

1. ラマン散乱

物質に入射，吸収された光は，物質と相互作用を起こしたのち，その一部は再び散乱光として物質から放出される。この入射光と散乱光のエネルギーが等しい場合（弾性散乱），レイリー散乱と呼ばれる。一方，入射光が物質における様々なエネルギー準位（格子振動，分子の回転，電子準位など）に由来してエネルギーを変化させた場合（非弾性散乱），これをラマン散乱と呼ぶ¹⁾。入射光とラマン散乱光のエネルギー差（ラマンシフト，単位 cm^{-1} ）において，入射光より散乱光の方のエネルギーが小さく（または大きく）なった場合，ストークス・ラマン散乱（またはアンチストークス・ラマン散乱）と呼ばれる。ラマンシフトは入射光の波長には依らず，物質のエネルギー準位に依存することを用いて，ラマン散乱スペクトルから物質の同定・分析などが可能である。入射光（エネルギー E_i ），散乱光（エネルギー E_s ）およびラマンシフト（周波数 ν_R ）はエネルギー保存則 $E_i = E_s \pm h \nu_R$ を満たし，+（-）がストークス（アンチストークス）ラマン散乱に対応する。ここで， h はプランク定数である。ラマン散乱光はレイリー散乱光に比べ非常にその強度は非常に弱く，更にレイリー散乱光との波長差は大きくないため，ラマン散乱スペクトル計測にはレイリー散乱光を効率よく除去することが重要となる。レイリー散乱光の除去には，フィルター（ノッチフィルター，エッジフィルターなど）やトリプルモノクロメーターが，また入射光としては一般に単色のレーザー光が用いられる。

2. 単層カーボンナノチューブのラマン散乱スペクトル

ラマン散乱分光法は，単層カーボンナノチューブ（single-walled carbon nanotube, SWNT）の発見当初から広く用いられている光学分析手法の1つである²⁾。SWNTのラマン散乱スペクトルにはその格子振動（フォノン）に由来する特徴的なピークが現れ，それぞれ G-band (1590 cm^{-1} 付近)，D-band (1300 cm^{-1} 付近)，RBM (radial breathing mode) ピーク (100 から 350 cm^{-1}) および 2D (もしくは G') -band (2700 cm^{-1} 付近) と呼ばれる。図1に SWNT (アルコール触媒 CVD 法³⁾ を用いて合成) の典型的なラマン散乱スペクトルを示す。励起光の波長はアルゴンイオンレーザー (波長 488.0 nm ，エネルギー 2.54 eV) を用いた。

一般に G，D および 2D-band は炭素原子からなる物質から計測される。G-band はグラファイトにおける炭素原子の6員環構造の面内伸縮振動に，D-band はその欠陥構造に由来することから，G-band と D-band の強度比 (G/D 比) は，SWNT や多層カーボンナノチューブ (multi-walled carbon nanotube, MWNT)，グラファイト，グラフェンにおける結晶性の高さを示す指標として広く用いられている。ダイヤモンドやグラファイトおよびグラフェンの G-band は単一のピークとして計測されるが，SWNT の G-band はその円筒構造に由来して6つの異なる対称性を有するピークから構成されることが知られてい

る。このうち特に強いピークは、 G^+ ピークおよび G^- ピークと呼ばれている。 G^+ ピーク（ラマンシフト ω_{G^+} ）と G^- ピーク（ ω_{G^-} ）のラマンシフトの差はSWNTの直径に依存し（ $\omega_{G^+}-\omega_{G^-}=C/d_t^2$ ）、半導体SWNTで $C=47.7\text{ cm}^{-1}\text{ nm}^2$ 、金属SWNTで $C=79.5\text{ cm}^{-1}\text{ nm}^2$ と現される⁴⁾。ただし、 d_t をSWNTの直径（nm）とする。直径の異なる多数のSWNTから計測されたG-bandから明確にSWNT直径を算出することは難しいが、このようにSWNTの直径分布を見積もることは可能である。

