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z)$ と定義すると、 z 軸に進行する電磁波の電場成分は

$$\begin{aligned} \mathbf{E} &= \mathbf{E}_0 e^{i(k_z z - \omega t)} + \mathbf{E}_0^* e^{-i(k_z z - \omega t)} \\ &= \begin{pmatrix} E_{0x} e^{i(k_z z - \omega t)} + E_{0x}^* e^{-i(k_z z - \omega t)} \\ E_{0y} e^{i(k_z z - \omega t + \phi)} + E_{0y}^* e^{-i(k_z z - \omega t + \phi)} \\ 0 \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (3.19)$$

と表せる。なおここで電場の x 成分と y 成分は位相が ϕ だけずれているとした。ここで \mathbf{E}_0 は

$$\mathbf{E}_0 = \begin{pmatrix} E_{0x} \\ E_{0y}e^{i\phi} \\ 0 \end{pmatrix} \equiv |\mathbf{E}_0\rangle\mathbf{P}, \quad (3.20)$$

と表せる。したがって電場の x 成分と y 成分の位相が ϕ だけずれている、 z 方向に進行する電磁波のジョーンズベクトルは

$$\mathbf{P} = \frac{\mathbf{E}_0}{|\mathbf{E}_0|} = \frac{1}{\sqrt{E_{0x}^2 + E_{0y}^2}} \begin{pmatrix} E_{0x} \\ E_{0y}e^{i\phi} \\ 0 \end{pmatrix} \equiv |\mathbf{E}_0\rangle\mathbf{P}, \quad (3.21)$$

で表すことができる。 $\phi = \pm\frac{\pi}{2}$ かつ $E_{0x} = E_{0y}$ を満たす光のことを円偏光と呼ぶ。 x 成分と y 成分の位相が $\phi = \frac{\pi}{2}$ ずれている光を左回り円偏光、 x 成分と y 成分の位相が $\phi = -\frac{\pi}{2}$ ずれている光を右回り円偏光と区別して呼ぶ。円偏光は

$$\mathbf{P}_\sigma = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ i\sigma \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (3.22)$$

と表すことができる。 σ は左回り円偏光で $+1$ 、右回り円偏光で -1 をとる。今後左回り円偏光を \mathbf{P}_{+1} 、右回り円偏光を \mathbf{P}_{-1} と表記し議論を進める。

3.2.2 カーボンナノチューブの円偏光二色性

円偏光二色性とは、物質が円偏光を吸収する際に左回り円偏光と右回り円偏光に対して光吸収に差が生じる現象である。光吸収は、遷移行列要素 M_σ から求められる。そのため、ベクトルポテンシャル A_σ を明記する必要がある。ベクトルポテンシャル A_σ は光をカーボンナノチューブの軸に対して平行に入射させた場合と垂直に入射させた場合では形が異なるため、円偏光二色性も異なる。以下では平行入射と垂直入射を場合分けして計算を行う。

平行入射の場合

光が z 軸方向に入射した際、3次元のジョーンズベクトル $\mathbf{P}_\sigma^{3D\parallel}$ は

$$\mathbf{P}_\sigma^{3D\parallel} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} i\sigma \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (3.23)$$

これを z 軸に軸を持つカーボンナノチューブのカイラル成分 $e_C = \frac{C_h}{L}$ と、並進成分 $e_T = \frac{T}{L}$ に射影し、ナノチューブ表面の2次元座標に直す。ナノチューブのユニットセル内にある各サイトの原子は、軸から見て

等間隔に配置されており、総数は N 個であった。そのため j 番目の原子が存在する角度 θ_j^s は

$$\theta_j^s = \frac{2\pi j}{N}, \quad (s = A, B \quad j = 1, \dots, N) \quad (3.24)$$

で与えられる。図 3.1 は 3 次元のジョーンズベクトルのナノチューブ表面の 2 次元座標に対する射影である。図 3.1 より各原子が入射光によって受ける偏光成分は、

$$\mathbf{P}_\sigma^{2D\parallel} = (-i\sigma \sin \theta_j^s + \cos \theta_j^s) \mathbf{e}_C \quad (3.25)$$

$$= \exp(-i\sigma \theta_j^s) \mathbf{e}_C, \quad (3.26)$$

である。ここで \mathbf{e}_C は円周方向の単位ベクトルを表している。したがってベクトルポテンシャル $\mathbf{A}_\sigma^\parallel$ を偏光成分と入射光の位相差を明示すると以下ようになる。

$$\mathbf{A}_\sigma^\parallel = A \mathbf{P}_\sigma^{2D\parallel} \exp(iq \mathbf{e}_T \cdot \mathbf{R}_s^{j,m}), \quad (3.27)$$

ここで、 q は入射光の波数である。 $\mathbf{R}_s^{j,m}$ は m 番目のユニットセル内にある j 番目の s サイト原子の位置を示すベクトルであり、

$$\mathbf{R}_s^{j,m} = \mathbf{R}_s^j + m\mathbf{T}, \quad (3.28)$$

で与えられる。このベクトルポテンシャル $\mathbf{A}_\sigma^\parallel$ を用いると遷移行列要素は

$$\begin{aligned} M_\sigma^\parallel(\mathbf{k}_c, \mathbf{k}_v) &= \langle \Psi_c(\mathbf{k}_c) | \mathbf{A}_\sigma^\parallel \cdot \nabla | \Psi_v(\mathbf{k}_v) \rangle \\ &= AC_A^{c*}(\mathbf{k}_c) C_B^v(\mathbf{k}_v) \mathbf{D}^{AB} \cdot \mathbf{e}_C + AC_B^{c*}(\mathbf{k}_c) C_A^v(\mathbf{k}_v) \mathbf{D}^{BA} \cdot \mathbf{e}_C, \end{aligned} \quad (3.29)$$

となる。ここでダイポールベクトル $\mathbf{D}^{AB}, \mathbf{D}^{BA}$ は

$$\mathbf{D}^{AB} = \langle \Phi_A(\mathbf{k}_c) | \exp\{i(q \mathbf{e}_T \cdot \mathbf{R}_s^{j,m} - \sigma \theta_j^s)\} \nabla | \Phi_B(\mathbf{k}_v) \rangle, \quad (3.30)$$

$$\mathbf{D}^{BA} = \langle \Phi_B(\mathbf{k}_c) | \exp\{i(q \mathbf{e}_T \cdot \mathbf{R}_s^{j,m} - \sigma \theta_j^s)\} \nabla | \Phi_A(\mathbf{k}_v) \rangle, \quad (3.31)$$

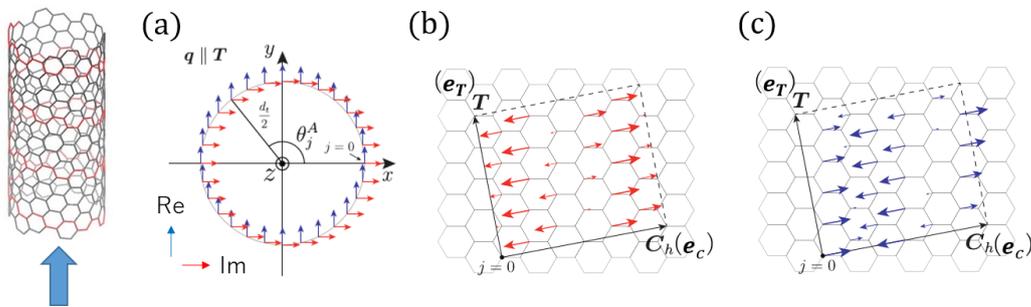


図 3.1: 平行入射の偏光成分。(a) はナノチューブを上から見たときの偏光成分、(b),(c) はナノチューブをグラフェン平面に展したときの偏光成分の射影である。青の矢印が実部、赤の矢印が虚部を表している。青の矢印は $\cos \theta$ の様に振る舞い、赤の矢印は $-\sin \theta$ の様に振る舞う。平行入射の場合、電場は円周方向にのみ成分を持つ。

で与えられる。ナノチューブにおける波動関数 $\Phi_s(\mathbf{k})$ は式 2.15 より以下のように表現される。

$$\Phi_s(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{NU}} \sum_m \sum_j \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_s^{j,m}) \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_s^{j,m}) \quad (3.32)$$

ここでは U は一本のナノチューブでのユニットセルの数であり、規格化のために用いられている。これを式 (3.31) に代入してダイポールベクトルを求めると、

$$\begin{aligned} \mathbf{D}^{BA} &= \langle \Phi_B(\mathbf{k}_c) | \exp\{i(q\mathbf{e}_T \cdot \mathbf{R}_s^{j,m} - \sigma\theta_j^s)\} \nabla | \Phi_A(\mathbf{k}_v) \rangle \\ &= \frac{1}{NU} \sum_{m,m'} \exp\{-i(m'\mathbf{k}_c - m\mathbf{k}_v) \cdot \mathbf{T}\} \sum_{j,j'} \exp\{-i(\mathbf{k}_c \cdot \mathbf{R}_B^{j'} - \mathbf{k}_v \cdot \mathbf{R}_A^j)\} \\ &\quad \times \exp\{i(q\mathbf{e}_T \cdot \mathbf{R}_A^{j,m} - \sigma\theta_j^A)\} \langle \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B^{j',m'}) | \nabla | \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A^{j,m}) \rangle \\ &\simeq \frac{1}{NU} \sum_{m=0}^{U-1} \exp\{-i(\mathbf{k}_c - \mathbf{k}_v - q\mathbf{e}_T) \cdot m\mathbf{T}\} \sum_{j=0}^{N-1} \exp\{-i(\mathbf{k}_c - \mathbf{k}_v - q\mathbf{e}_T) \cdot \mathbf{R}_A^j - i\sigma\theta_j^A\} \\ &\quad \times \sum_{l=1}^3 \exp(-i\mathbf{k}_c \cdot \mathbf{r}_l^A) \langle \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A^{j,m} - \mathbf{r}_l^A) | \nabla | \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A^{j,m}) \rangle \\ &= \frac{1}{NU} \sum_{m=0}^{U-1} \exp\{-i(\mathbf{k}_c - \mathbf{k}_v - q) \cdot m\mathbf{T}\} \sum_{j=0}^{N-1} \exp\{-i(\mu_c - \mu_v + \sigma)\theta_j^A\} \\ &\quad \times \exp\{-i(\mathbf{k}_c - \mathbf{k}_v - q) \cdot \mathbf{R}_A^{j(z)}\} \sum_{l=1}^3 \exp(-i\mathbf{k}_c \cdot \mathbf{r}_l^A) \left(-\frac{\sqrt{3}m_{opt}}{a} \mathbf{r}_l^A \right) \\ &= -\frac{\sqrt{3}m_{opt}}{a} \delta(\mathbf{k}_c - \mathbf{k}_v - q) \delta(\mu_c - \mu_v + \sigma) \mathbf{Z}_A^* \\ &= \frac{\sqrt{3}m_{opt}}{a} \delta(\mathbf{k}_c - \mathbf{k}_c^\sigma) \mathbf{Z}_B, \end{aligned} \quad (3.33)$$

となる。ここで $m_{opt} = \langle \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_B^1) | \frac{\partial}{\partial x} | \varphi(\mathbf{r}) \rangle$ 、 $\tau = \frac{T}{\lambda}$ であり、 λ は入射光の波長である。また波数を $\mathbf{k}_c^\sigma = (\mathbf{k}_v - \sigma\mathbf{K}_1 + \tau\mathbf{K}_2)$ で定義している。 $\mathbf{Z}_s (s = A, B)$ は

$$\mathbf{Z}_s = \sum_{l=1}^3 \exp(i\mathbf{k}_c \cdot \mathbf{r}_l^s) \mathbf{r}_l^{s0}, \quad (s = A, B) \quad (3.34)$$

とされている。ここでは、隣接サイト間のダイポールベクトルは隣接サイトの相対位置ベクトルに比例するという結果を用いており、 $\mathbf{Z}_A = -\mathbf{Z}_B^*$ の関係を持つ。また、この結果からカッティングライン上の遷移における選択則が現れる。同様にして、 \mathbf{D}^{AB} の場合も求めると以下のようにまとまる。

$$\mathbf{D}^{AB} = \frac{\sqrt{3}m_{opt}}{a} \delta(\mathbf{k}_c - \mathbf{k}_c^\sigma) \mathbf{Z}_A, \quad (3.35)$$

$$\mathbf{D}^{BA} = \frac{\sqrt{3}m_{opt}}{a} \delta(\mathbf{k}_c - \mathbf{k}_c^\sigma) \mathbf{Z}_B, \quad (3.36)$$

したがって遷移行列要素は

$$\begin{aligned} M_\sigma^\parallel(\mathbf{k}_c, \mathbf{k}_v) &= \langle \Psi_c(\mathbf{k}_c) | \mathbf{A}_\sigma^\parallel \cdot \nabla | \Psi_v(\mathbf{k}_v) \rangle \\ &= AC_A^{c*}(\mathbf{k}_c) C_B^v(\mathbf{k}_v) \mathbf{D}^{AB} \cdot \mathbf{e}_C + AC_B^{c*}(\mathbf{k}_c) C_A^v(\mathbf{k}_v) \mathbf{D}^{BA} \cdot \mathbf{e}_C \\ &= A\mathbf{e}_C \cdot \mathbf{C}(\mathbf{k}_c, \mathbf{k}_v) \delta(\mathbf{k}_c - \mathbf{k}_c^\sigma), \end{aligned} \quad (3.37)$$

となる。ここで

$$C(\mathbf{k}_c, \mathbf{k}_v) = \frac{2\sqrt{3}m_{opt}}{a} \text{Re}[C_A^{c*}(\mathbf{k}_c)C_B^v(\mathbf{k}_v)Z_A], \quad (3.38)$$

