

修士論文

ドーピングしたカーボンナノチューブの円偏光二色性

東北大学大学院理学研究科

物理学専攻

前田 大聖

令和3年

謝辞

本研究, 論文の作成, 日々のディスカッションなど様々な面でご指導して頂いた齋藤理一郎教授に感謝いたします。セミナーを通して本研究に対する意見やアドバイスなどを頂いた Nguyen Tuan Hung 助教, Muhammad Shoufie Ukhtary 助教, Sake Wang 助教, Fenda Rizky Pratama さん, Tian Yuan さん, Pang Xiaoqi さん, Wang Tong さんに感謝いたします。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に感謝致します。

前田 大聖

目次

第1章	序論	1
1.1	本論文の目的	1
1.2	本論文の構成	3
1.3	研究背景	3
1.3.1	円偏光二色性	3
1.3.2	反電場効果	6
1.3.3	表面プラズモンと光吸収	9
第2章	カーボンナノチューブの基礎的な物性	11
2.1	結晶構造	11
2.1.1	グラフェンの結晶構造	11
2.1.2	カーボンナノチューブの結晶構造	12
2.2	電子構造	16
2.2.1	グラフェンの電子構造	16
2.2.2	カーボンナノチューブの電子構造	23
第3章	光吸収と円偏光二色性の計算方法	27
3.1	電子光子相互作用	27
3.2	線形応答理論と久保公式	30
3.3	久保公式を用いた光学伝導度	34
3.4	円偏光二色性	39
3.5	反電場効果と光吸収	45
3.6	プログラムの高速化	47

第4章 計算結果	49
4.1 反電場効果を取り入れた CD スペクトル	49
4.2 CD スペクトルのフェルミエネルギー依存性	53
4.3 CD スペクトルの直径依存性	55
第5章 結論	59
付録A プログラム	61
A.1 円偏光二色性	61
A.2 CD スペクトルのプロット	62
A.3 CD ピークポジションの探索プログラム	63
A.4 CD ピークポジションと直径依存性	63

第1章 序論

1.1 本論文の目的

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はグラフェンを円筒状に巻いた構造として表現できる. 円筒の層が1層なら単層カーボンナノチューブ, 2層であれば2層カーボンナノチューブ, 3層以上であれば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にまで達するものもある. カーボンナノチューブの直径は長さとは比べると十分に小さいため, カーボンナノチューブは準1次元物質といえる. 準1次元物質の電子の状態密度は $1/\sqrt{E-E_0}$ のように発散するファンホッフ特異点が存在する [3]. 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り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 [4], レーザー蒸発法 [5], 気相化学蒸着 (CVD) 法 [6], アルコール CVD 法 [7, 8, 9], スーパーグロース CVD 法 [10] 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になったため個々のカーボンナノチューブの光学測定が可能になった [11, 12].

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とるため, 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つの整数 (n, m) によって金属的性質と半導体的性質に分類できる [3]. 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左巻きと右巻きと2種類が存在し, 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. 円偏光二色性とは物質と入射する光が鏡映対称性を持たない場合のみ発現する. そのため鏡像異性体をもたないジグザグナノチューブとアームチェアナノチューブでは円偏光二色性は観測されず, カイラルナノチューブのみ円偏光二色性が観測される. 実験による CD スペクトルの測定に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, 14]. 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 [15]. しかし, その計算結果はナノチューブの軸に対して垂直に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, その理由は反電場効果によるものと予想された. ナノチューブにおいて反電場効果が強くはたらくことが報告されており [16], それによって光吸収が抑制され, 平行入射の場合の CD スペクトルが消失されることが予想された. また, フェルミエネルギーを大きくする, つまりドーピングすることによって光吸収の増大が報告されており, 光吸収の増大の原因は表面プラズモンプラズモンであると報告されている [17]. そこで当研究室の OB である岩崎は反電場効果を考慮した円偏光二色性について計算し, 反電場効果を考慮することによって CD スペクトルが抑圧されたことを報告した [18]. さらに, 反電場効果を考慮することによって

抑圧された CD スペクトルはドーピングすることで増大することも一部の半導体ナノチューブ ((7,6) と (6,4)) で明らかにした。しかしながら、岩崎の計算プログラムは計算時間に時間がかかるためたくさんのカイラリティ (n, m) に対して円偏光二色性の解析を行うには不向きであった。そこで本研究の目的は (1) 計算プログラムの高速化と (2) アンドープ、ドーピング金属ナノチューブにおける円偏光二色性、あらゆるナノチューブの円偏光二色性を計算することによって (3) ナノチューブ全体の CD スペクトルの直径依存性と表面プラズモンとの関連性について明らかにすることである。

1.2 本論文の構成

本論文の構成は以下の通りである。第 1 章の残りで本研究に関する研究背景について述べる。第 2 章では本論文で取り扱うカーボンナノチューブの結晶構造と電子構造について述べる。カーボンナノチューブの基となるグラフェンの結晶構造と電子構造についても述べる。第 3 章では光吸収、円偏光に二色性の計算方法について述べる。ここでは光吸収について光学伝導度をもちいるため、光学伝導度の計算方法や光学伝導度を導出するための久保公式の導出を行う。第 4 章では第 3 章までに述べた計算方法を使ってカーボンナノチューブの円偏光二色性の計算結果について述べる。第 5 章では本論文の結論を述べる。

1.3 研究背景

以下に本論文に関する研究背景について述べる。

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 [14]。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 [15]。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。

図 1.1: fig/cd1.png

図 1.2: fig/cd2.png

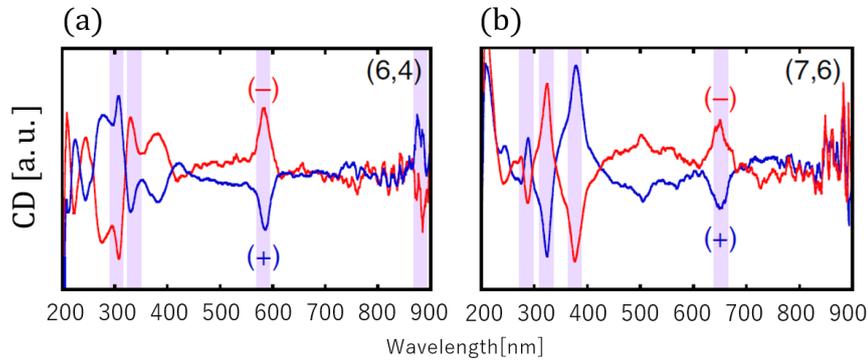


図 1.1: Wei らの実験により得られた CD スペクトル [14]. (a)(6,4),(10,-4) ナノチューブの CD のスペクトル, (b)(7,6),(13,-6) ナノチューブの CD スペクトルを表している. 赤線と青線はそれぞれ鏡像異性体の関係を持つ. 大きなピークが現れる波長帯を紫色の帯で示している.

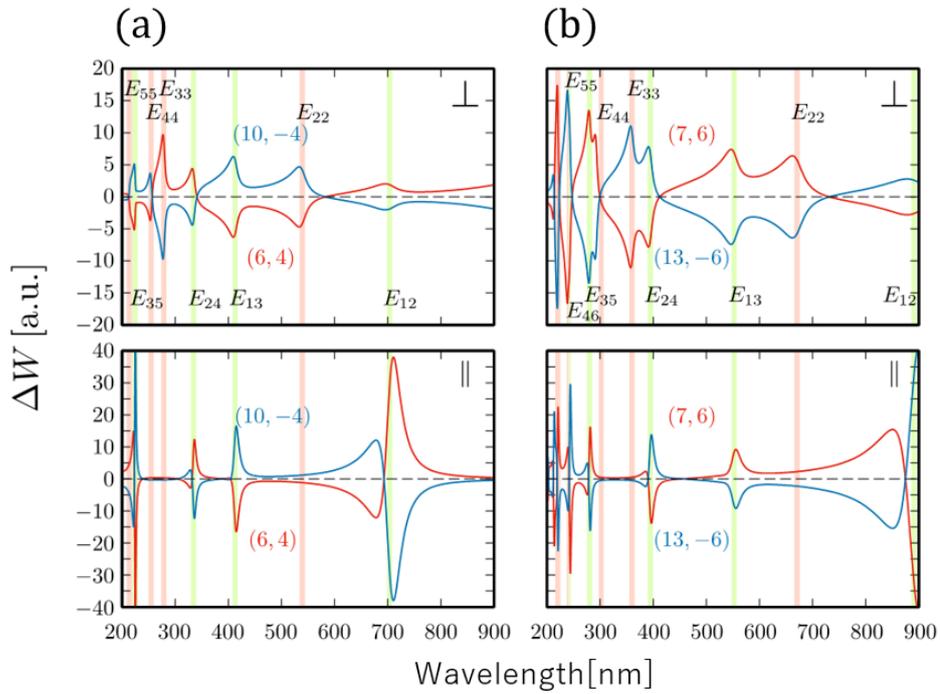


図 1.2: 佐藤らの CD スペクトルの数値計算結果 [15]. (a)(6,4),(10,-4) ナノチューブの CD スペクトル, (b)(7,6),(13,-6) ナノチューブの CD スペクトルを表している. 垂直入射, 平行入射それぞれの場合に分けて計算を行っている. 赤線と青線はそれぞれ鏡像異性体の関係を持つ. 垂直入射のときにピークが現れる波長帯を赤色, どちらの場合でもピークが現れる波長対を緑色で示している.

1.3.2 反電場効果

ナノチューブの軸におい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が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て逆に向きに生成される。よって外部電場は内部電場によって打ち消され、ナノチューブ内の電子が感じる電場は実際に外部電場に比べて小さくなる。この現象がナノチューブにおける反電場効果である。円筒形における反電場効果はその他の形状に比べて大きく、100%打ち消される場合がある。反電場効果は誘電関数の計算によって評価できる。図1.3に直線偏光による(16,0)ナノチューブの反電場効果を取り入れた光吸収の理論計算 [16]を示す。図1.3より反電場効果を取り入れることで光吸収の抑圧が確認できる。図1.4に反電場効果を取り入れた(7,6),(13-6)の円偏光二色性の計算結果 [18]を示す。図1.4(a)は反電場効果を考慮しないで計算したCDスペクトル、図1.4(b)は反電場効果を考慮して計算したCDスペクトルである。図1.4(a)と図1.4(b)を比べると反電場効果を考慮することでCDスペクトルの抑圧が確認できる。図1.4(c)は1.0[eV]から2.0[eV]までドープさせたナノチューブのCDスペクトルの変化である。ドープさせる(図1.4(c))と500~600[nm]付近でアンドープ(図1.4(b))では現れなかった新しいピークが発現することが確認できる。さらに新しいピークはアンドープに比べて非常に大きいことがわかる。

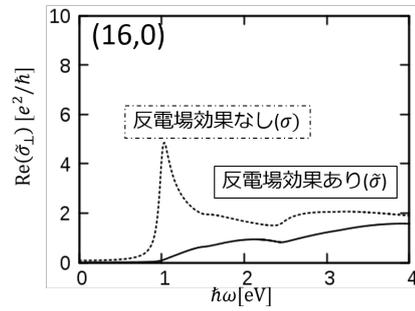


図 1.3: 佐々木らの直線偏光による (16,0) ナノチューブの光吸収の理論計算 [16]. 点線は反電場効果を取り入れていない光吸収, 実線は反電場効果を取り入れた光吸収となる. 反電場を取り入れることで光吸収が抑圧されることが確認できる.

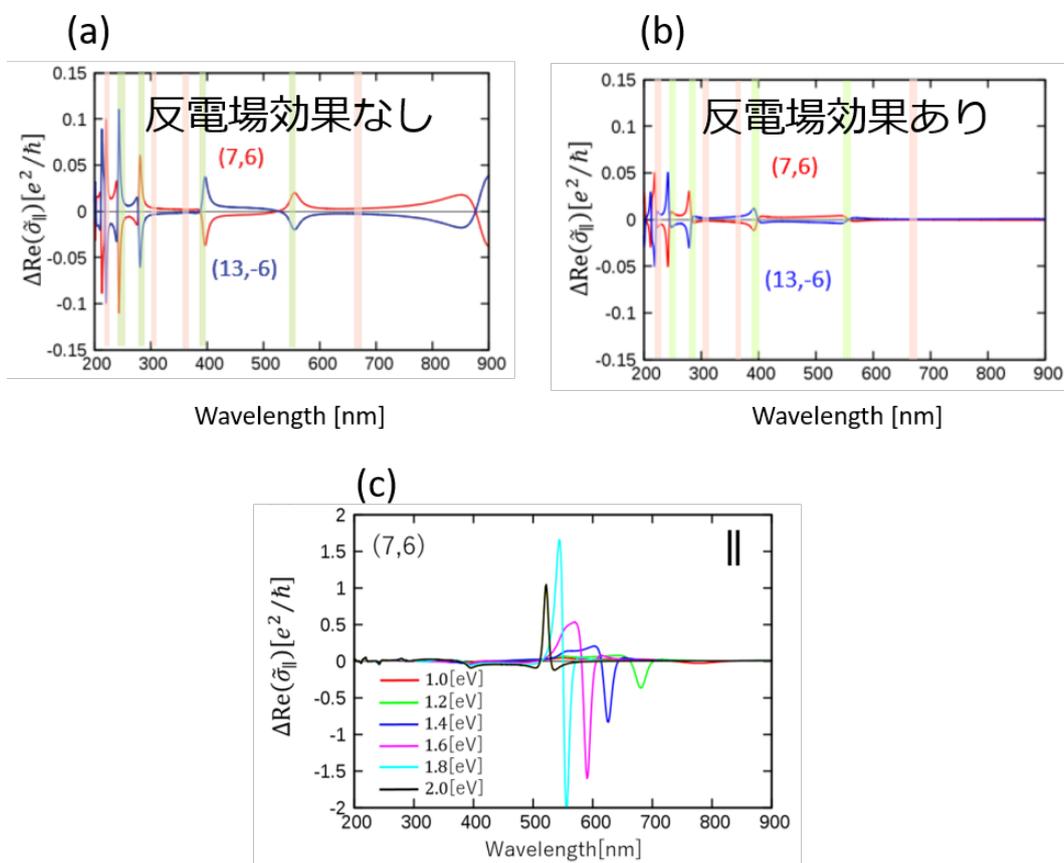


図 1.4: 岩崎の反電場効果を取り入れた (7,6) と (13,-6) の CD スペクトルの数値計算結果 [18]. (a) は反電場効果を考慮しない場合, (b) は反電場効果を考慮した場合の CD スペクトル. (a) と (b) を比べると反電場効果を考慮することで CD スペクトルが抑圧されることが確認できる. (c) は 1.0[eV] から 2.0[eV] までドーピングさせたナノチューブの CD スペクトルの変化である. ドーピングさせる (c) と 500 ~ 600[nm] 付近でアンドーピング (b) では現れなかった新しいピークが発現することが確認できる. さらに新しいピークはアンドーピングに比べて非常に大きいことがわかる.

図 1.3: fig/sasaki_abso.png

図 1.4: fig/iwasaki_cd.png

1.3.3 表面プラズモンと光吸収

ナノチューブはドーピングつまりフェルミエネルギーを大きくすると光吸収が増大することが報告されている [17]. 図 1.5 にドーピングした (10,5) ナノチューブの光吸収スペクトルを示す. ドーピングすることでナノチューブの光吸収が増大することが確認できる. またドーピングすることで増大する光吸収は表面プラズモンによるものだと報告されており, ドーピング量と表面プラズモンとナノチューブの直径の関連性についても報告されており (図 1.6), ドーピング量と表面プラズモンとナノチューブの直径の関係は

$$\hbar\omega_p \propto \frac{E_F^{0.25 \pm 0.003}}{d_t^{0.69 \pm 0.005} [\text{nm}]} \quad [\text{eV}], \quad (1.1)$$

と表せる. ここで ω_p はプラズモンの周波数, E_F はフェルミエネルギー (ドーピング量), d_t はナノチューブの直径である. よって, たくさんのドーピングナノチューブについて CD スペクトルを解析し, CD スペクトルのピークポジションのエネルギーとナノチューブの直径の関係式と式 (1.1) を比較することでドーピングによる新しい CD ピークは表面プラズモン由来であるかを評価することができる.

図 1.5: fig/dope_abso.png

図 1.6: fig/plasmon_dt_ef.png

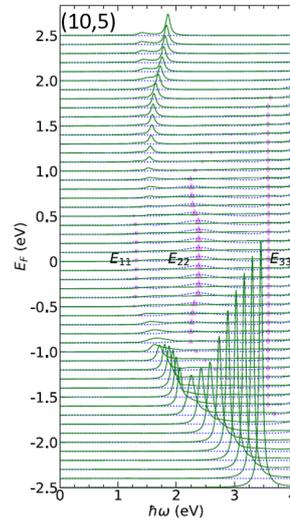


図 1.5: daria らドーピングした (10,5) ナノチューブの光吸収の理論計算結果 [17]. ドーピングすることで光吸収が増大することが確認できる.

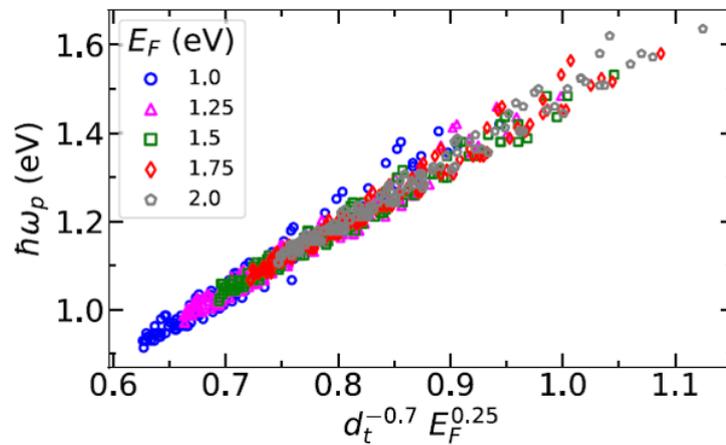


図 1.6: daria らの表面プラズモンのドーピング量とナノチューブの直径依存性 [17]. 表面プラズモンの周波数 (ω_p) とドーピング量 (E_F), ナノチューブの直径 (d_t) には相関があり, $\hbar\omega_p \propto \frac{E_F^{0.25}}{d_t^{0.7}}$ の関係にあることがわかる.

