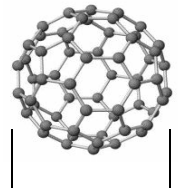
光量子エレクトロニクス特論

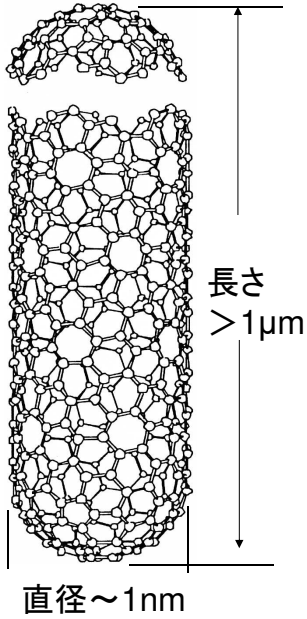
1. 電磁気学の復習
2. 量子力学の復習
3. 状態ベクトルとシュレディンガー方程式
4. 時間依存のシュレディンガー方程式
5. 密度行列法
6. 電子と光の相互作用-古典振動子モデル
7. 電子2準位系とブロッホ方程式
8. 電子2準位系におけるコヒーレント光非線形効果
9. 2原子分子のエネルギー準位
10. 固体のエネルギー準位
11. 光学遷移と次元性
12. 光学遷移におけるクーロン相互作用の効果
13. フラーレンの電子状態と光学遷移
14. ナノチューブの電子状態と光学遷移
15. まとめ

カーボンナノチューブとは



直径～0.7nm

フラーレン C_{60}



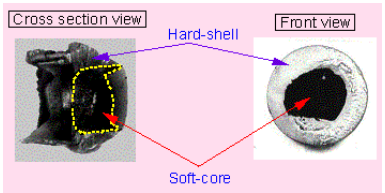
直径～1nm

- 超巨大フラーレン
- 1次元物質

カーボンナノチューブの発見

アーク放電法によるフラーレン大量合成

→ 陰極側に「ゴミ」が付着

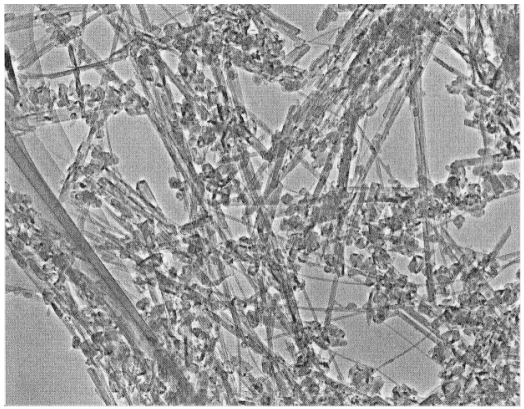


「ゴミ」ではなく、宝の山だった！！

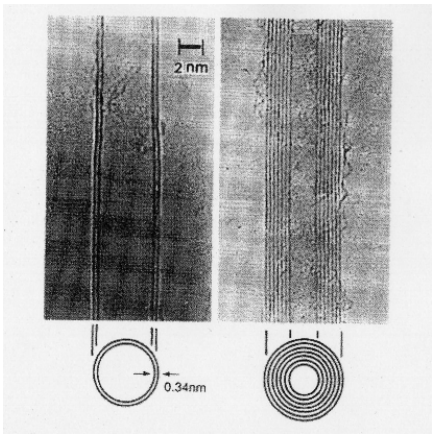
飯島博士(当時NEC基礎研究所)による
カーボンナノチューブの発見(1991年)