である。ゆえに遷移行列要素も同じ選択則 $\delta(\mathbf{k}_c - \mathbf{k}_c^\sigma)$ を含む。この選択則の第三項 $\sigma\mathbf{K}_1$ はジョーンズベクトルから出てきた項であり、カットティングラインが一つだけずれる遷移を表している。またこの選択則は右巻き円偏光と左巻き円偏光でずれる方向が異なる。第四項 $\tau\mathbf{K}_2$ は光の位相差から出てきた項であり、電子が入射光の運動量を受け取り、カットティングラインが一つずれる際に τ だけシフトする遷移を表している。遷移行列要素が求まったので、円偏光二色性を求めることができる。円偏光二色性は遷移確率の差であるから

$$\Delta W_{RL}^{\parallel} = |M_{-1}^{\parallel}(\mathbf{k}_c^-, \mathbf{k}_v)|^2 \delta(E_L - E(\mathbf{k}_c^-) + E(\mathbf{k}_v)) - |M_{+1}^{\parallel}(\mathbf{k}_c^+, \mathbf{k}_v)|^2 \delta(E_L - E(\mathbf{k}_c^+) + E(\mathbf{k}_v)). \quad (3.39)$$

と求まり、同様の選択則が出てくることがわかる。ここで仮に光の位相差を考慮しない場合 ($\tau = 0$)、考慮する場合 ($\tau \neq 0$) についてそれぞれ考えてみる。図 (3.2) はそれぞれの遷移の様子を表したものである。赤が右偏光による遷移、青が左偏光による遷移を示している。光の位相差を考慮しない場合 ($\tau = 0$)、 K 点及び K' 点付近で起こる遷移に注目すると、 K 点付近で右回り円偏光によって生じる遷移と K' 点付近で左回り円偏光によって生じる遷移は互いに逆向きである。よってこれらの遷移は打ち消しあうために円偏光二色性は発現しない。一方、光の位相差を考慮する場合 ($\tau \neq 0$) では、 K 点付近で右回り円偏光によって生じる遷移と K' 点付近で左回り円偏光によって生じる遷移は光の位相差によってそれぞれシフトが生じ、打ち消し合うことがない。したがって光の位相差 τ を考慮したときのみ右回り円偏光と左回り円偏光の吸収強度に差が現れ、円偏光二色性が現れる。ゆえにカーボンナノチューブの円偏光二色性において、光の位相差は重要な役割を示すことが分かる。

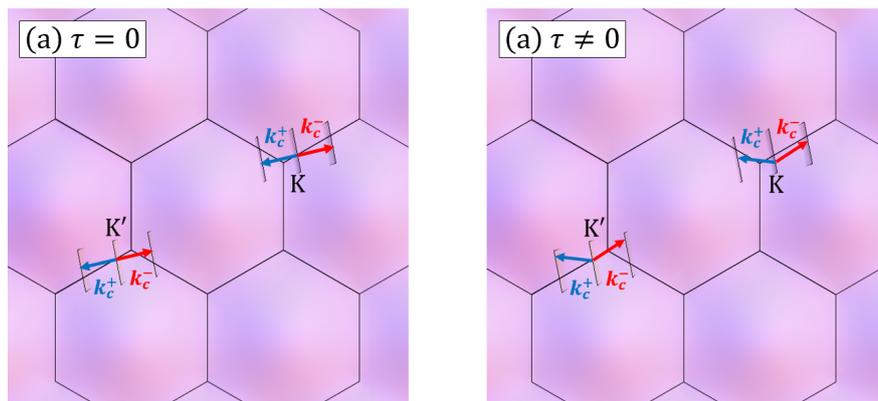


図 3.2: 平行入射の場合の光学遷移の様子。(a) 光の位相差を考慮しない場合 ($\tau = 0$) の遷移の様子、(b) 光の位相差を考慮する場合 ($\tau \neq 0$) の遷移の様子。光の位相差を考慮することで軸方向にわずかに遷移がシフトする。このシフトによって右回り円偏光と左回り円偏光の光吸収の差が生じる。

垂直入射の場合

次に垂直入射の場合の円偏光二色性を求める。垂直入射の場合の 3 次元のジョーンズベクトル $\mathbf{P}_\sigma^{3D\perp}$ は

$$\mathbf{P}_\sigma^{3D\perp} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ i\sigma \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (3.40)$$

平行入射の場合と同様の手法を用いると、ナノチューブの表面上でのジョーンズベクトル $\mathbf{P}_\sigma^{2D\perp}$ は以下のように表される (図 3.3)。なお、ナノチューブの軸を z 軸に、入射光の進行方向を x 軸に取っている。

$$\mathbf{P}_\sigma^{2D\perp} = i\sigma \cos \theta_j^s \mathbf{e}_C + \mathbf{e}_T, \quad (3.41)$$

また光の位相差の項は

$$\exp(iq\mathbf{e}_x \cdot \mathbf{R}_s^{j,m}) \simeq 1 + i\beta \cos \theta_j^s, \quad (3.42)$$

と展開できる。なお、 $\beta = \frac{l}{\lambda}$ である。ゆえに垂直入射の場合のベクトルポテンシャルは

$$\begin{aligned} \mathbf{A}_\sigma^\perp &= A(i\sigma \cos \theta_j^s \mathbf{e}_C + \mathbf{e}_T)(1 + i\beta \cos \theta_j^s) \\ &= A \left(-\frac{\sigma\beta}{2} \mathbf{e}_C + \mathbf{e}_T \right) + A(i\sigma \mathbf{e}_C + i\beta \mathbf{e}_T) \cos \theta_j^s - A \frac{\sigma\beta}{2} \mathbf{e}_C \cos 2\theta_j^s, \end{aligned} \quad (3.43)$$

となる。これより遷移行列要素を求めると

$$\begin{aligned} M_\sigma^\perp(\mathbf{k}_c, \mathbf{k}_v) &= \langle \Psi_c(\mathbf{k}_c) | \mathbf{A}_\sigma^\perp \cdot \nabla | \Psi_v(\mathbf{k}_v) \rangle \\ &= A \left(-\frac{\sigma\beta}{2} \mathbf{e}_C + \mathbf{e}_T \right) \cdot \langle \Psi_c(\mathbf{k}_c) | \nabla | \Psi_v(\mathbf{k}_v) \rangle \\ &\quad + A(i\sigma \mathbf{e}_C + i\beta \mathbf{e}_T) \cdot \langle \Psi_c(\mathbf{k}_c) | \cos \theta_j^s \nabla | \Psi_v(\mathbf{k}_v) \rangle \\ &\quad - A \frac{\sigma\beta}{2} \mathbf{e}_C \cdot \langle \Psi_c(\mathbf{k}_c) | \cos 2\theta_j^s \nabla | \Psi_v(\mathbf{k}_v) \rangle, \end{aligned} \quad (3.44)$$

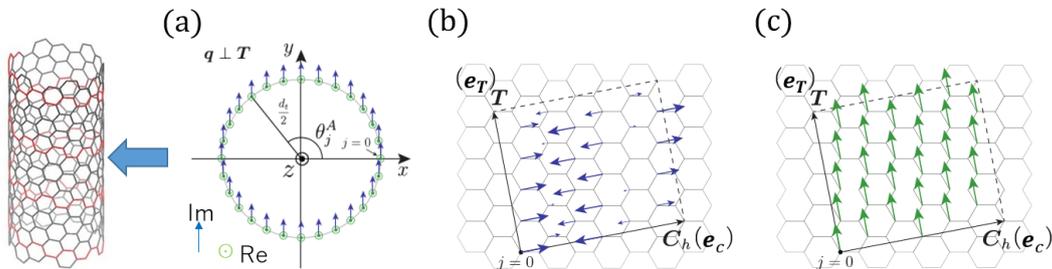


図 3.3: 垂直入射の偏光成分。(a) はナノチューブを上から見たときの偏光成分、(b),(c) はナノチューブをグラフェン平面に展したときの偏光成分の射影である。青の矢印が実部を、緑の矢印が虚部を表している。青の矢印は $\cos \theta$ の様に振る舞い、緑の矢印は常に 1 である。垂直入射の場合、電場は円周方向、軸方向それぞれに成分を持つ。

と与えられ、同じように3項のダイポールベクトル成分に分類できる。式(3.33)に従えば、被積分項の \exp の項から選択則が現れる。したがって第一項の選択則は垂直遷移を示している。また第二項、第三項に関しては

$$\cos \theta_j^s = \frac{1}{2} \sum_{l=\pm 1} \exp(il\theta_j^s), \quad (3.45)$$

$$\cos 2\theta_j^s = \frac{1}{2} \sum_{l=\pm 1} \exp(i2l\theta_j^s), \quad (3.46)$$

と表現でき、それぞれカッティングラインが一つずれる遷移、カッティングラインが二つずれる遷移を示している。ゆえに遷移行列要素は式(3.37)より、

$$\begin{aligned} M_\sigma^\perp(\mathbf{k}_c, \mathbf{k}_v) &= A \left(-\frac{\sigma\beta}{2} \mathbf{e}_C + \mathbf{e}_T \right) \cdot \mathbf{C}(\mathbf{k}_c, \mathbf{k}_v) \delta(\mathbf{k}_c - \mathbf{k}_v) \\ &\quad + A(i\sigma \mathbf{e}_C + i\beta \mathbf{e}_T) \cdot \frac{1}{2} \mathbf{C}(\mathbf{k}_c, \mathbf{k}_v) \sum_{l=\pm 1} \delta(\mathbf{k}_c - \mathbf{k}_v + l\mathbf{K}_1) \\ &\quad - A \frac{\sigma\beta}{2} \mathbf{e}_C \cdot \frac{1}{2} \mathbf{C}(\mathbf{k}_c, \mathbf{k}_v) \sum_{l=\pm 1} \delta(\mathbf{k}_c - \mathbf{k}_v + 2l\mathbf{K}_1), \end{aligned} \quad (3.47)$$

と求まる。これの二乗の差が円偏光二色性に比例するのであるが、各項間の積、すなわち $\delta(\mathbf{k}_c - \mathbf{k}_v) \times \delta(\mathbf{k}_c - \mathbf{k}_v + l\mathbf{K}_1)$ のような項に関しては選択則より消去され、同項間の積に関しても二乗の差を取ることから σ の一次の項だけが残ることになる。したがって円偏光二色性は以下のように求まる。

$$\begin{aligned} \Delta W^\perp &= (|M_{-1}^\perp(\mathbf{k}_c, \mathbf{k}_v)|^2 - |M_{+1}^\perp(\mathbf{k}_c, \mathbf{k}_v)|^2) \delta(E_c - E_v - E_L) \\ &= A^2 \beta [\mathbf{e}_C \cdot \mathbf{C}(\mathbf{k}_c, \mathbf{k}_v)] [\mathbf{e}_T \cdot \mathbf{C}(\mathbf{k}_c, \mathbf{k}_v)] \\ &\quad \times (2\delta(\mathbf{k}_c - \mathbf{k}_v) - \delta(\mathbf{k}_c - \mathbf{k}_v \pm \mathbf{K}_1)) \delta(E_c - E_v - E_L). \end{aligned} \quad (3.48)$$

最終的に残る選択則は、垂直遷移とカッティングラインが一つずれる遷移である。また、係数に光の位相差の項 β があることから、平行入射の場合と同様にナノチューブの円偏光二色性に関しては光の位相差が重要であることがわかる。

3.2.3 CD スペクトル

円偏光二色性(CD)は波数依存性を持つためスペクトルを描くことができる。スペクトルを描くために、CDをモル楕円率に直す補正を行う。まずランバートベールの法則にしたがえば、左右円偏光の吸光度は以下のように表される。

$$\Delta A = \frac{2\pi e^2 \hbar^2}{\epsilon_0 \epsilon_r m_e^2 \omega c} \frac{L}{V} \Delta W(E_L), \quad (3.49)$$

吸光度とモル楕円率の関係から、モル楕円率は

$$\theta = \frac{180000}{4\pi \log_{10} e} \Delta A [\text{mdeg}], \quad (3.50)$$

で与えられる。ここで ϵ_0 はナノチューブの比誘電関数、 ϵ_r は媒質の比誘電率、 m_e は電子の質量、 ω は入射光の角周波数、 V はナノチューブの体積を用いている。以上を基に、円偏光二色性のスペクトルを求めることができる。図 3.4 は (7,6) ナノチューブと (6,4) ナノチューブの CD スペクトルの数値計算と実験を比較した結果である。数値計算では平行入射、垂直入射それぞれ場合分けして計算が行われている。垂直入射の場合の計算結果 (図 3.4(b),(e)) と実験結果 (図 3.4(c),(f)) を比較すると、CD スペクトルの振る舞いは実験とよく一致していることがわかる。一方平行入射の場合 (図 3.4(a),(d)) は実験結果 (図 3.4(c),(f)) では現れないピークを持っており、実験を再現していない。第一章でも述べたが、ナノチューブにおいては反電場効果が強く現れることが知られており、反電場効果によって平行入射の場合の光吸収強度が抑制されることが示唆されていた。したがって CD スペクトルを再現するには効果を取り入れる必要がある。

