

第3章 CNTの分光学

齋藤 理一郎

東北大学・大学院理学研究科物理学専攻, CREST JST
980-8578 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-3

ナノカーボン原稿 (2006.12)

3.1 分光学の種類と概要

カーボンナノチューブ (CNT) は、多くの立体構造を持ち (n, m) の 2 つの整数で構造を表すことができる。CNT は (n, m) の値に応じて、金属にも半導体にもなる著しい性質を持っている。CNT (およびナノカーボン) の分光学では、 (n, m) の同定とその存在確率、また試料中の欠陥や不純物の量を評価することが目的である。

分光学の対象となる実験手法は、(1) 共鳴ラマン分光、(2) 発光 (吸収) 分光、(3) 電子線エネルギー損失分光、(4) 電子線回折、(5) 操作トンネル分光、(6) 角度分解光電子分光、(7) 光電子 X 線非弾性散乱、(8) 中性子非弾性散乱などがある。このうち、(6) 角度分解光電子分光は、ナノグラファイトのエネルギー分散の実験で 2, 3 報告

があるだけである。また、(7) と (8) はフォノン分散関係の分光であり、グラファイトが中心である。以下では電子状態と立体構造に関する分光である (1)-(5) について解説する。なお透過電子顕微鏡 (TEM) による、ナノチューブの直径の直接観察は、分光法ではないが直径分布を測る直接的な方法である。

分光を行う場合には、測定する試料の対象が (A) CNT 1 本の場合、(B) CNT が多数ある場合の2通りがある。応用上は (B) が重要であるが、高い分光学的な技術としては、(A) が不可欠である。(A)CNT 1 本の分光が可能なのは、上記測定法の (1), (3), (4), (5) である。(B) 多数の CNT の分光が可能なのは、(1), (2), である。(B) で (3) をすると、スペクトルはぼやけたものになるが、およその直径は評価できる。

ナノの大きさを扱うには、測定をする試料を作るのが困難を伴うものが多い。試料を作る上で簡単な順番は (1), (2), (3), (4) の順である。CNT の場合には、一本の CNT の分離と位置を決めての試料作成が容易ではない。

CNT の分離、精製法については、別項を参考にさせていただきたい。できた CNT 試料を処理しないで、分光による試料評価を行う方法としては (1) 共鳴ラマン分光が現在では最も有力である。したがって、応用上の CNT の分光学の標準は、共鳴ラマン分光となっている。以下に分光法の主な概要をのべる。

3.1.1 共鳴ラマン分光

光の吸収を伴うラマン分光の強度は、光の吸収を伴わない場合に比べ、1000 倍ぐらいに強くなる。この効果を

共鳴ラマン効果と呼び、共鳴ラマン効果を用いた測定を共鳴ラマン分光という。共鳴ラマン分光は、レーザーの光を試料に照射し後方散乱光を分光し、非弾性散乱(ラマン)光を失ったエネルギーの関数として観測するものである。ラマン分光装置は、装置一式として市販されているものを使うことが多い。レーザーの光源を複数備える場合には、光源のエネルギーを変えて共鳴の様子を見ることができ、CNTの半径の広い領域を調べることに有効である。一つの光源の場合には、その光源のエネルギーに共鳴するCNTしか観測することができない。が、特定の直径のCNTの試料評価であれば一つの光源でも十分である。共鳴ラマン分光では、3nm以下の直径のCNTは測定可能である。

3.1.2 発光，吸収分光

発光，吸収分光は、試料を界面活性剤を用いて溶液中に分散させる。この孤立化処理によって、界面活性剤に囲まれた孤立したCNT試料を作ることができる。未処理のCNT試料は束になって存在し、束の中には金属CNTもあれば半導体CNTもある。もし一つのCNTの束中に、金属CNTが隣接して存在すると、半導体CNTから金属CNTにキャリアが移り、金属CNTを通じて、非発光過程で緩和するのでその束は非発光になる。