第2章 カーボンナノチューブの 基礎的な物性

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述べる。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として表現できるため、カーボンナノチューブの物性を述べる上でグラフェンの物性は必要不可欠である。そのためグラフェンの結晶構造、電子構造を述べたのちにカーボンナノチューブの結晶構造、電子構造について述べる。

2.1 結晶構造

2.1.1 グラフェンの結晶構造

グラフェンは炭素原子を正六角形の各頂点に配置した単層の物質であり、図 2.1(a) に示すような構造になる。グラフェンの基本並進ベクトル $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ は

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

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、 $a = \sqrt{3}a_{c-c}$ である。 a_{c-c} は最近接の炭素原子間距離で約 0.142 [nm] である。 \mathbf{a}_1 と \mathbf{a}_2 で囲まれるひし形状の領域がグラフェンの単位胞である。単位胞中の片方の原子を A 原子、もう片方の原子を B 原子と呼ぶ。グラフェンの逆格子の基本ベクトルは $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2$ は $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$ ($i, j = 1, 2$) より

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

図 2.1: fig/unitcell.png

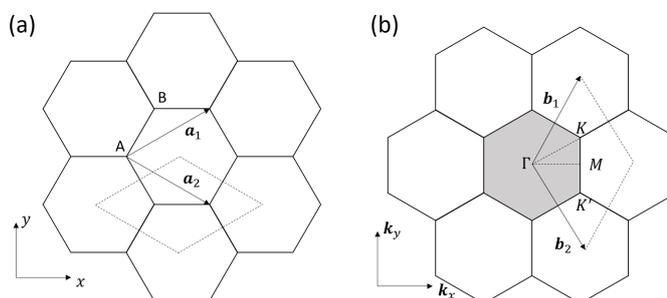


図 2.1: (a) グラフェンの基本並進ベクトル \mathbf{a}_1 と \mathbf{a}_2 . 図中の点線で囲まれた領域が単位胞. 単位胞内には 2 つの炭素原子が存在し, 片方を A 原子, もう片方を B 原子と呼ぶ. (b) グラフェンの逆格子の基本ベクトル \mathbf{b}_1 と \mathbf{b}_2 . 図中の灰色の正六角形がブリルアンゾーンである. 正六角形の中心を Γ 点, 頂点を K 点, K' 点, 辺の中点を M 点と呼ぶ.

で表される. 図 2.1(b) に逆格子の基本ベクトルとブリルアンゾーンを示す. ブリルアンゾーンも \mathbf{b}_1 と \mathbf{b}_2 で囲まれるひし形となるが, 逆格子空間の並進対称性からひし形より対称性の高い正六角形のブリルアンゾーンをとることができる. したがってグラフェンでは空間格子と逆格子をともに互いに 90° 六方格子にとることができる. ブリルアンゾーンの正六角形の中心は Γ 点, 各頂点は K 点または K' 点, 辺の中点を M 点と呼ぶ. なお, K 点と K' は互いに逆格子ベクトルで結ぶことのできない非等価な点のため区別して扱う.

2.1.2 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円筒状に巻いた構造として表現できる. 円筒の層の数によって, 単層であれば単層カーボンナノチューブ, 2層であれば2層カーボンナノチューブ, 3層以上であれば多層カーボンナノチューブと呼ばれる. 本節では単層カーボンナノチューブの結晶構造について述べる. 本論文では単層カーボンナノチューブのみを扱うため, 以降特に断りが無い限り単層カーボンナノチューブをナノチューブと呼ぶことにする.

ナノチューブはグラフェンを円筒状に巻いた構造と表現できるため、グラフェンの格子空間上にナノチューブの単位胞を展開することができる(図2.2). ナノチューブの構造を決めるのはカイラルベクトル \mathbf{C}_h と呼ば

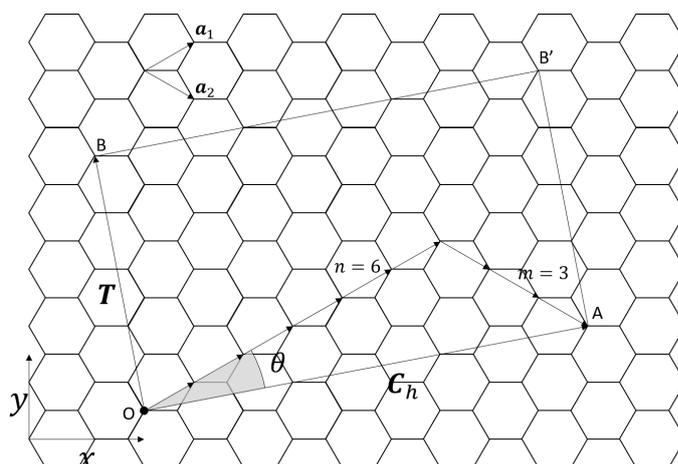


図 2.2: (6,3) ナノチューブの単位胞をグラフェンの空間格子に展開した図. \mathbf{C}_h と \mathbf{T} から作られる長方形 $OAB'B$ がナノチューブの単位胞となる. 単位胞中には N 個の正六角形がある. \mathbf{a}_1 と \mathbf{a}_2 はグラフェンの基本格子ベクトル, θ は \mathbf{a}_1 と \mathbf{C}_h のなす角でカイラル角と呼ばれる.

れるナノチューブの円周方向を定義するベクトルである.

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

ここで \mathbf{a}_1 と \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 \mathbf{C}_h における \mathbf{a}_1 の係数 n と \mathbf{a}_2 の係数 m を用いて, 一般に (n, m) ナノチューブと呼び分類されている. 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

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

で与えられる。ナノチューブの軸方向の並進対称性を決める並進ベクトル \mathbf{T} は

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

と書くことができる。 t_1 と t_2 は互いに素な整数であり、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 d_R は $2m+n$ と $2n+m$ の最大公約数である。 \mathbf{T} の大きさ T は

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

であり、単位胞のナノチューブの軸方向の周期を与える。 \mathbf{C}_h と \mathbf{T} によって囲まれる領域 (図2.2の長方形OAB'B) がナノチューブの単位胞である。 \mathbf{T} は \mathbf{C}_h によって決まるため n と m のみでナノチューブの単位胞の形を決めることができる。図2.2は (6,3) ナノチューブの単位胞をグラフェン上に展開した図である。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 $|\mathbf{C}_h \times \mathbf{T}|$ をグラフェンの面積 $|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|$ 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内は炭素原子を2個含むのでナノチューブの単位胞は全部で $2N$ 個の炭素原子を含む。 \mathbf{C}_h と \mathbf{a}_1 がなす角 θ はカイラル角と呼ばれ

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

とかける。カイラル角がとりうる範囲は $0^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$ である。カイラル角が 0° だとジグザグナノチューブ、 30° だとアームチェアナノチューブ、それ以外だとカイラルナノチューブと呼ばれる。表2.1に (n, m) とカイラル角とナノチューブの分類の関係をまとめる。

次にナノチューブの逆格子での基本ベクトル \mathbf{K}_1 と \mathbf{K}_2 を考える。逆格子での基本ベクトルは基本並進ベクトル \mathbf{C}_h と \mathbf{T} という関係がある

表 2.1: 結晶構造からみたナノチューブの分類

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

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

ため

$$\mathbf{K}_1 = \frac{1}{N}(-t_2\mathbf{b}_1 + t_1\mathbf{b}_2), \quad \mathbf{K}_2 = \frac{1}{N}(m\mathbf{b}_1 - n\mathbf{b}_2), \quad (2.10)$$

となる。ここで \mathbf{b}_1 と \mathbf{b}_2 はグラフェンにおける逆格子ベクトルである。

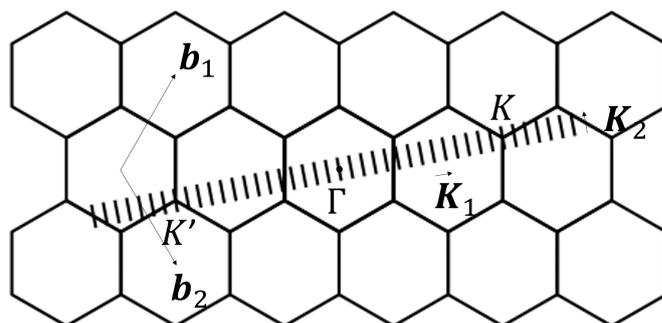


図 2.3: (6,3) ナノチューブの逆格子での逆格子ベクトルとブリルアンゾーン。 $N = 42, t_1 = 4, t_2 = -5, \theta \approx 19.1^\circ$ になる。

図 2.3 に (6,3) ナノチューブの $\mathbf{K}_1, \mathbf{K}_2$ とブリルアンゾーンを示す。六方格子上の短い黒線が (6,3) ナノチューブのブリルアンゾーンである。ナノチューブのブリルアンゾーンは C_h の周期境界条件から円周方向に量子化され、図 2.3 に見られるような複数の短い線からなる。その形からナノチューブのブリルアンゾーンはカッピングラインとも呼ばれている。カッピングラインは全部で N 本存在する。 \mathbf{K}_1 に N をかけると

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

となり、式 (2.11) の右辺はグラフェンの逆格子ベクトルとなる。そのため逆格子空間における並進対称性から $N\mathbf{K}_1$ だけ進めば等価なカッティングを見つけることができる。 \mathbf{K}_1 と \mathbf{K}_2 の大きさは

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

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 個の平行な線分からなり、それぞれの線分の間隔は $2/d_t$ である。ナノチューブのとりうる波数 \mathbf{k} は

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

と書くことができる。ここで μ は整数、 k は実数である。 $\mu = 0$ のときは式 (2.13) は Γ 点を通る。

2.2 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固体での電子構造を各原子まわりに強く束縛された原子軌道をもとに構成する手法である [19, 20]。タイトバインディング法から求められるエネルギーバンドはとび移り積分と重なり積分によって決まり、その値は原子軌道の形と原子同士の位置に依存する。本論文では最近接原子のみのとび移り積分と重なり積分を考慮する。

2.2.1 グラフェンの電子構造

グラフェンは4個の価電子を持ち、原子軌道は $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ である。 $\mathbf{R}_{u,s}$ に位置する炭素原子の原子軌道 j を $\phi_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{u,s})$ で表す。ここで u は各単位胞を区別する番号であり、 s は単位胞中の A 原子か B 原子かを

区別する番号である． $\phi_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{u,s})$ に $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_{u,s}}$ をかけて u と s について和をとり，ブロッホの定理を満たすタイトバインディング関数

$$\Phi_{j\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{u,s} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_{u,s}} \phi_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{u,s}) \quad (2.14)$$

をつくる．ここで U は結晶中の単位胞の総数である． $V(\mathbf{r})$ をグラフェンの周期ポテンシャルとすると，関数 $\Phi_{j\mathbf{r}}(\mathbf{r})$ はグラフェンのハミルトニアン

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \quad (2.15)$$

の固有関数ではないが，良い近似になっていると仮定する． H の行列 $H_{j'j}(\mathbf{k})$ は

$$\begin{aligned} H_{j'j}(\mathbf{k}) &= \int d\mathbf{r} \Phi_{j'\mathbf{k}}^* H \Phi_{j\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \\ &= \frac{1}{U} \sum_{u,s,u',s'} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_{u,s} - \mathbf{R}_{u',s'})} \int d\mathbf{r} \phi_{j'}^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{u',s'}) H \phi_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{u,s}) \\ &= \frac{1}{U} \sum_{u,s,u',s'} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_{u,s} - \mathbf{R}_{u',s'})} t_{u',s',u,s}^{j'j}, \end{aligned} \quad (2.16)$$

$$t_{u',s',u,s}^{j'j} \equiv \int d\mathbf{r} \phi_{j'}^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{u',s'}) H \phi_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{u,s}) \quad (2.17)$$

である． $t_{u',s',u,s}^{j'j}$ は周囲の原子からの影響を含む各原子のエネルギーレベルを表し， $\mathbf{R}_{u',s'} \neq \mathbf{R}_{u,s}$ のときはとび移り積分と呼ばれる． $H_{j'j}(\mathbf{r})$ を対角化するには

$$\sum_{j'} H_{j'j}(\mathbf{k}) C_{nj'}(\mathbf{k}) = E_n(\mathbf{k}) C_{nj}(\mathbf{k}), \quad (2.18)$$

となる変換係数 C_{nj} を求め， $\Phi_{j\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ との和をとる．

$$\Psi_{n\mathbf{k}} = \sum_j C_{nj}(\mathbf{k}) \Phi_{j\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (2.19)$$

関数 $\Psi_{n\mathbf{k}}$ は $\phi_{j\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ の線形結合であるからブロッホの定理を満たす．関数 $\Psi_{n\mathbf{k}}$ の軌道 n におけるエネルギー固有値 $E_n(\mathbf{k})$ は

$$\begin{aligned} E_n(\mathbf{k}) &= \frac{\langle \Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) | H | \Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \rangle}{\langle \Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) | \Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \rangle} = \frac{\sum_{jj'} C_{nj'}^* C_{nj} \langle \Phi_{j'\mathbf{k}}(\mathbf{r}) | H | \Phi_{j\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \rangle}{\sum_{jj'} C_{nj'}^* C_{nj} \langle \Phi_{j'\mathbf{k}}(\mathbf{r}) | \Phi_{j\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \rangle} \\ &\equiv \frac{\sum_{j'j} C_{nj'}^* C_{nj} H_{j'j}(\mathbf{k})}{\sum_{j'j} C_{nj'}^* C_{nj} S_{j'j}(\mathbf{k})}, \end{aligned} \quad (2.20)$$

となる．ここで

$$H_{j'j}(\mathbf{k}) \equiv \langle \Phi_{j'\mathbf{k}}(\mathbf{r}) | H | \Phi_{j\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \rangle, \quad (2.21)$$

はとび移り積分

$$S_{j'j}(\mathbf{k}) \equiv \langle \Phi_{j'\mathbf{k}}(\mathbf{r}) | \Phi_{j\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \rangle, \quad (2.22)$$

は重なり積分である．とび移り積分と重なり積分の値は原子軌道の形，原子の位置に依存する．係数 $C_{nj}(\mathbf{k})$ を求めるために $C_{nj'}^*$ で $E_n(\mathbf{k})$ の微分をとり，極小値を探す．

$$\frac{\partial E_n(\mathbf{k})}{\partial C_{nj'}^*} = \frac{\sum_j C_{nj} H_{j'j}}{\sum_{j'j} C_{nj'}^* C_{nj} S_{j'j}} - \frac{\sum_j C_{nj'}^* C_{nj} H_{j'j}}{\left(\sum_{j'j} C_{nj'}^* C_{nj} S_{j'j} \right)^2} \sum_j C_{nj} S_{j'j} = 0. \quad (2.23)$$

式(2.23)を整理すると

$$\sum_j C_{nj} H_{j'j} = E_n(\mathbf{k}) \sum_j C_{nj} S_{j'j} \quad (2.24)$$

を得る．炭素原子は4個の価電子を持ち，単位胞の2個の炭素原子があるため軌道の総数は8である．従って \mathbf{C}_n を

$$\mathbf{C}_n \equiv \begin{pmatrix} C_{n1}(\mathbf{k}) \\ \vdots \\ C_{n8}(\mathbf{k}) \end{pmatrix} \quad (2.25)$$

と定義すれば、式 (2.24) は

$$H\mathbf{C}_n = E_n(\mathbf{k})S\mathbf{C}_n, \quad (2.26)$$

となる．係数 \mathbf{C}_n は 0 になり得ないから式 (2.26) は

$$\det |H - E_n(\mathbf{k})S| = 0, \quad (2.27)$$

と書くことができる．式 (2.27) は永年方程式と呼ばれる．式 (2.27) を解けば電子構造を求めることができる．軌道の総数は 8 であるから H と S は 8×8 の行列で表すことができる．さらに軌道は A 原子と B 原子から作られるので H と S は 4×4 の部分行列に分けることができる．

$$H(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} H_{AA}(\mathbf{k}) & H_{AB}(\mathbf{k}) \\ H_{BA}(\mathbf{k}) & H_{BB}(\mathbf{k}) \end{pmatrix}, \quad S(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} S_{AA}(\mathbf{k}) & S_{AB}(\mathbf{k}) \\ S_{BA}(\mathbf{k}) & S_{BB}(\mathbf{k}) \end{pmatrix}. \quad (2.28)$$

それぞれの部分行列は対応する原子間での相互作用をあらわす． $2p_z$ 以外の軌道 $2s, 2p_x, 2p_y$ は $2p_z$ と軌道が直交するので積分は 0 になる．例えば $H_{AB}(\mathbf{k})$ は A 原子と B 原子とのとび移りをあらわし

$$\begin{aligned} H_{AB}(\mathbf{k}) &= \begin{pmatrix} \langle 2s^A | H | 2s^B \rangle & \langle 2s^A | H | 2p_x^A \rangle & \langle 2s^A | H | 2p_y^B \rangle & \langle 2s^A | H | 2p_z^B \rangle \\ \langle 2p_x^A | H | 2s^B \rangle & \langle 2p_x^A | H | 2p_x^A \rangle & \langle 2p_x^A | H | 2p_y^B \rangle & \langle 2p_x^A | H | 2p_z^B \rangle \\ \langle 2p_y^A | H | 2s^B \rangle & \langle 2p_y^A | H | 2p_x^A \rangle & \langle 2p_y^A | H | 2p_y^B \rangle & \langle 2p_y^A | H | 2p_z^B \rangle \\ \langle 2p_z^A | H | 2s^B \rangle & \langle 2p_z^A | H | 2p_x^A \rangle & \langle 2p_z^A | H | 2p_y^B \rangle & \langle 2p_z^A | H | 2p_z^B \rangle \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \langle 2s^A | H | 2s^B \rangle & \langle 2s^A | H | 2p_x^A \rangle & \langle 2s^A | H | 2p_y^B \rangle & 0 \\ \langle 2p_x^A | H | 2s^B \rangle & \langle 2p_x^A | H | 2p_x^A \rangle & \langle 2p_x^A | H | 2p_y^B \rangle & 0 \\ \langle 2p_y^A | H | 2s^B \rangle & \langle 2p_y^A | H | 2p_x^A \rangle & \langle 2p_y^A | H | 2p_y^B \rangle & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \langle 2p_z^A | H | 2p_z^B \rangle \end{pmatrix} \\ &= H_{BA}^\dagger(\mathbf{k}), \end{aligned} \quad (2.29)$$

となる．また $H_{AA}(\mathbf{k})$ は

$$\begin{aligned} H_{AA}(\mathbf{k}) &= \begin{pmatrix} \langle 2s^A | H | 2s^A \rangle & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \langle 2p_x^A | H | 2p_x^A \rangle & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \langle 2p_y^A | H | 2p_y^A \rangle & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \langle 2p_z^A | H | 2p_z^A \rangle \end{pmatrix} \\ &= H_{BB}(\mathbf{k}), \end{aligned} \quad (2.30)$$