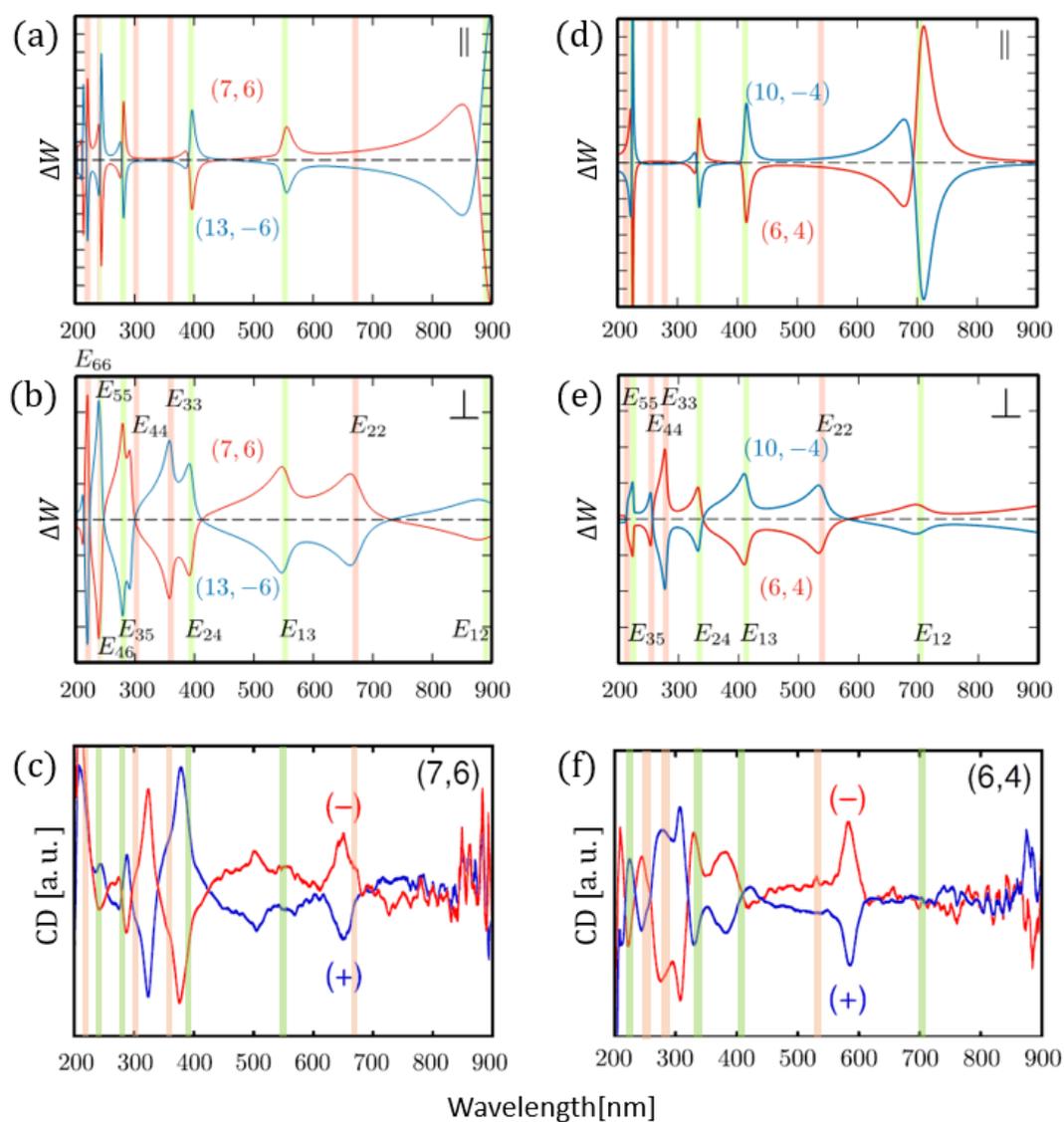


図 3.4: (7,6),(13,-6) ナノチューブと (6,4),(10,-4) ナノチューブの CD スペクトルの数値計算結果と実験結果。(a),(b) は平行入射の場合の数値計算を、(d),(e) は垂直入射の場合の数値計算の結果であり [21]、(c),(f) は実験結果である [19]。垂直入射の場合の数値計算 (b),(e) は実験結果 (c),(f) とピークが現れる波長が一致するが、平行入射の場合に現れるピークは実験結果に一致しない。

第4章 カーボンナノチューブの光学伝導度

本章ではカーボンナノチューブにおける光学伝導度と光吸収について議論を行う。光学伝導度と比誘電関数を求めることで光吸収と反電場効果についての議論が可能になる。光の振動数の関数である光学伝導度及び比誘電関数はフェルミエネルギー依存性を持つため、光吸収もフェルミエネルギー依存性を持つ。

4.1 光学伝導度

本章ではナノチューブにおける光学伝導度の計算法について説明する。久保公式より光学伝導度 $\sigma_{i,\Delta m,\Delta j}$ は求められ、

$$\sigma_{i,\Delta m,\Delta j} = g_{spin} \frac{\hbar}{iS} \sum_{s,s'} \sum_{m,j} \frac{\left(f_{m+\Delta m,j+\Delta j}^{s'}(E_F) - f_{m,j}^s(E_F) \right) \left| \langle \phi_{m+\Delta m,j+\Delta j}^{s'} | J_i | \phi_{m,j}^s \rangle \right|^2}{(\varepsilon_{m+\Delta m,j+\Delta j}^{s'} - \varepsilon_{m,j}^s)(\varepsilon_{m+\Delta m,j+\Delta j}^{s'} - \varepsilon_{m,j}^s + \hbar\omega + i\delta)}, \quad (i = x, y) \quad (4.1)$$

で表せる [22]。ここで g_{spin} はスピン自由度、 S は散乱断面積、 ω は入射光の角周波数、 δ は緩和時間を表す項 ($\delta = 50[\text{meV}]$) である。添え字に用いられている i はグラフェンにおける x 方向と y 方向を表しており、 Δm はカッティングラインの遷移先を表している。つまり $\Delta m = 0$ の場合はカッティングラインが変わらない遷移、すなわち垂直遷移に対応し、 $\Delta m = \pm 1$ の場合は隣接するカッティングラインへの遷移に対応する。一方 Δj はカッティングライン上のずれを表している。 $\Delta j = 0$ の場合、隣接するカッティングラインに対し直角に遷移し、 $\Delta j \neq 0$ の場合は隣接するカッティングラインに Δj だけずれて遷移する。ここで各項に用いられている添え字 m, j はカッティングライン上の波数の点を示す変数であるため、新たに $\mathbf{k} \equiv (m, j)$ と定義する。 $f_{\mathbf{k}}^s(E_F)$ はフェルミ分布関数であり、

$$f_{\mathbf{k}}^s(E_F) = \frac{1}{e^{(\varepsilon_{\mathbf{k}}^s - E_F)/kT} + 1}, \quad (4.2)$$

と表せる。本論文では室温中のナノチューブを想定しているため、 $kT = 1/38.6[\text{eV}]$ を用いている。第2章で説明したタイトバインディング法によってエネルギー $\varepsilon_{\mathbf{k}}^s$ とフェルミ分布関数 $f_{\mathbf{k}}^s(E_F)$ を求めることができる。次に行列要素 $\langle \phi_{\mathbf{k}'}^{s'} | J_i | \phi_{\mathbf{k}}^s \rangle$ に注目する。 $|\phi_{\mathbf{k}}^s\rangle$ は擬スピンである。式 (2.42) より

$$|\phi_{m,j}^s\rangle \equiv |\phi_{\mathbf{k}}^s\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} e^{-i\Theta(\mathbf{k})} \\ s \end{pmatrix}, \quad \left(e^{-i\Theta(\mathbf{k})} = \frac{f(\mathbf{k})}{|f(\mathbf{k})|} \right) \quad (4.3)$$

と表せる。 J_i は電流演算子であり

$$J_i = ev_i = -\frac{e}{\hbar} \frac{\partial H(\mathbf{k})}{\partial k_i}, \quad (i = x, y) \quad (4.4)$$

で表せる。ここでは $v_i = -\frac{1}{\hbar} \frac{\partial H(\mathbf{k})}{\partial k_i}$ を用いる。ここで用いられているハミルトニアン $H(\mathbf{k})$ は第 2 章で導出したグラフェンのハミルトニアンであり、

$$H(\mathbf{k}) = t \begin{pmatrix} 0 & f(\mathbf{k}) \\ f^*(\mathbf{k}) & 0 \end{pmatrix}, \quad \left(f(\mathbf{k}) = e^{i\frac{k_x a}{\sqrt{3}}} + 2e^{-i\frac{k_x a}{2\sqrt{3}}} \cos \frac{k_y a}{2} \right) \quad (4.5)$$

で表せる。これらを用いると電流演算子の x 成分、 y 成分はそれぞれ

$$J_x = -\frac{2}{3} i e v_F \begin{pmatrix} 0 & -\alpha(\mathbf{k}) \\ \alpha^*(\mathbf{k}) & 0 \end{pmatrix}, \quad \left(\alpha(\mathbf{k}) = e^{i\frac{k_x a}{\sqrt{3}}} - e^{-i\frac{k_x a}{2\sqrt{3}}} \cos \frac{k_y a}{2} \right) \quad (4.6)$$

$$J_y = -\frac{2}{\sqrt{3}} e v_F \sin \frac{k_y a}{2} \begin{pmatrix} 0 & e^{-i\frac{k_x a}{2\sqrt{3}}} \\ e^{+i\frac{k_x a}{2\sqrt{3}}} & 0 \end{pmatrix}, \quad (4.7)$$

と求められ、これらはグラフェンにおける 2 次元座標 xy に対応する。ここで v_F はフェルミ速度であり、 $v_F = \frac{\sqrt{3}ta}{2\hbar}$ である。ナノチューブの光学伝導度を計算するためには 2 次元座標からナノチューブの軸成分、円周成分に分解しなければならない。極座標表示を用いると、ナノチューブの円周成分 J_{ch} 、軸成分 J_T はそれぞれ

$$J_{ch} = -\frac{e}{\hbar} \frac{\partial H(\mathbf{k})}{\partial k_{ch}} = -\frac{e}{\hbar} \left(\cos \theta \frac{\partial H(\mathbf{k})}{\partial k_x} + \sin \theta \frac{\partial H(\mathbf{k})}{\partial k_y} \right), \quad (4.8)$$

$$J_T = -\frac{e}{\hbar} \frac{\partial H(\mathbf{k})}{\partial k_T} = -\frac{e}{\hbar} \left(-\sin \theta \frac{\partial H(\mathbf{k})}{\partial k_x} + \cos \theta \frac{\partial H(\mathbf{k})}{\partial k_y} \right), \quad (4.9)$$

で表すことができる。これらの電流演算子から行列要素 $\langle \phi_{\mathbf{k}'}^s | J_i | \phi_{\mathbf{k}}^s \rangle$ を求めることができる。それぞれの行列要素は

$$\begin{aligned} \langle \phi_{\mathbf{k}'}^s | J_{ch} | \phi_{\mathbf{k}}^s \rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} e^{i\Theta(\mathbf{k}')} & s' \end{pmatrix} \left(-\frac{e}{\hbar} \left(\cos \theta \frac{\partial H(\mathbf{k}')}{\partial k_x} + \sin \theta \frac{\partial H(\mathbf{k}')}{\partial k_y} \right) \right) \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} e^{-i\Theta(\mathbf{k})} \\ s \end{pmatrix} \\ &= \frac{e v_F}{2} \begin{pmatrix} e^{i\Theta(\mathbf{k}')} & s' \end{pmatrix} \\ &\quad \times \left(\frac{2i}{3} \cos \theta \begin{pmatrix} 0 & -\alpha(\mathbf{k}') \\ \alpha^*(\mathbf{k}') & 0 \end{pmatrix} + \frac{2}{\sqrt{3}} \sin \frac{k'_y a}{2} \sin \theta \begin{pmatrix} 0 & e^{-i\frac{k'_x a}{2\sqrt{3}}} \\ e^{+i\frac{k'_x a}{2\sqrt{3}}} & 0 \end{pmatrix} \right) \begin{pmatrix} e^{-i\Theta(\mathbf{k})} \\ s \end{pmatrix} \\ &= \frac{i e v_F}{3} \cos \theta \left(s' e^{-i\Theta(\mathbf{k})} \alpha^*(\mathbf{k}') - s e^{i\Theta(\mathbf{k}')} \alpha(\mathbf{k}') \right) \\ &\quad + \frac{e v_F}{\sqrt{3}} \sin \theta \sin \frac{k'_y a}{2} \left(s e^{i\Theta(\mathbf{k}')} e^{-i\frac{k'_x a}{2\sqrt{3}}} + s' e^{-i\Theta(\mathbf{k})} e^{+i\frac{k'_x a}{2\sqrt{3}}} \right), \end{aligned} \quad (4.10)$$

$$\begin{aligned} \langle \phi_{\mathbf{k}'}^s | J_T | \phi_{\mathbf{k}}^s \rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} e^{i\Theta(\mathbf{k}')} & s' \end{pmatrix} \left(-\frac{e}{\hbar} \left(-\sin \theta \frac{\partial H(\mathbf{k}')}{\partial k_x} + \cos \theta \frac{\partial H(\mathbf{k}')}{\partial k_y} \right) \right) \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} e^{-i\Theta(\mathbf{k})} \\ s \end{pmatrix} \\ &= -\frac{e v_F}{2} \begin{pmatrix} e^{i\Theta(\mathbf{k}')} & s' \end{pmatrix} \\ &\quad \times \left(\frac{2i}{3} \sin \theta \begin{pmatrix} 0 & -\alpha(\mathbf{k}') \\ \alpha^*(\mathbf{k}') & 0 \end{pmatrix} - \frac{2}{\sqrt{3}} \sin \frac{k'_y a}{2} \cos \theta \begin{pmatrix} 0 & e^{-i\frac{k'_x a}{2\sqrt{3}}} \\ e^{+i\frac{k'_x a}{2\sqrt{3}}} & 0 \end{pmatrix} \right) \begin{pmatrix} e^{-i\Theta(\mathbf{k})} \\ s \end{pmatrix} \\ &= -\frac{i e v_F}{3} \sin \theta \left(s' e^{-i\Theta(\mathbf{k})} \alpha^*(\mathbf{k}') - s e^{i\Theta(\mathbf{k}')} \alpha(\mathbf{k}') \right) \\ &\quad + \frac{e v_F}{\sqrt{3}} \cos \theta \sin \frac{k'_y a}{2} \left(s e^{i\Theta(\mathbf{k}')} e^{-i\frac{k'_x a}{2\sqrt{3}}} + s' e^{-i\Theta(\mathbf{k})} e^{+i\frac{k'_x a}{2\sqrt{3}}} \right), \end{aligned} \quad (4.11)$$

