

# 放射光高分解能光電子分光による カーボンナノチューブの電子状態

石井廣義 東京都立大学大学院理学研究科 〒192-0397 東京都八王子市南大沢 1-1

## 要旨

単層カーボンナノチューブ (SWNT) は、その1/3が理想的な1次元導体であることから、朝永-ラッティンジャー液体 (TLL) 状態が実現していることが期待される。筆者らは、SWNT の1次元電子状態を放射光利用の高分解能光電子分光によって調べた。その結果、フェルミ準位近傍の強度およびフェルミ準位直上の強度は、それぞれ結合エネルギーおよび温度への霧依存性を示した。これは、SWNT において TLL 状態が実現していることの直接的な証拠である。本稿では、SWNT と TLL 状態の特徴について簡単に説明した後、カーボンナノチューブの光電子分光の結果を紹介する。

## 1. はじめに

### 1.1 カーボンナノチューブの電子状態

単層カーボンナノチューブ (SWNT) は、Fig. 1 に描いた1枚の2次元グラフェンシート (炭素原子からなる単原子層の2次元六員環網構造) の原点 O と任意の格子点 A ( $n, m$ ) を重ねるように丸めてつなぎ合わせたチューブ状物質である<sup>1,2)</sup>。このとき原点 O と格子点 A を結ぶカイラルベクトル  $C_h$  (チューブ軸に垂直に円筒面を一周するベクトル) は、基本並進ベクトル  $a_1$  と  $a_2$  を用いて、

$$C_h = na_1 + ma_2, \quad (1)$$

と表される。このベクトルによってチューブの直径と螺旋角は一義的に指定され、螺旋角によってアームチェア型 ( $n, n$ )、ジグザグ型 ( $n, 0$ )、カイラル型 ( $n, m$ ) の3種類のチューブに分類される<sup>1,2)</sup>。Fig. 2 に、アームチェア型 (10, 10) SWNT の模型<sup>3)</sup>を示す。

バンド構造は強束縛近似で計算されている<sup>2)</sup>。Fig. 3 の左側にアームチェア型 (10, 10) SWNT (アームチェア型は金属) のバンド構造を、右側に状態密度曲線を示す。重要な点は、波数ベクトル  $k$  の円周方向成分が周期境界条件

$$C_h \cdot k = 2\pi j \quad (j \text{ は整数}) \quad (2)$$

によって量子化され、チューブ軸方向の波数ベクトルのみが連続的になるということである<sup>2)</sup>。その結果、SWNT の電子状態には2つの特徴が現れる。

- (1) 1次元 van Hove 特異点 (1D VHS) による発散 (Fig. 3 の右図に示したスパイク状構造) が状態密度に現われる。これは、光吸収分光<sup>4,5)</sup>や走査型トンネル分光<sup>6)</sup>によって実際に確認されている。
- (2) SWNT の性質は、( $n, m$ ) と表されるカイラル指数によって決められる。 $(2n+m)/3$  が整数のとき金属

SWNT に、残りは半導体 SWNT になる<sup>2)</sup>。そして、理想的な1次元導体である金属 SWNT においては、朝永-ラッティンジャー液体 (TLL) 状態が実現していることが予想される<sup>7-11)</sup>。

### 1.2 1次元系の光電子分光

通常の3次元金属の物理的性質は、フェルミ液体 (FL) 論によって良く記述される。しかし、系の次元が1次元になると、FL 状態は僅かな電子間相互作用でも1次元特有の大きな量子ゆらぎのために不安定となり、代わって TLL 状態が出現することが知られている<sup>12,13)</sup>。この TLL

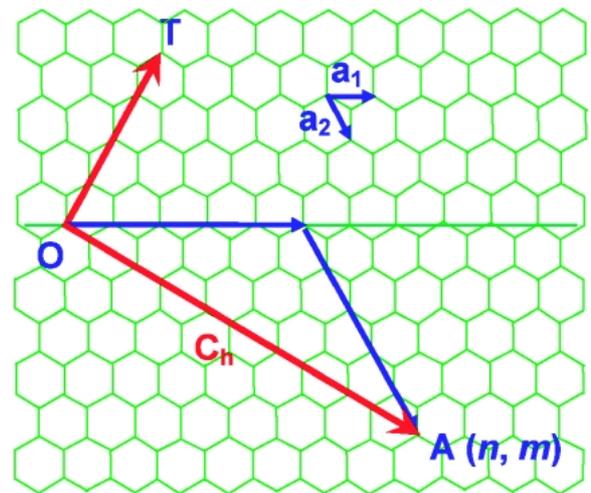


Figure 1. Extended honeycomb lattice of a nanotube. The vectors  $C_h$  and  $T$  are the chiral vector and translational vector, respectively.

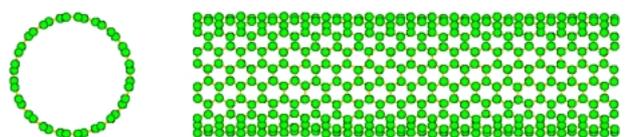


Figure 2. Schematic illustration of a (10, 10) armchair SWNT.