したがって発光の測定では、上記の孤立化処理が必要で半導体CNTの発光だけが観測される。数本程度の束の場合ですべて半導体CNTだけからなる束の場合には、束の中でエネルギーギャップの最も小さいCNTの発光が観測される。発光、吸収分光の装置の利点は、光源の工

エネルギーを連続的に変えることができる点である。同一装置で多くの (n, m) の CNT を同時に見ることができるのが強みである。溶液中でもまた架橋した CNT も測定が可能である。吸収と、発光のエネルギーが同時に測定でき、いわゆるファミリーパターンの解析から (n, m) の分析が可能になっている。試料の存在比を評価する場合などに向いている。欠点としては、小さな直径 ($\approx 1.5\text{nm}$) の半導体 CNT しか測定できない点である。

3.1.3 電子線エネルギー損失分光

電子線エネルギー損失分光は、一本の CNT に電子線を電子顕微鏡中で照射し、電子のエネルギー損失を測定するものである。損失したエネルギーは、低エネルギー ($\approx 3\text{eV}$) 領域では、一電子の遷移に伴うエネルギー励起に対応するので、理論とあわせると、 (n, m) を同定することができる。電子線エネルギー損失分光の測定の利点は、ラマン分光や発光分光では測りにくい多層 CNT や 二重 CNT の測定、また直径の大きな ($\approx 2\text{nm}$) CNT の測定もできる点である。欠点は TEM グリッドに 1 本の CNT を架橋しておく必要があり、試料作成が技術的に困難である点である。また従来の電子線エネルギー損失分光はエネルギー分解能が、 0.1eV ぐらいで高くなかったのが問題である。しかし、現在では東北大多元研寺内教授グループは電子線エネルギー損失分光で meV の精度が得られている。

3.1.4 電子線回折

透過型電子顕微鏡 (TEM) の加速された電子は波動性を持ち、X 線と同じような構造解析が可能である。CNT の場合には、単一の (n, m) を持った単結晶が存在しないので、X 線構造解析による構造解析はできないが、一本の CNT に対する電子線回折パターンの解析から、 (n, m) を決めることができる。利点は、電子エネルギー損失分光と同じく大きな直径 ($\sim 2\text{nm}$) の (n, m) を決めることができる点である。また、二層 CNT のような特殊な構造も、複雑な解析を必要とせず解析できる点にある。TEM 中で試料を探し、回折測定をすることで、TEM で観測できる程度の小さい範囲での試料の分析が可能である。欠点は、一本の CNT しかわからないので、マクロな量の試料には有効でない点である。大きな量の試料の平均的な評価をするのは困難である。

3.1.5 操作トンネル分光

先の尖ったチップを試料表面に nm の距離に近づけて原子像を見るのが、操作プローブ顕微鏡である。そのうちトンネル電流を流して原子像を測る手法が操作トンネル顕微鏡 (STM) であり、チップと試料表面の間にバイアス電圧をかけて、電流の変化を測るのが、操作トンネル分光 (STS) である。操作トンネル分光では、微分コンダクタンス (dI/dV) が、試料の状態密度に関係しているので、状態密度の発散に応じて (n, m) を決めることができる。利点は、装置自体は小さいもので導入は容易である。また操作トンネル顕微鏡を用いて原子像を直接

観測できる利点もある。欠点は1本の試料を丹念に探して、根気よく測定をしなければならない点である。また、ここでもエネルギー精度が問題になるが、低温での(STM/STS)では高い(meV)エネルギー精度を得ることが可能である。

3.1.6 分光学の測定で共通の概念

この分光学の測定で共通の概念は、CNTの電子の状態密度が発散するエネルギーを観測することである。この発散するエネルギー E_{ii} が (n, m) で既知であるので E_{ii} を測定することで、 (n, m) の同定ができるという原理を用いている。

