

カーボンナノチューブの光吸収とラマン散乱

片 浦 弘 道

カーボンナノチューブは、1991年に、その名付け親である NEC (現名城大) の飯島により希ガス中カーボンアークの陰極堆積物の中から電子顕微鏡観察によって発見された¹⁾。ナノチューブとは、 sp^2 結合による 2 次元グラフェンシートでできた、継ぎ目のないまさにナノメートルサイズの筒である。最初に発見されたナノチューブは、多層ナノチューブ (multi-walled carbon nanotube: MWNT) とよばれる物質で、数層から数十層の直径の異なるチューブが同心円に積層した構造をとっていた。その後、図 1 に示すような壁の数が 1 つの単層カーボンナノチューブ (single-wall carbon nanotube: SWNT) の発見^{2,3)}、およびその高純度合成⁴⁾、大量合成の成功⁵⁾ により、物性測定に適した試料が入手できるようになり、実験的研究が盛んに行われるようになった。一方、理論的研究はナノチューブ発見当初から盛んに行われており、SWNT の物性研究がはじまったころには、その物性はほぼ理論的に予測されていた^{6,7)}。この事情は現在でもあまり変わりがなく、理論的研究が先行するというやや特殊な状況が続いている。

筆者のような物理屋からみれば、1 次元構造に由来する物性に興味があるが、 sp^2 結合からできたナノメートルサイズの棒としてみれば、応用も大いに期待できる。理論強度は、現存する物質の中で最も強靱であり、しかもしなやかで軽量である⁸⁾。AFM (atomic force microscope) のプローブとしてはまさに桁違いの性能を示し、バイオテクノロジーへの貢献はきわめて高い⁹⁾。また、ナノメートルサイズの電子デバイスも実現されている^{10,11)}。先端の曲率を生かした電界電子放出源としての応用もあり、製品化されつつある¹²⁾。リチウムイオンバッテリーの素材¹³⁾、水素

吸蔵素材としての応用など¹⁴⁾、吸蔵能の高さも期待されており、実現すれば次世代のエネルギー産業を塗り変えるパワーを秘めている素材である。

本稿では、SWNT の電子構造について簡単に解説し、光吸収やラマン散乱が SWNT の評価、物性探査にいかに関与する強力なツールとなりうるかについて解説する。

1. ナノチューブの電子構造と振動モード

光学的性質を議論するための準備として、SWNT の電子構造を考える。詳しいことは専門書^{8,15)}をご参照いただくとして、ここでは必要最小限のことについて示す。

まずナノチューブの構造を定義するところからはじめる。図 2 に示すように、グラフェン六角格子の原点と任意の格子点 (n, m) を重ねるようにシートを丸めると、SWNT ができる。このとき、原点と格子点を結ぶベクトル $\mathbf{Ch} = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2$ をカイラルベクトルとよぶ。カイラル指数 (n, m) で SWNT の構造は一義的に決まり、これがナノチューブの名前として使われる。SWNT の軸はカイラルベクトルと直交する方向となる。図 2 に示すように、指数が $(8, 8)$ や $(14, 0)$ の場合、SWNT はらせんにならないが、それら以外の SWNT はらせん型になる。チューブ開放端の構造的特徴から、 $(n, 0)$ 型の SWNT をジグザグ型、 (n, n) をアームチェア型とよぶ¹⁵⁾。

さて、SWNT の電子構造は 2 次元グラフェンシートのバンド構造を基本として考えることができる。SWNT は筒型の構造をとるため、波動ベクトル \mathbf{k} の円周方向成分は周期境界条件、

$$\mathbf{Ch} \cdot \mathbf{k} = 2\pi q \quad (q=1, 2, \dots)$$

を満たす必要がある。円周方向の波動関数はこの条件により量子化され、チューブ軸方向の波動ベクトルのみが連続的となり 1 次元のバンド構造となる。図 3 に $(10, 10)$ チ

