

令和元年5月29日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2018

課題番号：25286005

研究課題名(和文)カーボンナノチューブの光励起キャリアがもたらす物性

研究課題名(英文)Optical properties of photo-excited carriers in carbon nanotubes

研究代表者

齋藤 理一郎 (Saito, Riichiro)

東北大学・理学研究科・教授

研究者番号：00178518

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 9,400,000円

研究成果の概要(和文)：光(電磁波)によって物質中の電子は励起される。励起した電子(またはホール)は、物質の構造の持つ対称性によって興味深い物性を示す。本研究では、カーボンナノチューブ(円筒構造を持つ1次元炭素物質)のらせん構造を反映して、円偏光二色性(円偏光の右巻きと左巻きで光吸収の量が異なる現象)の理論を構築し、円偏光二色性の値をナノチューブの立体構造ごとに数値的に計算した。計算結果は実験結果(別グループ)を定量的に再現することを確認した。このほか、金属探針先端に光を当てると先端部分に近接場が発生するが、この近接場による光吸収を計算した。さらに、関連する低次元物質のラマン分光の物性に関して多くの知見を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ナノチューブがらせん構造をもつことから、円偏光二色性があることは期待されていたことであるが、通常の議論ではこの二色性を説明できないことが分かった。本計算結果は、ナノチューブの特殊な一面を理論的に記述できたことの、学術的な意義がある。また、近接場や誘電体多層構造における電場増強の理論は、汎用性が高く新しい学理を与えるものである。

円偏光や近接場を用いた光学的な測定技術は、今日のナノサイエンスで広く用いられているので、今回の理論的な計算は、その基礎的な情報を与えるもので、ナノサイエンスが近年の科学において重要な貢献をしている意味

研究成果の概要(英文)：Electrons or holes that are excited by light show unique properties of solid for low-dimensional materials. In this project, we first investigate circular dichroism of single wall carbon nanotube in which the optical absorption has different values for left-handed and right-handed circularly polarized light. Making the computer program based on the theory that we established, the degree of circular dichroism is calculated as a function of the chirality of nanotube which is directly compared with the experimental results. Further we discuss the optical absorption of the near-field at the top of metallic tip, which is used in tip-enhanced Raman spectroscopy. We also calculate the enhancement of electric field by dielectric multilayer in which the interference effect by many reflection is important for enhancing the electric field. We make a useful theory to calculate the enhancement of electric field. As a related topic, we also discussed helicity dependent Raman spectroscopy.

研究分野：固体物理学、ナノカーボン、ラマン分光

キーワード：カーボンナノチューブ 2次元物質 円偏光二色性 近接場分光 円偏光ラマン分光 熱電効果 タイ トバインディング法 プラスモン

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

カーボンナノチューブは2つの整数の組(n,m)であらわされる、さまざま立体構造を持つ。2000年以降の分離精製技術の向上とともに、単一の立体構造を持つナノチューブ試料を多数生成することができるようになった。その結果、ナノチューブのいろいろな物性が、立体構造(n,m)の関数であらわすことができるようになった。このことは(1)いろいろな物性を(n,m)を変えて測定すること、(2)立体構造に依存した物性の起源を明らかにすること、(3)希望する物性に適切な立体構造を設計するという、基礎的な課題が発生した。基礎的な物性で、光を利用した測定である、共鳴ラマン分光やコヒーレント分光は、光励起したキャリアが格子振動をもたらす物性として広く研究がされていた。この実験的研究を理論的に解析することが、本研究の大きな動機になっている。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、カーボンナノチューブの光励起キャリアが生む様々な現象と物性(電子ラマン分光、コヒーレントフォノン分光、フォノンの寿命など)を理論および数値計算を用いて、カーボンナノチューブの立体構造の関数として、定量的に明らかにすることである。具体的には、1. 電子ラマン分光における電子電子相互作用の効果、2. コヒーレントフォノン分光の理論、3. ナノチューブの熱電効果、4. 近接場共鳴ラマン分光の強度などを明らかにすることが目的である。

