

修士論文

ナノグラファイトの振動構造

東北大学大学院理学研究科

物理学専攻

古川 大

平成 21 年

謝辞

本研究を行なうにあたり，ご指導いただきました齋藤理一郎教授（東北大学大学院 理学研究科）に厚く御礼申し上げます。佐々木健一様（物質・材料研究機構），泉田渉助教（東北大学大学院 理学研究科），Park Jin Sung 助教（GCOE）には研究を進めるに当たり，多くの助言をいただきましたことを感謝いたします。Alexander Grüneis 氏（Electronic Properties of Materials Faculty of Physics University of Vienna）には，x線非弾性散乱によるグラフェンのフォノンの実験データを提供していただき，実験からのアドバイスを多くいただきました。有難うございます。佐藤健太郎氏（東京大学大学院 工学系研究科）には計算機にの使用方法について教えていただきました。研究室の A.R.T.Nugraha 君，Md.Mahbubul Haque 君には計算機環境の保守，改善に力をかしていただきました。また，同じ研究室の他のメンバーにも多くの事を教わり，支えていただきました。秘書室の若生洋子様，鹿野真澄様，隅野節子様には日頃の学生生活で非常にお世話になりました。最後に，私を常に支えてくれる家族，友人に感謝いたします。

古川 大

目次

謝辞	2
第1章 背景	5
1.1 目的	7
1.2 研究背景	8
1.2.1 グラフェンのフォノン分散関係	8
1.2.2 グラフェンナノリボンの物性	10
第2章 グラフェン, グラフェンナノリボンの基本的な物性	12
2.1 グラフェンの結晶構造と電子構造	12
2.1.1 グラフェンの結晶構造	12
2.1.2 グラフェンの電子構造	14
2.2 グラフェンナノリボンの結晶構造と電子構造	17
2.2.1 グラフェンナノリボンの結晶構造	17
2.2.2 グラフェンナノリボンの電子構造	18
第3章 フォノン	23
3.1 force constant model	23
3.1.1 ダイナミカルマトリックスの導出	23
3.1.2 力のテンソルの導入	25
3.2 力定数の総和則の導出	29
第4章 力定数の総和則をとりいれた最小二乗法の定式化	33
4.1 最小二乗法による fitting の定式化	33
4.2 数値計算の手法	35
4.2.1 初期条件	35
4.2.2 微係数	36
4.2.3 新しいパラメータの決定	36
第5章 計算結果 I(力定数の総和則をとりいれた fitting)	37
5.1 力定数の総和則をとりいれたグラフェンのフォノンの fitting	37

5.2	グラフェンナノリボンのフォノン	40
5.2.1	分散関係	41
5.2.2	振幅が端に局在するモード	42
第6章	ラマン分光と群論による解析	48
6.1	ラマン分光のしくみ	48
6.2	群論によるラマン活性の議論	50
6.3	結合分極近似	57
第7章	計算結果 II(ラマン散乱)	60
7.1	ラマン強度	60
7.2	フォノンモードのリボン幅依存性	64
第8章	結論と今後の課題	66
8.1	結論	66
8.2	今後の課題	67
付録		68
A	fitting のデータ	68
発表実績		77

第1章 背景

近年, ナノスケールの構造体の原子構造や物性に関心が集まっている。例えば炭素材料からなり筒状のカーボンナノチューブ (図 1.1(b)) といわれる物質には大きな関心が寄せられている [1]。図 1.1 に, 炭素素材からなるナノメートルサイズと同素体を示した。ナノスケールの構造体はサイズ縮小によって量子化されたエネルギー準位の制御, 量子細線にみられる低次元輸送現象, 表面終端効果など大きな結晶では表れない基礎的な物性研究やその応用に向けた材料開発が展開されている。

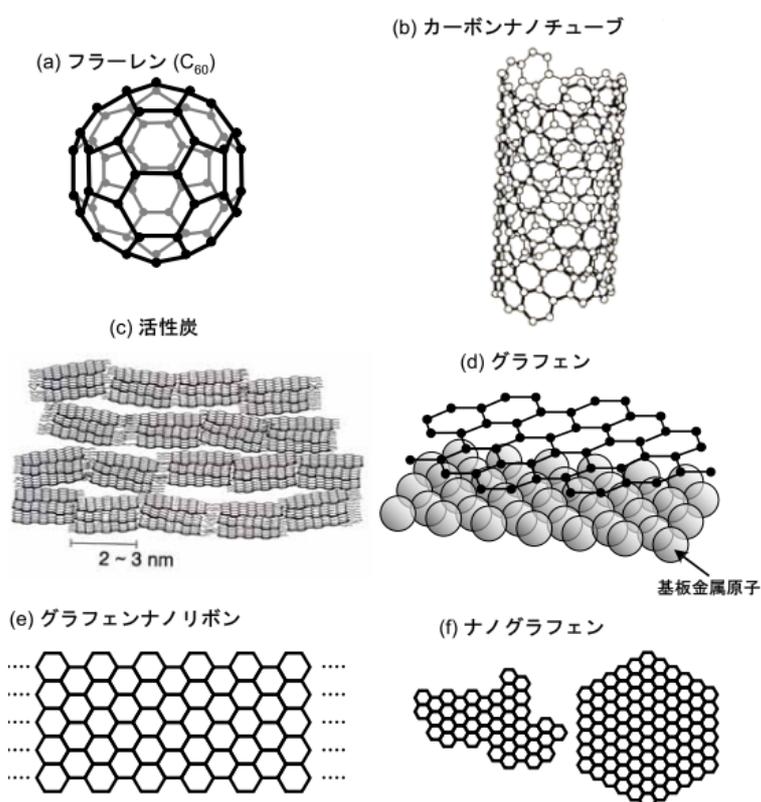


図 1.1: 炭素ナノ構造の同素体 [2](a) フラーレン [3],(b) カーボンナノチューブ,(c) 活性炭,(d) グラフェン, (e) グラフェンナノリボン,(f) ナノグラフェン

本研究ではグラフェン (図 1.1(d)) とグラフェンナノリボン (図 1.1(e)) と呼ばれる物質の基礎的な物性に注目した。グラフェンはナノメートルサイズの炭素材料で、その構造は sp^2 結合によって結ばれた六角網目状の蜂の巣格子からなる一原子層のことである。電子構造は $K(K')$ 点と呼ばれる波数空間内の点で価電子バンドと伝導バンドが交わる。 $K(K')$ 点の周りではエネルギーバンドが線形分散を示し、ディラックコーンとよばれる電子構造をもっている。最近、このような特異な電子構造もつことから材料科学の分野で大きな関心もたれており、2004 年に実験グループによってグラフェンがはじめて作成されて以来多くの研究者によってさまざまなグラフェンの作成方法が模索されてきた。また室温で $200,000\text{cm}^2/\text{Vs}$ と非常に高い電気移動度をもつから従来の半導体素子である Si に替わる新しい半導体素子として注目されている。実際に IBM のグループはチャネル幅 150nm、遮断周波数 26GHz の性能をもつグラフェントランジスタの開発に成功している [4]。グラフェントランジスタの微細化を考える際、グラフェンの端の効果を考えることは非常に重要である。グラフェンの端ではフォノンが散乱される非弾性乱が強く起こりトランジスタの電気特性に重大な影響を及ぼすと考えられるからである。しかしグラフェンナノリボン作成の難しさ等の理由で実験ではグラフェンの端の構造を詳しく調べる事ができていないのが現状である。

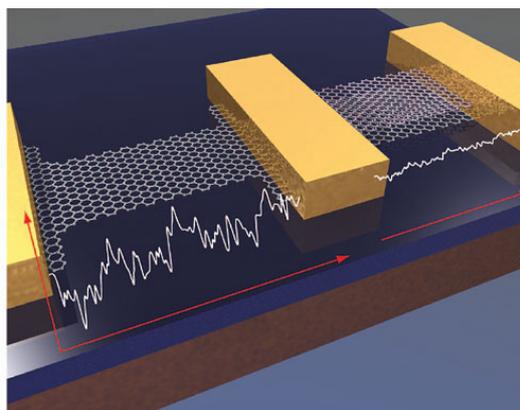


図 1.2: グラフェントランジスタの概略図 [4]

1.1 目的

本研究の目的は以下の通りである。

グラフェンナノリボンの非共鳴ラマン散乱の強度を計算することによって、グラフェンナノリボンの端の形状を特徴づけるフォノンモードを解明する。

その目的のために以下のような計算を行った。

(1) 非弾性 X 線散乱の実験によって得られたグラフェンのフォノン分散関係を再現するように、フィッティングによりフォノン分散関係を求めた。フィッティングでは 14 近接までの原子を考慮して得られたパラメータを最小二乗法で求め、さらに force constant model とよばれるモデルをつかいフォノンの振幅を計算する。

(2) フォノンの振幅を用いて結合分極近似とよばれ第一近接の原子の分極のみを考慮する近似を用いてラマン強度を計算する。

関連した先行研究等と本研究の主な成果は以下の通りである。

1. いままでの fitting の計算はあまりグラフェンの $K(K')$ 点において正確なデータがなかった。しかし非弾性 X 線散乱の新しいデータをフィッティングすることによって k 点付近で信頼できるフォノン分散関係を得ることができた。
2. 結合分極近似による非共鳴ラマン散乱の計算は、カーボンナノチューブやグラファイトに関してはなされてきた。今回、ナノリボンに関して応用し、新しい結果である。

1.2 研究背景

以下に、本研究に関連した先行研究, 実験, 理論的な背景について説明する。

1.2.1 グラフェンのフォノン分散関係

グラフェンのフォノンは従来より中性子散乱や二重共鳴ラマン散乱によって測定されてきたが、近年 X 線非弾性散乱によってより正確なフォノンの分散関係が得られるようになってきた。計算では実験で得られたフォノン分散を fitting をすることによって再現される。図 1.3-図 1.5 に中性子散乱, 二重共鳴ラマン散乱, 非弾性 X 線散乱によって得られた結果を, 3 章で解説する force constant model によって fitting した結果を示す。(a),(b),(c) はそれぞれ (a) フォノン分散関係の 3 次的にプロットしたもの, (b) 逆格子空間内で対称性が高い点を直線で結びその点での振動数をプロットしたもの, (c) フォノンの状態密度に対応している。

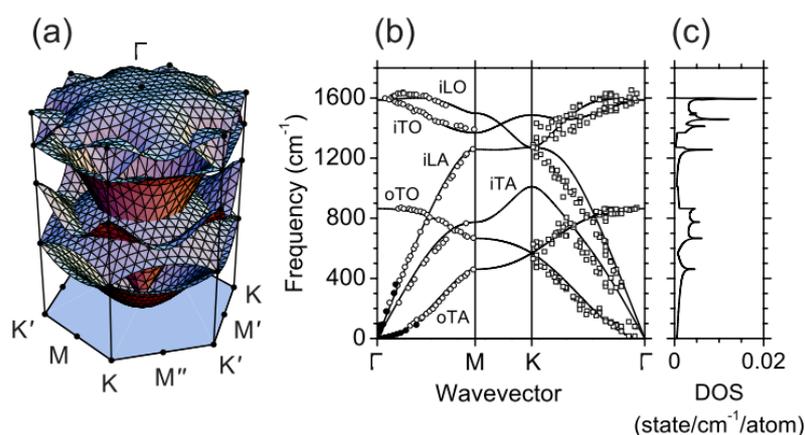


図 1.3: 中性子散乱の実験から得られたグラフェンのフォノン分散関係 [5] (a) フォノン分散関係の 3 次的にプロットしたもの (b) 白丸は実験によって得られたデータをしめし, oTA(面外の縦波で音響) 振動モード, iTA(面内の縦波で音響) 振動モード oTO(面外の縦波で光学) 振動モード, iLA(面内の横波で音響) モード, iTO(面内の縦波で光学) 振動モード, iLO(面内の横波で光学) 振動モードについてそれぞれフィッティングしている. (c) フォノンの状態密度

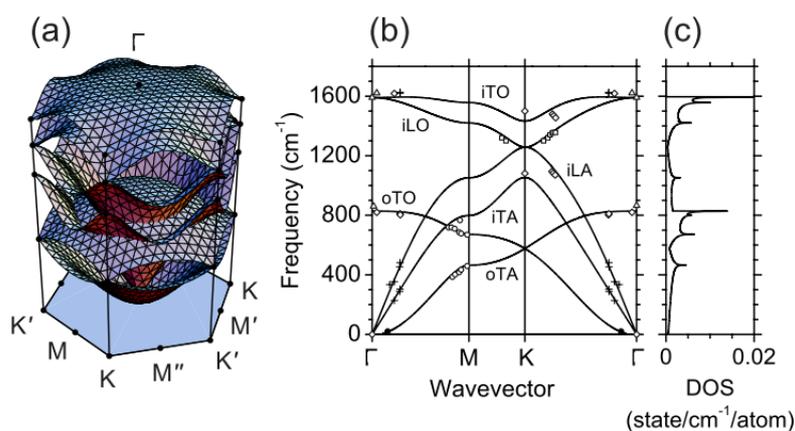


図 1.4: ラマン散乱の実験から得られたグラフェンのフォノン分散関係 [5]

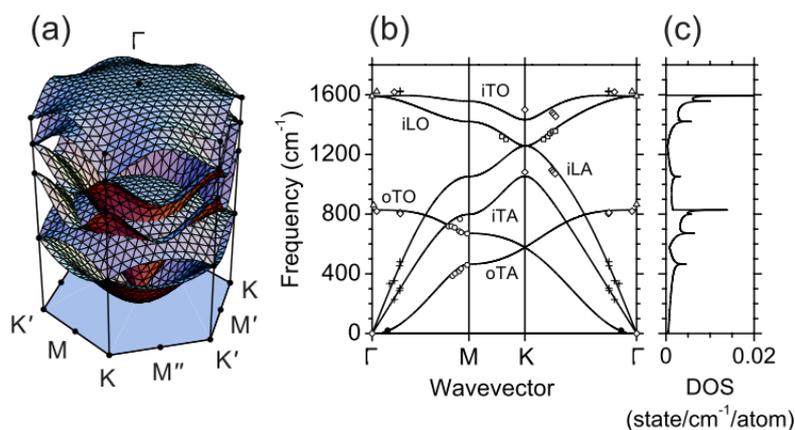


図 1.5: x線散乱の実験から得られたグラフェンのフォノン分散関係 [5]

ここで中性子散乱, ラマン散乱, x線非弾性散乱の実験によって得られた結果は特にK点における高い振動数をもつフォノンモードの領域で一致していない。また第一原理計算によってグラフェンのフォノンの計算が行なわれているが, 実験の結果が無い逆格子空間の領域で force constant model によって計算された結果と一致しない。そこで Janina Zimmermannらは Force Constant のパラメータには4章で説明するが力定数の総和則とよばれるある関係があることを示し, 中心の原子から第四近接までの原子による力の寄与を考慮し X線非弾性散乱によって得られたグラフェンのフォノンの分散関係をフィッティングした(図1.6)。その結果エネルギーの低い分散関係に対してそれまでの結果と比較しよく再現できるようになった。しかし実験で見られる over bending とよばれる Γ 付近で LO モードが最大値をもつようなモードがよく再現されていない。

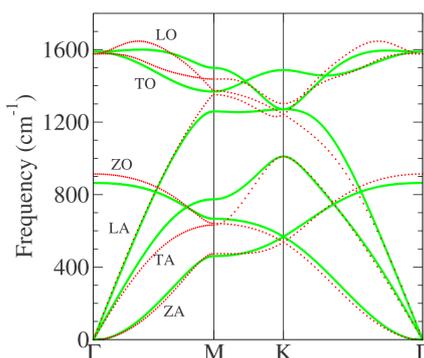


図 1.6: Zimmermann らによって計算されたグラフェンのフォノン [6] 緑色の線が Zimmermann らによって力定数の総和則をとりいれて計算をおこなったグラフェンのフォノン分散関係 [6]. 赤色の線は第一原理計算によって得られたグラフェンのフォノン分散関係.

1.2.2 グラフェンナノリボンの物性

グラフェンは二次元的な構造をとるのに対しグラフェンナノリボンは「グラフェンの有限の幅を持った帯」のことであり一次元的な構造をとる。実験的には Tanaka らのグループによって、ステップ状の TiC 基盤上でグラフェンをエピキシャル成長をさせステップの角度を変えることによって終端形状を制御することに成功している (図 1.7)。

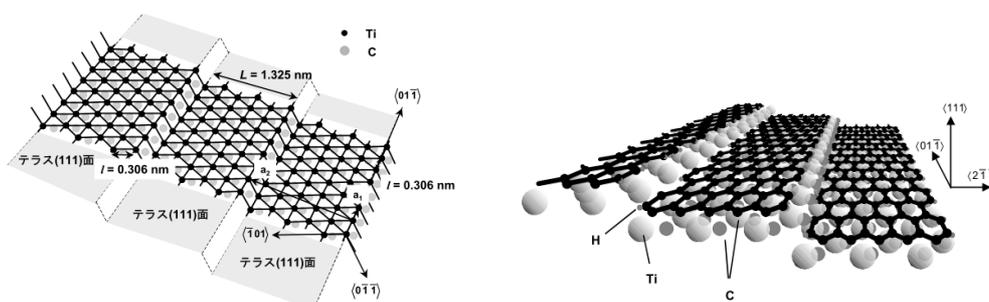


図 1.7: ステップ状の TiC 基盤上で成長するナノリボンの概略図 [2]

グラフェンナノリボンの理論的な研究は Igami らによって始められ、面外振動を第一近接の力定数のみを考慮した簡単なモデルで計算されアームチェアナノリボンにエッジフォノンと呼ばれるフォノンの振幅が終端原子に局在するようなモードがあることが予言した [7]。しかし我々の研究によってエッジフォノンの有無は力定数のとりかたにより決まることがわかった。以下に Igami らが計算した面外振動のフォノン分散関係を再現した図

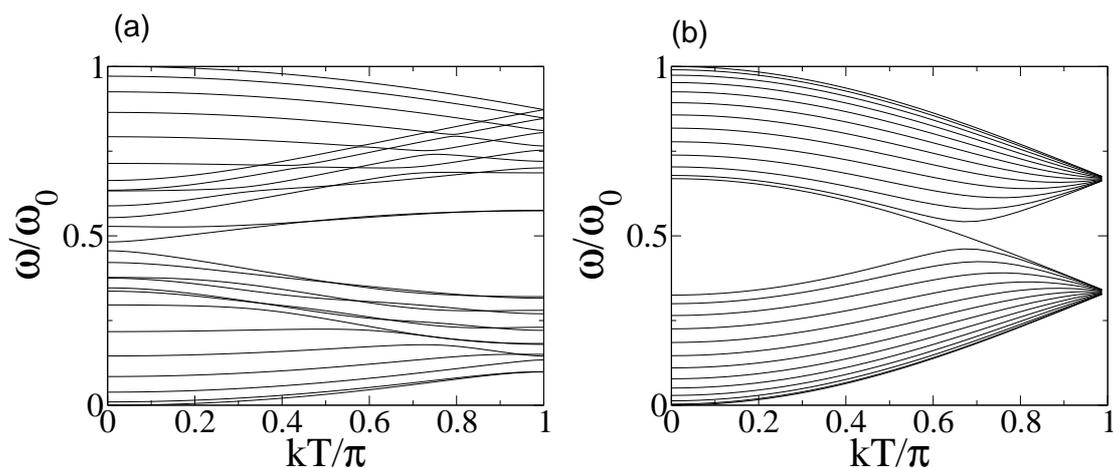


図 1.8: 面外振動の分散関係 (a) アームチェアナノリボン (b) ジグザグナノリボン. 一番高い振動数 ω_0 を 1 に規格化した.

を示す。

近年, Wencai らのグループによってグラフェンのラマン散乱の測定によってグラフェンナノリボンのフォノンのエッジモードに起因されると予想されるピークが観測された (図 1.9)。 1450cm^{-1} , 1530cm^{-1} のピークがグラフェンの端に起因すると考えられている。

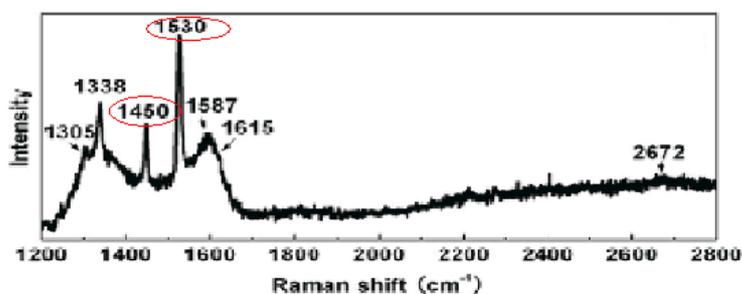


図 1.9: Wencai らによって観測されたラマン散乱強度. 赤で囲んだ 1450cm^{-1} , 1530cm^{-1} のピークがグラフェンの端に起因するモードと考えられている。

第2章 グラフェン, グラフェンナノリボンの基本的な物性

以下に本研究で議論したグラフェンとグラフェンナノリボンの結晶構造について説明する。

2.1 グラフェンの結晶構造と電子構造

2.1.1 グラフェンの結晶構造

炭素原子の基底状態における電子配置は $1s^2 2s^2 2p^2$ である。 $1s$ 軌道のコア電子は他の軌道よりも深い準位 (-284 eV) にあるため多くの物性を考える上で無視してもよい。炭素原子の特徴の一つとして $2s$ 軌道の電子が1つ上の準位へと励起され $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ 軌道と混成軌道を形成することが挙げられる。混成軌道は $2s$ 軌道と交じり合う $2p$ 軌道の数に応じて sp , sp^2 , sp^3 軌道と呼ばれる。炭素原子内の $2s$ 原子を上の準位へと励起するエネルギーが、混成軌道による共有結合の形成をもたらすエネルギーの利得によって相殺されるために、混成軌道が多様な炭素の結晶構造をもたらしている [1]。

2次元グラファイトの構造は、炭素原子間が sp^2 結合によって結ばれた六角網目状の蜂の巣格子である (図 2.1(a))。平面内の炭素間結合は各々 120° をなし、隣接する原子と σ 結合で結ばれている。平面と垂直な方向には $2p_z$ 軌道が広がっており、この軌道に属する π 電子はフェルミ面付近にバンドを作る価電子であるためにグラファイトの物性において最も重要である。我々の身の回りに存在する3次元グラファイトにおいては、2次元グラファイトが層をなしており、そこでは π 電子によるファンデアワールス力がグラファイト層間を弱く結びつけている。本研究ではグラファイトの物性を議論する上で層間に働く弱いファンデアワールス力を無視し、2次元上のグラファイトを考える。以下では2次元グラファイトを単純にグラファイトと呼ぶこともある。

グラファイトの結晶構造および単位格子を図 2.1(a) に示す。点線で囲まれた菱形を単位格子に選び、基本並進ベクトルを x, y 座標で

$$\mathbf{a}_1 = \left(\frac{\sqrt{3}a}{2}, \frac{a}{2} \right), \mathbf{a}_2 = \left(\frac{\sqrt{3}a}{2}, -\frac{a}{2} \right), \quad (2.1.1)$$

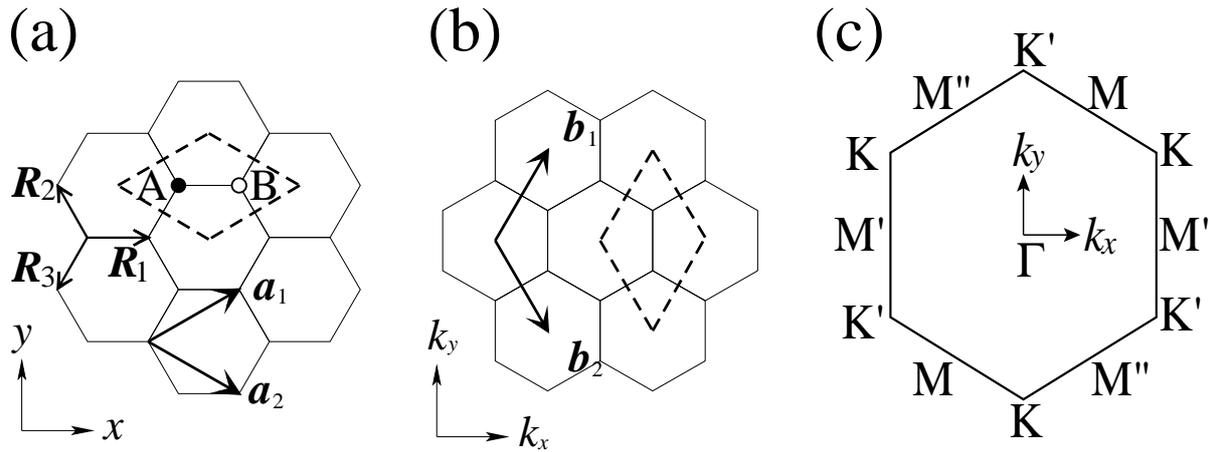


図 2.1: (a) グラファイト六角格子．単位格子は基本並進ベクトル $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ で囲まれた点線の領域である．単位格子内には異なる 2 つの炭素原子 A と B が存在する． $\mathbf{R}_i (i = 1, 2, 3)$ はそれぞれ 3 方向の最近接原子間を結ぶ．(b) グラファイトの逆格子．第一ブリルアンゾーンは逆格子ベクトル $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2$ で囲まれた菱形の領域である．(c) 逆格子ベクトルを用いて変形された第一ブリルアンゾーン．対称性の高い点として，波数空間の原点である Γ 点，六角格子の角の K 点，ゾーン境界の中央の M 点が挙げられる．