東京都立大学大学院理学研究科物理学教室 (〒192-0397 八王子市南大沢 1-1)
E-mail: kataura@phys.metro-u.ac.jp

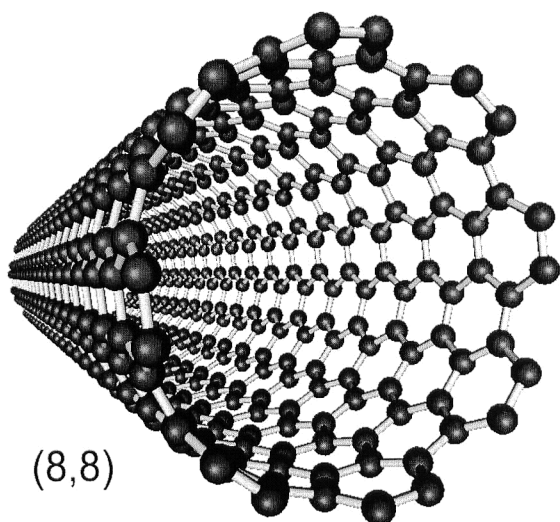


図1 (8,8) 単層カーボンナノチューブの分子模型.

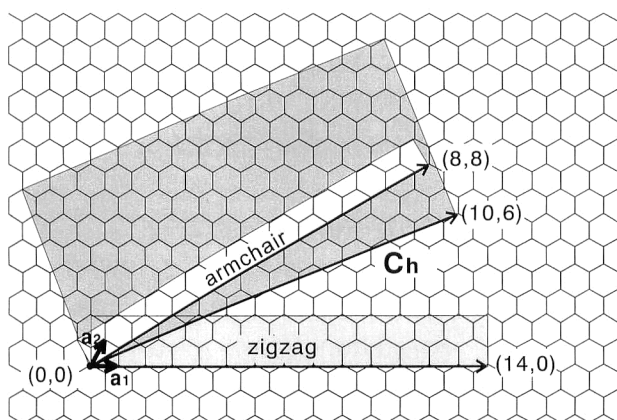


図2 SWNTのカイラルベクトルとユニットセル.

チューブの場合に許容となる波動ベクトルと tight-binding で計算したバンド構造を示す。これは、2次元グラフェンのバンド構造をチューブ軸方向に平行な直線で、等間隔にスライスした図に相当する。グラフェンのバンド構造は、伝導帯と価電子帯がK点(K'点)で接する半金属構造をとるため、スライスする直線がK点(K'点)を通ればSWNTはフェルミレベルに有限の状態密度をもつ金属となるが、K点を通らなければ、ギャップが生じて半導体となる⁸⁾。これは単純なルールで決まり、カイラル指数 (n, m) に対し $2n+m$ が3の倍数なら金属、それ以外なら半導体となる。つまりすべての種類のチューブがあるとすれば、その1/3が金属である。たとえばアームチェア型はすべて金属となり、ジグザグでは n が3の倍数のとき金属となる。これがナノチューブの電子構造で最も面白いところであり、たとえ1本の連続したSWNTであっても、5員環-7員環ペア欠陥があると、その前後でSWNTの構造が変化し、欠陥を挟んで金属と半導体の分子内接合

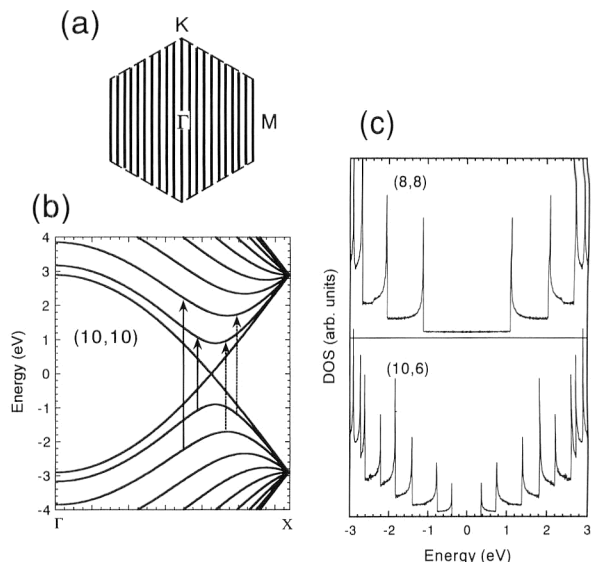


図3 (a) グラフェンの1stブリュアンゾーンと、(10,10) チューブにおけるゾンスライス。(b) (10,10) SWNTのバンド構造。電場成分がチューブ軸に平行な場合は、実線の矢印で示した光学遷移が許容で、垂直の場合は点線の矢印が許容となる¹⁷⁾。(c) (8,8) と (10,6) の電子状態密度。 γ の値を2.9 eVとして計算してある。