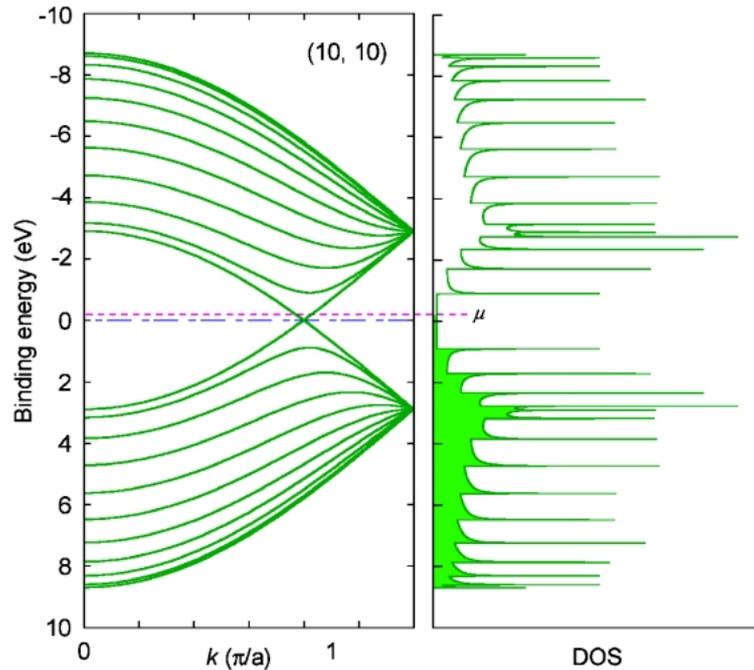


Figure 3. Energy dispersion and density of states for a (10, 10) armchair SWNT. When a SWNT sample is placed on a metal substrate, the Fermi level is shifted to some energy  $\mu$  because of doping of carriers to a SWNT.

状態は、スピンと電荷の分離や物理量の冪乗依存などの異常な振舞いが特徴的であるが、最近まで数理上の状態にすぎないと思われていた。近年、有機伝導体の発見やナノメートルサイズの超微細加工技術による量子細線などの開発を契機に、1次元電子系の実験的研究が活発になってきた<sup>13-17</sup>。

光電子分光は  $E_F$  近傍のスペクトル関数を直接測定できるので、TLL 状態の検証にとって有力な実験手段の一つである。今まで有機伝導体 (TTF-TCNQ など)、ブループロンズ ( $K_{0.3}MoO_3$  など)、人工量子細線 (Si 基板上に Au 原子を並べたもの) などの擬1次元系に対して多くの光電子分光研究が実行されてきた<sup>17-23</sup>。実際、ほとんどの物質でフェルミ端の消失が観測され、光電子分光データは、これらの擬1次元系で TLL 状態が実現している可能性を示唆した。しかしながら、観測された指数  $\alpha$  ( $\alpha > 1$ ) は、ハバード模型による理論的な上限値 ( $\alpha = 1/8$ ) よりはるかに大きく<sup>18</sup>、試料の不均一性や光電子放出におけるエネルギー損失<sup>24</sup>などが問題となった。また、ほとんどの物質で、電子格子相互作用や1次元鎖間相互作用によってスペクトル形状が著しく変化し、 $E_F$  にギャップやフェルミ端が出現した<sup>17-19</sup>。この様に、今までの擬1次元物質において、理想的な1次元電子系が実現されているとは言い難く、TLL 的振舞いの明確な証拠は得られていない。

金属 SWNT における TLL 状態に関する実験研究は、Bockrath ら<sup>25</sup>によって最初に行われた。彼らは金属-SWNT 接合と SWNT-SWNT 接合の輸送特性実験によ

て、温度を関数としたコンダクタンスやバイアス電圧を関数とした微分コンダクタンスに冪異常を観測し<sup>25-27</sup>、前者(後者)を FL-TLL (TLL-TLL) 間のトンネルコンダクタンスによると解釈した。しかし、低温領域でのコンダクタンスの振舞いは、クーロン障壁(ナノサイズ程度の導電性微粒子間を電子が移動するときに現れる抑制効果)によって不明瞭になることや、FL-FL 接合のコンダクタンスでも見かけ上冪異常が現れることが指摘されていることから<sup>28</sup>、試料の質の問題とあわせ、依然として統一的理解は得られていない<sup>29,30</sup>。それ故、直接的な実験手段によって電子状態を観測することが必要である。

SWNT の場合、有機伝導体で問題となったパイエルス転移(格子ひずみによる不安定性は1次元系で一般的に生じる)は、重要でないことが理論的に示され<sup>2,9</sup>、金属 SWNT はその軸方向に沿った理想的な1次元導体と見なすことができる<sup>1,2,7-11</sup>。そこで、筆者らは輸送特性測定のような実験原理からくるあいまいさを持たない光電子分光法によって、SWNT の電子状態を直接調べることにした<sup>31</sup>。

## 2. 価電子帯光電子スペクトルと実験方法

カーボンナノチューブの光電子分光は、幾つかのグループによって実行されているが<sup>32,33</sup>、現在のところ、カーボンナノチューブの電子状態の特徴である 1D VHS 構造さえも観測されていない。Fig. 4 に、光電子スペクトルの試料依存性を示す。スペクトル(a) (レーザー蒸発法で作製された純度90%以上の試料)は、後に述べるように