とする．炭素原子間距離は $a_{CC} = 0.142 \text{ nm}$ ，格子定数は $a = |\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| = \sqrt{3}a_{CC} = 0.246 \text{ nm}$ である．単位格子内には 2 つの炭素原子が存在し，それらを A 原子， B 原子と呼ぶことにする．グラファイトは A, B 原子が属している 2 つの副格子から成る．1 つの A 原子は 3 つの最近接 B 原子を持ち，それらの原子間を結ぶ位置ベクトルを

$$\mathbf{R}_1 = \left(\frac{a}{\sqrt{3}}, 0 \right), \mathbf{R}_2 = \left(-\frac{a}{2\sqrt{3}}, \frac{a}{2} \right), \mathbf{R}_3 = \left(-\frac{a}{2\sqrt{3}}, -\frac{a}{2} \right), \quad (2.1.2)$$

とする (図 2.1(a))．これらのベクトルは 120° の回転によって互いに重なり合う．

逆格子ベクトルは図 2.1(b) に示されるように，波空間の (k_x, k_y) を用いて，

$$\mathbf{b}_1 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{a} \right), \mathbf{b}_2 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, -\frac{2\pi}{a} \right), \quad (2.1.3)$$

である．基本並進ベクトルと逆格子ベクトルは

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}, \quad (2.1.4)$$

の条件を満足している．(δ_{ij} はのデルタ)

図 2.1(c) は 2 次元グラファイトのブリルアンゾーンである．第一ブリルアンゾーンはグラファイト六角格子を 90° だけ回転した六角格子内にとると議論が進めやすい．対称性の高い点にゾーン中央の Γ 点，ゾーン境界の六角形の角の $K(K')$ 点，ゾーン境界の中央の M 点がある．六角形のゾーンの角には K 点と K' 点という等価ではない対称点交互に並ぶ． K 点と K' 点の非等価性は，逆格子ベクトル \mathbf{b}_i による並進移動で 2 つの点が重なり合わないことから理解できる．

2.1.2 グラフェンの電子構造

グラファイトの電子状態を議論するうえで最も重要な軌道は価電子である $2p_z$ 軌道の π 電子である。 π 電子はフェルミ面付近にバンド構造を持ち、光吸収や熱励起などの外界との相互作用を強く受ける。 sp^2 軌道による σ 電子はフェルミエネルギーに比べて数 eV だけ低いか、または高いエネルギー領域にバンドを作るため、以下の計算では近似として無視する。

グラファイト結晶のもつ並進対称性によって、状態を指定するのに波数ベクトル $\mathbf{k} = (k_x, k_y)$ がよい量子数となる。結晶中のハミルトニアンは次式で与えられる：

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \mathcal{V}(\mathbf{r}). \quad (2.1.5)$$

ここで右辺第一項は電子の運動エネルギー、第二項は結晶中の周期ポテンシャルである。以下ではこの周期ポテンシャル中の電子状態を一体近似のタイトバインディング法で扱う。グラファイトの単位格子内には異なる2つの原子があるため、波数 \mathbf{k} の波動関数を

$$|\Psi_{\mathbf{k}}\rangle = C_{\mathbf{k}}^A |\Psi_{\mathbf{k}}^A\rangle + C_{\mathbf{k}}^B |\Psi_{\mathbf{k}}^B\rangle, \quad (2.1.6)$$

とおける。ここで $|\Psi_{\mathbf{k}}^\alpha\rangle$ $\alpha = A, B$ はそれぞれの副格子におけるブロッホ関数であり、タイトバインディング近似では

$$|\Psi_{\mathbf{k}}^\alpha\rangle = \frac{1}{\sqrt{N_u}} \sum_{\mathbf{r}_i \in \alpha} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i} \phi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad (\alpha = A, B), \quad (2.1.7)$$

と表わされる。ここで $\phi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$ は位置 \mathbf{r}_i に局在している原子内 π 電子の波動関数、 N_u は結晶内の単位格子数である。式 (2.1.7) の波動関数は、単位格子ベクトルだけの並進操作に対して不変であり、ブロッホの定理を満たす。係数 $C_{\mathbf{k}}^A, C_{\mathbf{k}}^B$ は後述するように波動関数が規格直交系を構成するように決定される。

量子数 \mathbf{k} に対応した固有エネルギー $E_{\mathbf{k}}$ を求める。量子力学における変分原理によると、エネルギー固有値は次の値を最小化することで得られる：

$$\begin{aligned} E_{\mathbf{k}} &= \frac{\langle \Psi_{\mathbf{k}} | \mathcal{H} | \Psi_{\mathbf{k}} \rangle}{\langle \Psi_{\mathbf{k}} | \Psi_{\mathbf{k}} \rangle} \\ &= \frac{\sum_{\alpha, \beta} C_{\mathbf{k}}^{\beta*} C_{\mathbf{k}}^{\alpha} \langle \Psi_{\mathbf{k}}^{\beta} | \mathcal{H} | \Psi_{\mathbf{k}}^{\alpha} \rangle}{\sum_{\alpha, \beta} C_{\mathbf{k}}^{\beta*} C_{\mathbf{k}}^{\alpha} \langle \Psi_{\mathbf{k}}^{\beta} | \Psi_{\mathbf{k}}^{\alpha} \rangle}. \end{aligned} \quad (2.1.8)$$

係数 $C_{\mathbf{k}}^{\beta*}$ を変分パラメータとみなすと、最小値となるための必要条件是微係数がゼロに

なることであるから

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial E_{\mathbf{k}}}{\partial C_{\mathbf{k}}^{\beta*}} &= \left[\sum_{\alpha} C_{\mathbf{k}}^{\alpha} \langle \Psi_{\mathbf{k}}^{\beta} | \mathcal{H} | \Psi_{\mathbf{k}}^{\alpha} \rangle \sum_{\alpha', \beta'} C_{\mathbf{k}}^{\beta'*} C_{\mathbf{k}}^{\alpha'} \langle \Psi_{\mathbf{k}}^{\beta'} | \Psi_{\mathbf{k}}^{\alpha'} \rangle \right. \\
 &\quad \left. - \sum_{\alpha, \beta'} C_{\mathbf{k}}^{\beta'*} C_{\mathbf{k}}^{\alpha} \langle \Psi_{\mathbf{k}}^{\beta'} | \mathcal{H} | \Psi_{\mathbf{k}}^{\alpha} \rangle \sum_{\alpha'} C_{\mathbf{k}}^{\alpha'} \langle \Psi_{\mathbf{k}}^{\beta} | \Psi_{\mathbf{k}}^{\alpha'} \rangle \right] / \left[\sum_{\alpha, \beta} C_{\mathbf{k}}^{\beta*} C_{\mathbf{k}}^{\alpha} \langle \Psi_{\mathbf{k}}^{\beta} | \Psi_{\mathbf{k}}^{\alpha} \rangle \right]^2 \\
 &= \sum_{\alpha, \alpha', \beta'} C_{\mathbf{k}}^{\alpha'} C_{\mathbf{k}}^{\beta'*} \langle \Psi_{\mathbf{k}}^{\beta'} | \Psi_{\mathbf{k}}^{\alpha'} \rangle \left[\langle \Psi_{\mathbf{k}}^{\beta} | \mathcal{H} | \Psi_{\mathbf{k}}^{\alpha} \rangle - E_{\mathbf{k}} \langle \Psi_{\mathbf{k}}^{\beta} | \Psi_{\mathbf{k}}^{\alpha} \rangle \right] C_{\mathbf{k}}^{\alpha} / \left[\sum_{\alpha, \beta} C_{\mathbf{k}}^{\beta*} C_{\mathbf{k}}^{\alpha} \langle \Psi_{\mathbf{k}}^{\beta} | \Psi_{\mathbf{k}}^{\alpha} \rangle \right]^2 \\
 &= 0,
 \end{aligned} \tag{2.1.9}$$

を得る。 α' と β' に関する和は定数なので落とすことができ、最終的にエネルギー固有値 $E_{\mathbf{k}}$ を与える方程式は、 $C_{\mathbf{k}}^{\alpha}$ が非自明な解となるための条件として

$$\det [\mathcal{H} - ES] = 0, \tag{2.1.10}$$

で与えられる。ここでハミルトニアン行列 $\mathcal{H}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \langle \Psi_{\mathbf{k}}^{\alpha} | \mathcal{H} | \Psi_{\mathbf{k}}^{\beta} \rangle$, 重なり積分行列 $S_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \langle \Psi_{\mathbf{k}}^{\alpha} | \Psi_{\mathbf{k}}^{\beta} \rangle$ を導入した。式 (2.1.10) を解くことによってエネルギー固有値 $E_{\mathbf{k}}$ と波動関数の展開係数 $C_{\mathbf{k}}^{\alpha}$ を求めることができる。

ハミルトニアン行列は $|\Psi_{\mathbf{k}}^A\rangle$, $|\Psi_{\mathbf{k}}^B\rangle$ を基底とすることによって次のように 2×2 行列で表現される：

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} H_{AA} & H_{AB} \\ H_{BA} & H_{BB} \end{pmatrix}. \tag{2.1.11}$$

最近接タイトバインディング法の枠組みで、オンサイト (同一サイト) 上、および隣接するサイト間の相互作用の項のみを考慮してそれぞれの項を具体的に計算する。まず H_{AA} 成分は第二次近接以上の項を無視し、オンサイトの積分のみを考慮すると、

$$\begin{aligned}
 H_{AA} &= \langle \Psi_{\mathbf{k}}^A | \mathcal{H} | \Psi_{\mathbf{k}}^A \rangle \\
 &= \frac{1}{N_u} \sum_{\mathbf{r}_A, \mathbf{r}'_A} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_A - \mathbf{r}'_A)} \langle \phi(\mathbf{r} - \mathbf{r}'_A) | \mathcal{H} | \phi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_A) \rangle \\
 &= \frac{\varepsilon_{2p}}{N_u} \sum_{\mathbf{r}_A} 1 \\
 &= \varepsilon_{2p},
 \end{aligned} \tag{2.1.12}$$

となる。 $\varepsilon_{2p} = \langle \phi(\mathbf{r}) | \mathcal{H} | \phi(\mathbf{r}) \rangle$ は1電子のオンサイトのエネルギーである。また (A, B) 成

分は

$$\begin{aligned}
 H_{AB} &= \langle \Psi_{\mathbf{k}}^A | \mathcal{H} | \Psi_{\mathbf{k}}^B \rangle \\
 &= \frac{1}{N_u} \sum_{\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_B} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_B - \mathbf{r}_A)} \langle \phi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_A) | \mathcal{H} | \phi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_B) \rangle \\
 &= \frac{\gamma_0}{N_u} \sum_{\mathbf{r}_A} \sum_{i=1,2,3} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i} \\
 &= \gamma_0 f(\mathbf{k}),
 \end{aligned} \tag{2.1.13}$$

である。 $\gamma_0 = \langle \phi(\mathbf{r}) | \mathcal{H} | \phi(\mathbf{r} + \mathbf{R}_i) \rangle$ は最近接原子間の飛び移り積分 ($\gamma_0 < 0$) であり, 関数 $f(\mathbf{k})$ を以下のように導入した:

$$f(\mathbf{k}) = \sum_{i=1}^3 e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i} = e^{ik_x a / \sqrt{3}} + 2e^{-ik_x a / 2\sqrt{3}} \cos \frac{a}{2}. \tag{2.1.14}$$

H_{BA} 成分は H_{AB} 成分の複素共役であり, H_{BB} 成分は A 原子と B 原子が同数含まれていることから H_{AA} 成分に等しい。重なり積分行列は, ハミルトニアン行列におけるオンサイトエネルギー ε_{2p} をオンサイトの重なり積分 1 で, 飛び移り積分 γ_0 を隣接サイト間の重なり積分 s で置き換えることで得る。ここで $2p_z$ 軌道 $\phi(\mathbf{r})$ が規格化されているとしている。以上の計算より, Schrödinger 方程式 $\mathcal{H}|\Psi_{\mathbf{k}}\rangle = E|\Psi_{\mathbf{k}}\rangle$ を行列形式で書き表すと,

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{2p} & \gamma_0 f(\mathbf{k}) \\ \gamma_0 f^*(\mathbf{k}) & \varepsilon_{2p} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_{\mathbf{k}}^A \\ C_{\mathbf{k}}^B \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} 1 & s f(\mathbf{k}) \\ s f^*(\mathbf{k}) & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_{\mathbf{k}}^A \\ C_{\mathbf{k}}^B \end{pmatrix}, \tag{2.1.15}$$

となる。非自明な解は式 (2.1.15) の永年方程式, すなわち式 (2.1.10) を解くことによって与えられ, このときエネルギー固有値は

$$\begin{vmatrix} \varepsilon_{2p} - E & f(\mathbf{k})(\gamma_0 - sE) \\ f^*(\mathbf{k})(\gamma_0 - sE) & \varepsilon_{2p} - E \end{vmatrix} = 0, \tag{2.1.16}$$

より

$$E_{\mathbf{k}} = \frac{\varepsilon_{2p} \pm \gamma_0 w(\mathbf{k})}{1 \pm s w(\mathbf{k})}, \tag{2.1.17}$$

となる。式 (2.1.17) 中の正符号 (+) は価電子帯のエネルギー固有値, 負符号 (-) は伝導帯のエネルギー固有値にそれぞれ対応する ($\gamma_0 < 0$)。また波数 \mathbf{k} の関数として

$$w(\mathbf{k}) = \sqrt{|f(\mathbf{k})|^2} = \sqrt{1 + 4 \cos \frac{\sqrt{3}k_x a}{2} \cos \frac{k_y a}{2} + 4 \cos^2 \frac{k_y a}{2}}, \tag{2.1.18}$$

を導入した。

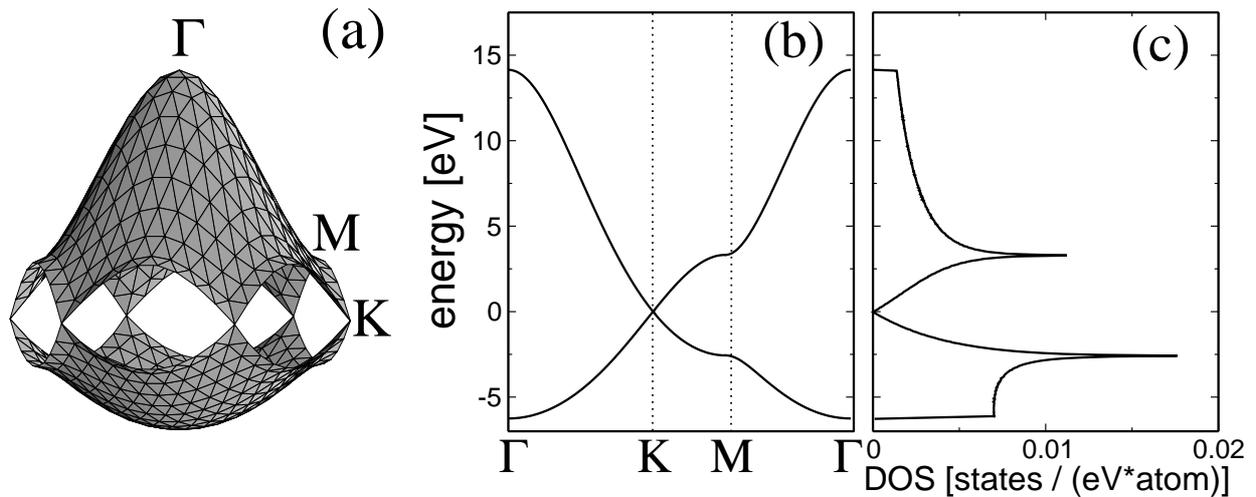


図 2.2: グラファイトの π バンドおよび π^* バンドを (a) ブリルアンゾーン内について, (b) 対称線 Γ - K - M - Γ に沿って描いている. 使用したタイトバインディングパラメータは $\varepsilon_{2p} = 0$ eV, $\gamma_0 = -2.89$ eV, $s = 0.129$ である. (c) 2次元グラファイトの状態密度. 2つのバンドがフラットになる M 点でピークを示し, 2つのバンドが接する K 点で状態密度がゼロになる.

図 2.2 にグラファイトのエネルギー分散関係と状態密度を示す. $s = 0$ の場合, Γ 点で最大のバンド幅 $6|\gamma_0|$ となり, M 点でバンド幅は $2|\gamma_0|$ となる. K 点と K' 点で伝導バンドと価電子バンドが連続的につながるため, グラファイトは半金属的な性質を示す. したがって, K 点付近でのエネルギー分散が重要となる. $\mathbf{K} = (0, 4\pi/3a)$ 近傍で $f(\mathbf{k})$ を展開すると

$$f(\mathbf{k} + \mathbf{K}) \simeq \frac{\sqrt{3}a}{2}(ik_x - k_y) - \frac{a^2}{8}(k_x - ik_y)^2, \quad (2.1.19)$$

となる. したがって K 点付近でのエネルギー分散はフェルミ面を頂点とした円錐形になる:

$$E_{\mathbf{k}+\mathbf{K}} = \pm \frac{\sqrt{3}a\gamma_0}{2}k. \quad (2.1.20)$$

ここで $k = \sqrt{k_x^2 + k_y^2}$ は K 点からの距離である.

2.2 グラフェンナノリボンの結晶構造と電子構造

2.2.1 グラフェンナノリボンの結晶構造

グラフェンナノリボンとはナノスケールの有限の幅をもつ1次元のグラフェンのことである. 本研究で考えたグラフェンナノリボンはその端の形状によって2種類ありアームチェアナノリボンとジグザグナノリボンと呼ばれる.

図 2.3 の (a), (b) はそれぞれアームチェアナノリボン, ジグザグナノリボンの構造を示しており四角で囲まれている部分はそれぞれのナノリボンのユニットセルである. $1 \sim N$ の

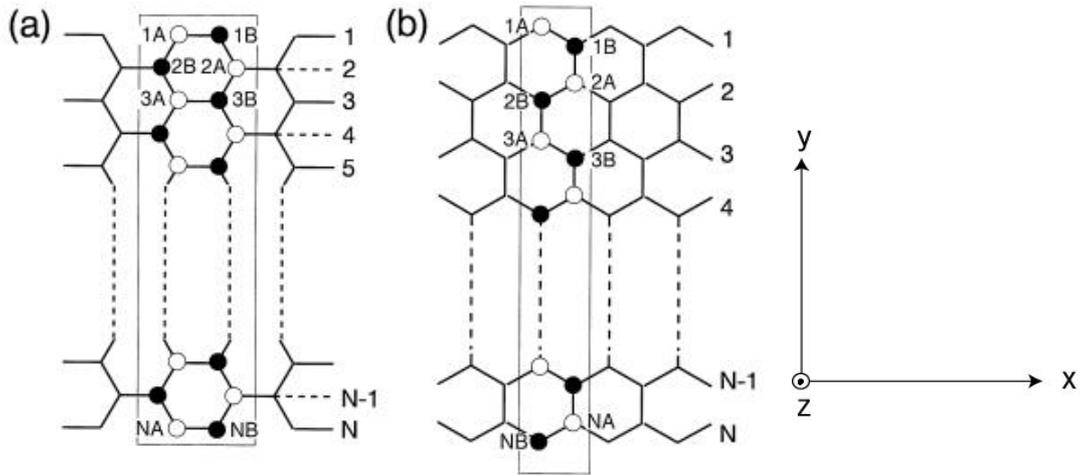


図 2.3: (a) アームチェアナノリボン, (b) ジグザグナノリボンの構造. 四角で囲まれている部分はユニットセルで数字 N によってナノリボンの幅が定義され $2N$ がユニットセルに含まれる原子数になっている。○, ● はユニットセル中の二種類の副格子を表して A, B でラベル付けされている。

数字によってナノリボンの幅が定義されている。図 2.3(a),(b) のユニットセル中の原子は 2 種類の副格子からなっており ○ は A 原子, ● は B 原子とラベルをつけている。グラフェンのユニットセルは図 2.1(a) のように 2 次元構造であるのに対し, グラフェンナノリボンのユニットセルは 1 次元構造である。図 2.3(a),(b) のユニットセルをみると y 軸方向には有限の長さをもち x 方向に周期的な構造をもっている。図 2.3(a) のように x 方向に周期的な構造もっているアームチェアナノリボンの並進対称ベクトル \mathbf{a} , 逆格子ベクトル \mathbf{b} はそれぞれ炭素原子間距離 $a_{CC} = 0.142\text{nm}$ を用いて

$$\mathbf{a} = (3, 0) a_{CC}, \mathbf{b} = \left(\frac{1}{3}, 0\right) \frac{2\pi}{a_{CC}} \quad (2.2.1)$$

となる。一方, ジグザグナノリボン場合の並進対称ベクトル \mathbf{a} , 逆格子ベクトル \mathbf{b} は,

$$\mathbf{a} = (\sqrt{3}, 0) a_{CC}, \mathbf{b} = \left(\frac{1}{\sqrt{3}}, 0\right) \frac{2\pi}{a_{CC}} \quad (2.2.2)$$

である。

2.2.2 グラフェンナノリボンの電子構造

本節ではグラフェンナノリボンの π 電子のエネルギー分散関係 [8] をタイトバインディング法によって計算する。グラフェンナノリボンは図 2.3 のようにユニットセル中に $2N$ 個の原子が存在するため波数 \mathbf{k} の波動関数

$$|\Psi_{\mathbf{k}}\rangle = C_{\mathbf{k}}^{1A} |\Psi_{\mathbf{k}}^{1A}\rangle + C_{\mathbf{k}}^{1B} |\Psi_{\mathbf{k}}^{1B}\rangle + \dots + C_{\mathbf{k}}^{NA} |\Psi_{\mathbf{k}}^{NA}\rangle + C_{\mathbf{k}}^{NB} |\Psi_{\mathbf{k}}^{NB}\rangle \quad (2.2.3)$$

$$|\Psi_{\mathbf{k}}^{\alpha}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N_u}} \sum_{\mathbf{r}_i \in \alpha} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i} \phi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad (\alpha = 1A, 1B, \dots, NA, NB), \quad (2.2.4)$$

と表わされる。ここで $\phi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$ は位置 \mathbf{r}_i に局在している原子内 π 電子の波動関数, N_u は結晶内の単位格子数である。波動関数は単位格子ベクトルだけの並進操作に対して不変であり, ブロッホの定理を満たす。ナノリボンの電子構造の計算もグラフェンの電子構造の計算と同様に変分原理によってエネルギー固有値を求めることができる。式 (2.1.8), 式 (2.1.9) と同様の計算をし,

$$\det[\mathcal{H} - ES] = 0, \quad (2.2.5)$$

を得る。ここでハミルトニアン行列 $\mathcal{H}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \langle \Psi_{\mathbf{k}}^{\alpha} | \mathcal{H} | \Psi_{\mathbf{k}}^{\beta} \rangle$, 重なり積分行列 $S_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \langle \Psi_{\mathbf{k}}^{\alpha} | \Psi_{\mathbf{k}}^{\beta} \rangle$ としている。ハミルトニアン行列は $|\Psi_{\mathbf{k}}^{1A}\rangle, |\Psi_{\mathbf{k}}^{1B}\rangle, \dots, |\Psi_{\mathbf{k}}^{NA}\rangle, |\Psi_{\mathbf{k}}^{NB}\rangle$ を基底とすることによって次のように $2N \times 2N$ 行列で表現される:

$$H = \begin{pmatrix} H_{1A,1A} & H_{1A,1B} & \cdots & H_{1A,NB} \\ H_{1B,1A} & H_{1B,1B} & & \\ \vdots & & \ddots & \\ H_{NB,1A} & \cdots & \cdots & H_{NB,NB} \end{pmatrix} \quad (2.2.6)$$

最近接タイトバインディング法でオンサイトのハミルトニアンを (2.1.12) と同様の計算によって

$$H_{1A,1A} = H_{1B,1B} = \cdots = H_{AN,AN} = H_{NB,NB} = \varepsilon_{2p} \quad (2.2.7)$$

