

局在プラズモン共鳴による 単一単層カーボンナノチューブの異方分極

(北大院総合化学¹, 北大院理²) ○米田 啓一郎¹, 高瀬 舞², 長澤 文嘉²,
保田 諭², 並河 英紀², 村越 敬²

【序論】

単層カーボンナノチューブ (Single Walled Carbon Nanotube : SWNT) は擬一次元構造からの量子効果に起因する、カイラリティに依存した光学的、電子的特性を示すことから、近年その解明、応用への注目が高まっている。SWNT の光学特性として異方的な偏光応答性が挙げられる。その解明は SWNT の電子遷移やそれに関わる現象に関して知見を得る上で重要となる。しかし、SWNT に対する既存の報告では集合体であるバンドル構造における評価が大半であり、SWNT 単独の特性評価についてはほとんどなされていない。そこで、本研究室では単一分子レベルでの分光が可能となる Au ナノダイマーギャップ構造における表面増強ラマン散乱 (Surface Enhanced Raman Scattering : SERS) 効果を用いることにより、単一 SWNT の光学特性の評価を行った。

【実験】

AR-NSL (Angle Resolved Nanosphere Lithography) 法を用いることにより、ガラス基板上に SERS 高活性な Au ナノダイマーの二次元規則配列構造を作成した。SWNT サンプルは ACCVD (Alcohol Catalytic Chemical Vapor Deposition) 法により作成されたものを SDS (Sodium Dodecyl Sulfate) 水溶液中に超音波分散して使用し

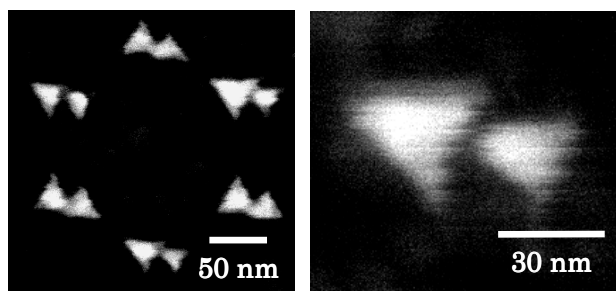


図 1. Au ナノダイマー規則配列構造の SEM 像。

た。SWNT 分散液を基板上に滴下、乾燥し、入射直線偏光ならびに円偏光に対する単一 SWNT の SERS スペクトルを測定した。ラマン測定は励起光波長 $\lambda = 785 \text{ nm}$ ($E_{\text{Laser}} = 1.58 \text{ eV}$)、強度 $I = 0.3 \text{ mW/cm}^2$ 、露光時間 $t = 1 \text{ s}$ にて測定した。得られた SERS スペクトルについては観測された各種振動バンドの強度、形状の変化について入射偏光の種類ならびに方位に対する依存性を検討した。

【結果と考察】

直線偏光照射時における SERS スペクトルを図 2(a)に示す。得られた SERS スペクトルには SWNT 特有の直径方位振動 RBM (Radial Breathing Mode, $\omega = 100 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$)、炭素鎖間の欠陥構造により誘起される振動バンド D-band (Disorder band, $\omega = 1250 \sim 1350 \text{ cm}^{-1}$)、グラファイト特有の振動バンド G-band (Graphite band, $\omega = 1500 \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$) に帰属される明瞭なラマンシグナルが観測されている。その直径と周辺環境に依存した振動数、半値幅を示す RBM のピークは単一の SWNT について SERS スペクトルが得られたことを示唆している。また図 2(b)に示したように、RBM, G-band の SERS シグナル強度 I の入射直線偏光方位依存性は Au ナノダイマー間に局在するプラズモン共鳴の電場強度から理論的に予測される応答を示している。このこ