と表せる。ナノチューブの光学伝導度を求めるためにはこれらの絶対値の2乗 $\left| \langle \phi_{\mathbf{k}'}^{s'} | J_{ch,T} | \phi_{\mathbf{k}}^s \rangle \right|^2$ を用いる。円周成分の絶対値の2乗 $\left| \langle \phi_{\mathbf{k}'}^{s'} | J_{ch} | \phi_{\mathbf{k}}^s \rangle \right|^2$ は、

$$\begin{aligned}
\left| \langle \phi_{\mathbf{k}'}^{s'} | J_{ch} | \phi_{\mathbf{k}}^s \rangle \right|^2 &= (ev_F)^2 \left(-\frac{i}{3} \cos \theta \left(s' e^{i\Theta(\mathbf{k})} \alpha(\mathbf{k}') - s e^{-i\Theta(\mathbf{k}')} \alpha^*(\mathbf{k}') \right) \right. \\
&\quad \left. + \frac{1}{\sqrt{3}} \sin \theta \sin \frac{k'_y a}{2} \left(s e^{-i\Theta(\mathbf{k}') + i \frac{k'_x a}{2\sqrt{3}}} + s' e^{i\Theta(\mathbf{k}) - i \frac{k_x a}{2\sqrt{3}}} \right) \right) \\
&\quad \times \left(\frac{i}{3} \cos \theta \left(s' e^{-i\Theta(\mathbf{k})} \alpha^*(\mathbf{k}') - s e^{i\Theta(\mathbf{k}')} \alpha(\mathbf{k}') \right) \right. \\
&\quad \left. + \frac{1}{\sqrt{3}} \sin \theta \sin \frac{k'_y a}{2} \left(s e^{i\Theta(\mathbf{k}') - i \frac{k'_x a}{2\sqrt{3}}} + s' e^{-i\Theta(\mathbf{k}) + i \frac{k_x a}{2\sqrt{3}}} \right) \right) \\
&= -(ev_F)^2 \frac{\cos^2 \theta}{9} \\
&\quad \times \left(s s' e^{-i\Theta(\mathbf{k}) - i\Theta(\mathbf{k}')} \alpha^*(\mathbf{k}')^2 - \alpha^*(\mathbf{k}') \alpha(\mathbf{k}) - \alpha^*(\mathbf{k}) \alpha(\mathbf{k}') + s s' e^{i\Theta(\mathbf{k}) + i\Theta(\mathbf{k}')} \alpha(\mathbf{k}')^2 \right) \\
&\quad + i(ev_F)^2 \frac{\sin \theta \cos \theta}{3\sqrt{3}} \sin \frac{k'_y a}{2} \\
&\quad \times \left(\alpha^*(\mathbf{k}') e^{-i \frac{k'_x a}{2\sqrt{3}}} + s s' (\alpha^*(\mathbf{k}') e^{-i\Theta(\mathbf{k}') - i\Theta(\mathbf{k}) + i \frac{k'_x a}{2\sqrt{3}}} - \alpha(\mathbf{k}') e^{i\Theta(\mathbf{k}') + i\Theta(\mathbf{k}) - i \frac{k_x a}{2\sqrt{3}}}) - \alpha(\mathbf{k}') e^{i \frac{k'_x a}{2\sqrt{3}}} \right) \\
&\quad + i(ev_F)^2 \frac{\sin \theta \cos \theta}{3\sqrt{3}} \sin \frac{k'_y a}{2} \\
&\quad \times \left(\alpha^*(\mathbf{k}') e^{i \frac{k'_x a}{2\sqrt{3}}} + s s' (\alpha^*(\mathbf{k}') e^{i\Theta(\mathbf{k}') + i\Theta(\mathbf{k}) - i \frac{k'_x a}{2\sqrt{3}}} - \alpha(\mathbf{k}') e^{-i\Theta(\mathbf{k}') - i\Theta(\mathbf{k}) + i \frac{k_x a}{2\sqrt{3}}}) - \alpha(\mathbf{k}') e^{-i \frac{k'_x a}{2\sqrt{3}}} \right) \\
&\quad + (ev_F)^2 \frac{\sin^2 \theta}{3} \left(\sin \frac{k'_y a}{2} \right)^2 \left(2 + s s' e^{-i\Theta(\mathbf{k}) - i\Theta(\mathbf{k}') + i \frac{k_x a}{\sqrt{3}}} + s s' e^{i\Theta(\mathbf{k}) + i\Theta(\mathbf{k}') - i \frac{k_x a}{\sqrt{3}}} \right), \quad (4.12)
\end{aligned}$$

となる。これに対し軸成分 $\left| \langle \phi_{\mathbf{k}'}^{s'} | J_T | \phi_{\mathbf{k}}^s \rangle \right|^2$ は円周成分の $\sin \theta$ を $\cos \theta$ に、 $\cos \theta$ を $-\sin \theta$ に変えたものなので、

$$\begin{aligned}
\left| \langle \phi_{\mathbf{k}'}^{s'} | J_T | \phi_{\mathbf{k}}^s \rangle \right|^2 &= -(ev_F)^2 \frac{\sin^2 \theta}{9} \\
&\quad \times \left(s s' e^{-i\Theta(\mathbf{k}) - i\Theta(\mathbf{k}')} \alpha^*(\mathbf{k}')^2 - \alpha^*(\mathbf{k}') \alpha(\mathbf{k}) - \alpha^*(\mathbf{k}) \alpha(\mathbf{k}') + s s' e^{i\Theta(\mathbf{k}) + i\Theta(\mathbf{k}')} \alpha(\mathbf{k}')^2 \right) \\
&\quad - i(ev_F)^2 \frac{\sin \theta \cos \theta}{3\sqrt{3}} \sin \frac{k'_y a}{2} \\
&\quad \times \left(\alpha^*(\mathbf{k}') e^{-i \frac{k'_x a}{2\sqrt{3}}} + s s' (\alpha^*(\mathbf{k}') e^{-i\Theta(\mathbf{k}') - i\Theta(\mathbf{k}) + i \frac{k'_x a}{2\sqrt{3}}} - \alpha(\mathbf{k}') e^{i\Theta(\mathbf{k}') + i\Theta(\mathbf{k}) - i \frac{k_x a}{2\sqrt{3}}}) - \alpha(\mathbf{k}') e^{i \frac{k'_x a}{2\sqrt{3}}} \right) \\
&\quad - i(ev_F)^2 \frac{\sin \theta \cos \theta}{3\sqrt{3}} \sin \frac{k'_y a}{2} \\
&\quad \times \left(\alpha^*(\mathbf{k}') e^{i \frac{k'_x a}{2\sqrt{3}}} + s s' (\alpha^*(\mathbf{k}') e^{i\Theta(\mathbf{k}') + i\Theta(\mathbf{k}) - i \frac{k'_x a}{2\sqrt{3}}} - \alpha(\mathbf{k}') e^{-i\Theta(\mathbf{k}') - i\Theta(\mathbf{k}) + i \frac{k_x a}{2\sqrt{3}}}) - \alpha(\mathbf{k}') e^{-i \frac{k'_x a}{2\sqrt{3}}} \right) \\
&\quad + (ev_F)^2 \frac{\cos^2 \theta}{3} \left(\sin \frac{k'_y a}{2} \right)^2 \left(2 + s s' e^{-i\Theta(\mathbf{k}) - i\Theta(\mathbf{k}') + i \frac{k_x a}{\sqrt{3}}} + s s' e^{i\Theta(\mathbf{k}) + i\Theta(\mathbf{k}') - i \frac{k_x a}{\sqrt{3}}} \right). \quad (4.13)
\end{aligned}$$

となる。これらの計算を用いることで光学伝導度を求めることができる。第3章より、ナノチューブにおける円偏光二色性では垂直遷移 ($\Delta m = 0, \Delta j = 0$)、カッティングラインが一つずれる遷移 ($\Delta m = \pm 1, \Delta j = 0$)、シフトしながらカッティングラインが一つずれる遷移 ($\Delta m = \pm 1, \Delta j = \tau$) が考慮すべき遷移である。

図4.1は(7,6)ナノチューブと(6,4)ナノチューブの各遷移の光学伝導度の計算結果を表したものである。(a),(d)は垂直遷移 ($\Delta m = 0, \Delta j = 0$)、(b),(e)はカッティングラインが一つずれる遷移 ($\Delta m = \pm 1, \Delta j = 0$)、

(c),(f) はシフトしながらカッティングラインが一つずれる遷移 ($\Delta m = \pm 1, \Delta j = \tau$) の計算結果である。(b),(e) ($\Delta m = \pm 1, \Delta j = 0$) と (c),(f) ($\Delta m = \pm 1, \Delta j = \tau$) においては $\Delta m = +1$ 、 $\Delta m = -1$ の 2 通りあるが、全体の振る舞いはほぼ重なるのでまとめて黒線で表している。(b),(c),(e),(f) の内部の図はピーク部分を拡大した図である。拡大図内では $\Delta m = +1$ を赤線で、 $\Delta m = -1$ を青線で表している。図 4.1 からわかるように (b),(e) ($\Delta m = \pm 1, \Delta j = 0$) の場合、電子がカッティングラインに対し直角に隣接するカッティングラインに遷移するが、対称性を保つため、 $\Delta m = +1$ と $\Delta m = -1$ は完全に重なる。一方 (c),(f) ($\Delta m = \pm 1, \Delta j = \tau$) の場合、隣接するカッティングラインに遷移する際にシフトが起こるため、対称性が破れ、ピーク付近で $\Delta m = +1$ と $\Delta m = -1$ にずれが生じる。

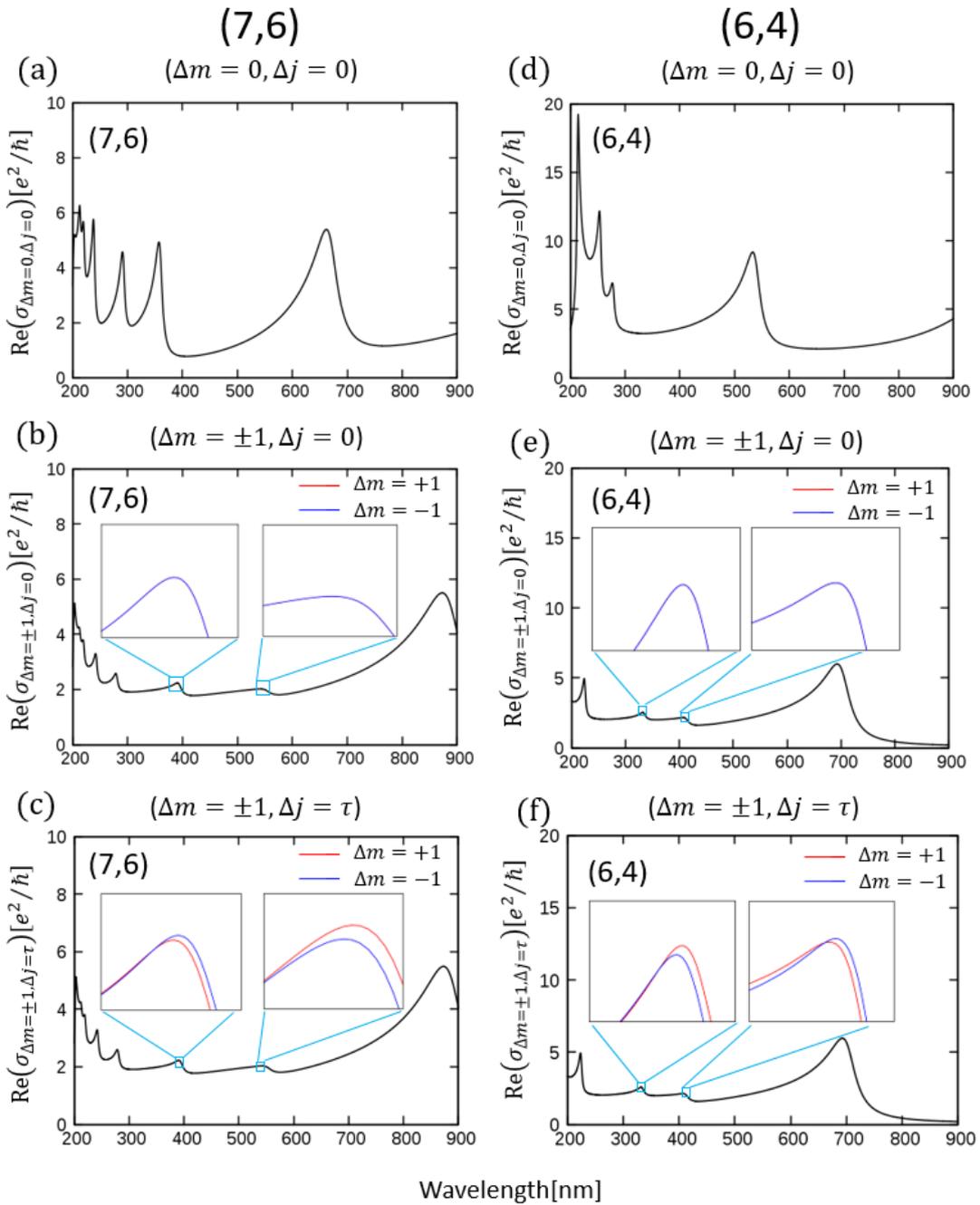


図 4.1: (7,6) ナノチューブと (6,4) ナノチューブの光学伝導度の計算結果。(a),(d) は垂直遷移 ($\Delta m = 0, \Delta j = 0$)、(b),(e) はカッティングラインが一つずれる遷移 ($\Delta m = \pm 1, \Delta j = 0$)、(c),(f) はシフトしながらカッティングラインが一つずれる遷移 ($\Delta m = \pm 1, \Delta j = \tau$) を表している。(b),(e) ($\Delta m = \pm 1, \Delta j = 0$)、(c),(f) ($\Delta m = \pm 1, \Delta j = \tau$) ではピーク部分を拡大して表している。拡大図内では $\Delta m = +1$ を赤線で、 $\Delta m = -1$ を青線で表している。(c),(f) ($\Delta m = \pm 1, \Delta j = \tau$) の場合のみ赤線と青線にはわずかに差が生じている。