ここで $\varepsilon_{2p} = \langle \phi(\mathbf{r}) | \mathcal{H} | \phi(\mathbf{r}) \rangle$ は1電子のオンサイトエネルギーである。次に $\alpha \neq \beta$ ($\alpha, \beta = 1A, 1B, \dots, NA, NB$) として

$$\begin{aligned} H_{\alpha,\beta} &= \langle \Psi_{\mathbf{k}}^{\alpha} | \mathcal{H} | \Psi_{\mathbf{k}}^{\beta} \rangle \\ &= \frac{1}{N_u} \sum_{\mathbf{r}_{\alpha}, \mathbf{r}_{\beta}} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_{\alpha} - \mathbf{r}_{\beta})} \langle \phi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\alpha}) | \mathcal{H} | \phi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\beta}) \rangle \\ &= \frac{\gamma_0}{N_u} \sum_{\mathbf{r}_{\alpha}} \sum_{\Delta \mathbf{R}_x^{(\beta,\alpha)}} e^{ik_x R_x^{(\beta,\alpha)}} \\ &= \gamma \sum_{\Delta R_x^{\beta,\alpha}} e^{ik_x \Delta R_x^{\beta,\alpha}}, \end{aligned} \quad (2.2.8)$$

ここで α 原子の座標 r_{α} からみた β 原子の座標 r_{β} の相対座標を $\Delta \mathbf{R}^{\beta,\alpha} = \mathbf{r}_{\beta} - \mathbf{r}_{\alpha}$, その x 成分を $\Delta R_x^{\beta,\alpha}$, またグラフェンナノリボンの逆格子空間は一次元的な構造をしているため波数を $k = (k_x, 0, 0)$ とし $\gamma_0 = \langle \phi(\mathbf{r}) | \mathcal{H} | \phi(\mathbf{r} + \mathbf{R}_i) \rangle$ は最近接原子間の飛び移り積分 ($\gamma_0 < 0$) とした。実際に図 2.3(a) のアームチェアナノリボンについてハミルトニアンの成分 $H_{1A,1B}, H_{1B,2A}$ を計算してみる。最初に 1A 原子からみた 1B 原子の相対座標は

$$\Delta \mathbf{R}^{(1B,1A)} = \mathbf{r}_{1B} - \mathbf{r}_{1A} = (a_{CC}, 0, 0) \quad (2.2.9)$$

よってハミルトニアン $H_{1A,1B}$ は

$$H_{1A,1B} = \gamma_0 e^{ik_x \Delta \mathbf{R}_x^{(1B,1A)}} = \gamma_0 e^{ia_{CC} k_x} \quad (2.2.10)$$

と求めることができる。同様にして $H_{1B,2A}$ を計算する。1B 原子の座標 r_{1B} からみた 2A 原子の座標 r_{2A} の相対座標は,

$$\Delta \mathbf{R}^{(2A,1B)} = \mathbf{r}_{2A} - \mathbf{r}_{1B} = \left(\frac{a_{CC}}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2} a_{CC}, 0 \right) \quad (2.2.11)$$

よってハミルトニアン $H_{1B,2A}$ は

$$H_{1A,2B} = \gamma_0 e^{ik_x \Delta \mathbf{R}_x^{(2A,1B)}} = \gamma_0 e^{i\frac{a_{CC}}{2} k_x} \quad (2.2.12)$$

このような手順でハミルトニアン (2.2.6) の行列を原子数が 6 個ユニットセル中にある場合 ($N=3$) のアームチェアナノリボンについて計算すると,

$$H = \begin{pmatrix} \varepsilon_{2p} & \gamma_0 e^{ik_x a_{CC}} & 0 & \gamma_0 e^{i\frac{k_x a_{CC}}{2}} & 0 & 0 \\ \gamma_0 e^{-ik_x a_{CC}} & \varepsilon_{2p} & \gamma_0 e^{-i\frac{k_x a_{CC}}{2}} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \gamma_0 e^{i\frac{k_x a_{CC}}{2}} & \varepsilon_{2p} & \gamma_0 e^{ik_x a_{CC}} & 0 & \gamma_0 e^{i\frac{k_x a_{CC}}{2}} \\ \gamma_0 e^{-i\frac{k_x a_{CC}}{2}} & 0 & \gamma_0 e^{-ik_x a_{CC}} & \varepsilon_{2p} & \gamma_0 e^{-i\frac{k_x a_{CC}}{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \gamma_0 e^{i\frac{k_x a_{CC}}{2}} & \varepsilon_{2p} & \gamma_0 e^{ik_x a_{CC}} \\ 0 & 0 & \gamma_0 e^{-i\frac{k_x a_{CC}}{2}} & 0 & \gamma_0 e^{-ik_x a_{CC}} & \varepsilon_{2p} \end{pmatrix} \quad (2.2.13)$$

また, 重なり積分は

$$S = \begin{pmatrix} \varepsilon_{2p} & s_0 e^{ik_x a_{CC}} & 0 & s_0 e^{i\frac{k_x a_{CC}}{2}} & 0 & 0 \\ s_0 e^{-ik_x a_{CC}} & \varepsilon_{2p} & s_0 e^{-i\frac{k_x a_{CC}}{2}} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & s_0 e^{i\frac{k_x a_{CC}}{2}} & \varepsilon_{2p} & s_0 e^{ik_x a_{CC}} & 0 & s_0 e^{i\frac{k_x a_{CC}}{2}} \\ s_0 e^{-i\frac{k_x a_{CC}}{2}} & 0 & s_0 e^{-ik_x a_{CC}} & \varepsilon_{2p} & s_0 e^{-i\frac{k_x a_{CC}}{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & s_0 e^{i\frac{k_x a_{CC}}{2}} & \varepsilon_{2p} & s_0 e^{ik_x a_{CC}} \\ 0 & 0 & s_0 e^{-i\frac{k_x a_{CC}}{2}} & 0 & s_0 e^{-ik_x a_{CC}} & \varepsilon_{2p} \end{pmatrix} \quad (2.2.14)$$

と表すことができる。ここで $s_0 = \langle \phi(\mathbf{r}) | \mathcal{H} | \phi(\mathbf{r} + \mathbf{R}_i) \rangle$ は第一近接の重なり積分の値 ($s_0 > 0$) としている。求めた H, S の値を用いて永年方程式 (2.25) を解くことによってアームチェアの分散関係が得られる。

次に図 2.3(b) のジグザグナノリボンについてのハミルトニアンの成分成分 $H_{1A,1B}$ を計算してみる。計算を簡単にするためグラフェンの格子定数で定義した $a = \sqrt{3} a_{CC} = 0.246 \text{nm}$

を用いて 1A 原子に近接する 1B 原子の相対座標を計算する。ここで 1A 原子に近接する 1B 原子は 1A 原子と同一ユニットセルと近接ユニットセルに一つずつもつ。それぞれの原子の座標を r_{1B}, r'_{1B} とし 1A 原子からみた相対座標を $\Delta R^{(1B,1A)}, \Delta R'^{(1B,1A)}$ とすると相対座標はそれぞれ,

$$\Delta R^{(1B,1A)} = r_{1B} - r_{1A} = \left(\frac{a}{2}, -\frac{a}{\sqrt{3}}, 0 \right) \quad (2.2.15)$$

$$\Delta R'^{(1B,1A)} = r'_{1B} - r_{1A} = \left(-\frac{a}{2}, -\frac{a}{\sqrt{3}}, 0 \right) \quad (2.2.16)$$

と書く事ができる。(2.2.8) 式にしたがって計算すると,

$$\begin{aligned} H_{1A,1B} &= \gamma_0 \left\{ e^{ik_x \Delta R_x^{(2A,1B)}} + e^{ik_x \Delta R'_x^{(2A,1B)}} \right\} \\ &= \gamma_0 \left\{ e^{\frac{ik_x a}{2}} + e^{-\frac{ik_x a}{2}} \right\} \\ &= 2\gamma_0 \cos\left(\frac{k_x a}{2}\right) \end{aligned} \quad (2.2.17)$$

このような手順でハミルトニアン (2.2.6) の行列をユニットセル中に 6 個ある場合のジグザグナノリボンについて計算すると,

$$H = \begin{pmatrix} 0 & \gamma_0 f & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \gamma_0 f & 0 & \gamma_0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \gamma_0 & 0 & \gamma_0 f & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \gamma_0 f & 0 & \gamma_0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \gamma_0 & 0 & \gamma_0 f \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \gamma_0 f & 0 \end{pmatrix} \quad (2.2.18)$$

重なり積分は

$$S = \begin{pmatrix} 0 & s_0 f & 0 & 0 & 0 & 0 \\ s_0 f & 0 & s_0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & s_0 & 0 & s_0 f & 0 & 0 \\ 0 & 0 & s_0 f & 0 & s_0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & s_0 & 0 & s_0 f \\ 0 & 0 & 0 & 0 & s_0 f & 0 \end{pmatrix} \quad (2.2.19)$$

となる。求めた H, S の値を用いて永年方程式 (2.2.5) を解くことによってジグザグナノリボンの分散関係を求めることができる。

図 2.4(a) にアームチェアナノリボンの分散関係と図 2.4(b) にジグザグナノリボンの分散関係を示した。横軸は kT/π である T はユニットセルの x 方向の大きさとアームチェア

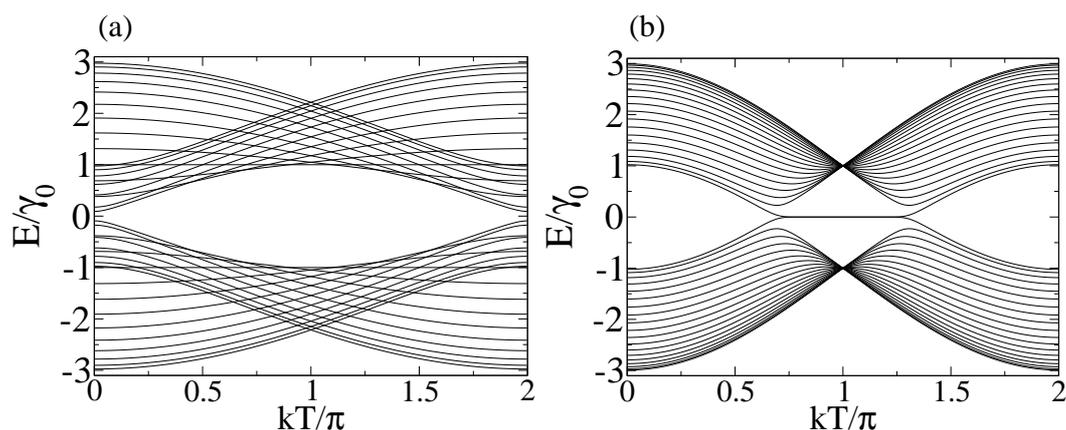


図 2.4: ユニットセルに原子数が 26 個ある場合の (a) アームチェアナノリボン, (b) ジグザグナノリボンの分散関係を描いた. 横軸は T をユニットセルの大きさで k を波数し $k=0$ から第一ブリルアンゾーンの端までの範囲をプロットした. 縦軸は $\gamma_0 = 3.0\text{eV}$ とし E/γ_0 をプロットしている. $\varepsilon = 0\text{eV}, s_0 = 0\text{eV}$ とした.

ナノリボンの場合は, $T = 3a_{CC}$ ジグザグナノリボンの場合は $T = \sqrt{3}a_{CC}$ となる. k は波数でアームチェアナノリボンの場合は第一ブリルアンゾーンと等しい範囲 $0 \leq k \leq \frac{2\pi}{3a_{CC}}$ で変化させプロットした. 一方ジグザグナノリボンの第一ブリルアンゾーンと等しい範囲 $0 \leq k \leq \frac{2\pi}{\sqrt{3}a_{CC}}$ で変化させプロットした. 縦軸は最近接原子間の飛び移り積分 $\gamma_0 = 3.0 \text{ eV}$ を用いエネルギー E を γ_0 で割った値 $\frac{E}{\gamma_0}$ とした. ここでオンサイトエネルギー $\varepsilon_{2p} = 0$ とし重なり積分 $s_0 = 0$ とし計算した.

第3章 フォノン

結晶中の原子は熱などによって微小に変位することができ振動 [9] を引きをおこす。この振動を格子振動とよび、格子振動を量子化 (離散化) したものをフォノン [10][11][12] と呼ぶ。R.Saitoらは中心の原子から第4近接までの原子を考慮し force constant model とよばれるモデルを用いて格子の振動を計算した [13]。本研究では force constant model を第14近接までに拡張し force constant パラメータを得た。以下に force constant model の詳細を説明する。

3.1 force constant model

force constant model とは、ある原子に作用する力を回りの原子との間の距離に比例するばねモデルのことである。ある原子の運動はより遠くの原子からの力の寄与をとりいれることによって実験で得られるフォノン分散関係を再現することができる。force constant パラメータの値は実験の結果を fit することによって求めることができる。ここでは force constant model をダイナミカルマトリックスと力のテンソルの部分に分けて導出する。

3.1.1 ダイナミカルマトリックスの導出

i 番目の炭素原子の運動方程式は、

$$M_i \frac{d^2}{dt^2} \mathbf{u}_i = \sum_j K^{(ij)} (\mathbf{u}_j - \mathbf{u}_i) \quad (3.1.1)$$

と書ける。ここで M_i は i 番目の炭素原子の質量、 j は i 番目の原子の近接原子、 \mathbf{u}_i は i 原子の平衡位置からの変位である。また、 $K^{(ij)}$ は原子間力を与えるテンソルで

$$K^{(ij)} = \begin{pmatrix} K_{xx} & K_{xy} & K_{xz} \\ K_{yx} & K_{yy} & K_{yz} \\ K_{zx} & K_{zy} & K_{zz} \end{pmatrix} \quad (3.1.2)$$

で表され、 i 番目の原子と j 番目の原子の距離や結晶構造によって決まる定数である。 \mathbf{u}_i をフーリエ展開すると以下の式を得る。

$$\mathbf{u}_{k,s} = \frac{1}{N_\Omega} \sum_{\mathbf{R}_s} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_s - \omega t)} \mathbf{u}_s \quad (3.1.3)$$

ここで, N_Ω はフォノンの全状態数, $\mathbf{u}_{k,s}$ は s 番目の粒子の波数 k に対する変位, R_s は s 番目の粒子の位置, ω は各モードの振動数である。注意する点として、グラフェンの A 原子と B 原子は互いに基本並進ベクトルで結ばれていないので、フーリエ展開する際の原子の和は A 原子 (B 原子) のみでとる必要がある。式 (3.1.3) を式 (3.1.1) に代入して

$$\left(\sum_j K^{(ij)} - M_i \omega^2 I \right) \sum_{\mathbf{k}'} e^{-i\mathbf{k}'\mathbf{R}_i} \mathbf{u}_{\mathbf{k}',i} = \sum_j K^{(ij)} \sum_{\mathbf{k}'} e^{-i\mathbf{k}'\mathbf{R}_j} \mathbf{u}_{\mathbf{k}',j} \quad (3.1.4)$$

を得る。ここで式 (3.1.4) の両辺に $e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_i}$ をかけて \mathbf{R}_i で和をとり次の条件を考える。

$$\sum_i e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\mathbf{R}_i} = N_\Omega \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \quad (3.1.5)$$

式 (3.1.5) の条件を用いることにより, 式 (3.1.4) は以下の様に表わされる。この条件を用いることにより,

$$\left(\sum_j K^{(ij)} - M_i \omega^2 I \right) \mathbf{u}_{\mathbf{k},i} = \sum_j K^{(ij)} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)} \mathbf{u}_{\mathbf{k},j} \quad (3.1.6)$$

ここで I は単位行列である。さらに,

$$\mathbf{u}_{\mathbf{k}} = {}^t(\mathbf{u}_{\mathbf{k}}^A, \mathbf{u}_{\mathbf{k}}^B) \quad (3.1.7)$$

を導入すると、式 (3.1.6) は次のようにダイナミカルマトリックス $D(\mathbf{k})$ を用いて以下のように書き直せる。

$$D(\mathbf{k})\mathbf{u}_{\mathbf{k}} = 0, \quad D(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} D^{AA}(\mathbf{k}) & D^{AB}(\mathbf{k}) \\ D^{BA}(\mathbf{k}) & D^{BB}(\mathbf{k}) \end{pmatrix} \quad (3.1.8)$$

これを 3×3 の行列に分解して、ダイナミカルマトリックスの ij 小行列は、

$$D^{ij}(\mathbf{k}) = \left(\sum_{j''} K^{(ij'')} - M_i \omega^2(\mathbf{k}) I \right) \delta_{ij} - \sum_{j'} K^{(ij')} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{j'})} \quad (3.1.9)$$

である。ここで, j'' は i 番目の原子と近接するすべての原子であり, δ_{ij} は $i = j$ の時 1, $i \neq j$ の時 0 となるクロネッカーのデルタである。また, j' は j 番目の原子と同じ種類の原子をすべて表している。次に第四近接までの原子からの力の寄与を取り入れた 2 次元グラファイトのフォノンの計算をする際に用いられるダイナミカルマトリックスの詳細について示す。

まず 2 次元原子グラファイトの近接原子について図 3.1 を用いて説明する。図 3.1(a) は A 原子を中心にしたときの第四近接までの近接原子である。黒丸が中心の A 原子, 白丸が第一近接の B 原子, 黒四角形が第二近接の A 原子, 白四角形が第三近接の B 原子, 白丸が第四近接の A 原子になる。図 3.1(b) は B 原子を中心にしたときの第四近接までの近接

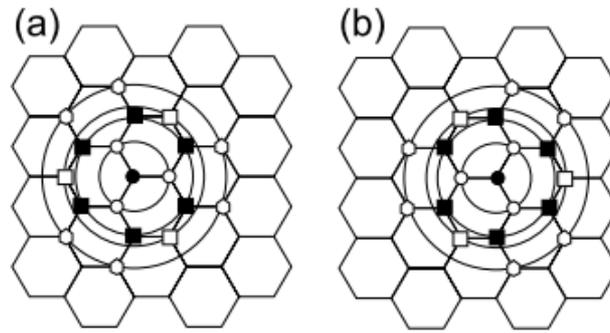


図 3.1: (a) A 原子を中心にしたときの第四近接までの近接原子. 黒丸が中心の A 原子, 白丸が第一近接の B 原子, 黒四角形が第二近接の A 原子, 白四角形が第三近接の B 原子, 白丸が第四近接の A 原子になる. (b) B 原子を中心にしたときの第四近接までの近接原子. 黒丸が中心の B 原子, 白四角形が第一近接の A 原子, 黒四角形が第二近接の B 原子, 白四角形が第三近接の A 原子, 白丸が第四近接の A 原子になる.

原子である。黒丸が中心の B 原子, 白四角形が第一近接の A 原子, 黒四角形が第二近接の B 原子, 白四角形が第三近接の A 原子, 白丸が第四近接の A 原子になる。式 (3.1.9) の $D^{AA}(\mathbf{k}), D^{AB}(\mathbf{k}), D^{BA}(\mathbf{k}), D^{BB}(\mathbf{k})$ は x, y, z の 3 つの自由度を考えると 3×3 の行列になる。 D^{AB} は図 3.1(a) を見て A 原子 (黒丸) の第一近接原子である白丸で表した 3 個の原子の他に, 白四角形の第 3 近接原子 3 個, 白六角形の第四近接原子 6 個, 計 12 個までの和をとったものになる。次に D^{AA} は A 原子 (黒丸) の黒四角形の第 2 近接原子 6 個の原子の和 (式 (3.1.9) の第 2 項) の他に, 式 (3.1.9) の第 1 項が示すように A 原子に近接する第 4 近接までのすべての原子の 18 個の各力のテンソルの和が加わる。 D^{BB}, D^{BA} も同じようにもとまる。次節に力のテンソルの作り方を説明する。

3.1.2 力のテンソルの導入

いま図 3.2 のように xyz 座標を決め A 原子と最近接原子である x 軸上にある B1 原子を考えると力のテンソルは次式によって表わされる。

$$K^{(A,B_1)} = \begin{pmatrix} \phi_r^{(1)} & 0 & 0 \\ 0 & \phi_{ti}^{(1)} & 0 \\ 0 & 0 & \phi_{to}^{(1)} \end{pmatrix} \quad (3.1.10)$$

ここで $\phi_r^{(n)}, \phi_{ti}^{(n)}, \phi_{to}^{(n)}$ はそれぞれ, 第 n 近接におけるおけるボンド方向 (radial bond stretching), ボンド方向と垂直でグラファイト平面内 (in-plane tangential bond bending), ボンド方向と垂直で平面外 (out-of-plane tangential bond bending) の力の定数である。B1 原子の座標

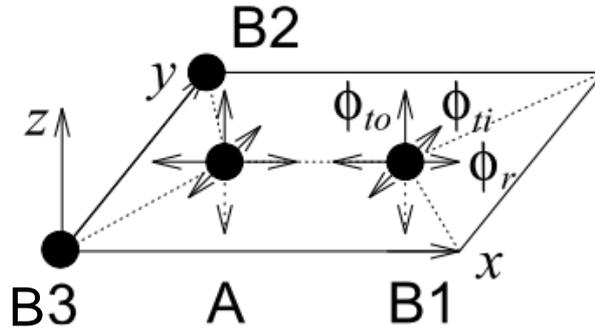


図 3.2: 振動方向による力の定数. ϕ_r はグラファイトと同一面内でボンドと同じ方向に伸縮する運動に関する力の定数. ϕ_{ti} はグラファイトと同一面内でボンドに垂直な運動に関する力の定数. ϕ_{to} はグラファイトと同一面外でボンドと垂直な運動に関する力の定数. B1, B2, B3 は A 原子に関する第一近接になる.

は, グラファイトの基本並進ベクトルの大きさを a とおき, A 原子を原点におくと $(\frac{a}{\sqrt{3}}, 0, 0)$ となる. よって式 3.1.9 における A と B1 原子の位相因子は $e^{ik\Delta R_{ij}} = \exp(-ik_x a/\sqrt{3})$ となる. 次に残りの A 原子の第 1 近接原子である 2 つの B2, B3 原子の力のテンソルであるが上の行列を z 軸の回りの回転テンソルを用いて, ユニタリー変換 (基底の空間の一次変換) することによってもとまる.

$$K^{(A, Bm)} = U_m^{-1} K^{(A, B1)} U_m \quad (m = 2, 3) \quad (3.1.11)$$

ここで U_m はユニタリー行列で、

$$U_m = \begin{pmatrix} \cos \theta_m & \sin \theta_m & 0 \\ -\sin \theta_m & \cos \theta_m & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (3.1.12)$$

のようにあたえられる. たとえば, 座標が $(-\frac{a\sqrt{3}}{2}, \frac{a}{2}, 0)$ である B2 原子に関するユニタリー行列を U_2 として A 原子と B2 原子間の力のテンソルを求めてみる. 中心原子 A と B2 原子を結ぶボンドが x 軸となす角を θ_2 とすると, $\theta_2 = \frac{2\pi}{3}$ であることから θ_2 を式 (3.1.12) に代入すると U_2 が求まり U_2 を式 (3.1.11) に代入すると A と B2 原子間の力のテンソルがもとまり, 式 (3.1.13) のようになる.

$$K^{(A, B2)} = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} \phi_r^{(1)} + 3\phi_{ti}^{(1)} & \sqrt{3}(\phi_{ti}^{(1)} - \phi_r^{(1)}) & 0 \\ \sqrt{3}(\phi_{ti}^{(1)} - \phi_r^{(1)}) & 3\phi_r^{(1)} + \phi_{ti}^{(1)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.1.13)$$

また, 位相因子は $\exp[-ik_x a/(2\sqrt{3}) + ik_y a/2]$ となる. B3 原子も同様に, $\theta_3 = \frac{4\pi}{3}$, 位相因子は $\exp[-k_x a/(2\sqrt{3}) - ik_y a/2]$ であることを用いて求められる. また, 第 n 近接原子

($n = 2, 3, 4$) であるが, x 軸上に仮想原子をおき, 回転テンソルをつかうことによって求めることができる。図 3.3 に中心原子が A の場合の第 20 近接までのグラフェンの原子の図と表 3.1 に近接原子の種類 (A または B), 近接原子の数, 中心原子からの距離の情報を載せる。

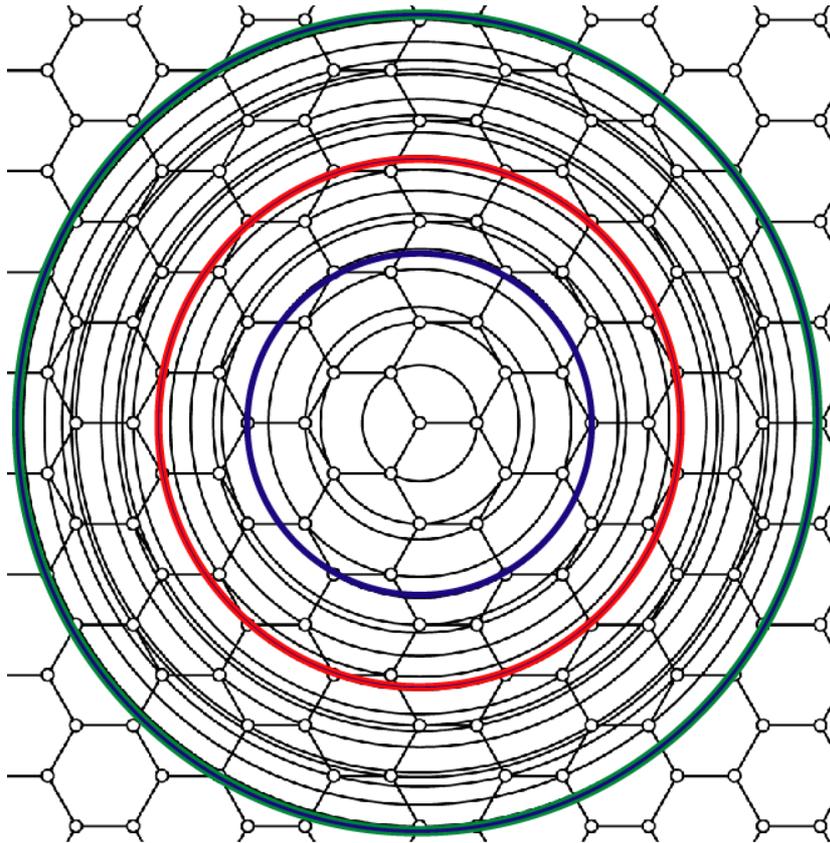


図 3.3: 中心が A 原子の場合の近接原子殻. 円の中心から紫が 5, 赤が 10, 緑が 20 番目の近接原子殻

近接	原子の種類	原子の数	中心からの距離
中心	A	1	0
1	B	3	a_{cc}
2	A	6	$\sqrt{3}a_{cc}$
3	B	3	$2a_{cc}$
4	B	6	$\sqrt{7}a_{cc}$
5	A	6	$3a_{cc}$
6	A	6	$2\sqrt{3}a_{cc}$
7	B	6	$\sqrt{13}a_{cc}$
8	B	3	$4a_{cc}$
9	B	9	$\sqrt{19}a_{cc}$
10	A	12	$\sqrt{21}a_{cc}$
11	B	3	$5a_{cc}$
12	A	6	$3\sqrt{3}a_{cc}$
13	B	6	$2\sqrt{7}a_{cc}$
14	B	6	$\sqrt{31}a_{cc}$
15	A	6	$6a_{cc}$
16	B	6	$\sqrt{37}a_{cc}$
17	A	12	$\sqrt{39}a_{cc}$
18	B	6	$\sqrt{43}a_{cc}$
19	A	6	$4\sqrt{3}a_{cc}$
20	B	9	$7a_{cc}$

表 3.1: 中心が A 原子の場合の 20 近接までの原子の情報. 原子の種類 (A または B), 原子の数, 中心原子からの距離.