が形成される可能性がある。実際に折れ曲がりをもつSWNTでダイオード特性が観測されている¹¹⁾。

バンド構造から明らかなように、ナノチューブの状態密度には1次元 van Hove 特異点 (VHS) による発散がみられる。図3(c)に金属チューブ(8,8)と半導体チューブ(10,6)の状態密度が示してある。実際のSWNTに同様の状態密度の発散があることは走査型トンネル分光により確認されている¹⁶⁾。光学遷移の選択則は安藤らにより詳しく議論されており、電場ベクトルがチューブ軸に平行な場合は、図3(b)の実線の矢印で示した遷移 ($q \rightarrow q$) が許容で、電場ベクトルがチューブ軸に垂直な場合は、点線矢印の遷移 ($q \rightarrow q+1, q \rightarrow q-1$) が許容になる¹⁷⁾。しかし、実際にはSWNTの形状を反映した反電場効果により、後者の遷移はほとんど強度をもたないことがわかっており、対称なピーク間の遷移が支配的になる。

次にラマンモードについてごく簡単に示す。グラファイトで観測されるラマン線は 1584 cm^{-1} の E_{2g} モード (G-band) のみである。SWNTの振動モードも電子構造の議論と同様に、ブリュアンゾーンのスライスにより考えることができ、 Γ 点付近3本の線上のフォノンモードのみがラマン活性となり、 1593 cm^{-1} 付近のG-band領域に3もしくは6個のラマン活性モードができる。一方、群論からは15もしくは16のラマン活性モードがあることが導かれる⁸⁾。この中にはグラフェンシートからの考察では導けない A_{1g} の radial breathing mode (RBM) があり、この振

動数は直径の逆数に比例することが理論的に示されている⁸⁾。この関係を使えば、RBM 振動数から SWNT の直径を見積もることができる。ラマン分光の分解能はきわめて高いので、その直径評価能力は電子顕微鏡観察や X 線回折よりもはるかに高分解能である。ただし、すべてのラマン散乱は、上述の光吸収の影響を非常に強く受け、共鳴効果が支配的になる¹⁸⁾ ため、強度は個々の電子構造と励起光の関係により大きく変化するので、注意が必要である。

2. ナノチューブの光吸収とラマン散乱

具体的な実験結果について説明する前に、実際の SWNT 試料の現状について触れなければならない。現在、SWNT は高温下レーザー蒸発法⁴⁾、アーク放電法⁵⁾、一酸化炭素熱分解法¹⁹⁾、CVD (chemical vapour deposition) 法²⁰⁾ などさまざまな手法で作製されているが、いずれの方法においても指数制御は実現しておらず、試料は多種類の SWNT の混合物である。そのため、マクロな測定で得られる物性は混合物の物性である。しかし、光をプローブにした測定では結果が電子構造を大きく反映するため、うまく利用すれば個々のチューブの電子構造を調べることが可能になる。