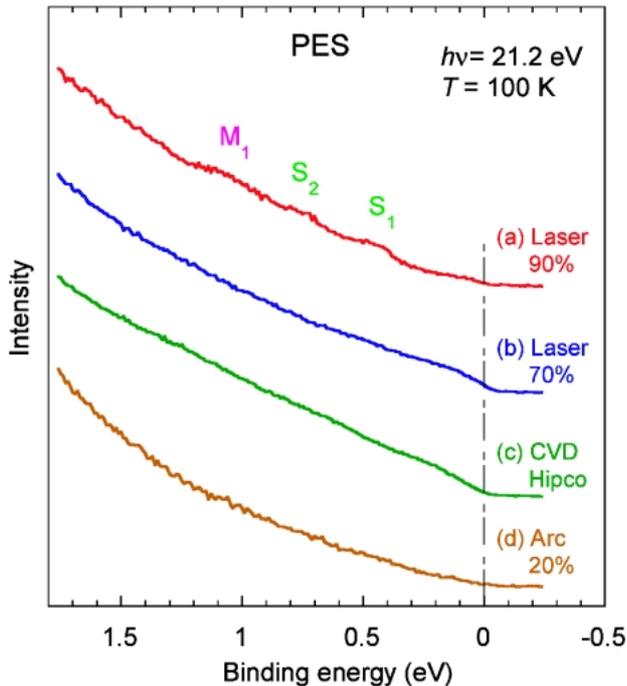


Figure 4. Photoemission spectra of SWNT samples prepared by different methods. (a) The spectrum for the sample prepared by the laser vaporization method. The purity was estimated to be higher than 90%. (b) The spectrum for the sample with the purity of ~70%. The sample was prepared by the laser vaporization method. (c) The spectrum for the sample prepared by the chemical vapor deposition method (CVD). (d) The spectrum for the sample prepared by the arc discharge method. The purity was estimated to be ~20%.

1D VHS 構造による  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $M_1$  の構造が見られる。しかし、スペクトル (b) と (d) (レーザー蒸発法とアーク放電法で作製された低純度試料) では明瞭に観測されず、また、広いチューブ直径分布を持つ HiPCO (化学気相成長法で作製された市販品) のスペクトル (c) でも明瞭に観測されていない。このように、SWNT 試料のスペクトルは、試料作製方法、精製処理、純度の違いによって異なり、光電子分光では一定の直径を持ったチューブだけからなる高純度試料が必要であることがわかる。そこで、筆者らは SWNT の直径をある程度制御できるレーザー蒸発法<sup>4,34)</sup>を採用した。この実験で使用した SWNT-A (A1 と A2) と SWNT-B 試料は、炉の温度を 1200°C と 1050°C にして NiCo 触媒を使って作製された<sup>4,31)</sup>。最終的に紙状に精製された試料はバッキー・ペーパーと呼ばれ、約 30  $\mu\text{m}$  の厚さである。試料中の SWNT は、透過型・走査型電子顕微鏡による観察から、数十本の SWNT から構成されるバンドル (又はロープ) 状になっており、このバンドルは無秩序な方向を向き、長さは数  $\mu\text{m}$  であることが確認された<sup>31)</sup>。

Fig. 5 は、SWNT 試料とグラファイトの価電子帯全体の光電子スペクトルである。実験は、高エネルギー加速器研究機構フォトンファクトリー (KEK-PF) のビームラ

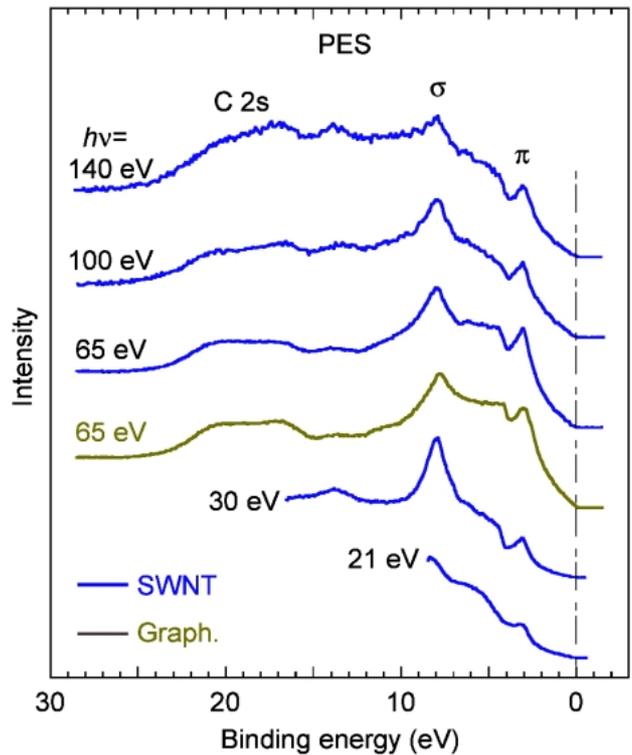


Figure 5. Photon energy dependence of photoemission spectra of SWNTs. The spectrum of graphite is also shown.