また理論における共通の概念を証明なしに導入する(詳細は文献[1]を参照)と、 (n, m) において、 $2n + m$ の値が3の倍数の時は金属CNTであり、 $2n + m = 3p + q$ ($q = 1, 2, p$ は整数)のように3の倍数でない時は半導体CNTである。半導体CNTの場合、 $2n + m = 3p + q$ の q の値 ($= 1, 2$) によって、Type I, Type II の半導体CNTと呼ばれる。 $2n + m$ の値が等しい (n, m) の組をファミリーと呼ぶ。分光学においては、同じファミリーに属する (n, m) は、ほぼ同じCNTの直径の値であり、同じエネルギー発散点 E_{ii} を持つ。同じファミリーに属する (n, m) は星座のように並んでスペクトル上で観測されるので、一つの (n, m) が既知であれば、残りは芋づる式に (n, m) が同定できる。

以下の節では、まずこの共通の概念の詳細を説明し共鳴ラマン分光と発光分光がどのように観測されるかを紹介する。

3.2 CNT の電子状態の概要

ここでは、分光学に必要な CNT の電子状態の概要をのべる。CNT は円周方向で量子化されたエネルギーサブバンドが複数存在する。各エネルギーサブバンドの状態密度の発散が、共鳴ラマン分光と発光分光の実験で観測するときの重要な概念となる。

3.2.1 ファンホーブ特異性

共鳴ラマン分光と発光分光の実験では驚くべきことは、たった一本のナノチューブからの発光やラマン信号が観測できることである。これは、ナノチューブの1次元のエネルギーバンドの上端と下端のエネルギー分散が平らであり、1次元性を反映して状態密度が $1/\sqrt{E-E_0}$ で発散するので強い吸収や発光がおこるからである。この状態密度の発散をファンホーブ特異性 (van Hove singularity) と呼ぶ。状態密度をエネルギーの関数としてプロットすると、図1のようになる。 i 番目の価電子帯の特異的なエネルギーから i 番目の伝導帯の特異的なエネルギー (E_{ii}) で強い光吸収が期待できる (図1 参照)。発光はその逆のプロセスになる。

3.2.2 発光スペクトル

実際の吸収発光の実験では、 E_{22} (2番目のエネルギーバンド間のエネルギー) で強い光の吸収がおこり、 E_{11} で強い発光がおこる。そこで、 x 軸に発光の波長 (エネルギー)、 y 軸に吸収の波長 (エネルギー)、 z 軸に発光の

強度をとると、 $(x, y) = (E_{11}, E_{22})$ の点で強い発光が観測できる (図 2(a))。CNT の (n, m) で異なる (E_{11}, E_{22}) 値を与える。図 2(a) の 3 次元プロットで見られる多くのピークは、 (n, m) と 1 対 1 に対応する。ここから、どのような (n, m) の CNT が存在するかを判定できる。

励起された電子は、 E_{22} から E_{11} までフォノンを出しながら緩和する。この時間スケールは ps ぐらいであり、発光の寿命 ns より遥かに速い。励起された電子の多くは、すみやかに E_{11} まで緩和してから発光すると考えられる。途中で緩和する発光も観測され、これをホットルミネッセンスと呼ぶ。

3.2.3 片浦プロット

(n, m) が、どのような E_{ii} を与えるかは理論的に計算されている。直径 (または直径の逆数) の関数で E_{ii} を表示したものを、片浦プロットと呼ぶ (図 3)。共鳴ラマン分光では、レーザーのエネルギーに相当する横線を片浦プロットにひくとその横線のそば ($\pm 0.1\text{eV}$) をよぎる (n, m) が何であるかわかる。この (n, m) が共鳴ラマンスペクトルを与える。