多層カーボンナノチューブ

電子顕微鏡観察

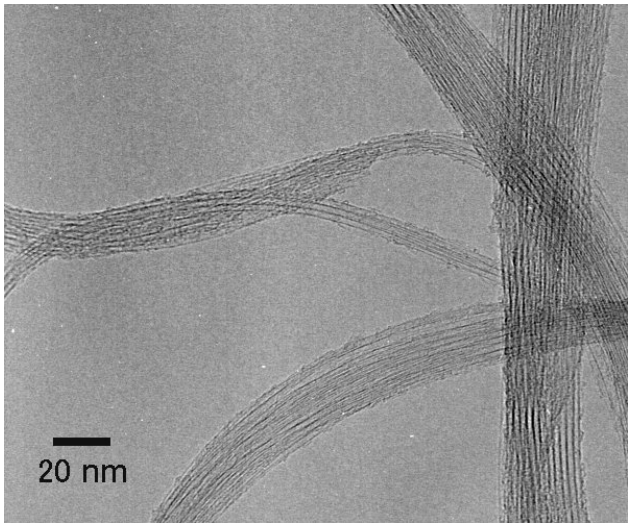


グラファイトで出来たバームクーヘン

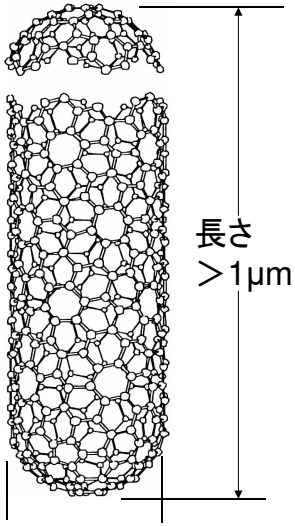


多層カーボンナノチューブ

単層カーボンナノチューブ



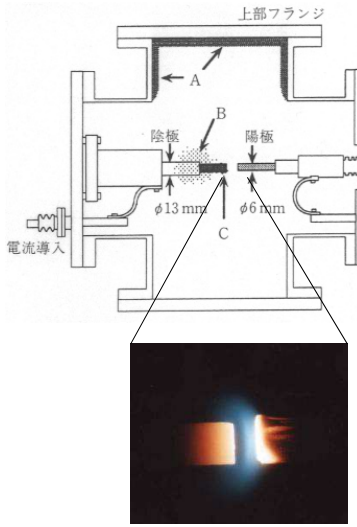
グラファイトで出来たストロー



直径～1nm

ナノチューブの合成法1

アーク放電法



多層カーボンナノチューブ

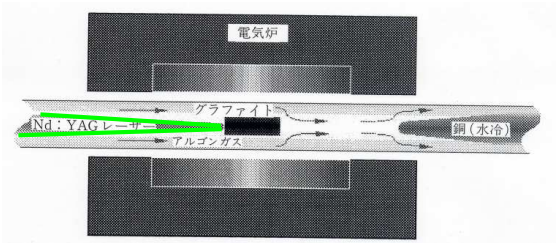
グラファイト棒をアーク放電

単層カーボンナノチューブ

グラファイト棒に触媒金属
Ni, Fe, Co, ・・・・

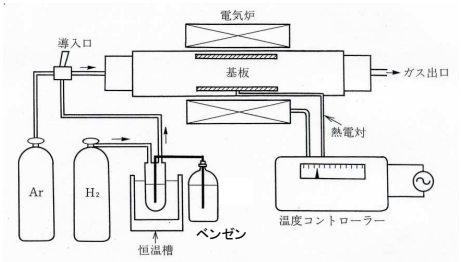
ナノチューブの合成法2

レーザ蒸発法



高温Arガス中でグラファイト
(単層の場合は触媒金属をまぜたもの)
にパルスレーザーを照射

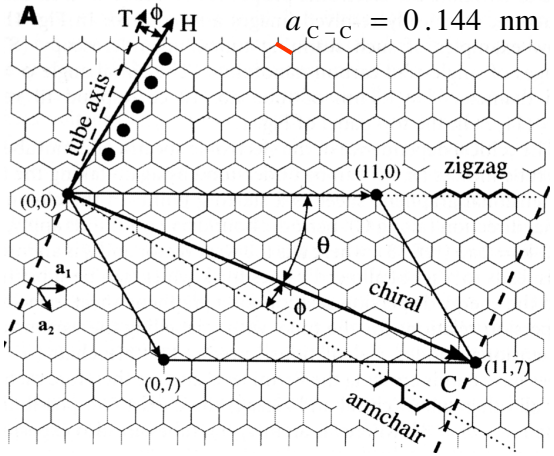
CVD法

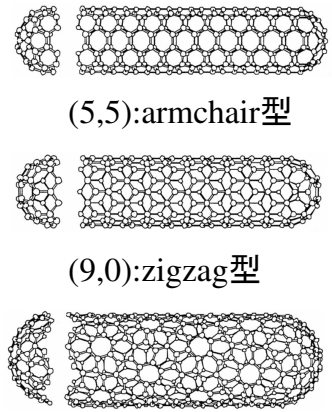


ベンゼンやアルコールを熱分解

HiPco法
高圧の一酸化炭素(CO)を
触媒金属とともに高温処理

カーボンナノチューブの構造





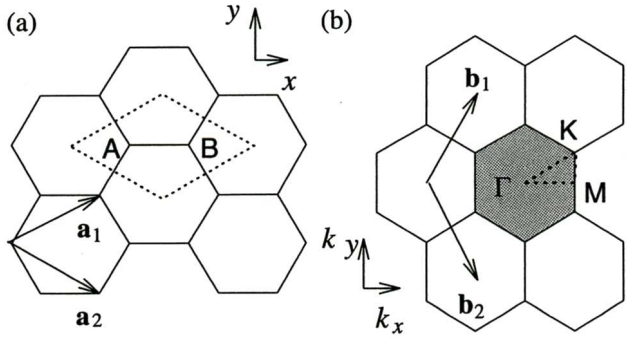
カイラルベクトル

$$\mathbf{C_h} = (n_1, n_2)$$

直径

$$d_t = \frac{\sqrt{3}\, a_{C-C} \sqrt{n_1^2 + n_1 n_2 + n_2^2}}{\pi}$$

2次元グラファイトのπバンド

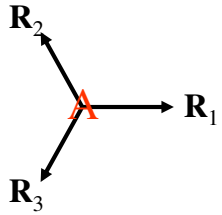


$$\Phi_j(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r}) = \frac{1}{\sqrt{N_s}} \sum_{\boldsymbol{R}_C} \exp(\, i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_C)\varphi_j(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_C) \qquad j = \mathrm{A},\mathrm{B}$$