イン BL-11D と、広島大学放射光科学研究センター (HiSOR) の BL-1<sup>35)</sup> の放射光を利用して行った。SWNT 試料は銅基板上に置き、試料表面の清浄化は、試料を 200°C 以上に加熱することで行った。図に見られる光子エネルギー依存性 (光子エネルギーの増加とともに、低結合エネルギー側で強度が減少する) は、C の 2s, 2p 電子の光イオン化断面積の違いによる。価電子帯全体の構造は、 $h\nu > 65 \text{ eV}$  のスペクトルで見ることができる。3 eV と 8 eV の周りのピーク構造は、それぞれ  $\pi$  と  $\sigma$  バンドである。また、19 eV の周りの台形状構造は C 2s バンドである。これらの構造は、グラファイトのそれに全体として似ている。

### 3. 1D VHS 構造

SWNT 試料とグラファイトのスペクトルの違いは、 $E_F$  近傍のエネルギー領域に現われた。Fig. 6 に示した SWNT 試料のスペクトルには、結合エネルギー 0.45, 0.75, 1.0 eV に  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $M_1$  と名づけた 3 つのピーク構造が明瞭に見られる。一方、グラファイトのスペクトルでは、このエネルギー領域にピーク構造は見られない。1D VHS 構造は光吸収スペクトルで観測されているので、まず、光吸収スペクトルとの比較を行う。光吸収スペクトルでは、光学遷移が  $E_F$  をはさんで対称的な位置にある状態密度の 1D VHS ピーク間で起きるので<sup>4,5)</sup>、図では、光吸収スペクトルのエネルギースケールを 50% 縮小して描いた。さ

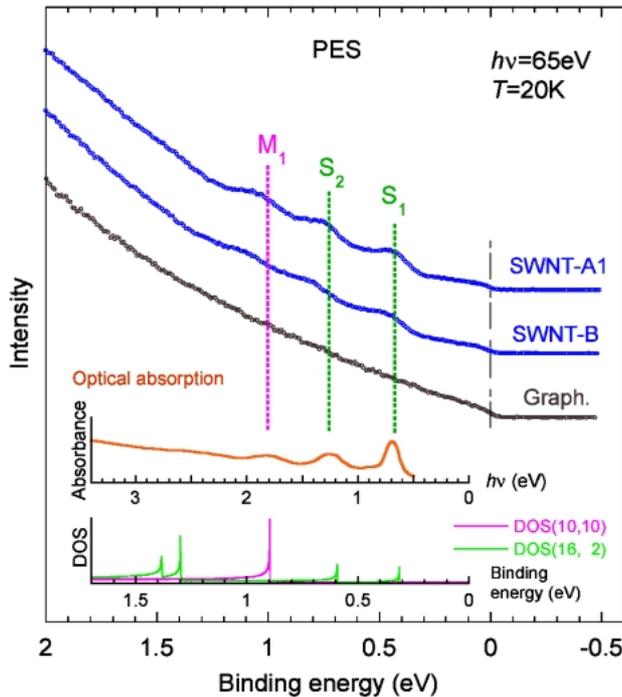


Figure 6. Photoemission spectra of SWNTs and graphite near  $E_F$  measured with an energy resolution of 50 meV at  $h\nu=65$  eV. These spectra were measured at KEK-PF. The optical absorption spectrum and the calculated densities of states (DOS) for SWNTs with the indices (10, 10) and (16, 2) are also shown.

らに、SWNTが銅基板によってドーピングされ、電子構造のエネルギーシフトが生じているので<sup>6)</sup>、光吸収スペクトルを0.1 eVだけ高結合エネルギー側へシフトさせて示した。図から明らかな様に、光電子スペクトルの $S_1$ 、 $S_2$ および $M_1$ ピークは、光吸収スペクトルの0.7 eV、1.3 eVおよび1.8 eVピークに対応している。

次に、光電子スペクトルを強束縛近似に基づいて計算された $\pi$ バンド構造と比較する。電子構造はSWNTの直径に依存するので、まず、筆者らはSWNT-A1試料中のSWNTの平均直径を、ラマン散乱スペクトルの $A_{1g}$ ブリーディング・モード周波数(チューブの半径方向の振動モード)から1.37 nmであると見積もった。例えば、1.37 nm近くの直径を持ったSWNTの場合、カイラル指数(10, 10)を持つ金属SWNTは直径1.375 nmで、指数(16, 2)の半導体SWNTは直径1.357 nmである。Fig. 6の下図に、上記のカイラル指数を持つSWNTの状態密度曲線<sup>3)</sup>を示した。図からわかる様に、 $S_1$ 、 $S_2$ ピークは半導体SWNTの1D VHS構造に、 $M_1$ ピークは金属SWNTの1D VHS構造に対応している。しかし、観測された3つのピークは、SWNTのバンド計算結果に見られるスパイク構造と比較して幅が広い。これは試料中のSWNTに直径分布があるため、直径分布がピーク構造を不明瞭にしていると考えられる。そこで、直径分布を考慮して、SWNT試料の光電子スペクトルを解析してみる。まず、

