

カーボンナノチューブにおけるアハロノフ・ボーム効果

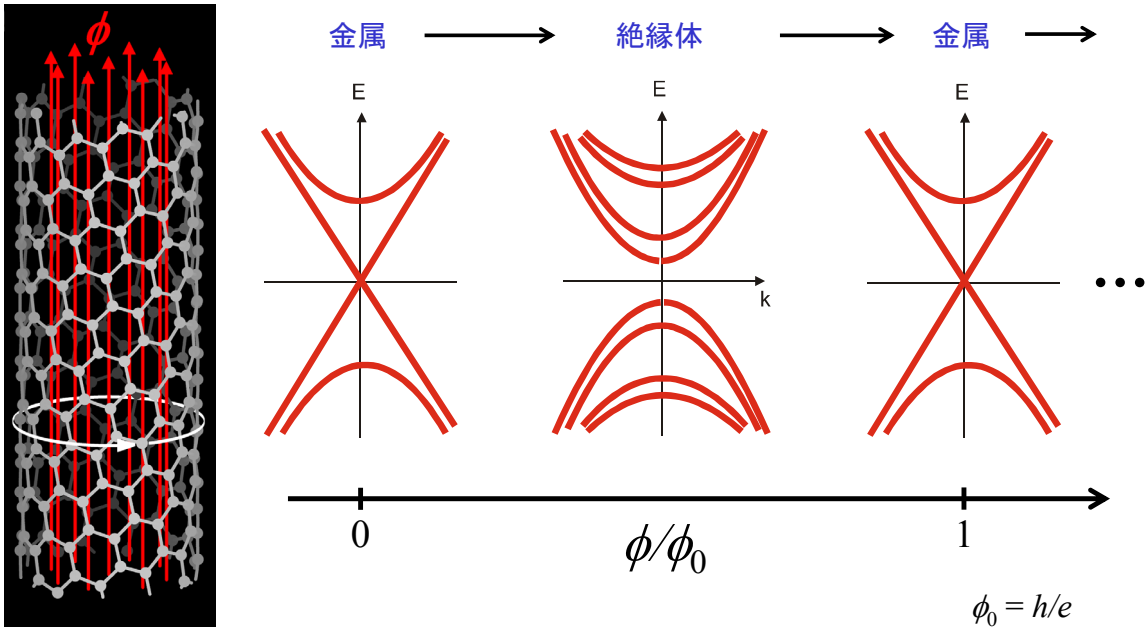
河野淳一郎

1993年の発見以来、単層カーボンナノチューブはそのユニークな物性をもって世界中の化学者・物理学者・工学者を魅了してきた。ここでは、今まであまり明らかにされていなかった磁氣的性質に関する我々の最近の研究成果について紹介する。円筒上の電子の量子力学的位相は「アハロノフ・ボーム(AB)効果」^{1), 2)}を通して外部磁場に影響されるため、古くから、平行磁場中の単層カーボンナノチューブは特異な電氣的性質を備えていると考えられている。特に、チューブを貫く磁束を ϕ とすると、そのバンド構造は ϕ/ϕ_0 の値によって周期的に変化し、金属・絶縁体転移を繰り返すと期待される³⁾。ここで、 $\phi_0 = h/e$ は磁束量子、 h はプランク定数、そして e は電子の電荷である。我々は、強磁場中単層カーボンナノチューブにおいて一連の磁気分光実験を行い、磁場誘起バンドギャップ収縮を含む様々な新現象を観測した^{4)–6)}。我々の観察がAB効果を基にする既存の理論と定量的に一致することを以下に示す。

■ 強磁場中のカーボンナノチューブ: 周期的バンド構造

磁場 B 中の電子の波動関数の広がり具合を決めるパラメータは磁気長 ($l = \sqrt{eB/\hbar}$, $\hbar = h/2\pi$) と呼ばれ、この量は量子力学におけるサイクロトロン半径である。結晶の周期ポテンシャル中では電子はブロッホ定理に従うバンド電子(あるいはブロッホ電子)に姿を変えるが、 l が結晶の格子定数 a と同程度もしくは小さくなるような超強磁場下になると、結晶ポテンシャルと磁場の競合・干渉効果によってブロッホ電子は非常に複雑な挙動を示す。特に、電子のエネルギースペクトルは、単位胞ごとに磁束量子 ϕ_0 が何本入っているかに依存する興味深いフラクタル構造(“ホフスタッターの蝶”)を現す^{7), 8)}。ここに、単位胞中の磁束による AB 位相は $2\pi(\phi/\phi_0) = (a/l)^2$ で与えられるので、無次元量 ϕ/ϕ_0 (あるいは a/l) が強磁場物理現象を支配するキーパラメータであることが分かる。