である．とび移り積分と重なり積分において $2s, 2p_x, 2p_y$ の相互作用を記述する 3×3 の部分行列が σ 軌道からくるエネルギーバンド (σ バンド), $2p_z$ と $2p_z$ の相互作用を記述する 1×1 の部分行列が π 軌道からくるエネルギーバンド (π バンド) に対応している．グラフェンやナノチューブで結晶や分子を構成する役割は σ 結合にある． π 軌道にいる電子は結晶中を自由に動き回ることができるため，電気伝導や光学的な性質に関与する．そのため π 軌道についての性質を知ることは重要である．

グラフェンの π バンド

本節では最近接原子のみを考慮してグラフェンの π バンドを求める．ある A 原子から最近接の B 原子へと向かうベクトル $\mathbf{r}_i^A (i = 1, 2, 3)$ は

$$\mathbf{r}_1^A = a \left(\frac{1}{\sqrt{3}}, 0 \right), \quad \mathbf{r}_2^A = a \left(-\frac{1}{2\sqrt{3}}, \frac{1}{2} \right), \quad \mathbf{r}_3^A = a \left(-\frac{1}{2\sqrt{3}}, -\frac{1}{2} \right), \quad (2.31)$$

であり，逆に B 原子から最近接の A 原子へと向かうベクトル $\mathbf{r}_i^B (i = 1, 2, 3)$ は

$$\mathbf{r}_1^B = -\mathbf{r}_1^A, \quad \mathbf{r}_2^B = -\mathbf{r}_2^A, \quad \mathbf{r}_3^B = -\mathbf{r}_3^A \quad (2.32)$$

とあらわすことができる．A 原子と B 原子の原子軌道から作られる波動関数は式 (2.14) から

$$\Phi_{\mathbf{k}}^A(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_u e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{u,A}} \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{u,A}), \quad (2.33)$$

$$\Phi_{\mathbf{k}}^B(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_u e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{u,B}} \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{u,B}), \quad (2.34)$$

となる． ϕ は炭素原子の $2p_z$ 軌道の波動関数， $\mathbf{R}_{u,A}, \mathbf{R}_{u,B}$ は炭素原子の位置ベクトルとなる．波動関数 $\Phi_{\mathbf{k}}^A$ と $\Phi_{\mathbf{k}}^B$ を式 (2.29) と式 (2.30) の π バンドをあらわす部分行列に代入すると

$$\langle 2p_z^A | H | 2p_z^B \rangle = t \{ \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_1^A) + \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_2^A) + \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_3^A) \} = t f(\mathbf{k}), \quad (2.35)$$

$$\langle 2p_z^B | H | 2p_z^A \rangle = t \{ \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_1^B) + \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_2^B) + \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_3^B) \} = t f^*(\mathbf{k}), \quad (2.36)$$

となる．ここで t は式 (2.17) におけるとび移り積分であり，最近接原子へのとび移りでは t の値ほどの最近接原子へのとび移りでも等しい定数であるとする．ここで $f(\mathbf{k})$ は

$$f(\mathbf{k}) = \exp\left(i\frac{k_x a}{\sqrt{3}}\right) + 2 \exp\left(-i\frac{k_x a}{2\sqrt{3}}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) \quad (2.37)$$

であり，また

$$\langle 2p_z^A | H | 2p_z^A \rangle = \langle 2p_z^B | H | 2p_z^B \rangle = \epsilon_{2p}, \quad (2.38)$$

とする． ϵ_{2p} も定数である．重なり積分でも同様にして t の代わりに s を用い，どの最近接原子を考えても s は等しい定数とする．式 (2.26) に従えば，グラフェンの π バンドは

$$\begin{pmatrix} \epsilon_{2p} & tf(\mathbf{k}) \\ tf^*(\mathbf{k}) & \epsilon_{2p} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_{A_j}(\mathbf{k}) \\ C_{B_j}(\mathbf{k}) \end{pmatrix} = E_j(\mathbf{k}) \begin{pmatrix} 1 & sf(\mathbf{k}) \\ sf^*(\mathbf{k}) & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_{A_j}(\mathbf{k}) \\ C_{B_j}(\mathbf{k}) \end{pmatrix}, \quad (2.39)$$

を解くことによりエネルギー分散を求めることができる．エネルギー $E_j(\mathbf{k})$ は

$$E^v(\mathbf{k}) = \frac{\epsilon_{2p} + tw(\mathbf{k})}{1 + sw(\mathbf{k})}, \quad E^c(\mathbf{k}) = \frac{\epsilon_{2p} - tw(\mathbf{k})}{1 - sw(\mathbf{k})} \quad (2.40)$$

となる．ここで， $w(\mathbf{k}) = \sqrt{f^*(\mathbf{k})f(\mathbf{k})}$ であり，式 (2.37) から

$$w(\mathbf{k}) = \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right)}, \quad (2.41)$$

である． $E^v(\mathbf{k})$ は結合性 π バンド， $E^c(\mathbf{k})$ は反結合性 π^* バンドと呼ばれ， $E^v(\mathbf{k})$ が価電子帯， $E^c(\mathbf{k})$ が伝導帯のエネルギーバンドである．図 2.4 に $\epsilon_{2p} = 0\text{eV}$, $t = -3.033\text{eV}$, $s = 0.129$ としたときのグラフェンの π バンドと π^* バンドを図示する．グラフェンは π バンドと π^* バンドが K 点または K' 点で接するためゼロギャップ半導体となる．また M 点での π バンドのエネルギーは $\pm t$ であるため，可視光による電子の励起は K 点または K' 点の近傍で起きる．

図 2.4: fig/graphene_energy.png

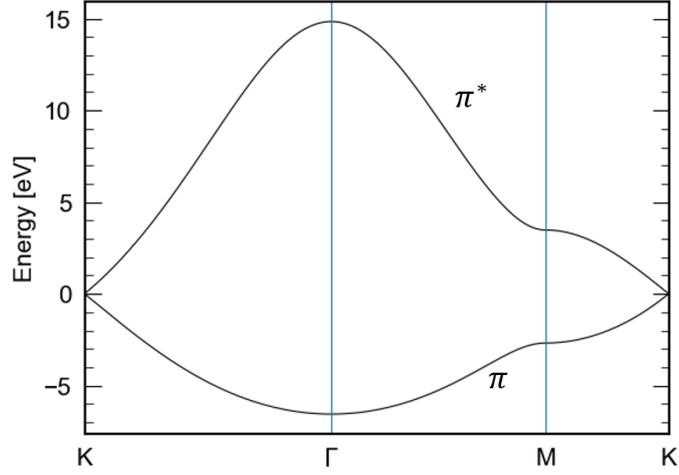


図 2.4: 式 (2.40) を用いて, $\epsilon_{2p} = 0\text{eV}$, $t = -3.033\text{eV}$, $s = 0.129$ としたときのグラフェンの π バンドと π^* バンド. グラフェンは K 点で π バンドと π^* バンドが接するためゼロギャップ半導体である. M 点でのエネルギーは $\pm t$ である.

波動関数の係数 $C_{Aj}(\mathbf{k})$, $C_{Bj}(\mathbf{k})$ は擬スピンと呼ばれ, 式 (2.39) より求めることができる. まず, 価電子帯に対応する擬スピン $C_A^v(\mathbf{k})$, $C_B^v(\mathbf{k})$ について考える. 式 (2.39) より

$$\begin{pmatrix} \epsilon_{2p} - E^v(\mathbf{k}) & tf(\mathbf{k}) - E^v(\mathbf{k})sf(\mathbf{k}) \\ tf^*(\mathbf{k}) - E^v(\mathbf{k})sf^*(\mathbf{k}) & \epsilon_{2p} - E^v(\mathbf{k}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_A^v(\mathbf{k}) \\ C_B^v(\mathbf{k}) \end{pmatrix} = 0, \quad (2.42)$$

これをより,

$$C_A^v(\mathbf{k}) : C_B^v(\mathbf{k}) = f(\mathbf{k}) : w(\mathbf{k}) = \sqrt{f(\mathbf{k})} : \sqrt{f^*(\mathbf{k})}, \quad (2.43)$$

となる. これに適当な係数 $\alpha(\mathbf{k})$ を用いると価電子帯の擬スピン $C_A^v(\mathbf{k})$, $C_B^v(\mathbf{k})$ は

$$\begin{pmatrix} C_A^v(\mathbf{k}) \\ C_B^v(\mathbf{k}) \end{pmatrix} = \alpha(\mathbf{k}) \begin{pmatrix} \sqrt{f(\mathbf{k})} \\ \sqrt{f^*(\mathbf{k})} \end{pmatrix}, \quad (2.44)$$

とかける. 波動関数の規格化条件 $\langle \Psi_{n\mathbf{k}} | \Psi_{n\mathbf{k}} \rangle = 1$ より係数 $\alpha(\mathbf{k})$ を求め

ることができ

$$\begin{aligned}
\langle \Psi_{n\mathbf{k}} | \Psi_{n\mathbf{k}} \rangle &= \langle C_A^v(\mathbf{k})\Phi_{A\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + C_B^v(\mathbf{k})\Phi_{B\mathbf{k}}(\mathbf{r}) | C_A^v(\mathbf{k})\Phi_{A\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + C_B^v(\mathbf{k})\Phi_{B\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \rangle \\
&= C_A^{v*}C_A^v \langle \Phi_{A\mathbf{k}} | \Phi_{A\mathbf{k}} \rangle + C_B^{v*}C_B^v \langle \Phi_{B\mathbf{k}} | \Phi_{B\mathbf{k}} \rangle + C_B^{v*}C_A^v \langle \Phi_{B\mathbf{k}} | \Phi_{A\mathbf{k}} \rangle + C_A^{v*}C_B^v \langle \Phi_{A\mathbf{k}} | \Phi_{B\mathbf{k}} \rangle \\
&= C_A^{v*}C_A^v + C_B^{v*}C_B^v + C_B^{v*}C_A^v s f^*(\mathbf{k}) + C_A^{v*}C_B^v s f(\mathbf{k}) \\
&= |\alpha(\mathbf{k})|^2 w(\mathbf{k}) + |\alpha(\mathbf{k})|^2 w(\mathbf{k}) + |\alpha(\mathbf{k})|^2 s w^2(\mathbf{k}) + |\alpha(\mathbf{k})|^2 s w^2(\mathbf{k}) \\
&= 2|\alpha(\mathbf{k})|^2 w(\mathbf{k})(1 + s w(\mathbf{k})) \\
&= 1 \\
\alpha &= \sqrt{\frac{1}{2w(\mathbf{k})(1 + s w(\mathbf{k}))}}, \tag{2.45}
\end{aligned}$$

となる．伝導帯の擬スピン $C_A^c(\mathbf{k}), C_B^c(\mathbf{k})$ についても同様に求めることができ

$$\mathbf{C}^v(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} C_A^v(\mathbf{k}) \\ C_B^v(\mathbf{k}) \end{pmatrix} = \sqrt{\frac{1}{2w(\mathbf{k})(1 + s w(\mathbf{k}))}} \begin{pmatrix} \sqrt{f(\mathbf{k})} \\ \sqrt{f^*(\mathbf{k})} \end{pmatrix}, \tag{2.46}$$

$$\mathbf{C}^c(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} C_A^c(\mathbf{k}) \\ C_B^c(\mathbf{k}) \end{pmatrix} = \sqrt{\frac{1}{2w(\mathbf{k})(1 - s w(\mathbf{k}))}} \begin{pmatrix} \sqrt{f(\mathbf{k})} \\ -\sqrt{f^*(\mathbf{k})} \end{pmatrix}, \tag{2.47}$$

とすることができ．擬スピン $\mathbf{C}^v, \mathbf{C}^c$ は電子が原子の周りに局在している確率をあらわす．今後本論文では擬スピン $\mathbf{C}^v, \mathbf{C}^c$ は $e^{-i\Theta(\mathbf{k})} = f(\mathbf{k})/f^*(\mathbf{k})$ を用いて規格化し，重なり積分 s を 0 とする以下の式を用いる．

$$\mathbf{C}^v = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} e^{-i\Theta(\mathbf{k})} \\ 1 \end{pmatrix}, \tag{2.48}$$

$$\mathbf{C}^c = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} e^{-i\Theta(\mathbf{k})} \\ -1 \end{pmatrix}. \tag{2.49}$$

2.2.2 カーボンナノチューブの電子構造

2.1.2 節においてナノチューブの逆格子での基本ベクトルがグラフェンの逆格子での基本ベクトルの線形結合で表すことができると示した．したがって，ナノチューブの電子構造はグラフェンの電子状態をナノチューブ

ブの逆格子ベクトルに沿って切り出せばよい. μ 番目のカッティングラインに対するナノチューブのエネルギーバンドは

$$E_{\mu}(\mathbf{k}) = E_{G2D} \left(\mu \mathbf{K}_1 + k \frac{\mathbf{K}_2}{|\mathbf{K}_2|} \right), \quad \left(1 - \frac{N}{2} \leq \mu \leq \frac{N}{2}, \quad -\frac{\pi}{T} \leq k < \frac{\pi}{T} \right), \quad (2.50)$$

となる. ここで E_{G2D} はグラフェンのエネルギーバンド, $\mu \mathbf{K}_1 + k \frac{\mathbf{K}_2}{|\mathbf{K}_2|}$ は式 (2.13) のナノチューブの波数ベクトル, N はナノチューブの単位胞に含まれる正六角形の数, T はナノチューブの軸方向の並進ベクトルの大きさ, μ は整数, k は実数である. 図 2.5 に 3 つの異なる (n, m) ナノチューブの K 点付近のカッティングラインを示す. グラフェンの π バンドと π^* バンドは K 点と K' 点で接する. 図 2.5(b), 図 2.5(c) は K 点上をカッティングラインが通らないため半導体となり, 図 2.5(a) は K 点上をカッティングラインが通るため金属となる.

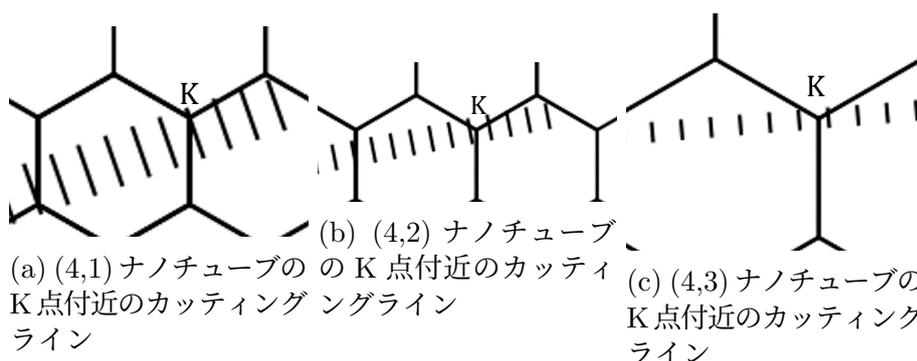


図 2.5: 各タイプの K 点付近のカッティングライン. 2.5(a) はカッティングラインが K 点を横切るため金属, 2.5(b), 2.5(c) はカッティングラインが K 点を横切らないため半導体となる.

ナノチューブの分類は図 2.6 のように 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

$$\overrightarrow{YK} = \frac{2n+m}{3} \mathbf{K}_1, \quad (2.51)$$

図 2.5(a): fig/41_cuttingline_nearK.png

図 2.5(b): fig/42_cuttingline_nearK.png

図 2.5(c): fig/43_cuttingline_nearK.png

とかけるため、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 $2n + m$ が 3 で割って余りが 0 のとき金属、1 のとき半導体 I、2 のとき半導体 II に分類できる。半導体ナノチューブにおいては K 点に最も近いカッティングラインが K 点の左側に近いか右側に近いかの 2 通りが存在するため、半導体 I、半導体 II と分けて分類できる。また、以降では 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学遷移を E_{ij} と表現する。

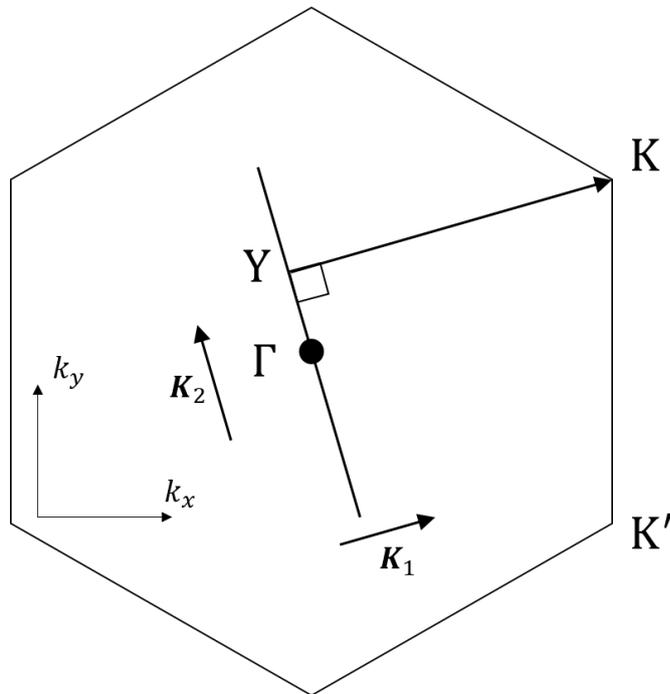


図 2.6: ある (n, m) ナノチューブの Γ 点を横切るカッティングラインに K 点から垂線を引く。垂線 YK は式 (2.51) であらわすことができる。

-
- 図 2.6: fig/yk.png
 - 図 2.7(a): fig/90_energy.png
 - 図 2.7(b): fig/66_energy.png
 - 図 2.7(c): fig/75_energy.png

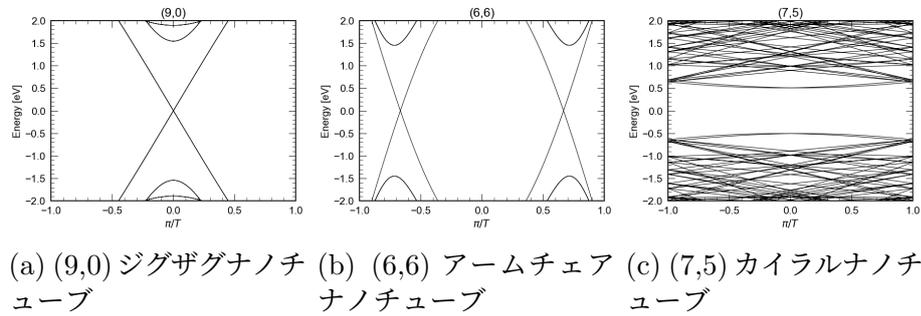


図 2.7: 各タイプのナノチューブのフェルミエネルギー付近のエネルギーバンド図の比較. (n, m) により半導体, 金属に分かれることが確認できる.