実験では、ラジアルブリージングモード (RBM) と呼ばれるナノチューブの直径が振動するモードが $100\text{-}300\text{cm}^{-1}$ にあらわれるが、このラマンスペクトルは CNT 固有のものであり、その周波数は直径 $d_t\text{nm}$ の逆数に比例 ($\omega_{\text{RBM}} = 248/d_t\text{cm}^{-1}$) する。したがって、レーザーのエネルギーと ω_{RBM} の実験値から、理論の E_{ii} と理論の ω_{RBM} を比べることによって、 (n, m) の同定が可能である。この同定は、その他の分光の手法で同一試料で検証

するとより確かなものになる。

共鳴ラマン分光の共鳴エネルギー E_{ii} を、 ω_{RBM} の関数でプロットしたものは、実験値だけから得られる片浦プロットである。この片浦プロットを得るためには、ほぼ連続的にレーザーのエネルギーを変えて測る必要がある。(図 2(b))

片浦プロットにおいて、CNT のおかれている状況 (孤立、束、溶液中などの環境) が変化すると、 E_{ii} のエネルギーの値は最大 80meV ぐらいずれる。これを環境効果と呼ぶ。 ω_{RBM} の値で 30cm^{-1} ぐらいずれることが知られている。したがって特殊な状況においては、既知の (n, m) の値から補正をしないと行けない。この場合でもファミリーパターンが系統的にずれるので、 (n, m) の値を知るのは困難ではない。

3.3 ラマンスペクトルの種類

CNT で観測されるラマンスペクトルは以下の通りである。ラマンスペクトルは多くの種類が確認されているので、総合的に判断するとより高い精度の評価が可能である。

3.3.1 RBM バンド

既に上で出てきたが、ラジアルブリージングモード (RBM) と呼ばれる CNT の直径が振動するモードである。RBM があれば CNT があると言える。また周波数 ($\omega_{\text{RBM}} = 248/d_t\text{cm}^{-1}$) から直径 $d_t\text{nm}$ が評価できる。ただしこの場合には共鳴している CNT の RBM を見てい

るので、観測されるCNT以外の直径のCNTもあることを念頭に入れる必要がある。

RBMバンドは、二層CNT (DWNT) でも観測できる。この場合には共鳴する内側もしくは外側のCNT層のRBMが見える。このスペクトルが観測されるということは、周方向で閉じた構造があることが期待できる。DWNTで2つのRBMスペクトルが観測されても、それが1つのDWNTの内側と外側のRBMであることは期待できない。共鳴条件は一般に内側と外側のCNTで異なるので、2つのDWNTの内側もしくは外側が観測されたと判断すべきである。一本のDWNTでレーザーのエネルギーを連続的に変化させてラマンスペクトルを測れば、1つのDWNTの内側と外側のRBMであるということができる。

3.3.2 Gバンド

1585cm^{-1} にあらわれるラマン活性モード。グラファイトのLO (縦光学モード) TO (横光学モード) がブリルアン領域の中心である Γ 点で縮退(エネルギーが等しくなり)し、群論で E_{2g} 対称性を持ちラマン活性になることによる。CNTの場合には、このGバンドが $G+$ (1590cm^{-1} , LO) と $G-$ (直径1 nmのCNTで 1570cm^{-1} , TO) に分裂する。 $G+$ と $G-$ の分裂幅は直径の2乗に反比例する。これは、 $G-$ バンドが、ナノチューブの曲率に関係して振動数が小さくなるからである。金属CNTの場合の $G-$ は、半導体 $G-$ より低い振動数 (1550cm^{-1}) になる。金属CNTの $G-$ は、Brite-Wingner-Fano関数に合うのでプラズモンとフォノンの相互作用と考えられ

ていたが、近年はフォノン振動数に対するコーン異常として理解されている。

3.3.3 D バンド

1350cm^{-1} にあらわれる欠陥に起因するバンド。結晶性と密接に関わっていて、欠陥が多い結晶の場合には D バンドの強度が大きい。また、微結晶のサイズに反比例して、また入射エネルギーの 4 乗に反比例して、強度が変化することが知られている。