$\varphi_j(\mathbf{r}-\mathbf{R}_C)$:$\mathbf{R}_C$にあるA(またはB)原子の$2p_z$軌道

$$H_{ij} =< \Phi_i \mid H \mid \Phi_j >, S_{ij} =< \Phi_i \mid \Phi_j >$$

$$H_{AA} =< \Phi_A \mid H \mid \Phi_A >$$
$$= \frac{1}{N_S} \sum_{\mathbf{R}_C,\mathbf{R}_C'} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_C} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_C'} \int \varphi_A^*(\mathbf{r}-\mathbf{R}_C) H \varphi_A(\mathbf{r}-\mathbf{R}_C')d\mathbf{r}$$
$$= \frac{1}{N_S} \sum_{\mathbf{R}_C,\mathbf{R}_C'} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_C} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_C'} \varepsilon_{2p}\delta_{\mathbf{R}_C,\mathbf{R}_C'} = \varepsilon_{2p}$$



$$H_{AB} =< \Phi_A \mid H \mid \Phi_B >$$
$$= \frac{1}{N_S} \sum_{\mathbf{R}_C,\mathbf{R}_C'} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_C} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_C'} \int \varphi_A^*(\mathbf{r}-\mathbf{R}_C) H \varphi_B(\mathbf{r}-\mathbf{R}_C')d\mathbf{r}$$
$$= \frac{1}{N_S} \sum_{\mathbf{R}_C,\mathbf{R}_C'} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_C} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_C'} t(\delta_{\mathbf{R}_C',\mathbf{R}_C+\mathbf{R}_1} + \delta_{\mathbf{R}_C',\mathbf{R}_C+\mathbf{R}_2} + \delta_{\mathbf{R}_C',\mathbf{R}_C+\mathbf{R}_3})$$
$$= t\, f(k)$$

$$f(k) = e^{ik_x a/\sqrt{3}} + e^{-ik_x a/2\sqrt{3}+ik_y a/2} + e^{-ik_x a/2\sqrt{3}-ik_y a/2}$$

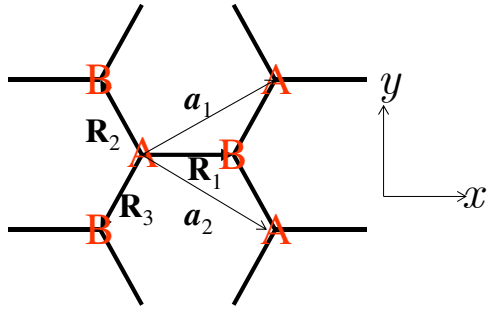
$$S_{AA} =< \Phi_A \mid \Phi_A >$$
$$= \frac{1}{N_S} \sum_{\boldsymbol{R}_C,\boldsymbol{R}_C'} e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_C} e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_C'} \int \varphi_A^*(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_C)\varphi_A(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_C')d\boldsymbol{r}$$
$$= \frac{1}{N_S} \sum_{\boldsymbol{R}_C,\boldsymbol{R}_C'} e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_C} e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_C'} \delta_{\boldsymbol{R}_C,\boldsymbol{R}_C'} = 1$$

$$S_{AB} =< \Phi_A \mid \Phi_B >$$
$$= \frac{1}{N_S} \sum_{\boldsymbol{R}_C,\boldsymbol{R}_C'} e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_C} e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_C'} \int \varphi_A^*(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_C)\varphi_B(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_C')d\boldsymbol{r}$$
$$= \frac{1}{N_S} \sum_{\boldsymbol{R}_C,\boldsymbol{R}_C'} e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_C} e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_C'} s(\delta_{\boldsymbol{R}_C',\boldsymbol{R}_C+\boldsymbol{R}_1} + \delta_{\boldsymbol{R}_C',\boldsymbol{R}_C+\boldsymbol{R}_2} + \delta_{\boldsymbol{R}_C',\boldsymbol{R}_C+\boldsymbol{R}_3})$$
$$= s\, f(k)$$

$$f(k) = e^{ik_x a/\sqrt{3}} + e^{-ik_x a/2\sqrt{3}+ik_y a/2} + e^{-ik_x a/2\sqrt{3}-ik_y a/2}$$

$$H = \begin{pmatrix} \varepsilon_{2p} & t\, f(k) \\ t\, f^*(k) & \varepsilon_{2p} \end{pmatrix},$$

$$S = \begin{pmatrix} 1 & s\, f(k) \\ s\, f^*(k) & 1 \end{pmatrix}$$



s, t は最近接原子($\mathbf{R}_1$,$\mathbf{R}_2$,$\mathbf{R}_3$)間の
トランスファー積分と重なり積分

$$f(\boldsymbol{k}) = e^{ik_x a/\sqrt{3}} + e^{-ik_x a/2\sqrt{3}+ik_y a/2} + e^{-ik_x a/2\sqrt{3}-ik_y a/2}$$

永年方程式

$$\det(H - ES) = 0$$

$$\longrightarrow E(\boldsymbol{k}) = \frac{\varepsilon_{2p} \pm tw(\boldsymbol{k})}{1 \pm sw(\boldsymbol{k})}, w(\boldsymbol{k}) = \sqrt{|\, f(\boldsymbol{k})\,|^2}$$