図 2.7 はそれぞれ (a)(9,0) ジグザグナノチューブ, (b)(6,6) ナノチューブ, (c)(7,5) カイラルナノチューブのフェルミエネルギー付近の π バンドと π^* バンドである. 図 2.7 に見られるようにナノチューブは (n, m) によって半導体, 金属とに分かれることが確認できる.

第3章 光吸収と円偏光二色性の 計算方法

本章では光吸収と円偏光二色性の計算方法について述べる。光吸収を計算する上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述べる。光吸収は光学伝導度と比誘電関数で求めることができるため、久保公式を用いた光学伝導度の導出を本章で述べる。そのうち円偏光二色性の定義と計算方法について説明する。また、プログラムの高速化の方法について説明する。

3.1 電子光子相互作用

物質に電磁波を照射した際、電磁波のエネルギーが物質のバンドギャップに比べて大きいとき、物質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 m として

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

とあらわすことができる。外場がベクトルポテンシャル \mathbf{A} を持っているとき、電子の運動量は \mathbf{p} から $\mathbf{p} - e\mathbf{A}$ へシフトする。したがって電磁波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。通常の光の強度では \mathbf{A}^2 の項は \mathbf{A} の項に比べて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、

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

となる。ここでクーロンゲージ $\mathbf{p} = -i\hbar e\nabla$ 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 $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} + \mathbf{E}_0^* e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}$ を用いてあらわす。真空のアンペールの法則は光速度を c として

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

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

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

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

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

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

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

とあらわすことができる。単位時間、単位面積を横切る電磁波の強度 I は

$$I = \frac{1}{\mu_0} |\mathbf{E}_0| |\mathbf{B}_0| = \frac{|\mathbf{E}_0|^2}{\mu_0 c} \tag{3.8}$$

とかける．ここで $c^2 = \frac{1}{\mu_0 \varepsilon_0}$ を用いると電場の振幅 $|\mathbf{E}_0|$ は

$$|\mathbf{E}_0| = \sqrt{I \mu_0 c} = \sqrt{\frac{I}{c \varepsilon_0}}, \quad (3.9)$$

と書き直せる．これよりベクトルポテンシャルは強度 I を用いて

$$\begin{aligned} \mathbf{A} &= -\frac{i}{\omega} (\mathbf{E}_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} + \mathbf{E}_0^* e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}) \\ &= -\frac{i}{\omega} |\mathbf{E}_0| (\mathbf{P} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} + \mathbf{P}^* e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}) \\ &= -\frac{i}{\omega} \sqrt{\frac{I}{c \varepsilon_0}} (\mathbf{P} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} + \mathbf{P}^* e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}), \end{aligned} \quad (3.10)$$

とかける．ここで \mathbf{P} は電場の方向をあらわ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

$$H_{el-op} = \frac{i\hbar e}{m} \mathbf{A} \cdot \nabla = \frac{\hbar e}{m\omega} \sqrt{\frac{I}{c \varepsilon_0}} (\mathbf{P} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} + \mathbf{P}^* e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}) \cdot \nabla, \quad (3.11)$$

とかける．ここで定数項と座標 \mathbf{r} に依存する項をまとめて $V \equiv \frac{\hbar e}{m\omega} \sqrt{\frac{I}{c \varepsilon_0}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \mathbf{P} \cdot \nabla$ と定義すると

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

となる．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 $P_{i \rightarrow f}$ は

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

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， $\hbar\omega$ 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，つまり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， $E^c - E^v + \hbar\omega > 0$ となるため式 (3.13) の第2項は無視することができるので

$$\begin{aligned} P_{v \rightarrow c} &= \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi^c(\mathbf{k}_c, \mathbf{r}) | V | \Psi^v(\mathbf{k}_v, \mathbf{r}) \rangle|^2 \delta(E^c - E^v - \hbar\omega) \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{\hbar e}{m\omega} \right)^2 \frac{I}{c \varepsilon_0} |M_{v \rightarrow c}(\mathbf{k}_c, \mathbf{k}_v)|^2 \delta(E^c - E^v - \hbar\omega), \end{aligned} \quad (3.14)$$

として計算することができる。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

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

とあらわすことができる。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

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

で求めることができる。エネルギーは $E^v < E^c$ の関係を持つため式(3.16)の第1項を無視することができるので

$$P_{c \rightarrow v} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi^v(\mathbf{k}_v, \mathbf{r}) | V | \Psi^c(\mathbf{k}_c, \mathbf{r}) \rangle|^2 \delta(E^v - E^c + \hbar\omega) = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{\hbar e}{m\omega} \right)^2 \frac{I}{c\varepsilon_0} |M_{c \rightarrow v}(\mathbf{k}_v, \mathbf{k}_c)|^2 \delta(E^v - E^c + \hbar\omega), \quad (3.17)$$

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

3.2 線形応答理論と久保公式

本節では線形応答理論 [21, 22] と光学伝導度への応用について述べる。線形応答とは弱い摂動の応答が摂動の強さに比例することを意味する。よって応答は一杯に感受性と呼ばれる比例係数から得ることができる。まず久保公式として知られている線形応答理論の量子力学的表現を導出する。次に久保公式を用いて光学伝導度を導出する。

まず状態ベクトルと演算子の表現について簡単に述べる。量子力学は特に時間に対する依存性が重要であり、シュレディンガー描像、ハイゼ

ンベルク描像, 相互作用描像の3つの描像がある. このうち久保公式では相互作用描像を用いて導かれる.

シュレディンガー描像では状態ベクトル $|\psi(t)\rangle$ は時間に依存する. 時間に依存するシュレディンガー方程式 (式 (3.19)) の解は

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle \quad (3.19)$$

$$|\psi(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} |\psi_0\rangle, \quad (3.20)$$

であらわすことができる. ここで \hat{H} はハミルトニアンで $|\psi_0\rangle$ は $t=0$ の状態ベクトルで時間に依存しない. シュレディンガー描像では任意の演算子 O が明示的に時間に依存する可能性があることに注意する必要がある.

次にハイゼンベルク描像ではシュレディンガー描像とは対称的に演算子 O が時間に依存し, 状態ベクトルとハミルトニアンは時間に依存しない. よって演算子 O の期待値は式 (3.19), 式 (3.20) を用いて

$$\langle \psi'(t) | O | \psi'(t) \rangle = \langle \psi'_0 | e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} O e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} | \psi'_0 \rangle \equiv \langle \psi'_0 | O(t) | \psi'_0 \rangle, \quad (3.21)$$

とかける. ここで $|\psi'_0\rangle \equiv e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} |\psi'(t)\rangle$ である. ここで $O(t)$ の時間微分をとると

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} O(t) &= e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} \left(\frac{i}{\hbar} \hat{H} O + \frac{\partial}{\partial t} O - \frac{i}{\hbar} O \hat{H} \right) e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} \\ &= \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, O(t)] + \frac{\partial}{\partial t} O, \end{aligned} \quad (3.22)$$

となり, ハイゼンベルクの運動方程式が得られる. シュレディンガー描像のようにもとの演算子 \hat{O} が時間に依存する可能性があるがハミルトニアンはシュレディンガー描像でもハイゼンベルク描像でも時間に依存しないことに注意する必要がある. したがって時間に依存するハミルトニアンの場合, 相互作用描像を用いる必要がある.

相互作用描像は電子と光の電場の相互作用のように時間に依存しない状態 $|n_0\rangle$ の摂動を記述するのに有効である. 相互作用描像におけるハミルトニアンは

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{V}(t), \quad (3.23)$$

で与えられ, \hat{H}_0 は時間に依存しない部分であり, $\hat{H}_0 |n_0\rangle = \epsilon_0 |n_0\rangle$ を満たし, ϵ_0 は $|n_0\rangle$ のエネルギー固有値である. 摂動は $\hat{V}(t)$ の部分であらわされる. 相互作用描像における状態ベクトルと演算子は

$$|\hat{\psi}(t)\rangle = e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t} |\psi(t)\rangle, \quad (3.24)$$

$$\hat{O}(t) = e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t} O e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t}, \quad (3.25)$$

とかける. したがって, $\hat{V}(t) = 0$ のとき相互作用描像はハイゼンベルク描像と一致する. 相互作用描像に対するシュレディンガー方程式は

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\hat{\psi}(t)\rangle = (\hat{H}_0 + \hat{H}) |\hat{\psi}(t)\rangle = \hat{V}(t) |\hat{\psi}(t)\rangle, \quad (3.26)$$

となる. よって相互作用描像のシュレディンガー方程式は $\hat{V}(t)$ しか含まない. ここで状態ベクトルの t_0 から t の時間発展をユニタリー演算子 $\hat{U}(t, t_0)$ を用いて

$$|\hat{\psi}(t)\rangle = \hat{U}(t, t_0) |\hat{\psi}(t_0)\rangle, \quad (3.27)$$

とかく. 式 (3.26) と式 (3.27) を用いて

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{U}(t, t_0) = \hat{V}(t) \hat{U}(t, t_0), \quad (3.28)$$

を得る. これを t_0 から t まで積分すると

$$\hat{U}(t, t_0) - \hat{U}(t_0, t_0) = \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' \hat{V}(t') \hat{U}(t', t_0), \quad (3.29)$$

を得る. ここで $\hat{U}(t_0, t_0) = 1$ であり, 式 (3.29) の右辺の $\hat{U}(t', t_0)$ について逐次的に解くと

$$\begin{aligned} \hat{U}(t, t_0) &= 1 + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' \hat{V}(t') \hat{U}(t', t_0) \\ &= 1 + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' \hat{V}(t') + \frac{1}{(i\hbar)^2} \int_{t_0}^t dt' \hat{V}(t') \int_{t_0}^{t'} dt'' \hat{V}(t'') + \dots \end{aligned} \quad (3.30)$$

とかける. 摂動 $\hat{V}(t')$ が \hat{H}_0 に比べて弱い場合, 式 3.30 の $\hat{U}(t, t_0)$ は $\hat{V}(t)$ の一次で近似される. この近似は線形応答理論に対応する.

ここである温度 T に対する演算子 O の期待値を考える．ここでカノニカル分布を採用すると O の期待値 $\langle O \rangle$ は

$$\langle O \rangle = \frac{1}{Z} \sum_n \langle n | O | n \rangle e^{-\beta \epsilon_n}, \quad (3.31)$$

となる．ここで Z は分配関数で $Z \equiv \sum_n e^{-\beta \epsilon_n}$ とかける． ϵ_n は式 3.23 における \hat{H}_0 のエネルギー固有値であり， $\beta \equiv 1/(k_B T)$ で k_B はボルツマン定数である． $t = t_0$ のとき摂動 $\hat{V}(t)$ が系に加わったとき，固有状態は式 (3.27) に従って時間変化するため，演算子 O の期待値は

$$\begin{aligned} \langle O \rangle(t) &= \frac{1}{Z} \sum_n \langle n(t) | O | n(t) \rangle e^{-\beta \epsilon_n} \\ &= \frac{1}{Z} \sum_n \left\langle \hat{n}(t) \left| e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} O e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} \right| \hat{n}(t) \right\rangle e^{-\beta \epsilon_n} \\ &= \frac{1}{Z} \sum_n \left\langle \hat{n}(t_0) \left| \hat{U}^\dagger(t, t_0) e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} O e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} \hat{U}(t, t_0) \right| \hat{n}(t_0) \right\rangle e^{\beta \epsilon_n}, \end{aligned} \quad (3.32)$$

とかける． $\hat{U}(t, t_0)$ を式 (3.30) を用いて $\hat{V}(t)$ の一次で展開すると

$$\begin{aligned} \langle O \rangle(t) &= \frac{1}{Z} \sum_n \left\{ \langle \hat{n}(t_0) | e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} O e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} | \hat{n}(t_0) \rangle \right. \\ &\quad \left. - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' \langle \hat{n}(t_0) | \hat{O}(t) \hat{V}(t') - \hat{V}^\dagger(t') \hat{O}(t) | \hat{n}(t_0) \rangle \right\} e^{-\beta \epsilon_n} \\ &= \frac{1}{Z} \sum_n \left\{ \langle \hat{n}(t_0) | \hat{O}(t) | \hat{n}(t_0) \rangle - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' \langle \hat{n}(t_0) | [\hat{O}(t), \hat{V}(t')] | \hat{n}(t_0) \rangle \right\} e^{-\beta \epsilon_n}, \end{aligned} \quad (3.33)$$

とかける．式 (3.33) を簡略化して

$$\langle O \rangle(t) = \langle O \rangle_0 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' \langle [\hat{O}(t), \hat{V}(t')] \rangle_0, \quad (3.34)$$

とかける．式 (3.34) は久保公式として知られている．ここで $\langle \dots \rangle_0$ という表記は \hat{H}_0 に関して平均を意味する．したがって，摂動系では摂動を加える前の状態ベクトルの情報だけが必要である．

3.3 久保公式を用いた光学伝導度

次に光学伝導度を求めるための久保公式について考える．摂動のハミルトニアン $\hat{V}(t')$ は電流密度演算子 $\hat{\mathbf{J}}$ とベクトルポテンシャル \mathbf{A} を用いて

$$\begin{aligned}\hat{V}(t') &= -\theta(t-t') \int d\mathbf{r}' \hat{\mathbf{J}}(\mathbf{r}', t') \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}', t') \\ &= \sum_{j=x,y,z} -\theta(t-t') \int d\mathbf{r}' \hat{J}_j(\mathbf{r}', t') A_j(\mathbf{r}', t'),\end{aligned}\quad (3.35)$$

となる．電磁波による摂動は $t = t'$ にナノチューブに到達することを仮定するのでステップ関数 $\theta(t-t')$ を用いる．これを式 (3.34) に代入すると i 方向の電流密度の期待値は

$$\begin{aligned}\langle J_i(\mathbf{r}) \rangle(t) &= \langle J_i \rangle_0 - \frac{i}{\hbar} \sum_{j=x,y,z} \int_{t_0}^t dt' \langle [\hat{J}_i(\mathbf{r}, t), -\theta(t-t') \int d\mathbf{r}' \hat{J}_j(\mathbf{r}', t') A_j(\mathbf{r}', t')] \rangle_0 \\ &= \langle J_i \rangle_0 - \sum_{j=x,y,z} \int_{t_0}^t dt' \int d\mathbf{r}' C_{J_i J_j}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t-t') A_j(\mathbf{r}', t'),\end{aligned}\quad (3.36)$$

となる．ここで相関関数として

$$C_{J_i J_j}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t-t') \equiv -\frac{i}{\hbar} \theta(t-t') \langle [\hat{J}_i(\mathbf{r}, t), \hat{J}_j(\mathbf{r}', t')] \rangle_0, \quad (3.37)$$

を定義した．ここで電磁波を角周波数 ω の平面波と仮定すると，ベクトルポテンシャルは $A_j(\mathbf{r}', t') = A_j(\mathbf{r}') e^{-i\omega t'}$ とかけるので，電場とベクトルポテンシャルの関係より

$$\begin{aligned}E_j(\mathbf{r}', t') &= -\frac{\partial}{\partial t'} A_j(\mathbf{r}', t'), \\ &= i\omega A_j(\mathbf{r}', t'),\end{aligned}\quad (3.38)$$

と電場がかかる．よって，式 (3.36) は

$$\langle J_i(\mathbf{r}) \rangle(t) = -\frac{1}{i\omega} \sum_{j=x,y,z} \int_{t_0}^t dt' \int d\mathbf{r}' C_{J_i J_j}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t-t') E_j(\mathbf{r}', t'), \quad (3.39)$$

となる．ここで摂動がない系には電流は流れないと仮定して $\langle J_i \rangle_0 = 0$ とした．また，摂動を長時間かけるとして $t \rightarrow \infty, t_0 \rightarrow -\infty$ とすると， t' の積分は畳み込みの定理 (式 (3.40)) によって

$$\int_{-\infty}^{\infty} dt' f(t-t')g(t') = f(\omega)g(\omega), \quad (3.40)$$

式 3.39 は

$$\langle J_i(\mathbf{r}) \rangle(\omega) = -\frac{1}{i\omega} \sum_{j=x,y,z} \int d\mathbf{r}' C_{J_i J_j}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) E_j(\mathbf{r}', \omega), \quad (3.41)$$

とかける．ここでオームの法則 (式 (3.42))

$$\langle J_i(\mathbf{r}) \rangle(\omega) = \sum_{j=x,y,z} \int d\mathbf{r}' \sigma_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) E_j(\mathbf{r}', \omega), \quad (3.42)$$

と比較すると光学伝導度は相関関数を用いて

$$\sigma_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = -\frac{1}{i\omega} C_{J_i J_j}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega), \quad (3.43)$$

とかける．

次に σ_{ij} を求めるために $C_{J_i J_j}$ の具体的な式を導出する．電流演算子をフーリエ変換すると

$$\hat{\mathbf{J}}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{L^2}} \sum_{\mathbf{k}} \hat{\mathbf{J}}(\mathbf{k}, t) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}, \quad (3.44)$$

式 (3.37) の相関関数は

$$\begin{aligned} C_{J_i J_j}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t-t') &= -\frac{i}{\hbar} \theta(t-t') \frac{1}{L^2} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \langle [\hat{J}_i(\mathbf{k}, t), \hat{J}_j(\mathbf{k}', t)] \rangle_0 e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}'} \\ &= -\frac{i}{\hbar} \theta(t-t') \frac{1}{L^2} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \langle [\hat{J}_i(\mathbf{k}, t), \hat{J}_j(\mathbf{k}', t)] \rangle_0 e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}'} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}-\mathbf{r}')}, \end{aligned} \quad (3.45)$$

とかける．ここで並進ベクトル \mathbf{R} を導入し $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r} + \mathbf{R}, \mathbf{r}' \rightarrow \mathbf{r}' + \mathbf{R}$ の変換をすると

$$\begin{aligned} C_{J_i J_j}(\mathbf{r} + \mathbf{R}, \mathbf{r}' + \mathbf{R}, t-t') &= -\frac{i}{\hbar} \theta(t-t') \frac{1}{L^2} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \langle [\hat{J}_i(\mathbf{k}, t), \hat{J}_j(\mathbf{k}', t)] \rangle_0 \\ &\quad \times e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}'} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{k}') \cdot \mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}-\mathbf{r}')}, \end{aligned} \quad (3.46)$$

となる．並進不変性より $C_{J_i J_j}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t') = C_{J_i J_j}(\mathbf{r} + \mathbf{R}, \mathbf{r}' + \mathbf{R}, t - t')$ が成り立つので， $e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{k}')\cdot\mathbf{R}} = 1$ となり $\mathbf{k}' = -\mathbf{k}$ がいえる．したがって，式(3.45)は

$$\begin{aligned} C_{J_i J_j}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t') &= -\frac{i}{\hbar} \theta(t - t') \frac{1}{L^2} \sum_{\mathbf{k}} \langle [\hat{J}_i(\mathbf{k}, t), \hat{J}_j(-\mathbf{k}, t)] \rangle_0 e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} \\ &= \frac{1}{L^2} \sum_{\mathbf{k}} C_{J_i J_j}(\mathbf{k}, t - t') e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} \end{aligned} \quad (3.47)$$

$$C_{J_i J_j}(\mathbf{k}, t - t') \equiv -\frac{i}{\hbar} \theta(t - t') \langle [\hat{J}_i(\mathbf{k}, t), \hat{J}_j(-\mathbf{k}, t)] \rangle_0, \quad (3.48)$$

