

2P051

単一単層カーボンナノチューブの偏光表面増強ラマン計測

(北大院理) ○米田 啓一郎, 高瀬 舞, 長澤 文嘉, 保田 諭, 村越 敬

【序論】

単層カーボンナノチューブ (Single Walled Carbon Nanotube : SWNT) は、シングルナノメートル以下のサイズ領域にて幾何構造と電子状態の規定された場を提供する。また、化学反応サイトとしての活性発現が期待される欠陥構造については、走査型トンネル顕微鏡 (STM) などの研究により欠陥構造が電子的特性に対し非常に局所的な応答を示すことが報告されているが、化学反応の評価に必要な局所の振動情報の検討は殆どされていない。既存の報告は集合体であるバンドル構造におけるものがほとんどであり、単一 SWNT 系における報告についてもチューブ全体の平均情報の検討に留まっている。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 の局所的な光学特性に関する評価をすること目的として研究を行った。

【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 NMP (N-Methyl-2-Pyrrolidone) 溶液中に単分散させ使用し、分散液を基板上に滴下、

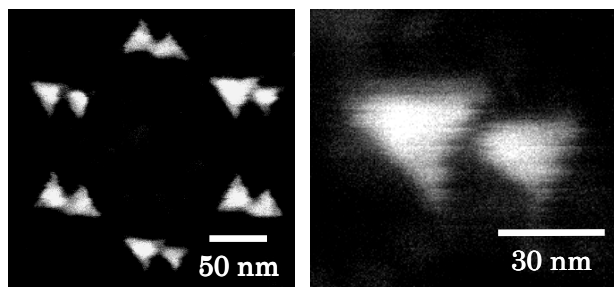


図 1. Au ナノダイマー規則配列構造の SEM 像。

乾燥させることにより担持した。そこへ直線偏光及び円偏光を入射し、散乱光をダイマーの長軸・短軸成分に分離、同時測定することにより、単一 SWNT の偏光 SERS スペクトルを取得した。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 $t = 2.0 \text{ s}$ にて実施した。得られた SERS スペクトルについて観測された各種振動バンドの強度、形状の変化に関する入射散乱偏光の種類及び方位に対する依存性を検討した。

【結果と考察】

Au ナノダイマー長軸方位の直線偏光を照射した際における偏光 SERS スペクトルを図 2(a)に示す。得られた SERS スペクトルは SWNT 特有の直径方位振動 RBM (Radial Breathing Mode, $\omega = 100 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$)、グラファイト特有の面内振動バンド 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を示している。また SWNT の直径と周辺環境に依存した振動数、半値幅を示す RBM のピークはこの SERS スペクトルが単一の SWNT から得られていることを示唆している。G-band スペクトル形状は SWNT における A_{1g} , E_{1g} , E_{2g} 対称のラマンモードの寄与によって説明可能であり、それらの観測強度は SWNT の分極方位により規定される。即ち G-band 形状の散乱方位による差異は、入射偏光及び散乱偏光の電場方位が SWNT に対し特定の配向性を保持していることを示唆している。この偏光 SERS スペクトルにおいては、

本来ダイマー構造では SERS 効果を誘起しない短軸方位のシグナルが強く観測されているここで図 2(b)に RBM, G-band の SERS 強度の入射偏光方位依存性を示す。このとき長軸成分と短軸成分の強度変化は共に、ダイマー間隙部に局在する電場強度から理論的に予測される変化とよく一致している。このことは Au ナノダイマー間隙部に局在する電場が 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唆している。

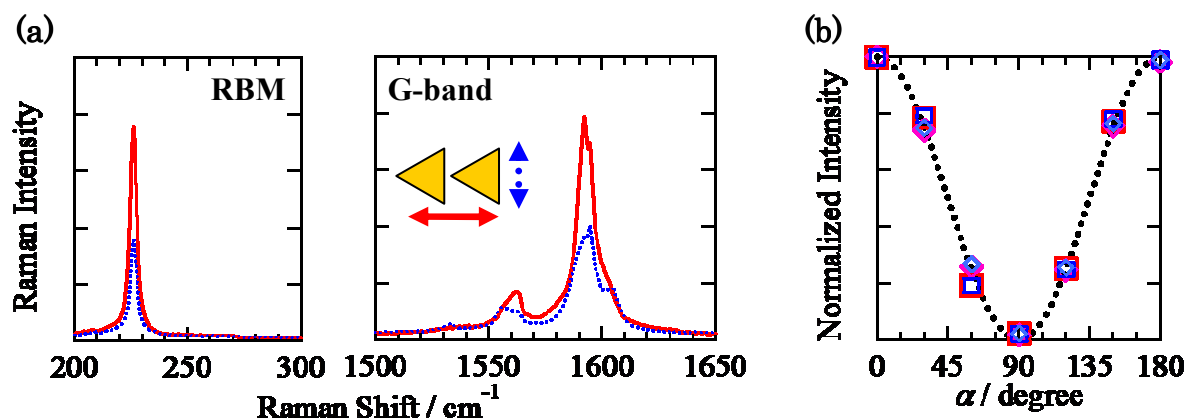


図 2. (a) 単一 SWNT の偏光 SERS スペクトル：ダイマー長軸方位の入射直線偏光($\alpha = 0^\circ$)に対する散乱光 (実線：長軸成分、点線：短軸成分)、(b) ピーク強度の入射偏光方位依存性：RBM (□)、G-band (◇)、理論計算 (点線)。

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。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、散乱光を取得する。得られた SERS スペクトルは各入射円偏光に対してその SERS シグナル強度、G-band スペクトル形状がサイトごとに異なった応答を示した (図 3)。これらの変化は上述の通り SWNT を分極する局在電場の強度及び方位の変化、即ち円偏光照射による Au ナノダイマー間隙部の局在電場の制御を示唆している。また六方格子の欠陥により誘起される振動バンド D-band (Disorder band, $\omega = 1250 \sim 1350 \text{ cm}^{-1}$) の G-band に対する相対強度 I_D/I_G 比も変化も観測されている。このことは SWNT の欠陥構造の局所的な電子状態への寄与を分光学的に観測可能となってことを示している。

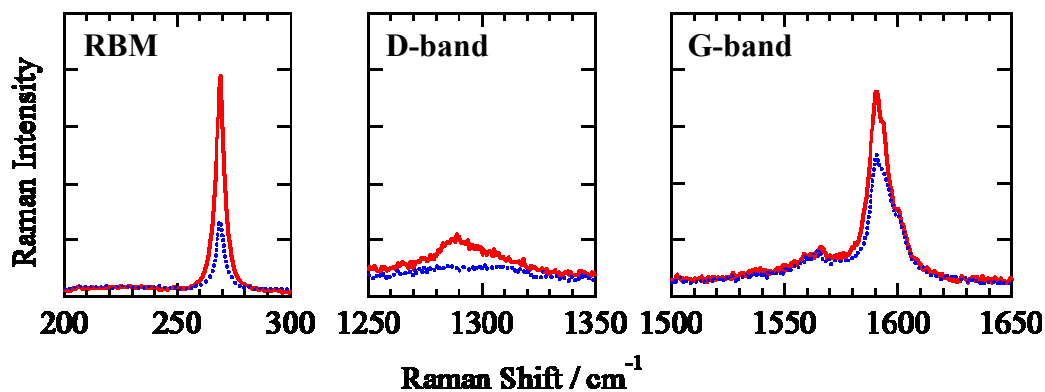


図 3. 単一 SWNT の円偏光 SERS スペクトル：左円偏光 (実線)、右円偏光 (点線)。