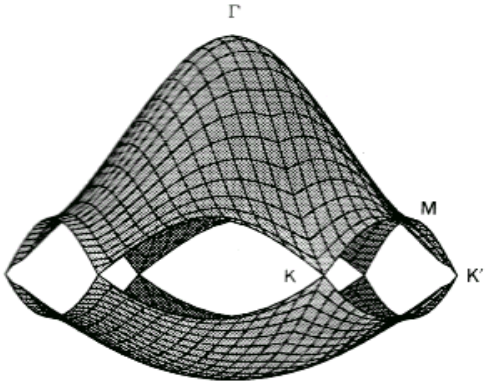
問題　ハミルトニアンと重なり行列が、以下のように与えられているとき、永年方程式を解いて、エネルギーを求めよ

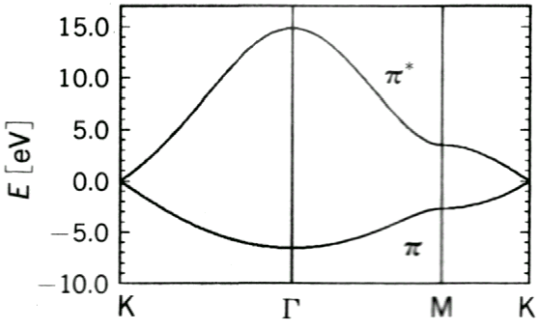
$$H=\begin{pmatrix} \overset{\circ}{\varepsilon}_{2p} & t\,f(k) \\ t\,f^{*}(k) & \varepsilon_{2p} \end{pmatrix},$$

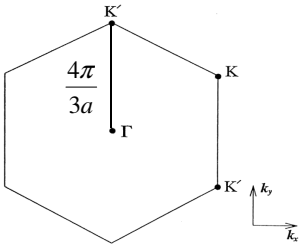
$$S=\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$f(\boldsymbol{k})=e^{ik_x a/\sqrt{3}}+e^{-ik_x a/2\sqrt{3}+ik_y a/2}+e^{-ik_x a/2\sqrt{3}-ik_y a/2}$$

グラファイトのエネルギー構造



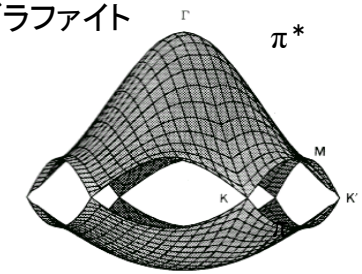




グラファイトは金属（ゼロギャップ半導体）

カーボンナノチューブの電子構造

グラファイト



波動関数

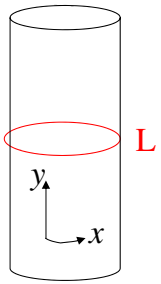
$\Psi(\mathbf{r})=\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})u(\mathbf{r})$

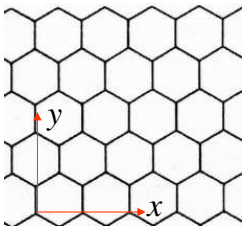
境界条件

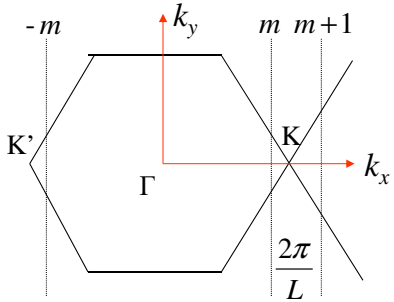
$\Psi(\mathbf{r}+\mathbf{L})=\Psi(\mathbf{r})$