4.2 反電場効果を取り入れた光吸収

ナノチューブの軸に対して外部電場 E_{ex} が垂直に存在するとき、ナノチューブに存在する電子は外部電場 E_{ex} を遮蔽するように逆向きに移動する。それによってナノチューブ内部の電子が偏るため内部電場 E_{in} が外部電場 E_{ex} に対し逆向きに生成される。結果外部電場 E_{ex} は内部電場 E_{in} によって打ち消され、電子が感じる電場は実際の外部電場 E_{ex} に比べ小さくなる。このため光吸収も小さくなる。これがナノチューブにおける反電場効果である。ナノチューブの軸に対して外部電場 E_{ex} が平行に存在する場合も同様に電子が移動し、内部電場を生成することが考えられる。しかしナノチューブは準1次元物質であるため、軸方向の反電場効果は直径方向の反電場効果に比べ非常に小さい。そのため本論文では軸方向の反電場効果は無視できるものとし、円周方向の電場にのみ注目し議論を行う。光学伝導度 σ 及び比誘電関数 ε を用いることで反電場効果を取り入れた光吸収の計算ができる [23]。光吸収のエネルギーは入射してくる電磁波が電子にした仕事に等しい。電流を I 、電圧を V としたとき、単位時間あたりの電気のする仕事 W は

$$W = IV, \quad (4.14)$$

である。ここで電流密度 $\mathbf{J} = I/S$ と電場 $\mathbf{E} = V/L$ を用いると、単位時間、単位体積あたりにする仕事 w に変換することができる。ここでは断面積を S 、長さを L としている。

$$w = W/SL = (\mathbf{J}S)(\mathbf{E}L)/SL = \text{Re}(\mathbf{J} \cdot \mathbf{E}^*), \quad (4.15)$$

最後に実部をとっているのは実効電力を与えるのは実部であり、虚部は電力を消費する項ではないためである。したがって単位時間、単位体積あたりの仕事は $\text{Re}(\mathbf{J} \cdot \mathbf{E}^*)$ である。一方入射した電磁波が持つエネルギーはポインティングベクトルより $\varepsilon|\mathbf{E}|^2$ である。これらを用いて単位時間あたりのエネルギーの入射量に対する光吸収の比を $\alpha(\omega)$ とすると、

$$\alpha(\omega) = \frac{\text{Re}(\mathbf{J} \cdot \mathbf{E}^*)}{\varepsilon|\mathbf{E}|^2} = \text{Re}\left(\frac{\sigma}{\varepsilon}\right), \quad (4.16)$$

となる。ここで $\mathbf{J} = \sigma\mathbf{E}$ を用いている。以上の議論より光学伝導度 σ と比誘電関数 ε を求めることで光吸収 $\alpha(\omega)$ を求められることがわかる。一方比誘電関数は光学伝導度を用いて、

$$\varepsilon = 1 + i\frac{\sigma}{\omega d_t \varepsilon_0}, \quad (4.17)$$

によって求められる [22]。ここでは入射光の周波数 ω 、ナノチューブの直径 d_t 、真空の誘電率 ε_0 を用いている。したがって、反電場効果を取り入れた光吸収 $\alpha(\omega)$ は、

$$\alpha(\omega) = \text{Re}(\bar{\sigma}(\omega)) = \text{Re}\left(\frac{\sigma_{\Delta m, \Delta j}(\omega)}{\varepsilon_{\Delta m, \Delta j}(\omega)}\right) = \text{Re}\left(\frac{\sigma_{\Delta m, \Delta j}(\omega)}{1 + i\frac{\sigma_{\Delta m, \Delta j}(\omega)}{\omega d_t \varepsilon_0}}\right), \quad (4.18)$$

によって求められる。図 4.2 は (7,6) ナノチューブと (6,4) ナノチューブの反電場効果を取り入れた光吸収の計算結果である。赤線は反電場効果を考慮していない光吸収を、青線は反電場効果を取り入れた光吸収を表している。(a),(d) 垂直遷移 ($\Delta m = 0, \Delta j = 0$) の場合、カッティングライン間の移動が起こらないため、入射光から円周方向に運動量の受け渡しが行われず、反電場効果が生じない。したがって光吸収 $\text{Re}(\bar{\sigma})$ は光

学伝導度 σ と同じ振る舞いをする。一方 (b),(e) カuttingラインが一つずれる遷移 ($\Delta m = \pm 1, \Delta j = 0$) と (c),(f) シフトしながら Cuttingラインが一つずれる遷移 ($\Delta m = \pm 1, \Delta j = \tau$) の場合、Cuttingライン間の移動、すなわち円周方向の運動量の受け渡しが行われるため反電場効果が生じる。これらの結果より Cuttingラインが一つずれる遷移が反電場効果を考えるうえで重要な遷移であることがわかる。

次に光吸収のフェルミエネルギー依存性について考察する。図 4.3 は (7,6) ナノチューブと (6,4) ナノチューブのフェルミエネルギーを 1.0[eV] から 2.0[eV] まで 0.2 刻みで変化させたときの光吸収の計算結果である。(a),(d) ($\Delta m = 0, \Delta j = 0$) ではフェルミエネルギーごとに色を変えてプロットしており、(b),(e) ($\Delta m = \pm 1, \Delta j = 0$) と (c),(f) ($\Delta m = \pm 1, \Delta j = \tau$) では赤線で $\Delta m = +1$ を、青線で $\Delta m = -1$ を表し、ピークにフェルミエネルギーを記した。(a),(d) ($\Delta m = 0, \Delta j = 0$) の場合、フェルミエネルギーの増加と共に垂直遷移できるバンドが減少するため、光吸収が消失する。一方 (b),(e) ($\Delta m = \pm 1, \Delta j = 0$) と (c),(f) ($\Delta m = \pm 1, \Delta j = \tau$) の場合、フェルミエネルギーの増加によって価電子帯から 1 つ上の価電子帯に電子が遷移できるようになり、プラズマ吸収ピークが新たに現れる。またプラズマ吸収ピークは光学伝導度の計算と同様に、(b),(e) ($\Delta m = \pm 1, \Delta j = 0$) の場合は光吸収スペクトルは完全に重なるが、(c),(f) ($\Delta m = \pm 1, \Delta j = \tau$) の場合ではピーク付近で $\Delta m = +1$ と $\Delta m = -1$ に光吸収強度の差が生じる (図 4.3 内部の図)。したがって、反電場効果を取り入れたとき光吸収は大幅に抑制されるが、フェルミエネルギーを増加させることでより大きな光吸収が観測されることが予想される。(7,6) ナノチューブと (6,4) ナノチューブはそれぞれ半導体 II、半導体 I に分類される。したがって、K 点に近い Cuttingラインの順番が異なるために (7,6) ナノチューブと (6,4) ナノチューブでは赤線 $\Delta m = +1$ と青線 $\Delta m = -1$ の大小関係が反転している。

図 4.2: figure/absef0.png

図 4.3: figure/absefnot0.png

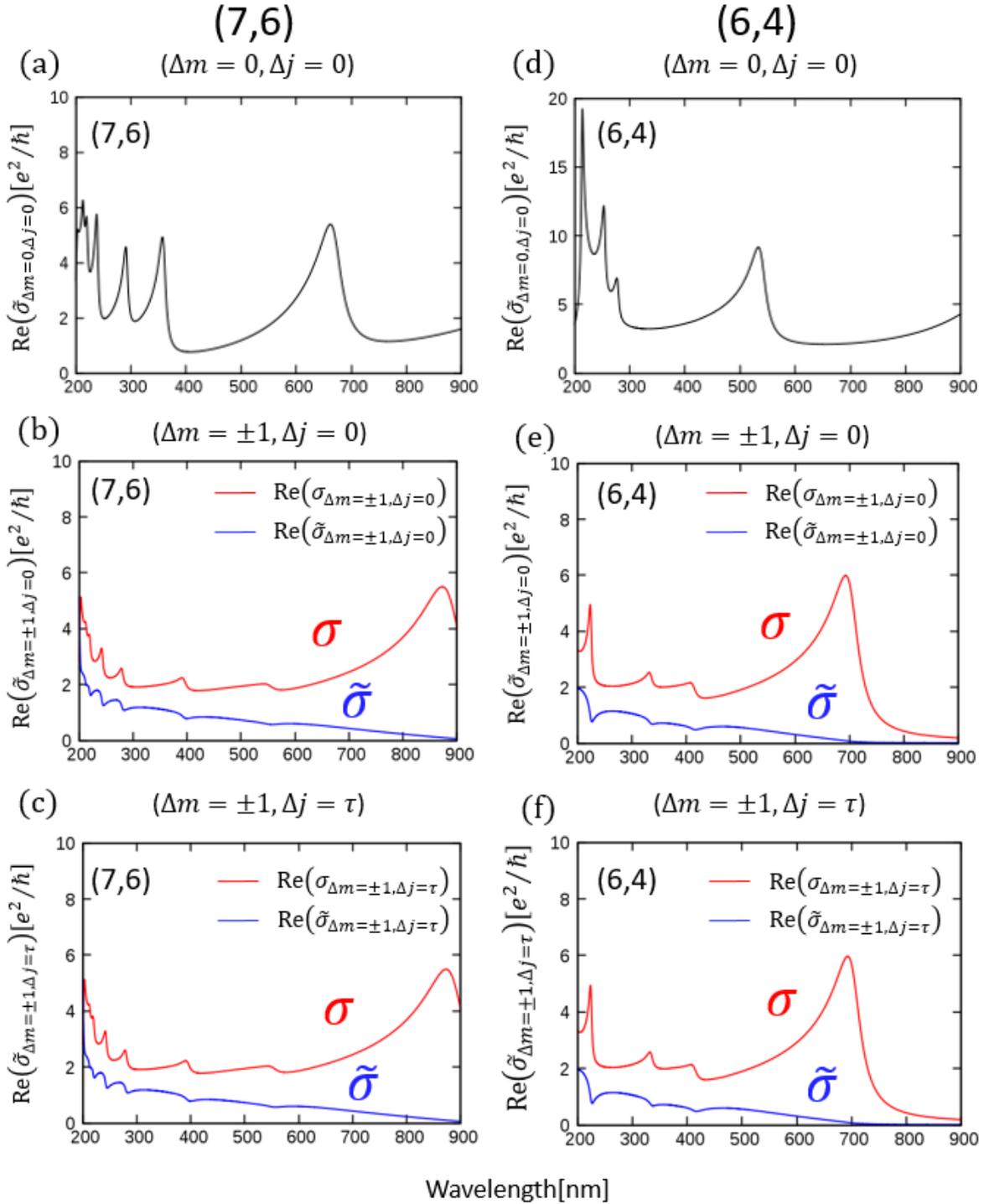


図 4.2: (7,6) ナノチューブと (6,4) ナノチューブの光吸収の計算結果。(a),(d) は垂直遷移 ($\Delta m = 0, \Delta j = 0$)、(b),(e) はカッティングラインが一つずれる遷移 ($\Delta m = \pm 1, \Delta j = 0$)、(c),(f) はシフトしながらカッティングラインが一つずれる遷移 ($\Delta m = \pm 1, \Delta j = \tau$) を表している。赤線は反電場効果を取り入れていない光吸収 ($\text{Re}\sigma$) を、青線は反電場効果を取り入れた光吸収 ($\text{Re}\tilde{\sigma}$) を表している。(a),(d) ($\Delta m = 0, \Delta j = 0$) は垂直遷移を表しているため、反電場効果は生じないため光学伝導度 σ と同様に振る舞う。一方 (b),(e) ($\Delta m = \pm 1, \Delta j = 0$)、(c),(f) ($\Delta m = \pm 1, \Delta j = \tau$) の場合は反電場効果を受け光吸収が大幅に抑制されていることがわかる。