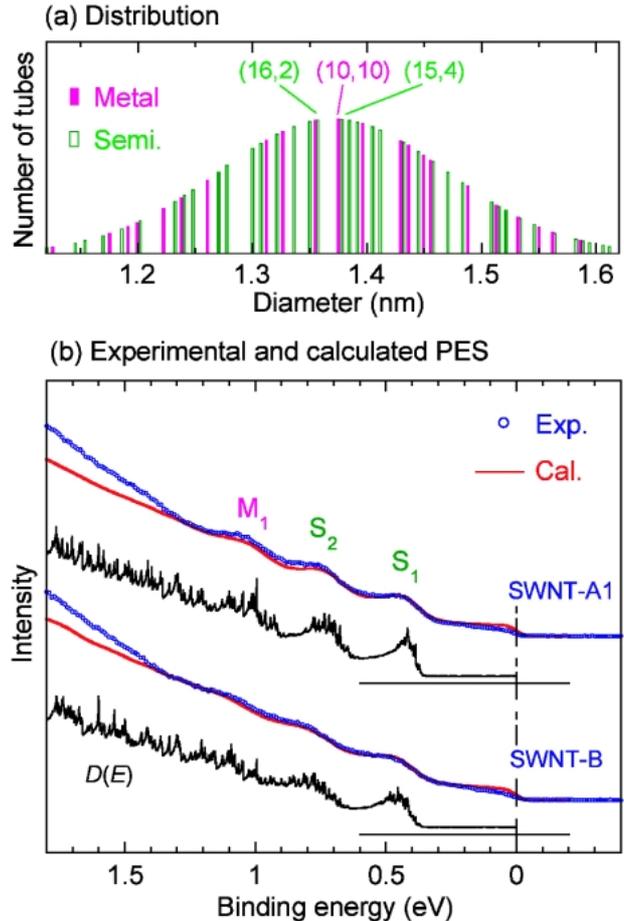


Figure 7. (a) Assumed distribution curve for the SWNT-A1 sample. The sample consists of metallic and semiconducting tubes. (b) Comparison between the experimental and calculated photoemission spectra of the SWNT-A1 and SWNT-B samples. The densities of states  $D(E)$ , calculated taking into account the diameter of SWNTs, are indicated by solid lines.

Fig. 7(a)に示した様に、SWNTの直径が1.37 nmの平均値 $d_0$ の周りに標準偏差 $\sigma_d$ を持つガウス関数に従って分布していると仮定する<sup>5)</sup>。カイラル指数 $(n_1, n_2)$ を持つSWNTの直径を $d_{n_1, n_2}$ 、状態密度を $\rho_{n_1, n_2}(E)$ とすれば、試料全体の状態密度 $D(E)$ は、

$$D(E) \propto \sum_{n_1, n_2} \rho_{n_1, n_2}(E) \exp \left[ -\frac{(d_{n_1, n_2} - d_0)^2}{2\sigma_d^2} \right] \quad (3)$$

と書ける。ここで、個々のSWNTの状態密度 $\rho_{n_1, n_2}(E)$ は、重なり積分 $\gamma=2.9$  eVで計算された<sup>3)</sup>。スペクトルは、パラメータとして標準偏差( $\sigma_d$ )、ブロードニング幅( $\Gamma$ )、エネルギーシフト量( $E_S$ )を用い、ガウス型曲線(エネルギー分解能関数に対応し、 $2\sigma=50$  meV)と、ローレンツ型曲線(光電子スペクトルの寿命幅などに対応し、 $2\Gamma$ の幅)によって、 $D(E)$ をブロードにさせることによって計算される。Fig. 7(b)に、パラメータとして $\sigma_d=$

0.10 nm,  $\Gamma=20$  meV,  $E_S=0.10$  eV を使用して計算されたスペクトルを実線で示した。3つのピークのエネルギー位置及び形状は、計算されたスペクトルによって良く再現されている。SWNT-B 試料の場合、チューブの平均直径はラマン散乱実験から1.25 nm であることが見積もられている。光電子スペクトルは、 $d_0=1.25$  nm,  $\sigma_d=0.14$  nm,  $\Gamma=25$  meV,  $E_S=0.10$  eV を使って計算したスペクトルによって良く再現されている。以上の比較から、観測された3つのピーク構造は、占有電子状態密度中の1D VHS から生じたスパイク構造によると考えられ、観測されたスペクトルはSWNTの電子状態を示していることが確認された。

#### 4. TLL 状態

Fig. 7 (b) からわかる様に、観測された光電子放出強度は、計算スペクトルと比較して  $E_F$  近傍で急激に減少し、結合エネルギーの減少とともに計算スペクトルからのずれが増大している。筆者らは  $E_F$  近傍のスペクトルの詳細な形状を見るために、SWNT-A2 試料の高分解能光電子スペクトルを、 $h\nu=30$  eV, エネルギー分解能13 meV で測定した。結果を Fig. 8 (a) に示す。10 K で測定されたスペクトルでは、 $E_F$  近傍の強度が消失している。温度が上がると、 $E_F$  より上のエネルギー領域に裾構造が現われ、 $E_F$  直上強度は急激に増大した。これらの振舞いは、Fig. 8 (b) に示したフェルミ端を持つ金（通常の3次元金属）のスペクトルのものと全く異なっている。

ドーピングされた金属 SWNT における TLL 状態の状態密度は、

$$\rho(\omega) \propto |\omega|^\alpha \quad (4)$$

で与えられる。ここで、指数  $\alpha$  のバルク位置での値は、相互作用の大きさで決まるラッティンジャー・パラメータ ( $g$ ) を用いて、

$$\alpha = (g + g^{-1} - 2) / 8 \quad (5)$$

である<sup>7-11</sup>。Fig. 8 (c) は Yoshioka によって計算された金属 SWNT における TLL 状態の状態密度と光電子スペクトルを示す。これらは、ボゾン化法<sup>12,13</sup>によって  $g=0.2$  を使って得られた<sup>11</sup>。 $T=0$  K における計算された光電子スペクトルは、 $I(\omega, 0) \propto |\omega|^{0.4}$  であり、 $E_F$  直上強度の温度変化は、 $I(E_F, T) \propto T^{0.4}$  となり、それぞれ結合エネルギーおよび温度  $T$  に対して冪依存性が予想されている。

Fig. 8 からわかる様に、観測されたスペクトルの特徴は、TLL 状態の理論計算結果と矛盾せず、スペクトルと  $\omega^\alpha$  との比較から、 $\alpha=0.46 \pm 0.10$  が得られた。10 K のスペクトルと比較するため、エネルギー分解能関数によって  $\omega^{0.46}$  をブロードにさせたスペクトル関数を Fig. 8 (a) に示