さて、単層カーボンナノチューブ (Single-Walled Carbon Nanotubes: SWNT) において強磁場がチューブ軸と平行に印加された場合、AB 位相 $2\pi(\phi/\phi_0) = (\pi/4)(d/l)^2$ に依存し、かつ非直感的な物理現象が起きることが予言されている。ここで、 ϕ はチューブを貫く磁束、 d はチューブの直径である。1993年の安食博志氏(現; 阪大・助手)と安藤恒也氏(現; 東工大・教授)の理論によれば、SWNT のバンドギャップは磁束 ϕ の関数としてゼロと有限値の間で振動する³⁾ <図 1>。すなわち、SWNT は ϕ/ϕ_0 の数値次第で金属、絶縁体のどちらにもなりうるということである。この奇妙な振る舞いは、ブロッホ電子の波動関数に対する円周上境界条件に影響を与える AB 位相による直接的な結果である。



＜図1＞安食と安藤によって予言された AB 効果によるカーボンナノチューブの磁場誘起バンドギャップ振動。チューブを貫く磁束 ϕ の周期関数(一周期: ϕ_0)として、バンドギャップはゼロと有限値の間で振動する³⁾。すなわち、カーボンナノチューブは ϕ/ϕ_0 の数値次第で金属、絶縁体のどちらにもなりうる。

磁場の存在下、円周方向における周期的境界条件は

$$\psi(\vec{r} + \vec{C}_h) = \psi(\vec{r}) \exp(2\pi i \varphi) \quad (1)$$

によって与えられる。ここで、 $\varphi = \phi/\phi_0$ 。また、 $\vec{C}_h = (n, m)$ はカイラル (螺旋) ベクトルと呼ばれ、二つの正整数指数(ただし $n \geq m$) を指定することでその SWNT の結晶構造、すなわちカイラリティ(螺旋度)はユニークに定まる。一方、円周方向に一周した際、電子の波動関数はブロッホ条件

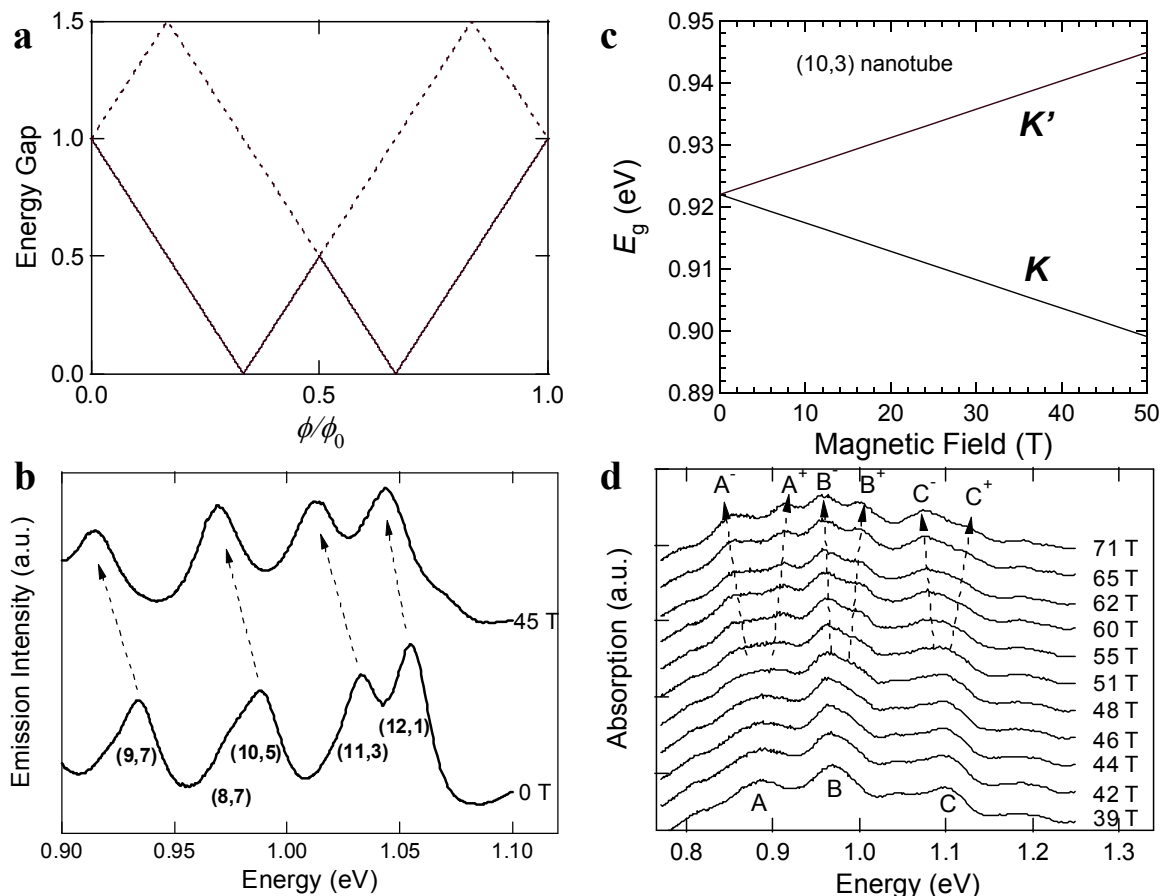
$$\psi(\vec{r} + \vec{C}_h) = \psi(\vec{r}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{C}_h) \quad (2)$$