3.2 力定数の総和則の導出

一章の背景でも述べたように Zimmermann らは力定数の総和則とよばれいくつかの force constant のパラメータ間にある関係式が成り立つことを示し、この関係式を満たすようにフォノンの実験をフィッティングしそれまで行われていたフィッティングよりもよいと思われる結果を得た。[6]。ここでは力定数の総和則の詳細を示す。

3.1 節で述べたように力定数 K は原子の運動のモード (方向) によって 3 種類に分けることができる。ここで説明する力定数の総和則にはパラメータ ϕ_{ti} と ϕ_{to} の二種類に関するものがある。 ϕ_r について力の総和則が無い。この理由は説明の便宜上の理由で本章の最後に記す。最初に ϕ_{ti} に関する力定数の総和則について考える。いま、中心の原子を z 軸が通るように決め z 軸を中心にして xy 平面内で原子が微小回転する運動について考える。図 3.4 は xy 平面内で A 原子を通る Z 軸を中心にして 3 つの $B1, B2, B3$ の最近接原子が δ だけ微小回転した図を描いている。 A から $B1, B2, B3$ にのびた黒色の直線は回転前のボンドを示しており、赤色の直線は回転後のボンドを示している。この運動は面内振動でボンドに垂直方向に働く力からによって生じるエネルギーであるためエネルギーは ϕ_{ti} のみをつかって記述することができる。

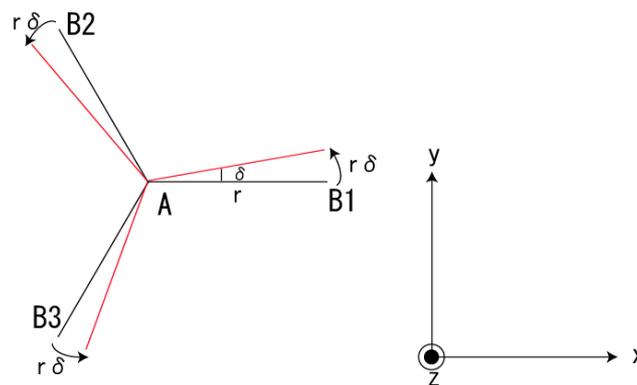


図 3.4: xy 平面内で A 原子を通る Z 軸を中心にして 3 つの $B1, B2, B3$ の最近接原子が δ だけ微小回転した図。 A から $B1, B2, B3$ にのびた黒色の直線は回転前のボンドを示しており、赤色の直線は回転後のボンドを示している。 r は最近接原子までの距離を示している。

ここで i 近接からのエネルギーを U_i とすると第一近接から第四近接の原子の個数は表 3.1 よりそれぞれ 3,6,3,6 であるからエネルギーはそれぞれ以下のように記述できる。

$$U_1 = 3 \times \frac{1}{2} \phi_{ti}^{(1)} (r_1 \delta)^2 \tag{3.2.1}$$

$$U_2 = 6 \times \frac{1}{2} \phi_{ti}^{(2)} (r_2 \delta)^2 \quad (3.2.2)$$

$$U_3 = 3 \times \frac{1}{2} \phi_{ti}^{(3)} (r_3 \delta)^2 \quad (3.2.3)$$

$$U_4 = 6 \times \frac{1}{2} \phi_{ti}^{(4)} (r_4 \delta)^2 \quad (3.2.4)$$

$$U_n = j \times \frac{1}{2} \phi_{ti}^{(n)} (r_n \delta)^2 \quad (3.2.5)$$

ここで j は n 近接の原子の数, r_n は n 近接の原子の中心の原子からの距離とする。具体的には $r_1 = a_{cc}$, $r_2 = \sqrt{3}a_{cc}$, $r_3 = 2a_{cc}$, $r_4 = \sqrt{7}a_{cc}$ となる。ここで a_{cc} は最近接の炭素間距離としている。また $\phi_{ti}^{(n)}$ は n 近接のボンドと垂直でグラファイトと同一平面内の運動に関する力定数である。これらより第四近接までの力の寄与を考えるとボンドに垂直方向の同一平面内の運動によるエネルギーの総和は式 (3.1.11) のようにかかる。

$$U = U_1 + U_2 + U_3 + U_4 \quad (3.2.6)$$

$$\begin{aligned} &= 3 \times \frac{1}{2} \phi_{ti}^{(1)} (a_{cc} \delta)^2 + 6 \times \frac{1}{2} \phi_{ti}^{(2)} (\sqrt{3}a_{cc} \delta)^2 \\ &\quad + 3 \times \frac{1}{2} \phi_{ti}^{(3)} (2a_{cc} \delta)^2 + 6 \times \frac{1}{2} \phi_{ti}^{(4)} (\sqrt{7}a_{cc} \delta)^2 \\ &= \frac{3}{2} (a_{cc} \delta)^2 \phi_{ti}^{(1)} + 9 (a_{cc} \delta)^2 \phi_{ti}^{(2)} + 6 (a_{cc} \delta)^2 \phi_{ti}^{(3)} + 21 (a_{cc} \delta)^2 \phi_{ti}^{(4)} \end{aligned} \quad (3.2.7)$$

z 軸回りの微小回転を考えると, ボンドの伸び縮みは無く, エネルギーの増減も 0 になるはずである。つまり $U = 0$ になるから式 3.2.7 は,

$$U = (a_{cc} \delta)^2 \left(\frac{3}{2} \phi_{ti}^{(1)} + 9 \phi_{ti}^{(2)} + 6 \phi_{ti}^{(3)} + 21 \phi_{ti}^{(4)} \right) = 0 \quad (3.2.8)$$

よって force constant の関係は以下ようになる。

$$\phi_{ti}^{(1)} + 6 \phi_{ti}^{(2)} + 4 \phi_{ti}^{(3)} + 14 \phi_{ti}^{(4)} = 0 \quad (3.2.9)$$

このように面内方向でボンドに垂直な運動に関する力定数の関係式は z 軸回りの回転を考えることによって導かれる。

次に ϕ_{to} に関する力定数の総和則について考える。ここで面外方向の運動に関する力定数は y 軸回りの微小回転でボンドの伸び縮みが無い運動を考えたとき同様にエネルギーの変化はないことを考慮し導かれる。図 3.5 は xz 平面内で A 原子を通る z 軸を中心に 3 つの $B1, B2, B3$ の最近接原子が δ だけ微小回転した図を描いている。 A から $B1, B2, B3$ への黒色の直線は回転前のボンドを示しており、赤色の直線は回転後のボンドを示している。また r は A 原子から最近接原子までの距離である。

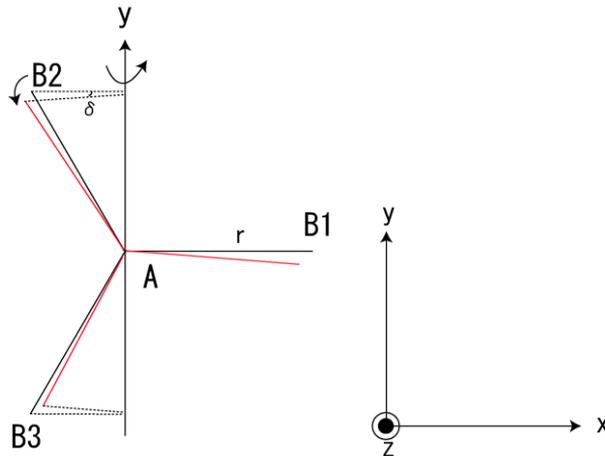


図 3.5: xz 平面内で A 原子を通る z 軸を中心に 3 つの $B1, B2, B3$ の最近接原子が δ だけ微小回転した図。 A から $B1, B2, B3$ への黒色の直線は回転前のボンドを示しており、赤色の直線は回転後のボンドを示している。また r は A 原子から最近接原子までの距離。

第 n 近接の j 番目の原子と中心の原子をつなぐボンドと x 軸のなす角度を θ_{nj} とすると y 軸と第 n 近接の j 番目の原子との距離は $r_n \cos \theta_{nj}$ となり、 y 軸を中心に δ だけ回転した場合面外方向に $r_n \cos \theta_{nj} \delta$ だけ変化する。ここで r_n は n 近接の原子の中心からの距離である。このためエネルギーは次のようになる。

$$\frac{1}{2} \phi_{to}^{(n)} (r_n \cos \theta_{nj} \delta)^2 \tag{3.2.10}$$

となる。また面内方向の力定数の計算と同様に第 4 近接までの原子のエネルギー U を考えたときボンドの伸び縮みはないため $U=0$ となる。 U は第 4 近接までの原子のエネルギーの足し合わせであるから、

$$U = \frac{1}{2} \sum_{n,j}^{n=4} \phi_{to}^{(n)} (r_n \cos \theta_{nj} \delta)^2 = 0 \tag{3.2.11}$$

計算し整理すると、

$$\phi_{to}^{(1)} + 6\phi_{to}^{(2)} + 4\phi_{to}^{(3)} + 14\phi_{to}^{(4)} = 0 \quad (3.2.12)$$

となり面外方向に関する力定数の関係式が導かれる。次に第 n 近接までとりいれた力の総和則について考える。 ϕ_{ti} について考えると図 3.4 で A 原子を中心に xy 平面内で n 近接までのすべての原子を微小回転したときに生じるエネルギーの和 U が 0 であることから求めることができる。第 n 近接の原子を微小回転したときのエネルギーは式 (3.2.5) に与えられるためこれを用いて n 近接までの原子の全てのエネルギーの総和 U をとり $U = 0$ という条件をかすと

$$U = \frac{1}{2} \sum_{j,n} j \times \phi_{ti}^{(n)} (r_n \delta)^2 = 0 \quad (3.2.13)$$

$$\sum_{j,n} j \times \phi_{ti}^{(n)} r_n^2 = 0 \quad (3.2.14)$$

を得る。ここで n 近接における原子数と中心原子からの距離の情報を表 3.1 を参照に得ることができる。本研究で求めた ϕ_{ti} に関する 14 近接原子までの力の総和則を 8.2 章に記す。次に第 n 近接までとりいれた ϕ_{to} に関する力の総和則を考える。図 3.5 で A 原子を中心に xz 平面内で n 近接の原子まで回転させたとき n 近接までの原子の全てのエネルギーの総和 U が 0 になることから導かれる。第 n 近接のある原子のエネルギー式 3.2.10 を n 近接までの和をとり $U=0$ の条件をかすと、

$$U = \frac{1}{2} \sum_{n,j} \phi_{to}^{(n)} (r_n \cos \theta_{nj} \delta)^2 = 0 \quad (3.2.15)$$

$$\sum_{n,j} \phi_{to}^{(n)} (r_n \cos \theta_{nj})^2 = 0 \quad (3.2.16)$$

を得る。ここで n 近接の j 番目の原子と中心の原子がなす角度 θ_{nj} は原子の座標がわかると $\arctan\left(\frac{y_{nj}}{x_{nj}}\right) = \theta_{nj}$ より求めることができる。最後に ϕ_r について力の総和則が無い理由は、 ϕ_r について ϕ_{ti}, ϕ_{to} のように ϕ_r のパラメータだけでかけてかつ全ての原子に関するエネルギーの総和が 0 になるような運動がないためである。

第4章 力定数の総和則をとりいれた最小二乗法の定式化

本研究では Alexander Grueneis が行なった x 線非弾性散乱の実験によって得られた 2 次元グラファイトのフォノンデータを fitting した。第 3 章で導いた力定数の総和則を満たすように force constant パラメータの値を決めた。本研究では最小二乗法をつかい数値計算し実験の結果を fitting したが force constant パラメータの値を増やしていくと収束するのに相当な時間がかかるようになる。その際、数値計算でよく用いられるいくつかの手法を使うことによって解決することができた。本章では最小二乗法による fitting の定式化、数値計算の手法について詳細を記す。

4.1 最小二乗法による fitting の定式化

第 3 章で記したようにフォノンの振動数は式 (3.1.8) と式 (3.1.9) のダイナミカルマトリックス対角化することによって関数 $f(k_i, t; p_1, \dots, p_n)$ と表すことができる。ここで $k_i = (k_{ix}, k_{iy}, k_{iz})$ は i 番目の逆格子空間内の点、 t はフォノンのモード ($t = 1, \dots, 6$) を示す。2 次元グラファイトでは単位胞に 2 種類の原子 (A, B) があり、その自由度は x, y, z の 3 つあるためフォノンのモードは $2 \times 3 = 6$ で 6 つのモードがある。一番エネルギーの低いフォノンモードを $t = 1$ とし一番エネルギーの高いフォノンモードを $t = 6$ とした。 $p_1 \sim p_n$ は本研究で fitting する force constant の値である。

次に最小二乗法の説明をする。 t 番目のフォノンモードをもつ i 番目の実験のフォノンの振動数の値を $y_{i,t}$ とすると逆格子空間内の同じ点における実験と計算の誤差の二乗の和 M は、

$$M = \sum_{i,t} \frac{\{f(k_i, t; p_1, \dots, p_n) - y_{i,t}\}^2}{\sigma_i^2} \quad (4.1.1)$$

と書くことができる。ここで M が最小になるような force constant の値 p_j ($j = 1 \sim n$) を求め、実験の値及びその誤差 σ_i をより再現する force constant の値を得るのが最小二乗法である。ここで、本研究では σ_i の値を 1 としている。以下に計算の詳細を記す。式 4.1.1 で定義した M が極小値をとるような force constant の値 p_j を求めるため

$$\frac{\partial M}{\partial p_j} = 0 \quad (4.1.2)$$

とすると,

$$\sum_{i,t} 2 \{ (f(k_i, t; p_1, \sim, p_n) - y_{i,t}) \frac{\partial f(k_i, t; p_1, \sim, p_n)}{\partial p_{j'}} = 0 \quad (4.1.3)$$

である。ここで $f(k_i, t; p_1, \sim, p_n)$ をある force constant の値で一次の項まで展開すると,

$$f(k_i, t; p_1, \sim, p_n) = f(k_i, t; p_1^{(0)}, \sim, p_n^{(0)}) + \sum_j \left. \frac{\partial f(k_i, t; p_1^{(0)}, \sim, p_n^{(0)})}{\partial p_j} \right|_{p_j=p_j^{(0)}} (p_j - p_j^{(0)}) \quad (4.1.4)$$

となる。ここで式 4.1.3 に式 4.1.4 を代入すると

$$\sum_{i,t,j} \left(\frac{\partial f(k_i, t; p_1, \sim, p_n)}{\partial p_j} \right) \left(\frac{\partial f(k_i, t; p_1, \sim, p_n)}{\partial p_{j'}} \right) (p_j - p_j^{(0)}) \quad (4.1.5)$$

$$= \sum_{i,t} (y_{i,t} - f(k_i, t; p_1, \sim, p_n)) \left(\frac{\partial f(k_i, t; p_1, \sim, p_n)}{\partial p_{j'}} \right) \quad (j' = 1 \sim n) \quad (4.1.6)$$

となる。ここで四近接までの原子からの力の寄与を考えると一近接あたり $\phi_r, \phi_{ti}, \phi_{to}$ と3つのパラメータがあるから全部で $3 \times 4 = 12$ のパラメータがある。また $\Delta p_j = p_j - p_j^{(0)}$ とし上式を行列の形にすると,

$$\begin{pmatrix} \sum_i \left(\frac{\partial f(k_i, t; p_1, \sim, p_{12})}{\partial p_1} \right) \left(\frac{\partial f(k_i, t; p_1, \sim, p_{12})}{\partial p_1} \right) & \cdots & \cdots & \sum_i \left(\frac{\partial f(k_i, t; p_1, \sim, p_{12})}{\partial p_1} \right) \left(\frac{\partial f(k_i, t; p_1, \sim, p_n)}{\partial p_{12}} \right) \\ \sum_i \left(\frac{\partial f(k_i, t; p_1, \sim, p_{12})}{\partial p_2} \right) \left(\frac{\partial f(k_i, t; p_1, \sim, p_{12})}{\partial p_1} \right) & \cdots & \cdots & \sum_i \left(\frac{\partial f(k_i, t; p_1, \sim, p_{12})}{\partial p_2} \right) \left(\frac{\partial f(k_i, t; p_1, \sim, p_n)}{\partial p_{12}} \right) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \sum_i \left(\frac{\partial f(k_i, t; p_1, \sim, p_n)}{\partial p_{12}} \right) \left(\frac{\partial f(k_i, t; p_1, \sim, p_n)}{\partial p_1} \right) & \cdots & \cdots & \sum_i \left(\frac{\partial f(k_i, t; p_1, \sim, p_n)}{\partial p_{12}} \right) \left(\frac{\partial f(k_i, t; p_1, \sim, p_n)}{\partial p_{12}} \right) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta p_1 \\ \Delta p_2 \\ \vdots \\ \Delta p_{12} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sum_i \{ y_{i,t} - f(x_i : p_1 \sim p_{12}) \} \left(\frac{\partial f(k_i, t; p_1, \sim, p_n)}{\partial p_1} \right) \\ \sum_i \{ y_{i,t} - f(x_i : p_1 \sim p_{12}) \} \left(\frac{\partial f(k_i, t; p_1, \sim, p_n)}{\partial p_2} \right) \\ \vdots \\ \sum_i \{ y_{i,t} - f(x_i : p_1 \sim p_{12}) \} \left(\frac{\partial f(k_i, t; p_1, \sim, p_n)}{\partial p_{12}} \right) \end{pmatrix} \quad (4.1.7)$$

ここで連立方程式 4.1.7 を解くことによって $\Delta p_j = p_j^{(1)} - p_j^{(0)}$ の値を求めることができる。 $p_j^{(n)}$ は j 番目の force constant パラメータで n 回目の対角化で求められた force constant パラメータとしている。連立方程式を解くことで求めることができた $p_j^{(1)}$ を初期値として式

(4.1.7) を繰り返し解くことによって $p_j^{(2)}$ を求めることができる。式 4.1.1 で定義をした実験と計算の誤差の二乗の和 M が十分に小さくなるまで対角化を繰り返す。次に,3 章で導入した力定数の総和則のとりいれかたについて, 第 4 近接までの原子の力の寄与を考えた場合を例に説明する。はじめ, 二種類の力定数の総和則, 式 3.2.9 と式 3.2.12 を拘束条件としてラグランジュの未定乗数法をつかって試みたが式 4.1.1 の値を収束させることができなかったため, 式 3.2.9 と式 3.2.12 を

$$\phi_{ti}^{(4)} = -\frac{1}{14} \left(\phi_{ti}^{(1)} + 6\phi_{ti}^{(2)} + 4\phi_{ti}^{(3)} \right) \quad (4.1.8)$$

$$\phi_{to}^{(4)} = -\frac{1}{14} \left(\phi_{to}^{(1)} + 6\phi_{to}^{(2)} + 4\phi_{to}^{(3)} \right) \quad (4.1.9)$$

とし, 一番遠くの原子で最も力の寄与が小さいと思われるパラメータの値を近い原子に関するパラメータの値から決定されるようにした。

4.2 数値計算の手法

この節では実際にもちいて計算した手法や fitting をする際に必要なパラメータの選び方について示す。

4.2.1 初期条件

前節でも説明したが最初に初期条件 $p_j^{(0)}$ ($j = 1, \dots, n$) を決め次に新しいパラメータ p_j^1 ($j = 1, \dots, n$) を得る。これを繰り返すことによって新しいパラメータを得ることができる。本研究では R.Saito らがグラフェンのフォノンの計算でもちいた force constant の値図 4.1[13] をパラメータの値を最初の初期条件として用いた。

近接数	ϕ_r	ϕ_{ti}	ϕ_{to}
1	36.5	24.5	9.82
2	8.8	-3.23	-0.4
3	3.0	-5.25	0.15
4	-1.92	2.29	-0.58

図 4.1: R.Saito らがグラフェンのフォノンの計算でもちいた force constant の値。

パラメータの初期値は実際に計算する際に非常に重要な要素であり, 初期値によっては収束しない場合もある。また近接数を 5 近接まで増やすときは第 4 近接で収束させた結果を初期値として計算を繰り返していき同様の方法で 14 近接まで計算した。近接数を増や

していく過程は付録に載せることにする。

4.2.2 微係数

式 4.1.7 中の行列要素の関数 $f(k_i, t; p_1, \sim, p_n)$ を force constant パラメータで微分する部分 $\sum_i \left(\frac{\partial f(k_i, t; p_1, \sim, p_n)}{\partial p_j} \right) \left(\frac{\partial f(k_i, t; p_1, \sim, p_n)}{\partial p_{j'}} \right)$ が含まれている。数値微分は前進差分で次のように計算できる。

$$\frac{\partial f(k_i, t; p_j)}{\partial p_j} = \frac{f(k_i, t; p_j + \delta p_j) - f(k_i, t; p_j)}{\delta p_j} \quad (4.2.1)$$

しかし経験的に前進差分で微分を扱っていると誤差が大きくなってしまいうため実際の計算ではに5点法で計算した。

$$\frac{\partial f(k_i, t; p_j)}{\partial p_j} = \frac{f(x_i, p_j - 2\delta p_j) - 8f(x_i, p_j - \delta p_j) + 8f(x_i, p_j + \delta p_j) - f(x_i, p_j + 2\delta p_j)}{12\delta p_j} \quad (4.2.2)$$

ここで δp_j の値はパラメータの種類によって非常に敏感になるものがあり選び方によっては発散してしまうものもあるため、 δp_j の値を変化させ収束のしかたを調べる必要がある。

4.2.3 新しいパラメータの決定

定式化の節でも書いたように行列を対角化することによって δp_j が求まり

$$p_j^{\text{new}} = p_j^{\text{old}} + \delta p_j \quad (4.2.3)$$

によって新しいパラメータを求めることができるが、定式化のところで定義をした M が収束するまで非常に時間がかかることがあったため次に記すように改良した。実数 λ をもちいて新しいパラメータ p_j^{new} を以下のようにした。

$$p_j^{\text{new}} = p_j^{\text{old}} + \lambda \delta p_j \quad (4.2.4)$$

ここで λ の値を 0.1 刻みで 10 まで変化させ実験と計算との誤差の値 $M = \sum_i \{f(k_i, t; p_1 \sim p_n) - y_{i,t}\}^2$ が最小になるような λ の値を用いることにした。このことにより M を収束させるまでの計算時間を短縮させることができる。

第5章 計算結果I(力定数の総和則をとり いれた fitting)