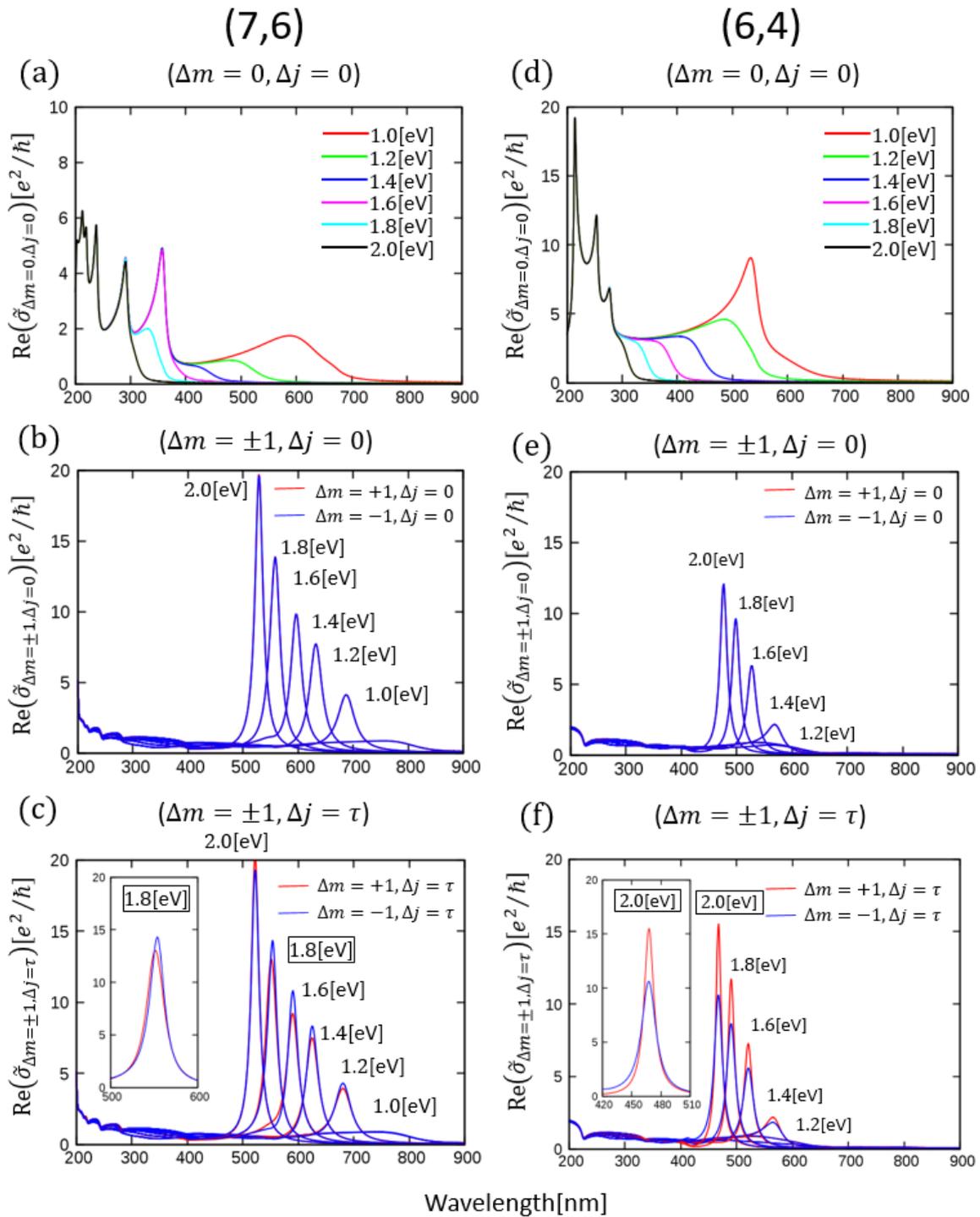


図 4.3: (7,6) ナノチューブと (6,4) ナノチューブの光吸収のフェルミエネルギー依存性。(a),(d) は垂直遷移 ($\Delta m = 0, \Delta j = 0$) を表し、各線の色は各フェルミエネルギーに対応している。(b),(e) は Cuttingラインが一つずれる遷移 ($\Delta m = \pm 1, \Delta j = 0$)、(c),(f) はシフトしながら Cuttingラインが一つずれる遷移 ($\Delta m = \pm 1, \Delta j = \tau$) を表している。(c) 内部の図はフェルミエネルギーが 1.8[eV] のときの拡大図、(f) 内部の図はフェルミエネルギーが 2.0[eV] のときの拡大図である。赤線で $\Delta m = +1$ を、青線で $\Delta m = -1$ を表している。(a),(d) ($\Delta m = 0, \Delta j = 0$) の場合、フェルミエネルギーの増加と共に光吸収が消失してゆく。一方 (b),(e) ($\Delta m = \pm 1, \Delta j = 0$) と (c),(f) ($\Delta m = \pm 1, \Delta j = \tau$) の場合、プラズマ吸収が新たに現れる。

第5章 反電場効果を取り入れた円偏光二色性

本章では光学伝導度を求めることで得られる光吸収を用いて円偏光二色性を再度評価し、先行研究の数値計算 [21] との比較を行う。また、CD スペクトルのフェルミエネルギー依存性について議論を行う。

5.1 反電場効果を取り入れた CD スペクトル

円偏光二色性は右回り円偏光 P_{-1} と左回り円偏光 P_{+1} の光吸収の差によって定義されている。したがって、光学伝導度より求められる光吸収 $\text{Re}(\tilde{\sigma})$ を用いて、新たに円偏光二色性 $\Delta\text{Re}(\tilde{\sigma})$ を

$$\Delta\text{Re}(\tilde{\sigma}) = \text{Re}(\tilde{\sigma}_{-1}) - \text{Re}(\tilde{\sigma}_{+1}). \quad (5.1)$$

と定義し、先行研究の数値計算 [21] との比較を行う。光遷移の選択則は、第3章と同様の手法を用いて求めることができ、第3章の選択則を用いることができる(付録A参照)。つまり、平行入射の場合はシフトしながらカッティングラインが一つずれる遷移 ($\Delta m = \pm 1, \Delta j = \tau$) が円偏光二色性に効く遷移となり、垂直入射の場合は、垂直遷移 ($\Delta m = 0, \Delta j = 0$) とカッティングラインが一つずれる遷移 ($\Delta m = \pm 1, \Delta j = 0$) が円偏光二色性に効く遷移となる。特に実験では観測されていない平行入射の場合に注目する。

平行入射の場合

図5.1は先行研究のCDスペクトルの数値計算と本研究のCDスペクトルの数値計算の比較である。(a),(d)は先行研究の(7,6)ナノチューブと(6,4)ナノチューブの平行入射のCDスペクトル、(b),(e)は本研究の(7,6)ナノチューブと(6,4)ナノチューブの平行入射のCDスペクトル、(c),(f)は反電場効果を取り入れた(7,6)ナノチューブと(6,4)ナノチューブの平行入射のCDスペクトルである。(a),(d)先行研究と(b),(e)反電場効果を取り入れていないCDスペクトルは良い一致を示している。一方、反電場効果を取り入れた(c),(f)ではCDスペクトルが反電場効果によって大幅に抑制されることがわかる。したがって、実験では観測されなかった平行入射のCDスペクトルは反電場効果によって抑制されるため観測が困難になると考えられる。また、第4章で求めた光吸収より、光吸収強度に対するCDスペクトル強度の比 ($\frac{\text{CD スペクトル強度}}{\text{光吸収強度}}$) は、カイラリティに関わらず各ピーク付近で約1%程度のみ現れることから、右回り円偏光 P_{-1} と左回り円偏光 P_{+1} の差が小さいことがわかる。

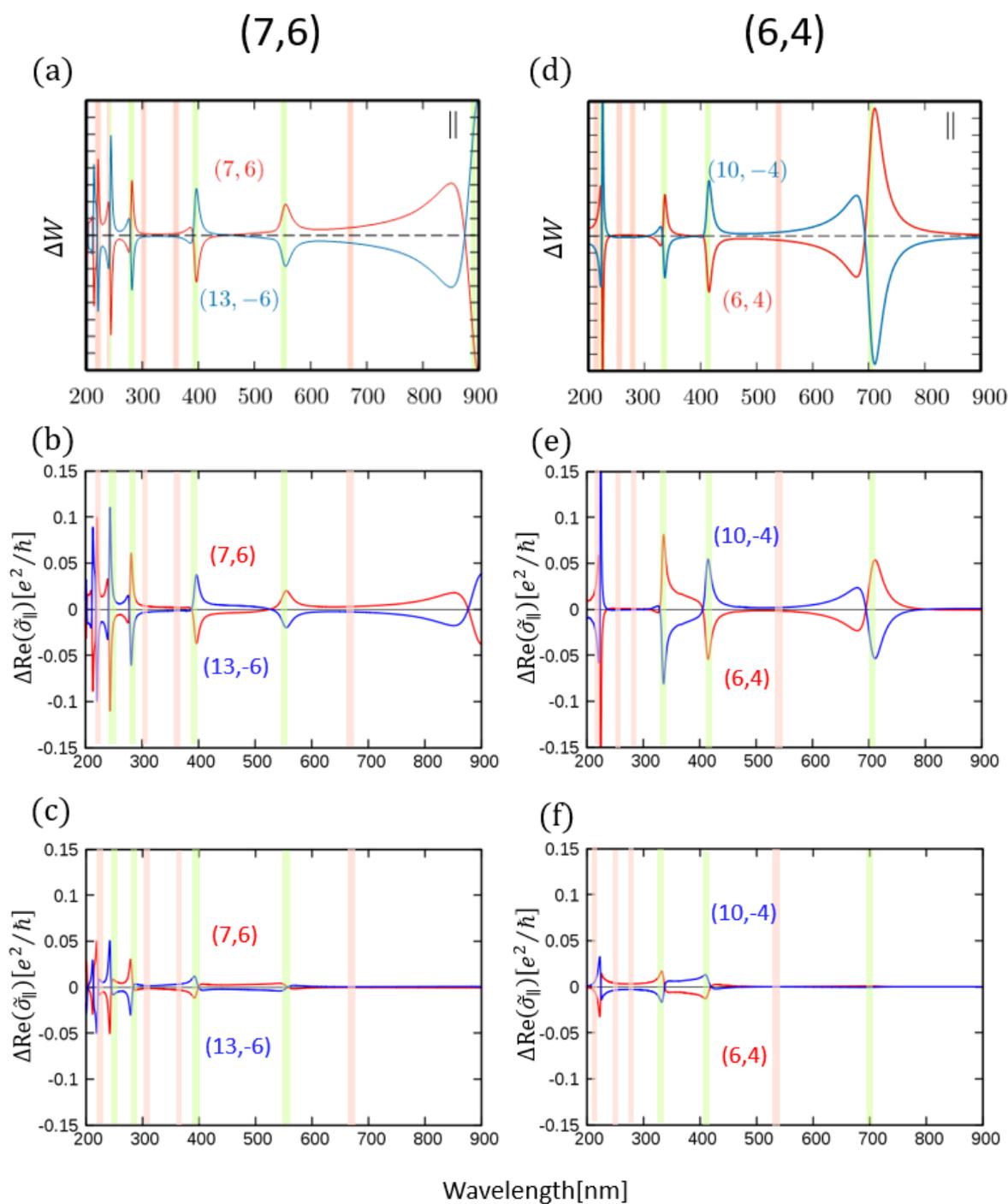


図 5.1: (7,6) ナノチューブと (6,4) ナノチューブの CD スペクトルの計算結果。(a),(d) は先行研究の (7,6) ナノチューブと (6,4) ナノチューブの平行入射の CD スペクトル、(b),(e) は本研究の (7,6) ナノチューブと (6,4) ナノチューブの平行入射の CD スペクトル、(c),(f) は反電場効果を取り入れた (7,6) ナノチューブと (6,4) ナノチューブの平行入射の CD スペクトルである。(c),(f) では反電場効果によって CD スペクトルが抑制されている。

5.2 CD スペクトルのフェルミエネルギー依存性

平行入射の場合

次に CD スペクトルのフェルミエネルギー依存性について考察する。図 5.1 は (7,6) ナノチューブと (6,4) ナノチューブの平行入射の CD スペクトルのフェルミエネルギー依存性である。フェルミエネルギーは 1.0[eV] から 2.0[eV] まで 0.2[eV] 刻みで変化させている。フェルミエネルギーが 0[eV] のときは反電場効果によって CD スペクトルは抑制されていた。しかしフェルミエネルギーの変化とともにプラズマ吸収ピークが発生し、大きな CD スペクトルが新たに生じる。各ピーク付近の光吸収強度に対する CD スペクトル強度の比 ($\frac{\text{CD スペクトル強度}}{\text{光吸収強度}}$) を求めると、従来の CD スペクトルではこの比は最大でも 1%程度のみなのに対し、プラズマ吸収ピークでは強度比は最大で 10%程度になることから、フェルミエネルギーを変化させることで生じるプラズマ吸収ピークは非常に大きな円偏光二色性を持つと言える。したがって、フェルミエネルギーの変化、すなわちドーピングを行うことで、より大きな CD スペクトルの観測が可能になることが予想される。(7,6) ナノチューブの場合、CD スペクトルのピークは負の値を持つ。すなわち左回り円偏光の方が右回り円偏光に比べ吸収され易いことがわかる。一方で、(6,4) ナノチューブの場合、CD スペクトルのピークは正の値を持つ。これは右回り円偏光の方が左回り円偏光に比べ吸収され易いことを示している。

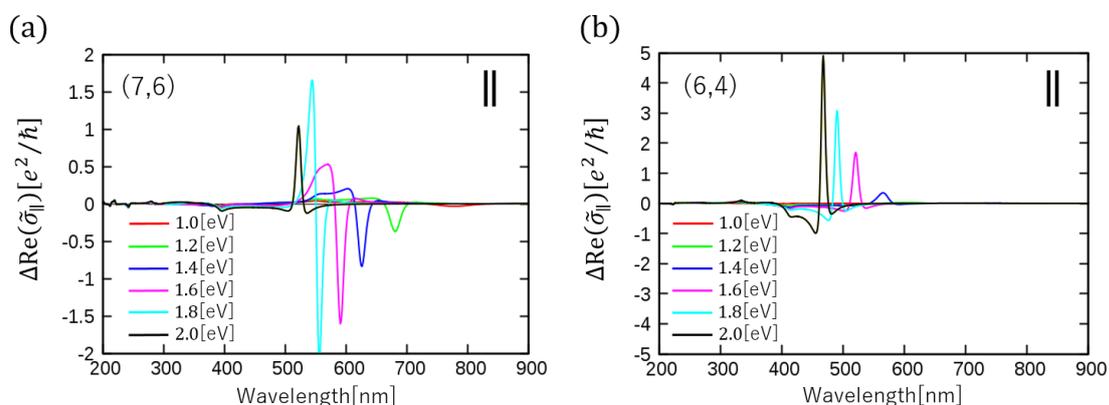


図 5.2: (7,6) ナノチューブと (6,4) ナノチューブの CD スペクトルのフェルミエネルギー依存性。(a) は (7,6) ナノチューブの平行入射の CD スペクトル、(b) は (6,4) ナノチューブの平行入射の CD スペクトルである。(a) では CD スペクトルは負の値をとり、(b) では正の値をとる。すなわち、(7,6) ナノチューブでは左回り円偏光を強く吸収し、(6,4) ナノチューブでは右回り円偏光を強く吸収することを示している。