を満たさなければならない。ここで式(1)、(2)を同時に満たすためには、円周に沿った方向のブロッホベクトル \vec{k} は、 m を整数として $\vec{k} \cdot \vec{C}_h = m + \varphi$ のように量子化されなければならない。従って、許容な \vec{k} の状態は、AB 位相 $2\pi\varphi$ の連続かつ周期関数として磁場に依存するのである。

磁場誘起バンドギャップ収縮

安食・安藤理論によって計算された磁場中の半導体 SWNT のバンドギャップを＜図2(a)＞に示す。ゼロ磁場で半導体 SWNT には一般に二つの縮退したエネルギー状態(K 点近傍と K' 点近傍)が共存するため、＜図1＞に示したようなゼロ磁場で金属の SWNT と比べて少し複雑

な磁場依存性を見せるが、実線がバンドギャップに相当する。ゼロ磁場で有限であるバンドギャップが磁場と共に減少し、ついには $\phi/\phi_0 = 1/3$ で消滅することが見て取れる。磁場による最初の減少は $\Delta E_g = -3E_g^0\phi/\phi_0$ で与えられる。ここで、ゼロ磁場ギャップ値 E_g^0 と磁束値 ϕ は共にチューブ半径 d に依存し、 $d = 1 \text{ nm}$ に対しては $\Delta E_g = -1 \text{ meV/T}$ 程度になる。



<図2>強磁場における SWNT のスペクトロスコピーと AB 位相の効果⁴⁾⁻⁶⁾。
 (a) バンドギャップの磁束依存性(計算)。(b) 磁場誘起バンドギャップ収縮を示す 0、45 テスラにおけるフォトルミネッセンススペクトル(実験)。(c) (10,3) SWNT における K-K' 分裂値の磁場依存性(計算)。(d) 磁場誘起 K-K' 分裂を示す 様々な磁場における吸収スペクトル(実験)。

磁場誘起バンドギャップ収縮を磁気光学測定によって直接観測するため、我々は個別分離された SWNT 水溶液を用いた。この溶液中では各々の SWNT はミセルに囲まれ、それによって相互作用・バンドル化が抑制されている。光吸収とフォトルミネッセンス(PL)においてカイラリティに依存したピークを観測するには、このような試料が不可欠である。また、この磁気光学実験を行うにあたり、様々な特殊な強磁場マグネットを使用した。定常測定では、10テスラの超伝導マグネット(ライス大学)、33テスラの水冷却マグネットと45テスラのハイブリッドマグネット(両者

とも米国・フロリダ州・タラハシー)を、パルス実験では、米国・ニューメキシコ州・ロスアラモスとフランス・トゥールーズの54テスラ、67テスラ、75テスラ級マグネットを使用した。