5.1 力定数の総和則をとりいれたグラフェンのフォノンの fitting

本研究では X 線非弾性散乱によって得られた 172 点のグラフェンのフォノンの実験結果を, 第 3 章で導出した力定数の総和則をとりいれて最小二乗法により fitting した。本章では力定数の総和則をとりいれておこなった fitting が, フォノンの分散関係にどのような効果があるかを調べるため, 図 5.1(a) は第四近接までの原子からの力の寄与を考慮し, 力定数の総和則をとりいれて fitting した結果であり, (b) は第四近接までの原子からの力の寄与を考慮し力定数の総和則をとりいれず fitting した結果である。赤丸が実験値で黒線は fit した分散関係である。 Γ, M, K は 2 章でしめしたグラフェンのブリルアンゾーンで対称性が高い点である。また表 5.2(a) に図 5.1(a) で fitting したときに得られた force constant の値を示した。このときは 3 章で導入した第四近接までの力定数の総和則, 式 (3.2.9), 式 (3.2.12) を満たしている。表 5.2(b) に図 5.1(b) で fitting したときに得られた force constant の値を示した。

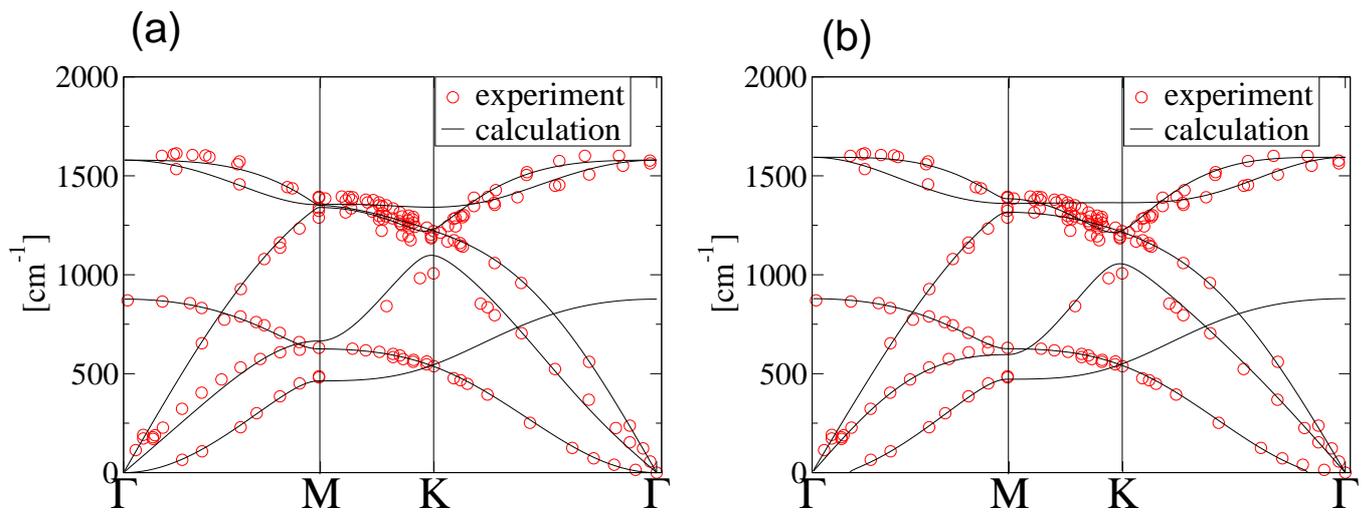


図 5.1: 第四近接までの原子からの力の寄与を考慮し実験結果を fitting した図. 赤丸は実験値, 黒線は fit した関数を示す。(a) 力定数の総和則をとりいれて fitting した結果 (b) 力定数の総和則をとりいれず fitting した結果

(a)	ϕ_r	ϕ_{ti}	ϕ_{to}
第一近接	40.01	15.41	9.49
第二近接	7.96	-3.94	-0.721
第三近接	-2.16	4.85	0.708
第四近接	1.139	-0.796	-0.571

(b)	ϕ_r	ϕ_{ti}	ϕ_{to}
第一近接	40.23	16.9	9.63
第二近接	8.08	-4.661	-0.698
第三近接	-3.36	3.49	0.78
第四近接	0.35	0.95	-0.65

図 5.2: (a) で力定数の総和則をとりいれて fitting をおこなったときに得られた force constant の値 (b) で力定数の総和則をとりいれず fitting をおこなったときに得られた force constant の値.

図 5.1 の (b) の力定数の総和則を含めず fitting した場合 Γ 点付近のエネルギーの振動モードにおいて虚数の振動数をもっていることがわかる。これは振動モードが減衰運動になることを示しており, 実験のフォノンと一致していない。したがって力定数の総和則を含めて fitting をすると Γ 点付近のフォノンを正確に計算することができる。次に, より正確に実験の結果を fitting するために考慮する原子の近接数を 14 近接まで増やした。第 14 近接までの原子の力寄与をとりいれ, さらに力定数の総和則を満たすように実験の結果を fitting した結果を図 5.3 に示す。また, そのとき得られた force constant の値を表 5.4 に示す。図 5.3 の第 14 近接までの寄与を考え fitting した結果と図 5.1(a) の第 4 近接までしか考えずに fitting した結果と比べる図 5.3 のほうが全体的によく fit されているのがわかる。また Γ 点から K 点にかけての LO フォノンモードで第 4 近接までの fitting 結果には実験ではみられる over bending と呼ばれ Γ 点付近の Γ 点と M 点の間にピークがみられる様子があらわれていないのに対して第 14 近接まで考慮して fitting した計算では非

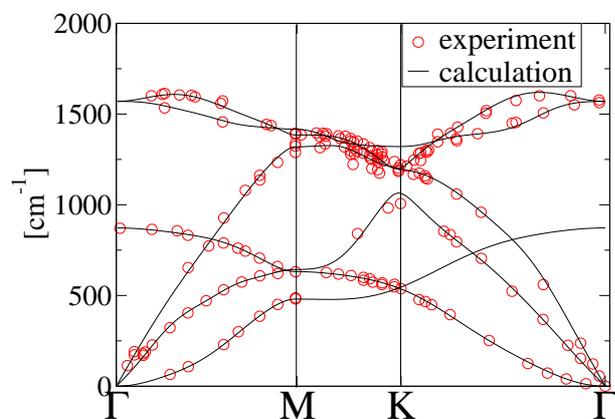


図 5.3: 14 近接までの原子を考慮し力定数の総和則をとりいれて実験の結果を fitting した結果. 赤丸は実験のデータで黒線は fitting した結果.

近接数	ϕ_r	ϕ_{ti}	ϕ_{to}
1	39.83	17.13	9.39
2	7.98	-4.81	-0.63
3	-5.53	2.39	1.37
4	1.45	1.85	-1.28
5	0.77	-0.005	0.103
6	-0.519	-0.23	-0.05
7	-1.45	-0.50	0.70
8	0.92	3.24	-0.53
9	-0.20	1.47	-0.11
10	0.85	-0.43	0.00
11	0.18	-2.99	0.146
12	-0.56	0.88	-0.04
13	-0.26	-0.81	-0.05
14	-0.031	-0.06	0.03

図 5.4: 図 5.3 で fitting をおこなったときに得られた force constant の値. 近接数, ϕ_r , ϕ_{ti} , ϕ_{to} の値を示している.

常によく over bending が再現されていることがわかる。これは Γ 点付近の長波長領域は逆格子空間で Γ 点からの距離が短いため実空間内では長距離の考慮が必要だからである。fitting の正確さを評価するため, 図 5.5 に実験値と計算値の差の絶対値の平均値を, 横軸に考慮する近接の数 N を第 4 近接から第 14 近接まで増やしなごらにプロットした。第 9 近接から第 10 近接で急速に絶対値の平均値が小さくなっていることがわかる。

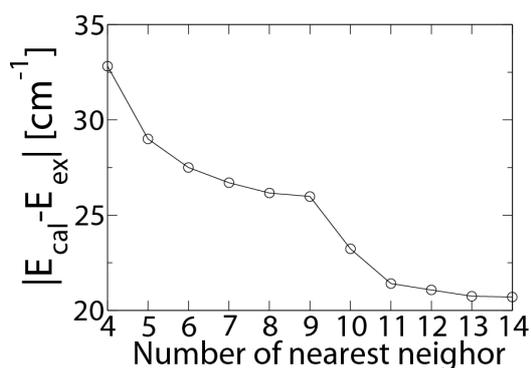


図 5.5: 実験値と計算値の差の絶対値. 横軸に考慮する近接の数を第 4 近接から第 14 近接まで増やしながりにプロットした.

5.2 グラフェンナノリボンのフォノン

本研究ではグラフェンナノリボンのフォノンを 2 種類の force constant の値を議論し, より実験の結果を再現している force constant をつかって計算を進めた. force constant の値は (1)R.Saito らがグラフェンのフォノンを計算する際に用いた第四近接までの原子を考慮した force constant の値図 4.1[13]. (2) 本研究で得られた第 14 近接までの原子からの力を考慮し力定数の総和則をとりいれてグラフェンのフォノン fitting して得られた force constant の値である. (1) と (2) の force constant を比べた結果 (1) 値の結果の方がより実験を再現しているという結論に至った. 詳細は 5.5.2 節で述べるが (1) の force constant の値をつかって計算した場合グラフェンナノリボンのフォノンの実験で観察されるエッジモードと呼ばれ振幅が端に局在するようなモードみつかったのに対し (2) の force constant の値を使った場合エッジモードを再現することができなかったためである.

5.2.1 分散関係

(1)R.Saito らがグラフェンのフォノンを計算する際に用いた第四近接までの原子を考慮した force constant の値図 4.1[13] を用いてグラフェンナノリボンの分散関係を図 2.3 で用いたナノリボンの幅 N を変えて計算した結果を図 5.6 に示す。図 5.6 においてアームチェアナノリボンの (a) ナノリボンの幅が $N=15$ のときと (b) ナノリボンの幅が $N=25$ のときの場合, またジグザグナノリボンの (c) ナノリボンの幅が $N=15$ のときと (d) ナノリボンの幅が $N=25$ のときの場合についてそれぞれフォノンの分散関係を計算した。

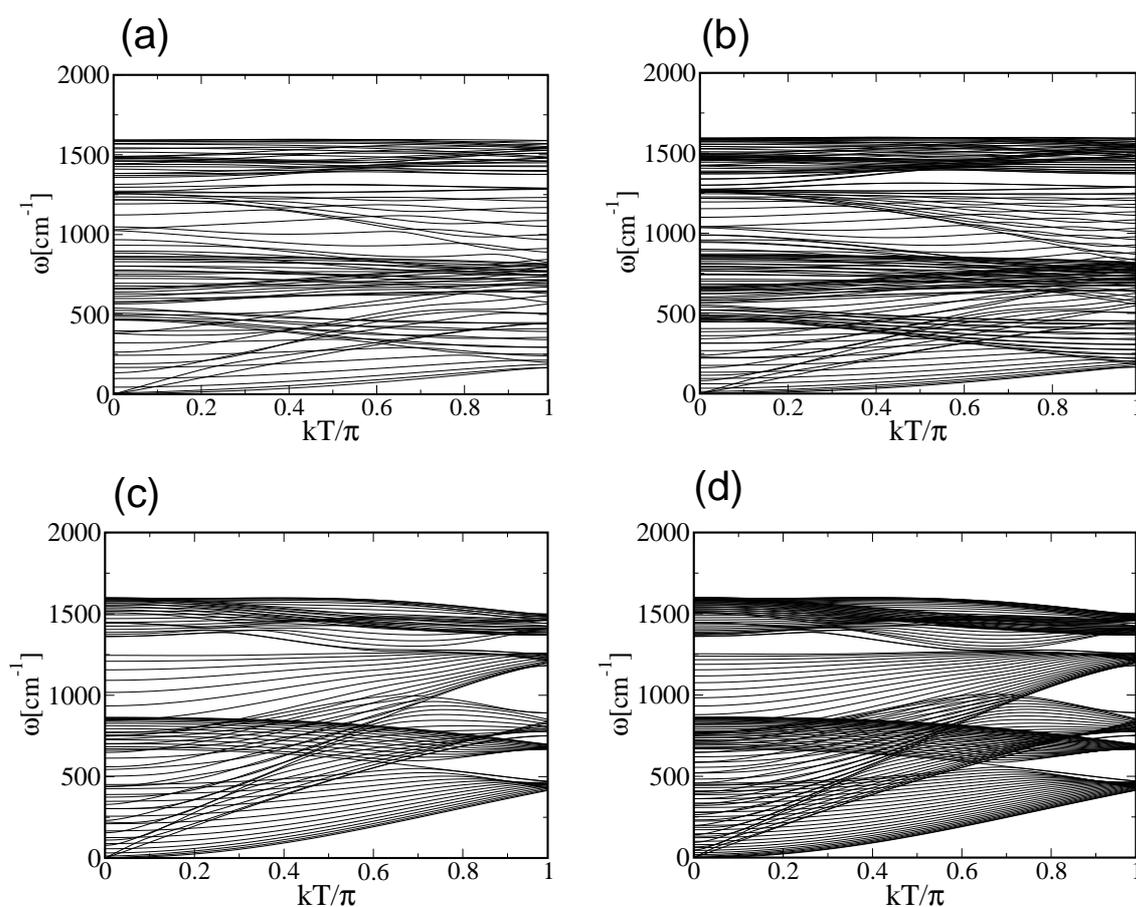


図 5.6: アームチェアナノリボンの (a) ナノリボンの幅が $N=15$ のときと (b) ナノリボンの幅が $N=25$ のときの場合, またジグザグナノリボンの (c) ナノリボンの幅が $N=15$ のときと (d) ナノリボンの幅が $N=25$ のときの場合についてのフォノンの分散関係. T はユニットセルの大きさでアームチェアナノリボンの場合は $T = a_{CC}$, ジグザグナノリボンの場合は $T = \sqrt{3}a_{CC}$

5.2.2 振幅が端に局在するモード

近年、ラマン散乱の強度を測定する実験によってフォノンの振幅がナノリボンの端に局在しているモードのラマンピークが観測されている。そこで本研究ではフォノンの振幅がナノリボンの端に局在するようなモードに注目して計算をした。フォノンの振幅がナノリボンの一部に局在しているようなモードを見つけるために式 5.2.1 のような関数 F を定義する。

$$F = \sum_i^{3N} (u_i^* u_i)^2 \quad (i = 1x, 1y, 1z, \dots, Nx, Ny, Nz) \quad (5.2.1)$$

ここで関数 F はあるフォノンの固有ベクトルの 4 乗の和を計算している。 u_i はある原子のある成分 (x, y, z) の固有ベクトル、 u_i^* はその複素共役とし N はユニットセル中の原子数を示している。ここで一つの原子について x, y, z の 3 つの自由度があるため全部で $3 \times N = 3N$ の和をとっている。また、固有ベクトルは以下のように規格化されている。

$$\sum_i^{3N} (u_i^* u_i) = 1 \quad (i = 1x, 1y, 1z, \dots, Nx, Ny, Nz) \quad (5.2.2)$$

ここで固有ベクトルが全体に均一に広がった状態ならば $u_i^* u_i = \frac{1}{3N}$ であるから、

$$F = \sum_i^{3N} (u_i^* u_i)^2 = \sum_i^{3N} \left(\frac{1}{3N} \right)^2 = \frac{1}{9N^2} \times 3N = \frac{1}{3N} \quad (5.2.3)$$

となる。また、フォノンの振幅がある原子のある方向 j ($1 \leq j \leq 3N$) だけに局在している場合 $u_j^* u_j = 1$ となり他の振幅は $u_{i'}^* u_{i'} = 0$ ($i' \neq j$ $i' = 1, \dots, N$) となるため、 $F = \sum_i^{3N} (u_i^* u_i)^2 = 1$ となる。よって F が小さい場合、局在の度合いが小さく F が 1 に近い場合局在の度合いが大きくなる。

本節では図 5.7 に R.Saito らが用いた force constant の値図 4.1 をつかい Γ 点のフォノンの振幅を用いて $N = 15$ の場合の (a) アームチェアナノリボン、(c) ジグザグナノリボン、 $N = 25$ の場合の (b) アームチェアナノリボン、(d) ジグザグナノリボンの場合について式 5.2.1 を計算した値を示した。同様にして図 5.8 に本研究でもとめた force constant の値図 5.4 をつかい Γ 点のフォノンの振幅を用いて $N = 15$ の場合の (a) アームチェアナノリボン、(c) ジグザグナノリボン、 $N = 25$ の場合の (b) アームチェアナノリボン、(d) ジグザグナノリボンの場合について式 5.2.1 を計算した値を示した。ここで横軸を振動数に縦軸を F の値としている。

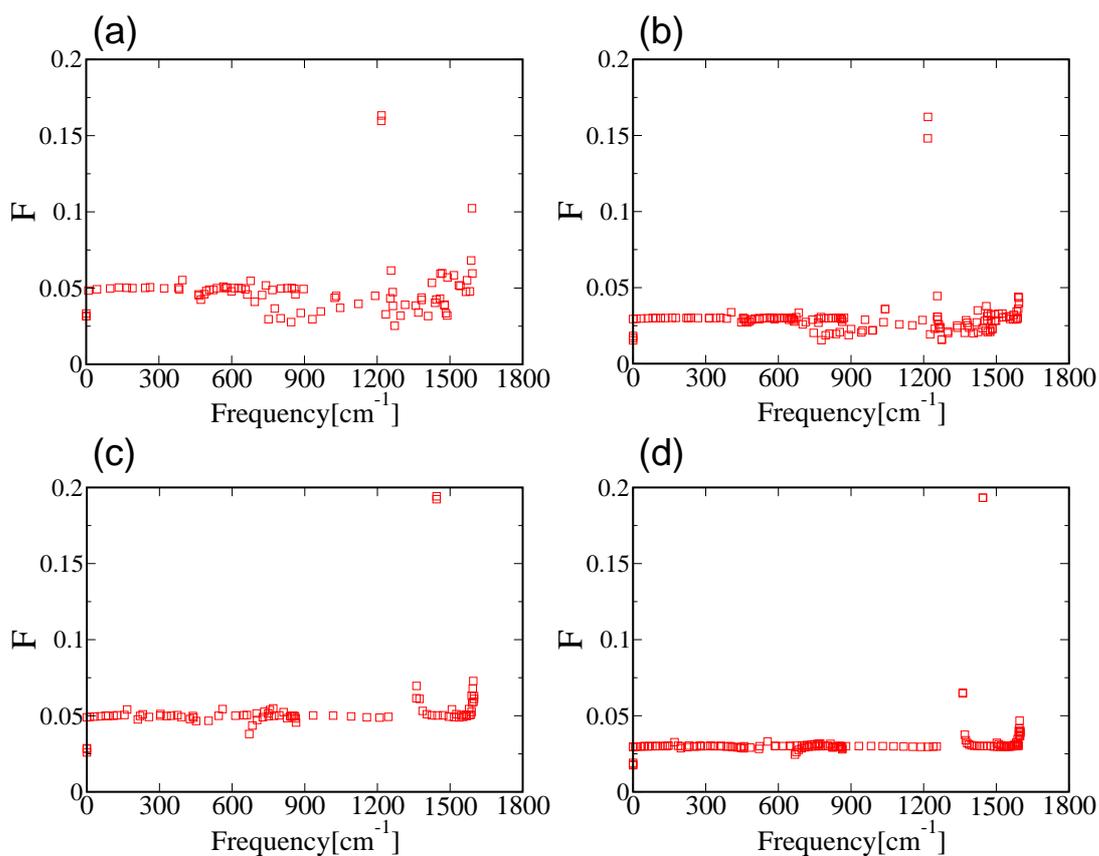


図 5.7: R.Saito らが用いた force constant の値図 4.1 をつかい Γ 点のフォノンの振幅を用いて $N = 15$ の場合の (a) アームチェアナノリボン, (c) ジグザグナノリボン, $N = 25$ の場合の (b) アームチェアナノリボン, (d) ジグザグナノリボンについて F (式 5.2.1) を計算した値. 横軸を振動数, 縦軸を F の値とした.

R.Saito らが用いた force constant 図 4.1 をつかった場合図 5.7 の結果からナノリボンの幅 N によらずアームチェアの場合 (a), (b) は 1217cm^{-1} 付近で $F = 0.17$, ジグザグナノリボンの場合は 1445cm^{-1} 付近で $F = 0.19$ の値をもち他の振動数の F の値にくらべ比較的大きな値をもっており局在する振動モードと考えることができる。

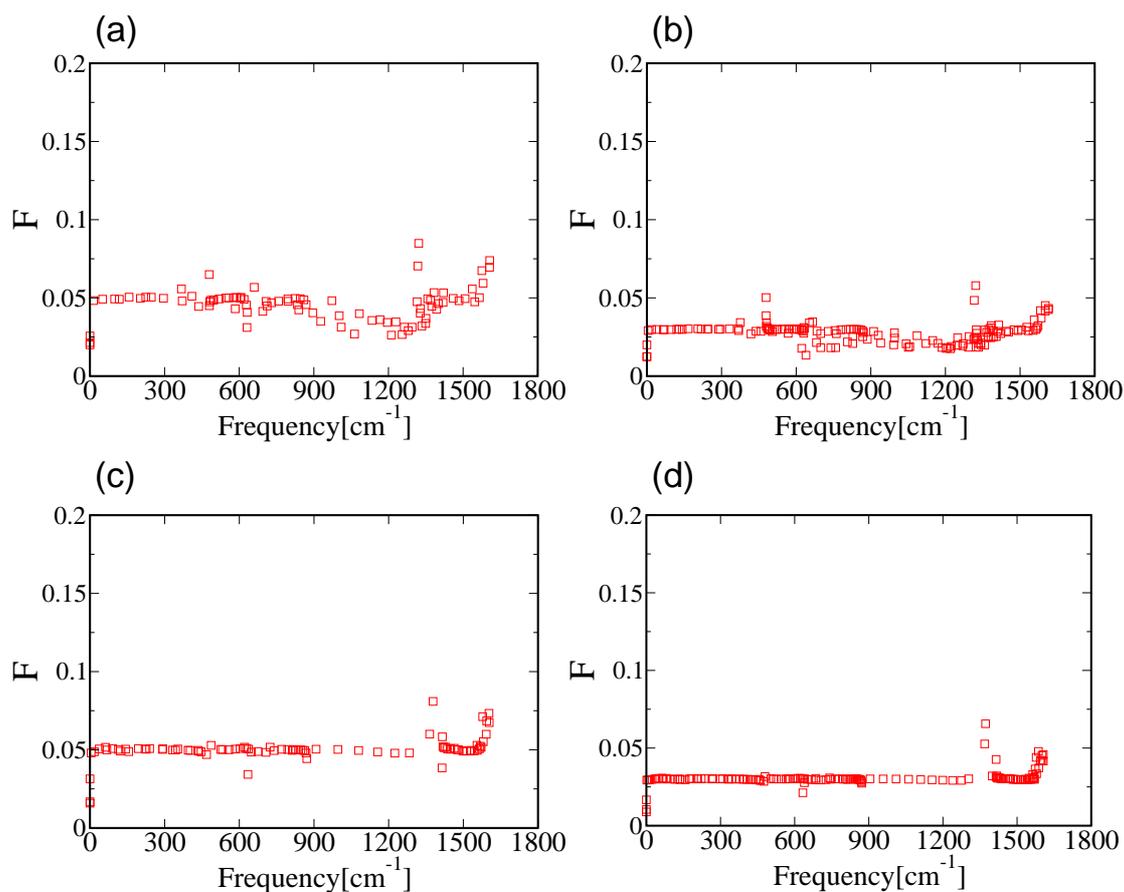


図 5.8: 本研究でもとめた force constant の値図 5.4 をつかい Γ 点において $N = 15$ の場合の (a) アームチェアナノリボン, (c) ジグザグナノリボン, $N = 25$ の場合の (b) アームチェアナノリボン, (d) ジグザグナノリボンの場合について F (式 5.2.1) を計算した値. 横軸を振動数, 縦軸を F の値とした.