D バンドのラマン周波数は入射光のエネルギーに依存して、レーザのエネルギーが 1eV 大きくなるとほぼ線形に 53cm^{-1} だけ D バンドのラマン周波数が大きくなる。 1350cm^{-1} の周波数の値は、波長 515nm (2.41eV) の緑色の Ar-Kr レーザの光による値である。この周波数が変化する理由は二重共鳴 Raman 分光の理論で定量的に説明できる。重要な点は、D バンドのフォノンモードは Γ 点のフォノンではなく、K 点付近 (六角形のブリルアン領域の角) のフォノンが関係している点である。

3.3.4 G' バンド

2700cm^{-1} にあらわれるラマンスペクトル。D バンドのフォノンの倍音であるが、シグナルと結晶性には直接関係がなく、欠陥が無くても常に G バンドに匹敵する強度を持つ。G' バンドのラマン周波数は、D バンドと同じく入射光のエネルギーに依存して、レーザのエネルギーが 1eV 大きくなるとほぼ線形に 106cm^{-1} だけラマン周波数が増加する。D バンドと同様二重共鳴 Raman

分光の理論で定量的に説明できる。

3.3.5 その他のバンド

その他にも、 850cm^{-1} (oTO), $800\text{-}1200\text{cm}^{-1}$ (IFM), 1605cm^{-1} (D*) 1700cm^{-1} (M), 1850cm^{-1} (C-chain), $1900\text{-}2000\text{cm}^{-1}$ (iTOLA), 2060cm^{-1} (C-chain), 2450cm^{-1} などに微弱なスペクトルがあることが観測されている。いずれもラマン活性モードではなく、欠陥が起因して強度が発生しているものであるが、CNTの同定に役立てることができる。詳細の議論は文献に譲る。

3.4 ラマン散乱と発光の強度

ラマン散乱と発光の強度は、吸収、緩和、発光の3つのプロセスが直列につながった高次のプロセスになる。それぞれのプロセスの強度の積が全体の強度になる。著者のグループの計算によって求められている。

結論を先に言えば、ラマン散乱と発光の強度は直径にも、螺旋度 $((n, m))$ のカイラル角で定義されるもの。(ジグザグ型 CNT で 0 度、アームチェア型 CNT で 30 度である。) にも強く依存することがわかっている。したがって単に強度が強いからといって、その CNT が多く存在することには限らない。この強度依存性を理解していると、観測が困難なラマンスペクトルが何であるかを知ることができる。

3.4.1 発光の強度

発光分光においては E22 での誘導吸収、E22 からの緩和としての電子格子相互作用、E11 自然放出の行列を計算し、その積で発光強度が (n, m) の関数として与えられる。

光の吸収と放出は双極子相互作用で与えられる。電子のフォノンの吸収と放出は電子格子相互作用で与えられる。双極子相互作用および、電子格子相互作用はそれぞれ、 $\langle c|\nabla|v\rangle$ および、 $\langle c|\nabla V|c\rangle$ という量子力学の行列で与えられる。ここで c, v は伝導帯、価電子帯の波動関数を表し、 ∇V は、原子ポテンシャル V の格子変形に伴う変化 (変形ポテンシャル) である。この 2 つの行列はベクトルの形をしていて、実際の強度は、それぞれ光の電場ベクトル、格子振動の振幅ベクトルとの内積を取ることで得られる。

双極子相互作用の計算をすると、吸収の行列の値は吸収の起きるブリルアン領域の K 点 (六角形の頂点) の周りを一周すると符号を反転する、異方的な結果を得た。これはすなわち、光の分極ベクトルの方向を変えると強度が変化するという異方性を示している。この特殊な電子状態の状況は、ナノグラファイトの実験で確認されている。