半導体SWNTの場合、 G^+ ピークが6員環構造の面内伸縮振動におけるLO（縦波）フォノン、 G^- ピークがTO（横波）フォノンに対応するのに対する。これはSWNTの曲率効果によってTOフォノンの振動数が低下した結果と理解できる。一方、金属SWNTの場合は G^+ ピークがTOフォノン、 G^- ピークがLOフォノンに対応する。金属SWNTのLOフォノンの振動数がコーン異常効果⁵⁾によって大きくダウンシフトしたことに起因するとされる。金属SWNTの G^- ピークはBWF（Breit Wigner Fano）ピークとも呼ばれ⁶⁾、幅が広く非対称なピークとして現れる。

D-bandは欠陥構造による非弾性散乱を伴う二重共鳴効果⁷⁾によってラマンスペクトルに現れるピークである。一般にラマンシフトは励起光のエネルギーに依存しないが、二重共鳴効果によりD-bandのラマンシフト（ ω_D ）は励起光エネルギー（ E ）依存性を持つ（ $\partial\omega_D/\partial E=53\text{ cm}^{-1}\text{ eV}^{-1}$ ）⁸⁾。

一方、低周波数領域のRBMピークはSWNT固有のピークである。RBMは、SWNTの直径が等方的に変化する振動（全対称振動）に対応し、その振動数は直径に反比例することが理論から示されている⁹⁾。実際、実験測定から、RBMピークのラマンシフト（ $\omega_{RBM}\text{ cm}^{-1}$ ）とSWNTの直径との関係は一般に $\omega_{RBM}=A/d_t+B$ と表現される。ここで、 A 、 B は定数であり、

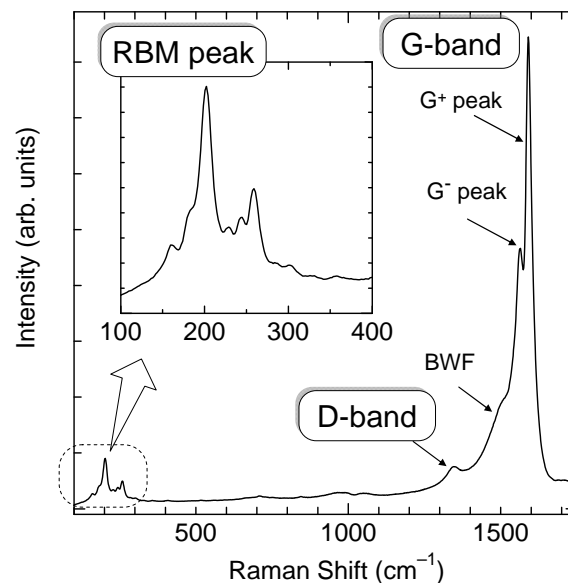


図1 SWNTからのラマン散乱スペクトル。励起光波長は488.0 nm.

$A=248$, $B=0$ ¹⁰⁾や $A=217.8$, $B=15.7$ ¹¹⁾など様々な定数が提案されている。 A および B の値は、液体中への孤立分散したSWNTや、バンドル構造¹²⁾をとっているもの、また基板と接触しているかなど、様々な条件によって変化する。

2D-bandのラマンシフト(ω_{2D})は、D-bandと同様に励起光エネルギーに依存して変化する⁷⁾($\partial\omega_{2D}/\partial E = 106 \text{ cm}^{-1} \text{ eV}^{-1}$)。さらに2D-bandはグラフェンシート層間における相互作用の影響を受ける。その為、SWNTやグラフェンでは単一のピークであるが、複数の面からなるグラフェンシートやグラファイト、MWNTでは複数のピークから構成される。これを利用し、2D-bandの形状からSWNTと二層カーボンナノチューブ(double-walled carbon nanotube, DWNT)の判別¹³⁾、さらにグラフェンやグラファイトにおける層数の計測が可能である¹⁴⁾。

3. 共鳴ラマン散乱効果と片浦プロット

ラマン散乱分光法を用いることで多くの情報を得ることができるが、SWNTのラマン散乱スペクトルの分析・解釈の際には共鳴ラマン散乱効果¹²⁾が非常に重要である。一般に、入射光または散乱光が物質の光学遷移エネルギーと一致した場合、非常に強いラマン散乱光が生じる共鳴ラマン散乱現象が起きる。この時、入射光(または散乱光)による共鳴を入射光共鳴(または散乱光共鳴)と言う。