とかける．

次に電流演算子 $\hat{\mathbf{J}}$ の具体的な導出をする．第二量子化によって $\hat{\mathbf{J}}$ が場の演算子 $\Psi(\mathbf{r}, t), \Psi^\dagger(\mathbf{r}, t)$ を用いて

$$\hat{\mathbf{J}}(\mathbf{r}, t) = -e\Psi^\dagger(\mathbf{r}, t)\hat{\mathbf{v}}\Psi(\mathbf{r}, t), \quad (3.49)$$

とあらわされる．ここで場の演算子 $\Psi(\mathbf{r}, t), \Psi^\dagger(\mathbf{r}, t)$ は

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{L^2}} \sum_{\beta, \boldsymbol{\kappa}} |\beta, \boldsymbol{\kappa}\rangle c_{\beta\boldsymbol{\kappa}}(t) e^{i\boldsymbol{\kappa}\cdot\mathbf{r}}, \quad \Psi^\dagger(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{L^2}} \sum_{\beta', \boldsymbol{\kappa}'} \langle \beta', \boldsymbol{\kappa}' | c_{\beta'\boldsymbol{\kappa}'}^\dagger(t) e^{i\boldsymbol{\kappa}'\cdot\mathbf{r}}, \quad (3.50)$$

とあらわされる．ここで $c_{\beta', \boldsymbol{\kappa}'}^\dagger(t), c_{\beta, \boldsymbol{\kappa}}(t)$ は生成・消滅演算子である．固体の電子状態はバンドインデックス β と波数ベクトル $\boldsymbol{\kappa}$ に依存数する．よって電流演算子は

$$\hat{\mathbf{J}}(\mathbf{r}, t) = -\frac{e}{L^2} \sum_{\beta, \beta'} \sum_{\boldsymbol{\kappa}, \boldsymbol{\kappa}'} \langle \beta', \boldsymbol{\kappa}' | \hat{\mathbf{v}} | \beta, \boldsymbol{\kappa} \rangle c_{\beta', \boldsymbol{\kappa}'}^\dagger(t) c_{\beta, \boldsymbol{\kappa}}^\dagger(t) e^{i(\boldsymbol{\kappa}-\boldsymbol{\kappa}')\cdot\mathbf{r}}, \quad (3.51)$$

とかける．ここで電流演算子のフーリエ変換は

$$\hat{\mathbf{J}}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{L^2}} \sum_{\mathbf{k}} \hat{\mathbf{J}}(\mathbf{k}, t) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \quad (3.52)$$

であるため， $\boldsymbol{\kappa} - \boldsymbol{\kappa}' = \mathbf{k}$ とおくと $\hat{J}_i(\mathbf{k}, t), \hat{J}_j(-\mathbf{k}, t)$ は

$$\hat{J}_i(\mathbf{k}, t) = -\frac{e}{\sqrt{L^2}} \sum_{B, B'} \sum_{\mathbf{Q}} \langle B', \mathbf{Q} - \mathbf{k} | \hat{v}_i | B, \mathbf{Q} \rangle c_{B', \mathbf{Q}-\mathbf{k}}^\dagger(t) C_{B\mathbf{Q}}(t), \quad (3.53)$$

$$\hat{J}_j(-\mathbf{k}, t') = -\frac{e}{\sqrt{L^2}} \sum_{b, b'} \sum_{\mathbf{q}} \langle b', \mathbf{q} + \mathbf{k} | \hat{v}_j | b, \mathbf{q} \rangle c_{b', \mathbf{q}+\mathbf{k}}^\dagger(t') C_{b\mathbf{q}}(t'), \quad (3.54)$$

とかける．よって式 (3.48) の相関関数は

$$C_{J_i J_j}(\mathbf{k}, t - t') = -\frac{ie^2}{\hbar L^2} \theta(t - t') \sum_{B, B', b, b'} \sum_{\mathbf{Q}, \mathbf{q}} \langle B', \mathbf{Q} - \mathbf{k} | \hat{v}_i | B, \mathbf{Q} \rangle \langle b', \mathbf{q} + \mathbf{k} | \hat{v}_j | b, \mathbf{q} \rangle \\ \times \langle [c_{B'\mathbf{Q}-\mathbf{k}}^\dagger(t) c_{B\mathbf{Q}}(t), c_{b'\mathbf{q}+\mathbf{k}}^\dagger(t') c_{b\mathbf{q}}(t')] \rangle_0, \quad (3.55)$$

とかける．式 (3.55) 内のような交換関係 $[AB, CD]$ は反交換関係を用いて

$$[AB, CD] = -AC\{D, B\} + A\{C, B\} - C\{D, A\}B + \{C, A\}DB, \quad (3.56)$$

とあらわすことができる．よって式 (3.55) 内の交換関係は

$$[c_{B'\mathbf{Q}-\mathbf{k}}^\dagger(t) c_{B\mathbf{Q}}(t), c_{b'\mathbf{q}+\mathbf{k}}^\dagger(t') c_{b\mathbf{q}}(t')] = -c_{B'\mathbf{Q}-\mathbf{k}}^\dagger(t) c_{b'\mathbf{q}+\mathbf{k}}^\dagger(t') \{c_{b\mathbf{q}}(t'), c_{B\mathbf{Q}}(t)\} \\ + c_{B'\mathbf{Q}-\mathbf{k}}^\dagger(t) \{c_{b'\mathbf{q}+\mathbf{k}}^\dagger(t'), c_{B\mathbf{Q}}(t)\} c_{b\mathbf{q}}(t') \\ - c_{b'\mathbf{q}+\mathbf{k}}^\dagger(t') \{c_{b\mathbf{q}}(t'), c_{B'\mathbf{Q}-\mathbf{k}}^\dagger(t)\} c_{B\mathbf{Q}}(t) \\ + \{c_{b'\mathbf{q}+\mathbf{k}}^\dagger(t'), c_{B'\mathbf{Q}-\mathbf{k}}^\dagger(t)\} c_{b\mathbf{q}}(t') c_{B\mathbf{Q}}(t), \quad (3.57)$$

となる．フェルミ粒子における生成消滅演算子の反交換関係は

$$\{c_\nu, c_{\nu'}\} = \{c_\nu^\dagger, c_{\nu'}^\dagger\} = 0, \quad \{c_\nu^\dagger, c_{\nu'}\} = \{c_\nu, c_{\nu'}^\dagger\} = \delta_{\nu, \nu'}, \quad (3.58)$$

であり生成消滅演算子は

$$c_\nu(t) = e^{-\frac{i}{\hbar} \epsilon_\nu t} c_\nu, \quad c_\nu^\dagger(t) = e^{\frac{i}{\hbar} \epsilon_\nu t} c_\nu^\dagger, \quad (3.59)$$

とかけるので，式 (3.57) の 1 行目と 4 行目は消え，2 行目と 3 行目のみ残り， $B = b', B' = b, \mathbf{Q} = \mathbf{q} + \mathbf{k}$ という関係が得られ，

$$[c_{B'\mathbf{Q}-\mathbf{k}}^\dagger(t) c_{B\mathbf{Q}}(t), c_{b'\mathbf{q}+\mathbf{k}}^\dagger(t') c_{b\mathbf{q}}(t')] = e^{\frac{i}{\hbar} \epsilon_{b\mathbf{q}} t} c_{b\mathbf{q}}^\dagger \left(e^{-\frac{i}{\hbar} \epsilon_{b'\mathbf{q}+\mathbf{k}}(t-t')} \right) e^{-\frac{i}{\hbar} \epsilon_{b\mathbf{q}} t'} c_{b\mathbf{q}} \\ - e^{\frac{i}{\hbar} \epsilon_{b'\mathbf{q}+\mathbf{k}} t'} c_{b'\mathbf{q}+\mathbf{k}}^\dagger \left(e^{\frac{i}{\hbar} \epsilon_{b'\mathbf{q}}(t-t')} \right) e^{-\frac{i}{\hbar} \epsilon_{b'\mathbf{q}} t'} c_{b'\mathbf{q}} \\ = \left(c_{b\mathbf{q}}^\dagger c_{b\mathbf{q}} - c_{b'\mathbf{q}+\mathbf{k}}^\dagger c_{b'\mathbf{q}+\mathbf{k}} \right) e^{\frac{i}{\hbar} (\epsilon_{b\mathbf{q}} - \epsilon_{b'\mathbf{q}+\mathbf{k}})(t-t')} \\ = (n_{b\mathbf{q}} - n_{b'\mathbf{q}+\mathbf{k}}) e^{\frac{i}{\hbar} (\epsilon_{b\mathbf{q}} - \epsilon_{b'\mathbf{q}+\mathbf{k}})(t-t')}, \quad (3.60)$$

となる．ここで n_ν は数演算子で $n_\nu = c_\nu^\dagger c_\nu$ である．したがって，式(3.55)は

$$\begin{aligned}
C_{J_i J_j}(\mathbf{k}, t - t') &= -\frac{ie^2}{\hbar L^2} \theta(t - t') \sum_{b, b'} \sum_{\mathbf{q}} \langle b', \mathbf{q} | \hat{v}_i | b', \mathbf{q} + \mathbf{k} \rangle \langle b', \mathbf{q} + \mathbf{k} | \hat{v}_j | b, \mathbf{q} \rangle \\
&\quad \times \langle n_{b\mathbf{q}} - n_{b'\mathbf{q}+\mathbf{k}} \rangle_0 e^{\frac{i}{\hbar}(\epsilon_{b\mathbf{q}} - \epsilon_{b'\mathbf{q}+\mathbf{k}})(t-t')} \\
&= -\frac{ie^2}{\hbar L^2} \theta(t - t') \sum_{b, b'} \sum_{\mathbf{q}} \langle b', \mathbf{q} | \hat{v}_i | b', \mathbf{q} + \mathbf{k} \rangle \langle b', \mathbf{q} + \mathbf{k} | \hat{v}_j | b, \mathbf{q} \rangle \\
&\quad \times [f(\epsilon_{b\mathbf{q}}) - f(\epsilon_{b'\mathbf{q}+\mathbf{k}})] e^{\frac{i}{\hbar}(\epsilon_{b\mathbf{q}} - \epsilon_{b'\mathbf{q}+\mathbf{k}})(t-t')}, \tag{3.61}
\end{aligned}$$

とかける．ここで数演算子の平均がフェルミ分布関数となることを用いた．次に相関関数を時間領域においてもフーリエ変換すると

$$\begin{aligned}
C_{J_i J_j}(\mathbf{k}, \omega) &= \int_{-\infty}^{\infty} dt \ C_{J_i J_j}(\mathbf{k}, t - t') e^{i(\omega + i\gamma)(t-t')} \\
&= -\frac{ie^2}{\hbar L^2} \sum_{b, b'} \sum_{\mathbf{q}} \langle b, \mathbf{q} | \hat{v}_i | b', \mathbf{q} + \mathbf{k} \rangle \langle b', \mathbf{q} + \mathbf{k} | \hat{v}_j | b, \mathbf{q} \rangle \\
&\quad \times [f(\epsilon_{b\mathbf{q}}) - f(\epsilon_{b'\mathbf{q}+\mathbf{k}})] \int_{-\infty}^{\infty} dt \ \theta(t - t') e^{\frac{i}{\hbar}(\epsilon_{b\mathbf{q}} - \epsilon_{b'\mathbf{q}+\mathbf{k}} + \hbar\omega + i\hbar\gamma)(t-t')} \\
&\tag{3.62}
\end{aligned}$$

となる．ここで $\gamma (> 0)$ はフーリエ変換が収束するための定数で物理的には減衰定数と呼ばれ電子の緩和時間 τ の逆数である ($\gamma = 1/\tau$)．相関関数の積分は

$$\begin{aligned}
\int_{-\infty}^{\infty} dt \ \theta(t - t') e^{\frac{i}{\hbar}(\epsilon_{b\mathbf{q}} - \epsilon_{b'\mathbf{q}+\mathbf{k}} + \hbar\omega + i\hbar\gamma)(t-t')} &= \int_0^{\infty} dt \ e^{\frac{i}{\hbar}(\epsilon_{b\mathbf{q}} - \epsilon_{b'\mathbf{q}+\mathbf{k}} + \hbar\omega + i\hbar\gamma)(t-t')} \\
&= \frac{i\hbar}{\epsilon_{b\mathbf{q}} - \epsilon_{b'\mathbf{q}+\mathbf{k}} + \hbar\omega + i\hbar\gamma}, \tag{3.63}
\end{aligned}$$

となる．したがって相関関数は

$$C_{J_i J_j}(\mathbf{k}, \omega) = \frac{e^2}{L^2} \sum_{b, b'} \sum_{\mathbf{q}} \langle b', \mathbf{q} | \hat{v}_i | b', \mathbf{q} + \mathbf{k} \rangle \langle b', \mathbf{q} + \mathbf{k} | \hat{v}_j | b, \mathbf{q} \rangle \frac{f(\epsilon_{b\mathbf{q}}) - f(\epsilon_{b'\mathbf{q}+\mathbf{k}})}{\epsilon_{b\mathbf{q}} - \epsilon_{b'\mathbf{q}+\mathbf{k}} + \hbar\omega + i\hbar\gamma}, \tag{3.64}$$

となる．実空間の光学伝導度におけるオームの法則 (式 (3.42)) は波数空間でも成り立つ． $\omega = 0$ のときベクトルポテンシャルは一定であり，電場と電流が 0 になるため [23]，式 (3.64) において $\omega = 0$ の直流電流の伝導度を除く必要がある．よって光学伝導度は

$$\sigma_{ij}(\mathbf{k}, \omega) = -\frac{1}{i\omega} (C_{J_i J_j}(\mathbf{k}, \omega) - C_{J_i J_j}(\mathbf{k}, 0)), \quad (3.65)$$

となり， \mathbf{q} の総和を積分に変換すると，最終的な光学伝導度は

$$\begin{aligned} \sigma_{ij}(\mathbf{k}, \omega) = & -e^2 \hbar \sum_{b, b'} \int \frac{d^2 \mathbf{q}}{(2\pi)^2} \frac{f(\epsilon_b(\mathbf{q})) - f(\epsilon_{b'}(\mathbf{q} + \mathbf{k}))}{\epsilon_b(\mathbf{q}) - \epsilon_{b'}(\mathbf{q} + \mathbf{k})} \\ & \frac{\langle b, \mathbf{q} | \hat{v}_i | b', \mathbf{q} + \mathbf{k} \rangle \langle b', \mathbf{q} + \mathbf{k} | \hat{v}_j | b, \mathbf{q} \rangle}{\epsilon_b(\mathbf{q}) - \epsilon_{b'}(\mathbf{q} + \mathbf{k}) + \hbar\omega + i\hbar\gamma}, \end{aligned} \quad (3.66)$$

となる．ここで $i, j = x, y$ であり， $\epsilon_b(\mathbf{q}) \equiv \epsilon_{b\mathbf{q}}$ で電子のエネルギー分散である．また \mathbf{k} は b バンドから b' バンドへの電子遷移におけるフォトンの運動量である．本論文では平行入射における光学伝導度を考えているため

$$\begin{aligned} \sigma_{ch}(\mathbf{k}, \omega) = & -e^2 \hbar \sum_{b, b'} \int \frac{d^2 \mathbf{q}}{(2\pi)^2} \frac{f(\epsilon_b(\mathbf{q})) - f(\epsilon_{b'}(\mathbf{q} + \mathbf{k}))}{\epsilon_b(\mathbf{q}) - \epsilon_{b'}(\mathbf{q} + \mathbf{k})} \\ & \frac{|\langle b', \mathbf{q} + \mathbf{k} | \hat{v}_{ch} | b, \mathbf{q} \rangle|^2}{\epsilon_b(\mathbf{q}) - \epsilon_{b'}(\mathbf{q} + \mathbf{k}) + \hbar\omega + i\hbar\gamma}, \end{aligned} \quad (3.67)$$

となる．また，式 (3.67) の $\langle b', \mathbf{q} + \mathbf{k} | \hat{v}_{ch} | b, \mathbf{q} \rangle$ は遷移行列要素であり，3.1 節の式 (3.15) と (3.18) に対応する．次節で円偏光が入射する場合の遷移行列要素について議論する．

3.4 円偏光二色性

まず円偏光について述べる．3.1 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表す単位ベクトルである． \hat{z}

方向に進む電磁波の電場成分は

$$\begin{aligned} \mathbf{E} &= \mathbf{E}_0 e^{i(k_z z - \omega t)} + \mathbf{E}_0^* e^{-i(k_z z - \omega t)} \\ &= \begin{pmatrix} E_{0x} e^{i(k_z z - \omega t)} + E_{0x}^* e^{-i(k_z z - \omega t)} \\ E_{0y} e^{i(k_z z - \omega t + \phi)} + E_{0y}^* e^{-i(k_z z - \omega t + \phi)} \\ 0 \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (3.68)$$

とかける．ここで ϕ は電場の x 成分と y 成分の位相差である．また， \mathbf{E}_0 は

$$\mathbf{E}_0 = \begin{pmatrix} E_{0x} \\ E_{0y} e^{i\phi} \\ 0 \end{pmatrix} \equiv |\mathbf{E}_0| \mathbf{P}, \quad (3.69)$$

とかける．この電磁波のジョーンズベクトル \mathbf{P} は

$$\mathbf{P} = \frac{\mathbf{E}_0}{|\mathbf{E}_0|} = \frac{1}{\sqrt{E_{0x}^2 + E_{0y}^2}} \begin{pmatrix} E_{0x} \\ E_{0y} e^{i\phi} \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (3.70)$$

とかける．円偏光は $\phi = \pm \frac{\pi}{2}$ ， $E_{0x} = E_{0y}$ を満たす偏光であり， x 成分と y 成分の位相差が $\phi = +\frac{\pi}{2}$ のものを左円偏光， $\phi = -\frac{\pi}{2}$ のものが右円偏光と呼ばれる．よって円偏光は

$$\mathbf{P}_\sigma = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ i\sigma' \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (3.71)$$

とかける． σ' は整数で左円偏光で $+1$ ，右円偏光で -1 をとる．

円偏光二色性とは物質が円偏光を吸収した際に左円偏光と右円偏光の吸収に差が生じる現象である．光遷移確率は遷移行列要素から求められるためナノチューブにおける平行入射の円偏光二色性について述べる．