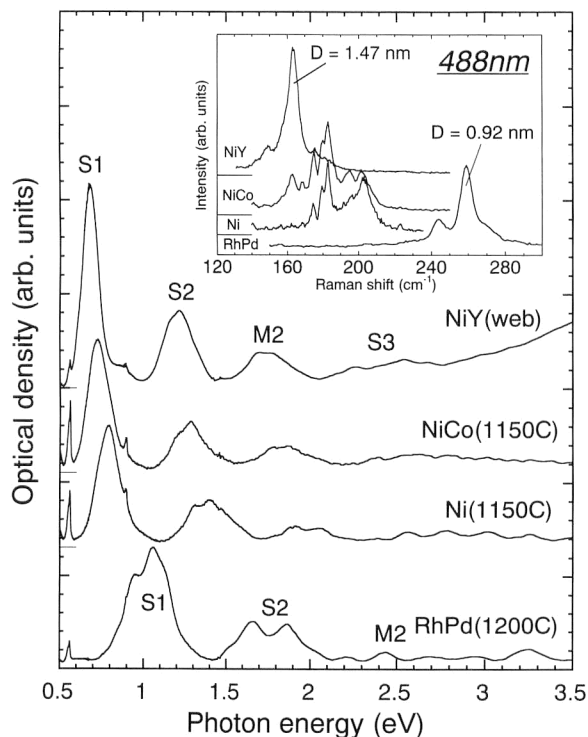


図4 4種類の異なる直径分布をもつ SWNT 試料の光吸収スペクトル。π プラズモンに起因する吸収構造を差し引いてある。中に示されているスペクトルはラマンスペクトルで、ピーク位置から直径の変化がわかる。

2.1 光吸収スペクトル

SWNT はそのままでは溶液や蒸着膜を作製できないため、しばらくのあいだ光吸収測定はなされていなかった。SWNT の光吸収スペクトルを最初に報告したのは、Chen らである²¹⁾。彼らは酸と超音波処理により SWNT を切断し、そこに化学修飾をほどこして SWNT を可溶にし、この水溶液を用いて、光吸収を測定した。さらに彼らはドーピングの効果を調べるなど、非常に先駆的な仕事を成し遂げた。一方、筆者らは、スプレー法により SWNT の薄膜を作製して光吸収の測定を行った²²⁾。光吸収スペクトルには、赤外域から可視域にかけて、特徴的な3つの吸収バンドが観測されることがわかった。さらに、試料の直径分布を制御し、異なる直径の試料を測定すると、直径が細くなるに従って、吸収構造が高エネルギー側にシフトすることを見いだした。図4は直径の異なる4種類の試料の光吸収スペクトルである。Inset は RBM のスペクトルを示しており、直径が段階的に変化していることがわかる。見やすいようにバックグラウンドの吸収を差し引き、吸収の振動部分だけを示してある。これらのスペクトルを tight-binding によるバンド計算の結果と比較する。図5は、選択則および反電場効果を考慮し、状態密度ピーク間の $q \rightarrow q$ 遷移をエネルギーギャップ E_g として定義してそれを直径の関数としてプロットしたものである。金属チューブに真のエネルギーギャップはないため M1 はゼロとなるが、状態密度のピーク間の光学遷移 M2, M3 は存在し、

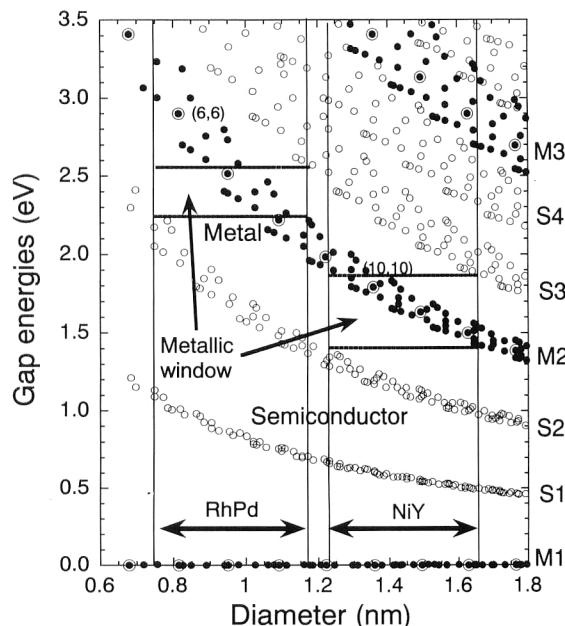


図5 1次元 VHS による状態密度のピーク間のエネルギーを E_g と定義し、直径に対してプロットした。 $\gamma=2.9$ eV として計算してある。○は半導体、●は金属チューブの E_g を示す。