$\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{L})=1=\exp(2\pi i m)$

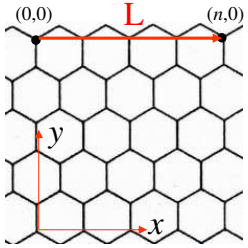
$k_x=\dfrac{2\pi}{L}m$

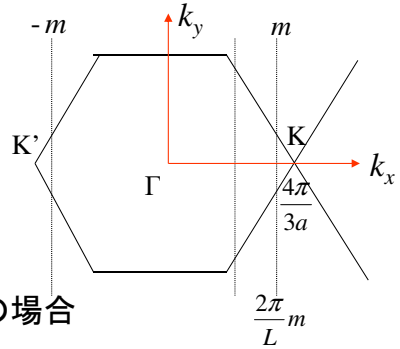






カーボンナノチューブの電子構造





Zigzagチューブ$(n,0)$の場合

$$L=na$$

$$k_x=\frac{2\pi m}{L}=\frac{2\pi m}{na}$$

Nを整数として

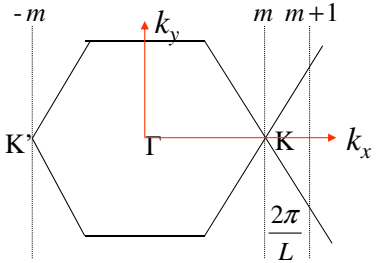
$n=3N$のチューブの場合には、m=2Nの時にK点を通る。→金属

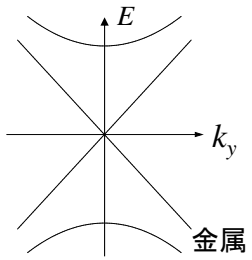
$n=3N+1,\ 3N+2$の場合はいかなるmでも通らない。　→半導体

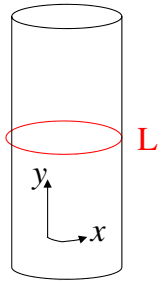
金属チューブと半導体チューブ

円周方向の波数 $k_x = \frac{2\pi}{L} m$

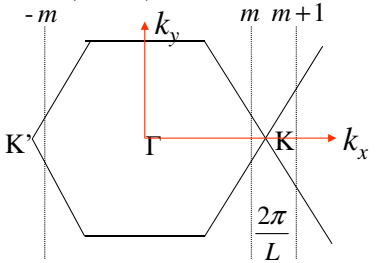
•ちょうどK点(K'点)を通る場合

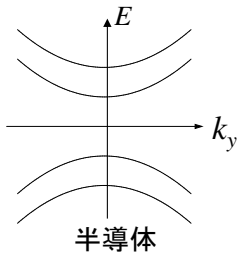






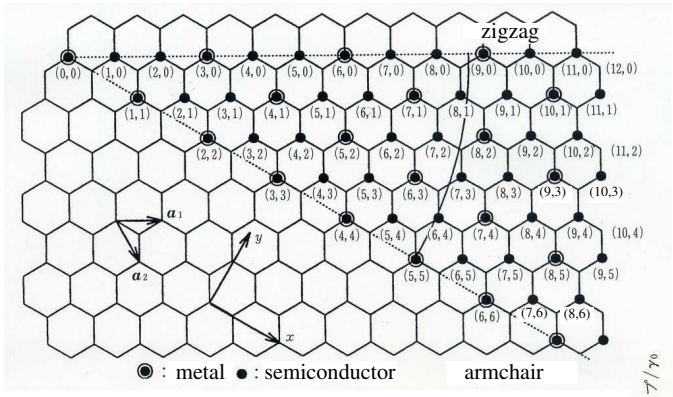
•K点(K'点)を通らない場合





k_y: チューブ軸方向の運動

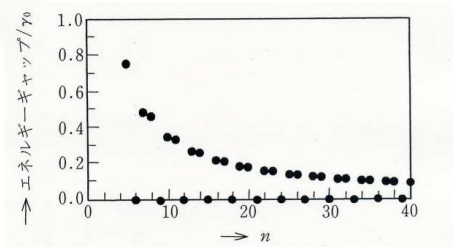
カーボンナノチューブの電子構造



$$n_1 - n_2 = \begin{cases} 3\text{の倍数} & \text{金属} \\ 3\text{の倍数でない} & \text{半導体} \end{cases}$$

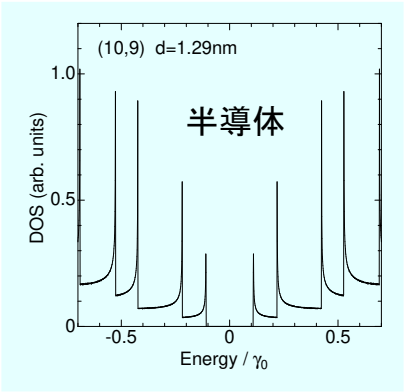
$E_g \propto 1/d_t$

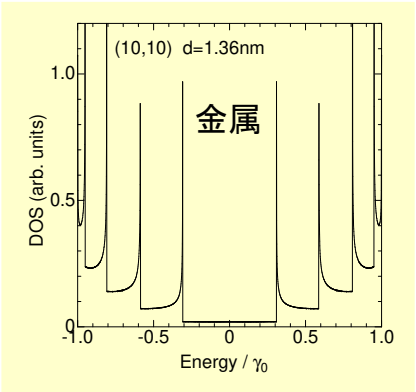
(n,0)チューブのギャップ



カーボンナノチューブの電子構造

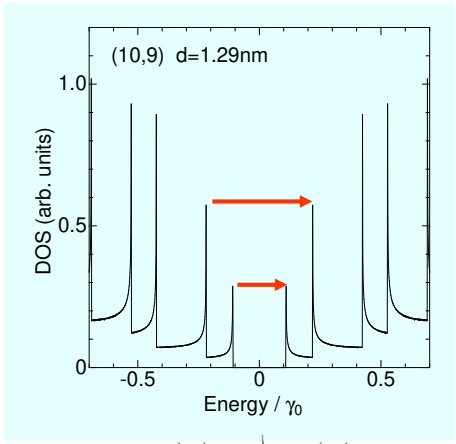
一次元状態密度 $\propto 1/\sqrt{E - E_i}$

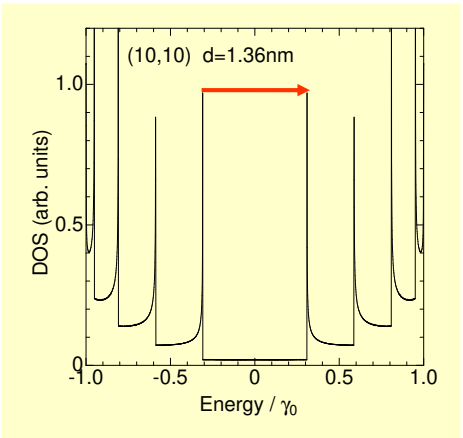


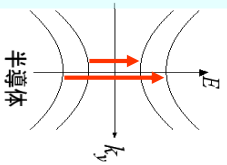


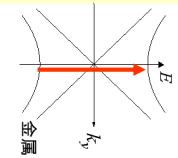
•van Hove 特異性による状態密度の発散
•螺旋度によるバンド構造の違い→金属・半導体
•チューブ直径に依存するバンドギャップ