光の吸収は、K 点 (2次元の六角形のブリルアン領域の角に相当する点) 付近の等エネルギー面内で起きる。グラファイトの格子の場合には、K 点と等価な K' 点の 2 つの等エネルギー面があることが特長であり、K 点付近のエネルギーバンドが線形であることも CNT やグラファイトの特殊事情である。異方性もこの特殊事情を反映したものである。最近はこのグラファイトの量子効果を積

極的に利用しようという試みが多く報告されている。

3.4.2 フォノンによる散乱

フォノンによる散乱は、電子の非弾性散乱である。散乱は、電子とフォノンの散乱の前後でエネルギーと運動量が保存される条件でおこる。光で励起された電子は、K点の周りの等エネルギー面のいずれかのkの値を取る。運動量qのフォノンを放出する場合には、電子は $k - q$ の値に散乱される。この時電子の散乱前と散乱後のエネルギー差がフォノンのエネルギーになっていることがエネルギーと運動量が保存される条件である。

実際には、この条件を満す散乱は複数個(24個)存在する。K点の等エネルギー面内で散乱する谷内散乱と、K点と等価なK'点の2つの等エネルギー面間で散乱する谷間散乱の2種類があり、それぞれ Γ 点、K点のフォノンモードが散乱に関わる。また電子の1次元のエネルギーバンドで、群速度の向きを変えない前方散乱と向きを変える後方散乱がある。グラファイトのフォノンモードは $3 \times 2 = 6$ 個あるので、電子格子相互作用を考えるとときには一つの始状態に対し $2 \times 2 \times 6 = 24$ 個の終状態があり、それぞれについて相互作用を計算すれば良い。計算結果は複雑であるが、詳細な解析がおこなわれているので必要に応じて文献等を参考にされたい。ここでは、多くの散乱プロセスが存在することを理解いただければ十分である。

3.4.3 発光強度およびラマン強度の結果

計算によって得られた主な結果だけをまとめると、(1) (直径依存性) 発光もラマン強度もナノチューブの直径が大きく (2nm) になると急速に減少する。(2) (発光の螺旋度依存性) 発光の強度は、アームチェア型の螺旋度 (カイラル角が 30 度に近い) ものがジグザグ型の螺旋度 (カイラル角が 0 度に近い) より大きい。(3) (ラマン強度の螺旋度依存性) ラマン分光の強度の螺旋度依存性は、RBM はジグザグ型の螺旋度の方が比較的に大きい。発光強度と RBM 強度は相補的であることがわかる。

G-band のフォノンの場合には、ナノチューブでは G+ と G- の 2 つのピークに分裂するが、G+ は螺旋度依存性は無く、G- は RBM と同じ螺旋度依存性がある。したがって、アームチェア型の螺旋度に近い CNT は、G+ と G- の強度比が 1 に近いが、ジグザグ型の螺旋度の場合には、G- の強度が 0 に近く、G+ しか観測されない。

ラマン分光や発光分光の相対強度を計算で得ることができるので、実験の相対強度と比較することで、ナノチューブ試料中の (n,m) の数分布を評価することができるようになった。共鳴ラマン分光で、(n,m) の数分布を評価するためには、測定する直径に共鳴するレーザーのエネルギーをほぼ連続的に用意する必要がある。ブラジルのミナスジェライス大学のピメンタ教授グループがこの装置を持ち、難しい評価に大きな成果を得ている。

3.4.4 最近の展開、励起子

試料評価をする上で、基本的に本解説の知識で十分である。最近の研究の展開として、励起した電子とホール間にクーロン引力があり励起子を作ることが実験で明らかになっている。Siなどの半導体でも励起子の存在は知られているが、束縛エネルギーが非常に小さいので、4K程度の極低温でないと観測ができない。したがって室温では励起子は考えなくて良かった。

しかしCNTの場合には、励起子の束縛エネルギーが0.5eVぐらいになる場合もあり、室温でも励起子として存在することがわかっている。励起子の効果として、波動関数が実空間で局在し発光強度が非常に強くなることがあるが、 (n, m) の相対的な変化においては特筆すべき変化はない。現在励起子に固有の現象を見つけるべく研究が進められている。