一方第 14 近接までの原子を考慮しグラフェンのフォノン fitting して得られた force constant 図 5.4 を用いた場合, 図 5.8 の結果からナノリボンの幅 N によらずアームチェアナノリボンのときは (a), (b) 1321cm^{-1} 付近で $F = 0.06$ の値をもち, ジグザグナノリボンのときは 1378cm^{-1} 付近で $F = 0.08$ の値をもち他の振動数の F の値にくらべ比較的大きな値であるが F の値が図 5.7 と比べ小さいため局在の度合が図 5.7 と比較して小さいことがわかる。

R.Saitoら用いた force constant の値図 4.1 をつかい先の局在判定の基準 F (式 5.2.1) の計算で振幅が局在していると思われるモードの Γ 点におけるフォノンの振幅の図を描写した。局在しているとおもわれるモードはアームチェアナノリボンの 1217cm^{-1} のモードでナノリボンの幅が (a) $N = 15$, (b) $N = 25$ の場合, またジグザグナノリボンの 1445cm^{-1} のモードでナノリボンの幅が (c) $N = 15$, (d) $N = 25$ の時について図 5.9 に示した。

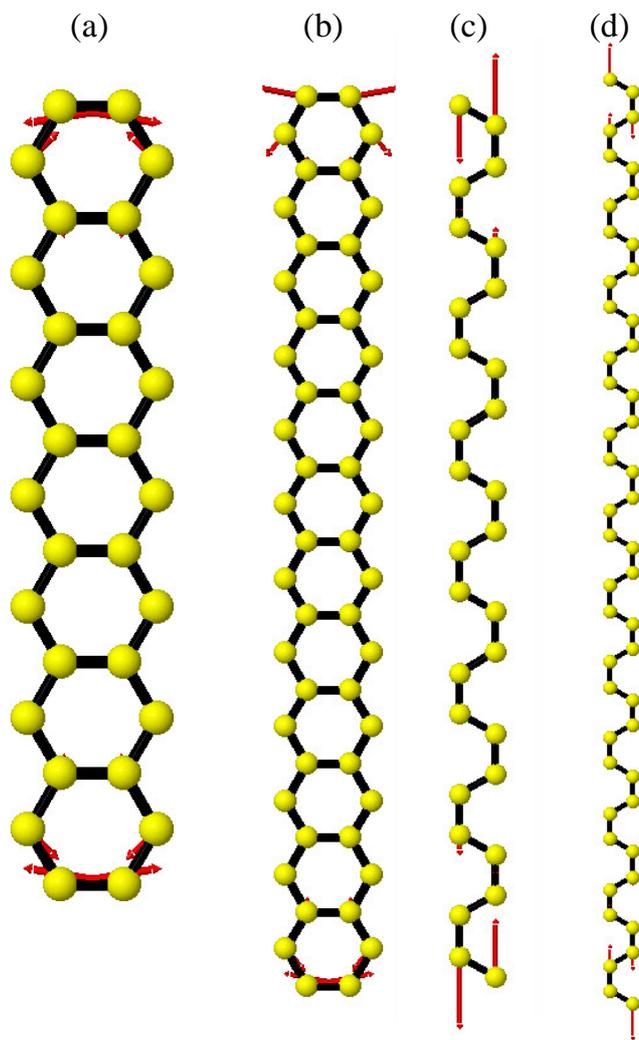


図 5.9: Γ 点におけるフォノンの振幅. アームチェアナノリボンの 1217cm^{-1} のモードでナノリボンの幅が (a) $N = 15$, (b) $N = 25$ の場合, またジグザグナノリボンの 1445cm^{-1} のモードでナノリボンの幅が (c) $N = 15$, (d) $N = 25$ の場合.

図 5.9 をみると局在しているモードはナノリボンの端だけで振動するエッジモードであり, エッジモードはナノリボンの幅によらず端の形状だけで決まっていることがわかる。

次に、本研究で得られた 14 近接までの原子を考慮にいた force constant 図 5.4 を用いて局在判定の基準の計算で振幅が局在していると思われるモードの Γ 点におけるフォノンの振幅の図を描写した。局在していると思われるモードはアームチェアナノリボンの 1321cm^{-1} のモードでナノリボンの幅が (e) $N = 15$,(f) $N = 25$ の場合, またジグザグナノリボンの (g) 1372cm^{-1} のモードでナノリボンの幅が $N = 30$ の場合と, (h) 1378cm^{-1} のモードでナノリボンの幅が $N = 50$ の場合について図 5.10 に示す。

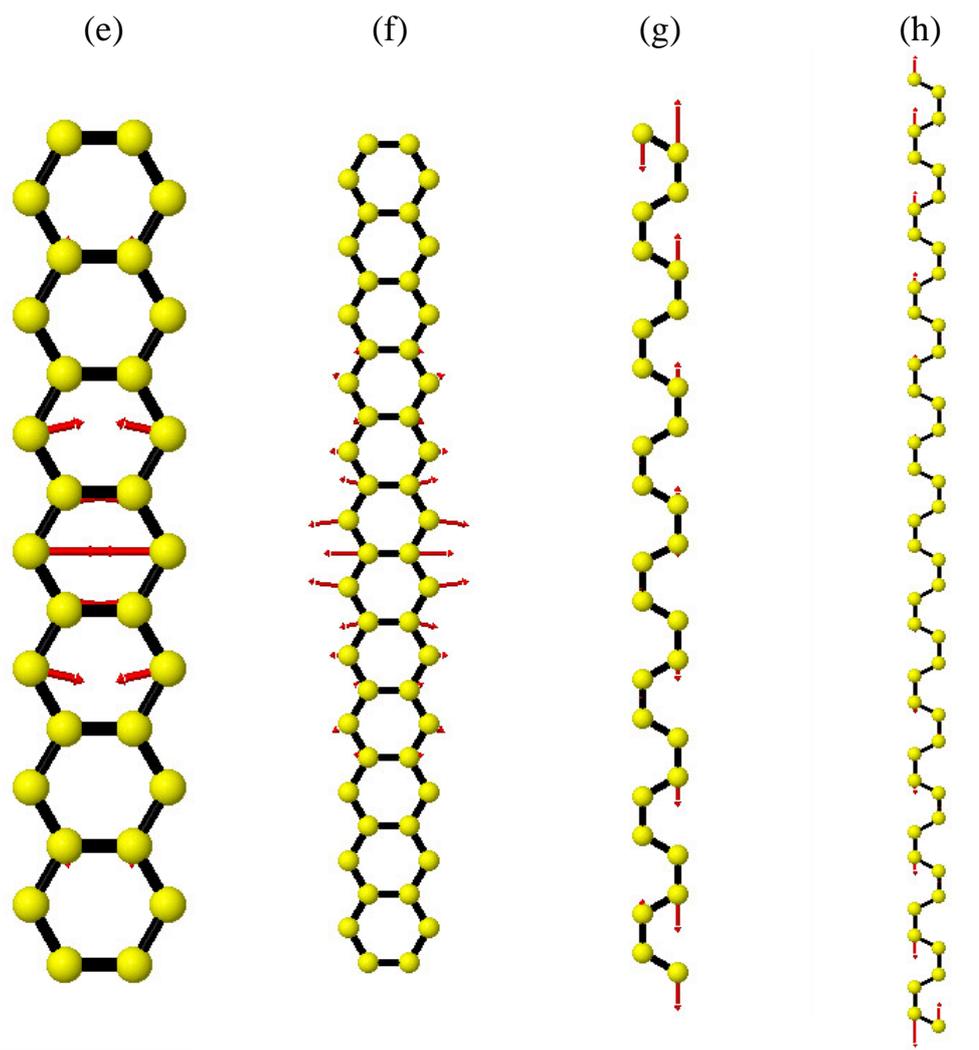


図 5.10: Γ 点におけるフォノンの振幅. アームチェアナノリボンの 1321cm^{-1} のモードでナノリボンの幅が (e) $N = 15$,(f) $N = 25$ の場合, またジグザグナノリボンの (g) 1372cm^{-1} のモードでナノリボンの幅が $N = 30$ の場合と, (h) 1378cm^{-1} のモードでナノリボンの幅が $N = 50$ の場合

グラフェンの実験の値を fitting して得られた force constant 図 5.4 を用いて計算した場合は局在の指標である F (式 5.2.1) の値が R.saito らが用いたフォースコンスタント図 4.1 をつかい計算した値に比べ非常に小さく, 図 5.10 からわかるようにフォノンが端に局在するようなモードもみられなかった。これはグラフェンで成り立つ力定数の総和則とグラフェンナノリボンで成り立つ力定数の総和則が大きく異なっているためだと考えられる。また force constant の値によってエッジモードの有無が決まることも今回の計算でわかる。エッジモードは他のグループの第一原理計算の結果や実験でもみつけられているため、本研究では R.saito らが用いた force constant 図 4.1 の値のほうがグラフェンナノリボンの force constant の値として適当だと考えこれを使い議論を進めていくことにする。

第6章 ラマン分光と群論による解析

ラマン分光法 [14][15][16] は、入射光と分子との相互作用の結果、入射光の振動数が変化するという光の非弾性散乱現象を利用し、分子の構造についての情報を得ることの出来る手法である。振動ラマン散乱の古典論では、入射光を平面電磁波としてとり扱い、分子を基本振動によって周期的に変動する分極率をもつ粒子としてモデル化する。このとき予測されるラマン活性モードを群論によって議論することが可能である。本研究では経験的な方法である結合分極近似と呼ばれる方法によってラマン強度を計算した。本章ではラマン散乱の原理 [17][18] とそこから予測されるラマン活性モードを群論によって議論し、結合分極近似について説明する。

6.1 ラマン分光のしくみ

分子に光を当てる。光は電磁波であるから、入射光の電場を \mathbf{E}_i 、振動数を ω_i と置くと、電場は式 6.1.1 のように書ける。

$$\mathbf{E}_i = E_{i0} \mathbf{e}_i \cos(2\pi\omega_i t) \quad (6.1.1)$$

また、 \mathbf{e}_i は偏光ベクトルで次のように3つの成分をもつ。

$$\mathbf{e}_i = \begin{pmatrix} e_{ix} \\ e_{iy} \\ e_{iz} \end{pmatrix} \quad (6.1.2)$$

分子に電場がかかると分子の電荷分布に変化が起き、双極子モーメント $\mathbf{P} = (P_x, P_y, P_z)$ が誘起される。この現象を分極と呼ぶ。電場が十分弱いときには、誘起双極子モーメント \mathbf{P} は電場に比例するので、 \mathbf{P} は次のように書ける。

$$\mathbf{P} = \alpha_{ab} \mathbf{E}_i \quad (6.1.3)$$

ここで α は分極率と呼ばれ次のような二次のテンソルになっている。

$$\alpha = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \quad (6.1.4)$$

分極率 α の二次のテンソルのある成分 α_{ab} は分子の基準振動によって変化し、振動モード Q_k の関数になる。そこで α_{ab} を Q_k で展開し一次の項まで残すと、

$$\alpha_{ab} = \alpha_{ab}^{(0)} + \sum_k \left(\frac{\partial \alpha_{ab}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \quad (6.1.5)$$

ここで、 $\alpha_{ab}^{(0)}$ は原子核の平衡位置における分極率、 $\frac{\partial \alpha_{ab}}{\partial Q_k}$ は核の平衡位置における分極率の成分 α_{ab} の k 番目の基準座標による微係数である。分子は基準座標に沿って角振動数 ω_k で振動しているとする原子核の位置は

$$Q_k = Q_{k0} \cos(2\omega_k t) \quad (6.1.6)$$

と書ける。

Q_{k0} は k 番目の振動モードの振幅である。式 (6.1.6) を式 (6.1.5) に代入すると、

$$\alpha_{ab} = \alpha_{ab}^{(0)} + \sum_k \left(\frac{\partial \alpha_{ab}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_{k0} \cos(2\pi\omega_k t) \quad (6.1.7)$$

と表される。ここで、 $(\alpha_k)_{ab} = \sum_k \left(\frac{\partial \alpha_{ab}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_{k0}$ とおくと次のようになる。

$$\alpha_{ab} = \alpha_{ab}^{(0)} + (\alpha_k)_{ab} \cos(2\pi\omega_k t) \quad (6.1.8)$$

分極率 α_{ab} と電場 E_i を用いて誘起双極モーメント P の成分 P_b を計算する。

$$\begin{aligned} P_b &= \alpha_{ab} E_i \\ &= \left\{ \alpha_{ab}^{(0)} + \sum_k (\alpha_k)_{ab} \cos(2\pi\omega_k t) \right\} E_{i0} e_{ib} \cos(2\pi\omega_i t) \\ &= E_{i0} e_{ib} \alpha_{ab}^{(0)} \cos(2\pi\omega_i t) + \sum_k (\alpha_k)_{ab} E_i e_{ib} \cos(2\pi\omega_k t) \cos(2\pi\omega_i t) \\ &= E_{i0} e_{ib} \alpha_{ab}^{(0)} \cos(2\pi\omega_i t) + \frac{1}{2} \sum_k (\alpha_k)_{ab} E_i e_{ib} \cos 2\pi t (\omega_i - \omega_k) \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_k (\alpha_k)_{ab} E_i e_{ib} \cos 2\pi t (\omega_i + \omega_k) \end{aligned} \quad (6.1.9)$$

式 (6.1.9) の一項目がレイリー散乱、二項目がストークスラマン散乱、三項目がアンチストークス散乱と呼ばれるものである。ラマンの強度は誘起双極子モーメントの二乗に比例し誘起双極子モーメントは二項目、三項目のストークスラマン散乱にとアンチストークスラマン散乱に由来する。以上のように振動によって分極率の変化が起きることによってラマン散乱が起きる。したがって分極率を求めればラマン強度の計算を行うことができる。

6.2 群論によるラマン活性の議論

本節では群論から予測できるラマン活性モードを議論する。

式(6.9)の二項目と三項目に $\frac{\partial \alpha_{ab}}{\partial Q_k}$ が含まれていることに注意すると分極率を振動モードで微分したときに0にならない時ラマン活性になる。また分極率は $\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}, \alpha_{xy}, \alpha_{yz}, \alpha_{xz}$ で表されるテンソルになっているため振動モードも $x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz$ のどれかの対称性をもつときラマン活性になる。このことを用いて分子の対称性に注目し群論によって議論をすすめる。

最初にアームチェアナノリボンの点群について考える。アームチェアナノリボンは2本の回転軸と主軸に水平な鏡映面があるため対称性から D_{2h} の対称性が与えられる。図6.1を用いて説明する。

図6.1はアームチェアナノリボンのユニットセルの中の原子に対する対称操作である。(a)z軸まわりの180度回転 $C_2(z)$, (b)y軸まわりの180度回転 $C_2(y)$, (c)はx軸まわり180度回転 $C_2(x)$, (d)は反転対称操作で黒丸の点を対称点として反転させる (I) 操作である。(e)はxy面を鏡映面として鏡映する操作 $\sigma(xy)$, (f)はxz面を鏡映面として鏡映する操作 $\sigma(xz)$, (g)はyz面を鏡映面として鏡映する操作 $\sigma(yz)$ である。アームチェアナノリボンのユニットセル中の原子は(a)~(b)の対称操作に対して不変である。不変な対称操作をみると,(a)の対称操作のz軸を主軸に,(b)の二回回転軸yと(c)二回回転軸xが垂直であり主軸に垂直なxy平面を鏡映面(e)にもちxy鏡映面に対する対称操作に対して不変である。これらを満たすことからアームチェアナノリボンは点群 D_{2h} の対称性をもつことがわかる。表6.2に点群 D_{2h} の指標表と並進 ($T : T_x, T_y, T_z$), 回転 ($R : R_x, R_y, R_z$) と $x, y, z, xy, xz, yz, x^2, y^2, z^2$ の属する即約表現を示した。次にラマン活性になる振動モードを考えると二次のテンソルである分極率 $\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}, \alpha_{xy}, \alpha_{yz}, \alpha_{xz}$ を振動モードで微分したときに0にならないときラマン活性になる。そのためには、振動モードも分極率と同じ対称性をもっている振動モードのときにラマン活性となる。

つまり表6.2をみると $x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz$ の対称性をもつ $A_g, B_{1g}, B_{2g}, B_{3g}$ のときであることがわかる。

次にアームチェアナノリボンのフォノンの振動にはどのような振動モードが存在するか調べる。振動モードの種類や数を計算するために $\chi_{as}(R_i), \chi_{vib}(R_i)$ を定義し原子数が18個の場合のアームチェアナノリボンについて計算する。

$\chi_{as}(R_i)$ とはある対象操作 R_i に対して位置が変化しない原子数のことである。例えば恒等操作 E をおこなった場合位置が変化しない原子はない、つまり E に対する atomic site は $\chi_{as}(E) = 18$ となる。

次にフォノンの振動モード x, y, z を考えるため x, y, z の対称性をもつ即約表現のモードに

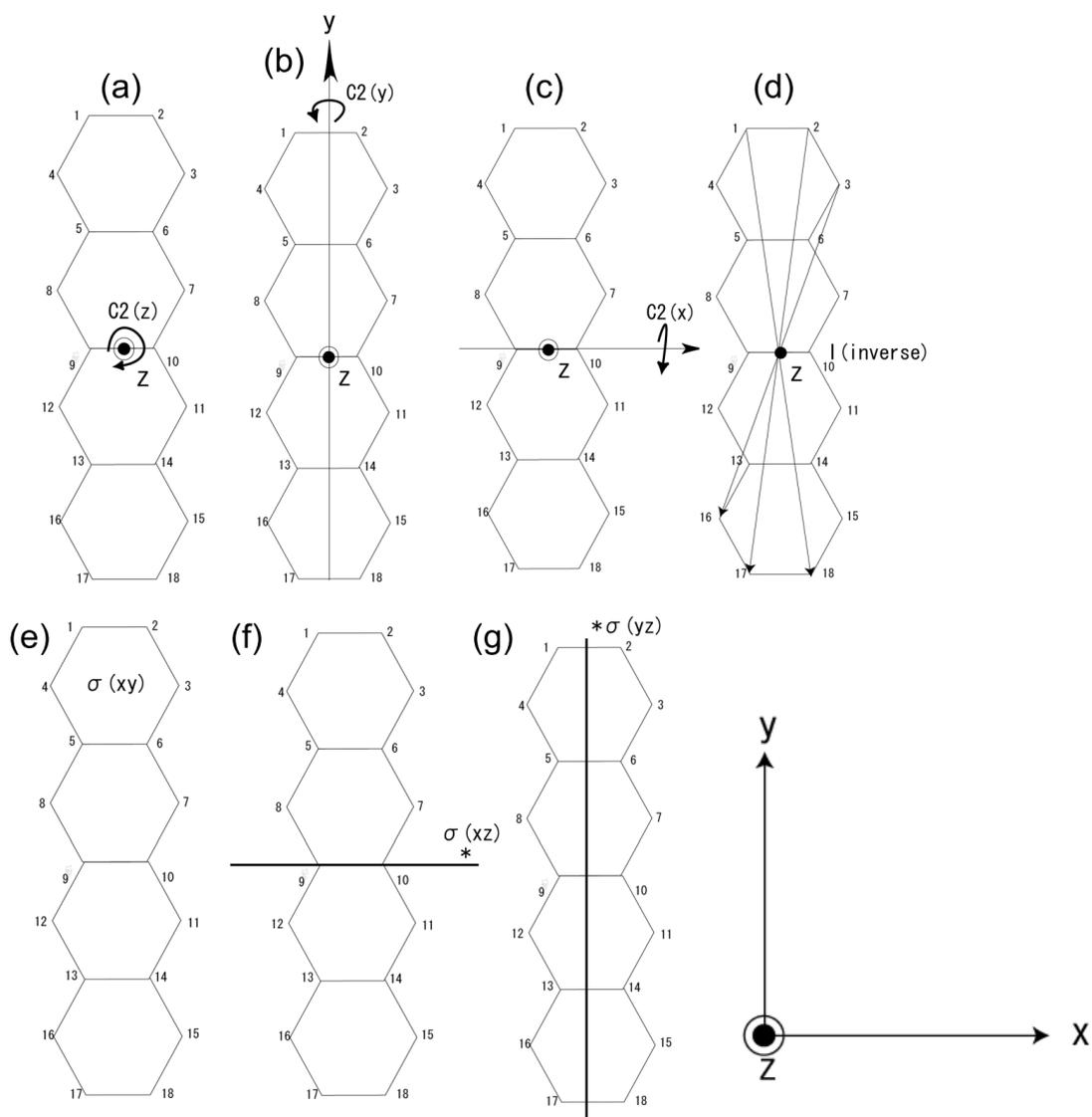


図 6.1: D_{2h} の対称操作. (a) z 軸まわりの 180 度回転 $C_2(z)$, (b) y 軸まわりの 180 度回転 $C_2(y)$, (c) x 軸まわり 180 度回転 $C_2(x)$, (d) 反転対称操作で黒丸の点を対称点として反転させる (I) 操作, (e) xy 面を鏡映面として鏡映する操作 $\sigma(xy)$, (f) xz 面を鏡映面として鏡映する操作 $\sigma(xz)$, (g) yz 面を鏡映面として鏡映する操作 $\sigma(yz)$. このほかになにもしない恒等操作が含まれる.

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	I	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	対称性	回転, 並進
A_g	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	x^2, y^2, z^2	
A_u	+1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1		
B_{1g}	+1	+1	-1	-1	+1	+1	-1	+1	xy	R_z
B_{1u}	+1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	z	T_z
B_{2g}	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	xz	R_y
B_{2u}	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	y	T_y
B_{3g}	+1	-1	-1	-1	+1	-1	-1	+1	yz	R_x
B_{3u}	+1	-1	-1	+1	-1	+1	+1	-1	x	T_x

表 6.1: 点群 D_{2h} の指標表と並進 ($T : T_x, T_y, T_z$), 回転 ($R : R_x, R_y, R_z$) と $x, y, z, xy, xz, yz, x^2, y^2, z^2$ の属する即約表現

注目し $\chi_{\text{vib}}(R_i)$ をつぎのように定義する。

$$\chi_{\text{vib}}(R_i) = \sum_{\beta} \chi_{\text{as}}(R_i) \times \chi^{\beta}(R_i) \tag{6.2.1}$$

ここで $\chi^{\beta}(R_i)$ は即約表現 β で対称操作 R_i の時の指標である。ただし β は対称性が x, y, z の関数と同じ即約表現としている。対称性が x, y, z の関数と同じ即約表現は B_{1u}, B_{2u}, B_{3u} であるから

$$\chi_{\text{vib}}(R_i) = \chi_{\text{as}}(R_i) (\chi^{B_{1u}}(R_i) + \chi^{B_{2u}}(R_i) + \chi^{B_{3u}}(R_i)) \tag{6.2.2}$$

である。例として $C_2(x)$ に対する χ_{vib} を求める。

$C_2(x)$ に対する B_{1u}, B_{2u}, B_{3u} はそれぞれ $-1, -1, +1$ である。また χ_{as} は 2 であるから

$$\chi_{\text{vib}}(C_2(x)) = 2 \times (-1 - 1 + 1) = -2 \tag{6.2.3}$$

となり対称操作 $C_2(x)$ に対する $\chi_{\text{vib}}(C_2(x))$ の値が -2 となる。図 6.2 に原子数が 18 個のアームチェアナノリボンに関する $\chi_{\text{as}}, \chi_{\text{vib}}$ を示す。

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	I	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
χ_{as}	18	0	0	2	0	18	2	0
χ_{vib}	54	0	0	-2	0	18	2	0

図 6.2: 原子数が 18 個のアームチェアナノリボンに関する $\chi_{\text{as}}, \chi_{\text{vib}}$ の値

先に求めた χ_{vib} と指標表から全振動モードを即約表現で分解することができる。ある

即約表現 α に属する振動モードの数を q_α は式 6.2.4 と書ける。

$$q_\alpha = \frac{1}{g} \sum_i \chi^\alpha(R_i) \times \chi_{\text{vib}}(R_i) \quad (6.2.4)$$

ここ g はある点群の対称操作の種類であり点群 D_{2h} の場合は 8 である。また $\chi^\alpha(R_i)$ は即約表現 α で対称操作 R_i のときの指標, $\chi_{\text{vib}}(R_i)$ は対称操作 R_i の χ_{vib} の値である。以下に 6.2.4 を用いて $A_g, A_u, B_{1g}, B_{1u}, B_{2g}, B_{2u}, B_{3g}, B_{3u}$ のモードの個数を計算する。

$$q_{A_g} = \frac{1}{8} \{54 \times (+1) + (-2) \times (+1) + 18 \times (+1) + 2 \times (+1)\} = 9 \quad (6.2.5)$$

$$q_{A_u} = \frac{1}{8} \{54 \times (+1) + (-2) \times (+1) + 18 \times (-1) + 2 \times (-1)\} = 4 \quad (6.2.6)$$

$$q_{B_{1g}} = \frac{1}{8} \{54 \times (+1) + (-2) \times (-1) + 18 \times (+1) + 2 \times (-1)\} = 9 \quad (6.2.7)$$

$$q_{B_{1u}} = \frac{1}{8} \{54 \times (+1) + (-2) \times (-1) + 18 \times (-1) + 2 \times (+1)\} = 5 \quad (6.2.8)$$

$$q_{B_{2g}} = \frac{1}{8} \{54 \times (+1) + (-2) \times (-1) + 18 \times (-1) + 2 \times (-1)\} = 5 \quad (6.2.9)$$

$$q_{B_{2u}} = \frac{1}{8} \{54 \times (+1) + (-2) \times (+1) + 18 \times (-1) + 2 \times (-1)\} = 9 \quad (6.2.10)$$

$$q_{B_{3g}} = \frac{1}{8} \{54 \times (+1) + (-2) \times (+1) + 18 \times (-1) + 2 \times (-1)\} = 4 \quad (6.2.11)$$

$$q_{B_{3u}} = \frac{1}{8} \{54 \times (+1) + (-2) \times (+1) + 18 \times (+1) + 2 \times (+1)\} = 9 \quad (6.2.12)$$

$$(6.2.13)$$

よって全モードで分解すると

$$\Gamma = 9A_g + 4A_u + 9B_{1g} + 5B_{1u} + 5B_{2g} + 9B_{2u} + 4B_{3g} + 9B_{3u} \quad (6.2.14)$$