とはAu ナノダイマー間に局在するプラズモン電場がSWNTの局所的なラマンモードを選択的に増強していることを示している。

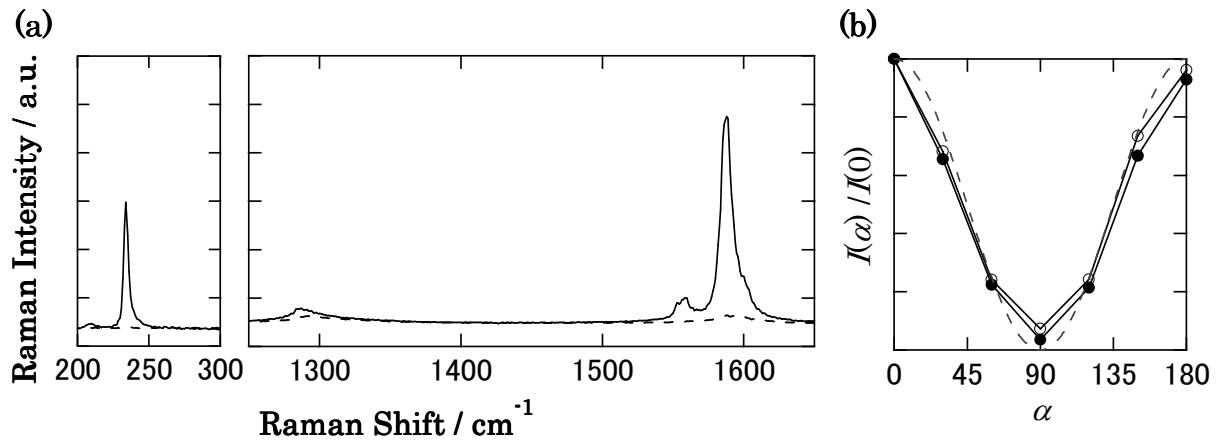


図 2. (a) 単一 SWNT の SERS スペクトル：Au ダイマー構造の長軸に対して入射直線偏光の方位が平行（実線, $\alpha = 0^\circ$ ）、垂直（破線, $\alpha = 90^\circ$ ）、(b) SERS シグナル強度の入射直線偏光方位依存性：RBM (●)、G-band (○)、理論計算（破線）。

金属ダイマー構造に円偏光が照射された際、ダイマーのギャップ部において旋光方位に依存した局所電場が形成されることが予測されている。そこで、SWNTが存在するAu ナノダイマーに対して右円偏光ならびに左円偏光を照射し、円偏光 SERS 測定を行った。得られた SERS スペクトルについて各入射円偏光に対する SERS シグナル強度、G-band スペクトル形状を比較すると、サイトごとに異なる振動強度変化、形状変化が観測された（図 3）。G-band のスペクトル形状は SWNT が構成する A_{1g} , E_{1g} , E_{2g} 対称の振動の数と SERS シグナル強度の違いにより規定される。振動数は SWNT の直径に、SERS シグナル強度は SWNT のカイラリティと局在プラズモン電場による分極の方向に依存して決まる。得られた SERS スペクトルからは波数の変化は観測されておらず、各対称性の振動モードの SERS シグナル強度比の変化が観測された。従って、円偏光照射により Au ナノダイマー間の局在プラズモン電場の方位が変化、それによる SWNT の異方的な分極、励起が示唆される。本研究では入射円偏光の旋光性による局在プラズモン共鳴の制御、それに伴う SERS スペクトルの変化の解析による微小領域における SWNT の評価が可能であることが実験的に証明されたものと考えている。

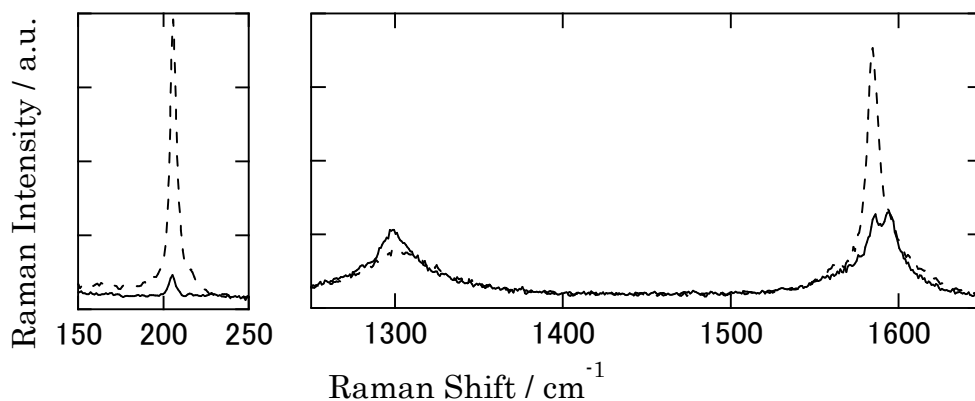


図 3. 単一 SWNT の円偏光 SERS スペクトル：右円偏光（実線）、左円偏光（破線）。