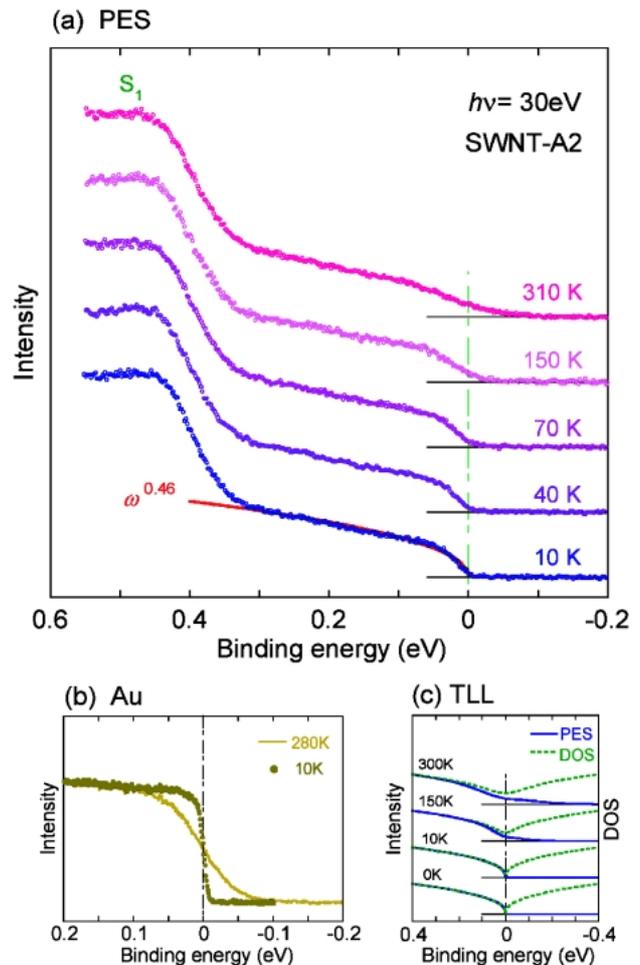


Figure 8. (a) High-resolution photoemission spectra of the SWNT-A2 sample near  $E_F$  measured at  $T=10$  K–310 K with an energy resolution of 13 meV. The spectra were measured at HiSOR. (b) Photoemission spectra of Au (3D conventional metal). (c) Calculated densities of states (DOS) and photoemission spectra (PES) for the TLL state in the metallic SWNT.

した。 $E_F$  近傍の強度減少は、計算スペクトルによって良く再現されている。次に、Fig. 9 に  $E_F$  直上強度の温度変化を示した。図からわかる様に、 $E_F$  直上強度は、 $T^\alpha$  ( $\alpha=0.48 \pm 0.08$ ) に比例する (40 K 以下では、13 meV のエネルギー分解能によってスペクトルがぼけるため、 $T^{0.48}$  からずれる)。注目すべき重要な点は、スペクトル関数とほとんど同じ指数  $\alpha$  が、実験精度内で得られたことである。 $\alpha=0.46$  から  $g=0.18$  が導かれる。Egger と Gogolin は、カイラル指数 (10, 10) を持った長さ 3  $\mu\text{m}$  の SWNT (このチューブの直径は、SWNT-A2 試料中のチューブの平均直径とほとんど等しい) に対して長距離クーロン相互作用を考慮した理論計算を行い、 $\alpha \approx 0.46$  を得ている<sup>9</sup>。現在の実験で得られた指数  $\alpha$  は、この理論計算の見積もりと良く一致しており、輸送特性実験から得られた結果<sup>25-27</sup>とも矛盾しない。

上に述べた様に、現在の光電子スペクトルは TLL 的振

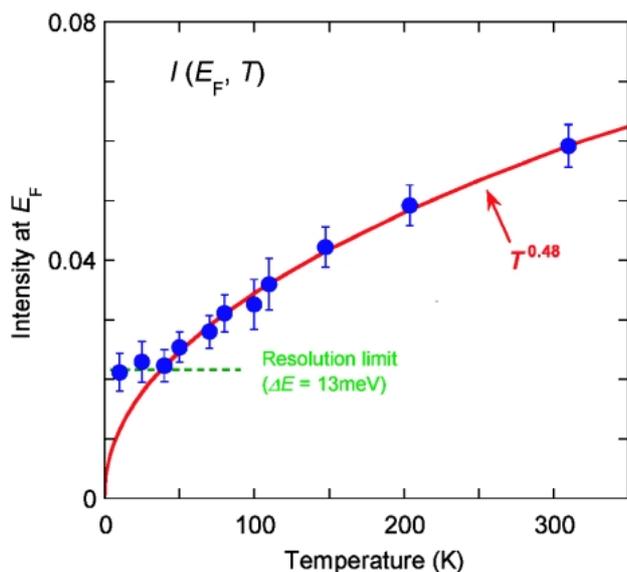


Figure 9. Temperature dependence of the ratio of the photoemission intensity at  $E_F$  to the intensity of the  $S_1$  peak. The solid line indicates the function  $T^{0.48}$ . The resolution limit (a horizontal dashed line) represents the intensity at  $E_F$  in the spectral function obtained by broadening  $\omega^{0.46}$  by the energy resolution function with an energy resolution of 13 meV.