### 3. 研究の方法

主に有効質量理論による解析的な計算、またタイトバインディング法による計算のプログラムを開発し、計算機による数値計算をおこなう。また、計算結果と既存の実験と定量的に比較することによって、物性の起源を明らかにする。一部の計算においては、第一原理計算による結果や有限要素法による数値計算の結果を用いて、理論的な解析を行う。

### 4. 研究成果

#### (1) 電子ラマン分光の理論

カーボンナノチューブにおける電子ラマン分光の理論を構築した。電子ラマン分光とは、光の非弾性散乱であるラマン散乱において、エネルギーが失われる機構が、通常のフォノン励起でなく電子電子相互作用による励起緩和機構によるラマン散乱分光のことである。電子ラマン分光において、光励起した電子の緩和における干渉効果によってラマン強度が増強することを理論的に明らかにした。また、光エネルギーを変化して得られるラマン強度の増強効果の実験結果(他グループによる)を理論的に再現することができた。これらの結果をそれぞれ論文として発表した。

#### (2) コヒーレント分光の理論

カーボンナノチューブにおけるコヒーレントフォノン分光スペクトルを計算するプログラムを開発した。コヒーレントフォノン分光とは、非常に短い光パルス照射することで、位相のそろったフォノンを励起し、位相の揃った格子振動を光の透過率など巨視的な物理量の振動として観測する実験手法である。コヒーレントフォノン分光は、共鳴ラマン分光と似たような手法であるが、時間分解などにおいて、ラマン分光では得られない情報を持っているので重要である。特に光パルス列を用いたコヒーレントフォノン分光では、特定のフォノン(ナノチューブの直径が振動するRBMモードなど)の振動数に光パルス列の周期を合わせることで、RBMフォノンだけを増幅することができる。この技術(パルストレイニング法)を、フォノン振動数が大きいGバンドのフォノンでも適用できることを示したのが本論文の成果である。カーボンナノチューブで特定のフォノンモードだけを励起するコヒーレントフォノン分光の手法を理論的に提案し、論文として発表した。

#### (3) 円偏光二色性の理論

カーボンナノチューブにおける円偏光二色性の理論を構築した。円偏光二色性とは、ナノチューブに、右巻きの円偏光と左巻きの円偏光を照射すると、光吸収強度に差が生じる物理現象のことである。円偏光二色性の値の符号は、右巻きと左巻きのナノチューブで反対になる。従来の円偏光二色性の理論をナノチューブに用いると、ナノチューブの立体構造が持っている高い対称性のために、鏡像対称性がない場合に現れるはずの円偏光二色性の値がゼロになってしまうという問題があった。今回の研究成果は、従来の理論で用いられる双極子近似を超えた光吸収の理論を開発し、数値計算で特定の構造のナノチューブの円偏光二色性のスペクトルを計算した。計算結果は、実験グループによる結果と比較し、良い一致を得た。本研究の重要性は、ナノチューブの分離精製技術の進歩によって、右巻きと左巻きのらせん構造を持つナノチューブの分離ができたことと密接に関係している。右巻きと左巻きのらせん構造の分離の度合いを円偏光二色性で定量的に評価することが、理論上可能になったことで、分離技術の標準的な手法になることができる。この成果は実験グループとの共同研究の論文として共著で発表した。また基礎となる理論の論文も別に発表した。

#### (4) ナノチューブの熱起電力の理論

ナノチューブを含む低次元物質の、熱起電力の増強効果に関する理論的研究を行った。熱起電力は、光励起キャリアーによる物性ではないが、熱的に励起したキャリアーの物性として、類似性があるので研究を行った。半導体ナノチューブの熱起電力の値を立体構造の関数としてプロットした。また、カーボンナノチューブの直径など、電子の閉じ込め長が、熱的ドブロイ波長と呼ばれる長さより小さい時のみ、低次元物質における閉じ込め交換による熱起電力の増強が表れることを見出した。この結果は、低次元物質一般の問題として示し、多くの2次元や1次元物質の実験結果を定量的に説明した。これらの成果は、論文として発表した。