SWNTの電子構造にはその擬1次元構造に由来し、バンホーブ(van Hove)特異点が現れる。SWNTにおける光学遷移は直接バンド間遷移であるため、この特異点間に対応するエネルギーがSWNTの光学遷移エネルギー(E_{ii})となり、カイラリティ(n,m)によって一意的に決まる。ただし、エキシトン効果が強く現れるため、SWNTの光学遷移エネルギー(E_{ii})と電子構造のバンド間エネルギーとは完全には一致しない。バンホーブ特異性に由来する鋭い電子構造により、SWNTは光学遷移エネルギーと等しい光を非常に強く吸収・放出する為、SWNTから測定されるラマン散乱スペクトルは強い共鳴ラマン散乱効果が現れる。励起光のエネルギーとその励起光に共鳴して現れるRBMピークのラマンシフトの関係をプロットしたものを片浦プロットと呼ぶ¹⁵⁾。図2に片浦プロットを示す。白抜き丸印(o)が半導体SWNT、丸印(●)が金属SWNTに対応し、それぞれのカイラリティ(n,m)を示した。図2に示したデータは、実験による測定値から求められたもの¹¹⁾で、ラマンシフト(ω_{RBM})と直径との関係は、 $\omega_{\text{RBM}}(\text{cm}^{-1})=217.8/d_i(\text{nm})+15.7$ を用いている。図2において半導体(S)SWNTの E_{11}^S , E_{22}^S および E_{33}^S と金属(M)SWNTの E_{11}^M の光学遷移エネルギーに対応して、プロットがグラフの左下から右上へ帯状に並んでいる。これは、光学遷移エネルギーとラマンシフトの双方がおおよそSWNTの直径に反比例することに由来する。さらに帯状の中に直線でないだファミリーパターン¹⁶⁾と呼ばれるパターンを見て取ることができる。ファミリーパターンとはカイラリティ(n, m)において、等しい $2n+m$ の値を持つ直径に近いSWNTの

集合であり、ファミリーパターンの形状は、光学遷移エネルギーのカイラル角依存性に由来している。また、RBM ピークの発光強度はカイラル角に依存することが知られている¹⁷⁾。カイラル角が大きくなるほど RBM ピーク強度が強くなることから、例えばアームチェアー型 $((n,n))$ SWNT の RBM ピークは非常に弱く、逆にジグザグ型 $((n,0))$ SWNT からは強い RBM ピークを測定することができる。

励起光のエネルギーに対して、共鳴幅 Γ (バンドル構造をした SWNT の場合は、 $\Gamma=120$ meV、孤立した SWNT では $\Gamma=60$ meV¹²⁾) に含まれる光学遷移エネルギーを有する SWNT から、共鳴ラマン散乱効果により強いラマン散乱光が計測される。図 2 の片浦プロット上に、典型的に用いられるレーザー光のエネルギーを示した。1 つの励起光を用いた測定では、非常に限られたカイラリティしか計測できないことがわかり、図 2 の片浦プロットに従うと図 1 に示したラマン散乱スペクトルの RBM ピークにおいて、100 から 230 cm^{-1} の範囲が半導体 SWNT に、240 から 290 cm^{-1} が金属 SWNT の RBM ピークであることが分かる。より高分解能の測定系を用いることで各カイラリティに対応した RBM ピークを分解して測定することも可能である。

SWNT のカイラリティを同時に多く計測する手法として近赤外蛍光 (photoluminescence, PL) 分光法¹⁸⁾があるが、PL 分光法は半導体 SWNT のみからしかスペクトルを計測でき

