

カーボンナノマテリアルのハイパーラマン分光

(北大院理) 池田勝佳、魚崎浩平

【序】 ハイパーラマン散乱は、2次の非線形光学過程における非弾性散乱である。したがってその選択則はパリティの同じ赤外吸収に近くなる。具体的には、すべての赤外活性モードはハイパーラマン活性であり、さらに赤外とラマン双方に不活性なサイレントモードもハイパーラマン活性となる場合がある。原理的には、ハイパーラマン分光法は可視光をプローブ光とした赤外吸収測定法の代替となり得ると期待される。可視光を用いることで、空間分解能の点では赤外測定よりはるかに有利であり、赤外に強い吸収を持つ溶媒中での測定も可能となる。本研究では、これまで適用例がないカーボンナノマテリアルに対して共鳴ハイパーラマン分光を試みた。対称性の非常に高いフラレン C₆₀ と赤外吸収測定が難しいカーボンナノチューブにおける測定結果について報告する。

【実験】 フェムト秒チタンサファイアレーザー (SpectraPhysics, Tsunami) からの出射光 (発振波長 790 nm、82 MHz) をバンドパスフィルター (日本真空) にて狭帯域化し (半値幅 14 cm⁻¹)、得られたピコ秒パルスをも倒立顕微鏡に導入した。後方散乱シグナルをビームスプリッターで分け、2光子エネルギーに相当する 395 nm を中心としたストークスシフト領域における信号を CCD 分光システムにて測定した。また、赤外吸収では KBr ペレット法を、ラマン測定では同じパルス光源による 790 nm 励起ラマンとその第 2 高調波による 395 nm 励起ラマンの測定、さらに発振波長 785 nm の半導体 CW レーザーによる測定も行った。

測定試料は C₆₀ と単層カーボンナノチューブ共に市販試薬をそのまま用いた。C₆₀ については飽和トルエン溶液からの再結晶によりガラス基板上に微結晶を作成した。ナノチューブはフッ素系の溶媒に分散させてからガラス基板上にキャストした。

【結果と考察】・ フラレン C₆₀

I_h 点群に属する C₆₀ のフォノンモードは以下の表に表記される。

$$\Gamma_{\text{vib}} = 2A_g + 1A_u + 3T_{1g} + 4T_{1u} + 4T_{2g} + 5T_{2u} + 6G_g + 6G_u + 8H_g + 7H_u$$

赤外活性モードの T_{1u} とラマン活性モードの A_g および H_g モードはすべて赤外吸収測定とラマン測定により確認された。一方、ハイパーラマン活性モードは T_{1u}、T_{2u}、G_u、H_u となり、対称性を有する構造を反映してラマン活性モー

ドとは交互禁制則を保っていることが予想される。赤外活性な T1u 以外はサイレントモードである。実際に測定を行ったところ、赤外とラマンのどちらのスペクトルにも見られない位置にピークが確認され、理論計算の結果と一致する波数であることが確かめられた。C₆₀ は 400 nm 付近から短波長側に強い吸収を示すため、790 nm 励起では Herzberg-Teller 機構による共鳴ハイパーラマンにより観察されたピークの信号が増強されたものと考えられる。

- ・ 単層カーボンナノチューブ

カーボンナノチューブの振動分光では共鳴ラマンが一般的であり、RBM、D バンド、G バンドが特徴的なバンドとして知られている。ナノチューブの対称性はそのカイラリティーによって大きく 3 種類に大別されるが、いずれの場合にも RBM は赤外不活性、D バンドと G バンド領域には赤外活性なモードが存在すると考えられる。図 1 にラマンスペクトルとハイパーラマンスペクトルの比較を示す。上記を支持するようなスペクトルが実際に得られ、その他の領域にも赤外活性モードと一致するピークが見られていた。ただし、図 1 には示していないが強いハイパーレイリー光を伴うことから、対称心の無いナノチューブからの Frank-Condon 機構による寄与も考察する必要があると思われ、更なる検討が必要である。当日は、カイラリティーに偏りのある試料の測定結果等も示す予定である。

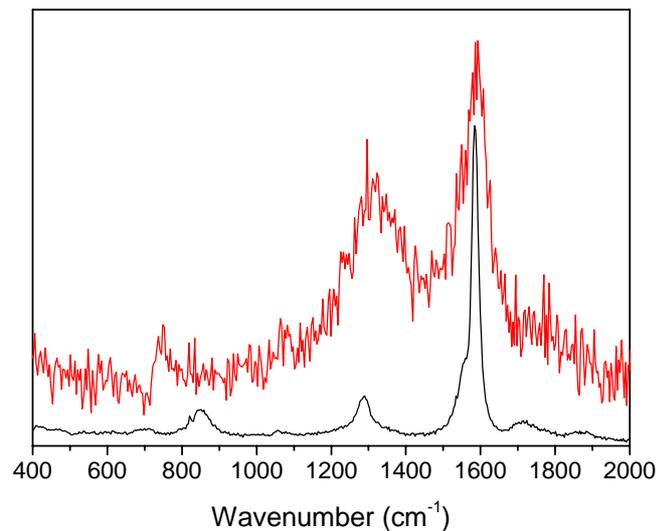


図 1: 単層カーボンナノチューブのラマン及びハイパーラマンスペクトル

【参考文献】

1. [Katsuyoshi Ikeda](#), Yuika Saito, Norihiko Hayazawa, Satoshi Kawata, and Kokei Uosaki, “Resonant hyper-Raman scattering from carbon nanotubes” *Chemical Physics Letters* **438**, 109-112 (2007).
2. [Katsuyoshi Ikeda](#) and Kohei Uosaki, “Silent phonon modes of fullerene C₆₀ probed by resonance hyper-Raman scattering” submitted.