

SWNTのキャラクタリゼーション法としては、図1に測定例を示した共鳴ラマン分光が極めて有効である<sup>1)</sup>。1590 $\text{cm}^{-1}$ 付近に見られるラマンピークはグラファイト由来のGバンド(炭素原子の6角格子内振動による)であり、SWNTの場合には筒状に閉じた構造をとるためにゾーンフォールディングによって様々なモードに分裂する。また、1350 $\text{cm}^{-1}$ 付近に見られるブロードなピークはDバンドと呼ばれ、非晶質炭素などのダングリングボンドをもつ炭素原子によるものである。SWNTに特徴的なのが150~300 $\text{cm}^{-1}$ 付近に見られるピークであり、チューブ直径が全対称的に伸縮する振動モード $A_{1g}$ に対応し、そのシフト量はおよそナノチューブの直径に反比例する振動数となる。つまり、SWNTの直径 $d_t$ (nm)とラマンシフト $\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )との関係 $d_t$ (nm) = 248/ $\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )により<sup>2)</sup> SWNTの直径分布が見積もることが出来る。

ただし、実験的に観察されるのは共鳴ラマン散乱であるため、SWNTの電子状態密度(DOS)がチューブの周方向の周期境界条件に起因するvan Hove特異点と呼ばれる鋭い発散をもつことから、利用した励起光との共鳴条件がSWNTの直径とカイラル指数に強く依存する事になり<sup>3)</sup>、Kataura plot<sup>4)</sup>による検討が必須である<sup>5)</sup>。

SWNTの電子の状態密度関数(eDOS)は、グラファイト1枚の電子状態を基礎として考えられるが、図2に示すように、チューブの周方向の周期境界条件に起因する特異な性質を示す。カイラル指数(n,m)の(n-m)/3が整数であると金属で、一方それ以外は半導体となることが良く知られている。正確にはアームチェア $n=m$ だけが金属で(n-m)/3が整数で $n \neq m$ の場合はゼロバンドギャップ半導体となる。また、チューブの周方向の周期境界は状態密度にvan Hove特異点と呼ばれる鋭いピーク(発散)をもたらす(図2)。このため、伝導帯と価電子帯の特異点同士のエネルギーギャップと共鳴する励起光によって極めて選択的な共鳴ラマンが得られる。利用した励起光との共鳴条件がSWNTの直径とカイラル指数に強く依存する事になり<sup>3)</sup>共鳴エネルギーとナノチューブ直径とを関係づけたKatauraプロット(図3)が共鳴ラマン散乱の解釈の上で必須となっている。著者らのWebページに(40,40)までの全てのカイラリティに対する1次元DOSとズームすることでカイラリティの確認が可能なKatauraプロットを掲載している<sup>5)</sup>。このため、図1に示す直径分布は現実には少し広がる。

なお、図1(a)のラマン散乱スペクトルではほとんど半導体SWNTのみが観察されており、図1(b)ではより細かい金属SWNTによるピーク(240~300 $\text{cm}^{-1}$ )と金属SWNTの束に特有のBreit-Wigner-Fano(BWF)と呼ばれるピークが観察されている<sup>19)</sup>。

- 1) A. M. Rao, E. Richter, S. Bandow, B. Chase, P. C. Eklund, K. A. Williams, S. Fang, K. R. Subbaswamy, M. Menon, A. Thess, R. E. Smalley, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Science*, **275**, 187 (1997).
- 2) A. Jorio, R. Saito, J. H. Hafner, C. M. Lieber, M. Hunter, T. McClure, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 1118 (2001).
- 3) R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B*, **61**, 2981 (2000).
- 4) H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezu, S. Suzuki, Y. Ohtsuka, Y. Achiba, *Synth. Metals* **103**, 2555 (1999).
- 5) S. Maruyama, <http://www.photon.t.u-tokyo.ac.jp/~maruyama/kataura/kataura.html>.

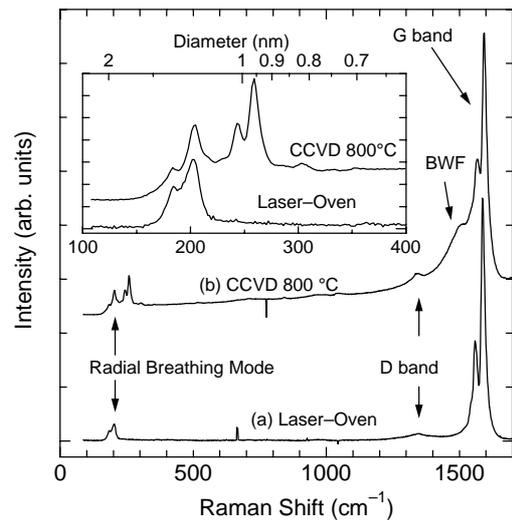


図1 レーザーオーブン法で生成した単層ナノチューブの共鳴ラマン散乱(励起波長488nm)

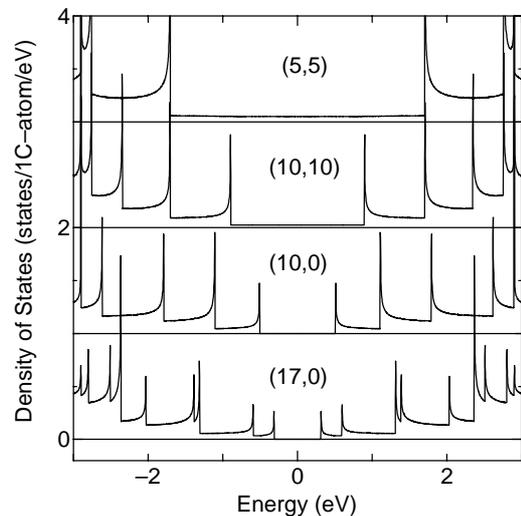


図2 単層ナノチューブの一次元電子状態密度の例

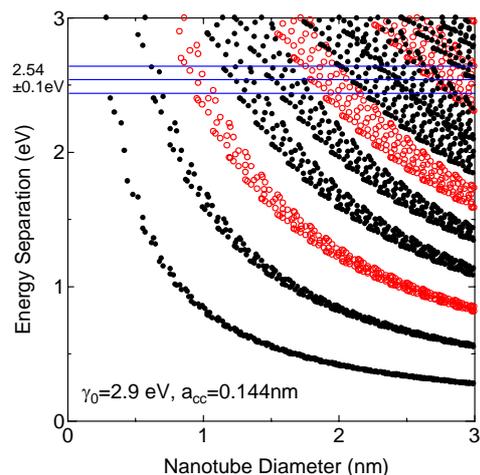


図3 励起エネルギーと共鳴するナノチューブ(Kataura plot)。黒丸は半導体ナノチューブ、白丸は金属ナノチューブ。