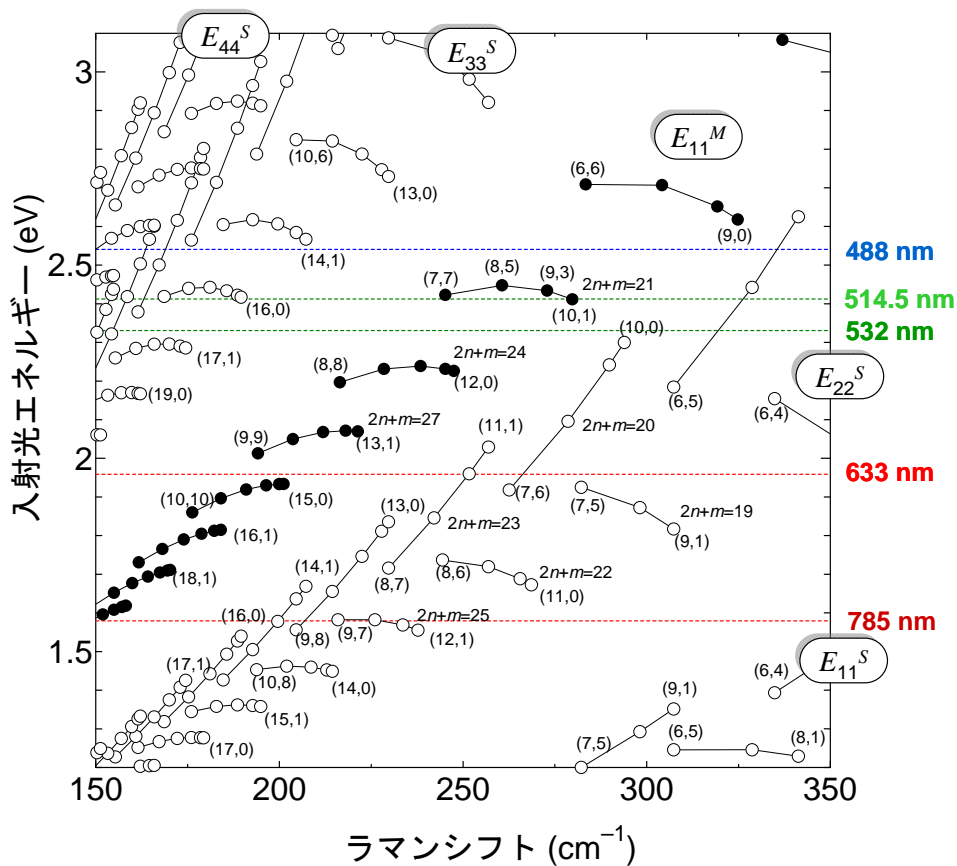


図 2 片浦プロット。

ないという欠点がある。一方、ラマン散乱分光法では、半導体と金属 SWNT の両方から計測できるが、この強い共鳴ラマン散乱効果により非常に限られたカイラリティしか測定できない。従って、多くの異なる波長の励起レーザーによる測定が必要になる。また、RBM ピークを用いた直径分布の比較や、金属・半導体 SWNT の割合に対する分析においても、単一の励起光による測定では、結果の解釈を間違えてしまう可能性がある。その為、これらの分析には、ラマン散乱のような強い共鳴効果がない光吸収分光法と合わせて行う必要がある。更に、G-band も共鳴ラマン散乱効果によってその強度が増強されている。その為、共鳴条件が変化することで同じ SWNT サンプルでも G-band のピーク形状は大きく変化する。

また、SWNT の光吸収には偏光依存性がある。これまでの議論はすべて SWNT の軸方向に平行な偏光方向を持つ光について行ってきたが、垂直の偏光方向の光に対しては光学遷移エネルギーが異なる。この垂直な偏光方向の光の吸収は非常に弱い¹⁹⁾、垂直方向での励起でのラマン散乱スペクトルも測定されている²⁰⁾。

4. ラマンスペクトルの環境依存性

一般にラマン散乱スペクトルには温度依存性がある。物質の温度が上昇するとピークが低波数側へシフトし、ピーク幅は増加、強度は減少をする。これらは格子振動における非調和振動成分に由来する。また、ストークス散乱光とアンチストークス散乱光の強度 (I_S および I_{AS}) の強度比は、物質が熱平衡にあるとき $I_{AS}/I_S = \exp(-h\nu_R/kT)$ の関係がある。ここで、 k はボルツマン定数、 T は物質の温度である。この関係を用いてラマン散乱スペクトルから物質の温度を算出することができるが、SWNT においては、強い共鳴ラマン散乱効果のため、 I_{AS}/I_S を単純な温度の関数で表すことができない。また、熱伝導率の低い基板上や、架橋構造をした SWNT、真空中でのラマン散乱スペクトル測定では、励起光照射により SWNT の温度が容易に上がってしまう。SWNT のラマンスペクトルは強い温度依存性があるため²¹⁾、正確な測定のためには励起光のパワー密度を抑えることが重要である。

また、SWNT のラマン散乱スペクトルは応力依存性も有する。その為、SWNT と強く相互作用する水晶基板などの上や、基板や周辺物質などが変形することによって、そのラマン散乱スペクトルが変化することも報告されている²²⁾。さらに、SWNT が界面活性剤などによって囲まれている場合には、 E_{ii} の値が 100 meV 程度シフトするので、片浦プロットの補正が必要になる²³⁾。

<参考文献>

- 1) 濱口 宏夫, 平川 暁子編, ラマン分光法, 学会出版セン

ター, (1988).