カーボンナノチューブの光学遷移



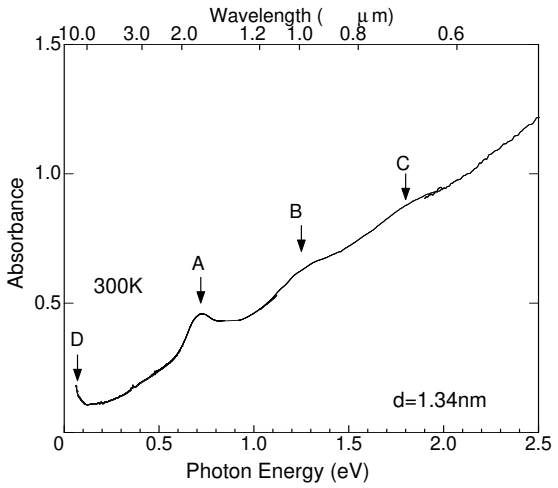


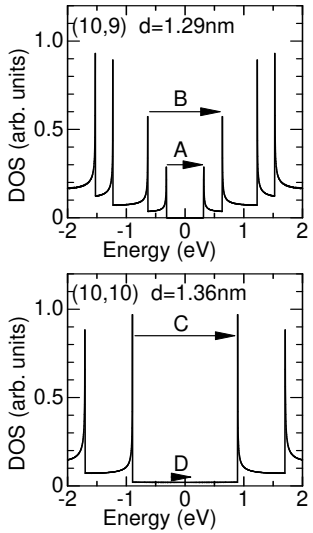




カーボンナノチューブの吸収スペクトル

M. Ichida et al.,
J. Phys. Soc. Jpn., 68, 3131 (1999)

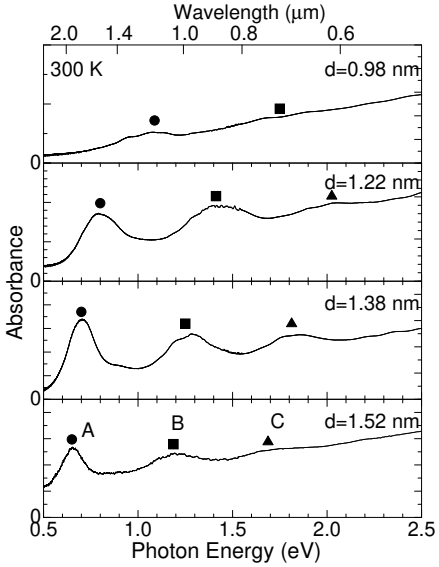


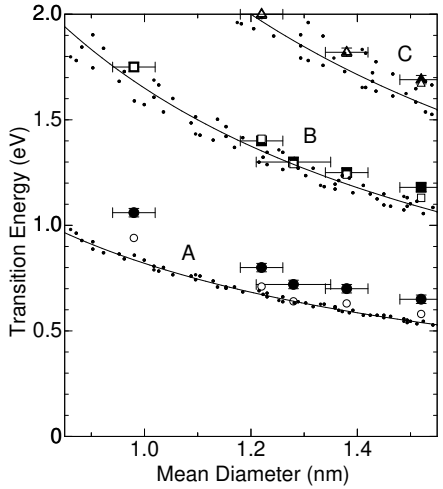


金属チューブと半導体チューブ

カーボンナノチューブの吸収スペクトル

M. Ichida et al.,
Phys. Rev. B 65, 241407(R) (2002)





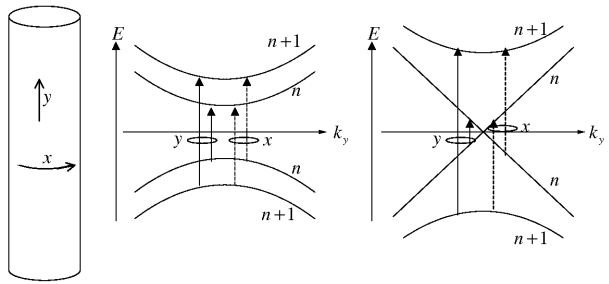
バンドギャップ ∝ 1/直径

偏光選択則

始状態$|i\rangle=|m\rangle|\pi\rangle$
終状態$|f\rangle=|n\rangle|\pi^*\rangle$

振動子強度

$$F \propto |< f \mid \boldsymbol{E}\cdot\boldsymbol{r} \mid i >|^2$$



グラファイト面内のπ-π*遷移

$< \pi^* \mid \boldsymbol{E}\cdot\boldsymbol{r} \mid \pi >\neq 0$ ⟶ 許容

・y偏光

$< \pi^* |< n \mid E_y y \mid m >| \pi >\neq 0$ のためには、$n = m$