#### (5) 近接場による光吸収の理論

先のとがった金属探針の先に光を当てると、光の電場によって金属中のキャリアーが動き、探針付近の数ナノメートルの距離だけに、近接場が現れることが知られていて、探針増幅ラマン分光 (tip-enhanced Raman spectroscopy, TERS) として広く使われている。本研究では、探針付近における近接場を有限要素法で計算し、近接場による光吸収が、波数空間で異なる波数の状態を結ぶ光遷移であることを理論的に示した。特に、同じ波数間の光遷移 (垂直遷移と呼ばれる) は近接場では起きないことを理論的に示した。この成果は、論文として発表した。

#### (6) ナノチューブの人工筋肉の理論

ナノチューブに電氣的に電荷を与えることで、格子定数が伸び縮みすることで、人工筋肉になることを、第一原理計算を用いて明らかにした。特にホールドープした時に、大きな構造変化があることが分かった。この成果を、論文として発表した。

### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 33 件)

B. Dong, Z. Wang, N. T. Hung, A. R. Oganov, T. Yang, R. Saito, Z. Zhang, New two-dimensional phase of tin chalcogenides: Candidates for high-performance thermoelectric materials, *Phys. Rev. Materials*, 査読有, Vol. 3, 2019, 013405-1-9

DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.3.013405

Y. Tatsumi, T. Kaneko, R. Saito, Conservation law of angular momentum in helicity-dependent Raman and Rayleigh scattering, *Phys. Rev. B*, 査読有, Vol. 97, 2018, 195444-1-7

DOI: 10.1103/PhysRevB.97.195444

N. T. Hung, A. R. T. Nugraha, R. Saito, Universal curve of optimum thermoelectric figures of merit for bulk and low-dimensional semiconductors, *Phys. Rev. Applied*, 査読有, Vol. 9, 2018, 024019-1-7

DOI: 10.1103/PhysRevApplied.9.024019

S. A. Nulli, M. S. Ukhtary, R. Saito, Significant enhancement of light absorption in undoped graphene using dielectric multilayer system, *Appl. Phys. Lett.*, 査読有, Vol. 112, 2018, 73101-1-4

DOI: 10.1063/1.5012604

N. T. Hung, A. R. T. Nugraha, R. Saito, Two-dimensional MoS<sub>2</sub> electromechanical actuators, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 査読有, Vol. 51, 2018, 075306-1-6

DOI: 10.1088/1361-6463/aaa68f

B. Dong, H. Guo, Z. Liu, T. Yang, P. Tao, S. Tang, R. Saito, Z. Zhang, Spontaneous antiferromagnetic order and strain effect on electronic properties of - graphyne, *Carbon*, 査読有, Vol. 131, 2018, 223-228

DOI: 10.1016/j.carbon.2018.01.101

N. Sato, Y. Tatsumi, R. Saito, Circular dichroism of single wall carbon nanotube, *Phys. Rev. B*, 査読有, Vol. 95, 2017, 155436-1-11

DOI: 10.1103/PhysRevB.95.155436

N. T. Hung, A. R. T. Nugraha, R. Saito, Designing three-dimensional carbon archimedean lattices for high-performance electromechanical actuators, *Carbon*, 査読有, Vol. 125, 2017, 472-479

DOI: 10.1016/j.carbon.2017.09.083

N. T. Hung, A. R. T. Nugraha, R. Saito, Two-dimensional InSe as a potential thermoelectric material, *Appl. Phys. Lett.*, 査読有, Vol. 111, 2017, 092107-1-4

DOI: 10.1063/1.5001184

G. S. N. Eliel, R. Henrique, K. Sato, R. Saito, C. C. Lu, W. Chiu, C. Fantini, A. Righi, M. Pimenta, Raman excitation profile of the G-band enhancement