光が z 方向に入射した際の3次元のジョーンズベクトル \mathbf{P}_σ^{3D} は

$$\mathbf{P}_\sigma^{3D} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} i\sigma' \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (3.72)$$

となる．これを z 軸に軸を持つナノチューブのカイラル成分 $\mathbf{e}_C = \frac{\mathbf{C}_h}{L}$ と並進成分 $\mathbf{e}_T = \frac{\mathbf{T}}{L}$ に射影し，ナノチューブの表面の2次元座標になおす．ナノチューブのユニットセル内にな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 個である．そのため j 番目の原子が存在する角度 θ_j^s は

$$\theta_j^s = \frac{2\pi j}{N}, \quad (s = A, B, \quad j = 1, \dots, N), \quad (3.73)$$

で与えられる．図3.13次元のジョーンズベクトルをナノチューブの2次

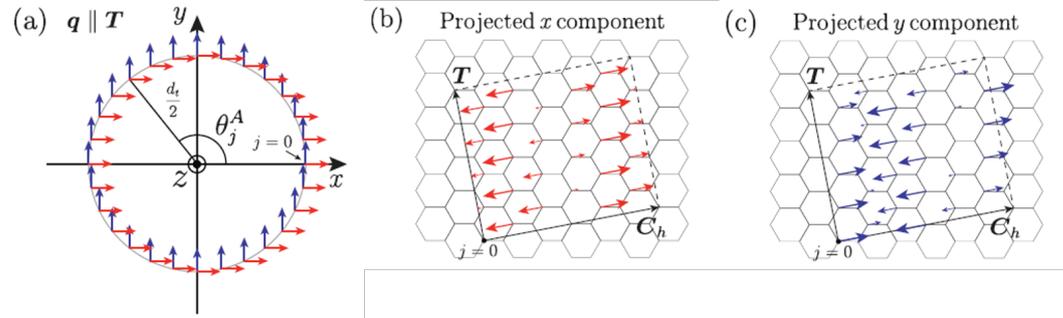


図 3.1: 平行入射の偏光成分．(a) はナノチューブを上から見たときの偏光成分，(b),(c) はナノチューブをグラフェンを平面に展開したときの偏光成分の射影である．青の矢印が実部，赤の矢印が虚部を表している．青の矢印は $\cos \theta$ のように振る舞い，赤の矢印は $-\sin \theta$ のように振る舞う．平行入射の場合は電場は円周方向の成分しか持たない．

元平面座標に対して射影した図である．図3.1より各原子が入射光によって受ける偏向成分は

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_\sigma^{2D} &= (-i\sigma' \sin \theta_j^s + \cos \theta_j^s) \mathbf{e}_C \\ &= \exp(-i\sigma' \theta_j^s) \mathbf{e}_C, \end{aligned} \quad (3.74)$$

とかける．ここで \mathbf{e}_C はナノチューブの円周方向の単位ベクトルである．したがってベクトルポテンシャル \mathbf{A}_σ は偏光成分と入射光の位相差を明示すると

$$\mathbf{A}_\sigma^\parallel = A \mathbf{P}_\sigma^{2D} \exp(iq\mathbf{e}_T \cdot \mathbf{R}_s^{j,m}) \quad (3.75)$$

図 3.1: fig/polar.project.png

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

$$\mathbf{R}_s^{j,m} = \mathbf{R}_s^j + m\mathbf{T}, \quad (3.76)$$

とかける．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

$$\begin{aligned} M_\sigma^\parallel(\mathbf{k}_c, \mathbf{k}_v) &= \langle \Psi_c(\mathbf{k}_c) | \mathbf{A}_\sigma^\parallel \cdot \nabla | \Psi_v(\mathbf{k}_v) \rangle \\ &= AC_A^{c*}(\mathbf{k}_c) C_B^v(\mathbf{k}_v) \mathbf{D}^{AB} \cdot \mathbf{e}_C + AC_B^{c*}(\mathbf{k}_c) C_A^v(\mathbf{k}_v) \mathbf{D}^{BA} \cdot \mathbf{e}_C, \end{aligned} \quad (3.77)$$

となる．ここで $\mathbf{D}^{AB}, \mathbf{D}^{BA}$ はダイポールベクトルと呼ばれ、

$$\mathbf{D}^{AB} = \langle \Phi_A(\mathbf{k}_c) | \exp(iq\mathbf{e}_T \cdot \mathbf{R}_s^{j,m} - i\sigma'\theta_j^s) \nabla | \Phi_B(\mathbf{k}_v) \rangle, \quad (3.78)$$

$$\mathbf{D}^{BA} = \langle \Phi_B(\mathbf{k}_c) | \exp(iq\mathbf{e}_T \cdot \mathbf{R}_s^{j,m} - i\sigma'\theta_j^s) \nabla | \Phi_A(\mathbf{k}_v) \rangle, \quad (3.79)$$

とかける．ナノチューブにおける波動関数 $\Phi_s(\mathbf{k})$ は

$$\Phi_s(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{NU}} \sum_{m,j} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_s^{j,m}) \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_s^{j,m}), \quad (3.80)$$

とかける．ここで U は1本のナノチューブのユニットセルの数であり、規格化のために用いた．よってダイポールベクトルは

$$\begin{aligned} \mathbf{D}^{BA} &= \langle \Phi_B(\mathbf{k}_c) | \exp\{i(q\mathbf{e}_T \cdot \mathbf{R}_s^{j,m} - \sigma'\theta_j^s)\} \nabla | \Phi_A(\mathbf{k}_v) \rangle \\ &= \frac{1}{NU} \sum_{m,m'} \exp\{-i(m'\mathbf{k}_c - m\mathbf{k}_v) \cdot \mathbf{T}\} \sum_{j,j'} \exp\{-i(\mathbf{k}_c \cdot \mathbf{R}_B^{j'} - \mathbf{k}_v \cdot \mathbf{R}_A^j)\} \\ &\quad \times \exp\{i(q\mathbf{e}_T \cdot \mathbf{R}_A^{j,m} - \sigma'\theta_j^A)\} \langle \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B^{j',m'}) | \nabla | \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A^{j,m}) \rangle \\ &\approx \frac{1}{NU} \sum_{m=0}^{U-1} \exp\{-i(\mathbf{k}_c - \mathbf{k}_v - q\mathbf{e}_T) \cdot m\mathbf{T}\} \sum_{j=0}^{N-1} \exp\{-i(\mathbf{k}_c - \mathbf{k}_v - q\mathbf{e}_T) \cdot \mathbf{R}_A^j - i\sigma'\theta_j^A\} \\ &\quad \times \sum_{l=1}^3 \exp(-i\mathbf{k}_c \cdot \mathbf{r}_l^A) \langle \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A^{j,m} - \mathbf{r}_l^A) | \nabla | \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A^{j,m}) \rangle \\ &= \frac{1}{NU} \sum_{m=0}^{U-1} \exp\{-i(k_c - k_v - q) \cdot mT\} \sum_{j=0}^{N-1} \exp\{-i(\mu_c - \mu_v + \sigma')\theta_j^A\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \times \exp\{-i(k_c - k_v - q) \cdot R_A^{j(z)}\} \sum_{l=1}^3 \exp(-i\mathbf{k}_c \cdot \mathbf{r}_l^A) \left(-\frac{\sqrt{3}m_{opt}}{a} \mathbf{r}_l^A \right) \\
& = -\frac{\sqrt{3}m_{opt}}{a} \delta(k_c - k_v - q) \delta(\mu_c - \mu_v + \sigma') \mathbf{Z}_A^* \\
& = \frac{\sqrt{3}m_{opt}}{a} \delta(\mathbf{k}_c - \mathbf{k}_c^{\sigma'}) \mathbf{Z}_B, \tag{3.81}
\end{aligned}$$

となる. ここで $m_{opt} = \langle \phi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_B^1 | \frac{\partial}{\partial x} | \phi(\mathbf{r})) \rangle$, $\tau = T/\lambda$ であり, λ は入射光の波長であり, μ_c, μ_v は伝導帯, 価電子帯のカッティングラインである. また, 波数を $\mathbf{k}_c^{\sigma'} = \mathbf{k}_v - \sigma' \mathbf{K}_1 + \tau \mathbf{K}_2$ で定義した. $\mathbf{Z}_s (s = A, B)$ は

$$\mathbf{Z}_s = \sum_{l=1}^3 \exp(i\mathbf{k}_c \cdot \mathbf{r}_l^s) \mathbf{r}_l^s, \tag{3.82}$$

と定義し, $\mathbf{Z}_A = -\mathbf{Z}_B^*$ の関係がある. 同様にして \mathbf{D}^{AB} の場合も求めると

$$\mathbf{D}^{AB} = \frac{\sqrt{3}m_{opt}}{a} \delta(\mathbf{k}_c - \mathbf{k}_c^{\sigma'}) \mathbf{Z}_A, \tag{3.83}$$

$$\mathbf{D}^{BA} = \frac{\sqrt{3}m_{opt}}{a} \delta(\mathbf{k}_c - \mathbf{k}_c^{\sigma'}) \mathbf{Z}_B, \tag{3.84}$$

となる. したがって遷移行列要素は

$$\begin{aligned}
M_{\sigma}^{\parallel}(\mathbf{k}_c, \mathbf{k}_v) & = \langle \Psi_c(\mathbf{k}_c) | \mathbf{A}_{\sigma}^{\parallel} \cdot \nabla | \Psi_v(\mathbf{k}_v) \rangle \\
& = AC_A^{c*}(\mathbf{k}_c) C_B^v(\mathbf{k}_v) \mathbf{D}^{AB} \cdot \mathbf{e}_C + AC_B^{c*}(\mathbf{k}_c) C_A^v(\mathbf{k}_v) \mathbf{D}^{BA} \cdot \mathbf{e}_C \\
& = A \mathbf{e}_C \cdot \mathbf{C}(\mathbf{k}_c, \mathbf{k}_v) \delta(\mathbf{k}_c - \mathbf{k}_c^{\sigma'}), \tag{3.85}
\end{aligned}$$

となる. ここで

$$\mathbf{C}(\mathbf{k}_c, \mathbf{k}_v) = \frac{2\sqrt{3}m_{opt}}{a} \text{Re}[C_A^{c*}(\mathbf{k}_c) C_B^v(\mathbf{k}_v) \mathbf{Z}_A] \tag{3.86}$$

である. したがって遷移行列要素に現れる選択則 $\delta(\mathbf{k}_c - \mathbf{k}_c^{\sigma'})$ が現れる. この選択則は展開すると

$$\delta(\mathbf{k}_c - \mathbf{k}_c^{\sigma'}) = \delta\{\mathbf{k}_c - (\mathbf{k}_v - \sigma' \mathbf{K}_1 + \tau \mathbf{K}_2)\} \tag{3.87}$$

である. 式(3.87)の選択則の $\sigma' \mathbf{K}_1$ はジョーンズベクトルからくる項でカッティングラインが1つずれる遷移を表す. さらに σ' は右円偏光と左

円偏光とで符号が変わるため、入射光の円偏光の左右によってカットラインのずれる方向が変わる。また、 $\tau\mathbf{K}_2$ は光の位相差からくる項であり、電子が入射光の運動量を受け取り、同じカットライン上でずれる遷移を表す。よって、円偏光が入射された場合の遷移行列要素が求まったので円偏光による光学伝導度は式 (3.67) より

$$\sigma_{ch}(\sigma', \omega) = -e^2 \hbar \sum_{b,b'} \int \frac{d^2\mathbf{q}}{(2\pi)^2} \frac{f(\epsilon_b(\mathbf{q})) - f(\epsilon_{b'}(\mathbf{q} + \sigma'\mathbf{K}_1 + \tau\mathbf{K}_2))}{\epsilon_b(\mathbf{q}) - \epsilon_{b'}(\mathbf{q} + \sigma'\mathbf{K}_1 + \tau\mathbf{K}_2)} \frac{|\langle b', \mathbf{q} + \sigma'\mathbf{K}_1 + \tau\mathbf{K}_2 | \hat{v}_{ch} | b, \mathbf{q} \rangle|^2}{\epsilon_b(\mathbf{q}) - \epsilon_{b'}(\mathbf{q} + \sigma'\mathbf{K}_1 + \tau\mathbf{K}_2) + \hbar\omega + i\hbar\gamma} \quad (3.88)$$

となる。ここで仮に光の位相差を考慮しない場合 ($\tau = 0$) と、考慮する場合 ($\tau \neq 0$) について考える。図 3.2 に光の位相差を考慮しない場合と考慮する場合の遷移の様子を示す。青い矢印が左円偏光による遷移、赤い矢印が右円偏光による遷移を示している。図 3.2(a) の K 点及び K' 点付近で起こる遷移に注目する。K 点付近の青い矢印の左円偏光による遷移と K' 点付近の赤い矢印の右円偏光による遷移は互いに逆向きである。したがってこれらの遷移は打ち消しあうため円偏光二色性は発現しない。図 3.2(b) では K 点付近の青い矢印の左円偏光による遷移と K' 点付近の赤い矢印の右円偏光による遷移はそれぞれ光の位相差 τ によってカットライン上をシフトするため打ち消しあうことがない。よって、光の位相差 τ を考慮したときのみ左右円偏光の吸収強度に差が生まれ円偏光二色性が発現する。したがって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であることがわかる。

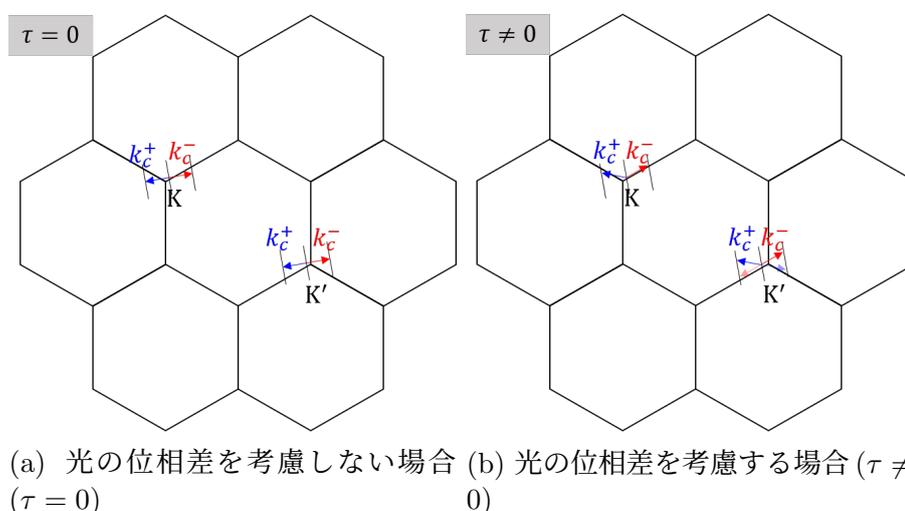


図 3.2: 平行入射の場合の光学遷移の様子. (a) 光の位相差を考慮しない場合の遷移. (b) 光の位相差を考慮する場合の遷移光の位相差によってカットニングライン上をシフトする遷移が起こる. このシフトによって左右円偏光の吸収強度に差が生まれ, 円偏光二色性の起源となる.

3.5 反電場効果と光吸収

ナノチューブの軸に対して外部電場 E_{ext} が垂直に入射するときナノチューブ内の電子は外部電場 E_{ext} と逆向きに移動する. よってナノチューブの内の電子が偏るため内部電場 E_{in} が外部電場 E_{ext} に対して逆向きに生成される. したがって外部電場 E_{ext} は内部電場 E_{in} によって遮蔽され, 電子が感じる電場は外部電場 E_{ext} に比べて小さくなる. そ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_{ext} が平行に入射するときも同様に電子が移動し, 内部電場が生成される. 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て非常に小さ

図 3.2(a): fig/tau0.png

図 3.2(b): fig/tauneq0.png

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て直径方向の反電場効果のみに注目し議論を行う. 光学伝導度 σ と比誘電関数 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を行うことができる [16].

光吸収のエネルギーは入射する電磁波がした電子にした仕事に等しい. 電流を I , 電圧を V としたとき, 単位時間あたりにする仕事 W は

$$W = IV, \quad (3.89)$$

である. ここで電流密度 $\mathbf{J} = I/S$, 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 は

$$w = \frac{W}{SL} = \frac{\mathbf{J}S \cdot \mathbf{E}L}{SL} = \text{Re}[\mathbf{J} \cdot \mathbf{E}^*], \quad (3.90)$$

となる. ここで S は断面積, L は長さである. 実効電力を考えるため最後に実部をとっている. 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, 入射した電磁波がもつエネルギーは $\varepsilon|\mathbf{E}|^2$ である. よて単位時間あたりのエネルギー入射量に対する光吸収の比を α とすると

$$\alpha = \frac{\text{Re}[\mathbf{J} \cdot \mathbf{E}^*]}{\varepsilon|\mathbf{E}|^2} = \frac{\text{Re}[\sigma\mathbf{E} \cdot \mathbf{E}^*]}{\varepsilon\mathbf{E} \cdot \mathbf{E}^*} = \text{Re}\left[\frac{\sigma}{\varepsilon}\right], \quad (3.91)$$

となる. ここで $\mathbf{J} = \sigma\mathbf{E}$ を用いた. したがって光学伝導度 σ と比誘電関数 ε を求めることで光吸収 α を求めることができる. 一方, 比誘電関数 ε は光学伝導度 σ を用いて

$$\varepsilon = 1 + i\frac{\sigma}{\omega d_t \varepsilon_0}, \quad (3.92)$$

とかける. ここで ω は入射光の周波数, d_t はナノチューブの直径, ε_0 は真空の誘電率である. また, 反電場効果は光吸収に取り込まれている [16].

よって反電場効果を取り入れた光吸収は

$$\alpha(\omega) = \text{Re}[\tilde{\sigma}] = \left[\frac{\sigma(\sigma', \omega)}{\varepsilon(\omega)} \right] = \text{Re} \left[\frac{\sigma(\sigma', \omega)}{1 + i\frac{\sigma(\sigma', \omega)}{\omega d_t \varepsilon_0}} \right], \quad (3.93)$$

となる. また, 反電場効果を取り入れない光吸収は便宜上比誘電関数 $\varepsilon = 1$ として計算した.