第6章 結論

本論文ではカーボンナノチューブの光学伝導度を数値計算によって求め、反電場効果を取り入れた光吸収を計算し、光吸収及び円偏光二色性について議論を行った。

はじめに垂直遷移 ($\Delta m = 0, \Delta j = 0$)、隣接するカットティングラインに移動する遷移 ($\Delta m = \pm 1, \Delta j = 0$)、隣接するカットティングラインにシフトしながら移動する遷移 ($\Delta m = \pm 1, \Delta j = \tau$) の光学伝導度をそれぞれ場合分けをして求めた。隣接するカットティングラインに移動する遷移 ($\Delta m = \pm 1, \Delta j = 0$) については、六角格子の中心としたときに K 点と K' 点付近の遷移は対称性を持つため、 $\Delta m = +1$ と $\Delta m = -1$ の場合で差は生まれないが、隣接するカットティングラインにシフトしながら移動する遷移 ($\Delta m = \pm 1, \Delta j = \tau$) の場合、 $\Delta m = +1$ と $\Delta m = -1$ の場合でわずかに差が生じることがわかった。各遷移についての光学伝導度を求めることで、反電場効果を取り入れた光吸収と円偏光二色性を計算することが可能になった。本章では、本研究の目的であった (1) 反電場効果を取り入れた CD スペクトルの計算を行い、より定量的な評価を行う、及び (2) フェルミエネルギーを変化させたときの CD スペクトルの振る舞いの変化を考察する、についての結論を述べる。

(1) 反電場効果を取り入れた CD スペクトル

光学伝導度を求めることで反電場効果を取り入れた光吸収を求めることができ、反電場効果を取り入れたナノチューブの円偏光二色性を計算することができた。先行研究と本研究の CD スペクトルの数値計算結果を比較した結果、平行入射の場合では反電場効果によって光吸収が大幅に抑制されることにより、CD スペクトルも大幅に減少することがわかった。このことから、実験では平行入射の CD スペクトルのピークが観測されなかった原因は反電場効果であり、定量的な計算を行う上では反電場効果は無視できない要素であると言える。

(2) CD スペクトルのフェルミエネルギー依存性

光学伝導度より得られる光吸収を用いることで、円偏光二色性のフェルミエネルギー依存性について考察を行った。平行入射の場合、フェルミエネルギーの変化によって新たにプラズマ吸収ピークが発生し、大きな CD スペクトルが現れることがわかった。従来の CD スペクトルは光吸収に対して最大で 1% 程度しか差が生じなかったのに対して、プラズマ吸収ピークによる CD スペクトルは光吸収に対して最大で約 10% で現れることがわかった。これは非常に大きな値であり、今後実験でプラズマ吸収ピーク由来の CD スペクトルの観測が期待される。

付録 A 光遷移の選択則

この付録では、円偏光二色性を計算する際に用いる光遷移の選択則の導出を行う。光吸収強度 α は、電流密度 \mathbf{J} とベクトルポテンシャル \mathbf{A} を用いて、

$$\alpha = \langle \Psi_c(\mathbf{k}_c) | \mathbf{J} \cdot \mathbf{A} | \Psi_v(\mathbf{k}_v) \rangle, \quad (\text{A.1})$$

で表すことができる。従来無視されていた各原子上の光の位相差を取り入れたベクトルポテンシャルを用いることで、光遷移の選択則を導出する。

平行入射の場合

波動関数 $\Psi(\mathbf{k})$ はブロッホ軌道 $\Phi(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ を用いて

$$\Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = C_A(\mathbf{k})\Phi_A(\mathbf{k}, \mathbf{r}) + C_B(\mathbf{k})\Phi_B(\mathbf{k}, \mathbf{r}), \quad (\text{A.2})$$

で表すことができる (第 2 章参照)。平行入射の場合、光の位相差を取り入れたベクトルポテンシャル $\mathbf{A}_\sigma^\parallel$ は式 (3.27) より

$$\mathbf{A}_\sigma^\parallel = A \exp\{i(qe_T \cdot \mathbf{R}_s^{j,m} - \sigma\theta_j^s)\} \mathbf{e}_C, \quad (\text{A.3})$$

で表せる。これを式 (A.1) に代入すると、

$$\alpha_\sigma^\parallel = \langle \Psi_c(\mathbf{k}_c) | \mathbf{J} \cdot A \exp\{i(qe_T \cdot \mathbf{R}_s^{j,m} - \sigma\theta_j^s)\} \mathbf{e}_C | \Psi_v(\mathbf{k}_v) \rangle, \quad (\text{A.4})$$

となる。波動関数 $\Psi(\mathbf{k})$ を用いて展開すると、

$$\begin{aligned} \alpha_\sigma^\parallel &= \langle \Psi_c(\mathbf{k}_c) | \mathbf{J} \cdot \mathbf{A}_\sigma^\parallel | \Psi_v(\mathbf{k}_v) \rangle \\ &= AC_A^{c*}(\mathbf{k}_c)C_A^v(\mathbf{k}_v)D^{AA} + AC_A^{c*}(\mathbf{k}_c)C_B^v(\mathbf{k}_v)D^{AB} \\ &\quad + AC_B^{c*}(\mathbf{k}_c)C_A^v(\mathbf{k}_v)D^{BA} + AC_B^{c*}(\mathbf{k}_c)C_B^v(\mathbf{k}_v)D^{BB}, \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

となる。ここで $d^{AA}, d^{AB}, d^{BA}, d^{BB}$ はそれぞれ

$$d^{AA} = \langle \Phi_A(\mathbf{k}_c) | \mathbf{J} \cdot \exp\{i(qe_T \cdot \mathbf{R}_s^{j,m} - \sigma\theta_j^s)\} \mathbf{e}_C | \Phi_A(\mathbf{k}_v) \rangle, \quad (\text{A.6})$$

$$d^{AB} = \langle \Phi_A(\mathbf{k}_c) | \mathbf{J} \cdot \exp\{i(qe_T \cdot \mathbf{R}_s^{j,m} - \sigma\theta_j^s)\} \mathbf{e}_C | \Phi_B(\mathbf{k}_v) \rangle, \quad (\text{A.7})$$

$$d^{BA} = \langle \Phi_B(\mathbf{k}_c) | \mathbf{J} \cdot \exp\{i(qe_T \cdot \mathbf{R}_s^{j,m} - \sigma\theta_j^s)\} \mathbf{e}_C | \Phi_A(\mathbf{k}_v) \rangle, \quad (\text{A.8})$$

$$d^{BB} = \langle \Phi_B(\mathbf{k}_c) | \mathbf{J} \cdot \exp\{i(qe_T \cdot \mathbf{R}_s^{j,m} - \sigma\theta_j^s)\} \mathbf{e}_C | \Phi_B(\mathbf{k}_v) \rangle, \quad (\text{A.9})$$

で定義される。ナノチューブにおける波動関数 $\Phi_s(\mathbf{k})$ は式 (2.15) より以下のように表現される。

$$\Phi_s(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{NU}} \sum_m \sum_j \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_s^{j,m}) \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_s^{j,m}), \quad (\text{A.10})$$

これを式 (A.8) に代入して d^{BA} を求めると、

$$\begin{aligned} d^{BA} &= \langle \Phi_B(\mathbf{k}_c) | \mathbf{J} \cdot \exp\{i(q\mathbf{e}_T \cdot \mathbf{R}_s^{j,m} - \sigma\theta_j^s)\} \mathbf{e}_C | \Phi_A(\mathbf{k}_v) \rangle \\ &= \frac{1}{NU} \sum_{m,m'} \exp\{-i(m'\mathbf{k}_c - m\mathbf{k}_v) \cdot \mathbf{T}\} \sum_{j,j'} \exp\{-i(\mathbf{k}_c \cdot \mathbf{R}_B^{j'} - \mathbf{k}_v \cdot \mathbf{R}_A^j)\} \\ &\quad \times \exp\{i(q\mathbf{e}_T \cdot \mathbf{R}_A^{j,m} - \sigma\theta_j^A)\} \langle \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B^{j',m'}) | J_C | \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A^{j,m}) \rangle \\ &= \frac{1}{NU} \sum_{m=0}^{U-1} \exp\{-i(\mathbf{k}_c - \mathbf{k}_v - q\mathbf{e}_T) \cdot m\mathbf{T}\} \sum_{j=0}^{N-1} \exp\{-i(\mathbf{k}_c - \mathbf{k}_v - q\mathbf{e}_T) \cdot \mathbf{R}_A^j - i\sigma\theta_j^A\} \\ &\quad \times \langle \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B^{j',m'}) | J_C | \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A^{j,m}) \rangle \\ &= \frac{1}{NU} \sum_{m=0}^{U-1} \exp\{-i(k_c - k_v - q) \cdot mT\} \sum_{j=0}^{N-1} \exp\{-i(\mu_c - \mu_v + \sigma)\theta_j^A\} \\ &\quad \times \exp\{-i(k_c - k_v - q) \cdot R_A^{j(z)}\} \sigma_C \\ &= \delta(k_c - k_v - q) \delta(\mu_c - \mu_v + \sigma) \sigma_C \\ &= \delta(\mathbf{k}_c - \mathbf{k}_v + \sigma\mathbf{K}_1 - \tau\mathbf{K}_2) \sigma_C. \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

となる。ここで、 $\mathbf{J} \cdot \mathbf{e}_C$ は電流密度の円周成分である J_C に、 $\langle \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B^{j',m'}) | J_C | \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A^{j,m}) \rangle$ は光学伝導度 σ_C に変換している。 d^{BA} と同様の手法を d^{AA}, d^{AB}, d^{BB} に用いると、添え字の BA 部分を対応する AA, AB, BB に置き換えればよいので、 d^{AA}, d^{AB}, d^{BB} でも同様の結果を得られる。したがって、平行入射の場合の円偏光二色性は第 3 章と同様に、 $\delta(\mathbf{k}_c - \mathbf{k}_v + \sigma\mathbf{K}_1 - \tau\mathbf{K}_2)$ の遷移のみが寄与することがわかる。

垂直入射の場合

垂直入射の場合も、平行入射の場合と同様にして選択則を求めることができる。垂直入射の場合の光の位相差を取り入れたベクトルポテンシャル \mathbf{A}_σ^\perp は

$$\begin{aligned} \mathbf{A}_\sigma^\perp &= A(i\sigma \cos \theta_j^s \mathbf{e}_C + \mathbf{e}_T)(1 + i\beta \cos \theta_j^s) \\ &= A \left(-\frac{\sigma\beta}{2} \mathbf{e}_C + \mathbf{e}_T \right) + A(i\sigma \mathbf{e}_C + i\beta \mathbf{e}_T) \cos \theta_j^s - A \frac{\sigma\beta}{2} \mathbf{e}_C \cos 2\theta_j^s, \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

で表すことができる。これを式 (A.1) に代入すると、

$$\begin{aligned} \alpha_\sigma^\perp &= \langle \Psi_c(\mathbf{k}_c) | \mathbf{J} \cdot \mathbf{A}_\sigma^\perp | \Psi_v(\mathbf{k}_v) \rangle \\ &= AC_A^{c*}(\mathbf{k}_c) C_A^v(\mathbf{k}_v) \mathbf{d}^{AA} + AC_A^{c*}(\mathbf{k}_c) C_B^v(\mathbf{k}_v) \mathbf{d}^{AB} \\ &\quad + AC_B^{c*}(\mathbf{k}_c) C_A^v(\mathbf{k}_v) \mathbf{d}^{BA} + AC_B^{c*}(\mathbf{k}_c) C_B^v(\mathbf{k}_v) \mathbf{d}^{BB}, \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

ここでは $\mathbf{d}^{AA}, \mathbf{d}^{AB}, \mathbf{d}^{BA}, \mathbf{d}^{BB}$ をそれぞれ

$$\mathbf{d}^{AA} = \langle \Phi_A(\mathbf{k}_c) | \mathbf{J} \cdot \mathbf{A}_\sigma^\perp | \Phi_A(\mathbf{k}_v) \rangle, \quad (\text{A.14})$$

$$\mathbf{d}^{AB} = \langle \Phi_A(\mathbf{k}_c) | \mathbf{J} \cdot \mathbf{A}_\sigma^\perp | \Phi_B(\mathbf{k}_v) \rangle, \quad (\text{A.15})$$

$$\mathbf{d}^{BA} = \langle \Phi_B(\mathbf{k}_c) | \mathbf{J} \cdot \mathbf{A}_\sigma^\perp | \Phi_A(\mathbf{k}_v) \rangle, \quad (\text{A.16})$$

$$\mathbf{d}^{BB} = \langle \Phi_B(\mathbf{k}_c) | \mathbf{J} \cdot \mathbf{A}_\sigma^\perp | \Phi_B(\mathbf{k}_v) \rangle, \quad (\text{A.17})$$