舞いを示している。ただし、この実験で使用した試料は、直径、カイラリティー、長さが異なったSWNTからなっていて、金属、半導体SWNTの混合物である。さらに、数十本のSWNTが束になったバンドル状である。既に述べた様に、擬1次元系の光電子分光では、単結晶試料を使用したにもかかわらず、試料の不均一性や欠陥が結果に重大な影響をおよぼし、TLL状態の明確な証拠が得られていない。ところが、SWNTの場合は、このような不均一なSWNTであるにもかかわらず、光電子スペクトルは1本のSWNTに対する理論計算結果と良い一致を示した。そこで、SWNT間相互作用とSWNTの不均一性が、スペクトルにどの程度影響をおよぼすのか考えてみる。

(1) SWNT間相互作用：バンドル状SWNTを試料としたコンダクタンス測定でも、TLL的振舞いが観測されているが<sup>25)</sup>、バンドル中のSWNTが、SWNT間相互作用のない孤立したSWNTの電子状態であるということは自明ではない。Maaroufらは、異なる直径およびカイラリティーを持ったSWNTからなり、金属と半導体SWNTから構成されたバンドルのバンド構造を計算している<sup>36)</sup>。彼らは、隣り合うSWNTの固有状態が $E_F$ 近傍でともに同じ運動量を持たないかぎり、SWNT間のカップリングは無視できること、直径とカイラリティーに分布を持った金属SWNTだけから構成されたバンドルの場合でさえ、バンド構造は $E_F$ 近傍でほとんど変化を示さないことを指摘した<sup>36)</sup>。現在の試料では、SWNTのおよそ2/3は半導体であり、直径とカイラリティーは不均一であ

る。そのため、SWNT間相互作用は、さらに抑えられていると考えられ、結果として、現在の光電子スペクトルは、個々のSWNTの電子状態を反映していると理解できる。

(2) 直径と長さの不均一性：理論計算によれば、金属SWNTの低エネルギー特性は、そのカイラリティーには関係せず、SWNTの半径( $R$ )及び長さ( $L$ )によって決定される。おおざっぱに言うと、ラッティンジャー・パラメータ $g$ は、 $[\ln(L/R)]^{-1/2}$ に比例する<sup>9,37)</sup>。パラメータ $g$ の $R$ と $L$ へのこのような弱い依存性を考えれば、 $\alpha$ に対する直径及び長さ分布の影響は無視できる。

上に述べた様に、不均一なSWNT試料であったからこそSWNT間相互作用が抑えられ、さらに不均一な直径と長さの影響も小さいため、現在の光電子スペクトルは個々のSWNTの電子状態の平均を示していると理解できる。筆者らは、310 Kから40 Kまでの温度範囲で、SWNTにおいてTLL状態が実現しているという直接的な証拠を見つけたと考えている。また、指数 $\alpha$ のこのような大きな値は、長距離クーロン相互作用が、SWNTにおいて重要な役割を果たしていることを示している。

#### おわりに

筆者らは数年前からHe放電管光源を使用してカーボンナノチューブの光電子分光を行っていた。初期の低純度試料ではチューブ固有の構造が全く観測されなかったが、片浦弘道氏らが作製した高品質“metrotube”で、初めてSWNT固有の構造が観測された。しかし、He放電管から飛んでくるHeイオンと水によってSWNTの破壊や試料表面汚染が起こるためVHS構造が徐々に不鮮明になった。そのため、データの再現性も得られなかった。そこで、高分解能かつ清浄光源である放射光を利用した実験を、KEK-PF(課題番号2002G0185)とHiSOR(課題番号02-A-12)に申請した。KEK-PFとHiSORのスタッフの皆様に感謝します。

なお、ここで紹介した研究は、東京都立大学の片浦弘道氏(現・産総研)、塩澤秀次氏(現・広島大)、大坪英雄氏、高山泰弘氏、宮原恒昱氏、鈴木信三氏、阿知波洋次氏、奈良女子大学の吉岡英生氏、フォトン・ファクトリーの仲武昌史氏(現・広島大)、広島大学の成村孝正氏、東口光晴氏、島田賢也氏、生天目博文氏、谷口雅樹氏の方々と共同研究による。

#### 参考文献

- 1) 斎藤弥八, 坂東俊治: カーボンナノチューブの基礎(コロナ社, 1998年).
- 2) R. Saito, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus: *Physical Properties of Carbon Nanotubes* (Imperial College Press, London, 1998).
- 3) 丸山茂夫: Webページ (<http://www.photon.t.u-tokyo.ac.jp/~maruyama>) に、チューブの模型を描くソフトや、カイ