- in twisted bilayer graphene, *Braz. J. Phys.*, 査読有, Vol. 47, 2017, 589-593  
DOI: 10.1007/s13538-017-0526-8
- Y. Hasegawa, T. Aoyama, K. Sasaki, Y. Ikemoto, T. Moriwaki, T. Shirakura, R. Saito, Y. Imai, K. Ohgush, Two-phonon absorption spectra in a layered honeycomb compound -RuCl<sub>3</sub>, *J. Phys. Soc. Jpn*, 査読有, Vol. 86, 2017, 123709-1-5  
DOI: 10.7566/JPSJ.86.123709
- R. T. Nugraha, E. H. Hasdeo, R. Saito, Selective coherent phonon mode generation in single wall carbon nanotube, *J. Phys. Condens. Matter.*, Vol. 29, 2017, 055302-1-8  
DOI: 10.1088/1361-648X/29/5/055302
- N. T. Hung, A. R. T. Nugraha, R. Saito, Charge-induced electrochemical actuation of armchair carbon nanotube bundles, *Carbon*, 査読有, Vol. 118, 2017, 278-284  
DOI: 10.1016/j.carbon.2017.03.036
- R. T. Nugraha, E. H. Hasdeo, R. Saito, Selective coherent phonon-mode generation in single-wall carbon nanotubes, *J. Phys. Condens. Matter*, 査読有, Vol. 29, 2017, 055302-1-9  
DOI: 10.1088/1361-648X/29/5/055302
- X. Wei, T. Tanaka, Y. Yomogida, N. Sato, R. Saito, H. Kataura, Experimental determination of excitonic band structures of single-walled carbon nanotubes using circular dichroism spectra, *Nat. Comm*, 査読有, Vol. 7, 2016, 12899-1-9  
DOI: 10.1038/ncomms12899
- P. Ayria, S. Tanaka, A. R. T. Nugraha, M. S. Dresselhaus, R. Saito, Phonon-assisted indirect transitions in angle-resolved photoemission spectra of graphite and graphene, *Phys. Rev. B*, 査読有, Vol. 94, 2016, 075429-1-12  
DOI: 10.1103/PhysRevB.94.075429
- E. H. Hasdeo, A. R. T. Nugraha, M. S. Dresselhaus, R. Saito, Fermi energy dependence of first- and second-order Raman spectra in graphene: Kohn anomaly and quantum interference effect, *Phys. Rev. B*, 査読有, Vol. 94, 2016, 075104-1-9  
DOI: 10.1103/PhysRevB.94.075104
- N. T. Hung, A. R. T. Nugraha, E. H. Hasdeo, M. S. Dresselhaus, R. Saito, Quantum Effects in the Thermoelectric Power Factor of Low-Dimensional Semiconductors, *Phys. Rev. Lett*, 査読有, Vol. 117, 2016, 036602-1-5  
DOI: 10.1103/PhysRevLett.117.036602
- D. Zhang, J. Yang, E. H. Hasdeo, C. Liu, K. Liu, R. Saito, Y. Li, Multiple electronic Raman scatterings in a single metallic carbon nanotube, *Phys. Rev. B*, 査読有, Vol. 93, 2016, 245428-1-6  
DOI: 10.1103/PhysRevB.93.245428
- W. Izumida, R. Okuyama, A. Yamakage, R. Saito, Angular momentum and topology in semiconducting single-wall carbon nanotubes, *Phys. Rev. B*, 査読有, Vol. 93, 2016, 195442-1-18  
DOI: 10.1103/PhysRevB.93.195442
- ②① N. T. Hung, D. V. Truong, V. V. Thanh, R. Saito, Intrinsic strength and failure behaviors of ultra-small single-walled carbon Nanotubes, *Computational Materials Science*, 査読有, Vol. 114, 2016, 167-171  
DOI: 10.1016/j.commatsci.2015.12.036
- ②② W. Izumida, R. Okuyama, R. Saito, Valley coupling in finite-length metallic single-wall carbon nanotubes, *Phys. Rev. B*, 査読有, Vol. 91, 2015, 235442-1-18  
DOI: 10.1103/PhysRevB.91.235442
- ②③ A. R. T. Nugraha, E. H. Hasdeo, G. D. Sanders, C. J. Stanton, R. Saito, Origin of coherent G-band phonon spectra in single-wall carbon nanotubes, *Phys. Rev. B*, 査読有, Vol. 91, 2015, 045406-1-6  
DOI: 10.1103/PhysRevB.91.045406
- ②④ Y. S. Lim, A. R. T. Nugraha, S. J. Cho, M. Y. Noh, E. J. Yoon, H. Liu, J. H. Kim, H. Telg, E. H. Haroz, G. D. Sanders, S. H. Baik, H. Kataura, S. K. Doorn, C. J. Stanton, R. Saito, J. Kono, T. Joo, Ultrafast Generation of Fundamental and Multiple-Order Phonon Excitations in Highly Enriched (6,5) Single-Wall Carbon Nanotubes, *Nano Lett.*, 査読有, Vol. 14, 2014, 1426-1432