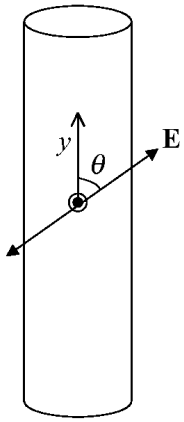
・x偏光

チューブ円周上で電場の方向が変わる。→ $\boldsymbol{E}\cdot\boldsymbol{r} \propto x\sin(2\pi x/L)$

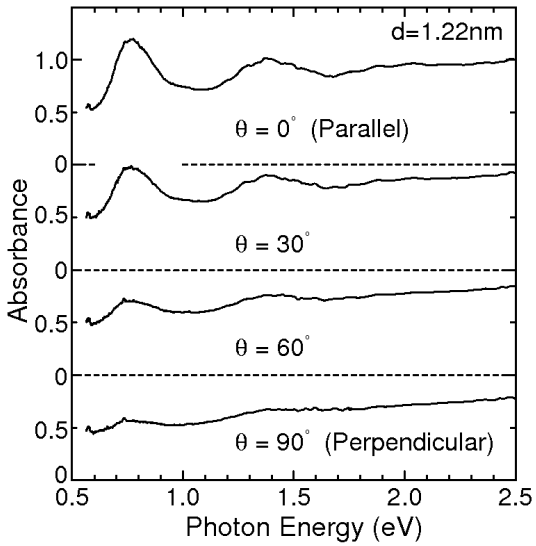
$< \pi^* |< n \mid x\sin(2\pi x/L) \mid m >| \pi >\neq 0$ のためには、$n = m \pm 1$

実際は、チューブによる反電場のため、光学遷移は押さえられる。

偏光依存性



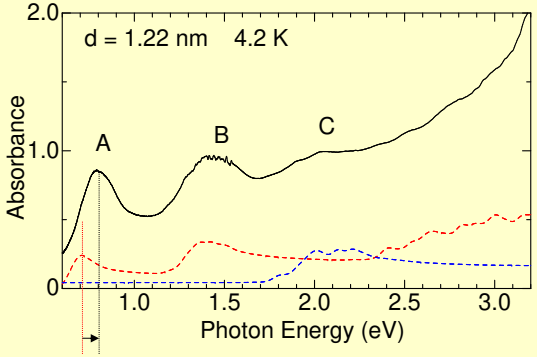
(a)



(b)

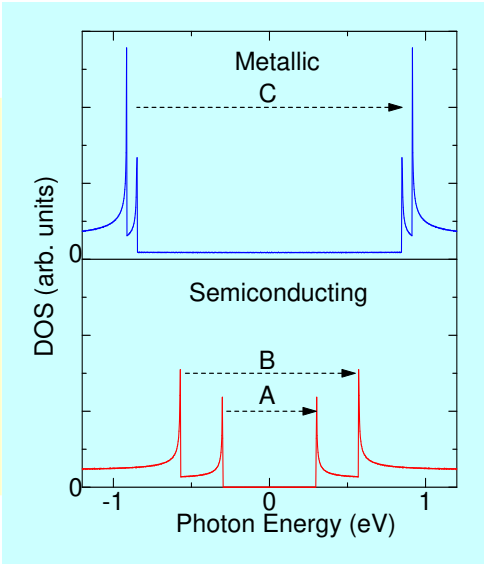
励起子の効果

線形吸収スペクトル



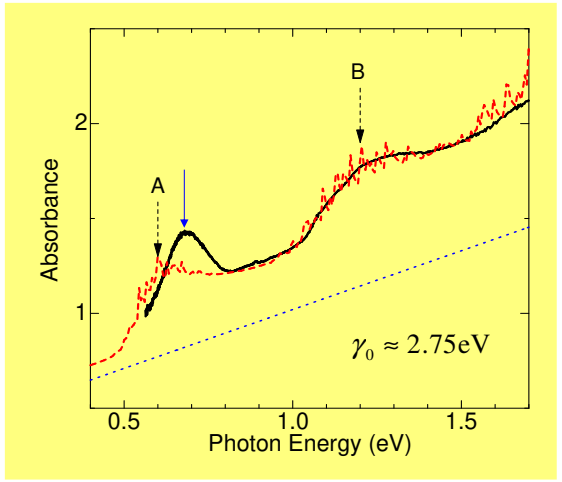
"Exciton Effects"
T. Ando, JPSJ 1997
M. Ichida, JPSJ 1999

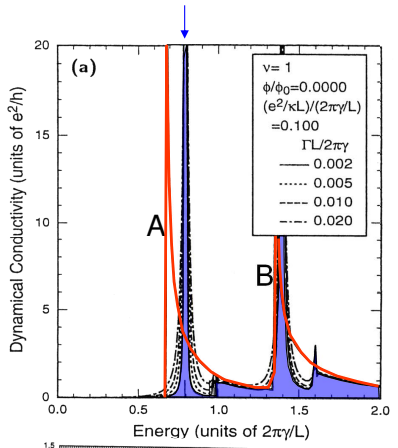
DOS

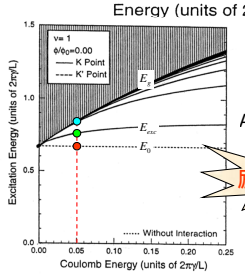


励起子の効果

(M. Ichida, JPSJ, 68, 3131 (1999))



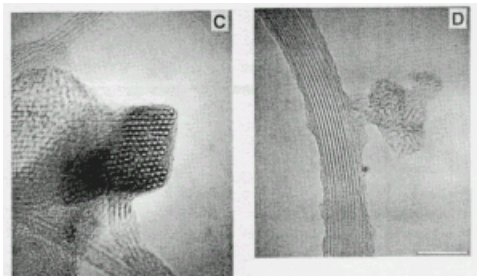




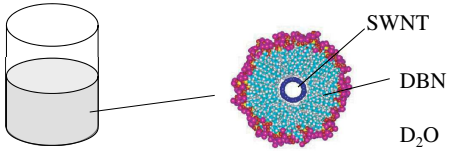
Ando: JPSJ (1997)