- 2) A. M. Rao, et al : Diameter-selective Raman scattering from vibrational modes in carbon nanotubes, *Science*, **275** 187 (1997).
- 3) S. Maruyama, et al : Low-temperature synthesis of high-purity single-walled carbon nanotubes from alcohol, *Chemical Physics Letters*, **360**, 229 (2002).
- 4) A. Jorio, et al : G-band resonant Raman study of 62 isolated single-wall carbon nanotubes, *Physical Review B*, **65**, 155412 (2002).
- 5) H. Farhat, et al : Phonon Softening in Individual Metallic Carbon Nanotubes due to the Kohn Anomaly, *Physical Review Letters*, **99**, 145506 (2007).
- 6) S. D. M. Brown, et al : Origin of the Breit-Wigner-Fano lineshape of the tangential G-band feature of metallic carbon nanotubes, *Physical Review B*, **63**, 155414 (2001).
- 7) L. G. Cancado, et al : Stokes and anti-Stokes double resonance Raman scattering in two-dimensional graphite, *Physical Review B*, **66**, 035415 (2002).
- 8) R. Saito, et al : Probing phonon dispersion relations of graphite by double resonance Raman scattering, *Physical Review Letters*, **88**, 027401 (2002).
- 9) R. Saito, et al : Raman intensity of single-wall carbon nanotubes, *Physical Review B*, **57**, 4145 (1998).
- 10) A. Jorio, et al : Structural (n, m) determination of isolated single-wall carbon nanotubes by resonant Raman scattering, *Physical Review Letters*, **86**, 1118 (2001).
- 11) P. T. Araujo, et al : Third and fourth optical transitions in semiconducting carbon nanotubes, *Physical Review Letters*, **98**, 067401 (2007).
- 12) C. Fantini, et al : Optical transition energies for carbon nanotubes from resonant Raman spectroscopy: Environment and temperature effects, *Physical Review Letters*, **93**, 147406 (2004).
- 13) R. Pfeiffer R, et al : Resonance Raman scattering from phonon overtones in double-wall carbon nanotubes, *Physical Review B*, **71**, 155409 (2005).
- 14) A. C. Ferrari, et al : Raman spectrum of graphene and graphene layers, *Physical Review Letters*, **97**, 187401 (2006).
- 15) H. Kataura, et al : Optical properties of single-wall carbon nanotubes, *Synthetic Metals*, **103**, 2555 (1999).
- 16) G. G. Samsonidze, et al : Family behavior of the optical transition energies in single-wall carbon nanotubes of smaller diameters, *Applied Physics Letters*, **85**, 5703 (2004).
- 17) K. Sato, et al : Excitonic effects on radial breathing mode intensity of single wall carbon nanotubes, *Chemical Physics Letters*, **497**, 94 (2010).
- 18) S. M. Bachilo, et al : Structure-assigned optical spectra of single-walled carbon nanotubes, *Science*, **298**, 2361 (2002).

- 19) H. Ajiki, T. Ando : Aharonov-Bohm effect in carbon nanotubes, *Physica B*, **201**, 349 (1994).
- 20) A. Jorio, et al : Resonance Raman spectra of carbon nanotubes by cross-polarized light, *Physical Review Letters*, **90**, 107403 (2003).
- 21) N. R. Raravikar et al : Temperature dependence of radial breathing mode Raman frequency of single-walled carbon nanotubes, *Physical Review B*, **66**, 235424 (2002).
- 22) S. B. Cronin, et al : Resonant Raman spectroscopy of individual metallic and semiconducting single-wall carbon nanotubes under uniaxial strain, *Physical Review B*, **72**, 035425 (2005).
- 23) A. R. T. Nugraha, et al., : Dielectric constant model for environmental effects on the exciton energies of single wall carbon nanotubes, *Applied Physics Letters* **97**, 091905 (2010).