- DOI: 10.1021/nl404536b
- ②⑤ J. F. Rodriguez-Nieva, E. B. Barros, R. Saito, M. S. Dresselhaus, Disorder-induced double resonant Raman process in graphene, Phys. Rev. B, 査読有、 Vol. 90、 2014、 245140 -1-8  
DOI: 10.1103/PhysRevB.90.235410
- ②⑥ E. H. Hasdeo, A. R. T. Nugraha, R. Saito, M. S. Dresselhaus, Breit-Wigner-Fano line shapes in Raman spectra of graphene, Phys. Rev. B, 査読有、 Vol. 90、 2014、 245140 -1-8  
DOI: 10.1103/PhysRevB.90.245140
- ②⑦ Hasdeo, G. D. Sanders, C. J. Stanton, M. S. Dresselhaus, R. Saito, Excitonic effects on coherent phonon dynamics in single-wall carbon nanotubes, Phys. Rev. B, 査読有、 Vol. 88、 2013、 075440-1-8  
DOI: 10.1103/PhysRevB.88.075440
- ②⑧ E. H. Hasdeo, A. R. T. Nugraha, K. Sato, M. S. Dresselhaus, R. Saito, Electronic Raman scattering and the Fano resonance in metallic carbon nanotubes, Phys. Rev. B, 査読有、 Vol. 88、 2013、 115107-1-8  
DOI: 10.1103/PhysRevB.88.115107
- ②⑨ G. Sanders, A. R. T. Nugraha, K. Sato, J. H. Kim, J. Kono, R. Saito, C. J. Stanton, Theory of coherent phonons in carbon nanotubes and graphene nanoribbons, J. Phys. Cond. Matt, 査読有、 Vol. 25、 2013、 144201-1-32  
DOI: 10.1088/0953-8984/25/14/144201
- ③⑩ D. M. Andrada, H. S. Vieira, M. M. Oliveira, A. P. Santos, L. C. Yin, R. Saito, M. A. Pimenta, C. Fantini, C. A. Furtado, Dramatic increase in the Raman signal of functional groups on carbon nanotube surfaces, Carbon, 査読有、 Vol. 56、 2013、 235-242  
DOI: 10.1016/j.carbon.2013.01.022
- ③⑪ J. H. Kim, A. R. T. Nugraha, L. G. Booshehri, E. H. Haroz, K. Sato, G. D. Sanders, K. J. Yee, Y. S. Lim, C. J. Stanton, R. Saito, J. Kono, Coherent phonons in carbon nanotubes and graphene, Chem. Phys, 査読有、 Vol. 413、 2013、 55-80  
DOI: 10.1016/j.chemphys.2012.09.017
- ③⑫ S. W. Chang, R. Dhall, M. Amer, K. Sato, R. Saito, S. Cronin, Evidence for structural phase transitions and large effective band gaps in quasi-metallic ultra-clean suspended carbon nanotube, Nano Research, 査読有、 Vol. 6、 2013、 736-744  
DOI: 10.1007/s12274-013-0351-5
- ③⑬ R. Saito, K. Sato, P. T. Araujo, D. L. Mafra, M. S. Dresselhaus, Gate modulated Raman spectroscopy of graphene and carbon nanotubes, Solid State Communications, 査読有、 Vol. 175-176、 2013、 18-34  
DOI: 10.1016/j.ssc.2013.05.010

〔学会発表〕(計 19 件)