- ラル指数 (40, 40) までのチューブの状態密度曲線が掲載されている。
- 4) H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezu, S. Suzuki Y. Ohtsuka and Y. Achiba: *Synthetic Metals* **103**, 2555 (1999).
  - 5) M. Ichida, S. Mizuno, Y. Tani, Y. Saito and A. Nakamura: *J. Phys. Soc. Jpn.* **68**, 3131 (1999).
  - 6) J. W. G. Wildoer, L. C. Venema, A. G. Rinzler, R. E. Smalley and C. Dekker: *Nature* **391**, 59 (1998).
  - 7) R. Egger and A. O. Gogolin: *Phys. Rev. Lett.* **79**, 5082 (1997).
  - 8) C. Kane, L. Balents and M. P. A. Fisher: *Phys. Rev. Lett.* **79**, 5086 (1997).
  - 9) R. Egger and A. O. Gogolin: *Eur. Phys. J. B* **3**, 281 (1998).
  - 10) H. Yoshioka and Y. Okamura: *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 2512 (2002).
  - 11) H. Yoshioka: *Physica E* **18**, 212 (2003).
  - 12) 川上則雄, 梁成吉: 共形場理論と1次元量子系 (岩波書店, 1997年).
  - 13) 川上則雄: 1次元電子系の数理 (岩波書店, 2002年).
  - 14) 鹿児島誠一, 三本木孝, 長沢博, 高橋利宏: 低次元系導体 (裳華房, 2000年).
  - 15) J. Voit: *Rep. Prog. Phys.* **57**, 977 (1994).
  - 16) A. E. Mattsson, S. Eggert and H. Johannesson: *Phys. Rev. B* **56**, 15615 (1997).
  - 17) M. Grioni and J. Voit: *Electronic spectroscopies applied to low-dimensional materials*, edited by H. P. Hughes and H. I. Starnberg, 209 (Kluwer Academic, Dordrecht, 2000).
  - 18) 藤森 淳, 関山 明: 固体物理 **30**, 763 (1995).
  - 19) A. Sekiyama, A. Fujimori, S. Aonuma, H. Sawa and R. Kato: *Phys. Rev. B* **51**, 13899 (1995).
  - 20) F. Zwick, D. Jerome, G. Margaritondo, M. Onellion, J. Voit and M. Grioni: *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2974 (1998).
  - 21) G.-H. Gweon, J. W. Allen, R. Claessen, J. A. Clack, D. M. Poirier, P. J. Benning, C. G. Olson, W. P. Ellis, Y.-X. Zhang, L. F. Schneemeyer, J. Marcus and C. Schlenker: *J. Phys. Cond. Matt.* **8**, 9923 (1996).
  - 22) J. D. Denlinger, G.-H. Gweon, J. W. Allen, C. G. Olson, J. Marcus, C. Schlenker and L.-S. Hsu: *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2540 (1999).
  - 23) P. Segovia, D. Purdie, M. Hengsberger and Y. Baer: *Nature* **402**, 504 (1999).
  - 24) R. Joynt: *Science* **284**, 777 (1999).
  - 25) M. Bockrath, D. H. Cobden, J. Lu, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, L. Balents and P. L. McEuen: *Nature* **397**, 598 (1999).
  - 26) Z. Yao, H. W. C. Postma, L. Balents and C. Dekker: *Nature* **402**, 273 (1999).
  - 27) H. W. C. Postma, M. de Jonge, Z. Yao and C. Dekker: *Phys. Rev. B* **62**, R10653 (2000).
  - 28) E. B. Sonin: *Physica E* **18**, 331 (2003).
  - 29) Z. Yao, C. Dekker and P. Avouris: *Appl. Phys.* **80**, 147 (2001).
  - 30) M. Bockrath: *Nature* **426**, 511 (2003).
  - 31) H. Ishii, H. Kataura, H. Shiozawa, H. Yoshioka, H. Otsubo, Y. Takayama, T. Miyahara, S. Suzuki, Y. Achiba, M. Nakatake, T. Narimura, M. Higashiguchi, K. Shimada, H. Namatame and M. Taniguchi: *Nature* **426**, 540 (2003).
  - 32) S. Suzuki, Y. Watanabe, T. Kiyokura, K. G. Nath, T. Ogino, S. Heun, W. Zhu, C. Bower and O. Zhou: *Phys. Rev. B* **63**, 2454181 (2001).
  - 33) P. Chen, X. Wu, X. Sun, J. Lin, W. Ji and K. L. Tan: *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2548 (1999).
  - 34) T. Wakabayashi, D. Kasuya, H. Shiromaru, S. Suzuki, K. Kikuchi and Y. Achiba: *Z. Phys. D* **40**, 414 (1997).
  - 35) 島田賢也: 放射光 **16**, 17 (2003).
  - 36) A. A. Maarouf, C. L. Kane and E. J. Mele: *Phys. Rev. B* **61**, 11156 (2000).
  - 37) A. A. Odintsov and H. Yoshioka: *Phys. Rev. B* **59**, R10457 (1999).

#### 著者紹介



#### 石井廣義

東京都立大学大学院理学研究科

E-mail: ishii@comp.metro-u.ac.jp

専門: 光物性実験

#### 略歴:

1979年 東京都立大大学院博士課程単位取得退学

東京都立大学理学部助手

1993年 理学博士

1998年 東京都立大学大学院理学研究科 助教授

## Electronic states of carbon nanotubes studied by high-resolution photoemission spectroscopy using synchrotron radiation

Hiro Yoshioka Graduate School of Science, Tokyo Metropolitan University  
Minami-Ohsawa 1-1, Hachioji, Tokyo 192-0397, Japan

### Abstract

We have succeeded in observing one-dimensional electronic states in single-wall carbon nanotubes (SWNTs) by high-resolution photoemission spectroscopy using synchrotron radiation. The spectral function near the Fermi level ( $E_F$ ) and the intensities at  $E_F$  are found to behave as  $\omega^\alpha$  and  $T^\alpha$ , respectively, where  $\omega$  and  $T$  are the binding energy measured from  $E_F$  and temperature, respectively. The exponent  $\alpha$  is found to be 0.46–0.48. This observation is direct evidence that a Tomonaga-Luttinger liquid state is realized in SWNT where the long-range Coulomb interaction plays an essential role.