3.5 まとめ

ナノチューブの分光は、計算と実験との検証で定量的にかなり分析が総合的に行うことができる。しかし、関連する文献などが非常に多くあるので、データの詳細を知る場合には経験者に意見を問うのがよい。この場合には共鳴ラマン分光や発光分光の生のスペクトルが必要である。また、使用した光源のエネルギー、光源の単位面積あたりの強度、試料の作成方法、CNTの入手先などが必要な条件である。マクロな大きさを持った試料の場合には場所を変えて測定をとり、空間的な変化を確認することが必要である。

特にラマン分光、発光分光はナノチューブの存在比を評価するのに標準的な方法となっているので、今後ますます、定量的な試料評価を分光学の理論実験で協調して進めていくことが必要である。

謝辞: 本稿に関する研究の一部は、文部省科学研究費『異常量子物質の創製 - 新しい物理を生む新物質 -』(課題番号 16076201) による成果である。論文の多くの共著者との共同研究であり、新しい展開を産み出してきた共同研究者の皆様に感謝する。

[文献] 以下に代表的な本と関連する解説を紹介する。詳しい文献は、解説記事の文献, Web 等を参考されたい。

1) “カーボンナノチューブの基礎と応用” 齋藤 理一郎, 篠原 久典編, 培風館 (2004), “Physical Properties of Carbon Nanotube”, R. Saito, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus, Imperial College Press London (1998). 2) 著者の Web 頁 <http://flex.phys.tohoku.ac.jp/japanese/> 最近の論文リスト、その他の解説記事を得ることができる。3) M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio, Physics Reports, 409, (2005) 47. ラマン分光の Review. 4) M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio., Ann. Rev. Phys. Chem. Chem. Phys. in press (2007) 励起子に関する Review. 関連する文献がある。

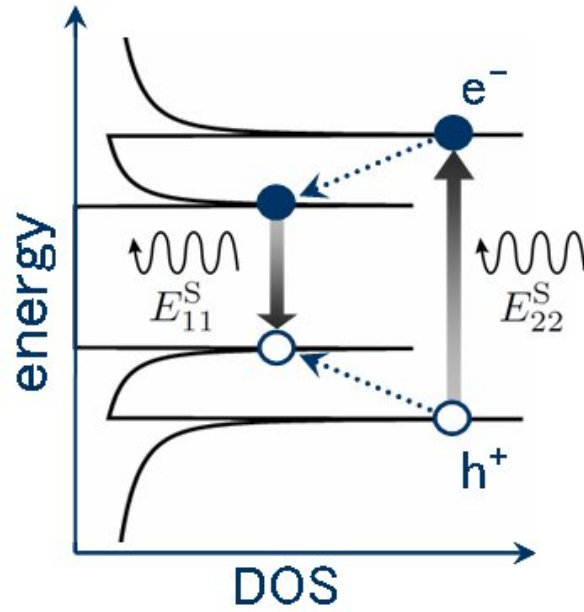


図1: 半導体 CNT の電子の価電子帯のサブバンドと伝導帯の状態密度 (2 つずつ表示)。エネルギーサブバンドのバンド端で発散しているのがわかる。フェルミエネルギーをはさんで、状態密度の発散点を結んだエネルギーが E_{11} (発光), E_{22} (吸収) である。

