

# グラフェンのディラック方程式とは何か

グラフェンは炭素原子のみからなる、蜂の巣状のネットワークです。1原子層の厚みしかないグラフェンは、物質としては、極めてシンプルな構造体ですが、その可能性が認められ、現在世界中で活発に研究が進んでいます。本稿では、グラフェンのユニークな側面をディラック方程式の観点から概観し、グラフェンの特徴をつかむうえでラマン分光が有用であることを説明します。

さ さ き けんいち  
佐々木 健一

NTT物性科学基礎研究所

## 物性科学と相対論的ディラック方程式

電子を加速して電子速度を光の速度に近づけていくと、半導体における、私たちのよく知る電子の振る舞いとは異なる動きが現れます。光速に近い速度では、相対性理論（相対論）の効果が顕著になるためです。相対論的な電子の運動を記述する方程式は、ディラックによって1920年代に発見され、ディラック方程式と呼ばれています。ディラック方程式は、光の波動を記述するマックスウェル方程式に並ぶ、物理学における基礎方程式の1つです。ディラック方程式は、電子速度が光速に比べて非常に遅い（非相対論的な）場合には、半導体中の電子の運動方程式を正確に再現するので、半導体の物理を内包しています。

これまでディラック方程式は、材料科学とはあまり縁のないものと考えられてきました。これは、ディラック方程式で記述される、半導体にはない、未知の現象や効果を探るためには、電子速度を光速に近づける必要があります、そのために巨大な加速器を必要とするからです。一方、グラフェンにおける電子の運動方程式は、相対論的なディラック方程式と極めて類似していることが理論的に指摘されていました。グラフェンを、グラファイトからテープで剥離する方法が2004年ごろに確立し、実験室でディラック方程式の研究ができるようになり、状況が一変しました。今まで誰も考えなかった相対論的ディラック方程式の枠組みを、電子工学に应用する試みが世界中でなされるようになりました。

オリジナルなディラック方程式との相違点

グラフェンにおけるディラック方程式は、オリジナルなディラック方程式と2つの点で異なります。まず1つは電子の質量と速度に関するものです。グラフェンにおけるディラック電子は、質量を持ちません。これは、光と同様に電子が静止できないことを意味しています。電子速度は、光速の300分の1くらいで、実際の光速に比べると遅いのですが、この速度がグラフェンにおける光速の役割をします。グラフェンにおけるディラック電子の質量は、バンド構造におけるエネルギーギャップに対応していますので、グラフェンにはエネルギーギャップがありません。ギャップのないエネルギー分散関係は

## オリジナルなディラック方程式との相違点

円錐型のいわゆる、ディラックコーンになります（図1）。ディラック電子が質量を持たないのは、結晶の対称性と関係があり、炭素原子が六角形の蜂の巣格子をつくっていることによります。結晶の対称性を壊すように、グラフェンの六角格子がある歪み方をする、エネルギーギャップ（質量）が生成され、オリジナルなディラック方程式との類似性が高まります。ディラック電子に質量をいかにして導入するかは、グラフェン研究分野の重要なテーマの1つとなっています。しかし、質量があると電子速度が遅くなり、ディラック方程式は半導体の方程式になってしまうので、グラフェンの特徴を活かした応用の方向性を探るうえでは、むしろ質量がない特徴を活かすのが理にかなっているように感じられます。

もう1つはスピンです。粒子はある軸の回りに自転しており、その回転軸の正負の方向に対応した2つの成分を持っています（図1）。スピンはフェルミ統計\*1に従う相対論的な運動をする粒子に対して必然的に導入される物理量で、電子の速度が光速に比べて十

倍の量子力学的粒子の集団を扱う統計。

\*1 フェルミ統計：フェルミオンとも呼ばれるスピン角運動量の大きさが $\hbar/2\pi$ の半整数倍の量子力学的粒子の集団を扱う統計。

分遅いときにも重要です。材料科学の分野では、スピントロニクスという分野があり、電子のスピン自由度を操作して、量子コンピュータなどに応用する試みが精力的に進んでいます。電子のスピンはオリジナルな相対論的ディラック方程式の要です。グラフェンのディラック方程式におけるスピンは、六角格子を構成する2つの炭素原子（A原子、B原子）の自由度に対応したもので定義されます。この自由度はスピン自由度とは異なります。しかし、A、B原子の自由度は、スピン自由度との類似性が高く、擬スピンと呼ばれます。擬スピンは、A原子とB原子の電子の確率振幅のパターンを表すもので、炭素原子の結合を強める働きをする結合性軌道や、弱める働きをする反結合性軌道と密接な関係があります。これらは分子軌道と呼ばれる分子結合を理解するための化学の基本的なコンセプトです。

