

機関番号：11301

研究種目：基盤研究 (A)

研究期間：2008~2012

課題番号：20241023

研究課題名 (和文) カーボンナノチューブの特異な光物性の開拓

研究課題名 (英文) Exploring Optical Properties of single wall carbon Nanotubes

研究代表者

齋藤 理一郎 (SAITO RIICHIRO)

東北大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：00178518

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ構造科学

キーワード：カーボンナノチューブ、共鳴ラマン分光、発光 (PL)

1. 研究計画の概要

本研究の目的は、カーボンナノチューブの光励起した状態の引き起こす物性を理論的に、定量的にナノチューブの立体構造の関数として求めることである。具体的には、(1) 励起子状態のエネルギー、また暗励起状態エネルギーの制御、(2) 近接場相互作用の定式化、(3) 欠陥準位とラマン分光、(4) 非線形光学感受率の計算である。本研究目的を達成するために、既存の自主開発したカーボンナノチューブ専用の計算プログラムライブラリーに新たな物性量を計算するプログラム群を作成する。研究計画当初は、現在のライブラリーが動いている既存の並列計算機を用いて、多くのナノチューブの立体構造に対する物性計算を同時に行う。

2. 研究の進捗状況

ラマン分光の研究は大きく進歩した。これらの成果の一部は、専門書として出版した。

(1) 励起子エネルギーの環境効果：カーボンナノチューブの光励起した電子とホール束縛状態である励起子は、クーロン引力によって束縛されるので、カーボンナノチューブのまわりにある物質の誘電率によって、励起子エネルギーが高エネルギー側にも低エネルギー側にもずれる (励起子の環境効果)。我々は励起子の大きさやナノチューブの直径の関数として、環境効果がすべての立体構造とエネルギーサブバンドの関数として統一的に説明できることに成功した。約 500 個の実験データと比較し、計算値との誤差が 50meV 以下で再現することを示した。この結果は、実用上有用であるので、データを論

文と研究室 Web ページで公開した。

(2) 暗励起子状態の計算：同じ励起子のプログラムで暗状態の励起子の計算を行い、エネルギー差が実験の値と同じ程度になることを確認した。

(3) フォノンのコーン異常：ナノチューブを電気化学的にドーピングすると、Fermi エネルギーを大きく変化するが、このとき Raman のスペクトルの振動数やスペクトル幅が敏感に変化する (フォノンのコーン異常)。我々はコーン異常を、擬スピンを用いて定式化し、ナノチューブの螺旋度依存性 Fermi エネルギー依存性を説明した。この結果は、多くの実験的検証によって確認された。

(4) グラフェンとポリインのラマン分光：本研究の進行と同時に、いろいろなナノカーボン物質が登場し、物性が測られた。特にグラフェンとポリインのラマン分光に関しては、実験の理解のために国際的に共同研究を多く進め理論的な計算結果を得た。

(5) 欠陥に起因するラマン分光： sp^2 炭素の格子に欠陥があると、光励起した電子が弾性散乱を起こし D-band と呼ばれるラマンスペクトルが現れる。欠陥の存在は、電子状態の変化も引き起こすので、散乱の電子とフォノンに与える影響を同時に考えて計算した。

3. 現在までの達成度

① 当初の計画以上に進展している。

研究は、ナノチューブの励起子のラマン分光に関しては、当初の計画以上に進展している。これは研究が開始してから、コーン異常の実験など新規の実験結果が報告されたことと、グラフェンをはじめとする新規物質の実験

結果がでたことによる。また、近接場分光の定式化がやや遅れている。また、非線形分光に関する点においては、以下に述べる名のチューブのコヒーレントフォノン分光の研究に着手し、おおむね順調に進展している。

4. 今後の研究の推進方策

以下の点を残された時間で特に追究していきたい。

(1) 近接場分光の電場より光選択則を求め、チップ増強ラマン分光の実験で得られている、入射光パワー依存性などの解明をする。現在、大学院生とともに選択則の定式化を進めている。チップ増強ラマン分光の結果との比較を行いたい。