励起子効果

「通常」の試料：ナノチューブが「バンドル」を形成

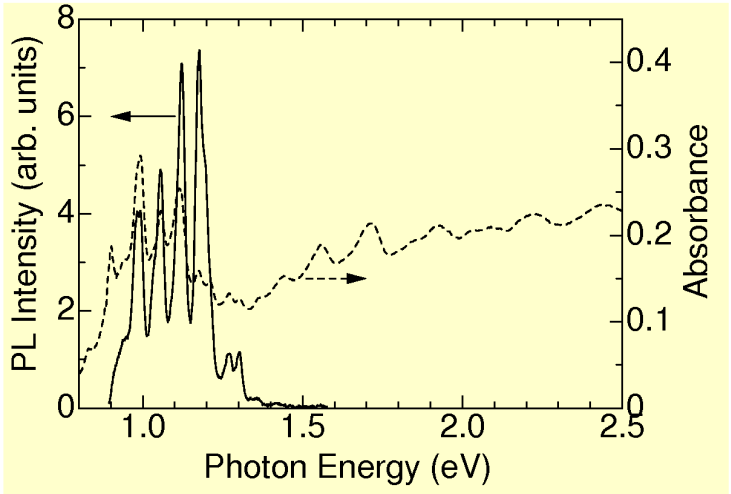


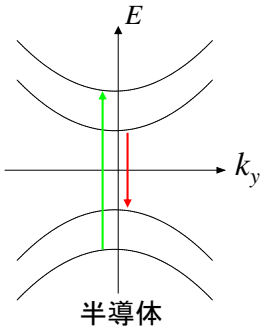
「ミセル化」試料：ナノチューブが「孤立」



→ 発光が観測される

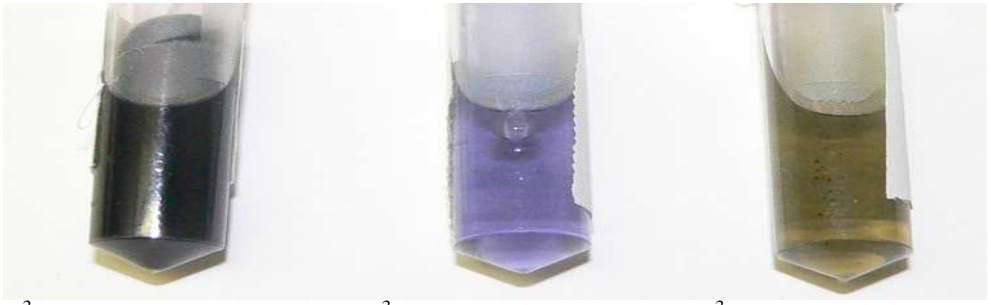
ナノチューブの発光

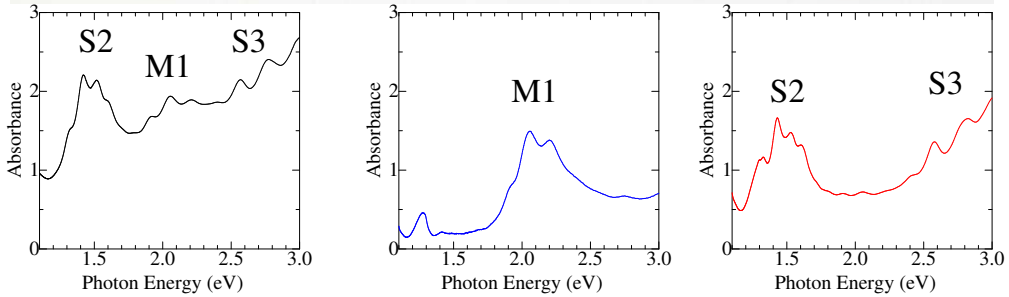




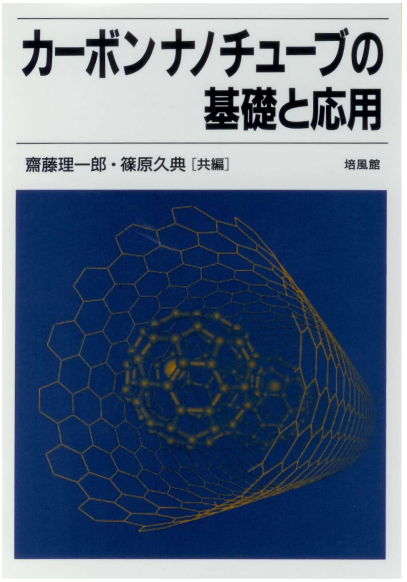
最近の話題：半導体金属分離チューブ

分離前　　金属　　半導体





さらに詳しくは・・・



「カーボンナノチューブの基礎と応用」
齋藤 理一郎、篠原 久典 編
培風館, 4,095 円 (税込み), 320 頁
ISBN 4-563-06734-2
7章：ナノチューブの光物性の基礎と非線形光学（市田正夫）