<図2(b)>は、0テスラと45テスラにおける PL スペクトルを表す。励起波長として 790nm を用いたが、この波長では試料中の主に 4 つのカイラリティの SWNT が選択的に励起される。この選択性によって、非常に鮮明な PL データ中のスペクトル変化を見ることが可能になる。つまり、磁場が増加するにつれて、すべてのピークがより低いエネルギーへシフトする。この変化は AB 効果と磁場整列を考慮した我々のモデルに基づくシミュレーションと定量的に一致し⁴⁾⁻⁶⁾、この実験解釈の正しさを明確に表している。

■ 磁場誘起 K-K' 縮退分裂: 時間反転対称性の破れ

磁場中では時間反転対称性が破れるが、このことは平行磁場中の SWNT の電子状態に大きな影響を与える。ゼロ磁場においては、ナノチューブの軸に対して時計回りの電子と反時計回りの電子は同じエネルギーをもつ(すなわち縮退している)が、磁場中ではこの縮退は解かれる。運動量空間に話を移せば、この縮退分裂は K 点と K' 点の間の縮退が解かれることに対応する。其々の点におけるバンドギャップは $E_g = E_g^0(1 \pm 3\phi/\phi_0)$ で与えられるため、この分裂の大きさは $\Delta_{AB} = 6E_g^0\phi/\phi_0$ となる。これは単純に先に見たバンドギャップ収縮量の2倍である。数値的な例として、(10,3) チューブを考察すると、分裂の磁場依存性は<図2(c)>のようになる。

はっきりとした吸収ピーク分裂は45テスラまでの定常磁場実験では観測されなかったが、パルスマグネットを使用し高い磁場を得ることによって観測が可能となった。71テスラまでの様々なパルス磁場下で測定された近赤外吸収スペクトルを<図2(d)>に示す。スペクトル中に見えるたくさんのピークは、異なるカイラリティをもつ半導体 SWNT の最も低いエネルギーの帯間遷移(E_{11})であると同定される。約54テスラ以上の磁場において、明瞭なピーク分裂が見え、その大きさは定量的に我々のモデルで説明された⁶⁾。

この分裂の観測は AB 効果を基にしたバンド構造の理論的予言を検証するのみならず、カーボンナノチューブの励起子の研究において大きな意味を持つ。最近の理論・実験研究によれば、SWNT 中の強いクーロン・交換相互作用によって、最もエネルギーの低い励起子は光学的に不活性(ダークエキシトン)であると考えられている。我々の強磁場での同程度に強い二つのピークの観測は、磁場による対称性の破れが K-K' 間のエネルギー混成を防ぎ、ダークエキシトンを光学活性化(Brightening)することを示し、安藤氏の最近の理論⁹⁾と一致する。SWNT は GaAs のような直接型半導体でありながらその発光効率が悪くこの分野の研究者の頭を悩ませてきたが、磁場による光学活性化はこの問題を解決する糸口を暗示している。つまり、発光効率を上げてナノチューブをベースにした発光素子開発を実現するには、磁場あるいは他の方法によって系の対称性を操作することが必要であるということである。

謝辞。ここで紹介した研究は以下の共同研究者と共に行われた: Sasa Zaric, Jonah Shaver, Robert Hauge, Richard Smalley, Xing Wei, Oliver Portugall, Geert Rikken, and Scott Crooker.

参考文献

- 1) Y. Aharonov and D. Bohm: Phys. Rev. **115**, 485 (1959).
- 2) A. Tonomura *et al.*: Phys. Rev. Lett. **56**, 792 (1986).
- 3) H. Ajiki and T. Ando: J. Phys. Soc. Jpn. **62**, 1255 (1993).
- 4) S. Zaric *et al.*: Science **306**, 1129 (2004).
- 5) S. Zaric *et al.*: Nano Lett. **4**, 2219 (2004).
- 6) S. Zaric *et al.*: Phys. Rev. Lett. **96**, 016406 (2006).
- 7) D. R. Hofstadter, Phys. Rev. B **14**, 2239 (1976).
- 8) 家康弘:「アリスの量子力学 第9回 量子ホール効果」パリティ Vol. 20 No. 12, p. 58 (2005).
- 9) T. Ando: J. Phys. Soc. Jpn. **75**, 024707 (2006).