ここで回転, 並進の運動を取り除くと

$$\Gamma = 9A_g + 4A_u + 8B_{1g} + 4B_{1u} + 4B_{2g} + 8B_{2u} + 3B_{3g} + 8B_{3u} \quad (6.2.15)$$

と各々のモードの個数を知ることができラマン活性になるのは $x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz$ の対称性をもつときであるから, A_g モードが 9 個, B_{1g} モードが 8 個, B_{2g} モードが 4 個, B_{3g} が 3 個の計 24 個のフォノンモードがラマン活性になると予則できる。

次にジグザグナノリボンの対称性を群論によって議論する。本研究では原子数が自然数 m を用いて $N = 4m + 2 (m = 1, 2, \dots)$ と表せる場合のジグザグナノリボンを対象にして計算をすすめた。この場合上図の (a) のように z 軸回りの 180 度回転にたいして対称性が不変な主軸をもつ。次に (b) のように主軸に垂直な xy 平面に対する鏡映に対して対称性が不変であるため点群 C_{2h} の対称性をもつことがわかる。また (c) 黒点を対称中心とした

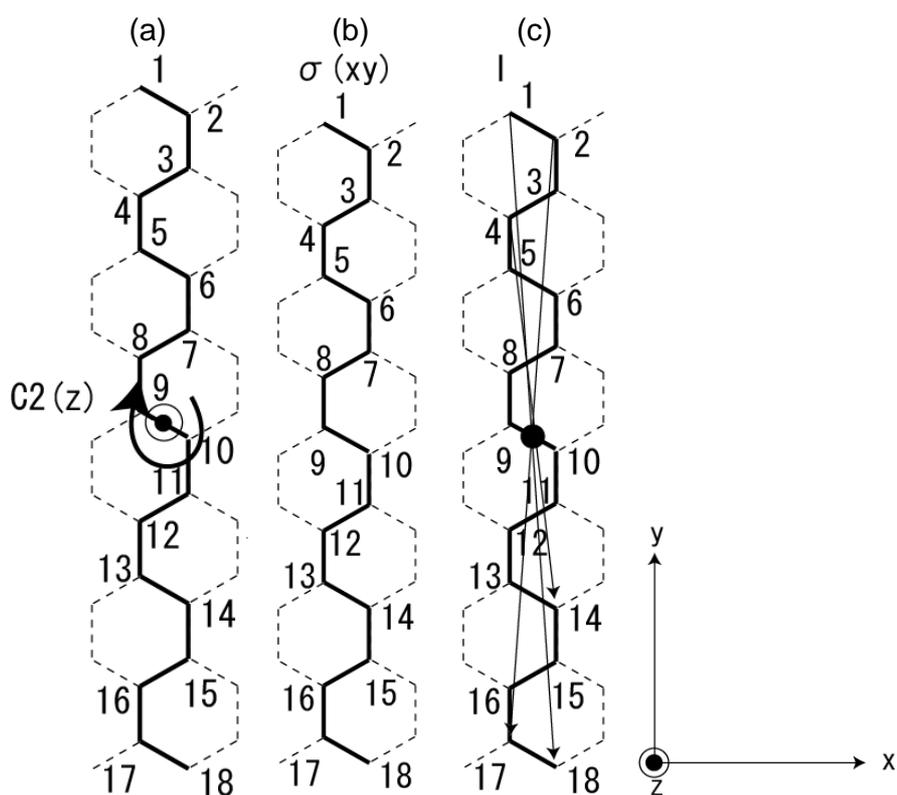


図 6.3: C_{2h} の対称操作.(a) のように z 軸回りの 180 度回転 ($C_2(z)$) ,(b) xy 平面に対する鏡映 (c) 黒点を対称中心とした反転対称操作

反転対称操作に対しても対称性は不変である。

次に点群 C_{2h} の指標表と並進 ($T : T_x, T_y, T_z$), 回転 ($R : R_x, R_y, R_z$) と $x, y, z, xy, xz, yz, x^2, y^2, z^2$ の属する即約表現を示した。

	E	$C_2(z)$	$\sigma(xy)$	I	対称性	回転, 並進
A_g	+1	+1	+1	+1	x^2, y^2, z^2, xy	R_z
A_u	+1	+1	-1	-1	z	T_z
B_g	+1	-1	-1	+1	xz, yz	R_x, R_y
B_u	+1	-1	+1	-1	x, y	T_x, T_y

図 6.4: 点群 C_{2h} の指標表と並進 ($T : T_x, T_y, T_z$), 回転 ($R : R_x, R_y, R_z$) と $x, y, z, xy, xz, yz, x^2, y^2, z^2$ の属する即約表現

次にアームチェアナノリボンのときと同様に原子数が 18 個の場合の χ_{as}, χ_{vib} の計算をしそれぞれの振動モードの個数と予測されるラマンモードを求めてみる。 χ_{as} は対称操作によって位置が変化しない原子の数をもとめる。また χ_{vib} は式 6.2.1 から求めることができる。対称性が x, y, z の関数と同じ即約表現は A_u と B_u であることを考えると図 6.5 のようになる。

	E	$C_2(z)$	$\sigma(xy)$	I
χ_{as}	18	0	18	0
χ_{vib}	54	0	18	0

図 6.5: 原子数が 18 個のジグザグナノリボンに関する χ_{as}, χ_{vib} の値

求めた χ_{vib} と指標表から全振動モードを即約表現で分解する。式 6.2.4 にしたがって計算すると各々の即約表現に属する振動モードの個数は

$$q_{A_g} = \frac{1}{4} \{54 \times (+1) + 18 \times (+1)\} = 18 \tag{6.2.16}$$

$$q_{A_u} = \frac{1}{4} \{54 \times (+1) + 18 \times (-1)\} = 9 \tag{6.2.17}$$

$$q_{B_g} = \frac{1}{4} \{54 \times (+1) + 18 \times (-1)\} = 9 \tag{6.2.18}$$

$$q_{B_u} = \frac{1}{4} \{54 \times (+1) + 18 \times (+1)\} = 18 \tag{6.2.19}$$

である。よって全モードで分解すると

$$\Gamma = 18A_g + 9A_u + 9B_g + 9B_{1u} \tag{6.2.20}$$

を得る。ここで回転, 並進の運動を取り除くと

$$\Gamma_{\text{vib}} = 17A_g + 8A_u + 7B_g + 7B_{1u} \quad (6.2.21)$$

と各々のモードの個数を知ることができラマン活性になるのは $x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz$ の対称性をもつときであるから, A_g モードが 17 個, B_g モードが 7 個の計 24 個のフォノンモードがラマン活性になると予測できる。

6.3 結合分極近似

単位胞内に N 個の原子がある時結合分極近似は次式で表される。

$$I_{\eta'\eta}(\omega) \propto \omega_L \omega_s^3 \sum_{f=1}^{3N} \frac{\langle n(\omega_f) \rangle + 1}{\omega_f} \left| \sum_{\alpha\beta} \eta'_\alpha \eta_\beta P_{\alpha\beta,f} \right|^2 \delta(\omega - \omega_f). \quad (6.3.1)$$

ここで, ω_L, ω_s はそれぞれ, 入射光, 散乱光の光の周波数である。また, η', η は, 入射光, 散乱光のそれぞれ, 単位分極ベクトルである。 $\omega = \omega_L - \omega_f$ はラマンシフトである。 ω_f は, f 番目のフォノンモードの周波数であり, $\langle n(\omega_f) \rangle = 1/(\exp(\hbar\omega_f/k_B T) - 1)$ は, 温度 $T = (k_B\beta)^{-1}$ で, f 番目のフォノンモードの占有率を示している。 $P_{\alpha\beta,f}$ は, f 番目のモードの分極テンソルであり, $\alpha, \beta = x, y, z$ である。分極テンソル $P_{\alpha\beta,f}$ は, 次式で与えられる。

$$P_{\alpha\beta,f} = \sum_{\ell\gamma} \left[\frac{\partial P_{\alpha\beta}}{\partial u_\gamma(\ell)} \right]_0 \chi_\gamma(\ell|f), \quad (\gamma = x, y, z, \ell = 1, \dots, N, f = 1, \dots, 3N) \quad (6.3.2)$$

ここで, $P_{\alpha\beta}$ は, l 番目の原子の γ 座標 ($u_\gamma(l)$) に関する分極を表している。また, $\chi_\gamma(l|f)$ は, f 番目のモードにおける l 番目の原子の固有ベクトルを示す。式 (6.3.2) を計算するために, 結合分極パラメータを $\alpha_{\parallel} = \alpha_{\parallel}(R), \alpha_{\perp} = \alpha_{\perp}(R)$ の様な結合長 R の関数とし, 結合と寄与しない原子 (第一近接原子のみ) の振動は無視できる近似を考える。よって, この近似に従うと次式を得ることができる。

$$P_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \left[\sum_{\ell,B} \left\{ \frac{\alpha_{\parallel}(B) + 2\alpha_{\perp}(B)}{3} \right\} \delta_{\alpha\beta} + \{ \alpha_{\parallel}(B) - \alpha_{\perp}(B) \} \left(\frac{R_\alpha(\ell, B)R_\beta(\ell, B)}{R(\ell, B)^2} - \frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta} \right) \right], \quad (6.3.3)$$

ここで, B は単位胞内において l 番目の原子と結びついているボンドを示し, $R(l, B)$ は, l 番目の原子から, ボンド B によって, 結合している l' 番目の原子へのベクトルを示す。 $R_\alpha(l, B), R_\beta(l, B)$ はそれぞれ, $R(l, B)$ の α 成分の要素, $R(l, B)$ の大きさである。また, $\alpha_{\parallel}(B), \alpha_{\perp}(B)$ は, 結合長 $R(l, B)$ の関数とする。

$$\mathbf{R}(l, B) = \mathbf{R}_0(l, B) + \mathbf{u}(l') - \mathbf{u}(l), \quad (6.3.4)$$

式 (6.28) の u_γ に関するところは, $R(l, B)$ を用いて次式の様に変形できる。

$$\frac{\partial}{\partial u_\gamma(\ell)} = \sum_B \frac{\partial}{\partial R(l, B)} \frac{\partial R(l, B)}{\partial u_\gamma(\ell)} = - \sum_B \frac{\partial}{\partial R(l, B)} \frac{R_\gamma(l, B)}{R(l, B)}. \quad (6.3.5)$$

また, 次の関係式を使い, l 番目の結びつくボンドの合計をとる。

$$\frac{\partial R_\alpha(\ell, B)}{\partial u_\gamma(\ell)} = -\delta_{\alpha\gamma}, \quad (6.3.6)$$

$$\frac{\partial R(\ell, B)}{\partial u_\gamma(\ell)} = \sum_\alpha \frac{\partial R(\ell, B)}{\partial R_\alpha(\ell, B)} \frac{\partial R_\alpha(\ell, B)}{\partial u_\gamma(\ell)} = -\frac{\partial R(\ell, B)}{\partial R_\gamma(\ell, B)} = -\frac{R_\gamma(\ell, B)}{R(\ell, B)}. \quad (6.3.7)$$

また、式 (6.3.3), 式 (6.3.5) より, $\frac{\partial P_{\alpha\beta}}{\partial u_\gamma(\ell)}$ は, 次の $\frac{\partial \alpha}{\partial u_\gamma}$, $\frac{\partial R_\alpha(\ell, B)}{\partial u_\gamma}$, $\frac{\partial R(\ell, B)}{\partial u_\gamma}$ の項があることに注意して式 (6.3.5), 式 (6.3.6), 式 (6.3.7) を用いて $P_{\alpha\beta, f}$ を求めることができる。

$$\begin{aligned} P_{\alpha\beta, f} = & - \sum_{\ell B} \left[\frac{\mathbf{R}_0(\ell, B) \cdot \vec{\chi}(\ell|f)}{R_0(\ell, B)} \times \left\{ \left(\frac{\alpha'_\parallel(B) + 2\alpha'_\perp(B)}{3} \right) \delta_{\alpha\beta} \right. \right. \\ & + \left. \left. (\alpha'_\parallel(B) - \alpha'_\perp(B)) \left(\frac{R_{0\alpha}(\ell, B)R_{0\beta}(\ell, B)}{R_0(\ell, B)^2} - \frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta} \right) \right\} \right. \\ & + \left. \left(\frac{\alpha_\parallel(B) - \alpha_\perp(B)}{R_0(\ell, B)} \right) \left\{ \frac{R_{0\alpha}(\ell, B)\chi_\beta(\ell|f) - R_{0\beta}(\ell, B)\chi_\alpha(\ell|f)}{R_0(\ell, B)} \right. \right. \\ & \left. \left. - \frac{\mathbf{R}_0(\ell, B) \cdot \vec{\chi}(\ell|f)}{R_0(\ell, B)} \times \frac{2R_{0\alpha}(\ell, B)R_{0\beta}(\ell, B)}{R_0(\ell, B)^2} \right\} \right], \quad (6.3.8) \end{aligned}$$

ここで,

$$\alpha'_\parallel(B) \equiv \frac{\partial \alpha_\parallel(B)}{\partial R(\ell, B)}, \quad \alpha'_\perp(B) \equiv \frac{\partial \alpha_\perp(B)}{\partial R(\ell, B)}, \quad (6.3.9)$$

で与えられる。式 (6.3.9) は分極率パラメータの微分である。 $\alpha_\parallel(B), \alpha_\perp(B), \alpha'_\parallel(B), \alpha'_\perp(B)$ は, 二つの炭素原子間, ハイドロカーボン原子間のボンド結合長の関数として与えられる。図 6.3 に C_{60} を含むさまざまな炭素クラスターの実験データを fitting させたダブルボンド, シングルボンドの分極率パラメータをのせる。本研究では図 6.3 にある C_{60} の二重結合 (1.40\AA) のあるため分極率が結合長と比例関係にあると仮定し, ナノリボンの結合長 1.42\AA のときの値を計算し, $\alpha'_\parallel - \alpha' = 2.60[\text{\AA}^2]$, $2\alpha' + \alpha'_\parallel = 7.55[\text{\AA}^2]$, $\alpha_\parallel - \alpha = 1.28[\text{\AA}^2]$ と得た値を用いた。

Molecule	Bond Lengths [Å]	$\alpha_{\parallel} + 2\alpha_{\perp}$ [Å ³]	$\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$ [Å ³]	$\alpha'_{\parallel} + 2\alpha'_{\perp}$ [Å ²]	$\alpha'_{\parallel} - \alpha'_{\perp}$ [Å ²]
CH ₄	C – H (1.09)	1.944			
C ₂ H ₆	C – C (1.50)	2.016	1.28	3.13	2.31
C ₂ H ₄	C = C (1.32)	4.890	1.65	6.50	2.60
C ₆₀	C – C (1.46)		1.28	2.30 ± 0.01	2.30 ± 0.30
	C = C (1.40)		0.32 ± 0.09	7.55 ± 0.40	2.60 ± 0.36
C ₆₀	C – C (1.46)		1.28 ± 0.20	1.28 ± 0.30	1.35 ± 0.20
	C = C (1.40)		0.00 ± 0.20	5.40 ± 0.70	4.50 ± 0.50
SWCN	C = C (1.42)		0.07	5.96	5.47
SWCN	C = C (1.42)		0.04	4.7	4.0

図 6.6: 実験の値を fitting した結果. 分子の種類, 結合の種類 (単結合または二重結合), 分極率.

第7章 計算結果II(ラマン散乱)

7.1 ではアームチェアナノリボンとジグザグナノリボンについて6章で説明した結合分極近似を用いてラマン強度を計算し端の形状を特徴づけるラマン活性モードに注目して議論を進める。また,7.2 ではフォノンの振動モードLO,TO,EDGE,RBLM に注目し振動数のナノリボンの幅依存性について調べた。

7.1 ラマン強度

本研究ではナノリボンに電磁波をあて偏光の入射方向と散乱方向を変えてラマン強度を計算した。図7.1に(a)アームチェアナノリボン(b)ジグザグナノリボンのユニットセルを示す。xy平面内にナノリボンを置きx(y)方向をナノリボンの端に沿う方向とし,Nはナノリボンの幅(巾)である。

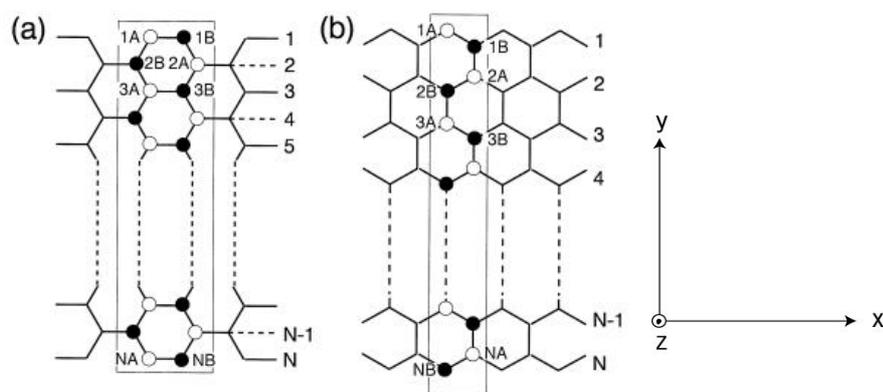


図7.1: (a) アームチェアナノリボン (b) ジグザグナノリボンのユニットセル. グラフェンナノリボンはxy平面内に置きxがナノリボンの端に沿う方向をしめす。

ここで入射光と散乱光の方向の表記の仕方について説明する。電磁波は横波と呼ばれその偏光方向(振動方向)が進行方向に垂直な波であり,ラマン分光での電磁波の光と偏光の方向の表記は,慣習的に $\mathbf{k}_i(\mathbf{e}_i \mathbf{e}_s) \bar{\mathbf{k}}_s$ のように表わされる。ここで, \mathbf{k}_i は入射光の進行方向, \mathbf{e}_i は入射光の偏光方向, \mathbf{e}_s は散乱光の偏光方向, \mathbf{k}_s は散乱光の進行方向である。本研究ではナノリボンの幅 $N = 9$ のときのラマン強度について計算した。アームチェアナノリボンに

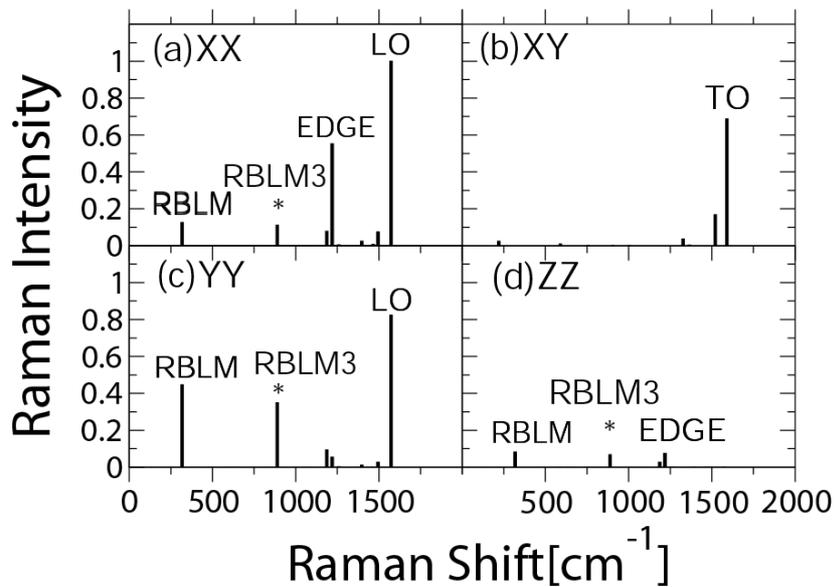


図 7.2: $N=9$ のアームチェアナノリボンの非共鳴ラマン散乱の強度. 電磁波の入射方向, 散乱方向は (a) $zXXz$, (b) $zXYz$, (c) $zYYz$, (d) $yZZy$. この四つのなかで最も強度が高いモードを 1 に規格化している.

ついて図 7.2 にジグザグナノリボンについては図 7.4 にラマン強度の計算結果を示した。電磁波の方向については (a) $zXXz$, (b) $zXYz$, (c) $zYYz$, (d) $yZZy$ である。(a) ~ (d) のなかで一番強度が大きいピークを 1 に規格化してある。またジグザグナノリボンの $yZZy$ 図 7.4(d) についてはラマン強度が小さいため 10 倍した強度を描いている。

図 7.2, 図 7.4 の RBLM, RBLM3, EDGE, LO, TO はフォノンのモードを示しており図 7.3, 図 7.5 はそれぞれ $N = 19$ の場合のアームチェアナノリボン, $N = 11$ の場合のジグザグナノリボンのフォノンモードである。また, (a) の RBLM モードはナノリボンの中心から両端に向かって振幅が大きくなり中心に節を一つもつ (b) RMLM3 は RBLM の波長が短くなったようなモードで, 3 つの節をもつ。(c) EDGE モードは振幅がナノリボン端に局在するようなモードで本研究でナノリボンの幅によらずアームチェアナノリボンの場合 1217cm^{-1} 付近にジグザグナノリボンの場合は 1444cm^{-1} 付近にピークをもつことがわかった。(d) LO モードは周期境界条件の方向と振幅が平行なモードで, (e) TO モードは周期境界条件の方向と垂直な方向に振幅をもつモードである。ここでアームチェアナノリボンの XX のラマン強度, 図 7.2(a) とジグザグナノリボンの XX のラマン強度, 図 7.4(a) をみるとアームチェアナノリボンでは一番高い振動数にあらわれるフォノンモードが LO モードであるのに対しジグザグナノリボンナノリボンの場合は TO モードになっている (YY も同様)。次にアームチェアナノリボンの XY のラマン強度, 図 7.2(b) とジグザグナノリボンの XY のラマン強度, 図 7.4(b) をみるとアームチェアナノリボンでは一番高い振動数にあらわれるフォノンモードが TO モードであるのに対してジグザグナノリボンの場合は LO モードに

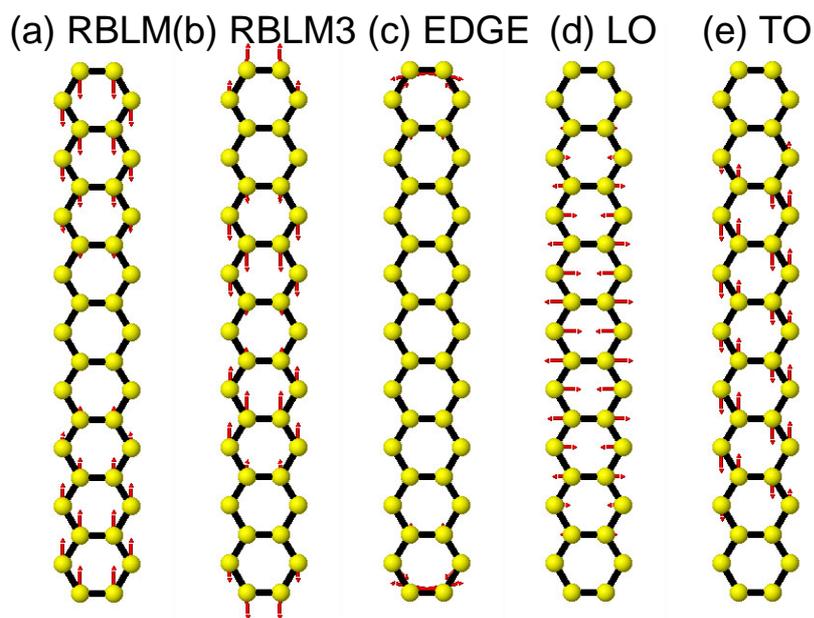


図 7.3: N=19 のときのフォノンの固有ベクトル.(a)RBLM,(b)RBLM3,(c)EDGE,(d)LO,(e)TO のフォノンモード

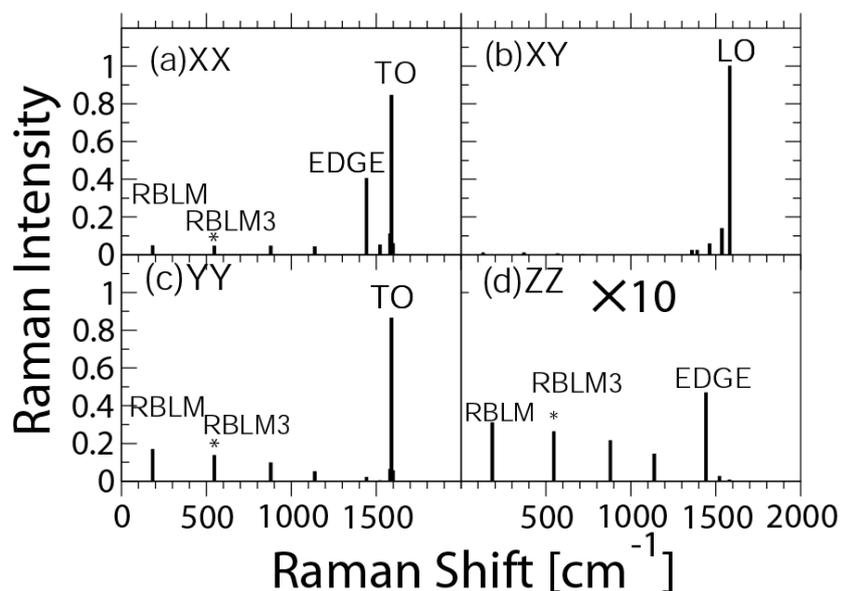


図 7.4: N=9 のジグザグナノリボンの非共鳴ラマン散乱の強度. 電磁波の入射方向, 散乱方向は (a) $zXXz$ (b) $zXYz$, (c) $zYYz$, (d) $yZZy$. この四つのなかで最も強度が高いモードを1に規格化している.(d) はラマン強度が小さいため 10 倍した強度を描いた.