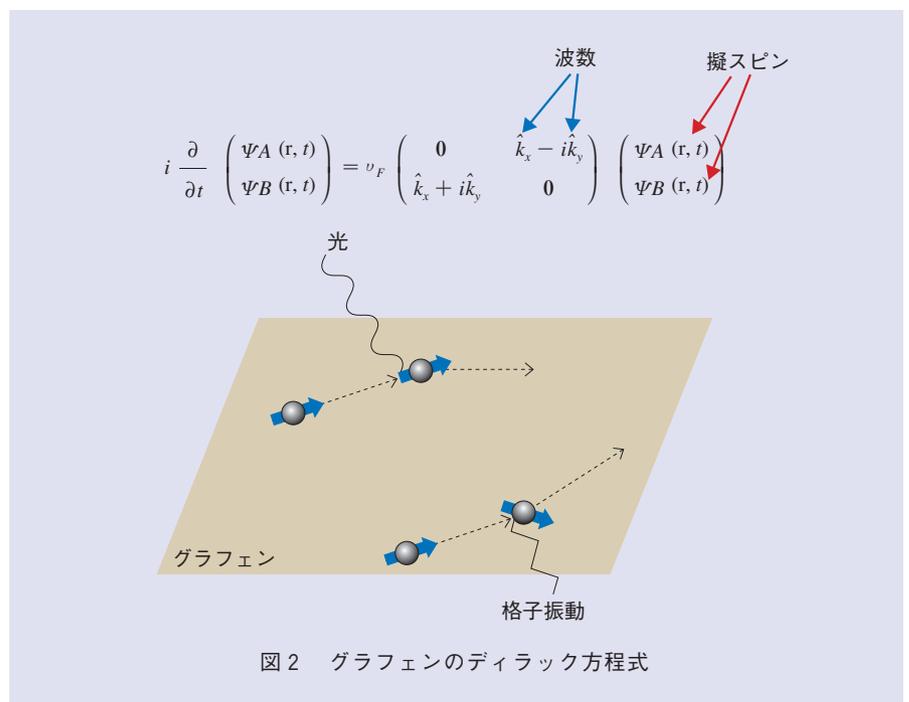
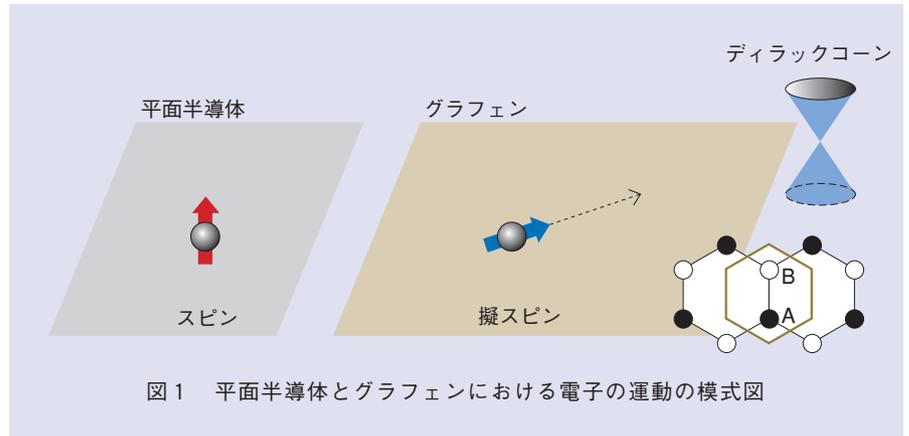
以上、グラフェンのディラック方程式とオリジナルのディラック方程式の違いを2点説明しました。次にグラフェンのディラック方程式の特徴を簡単に説明します。

ディラック方程式は4行4列の行列で与えられます。この行列は、質量がゼロの場合、2つの2行2列の行列に分解することができます。各々の2行2列の方程式は図2のように表されます。方程式は、2行の波動関数に作用するもので、これは擬スピン自由度に対応するものです。また、行列の対角成分はゼロで、非対角成分に波数が

表れていることに注目してください。波数は材料科学で普遍的に現れる量子数です。相対論的なディラック方程式が、実は固体物理学と化学の基本的なコンセプトの、いわば掛け算になっているところがグラフェンの最大の特徴です。

### グラフェンのラマン分光

ラマン分光は、試料にレーザー光を照射し、散乱光の波長と入射光の波長の差を測定する実験手法です。波長の差は、フォノンと呼ばれる結晶格子振動のエネルギーに対応し、それが物質に依存して変わることを利用して、通