3.6 プログラムの高速化

当研究室のOBである岩崎は反電場効果を考慮した光学伝導度から円偏光二色性を計算した [18]. しかしながら, 計算時間が非常にかかるため多くの (n, m) における円偏光二色性の計算には不向きであった. 光学伝導度を求めるためには式 (3.67) よりエネルギーやフェルミ分布関数, 遷移行列要素, 波動関数を計算する必要がある. エネルギーやフェルミ分布関数, 波動関数は入射光の周波数 ω に依らない物理量だがプログラム上では何度も関数呼び出しが行われている. 図 3.3 にフェルミ分布関数を計算する部分の概略図を示す. フェルミ分布関数は

入射光の周波数 ω を変化させるループ

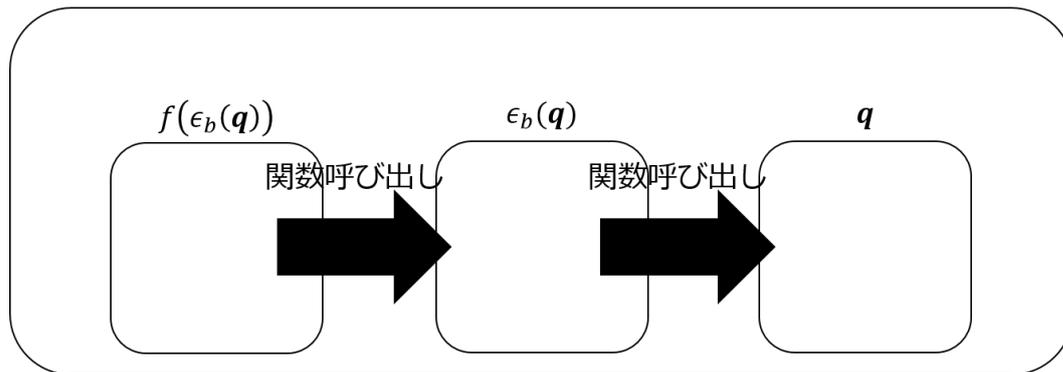


図 3.3: フェルミ分布関数の計算部分の概略図. フェルミ分布関数は入射光の周波数 ω に依存しない物理量だが, ω を変化させるループ内で何度も同じ計算をしているため計算時間がかかる.

$$f(\epsilon_b(\mathbf{q})) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\epsilon_b(\mathbf{q}) - E_F}{k_B T}\right) + 1}, \quad (3.94)$$

とかけ, 入射光の周波数 ω に依存しないが, 図 3.3 のようにプログラム上では周波数 ω のループ内で度々再計算をしている. さらに関数構造が入れ子構造になっていることにより多くの再計算が行われている. このような再利用可能な計算を他の物理量でも関数呼び出しによって実装し

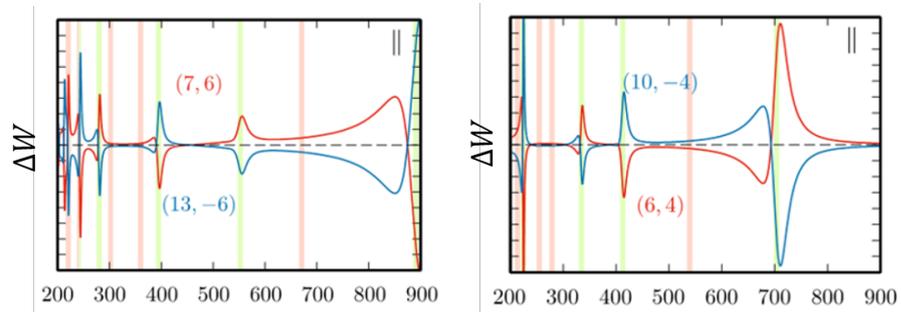
ているため計算に時間がかかっていた。そのため、本研究では周波数に依存しない物理量は配列に落とし込むことで計算結果の再利用を図った。実際に関数から配列の変換をすることで最終的に計算時間を約1/60に短縮することができた。

第4章 計算結果

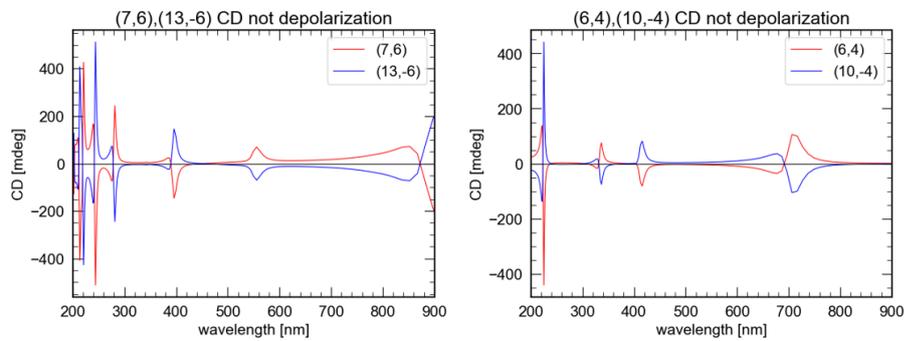
本章では光学伝導度を求めることで得られる光吸収を用いて円偏光二色性を再評価し、先行研究の数値計算 [15] との比較を行う。また、CD スペクトルのフェルミエネルギー依存性について議論を行う。計算に用いたタイトバインディングパラメータとして飛び移り積分 $t = -2.9[\text{eV}]$ 、重なり積分 $s = 0$ とした。また、光学伝導度で用いるパラメータとして緩和時間 $\hbar\gamma = 50[\text{meV}]$ 、室温中のナノチューブを想定し $k_B T = 1/38.6[\text{eV}]$ とした。

4.1 反電場効果を取り入れた CD スペクトル

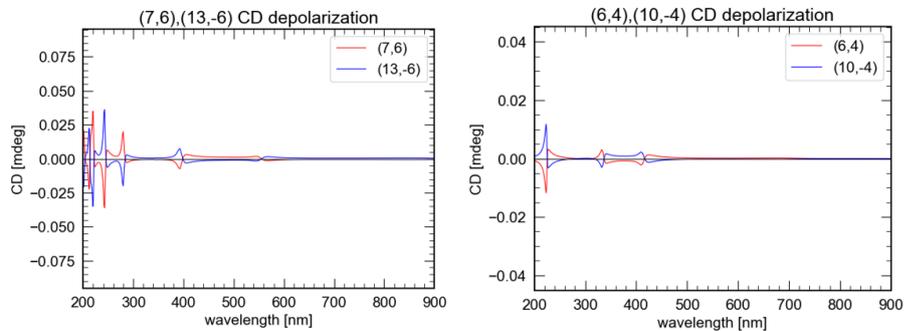
前章までの結果から平行入射の場合はシフトしながらカッティングラインがずれる遷移 ($\sigma' \mathbf{K}_1 + \tau \mathbf{K}_2$) が円偏光二色性に効く遷移となる。本章では特に反電場効果が現れやすい平行入射の場合に注目する。前章までに述べた光学伝導度や光吸収の式を用いて計算した半導体ナノチューブの結果を図 4.1 に示す。(a),(b) は先行研究 [15] の (7,6),(6,4) ナノチューブの CD スペクトル、(c),(d) は本研究の反電場効果を取り入れていない (7,6),(6,4) ナノチューブの CD スペクトル、(e),(f) は本研究の反電場効果を取り入れた (7,6),(6,4) ナノチューブの CD スペクトルである。先行研究 (図 4.1(a),4.1(b)) と反電場効果を取り入れていないスペクトル (図 4.1(c),4.1(d)) は良い一致を示している。一方、反電場効果を取り入れた計算結果は (図 4.1(e),4.1(f)) は CD スペクトルが大幅に抑制されていることがわかる。これは実験では平行入射の CD スペクトルが反電場効果によって抑制され観測が困難になることと一致する。



(a) 先行研究 [15](7,6) と (13,-6) の CD スペクトル (b) 先行研究 [15](6,4) と (10,-4) の CD スペクトル



(c) 本研究の (7,6) と (13,-6) の CD スペクトル (d) 本研究の (6,4) と (10,-4) の CD スペクトル



(e) 反電場効果を取り入れた (7,6) と (13,-6) の CD スペクトル (f) 反電場効果を取り入れた (6,4) と (10,-4) の CD スペクトル

図 4.1: (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. 反電場効果によって CD スペクトルが抑制されることがわかる.

次に金属ナノチューブの反電場効果を取り入れた CD スペクトルを図 4.2 に示す. 金属ナノチューブも半導体ナノチューブと同様に反電場効果を取り入れることにより CD スペクトルが抑制させることが確認できる. また, CD スペクトル強度は半導体ナノチューブに比べて大きいこともわかる.

-
- ☒ 4.1(a): fig/76vs13-6_cd_sato.png
 - ☒ 4.1(b): fig/64vs10-4_cd_sato.png
 - ☒ 4.1(c): fig/76vs13-6_cd.png
 - ☒ 4.1(d): fig/64vs10-4_cd.png
 - ☒ 4.1(e): fig/76vs13-6_cdDep.png
 - ☒ 4.1(f): fig/64vs10-4_cdDep.png

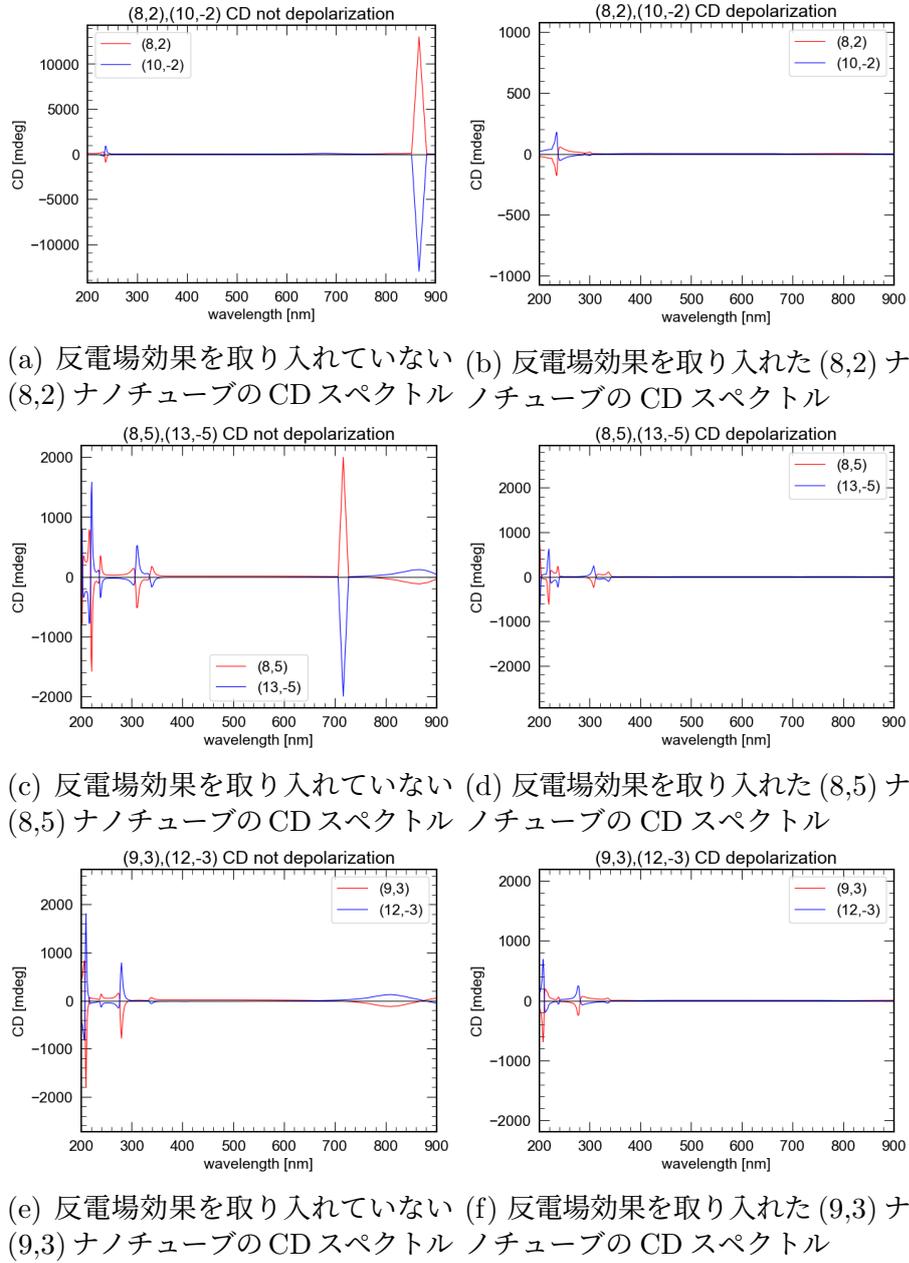
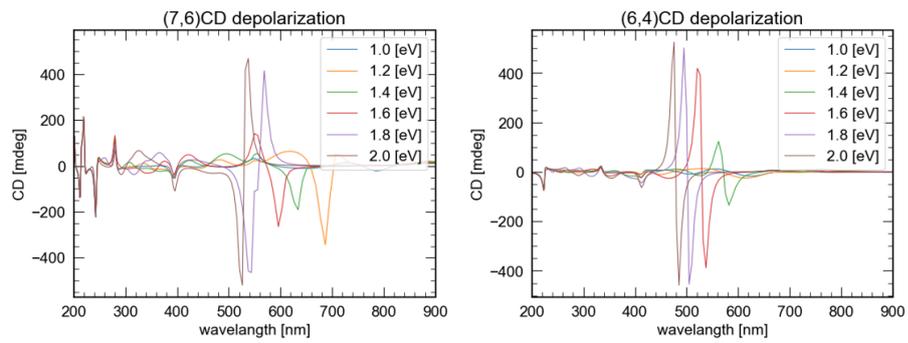


図 4.2: 金属ナノチューブの CD スペクトル

4.2 CD スペクトルのフェルミエネルギー依存性

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 4.1 と図 4.2 ではフェルミエネルギーを $0[\text{eV}]$ として計算していたが、フェルミエネルギーを $1.0[\text{eV}]$ から $0.2[\text{eV}]$ 刻みで $2.0[\text{eV}]$ まで変化させた場合を新たに計算した。図 4.3 にドーピングした (7,6) と (6,4) の CD スペクトルを示す。フェルミエネルギーが $0[\text{eV}]$ のときは CD スペクトルが抑制されていたが、フェルミエネルギーの上昇とともにプラズモンによるプラズマ吸収ピークが新たに発生し、大きな CD スペクトルを得ると予想される。また、金属ナノチューブにおいても同様の計算をした。図 4.4 にドーピングした (8,2), (8,5), (9,3) の CD スペクトルを示す。金属ナノチューブについても同様にフェルミエネルギーの上昇とともに吸収ピークが新たに発生し大きな CD スペクトルを得ることが確認できた。また、図 4.4(a) を見ると CD スペクトルが負のみに強くピークを持っていることが確認できる。これは (8,2) ナノチューブ上で螺旋状に電流が流れている可能性を示唆している。

-
- 図 4.2(a): fig/82vs10-2_cd.png
 - 図 4.2(b): fig/82vs10-2_cdDep.png
 - 図 4.2(c): fig/85vs13-5_cd.png
 - 図 4.2(d): fig/85vs13-5_cdDep.png
 - 図 4.2(e): fig/93vs12-3_cd.png
 - 図 4.2(f): fig/93vs12-3_cdDep.png

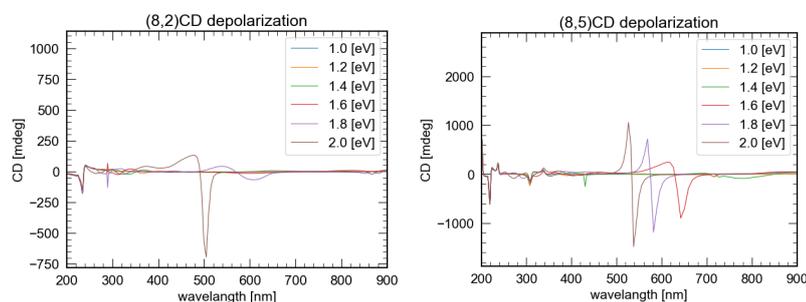


(a) ドープした(7,6)ナノチューブのCDスペクトル (b) ドープした(6,4)ナノチューブのCDスペクトル

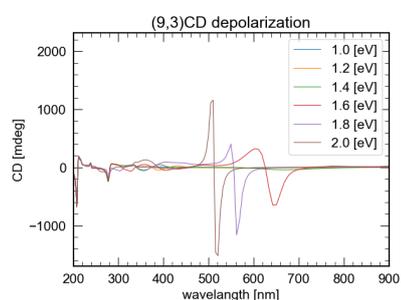
図 4.3: ドープした(7,6)と(6,4)のCDスペクトル. ドープしたことにより円偏光二色性が大きくなることが確認できる.

図 4.3(a): fig/76dope_cdDep.png

図 4.3(b): fig/64dope_cdDep.png



(a) ドープした (8,2) ナノチューブの CD スペクトル (b) ドープした (8,5) ナノチューブの CD スペクトル



(c) ドープした (9,3) ナノチューブの CD スペクトル

図 4.4: ドープした (8,2) と (8,5) と (9,3) の CD スペクトル. ドープしたことにより円偏光二色性が大きくなることを確認できる.