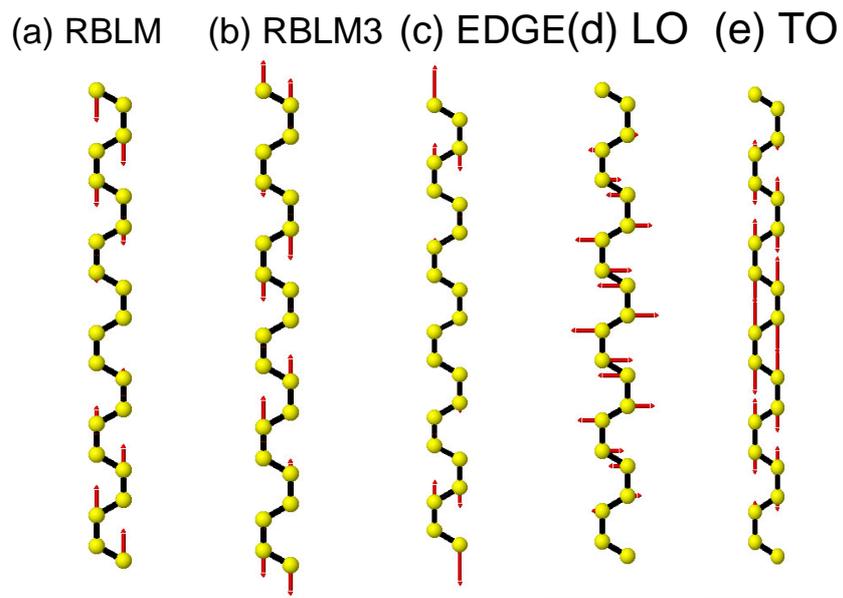


図 7.5: $N=11$ のときのフォノンの固有ベクトル.(a)RBLM,(b)RBLM3,(c)EDGE,(d)LO,(e)TO のフォノンモード

なっている。

7.2 フォノンモードのリボン幅依存性

本研究ではフォノンの振動モード RBLM モード, EDGE モード, TO モード, LO モードについてナノリボンの幅 (原子数) を変えたとき各々の振動数がどのように変化するか調べた。図 7.6 は横軸に原子数を 18, 22, 26, 30, 34, 38, 50 と変化させてたときの (a) アームチェアナノリボン, (b) ジグザグナノリボンについて縦軸に RBLM モード, EDGE モード, TO モード, LO モードの振動数をプロットしたものである。EDGE モード, TO モード, LO モードについては原子数が変化しても振動数はほとんど変化していない。ここで EDGE モードはアームチェアナノリボン場合 1218cm^{-1} とジグザグナノリボンの場合 1444cm^{-1} となり TO モード, LO モードのアームチェアナノリボンとジグザグナノリボンの振動数の差に比べ大きい。

次に RBLM モードについてナノリボンの幅が長くなると振動数は小さくなるのがわかる。そこで図 7.6 に横軸を原子数の逆数にして縦軸を RBLM モードの振動数を (c) アームチェアナノリボン, (d) ジグザグナノリボンについてプロットしたのが黒丸で赤線は黒丸のデータを fitting した。一次関数で fitting した結果である。(c), (d) とともに比例の関係に近くなっているためナノリボンの RBLM モードの振動数は原子数の逆数に比例するという結果を得た。

これはナノリボンを弦のような連続体モデルで近似することによって説明することができる。弦のような連続体モデルの振動数 f は式 7.2.1 のようになる。

$$f = \frac{v}{\lambda} \quad (7.2.1)$$

ここで λ, v は波長, 音速であり音速は物質によって一定である。RBLM モードの波長中心に節が一つあるためはナノリボンの幅を L とすると $\lambda = 2L$ である。またナノリボンの長さは原子数に比例するため振動数は 7.2.2 のようにかける。

$$f = \frac{v}{2L} \propto \frac{v}{2M} \propto \frac{1}{M} \quad (7.2.2)$$

よってナノリボンの RBLM モードの振動数は原子数の逆数に比例することが説明できる。

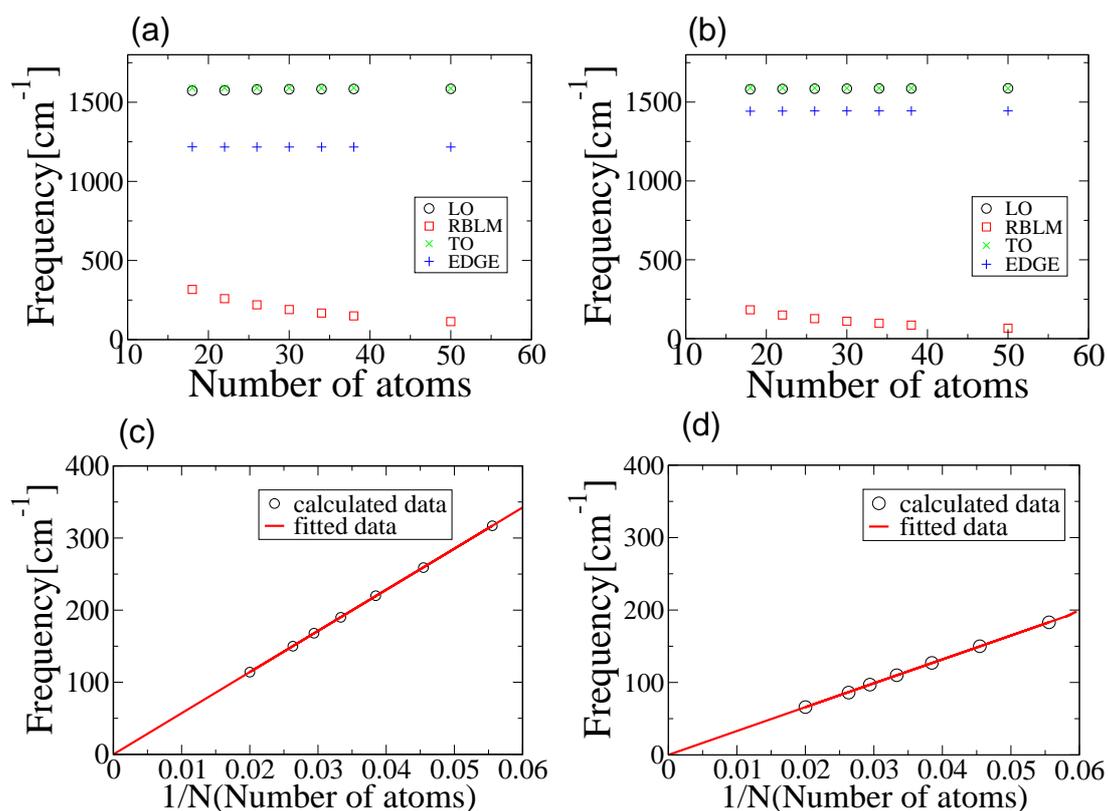


図 7.6: 振動モード RBLM モード, EDGE モード, TO モード, LO モードについてナノリボンの幅 (原子数) を変えたときの振動数の変化. 横軸に原子数を 18, 22, 26, 30, 34, 38, 50 と変化させたときの (a) アームチェアナノリボン, (b) ジグザグナノリボンについて縦軸に RBLM モード (の赤色), EDGE モード (+ の青色), TO モード (× の緑色), LO モード (の黒色) の振動数をプロットしたもの. 横軸を原子数の逆数にして縦軸を RBLM モードの振動数を (c) アームチェアナノリボン, (d) ジグザグナノリボンについてプロットしたのが黒丸で赤線は黒丸のデータを fitting している.

第8章 結論と今後の課題

8.1 結論

本研究では以下のことがわかった。

1. 力の総和則を用いてグラフェンのフォノンの計算をすると Γ 点付近のフォノン分散関係が負の振動数をもつこがなくより実験の値を再現するような分散関係を得ることができる。
2. force constant model を用いてグラフェンナノリボンの計算する際,force constant の値によって振幅が端に局在する EDGE モードの有無が決定する。
3. グラフェンナノリボンの振幅が端に局在する EDGE モードの振動数はナノリボンの幅に依存せずアームチェアナノリボンの場合 1217cm^{-1} , ジグザグナノリボンの場合 1444cm^{-1} となり端の形状による。
4. グラフェンナノリボンの非共鳴ラマン散乱の強度を計算すると, 電磁波の方向によってアームチェアナノリボンとジグザグナノリボンではラマン活性になる振動モードが違う。例えば図 7.1 のようにグラフェンナノリボンの座標系をとり電磁波の方向が $zXXz$ の時, アームチェアナノリボンの時は LO モードがラマン活性 (図 7.2(a)) になるのに対し, ジグザグナノリボンの場合は TO モードがラマン活性になる (図 7.4(a))。

本研究で得られた 1 から 4 までの結果をまとめたのが以下の表である。上で述べた 3,4 がわかることによっては実験でナノリボンの端を観測する際, 端の構造を決定する重要な指針であると考えられる。

	RBLM	EDGE	LO	TO
armchair	$\omega = \frac{2880}{N}$	1217cm^{-1}	XX,YY	XY
zigzag	$\omega = \frac{1648}{N}$	1444cm^{-1}	XY	XX,YY

8.2 今後の課題

グラフェンナノリボンのフォノンで端に振幅が局在する EDGE モードがあるのと同じようにジグザグナノリボンの電子状態には波動関数が端に局在するエッジ状態があることが知られている。しかしの電子エッジ状態とフォノンの EDGE モードがどの程度相互作用を起こすか詳しく議論されていない。グラフェンの端での電子格子相互作用を考えることによってグラフェンの端の電子物性をより定量的に議論することが今後の課題である。

付録

ここでは本文に書いていない計算データの詳細をまとめて載せることにする。

A fitting のデータ

本文でも書いたように本研究ではグラフェンの分散関係を考慮する近接数を第 4 近接から第 14 近接まで一つずつ増やしながら計算を進めた。ここでは本文に載せていない第 5 近接までの原子を考慮して計算した結果から第 13 近接までの原子を考慮した fitting の結果を図 1~9 に示す。図中の赤丸は非弾性 x 線散乱の実験によって得られたフォノンのデータで黒線は fitting した分散関係である。なお,fitting には第三章で導入した力定数の総和則を含めて計算している。

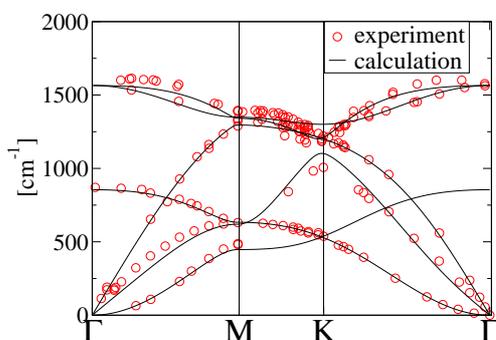


図 1: 5 近接までの原子を考慮した fitting

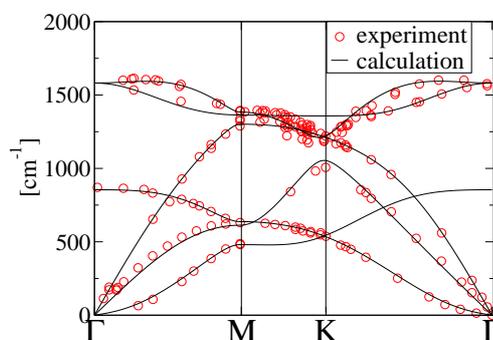


図 2: 6 近接までの原子を考慮した fitting

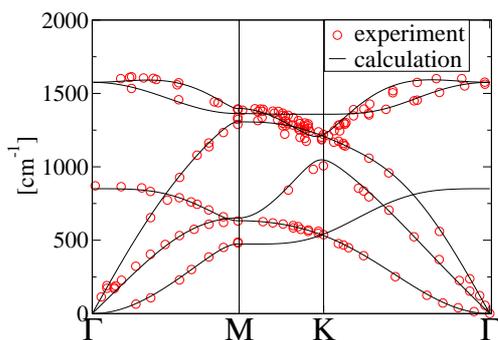


図 3: 7 近接までの原子を考慮した fitting

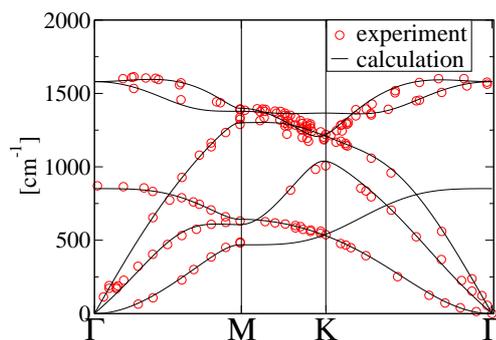


図 4: 8 近接までの原子を考慮した fitting

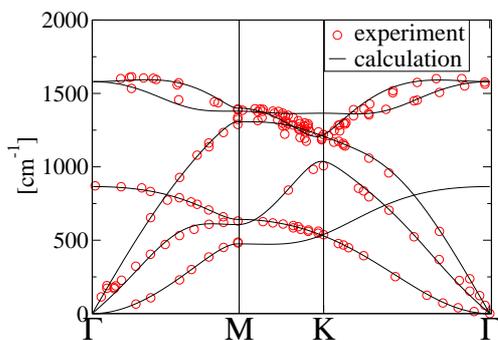


図 5: 9 近接までの原子を考慮した fitting

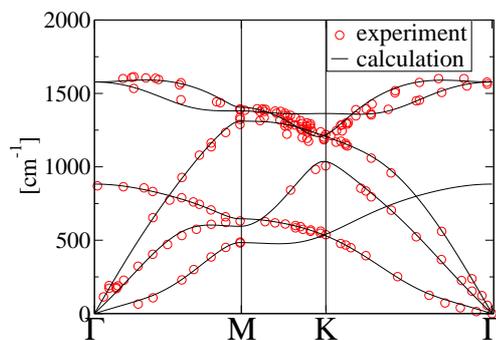


図 6: 10 近接までの原子を考慮した fitting

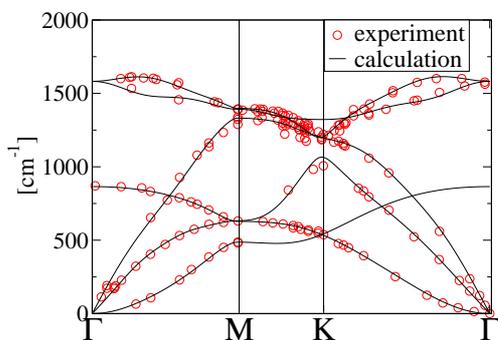


図 7: 11 近接までの原子を考慮した fitting

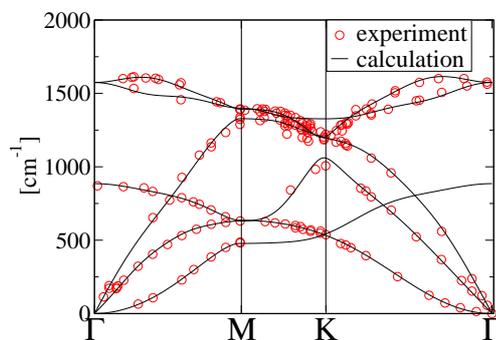


図 8: 12 近接までの原子を考慮した fitting

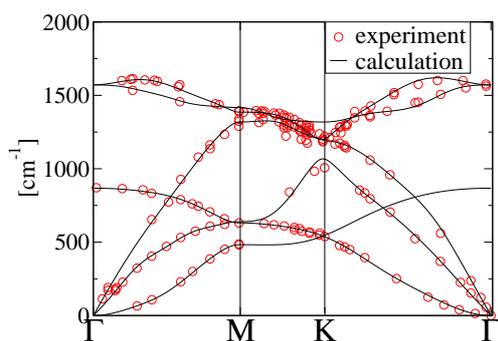


図 9: 13 近接までの原子を考慮した fitting

表 1: 第 5 近接

近接数	ϕ_r	ϕ_{ti}	ϕ_{to}
1	38.90	16.27	9.40
2	7.42	-3.83	-0.63
3	-3.38	4.06	0.37
4	1.53	-0.60	-0.58
5	-6.66E-002	-5.98E-002	6.22E-002

表 2: 第 6 近接

近接数	ϕ_r	ϕ_{ti}	ϕ_{to}
1	40.04	17.51	9.55
2	8.49	-4.97	-0.57
3	-3.57	3.23	0.59
4	2.83E-002	0.84	-0.77
5	0.76	-0.57	0.16
6	1.80E-002	8.28E-003	-4.37E-003

表 3: 第7近接

近接数	ϕ_r	ϕ_{ti}	ϕ_{to}
1	40.03	17.41	9.55
2	8.45	-4.88	-0.60
3	-3.55	3.32	0.57
4	7.64E-002	1.11	-0.75
5	0.94	-0.20	0.16
6	-0.13	0.16	1.95E-003
7	0.12	-0.66	-4.6E-002

表 4: 第8近接

近接数	ϕ_r	ϕ_{ti}	ϕ_{to}
1	39.84	17.43	9.53
2	8.45	-4.94	-0.59
3	-3.53	3.37	0.56
4	4.77E-002	0.98	-0.76
5	0.87	-0.31	0.18
6	-0.10	0.11	-2.59E-003
7	9.7E-002	0.24	5.4E-002
8	0.15	-1.16	-0.14

表 5: 第9近接

近接数	ϕ_r	ϕ_{ti}	ϕ_{to}
1	39.83	17.43	9.55
2	8.49	-4.93	-0.62
3	-3.55	3.33	0.64
4	5.98E-002	1.01	-0.75
5	0.83	-0.22	0.13
6	-0.20	0.11	-7.49E-002
7	9.90E-002	0.30	0.11
8	0.17	-1.01	-8.62E-002
9	3.35E-003	-0.15	-2.95E-004

表 6: 第10近接

近接数	ϕ_r	ϕ_{ti}	ϕ_{to}
1	39.83	17.33	9.55
2	8.53	-4.96	-0.66
3	-3.68	3.17	0.71
4	8.7E-002	1.03	-0.76
5	0.71	-0.13	4.99E-002
6	-0.37	0.11	-0.19
7	6.03E-002	0.37	0.20
8	9.00E-002	-0.90	-4.4E-002
9	-1.74E-002	-0.12	3.977E-002
10	9.41E-002	-9.5E-003	2.4E-002

表 7: 第 11 近接

近接数	ϕ_r	ϕ_{ti}	ϕ_{to}
1	40.10	17.09	9.50
2	8.08	-4.59	-0.61
3	-5.11	2.52	0.89
4	1.13	1.19	-0.97
5	0.81	4.6E-002	9.48E-002
6	-0.71	-0.122	-5.07E-002
7	-1.03	-0.12	0.23
8	4.80E-002	2.08	-8.92E-002
9	-0.46	1.36	2.94E-002
10	0.74	-0.57	-1.74E-003
11	1.92E-002	-1.93	-7.79E-002

表 8: 第 12 近接

近接数	ϕ_r	ϕ_{ti}	ϕ_{to}
1	40.21	16.84	9.59
2	8.03	-4.57	-0.59
3	-5.26	2.51	0.85
4	1.23	1.35	-0.92
5	0.85	5.71E-002	6.44E-002
6	-0.71	-3.44E-002	-7.33E-002
7	-1.07	-0.19	0.27
8	4.42E-002	1.95	-0.10
9	-0.44	1.18	3.25E-002
10	0.84	-0.59	-6.75E-002
11	-4.04E-002	-1.97	0.11
12	-0.16	0.16	7.35E-004

表 9: 第 13 近接

近接数	ϕ_r	ϕ_{ti}	ϕ_{to}
1	39.83	17.12	9.37
2	7.96	-4.83	-0.63
3	-5.52	2.3	1.38
4	1.43	1.84	-1.29
5	0.75	-2.43E-002	9.28E-002
6	-0.53	-0.22	-4.93E-002
7	-1.45	-0.49	0.70
8	0.90	3.29	-0.53
9	-0.16	1.46	-0.11
10	0.83	-0.42	1.77E-002
11	0.11	-2.95	0.15
12	-0.53	0.87	-2.45E-002
13	-0.22	-0.90	-4.97E-002

参考文献

- [1] R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. Imperial College Press, London, 1998.
- [2] Tanaka. *Study on Phonons of Graphene Nanostructures*. PhD thesis, University of Waseda, 2004. Department of Physics.
- [3] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. Electronic structures of carbon fibers based on C_{60} . *Phys. Rev. B*, 46:1804–1811, 1992.
- [4] IBM.
- [5] Georgii Samsonidze. *Photophysics of Carbon Nanotubes*. Ph. D. thesis, Massachusetts Institute of Technology, Department of Electrical Engineering and Computer Science, October 2006.
- [6] J. Zimmermann, P. Pavone, and G. Cuniberti. Vibrational modes and low-temperature thermal properties of graphene and carbon nanotubes: Minimal force-constant model. *Phys. Rev. B*, 78:45410, 2008.
- [7] M. Igami, M. Fujita, and S. Mizuno. Phonon dispersion of nano-graphite ribbons. *Appl. Surf. Sci.*, pages 870–875, 1998.
- [8] K. Nakada, M. Fujita, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. Edge state in graphene ribbons: Nanometer size effect and edge shape dependence. *Phys. Rev. B*, 54:17954–17961, 1996.
- [9] K. Sasaki, R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, H. Farhat, and J. Kong. Curvature-induced optical phonon frequency shift in metallic carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 77:245441, 2008.
- [10] A. S. Pine and G. Dresselhaus. Lineshape asymmetries in light scattering from opaque materials. In *Proceedings of the International Conf. on Phonons*, page 258, 1971. Rennes, France.

- [11] P. C. Eklund, D. S. Smith, V. R. K. Murthy, and S. Y. Leung. Optical studies of the high-frequency graphitic intralayer phonons in graphite-SbCl₅. *Synthetic Metals*, 2:99, 1980.
- [12] S. Y. Leung, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. Dispersion relations in graphite intercalation compounds: II phonon dispersion curves. *Phys. Rev. B*, 24:6083, 1981.
- [13] R. Saito, T. Takeya, T. Kimura, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. Raman intensity of single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 57:4145–4153, 1998.
- [14] A. S. Pine and G. Dresselhaus. Raman scattering in paratelluride, teo₂. *Phys. Rev. B*, 5:4087–4093, 1972.
- [15] A. M. Rao, A. Jorio, M. A. Pimenta, M. S. S. Dantas, R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. Polarized Raman study of aligned multiwalled carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 84:1820–1823, 2000. see also: Comment in PRL 85, 3545 (2000).
- [16] K. Nishimura, Y. A. Kim, T. Matshita, T. Hayashi, M. Endo, and M. S. Dresselhaus. Effects of boron doping for the structural evolution of vapor grown carbon fibers studied by Raman spectroscopy. *J. Mater. Res.*, 15:1213–1223, 2000.
- [17] A. Jorio, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, M. Souza, M. S. S. Dantas, M. A. Pimenta, A. M. Rao, R. Saito, C. Liu, and H. M. Cheng. Polarized Raman study of single-wall semiconducting carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 85:2617–2620, 2000.
- [18] M. A. Pimenta, A. Jorio, S. D. M. Brown, A. G. Souza Filho, G. Dresselhaus, J. H. Hafner, C. M. Lieber, R. Saito, and M. S. Dresselhaus. Diameter dependence of the Raman *D*-band in isolated single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 64:041401–(1–4), 2001.

発表実績

学会発表

1. M. **Furukawa**, Z. Fawei, R. Saito
Edge phonon of nano-graphite ribbons
第36回フラレン・ナノチューブ総合シンポジウム
名城大学 平成20年3月4日

論文

1. W. Ren, R. Saito, L. Gao, F. Zheng, Z. Wu, B. Liu, M. **Furukawa**, J. Zhao, Z. Chen, H. M. Cheng,
Phys. Rev. B **81**, 035412-1-7 (2010)
2. R. Saito, M. **Furukawa**, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus J. Phys. Condens Matter
submitted