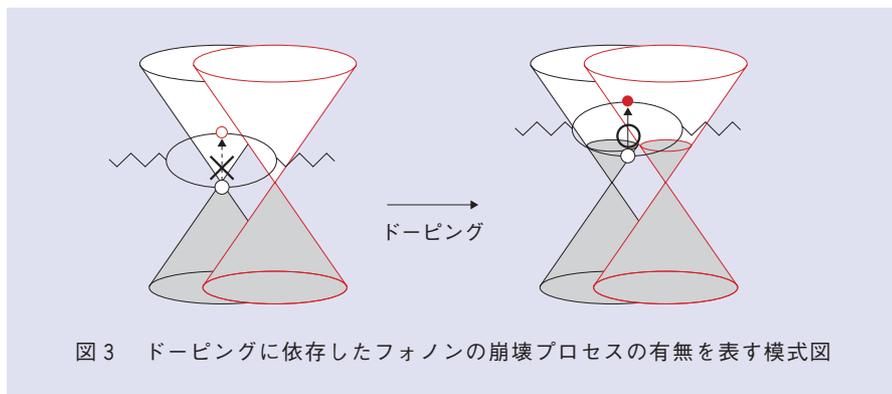


図3 ドーピングに依存したフォノンの崩壊プロセスの有無を表す模式図

常、物質の同定に用いられます。例えば、グラフェンのラマンスペクトルにおいて最大強度を持つラマン2Dバンド(G'バンドとも呼ぶ)は、グラフェンの層数に応じて、スペクトル形状が変化することが知られており、層数を決定するためによく利用されています。グラフェンにおけるラマン分光は、物質の特定のみならず、ディラック方程式の特徴をつかみ、応用の可能性を探るうえで有用であると考えています。これには、主に2つの理由があります。1つは、ディラック方程式において、光はベクトルポテンシャルとして表され、光と電子の相互作用が電子の波数をベクトルポテンシャル分ずらすような効果を与えるからです。もう1つは、格子振動がA原子とB原子の運動を伴い、分子軌道のパターンを変化させる

からです。つまり、擬スピンの格子振動により変化します。ディラック方程式が、波数と擬スピンの掛け算になっているという事情により、ラマン分光を用いてグラフェンの特徴をとらえることができます(図2)。

### ラマンスペクトルのドーピング依存性と励起波長依存性

ラマン2Dバンドは、層数の評価だけでなく、グラフェンの電子濃度を評価するうえでも有用です。グラフェンは、サンプルと基盤の接触に依存して電子濃度が変化し、電子濃度により伝導特性が変化するので、電子濃度(フェルミエネルギーの位置)を測定することは重要な問題の1つです。ラマン2Dバンドは、電子濃度や光の励起波長に依存してスペクトルの位置や線幅が変化することが実験的に知られていました。私たちはそのメカニズムをディラックコーンの移動というコンセプトを用いて、直感的に解明しました(図3)。さらに定量的にフォノンの自己エネルギー<sup>\*2</sup>を、フォノンの波数と電子濃度の関数として解析的に計算し

ました<sup>(1)</sup>。計算結果を実験と比較することで、ドーピング量の定量的な見積りが可能になります。本成果は、ディラック電子の性質を、波数と擬スピンの観点から、うまくとらえていると私たちは考えています。

#### 参考文献

- (1) K. Sasaki, K. Kato, Y. Tokura, S. Suzuki, and T. Sogawa: "Decay and frequency shift of both intervalley and intravalley phonons in graphene: Dirac-cone migration," Phys. Rev. B, Vol.86, No.20, 201403, 2012.



佐々木 健一

グラフェンは基礎科学としての面白さのみならず、応用の可能性のある材料です。ディラック方程式の枠組みを、いかに工学に活用できるかが現代の物性科学における重要な課題です。私たちはラマン分光の観点から、シンプルなアイデアの組み合わせで、この課題に取り組んでいます。

#### ◆問い合わせ先

NTT物性科学基礎研究所  
量子光物性研究部  
TEL 046-240-3033  
FAX 046-270-2361  
E-mail sasaki.kenichi@lab.ntt.co.jp

\*2 フォノンの自己エネルギー：ラマンスペクトルの位置と線幅は、フォノンのエネルギーと寿命に対応します。これらの物理量にはフォノンと電子との相互作用に依存する量子力学的な補正効果があり、それを自己エネルギーと呼びます。通常、量子力学的な補正は大変小さいものですが、グラフェンのラマンスペクトルでは、電子状態の変化に応じて、補正は50カイザー程度になり、十分な精度で観測できます。