- R. Saito, Valley and pseudospin polarization in two-dimensional hexagonal lattice, Graphene2018、 2018
- R. Saito, Conservation law of angular momentum in Raman spectroscopy using circularly polarized light, Wonton18、 2018
- R. Saito, A. R. T. Nugraha, Raman spectra by circularly polarized light in 2D materials, The Nineteenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes (NT18)、 2018
- Y. Iwasaki, R. Saito, Exciton effect of circular dichroism in single-wall carbon nanotubes, 第54回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム、 2018
- N. Sato, Y. Tatsumi, R. Saito, Chiral angle dependence of circular dichroism of carbon nanotubes, 第53回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム、 2017
- R. Saito, Chiral phonon modes in the first order Raman spectra for transition metal dichalcogenides and strain-induced graphene, The Eighteenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes (NT17)、 2017
- R. Saito, Early times of carbon nanotubes, Celebrating Our Millie - The legacy

and Impact of Mildred Dresselhaus, 2017  
R. Saito, Thermoelectric power and circular dichroism of single wall carbon nanotubes, International Symposium on Carbon Nanotube (CNT25), 2016  
R. Saito, Optical Properties for circular polarized light in carbon nanotubes and transition metal dichalcogenides, 7th A3 Symposium on Emerging Materials, 2016  
R. Saito, Raman spectroscopy of atomic layer materials, XXV International conference on Raman spectroscopy(ICORS 2016), 2016  
齋藤 理一郎, カーボンナノチューブの円偏光二色性, 日本物理学会 71 回年次大会, 2016  
R. Saito, Exciton-photon interaction in tip-enhanced Raman spectroscopy of single wall carbon nanotubes, The Sixteenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes (NT15), 2015  
R. Saito, An atlas of thermoelectric power of semiconducting carbon nanotubes, 第49 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム, 2015  
R. Saito, Coherent phonons and single phonon mode generation in carbon nanotubes, 6th A3 symposium on Emerging Materials, 2015  
R. Saito, Raman spectroscopy of graphene and transition metal dichalcogenides, 9th International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials, 2015  
R. Saito, Raman and coherent phonon spectroscopy of carbon nanotubes and graphene, Materials Research Society of Indonesia Meeting 2014, 2014  
R. Saito, Raman spectra of Graphene and transition metal dichalcogenides, The 5th A3 Symposium on Emerging Materials, 2014  
R. Saito, Raman spectroscopy of graphene and transition metal dichalcogenides atomic layer, Physics and Chemistry of Atomic Films: Fundamental Science and Applications, 2014  
R. Saito, Resonance Raman spectroscopy of single- chirality (n,m) carbon nanotubes and in twisted bi- layer graphene, 5th Workshop on Nan- otube Optics and Nanospectroscopy, 2013

〔図書〕(計6件)

R. Saito, Y. Tatsumi, T. Yang, H. Guo, L. Zhou, M.S. Dresselhaus, Springer Beijing, Raman Spectroscopy of Two-Dimensional Materials, Springer Series in Materials Science, 2019, 131-162  
R. Saito, World Scientific, Optical Properties of Carbon Nanotubes, A Volume dedicated to the memory of Professor Mildred S. Dresselhaus, Handbook of Carbon Nanomaterials, 2019, 113-142  
齋藤 理一郎, 化学同人, 二次元物質の科学グラフェンなどの分子シートが生み出す新世界, 2017, 14-24  
齋藤 理一郎, 丸善出版, 「先生物理っておもしろいんですか?」, 2015, 179-182  
齋藤 理一郎, 共立出版, フラーレン・ナノチューブの科学 物理学最前線No.5, 2015, 1-163  
R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. dresselhaus, A. Jorio, A. G. Souza Filho, M. A.Pimenta, CRC Press, New York, Carbon Nanotubes: Optical properties, Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, 2014, 715-729

〔その他〕

ホームページ等 <http://flex.phys.tohoku.ac.jp/japanese/> (東北大学 齋藤研究室)

6. 研究組織

(1)研究分担者 無し  
(2)研究協力者 無し

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。