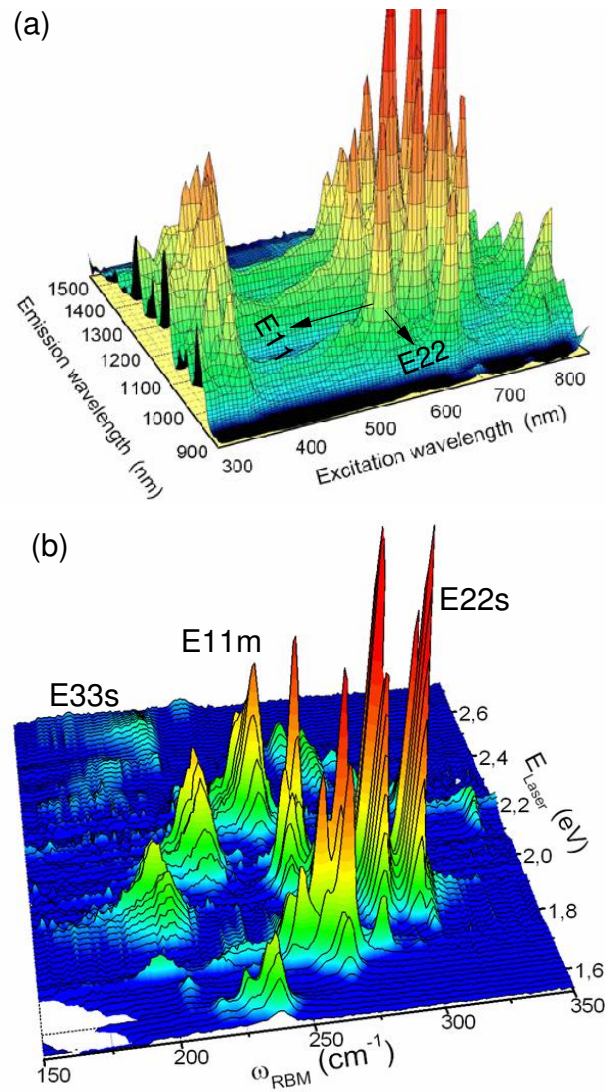


図2: (a) CNT の発光強度スペクトル、 x, y 軸が吸収のエネルギー、発光のエネルギーであり、 z 軸方向が発光強度になっている。ピークは一つの (n, m) に対応し、その吸収エネルギーが E_{22} 、発光エネルギーが E_{11} である。(b) CNT の共鳴ラマンスペクトル、 x, y 軸が RBM 周波数と励起レーザーエネルギー z が RBM ラマン強度。ピークの集まりがファミリー。半導体 CNT の E_{22s} , E_{33s} , 金属 CNT の E_{11m} と共鳴しているピークを示す。

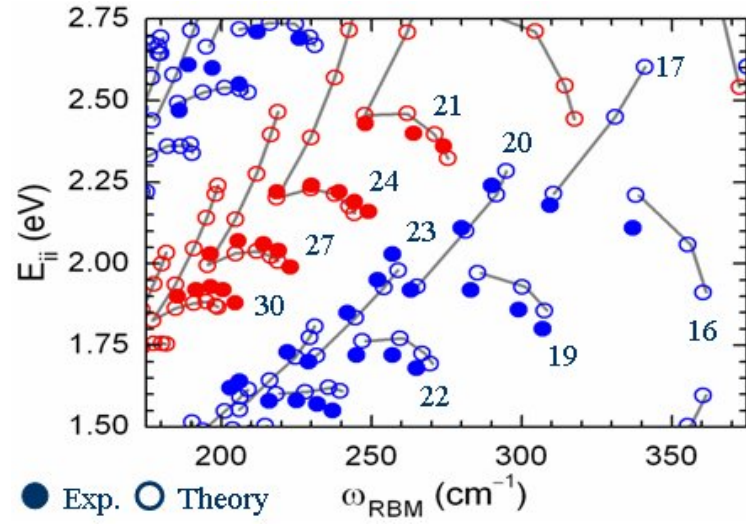


図3: 片浦プロット、共鳴ラマン分光の共鳴エネルギー E_{ii} と $\omega_{\text{RBM}} (= 248/d_t)$ の関係。数字は、 (n, m) の $2n + m$ のファミリーの値。●, ○ はそれぞれ実験値、計算値。