4.3 CD スペクトルの直径依存性

各 (n, m) ナノチューブについて円偏光二色性の計算をアンドープ、ドープそれぞれについて行った. 計算に用いたナノチューブ (n, m) は $n, m = (2, \dots, 20), m \neq 0, n \neq m$ を用いた. ジグザグナノチューブ ($m = 0$) とアームチェアナノチューブ ($n = m$) は軸対称の構造を持ち, 円偏光二色性が発現しないため計算から除外した. 図 4.5 にナノチューブの CD ス

図 4.4(a): fig/82dope_cdDep.png

図 4.4(b): fig/85dope_cdDep.png

図 4.4(c): fig/93dope_cdDep.png

ペクトルの直径依存性を示す。図 4.5 は横軸を直径の逆数、縦軸を CD スペクトルのピークが現れる波長のエネルギーとなっている。アンドープ、ドープに共通しているのは 5 ~ 6[eV] 付近のエネルギーを持つ波長で円偏光二色性が現れやすいことが言える。この波長帯は約 200 ~ 250[nm] の紫外線の領域となる。また、ドープしていくと直径が ~ 2[1/nm] の範囲でアンドープでは見られなかった、直径と円偏光二色性が現れやすい光のエネルギーに相関が現れるようになることがわかる。さらにこの範囲におけるデータを 1 次関数で最小二乗法を用いてフィッティングしたものを図 4.5(h) に示す。最小二乗法によるフィッティングの結果、

$$E_{CDpeak} = 0.9667 \times \frac{1}{d_t} + 1.228, \quad (4.1)$$

という結果が得られた。式 (4.1) より 2.0[eV] 程度のドーピングをした際直径が大きいナノチューブでは、円偏光二色性が現れやすい光のエネルギーがわかることになる。また、本研究によって得られた円偏光二色性とナノチューブの直径とドーピング量の式 (式 (4.1)) と daria らによる表面プラズモンとナノチューブの直径とドーピング量の関係式 (式 (1.1)[17]) の比較を行う。図 4.6 に本研究で導出した近似式と daria らの関係式をプロットしたものを示す。水色の線が式 (4.1)、オレンジ色の線が式 (1.1) である。どちらの式もデータ点を良く再現しており、水色の線とオレンジ色の線がほぼ似た形状をしているため、ドープによって現れる CD ピークは表面プラズモン由来であると言える。

-
- 図 4.5(a): fig/kataura0.0eV_energy.png
 - 図 4.5(b): fig/kataura1.0eV_energy.png
 - 図 4.5(c): fig/kataura1.2eV_energy.png
 - 図 4.5(d): fig/kataura1.4eV_energy.png
 - 図 4.5(e): fig/kataura1.6eV_energy.png
 - 図 4.5(f): fig/kataura1.8eV_energy.png
 - 図 4.5(g): fig/kataura2.0eV_energy.png
 - 図 4.5(h): fig/kataura2.0eV_energy_fit.png
 - 図 4.6: fig/kataura2.0eV_energy_fit2.png

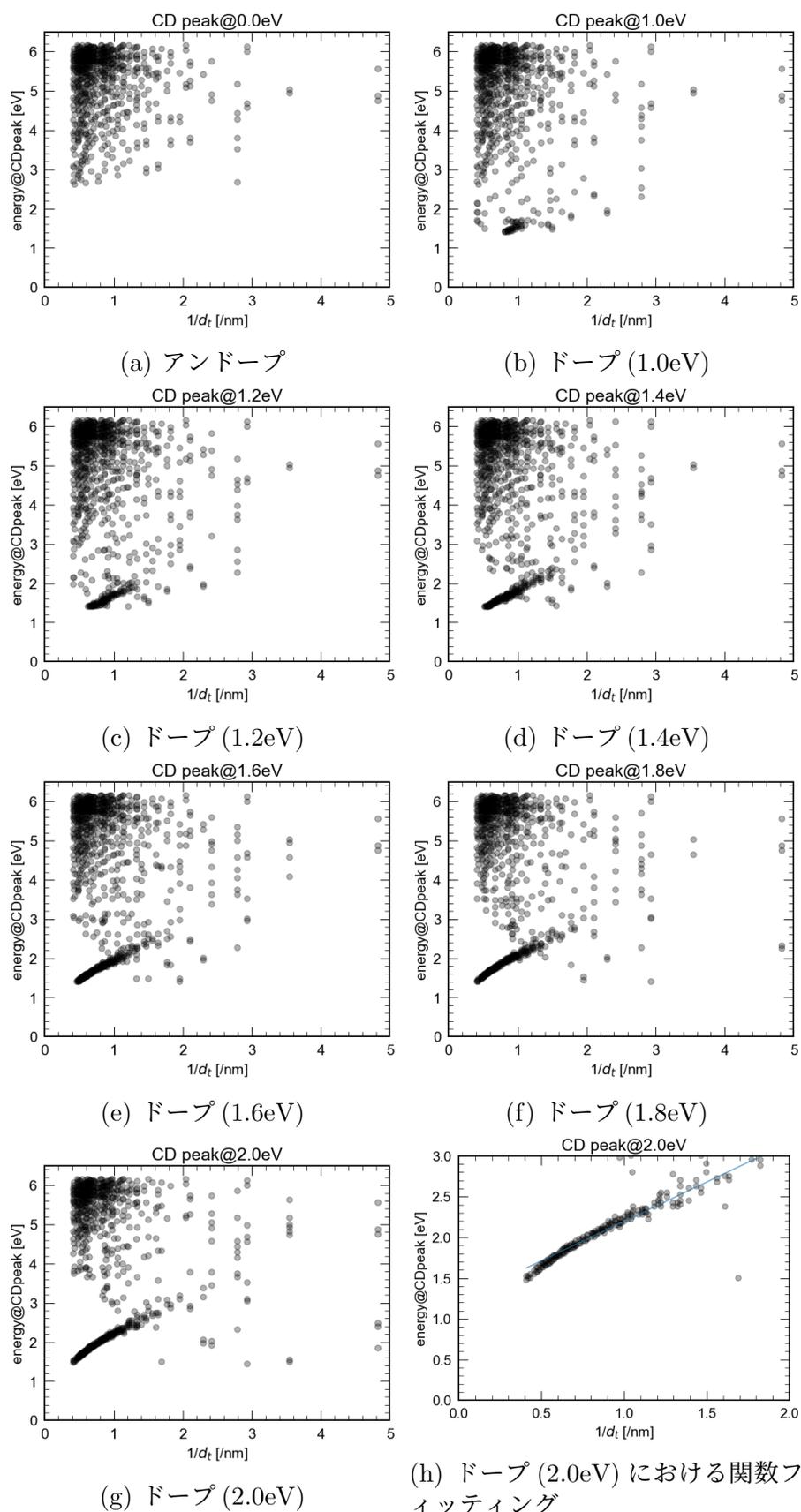


図 4.5: アンドーブ, ドープナノチューブの CD スペクトルの直径依存性. ドーピングにより直径と円偏光二色性が現れる光のエネルギーに相関が現れるようになる.

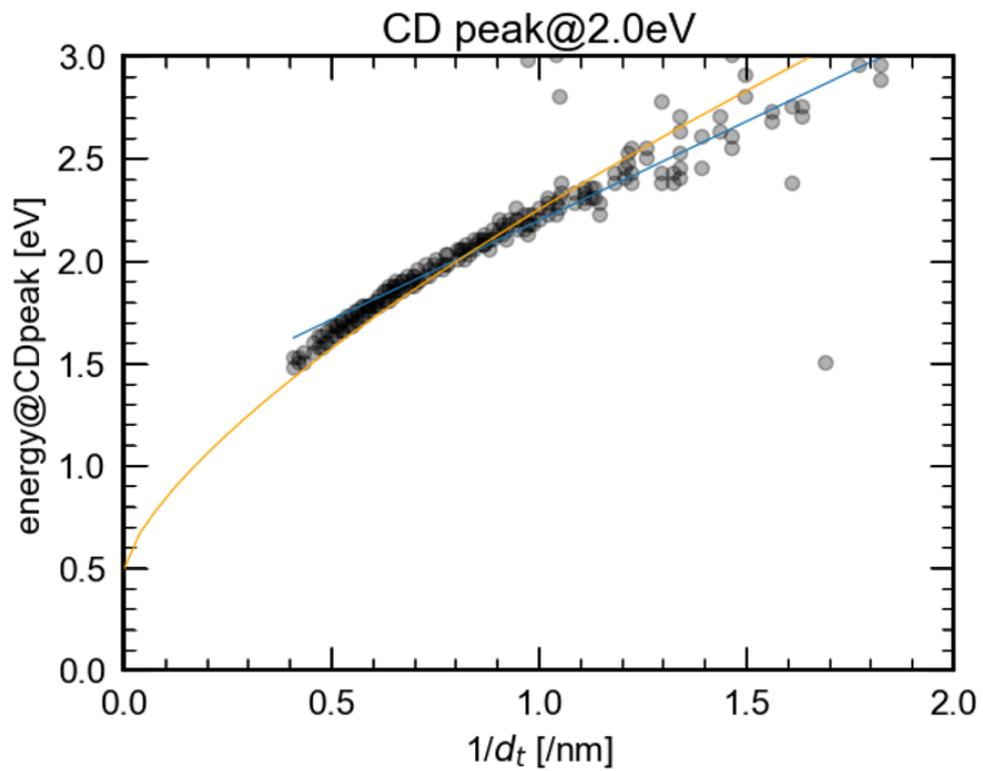


図 4.6: ドープ (2.0eV) における関数フィッティング. 水色の線が本研究で導出したフィッティング. オレンジ色の線が先行研究による表面プラズモンとナノチューブの直径とドープ量の関係式 [17].

第5章 結論

本論文ではカーボンナノチューブ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、円偏光二色性について議論を行った。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)プログラムの高速化及び(2)アンドープ、ドープ金属ナノチューブにおける円偏光二色性(3)CDスペクトルの直径依存性と表面プラズモンの関連性についての結論を述べる。

(1) 計算プログラムの高速化

既存のプログラムでは同じ計算をする関数を何重にも呼び出すことで計算に時間がかかり、たくさんのカイラリティ (n, m) で円偏光二色性の計算をするのに不向きであった。一度した計算結果を配列に保存することによりプログラムの実行時間を約 $1/60$ に短縮することができた。

(2) アンドープ、ドープ金属ナノチューブにおける円偏光二色性

金属ナノチューブも半導体ナノチューブと同様に反電場効果を考慮することによりCDスペクトルの抑圧が確認された。また、ドープナノチューブではアンドープナノチューブには現れない新たなピークが発現し、アンドープのCDスペクトルより増大することが確認できた。これによりドープさせることで実験上でCDスペクトルを観測しやすい入射光の波長の同定ができるようになる。また、(8,2)のようなナノチューブはドープさせることで右円偏光のみを強く吸収し、ナノチューブで螺旋状に電流が流れていることを示唆していることがわかった。

(3) CD スペクトルの直径依存性と表面プラズモンとの関連性

アンドープ、ドープナノチューブに共通して紫外線領域の光に対して円偏光二色性が強く現れることがわかった。アンドープについて直径と円偏光二色性が現れる光のエネルギーに大きな相関が見られないがドープピングさせることにより直径の大きいナノチューブにおいて、円偏光二色性が強く現れる光のエネルギーに相関が見られるようになることがわかった。2.0[eV]程度のドープしたナノチューブの直径が $\sim 2[1/\text{nm}]$ の範囲では

$$E_{CDpeak} = 0.9667 \times \frac{1}{d_t} + 1.228, \quad (5.1)$$

という1次関数でナノチューブの直径と円偏光二色性が強く現れる光のエネルギーの関係を記述することができた。また、式5.1と[17]の表面プラズモンのフェルミエネルギーと直径の依存性の式(5.2)を比較することでドープナノチューブの円偏光二色性の強度がアンドープに比べて増大する理由は表面プラズモンによるものだと言える。

$$\hbar\omega_p \propto \frac{E_F^{0.25}}{d_t^{0.7}} \quad (5.2)$$

付録A プログラム

本付録では本研究に用いたプログラムの実行方法と保存場所について述べる。本研究のメインの計算には Fortran90 を用いており、コンパイラには intel 製の ifort を使用した。計算結果の解析や画像化には Python3 を用いている。また、計算の自動化に伴い、Fortran, Python それぞれコマンドライン引数を導入し、bash スクリプトを走らせることでたくさんのカイラリティ (n, m) における円偏光二色性の計算を行った。

A.1 円偏光二色性

main.f90 ナノチューブのカイラリティ (n, m) とドーピング量(フェルミエネルギー) E_f に基づき円偏光二色性を計算するプログラムコマンドライン引数として n, m, E_F の3つの値が入ることを想定して作成

sub.f90 main.f90 から呼ばれるサブルーチン群

init.f90 main.f90 と sub.f90 の間で変数を共通化させるためのイニシャルファイル

保存場所 /home/guest/maeda/CD/for

実行方法 #(6,4) ナノチューブの 1.0[eV] ドーピングの場合

```
ifort main.f90 sub.f90
./a.out 6 4 1.0
```

出力 計算結果は各 (n, m) ごとにファイル出力される。ファイル名は (6,4) ナノチューブ 1.0[eV] ドーピングさせた場合, "00060004cd_ef1.00.dat" と

なる.

run.sh (n, m) ($n, m \leq 20$) のドーブ, アンドーブの円偏光二色性を計算させるスクリプト

ファイル出力される値は

1. 入射光の波長 λ [nm],
2. 左円偏光による反電場効果を取り入れた光学伝導度 $\tilde{\sigma}_+ = \frac{\sigma_+}{\varepsilon_+}$,
3. 右円偏光による反電場効果を取り入れた光学伝導度 $\tilde{\sigma}_- = \frac{\sigma_-}{\varepsilon_-}$,
4. 左右円偏光による反電場効果を取り入れた光学伝導度の平均 $\frac{1}{2}(\tilde{\sigma}_+ + \tilde{\sigma}_-)$,
5. 反電場効果を取り入れない円偏光二色性 $\sigma_+ - \sigma_-$,
6. 反電場効果を取り入れた円偏光二色性 $\tilde{\sigma}_+ - \tilde{\sigma}_-$,

である.

A.2 CD スペクトルのプロット

plot.py CD スペクトルをプロットするプログラム

入力 コマンドライン引数による入力で n, m, E_F の3つの値が入ることを想定

出力 (n, m) と ($n + m, -m$) の E_F eV ドーブした際の CD スペクトルをプロットした画像ファイル

保存場所 /home/guest/maeda/CD/for

A.3 CD ピークポジションの探索プログラム

`peak_detecte.py` CD スペクトルのピークポジションを探索するプログラム

入力 コマンドライン引数による入力で n, m, E_F の3つの値が入ることを想定

出力 (n, m) ナノチューブを E_F eV ドープした際のピークポジションの波長とピーク値, ナノチューブの直径をファイル出力する. ファイルはドープごとに分けて生成され, 1つのファイルに複数の (n, m) のピーク情報が記載される.

保存場所 `/home/guest/maeda/CD/for`

A.4 CD ピークポジションと直径依存性

`plot_kataura.py` ナノチューブの直径とピークポジションの散布図をプロットするプログラム

入力 コマンドライン引数による入力で E_F が入ることを想定

出力 E_F eV ドープにおける CD ピークポジションのナノチューブの直径依存性をプロットした画像ファイル

参考文献

- [1] Sumio Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *nature*, Vol. 354, No. 6348, pp. 56–58, 1991.
- [2] Sumio Iijima and Toshinari Ichihashi. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *nature*, Vol. 363, No. 6430, pp. 603–605, 1993.
- [3] Riichiro Saito, Mitsutaka Fujita, G Dresselhaus, and u MS Dresselhaus. Electronic structure of chiral graphene tubules. *Applied physics letters*, Vol. 60, No. 18, pp. 2204–2206, 1992.
- [4] Catherine Journet, WK Maser, Patrick Bernier, Annick Loiseau, M Lamy de La Chapelle, dl S Lefrant, Philippe Deniard, R Lee, and JE Fischer. Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique. *nature*, Vol. 388, No. 6644, pp. 756–758, 1997.
- [5] Andreas Thess, Roland Lee, Pavel Nikolaev, Hongjie Dai, Pierre Petit, Jerome Robert, Chunhui Xu, Young Hee Lee, Seong Gon Kim, Andrew G Rinzler, et al. Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes. *science*, Vol. 273, No. 5274, pp. 483–487, 1996.
- [6] Pavel Nikolaev, Michael J Bronikowski, R Kelley Bradley, Frank Rohmund, Daniel T Colbert, KA Smith, and Richard E Smalley. Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide. *Chemical physics letters*, Vol. 313, No. 1-2, pp. 91–97, 1999.

- [7] Shigeo Maruyama, Ryosuke Kojima, Yuhei Miyauchi, Shohei Chiashi, and Masamichi Kohno. Low-temperature synthesis of high-purity single-walled carbon nanotubes from alcohol. *Chemical physics letters*, Vol. 360, No. 3-4, pp. 229–234, 2002.
- [8] Yoichi Murakami, Yuhei Miyauchi, Shohei Chiashi, and Shigeo Maruyama. Characterization of single-walled carbon nanotubes catalytically synthesized from alcohol. *Chemical Physics Letters*, Vol. 374, No. 1-2, pp. 53–58, 2003.
- [9] Yoichi Murakami, Yuhei Miyauchi, Shohei Chiashi, and Shigeo Maruyama. Direct synthesis of high-quality single-walled carbon nanotubes on silicon and quartz substrates. *Chemical Physics Letters*, Vol. 377, No. 1-2, pp. 49–54, 2003.
- [10] Kenji Hata, Don N Futaba, Kohei Mizuno, Tatsunori Namai, Motoo Yumura, and Sumio Iijima. Water-assisted highly efficient synthesis of impurity-free single-walled carbon nanotubes. *Science*, Vol. 306, No. 5700, pp. 1362–1364, 2004.
- [11] 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, et al. Band gap fluorescence from individual single-walled carbon nanotubes. *Science*, Vol. 297, No. 5581, pp. 593–596, 2002.
- [12] Sergei M Bachilo, Michael S Strano, Carter Kittrell, Robert H Hauge, Richard E Smalley, and R Bruce Weisman. Structure-assigned optical spectra of single-walled carbon nanotubes. *science*, Vol. 298, No. 5602, pp. 2361–2366, 2002.
- [13] Gordana Dukovic, Milan Balaz, Peter Doak, Nina D Berova, Ming Zheng, Robert S Mclean, and Louis E Brus. Racemic single-walled

- carbon nanotubes exhibit circular dichroism when wrapped with dna. *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 128, No. 28, pp. 9004–9005, 2006.
- [14] Xiaojun Wei, Takeshi Tanaka, Yohei Yomogida, Naomichi Sato, Riichiro Saito, and Hiromichi Kataura. Experimental determination of excitonic band structures of single-walled carbon nanotubes using circular dichroism spectra. *Nature communications*, Vol. 7, No. 1, pp. 1–9, 2016.
- [15] Naomichi Sato, Yuki Tatsumi, and Riichiro Saito. Circular dichroism of single-wall carbon nanotubes. *Physical Review B*, Vol. 95, No. 15, p. 155436, 2017.
- [16] Ken-ichi Sasaki and Yasuhiro Tokura. Theory of a carbon-nanotube polarization switch. *Physical Review Applied*, Vol. 9, No. 3, p. 034018, 2018.
- [17] Daria Satco, Ahmad RT Nugraha, M Shoufie Ukhtary, Daria Kopylova, Albert G Nasibulin, and Riichiro Saito. Intersubband plasmon excitations in doped carbon nanotubes. *Physical Review B*, Vol. 99, No. 7, p. 075403, 2019.
- [18] 岩崎佑哉. カーボンナノチューブの光学伝導度. Master’s thesis, 東北大学大学院, 2019.
- [19] John C Slater and George F Koster. Simplified lcao method for the periodic potential problem. *Physical Review*, Vol. 94, No. 6, p. 1498, 1954.
- [20] Riichiro Saito, G Dresselhaus, and Mildred S Dresselhaus. *Physical properties of carbon nanotubes*. World scientific, 1998.

- [21] Henrik Bruus and Karsten Flensberg. *Many-body quantum theory in condensed matter physics: an introduction*. OUP Oxford, 2004.
- [22] Radi A Jishi. *Feynman diagram techniques in condensed matter physics*. Cambridge University Press, 2013.
- [23] LA Falkovsky and AA Varlamov. 2007epjb. 56. 281f. vol. 56. *Eur. Phys. J. B*, p. 281, 2007.