と定義する。式 (A.16) に注目すると、

$$\begin{aligned} \mathbf{d}^{BA} &= \langle \Phi_B(\mathbf{k}_c) | \mathbf{J} \cdot \left(A \left(-\frac{\sigma\beta}{2} \mathbf{e}_C + \mathbf{e}_T \right) + A(i\sigma\mathbf{e}_C + i\beta\mathbf{e}_T) \cos\theta_j^s - A\frac{\sigma\beta}{2} \mathbf{e}_C \cos 2\theta_j^s \right) | \Phi_A(\mathbf{k}_v) \rangle \\ &= \langle \Phi_B(\mathbf{k}_c) | \mathbf{J} \cdot A \left(-\frac{\sigma\beta}{2} \mathbf{e}_C + \mathbf{e}_T \right) | \Phi_A(\mathbf{k}_v) \rangle \\ &\quad + \langle \Phi_B(\mathbf{k}_c) | \mathbf{J} \cdot A(i\sigma\mathbf{e}_C + i\beta\mathbf{e}_T) \cos\theta_j^s | \Phi_A(\mathbf{k}_v) \rangle \\ &\quad - \langle \Phi_B(\mathbf{k}_c) | \mathbf{J} \cdot A\frac{\sigma\beta}{2} \mathbf{e}_C \cos 2\theta_j^s | \Phi_A(\mathbf{k}_v) \rangle \\ &= A \left(-\frac{\sigma\beta}{2} \langle \Phi_B(\mathbf{k}_c) | \mathbf{J} \cdot \mathbf{e}_C | \Phi_A(\mathbf{k}_v) \rangle + \langle \Phi_B(\mathbf{k}_c) | \mathbf{J} \cdot \mathbf{e}_T | \Phi_A(\mathbf{k}_v) \rangle \right) \\ &\quad + A \left(i\sigma \langle \Phi_B(\mathbf{k}_c) | \mathbf{J} \cdot \mathbf{e}_C \cos\theta_j^s | \Phi_A(\mathbf{k}_v) \rangle + i\beta \langle \Phi_B(\mathbf{k}_c) | \mathbf{J} \cdot \mathbf{e}_T \cos\theta_j^s | \Phi_A(\mathbf{k}_v) \rangle \right) \\ &\quad - A\frac{\sigma\beta}{2} \langle \Phi_B(\mathbf{k}_c) | \mathbf{J} \cdot \mathbf{e}_C \cos 2\theta_j^s | \Phi_A(\mathbf{k}_v) \rangle, \end{aligned} \quad (\text{A.18})$$

となる。 $\mathbf{J} \cdot \mathbf{e}_C$ は電流密度の円周成分である J_C に、 $\mathbf{J} \cdot \mathbf{e}_T$ は電流密度の軸成分である J_T になる。また第 3 章より、 $\cos\theta_j^s$ 部分と $\cos 2\theta_j^s$ 部分に関しては

$$\cos\theta_j^s = \frac{1}{2} \sum_{l=\pm 1} \exp(il\theta_j^s), \quad (\text{A.19})$$

$$\cos 2\theta_j^s = \frac{1}{2} \sum_{l=\pm 1} \exp(i2l\theta_j^s), \quad (\text{A.20})$$

が成り立ち、それぞれカッティングラインが一つずれる遷移、カッティングラインが二つずれる遷移を示している。したがって、式 (A.18) は以下の様に表せる。

$$\mathbf{d}^{BA} = A \left\{ \left(-\frac{\sigma\beta}{2} \sigma_C + \sigma_T \right) \delta(\mathbf{k}_c - \mathbf{k}_v) + \frac{i}{2} (\sigma\sigma_C + \beta\sigma_T) \delta(\mathbf{k}_c - \mathbf{k}_v \pm \mathbf{K}_1) - \frac{\sigma\beta}{4} \sigma_C \delta(\mathbf{k}_c - \mathbf{k}_v \pm 2\mathbf{K}_1) \right\}, \quad (\text{A.21})$$

ここで、 $\langle \Phi_B(\mathbf{k}_c) | J_C | \Phi_A(\mathbf{k}_v) \rangle = \sigma_C$ 、 $\langle \Phi_B(\mathbf{k}_c) | J_T | \Phi_A(\mathbf{k}_v) \rangle = \sigma_T$ としている。光吸収を求めるためには、 $\langle \Psi_c(\mathbf{k}_c) | \mathbf{J} \cdot \mathbf{A} | \Psi_v(\mathbf{k}_v) \rangle$ の 2 乗を求める必要があるため、 $|\mathbf{d}^{BA}|^2$ を求めればよい。

$$\begin{aligned} |\mathbf{d}^{BA}|^2 &= A \left\{ \left(-\frac{\sigma\beta}{2} \sigma_C^* + \sigma_T^* \right) \delta(\mathbf{k}_c - \mathbf{k}_v) - \frac{i}{2} (\sigma\sigma_C^* + \beta\sigma_T^*) \delta(\mathbf{k}_c - \mathbf{k}_v \pm \mathbf{K}_1) - \frac{\sigma\beta}{4} \sigma_C^* \delta(\mathbf{k}_c - \mathbf{k}_v \pm 2\mathbf{K}_1) \right\} \\ &\quad \times A \left\{ \left(-\frac{\sigma\beta}{2} \sigma_C + \sigma_T \right) \delta(\mathbf{k}_c - \mathbf{k}_v) + \frac{i}{2} (\sigma\sigma_C + \beta\sigma_T) \delta(\mathbf{k}_c - \mathbf{k}_v \pm \mathbf{K}_1) - \frac{\sigma\beta}{4} \sigma_C \delta(\mathbf{k}_c - \mathbf{k}_v \pm 2\mathbf{K}_1) \right\} \\ &= A^2 \left\{ \left| -\frac{\sigma\beta}{2} \sigma_C + \sigma_T \right|^2 \delta(\mathbf{k}_c - \mathbf{k}_v) + \frac{1}{4} |\sigma\sigma_C + \beta\sigma_T|^2 \delta(\mathbf{k}_c - \mathbf{k}_v \pm \mathbf{K}_1) + \left| \frac{\sigma\beta}{4} \sigma_C \right|^2 \delta(\mathbf{k}_c - \mathbf{k}_v \pm 2\mathbf{K}_1) \right\}, \end{aligned} \quad (\text{A.22})$$

円偏光二色性を求めるためには $|\langle \Psi_c(\mathbf{k}_c) | \mathbf{J} \cdot \mathbf{A}_{-1} | \Psi_v(\mathbf{k}_v) \rangle|^2 - |\langle \Psi_c(\mathbf{k}_c) | \mathbf{J} \cdot \mathbf{A}_{+1} | \Psi_v(\mathbf{k}_v) \rangle|^2$ を計算すればよい。したがって、光吸収強度の差を生じさせる σ の一次の項に注目すればよい。 $|\mathbf{d}^{BA}|^2$ の σ の一次の項は、

$$|\mathbf{d}^{BA}|^2 = -A^2 \left(\frac{\sigma\beta}{2} (\sigma_C^* \sigma_T + \sigma_T^* \sigma_C) \delta(\mathbf{k}_c - \mathbf{k}_v) - \frac{\sigma\beta}{4} (\sigma_C^* \sigma_T + \sigma_T^* \sigma_C) \delta(\mathbf{k}_c - \mathbf{k}_v \pm \mathbf{K}_1) \right). \quad O(\sigma) \quad (\text{A.23})$$

となる。この結果より、垂直入射の場合に効く光遷移は垂直遷移 $\delta(\mathbf{k}_c - \mathbf{k}_v)$ と隣接するカッティングラインに移動する遷移 $\delta(\mathbf{k}_c - \mathbf{k}_v \pm \mathbf{K}_1)$ であることがわかる。

付録B プログラム

本章では本論文で用いたプログラムの用法について説明する。保存先は/home/students/iwasaki/mt-figure/である。変数などの詳細については、同ディレクトリの00README.txtを参照。

energy.f90

任意のカイラリティのカーボンナノチューブにおけるエネルギー分散関係をタイトバインディング法によって求める。本プログラムでは最近接の飛び移りのみを考慮しているため、直径の小さいナノチューブに関しては誤差が生じやすい。出力されるのは、K点に近いカッティングラインである。

CDparallel.f90

円偏光をナノチューブの軸に対して平行に入射した際の反電場効果を取り入れたCDスペクトルを求める。計算を行うためには、"Chirality"(計算したいナノチューブのカイラリティ)、"Fermi level"(フェルミエネルギー)、"File number"(ファイルの番号、数字3桁)を入力する。出力ファイルの名前は、paracd"Chirality"file"File number".txt。

出力は順番に、入射光のエネルギー (eV)、入射光の波長 (nm)、光学伝導度 $\text{Re}\sigma_{+1}$ 、光学伝導度 $\text{Re}\sigma_{-1}$ 、比誘電関数 ϵ_{+1} 、比誘電関数 ϵ_{-1} 、光吸収 $\text{Re}(\tilde{\sigma}_{+1})$ 、光吸収 $\text{Re}(\tilde{\sigma}_{-1})$ 、CDスペクトル $\Delta\text{Re}(\sigma)$ 、反電場効果を取り入れたCDスペクトル $\Delta\text{Re}(\tilde{\sigma})$ である。

CDperpendicular.f90

円偏光をナノチューブの軸に対して垂直に入射した際の反電場効果を取り入れたCDスペクトルを求める。計算を行うためには、平行入射の場合と同様に"Chirality"(計算したいナノチューブのカイラリティ)、"Fermi level"(フェルミエネルギー)、"File number"(ファイルの番号)を入力する。出力ファイルの名前は、percd"Chirality"file"File number".txt。出力は順番についても平行入射の場合と同じである。

発表実績

学会発表

ポスター発表

1. 岩崎佑哉, 齋藤理一郎

Exciton effect of circular dichroism in single-wall carbon nanotubes

第 54 回 フラワーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム

東京大学 伊藤国際学術研究センター 2018 年 3 月 12 日

2. 岩崎佑哉, 齋藤理一郎

Theory of circular dichroism in single-wall carbon nanotubes including depolarization effect

第 55 回 フラワーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム

東北大学 青葉サイエンスホール 2018 年 9 月 12 日

研究会発表

1. 岩崎佑哉

Chirality dependence of depolarization effect in single-wall carbon nanotubes

ATI 蔵王ミーティング

ルーセントタカミヤ 2018 年 8 月 2 日

参考文献

- [1] Sumio Iijima, *Nature (London)* **354**, 56 (1991).
- [2] Sumio Iijima and Toshinari Ichihashi, *Nature* **363**, 603 (1993).
- [3] C. Journet, W. K. Maker, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamy de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee and J. E. Fischer, *Nature* **388**, 756 (1997)
- [4] Andreas Thess, Roland Lee, Pavel Nikolaev, Hongjie Dai, Pierre Petit, Jerome Robert, Chunhui Xu, Young Hee Lee, Seong Gon Kim, Andrew G. Rinzler, Daniel T. Colbert, Gustavo E. Scuseria, David Tománek, J. E. Fischer and Richard E. Smalley, *Science* **273**, 483 (1996).
- [5] Pavel Nikolaev, Michael J. Bronikowski, R. Kelley Bradley, Frank Rohmund, Daniel T. Colbert, K. A. Smith, and Richard E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **313**, 91 (1999).
- [6] Maruyama, Ryosuke Kojima, Yuhei Miyauchi, Shohei Chiashi, and Masamichi Kohnob, *Chem. Phys. Lett.* **360**, 229 (2002).
- [7] Yoichi Murakami, Yuhei Miyauchi, Shohei Chiashi, and Shigeo Maruyama, *Chem. Phys. Lett.* **374**, 53 (2003).
- [8] Yoichi Murakami, Yuhei Miyauchi, Shohei Chiashi, and Shigeo Maruyama, *Chem. Phys. Lett.* **377**, 49 (2003).
- [9] Kenji Hata, Don N. Futaba, Kohei Mizuno, Tatsunori Namai, Motoo Yumura, and Sumio Iijima, *Science* **306**(5700), 1362 (2004).
- [10] Michael J. O'Connell, Sergei M. Bachilo, Chad B. Huffman, Valerie C. Moore, Michael S. Strano, Erik H. Haroz, Kristy L. Rialon, Peter J. Boul, William H. Noon, Carter Kittrell, Jianpeng Ma, Robert H. Hauge, R. Bruce Weisman, and Richard E. Smalley, *Science* **297**, 593 (2002).
- [11] Sergei M. Bachilo, Michael S. Strano, Carter Kittrell, Robert H. Hauge, Richard E. Smalley, and R. Bruce Weisman, *Science* **298**, 2361 (2002).
- [12] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, and M. S Dresselhaus, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 2204 (1992).
- [13] Gordana Dukovic, Milan Balaz, Peter Doak, Nina D. Berova, Ming Zheng, Robert S. Mclean, and Louis E. Brus, *J. Am. Chem. Soc.* **128**(28), 9004–9005 (2006).

- [14] Xiaobin Peng, Naoki Komatsu, Sumanta Bhattacharya, Takanori Shimawaki, Shuji Aonuma, Takahide Kimura, and Atsuhiko Osuka, *Nat. Nanotechnol.* **2**, 361–365 (2007).
- [15] Xiaobin Peng, Naoki Komatsu, Takahide Kimura, and Atsuhiko Osuka, *ACS Nano* **2**(10), 2045–2050 (2008).
- [16] Alexander A. Green, Matthew C. Duch, and Mark C. Hersam, *Nano. Res.* **2**(1), 69–77 (2009).
- [17] Feng Wang, Kazunari Matsuda, A. F. M. Mustafizur Rahman, Xiaobin Peng, Takahide Kimura, and Naoki Komatsu, *Journal of the American Chemical Society* **132**(31), 10876–10881 (2010).
- [18] Huaping Liu, Takeshi Tanaka, and Hiromichi Kataura, *Nano Lett.* **14**(11), 6237–6243 (2014).
- [19] Xiaojun Wei, Takeshi Tanaka, Yohei Yomogida, Naomichi Sato, Riichiro Saito, and Hiromichi Kataura, *Nat. Commun.* **7**, 12899 (2016).
- [20] Geyou Ao, Jason K. Streit, Jeffrey A. Fagan, and Ming Zheng, *J. Am. Chem. Soc.* **138**(51), 16677–16685 (2016).
- [21] Naomichi Sato, Yuki Tatsumi and Riichiro Saito, *Phys. Rev. B* **95**, 155436 (2017).
- [22] Ken-ichi Sasaki and Yasuhiro Tokura, *Phys. Rev. App.* **9**, 034018 (2018).
- [23] 現代物理学 [基礎シリーズ]6 基礎固体物性 齋藤理一郎著 朝倉書店