(2) 10fsぐらいの短い光パルスによる格子応答である、コヒーレントフォノン分光に関しては、フロリダ大学との共同研究で計算するプログラムを改良中である。励起子の効果を入れて、実験との検証をはかる。

(3) グラフェンやポリインでのRaman 分光の理論をさらに発展する。分子で修飾された名のチューブのRaman分光では、エネルギー移動の効果が実験で確認されている。このような議論を理論的に取り扱うことを狙っている。

5. 代表的な研究成果

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 39 件)

- ① A. R. T. Nugraha, R. Saito, K. Sato, P. T. Araujo, A. Jorio, M. S. Dresselhaus, Dielectric constant model for environmental effects on the exciton energies of single wall carbon nanotubes, Appl. Phys. Lett. 97, 091905, (2010). (査読有)
- ② K. Sasaki, M. Yamamoto, S. Murakami, R. Saito, M. S. Dresselhaus, K. Takai, T. Mori, T. Enoki, K. Wakabayashi, Kohn anomalies in graphene nanoribbons, Phys. Status Solidi B 246, 2581-2585, (2009). (査読有)
- ③ P. T. Araujo, A. Jorio, M. S. Dresselhaus, K. Sato, R. Saito, Diameter Dependence of the Dielectric Constant for the Excitonic Transition Energy of Single-Wall Carbon Nanotubes, Phys. Rev. Lett. 103, 146802-1-4, (2009). (査読有)
- ④ G. D. Sanders, C. J. Stanton, J.-H. Kim, K.-J. Yee, Y.-S. Lim, E. H. Haroz, L. G. Booshehri, J. Kono, R. Saito, Resonant coherent phonon spectroscopy of single-walled carbon nanotubes, Phys. Rev. B 79, 205434-1-19, (2009). (査読有)
- ⑤ H. Farhat, K. Sasaki, M. Kalbac, M.

Hofmann, R. Saito, M. S. Dresselhaus, Softening of the Radial Breathing Mode in Metallic Carbon Nanotubes, Phys. Rev. Lett. 102, 126804-1-4, (2009). (査読有)
他 34 件

[学会発表] (計 80 件)

- ① R. Saito, A. R. T. Nugraha, K. Sato, A. Jorio, P. T. Araujo, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, Exciton environmental effect of single wall carbon nanotubes (invited), Eleventh International Conference on the Science and Application of Nanotubes (NT10), Hilton Bonaventure, Montreal, Canada (2010.6.29).
 - ② R. Saito: “Exciton environmental effect on Raman spectroscopy of single wall carbon nanotubes”, 11th International Conference on Advanced Materials (ICAM 2009, invited), Rio de Janeiro, Brazil, (2009.9.22).
 - ③ R. Saito: “Kohn anomaly effect in Raman spectroscopy of graphene and metallic single wall carbon nanotubes”, The DST/JSPS workshop on Physics and Chemistry of Graphene (invited), Bangalore, India, (2009.11.20)
 - ④ R. Saito: “Exciton states and phonon softening phenomena in single wall carbon Nanotubes (invited)”, International Winter school on Electronic Properties of Novel Materials, Kirchberg, Austria, (2009.3.11).
- 他 76 件 80 件 中国国際会議招待講演 12 件
国内の会議の招待講演 3 件

[図書] (計 4 件)

- ① A. Jorio, M. S. Dresselhaus, R. Saito, G. Dresselhaus, Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems, Wiley-VCH, (2011).
- ② R. Saito, A. Jorio, J. Jiang, K. Sasaki, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus “Oxford handbook of Nanoscience and Technology Volume II: Materials”, Oxford University Press, pp.1-30 (2010).
- ③ 齋藤理一郎, 基礎固体物性, 現代物理学「基礎シリーズ」No. 6, 174 ページ, 朝倉書店, (2009).
- ④ R. Saito et al, Excitonic States and Resonance Raman Spectroscopy of Single-Wall Carbon Nanotubes, in “Carbon Nanotubes, Springer Verlag Berlin Heidelberg, (2008).

[その他] ホームページ

<http://flex.phys.tohoku.ac.jp/japanese/>