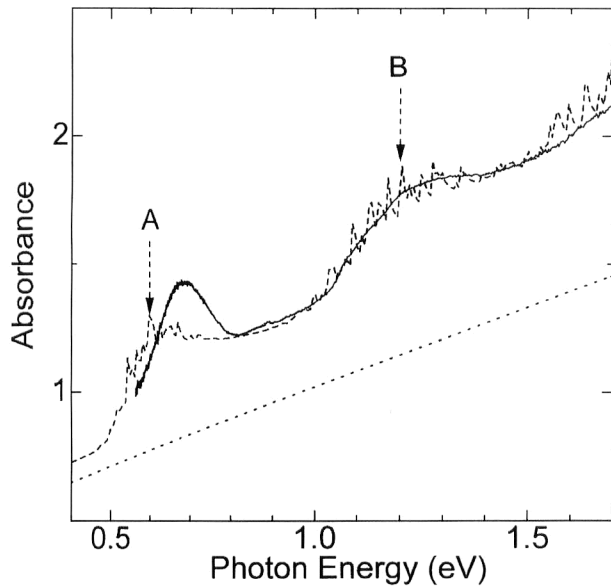


図6 SWNTの光吸収の実測値(実線)とtight-bindingによるシミュレーション結果(点線). 計算値より実測値のほうが高エネルギー側にピークがくる²⁵⁾.

図3(c)に示したように、M1とM2の間にS1、S2が入る関係になる。 E_g はらせん度にも依存し²³⁾、M1、S1、S2、M2と高エネルギーの E_g ほど、そのばらつきも大きくなる。図中矢印で示したように、実際の試料の直径分布はかなり広いので、ギャップの分布はさらに広がることになり、それぞれに対応する光吸収は、高エネルギーの吸収ピークほどブロードになることが予測される。また、 E_g は基本的に直径の逆数に比例するため、直径が細くなると各吸収ピークは高エネルギー側にシフトし、それと同時に各吸収ピークの幅はさらに広がることが予測される。これら予測される特徴は、実際の光吸収の特徴と一致する。NiY、RhPd両触媒の試料に対応する計算結果と、図4の吸収スペクトルを比較すればわかるように、吸収ピーク的位置、幅ともによく再現されている。例えば、NiY触媒の場合、直径は1.2~1.6 nmに分布し、計算からS1、S2、M2に対応する光吸収は0.6、1.2、1.8 eVにそれぞれ観測されるはずであるが、図4から、実際に対応する吸収ピークが観測され、半値幅も予測通りに変化していることがわかる。RhPd触媒を用いた細いSWNTの場合も同様である。この同定はChenらの解析と異なるが、後述の共鳴ラマン散乱により、正当性が確認された。

2.2 1次元エキシトン

1次元系では、エキシトンの結合エネルギーが発散することが知られており、光吸収ではエキシトンが支配的となる。したがって、1次元構造のSWNTの光学遷移では、エキシトンを考慮しなければならない。ところが、この系

ではクーロン相互作用のためにS1バンドがブルーシフトするという計算結果がある²⁴⁾。そのため、エキシトンの吸収もブルーシフトし、結果として、単純なtight-bindingの計算結果よりも高エネルギー側にエキシトンの吸収バンドが現れることになる。

クーロン効果の検討は市田らによってなされた²⁵⁾。市田らはSWNTの光吸収を測定し、そのSWNTの直径分布に対応する電子構造の分布を具体的にシミュレーションし、期待される光学吸収と実際に測定される光吸収の比較を行った。図6はその結果である。実線が実測値、破線が計算値を示している。S2バンド(図中B)が合うようにパラメーターを合わせると、M2バンドもほぼ再現されるが、S1バンド(図中A)は実測値が計算値よりも高エネルギー側に観測される。この結果は、クーロン相互作用を考慮したエキシトンの光吸収の計算結果と一致する。市田らはさらに直径分布の異なる試料を用いて、クーロン効果の直径依存性も測定している。われわれは1次元エキシトンという興味深い対象を手に入れたことになる。

2.3 共鳴ラマン散乱

最初に共鳴ラマン散乱を報告したのは、Raoらである¹⁸⁾。図7にその結果を示す。すでに述べたように、190 cm^{-1} 付近のピークがRBM、1593 cm^{-1} 付近の構造がG-bandであり、その他に不純物のアモルファスやSWNTの欠陥に起因するものとして、1350 cm^{-1} 付近のD-bandとよばれるピークが観測される。ラマン強度はグラファイトの1000倍程度に達し、共鳴効果が支配的であることがわかる。図7の試料も混合物試料であり、個々のSWNTはそれぞれ異なった電子構造をとる。その中で、ちょうど励起光が E_g と一致する数本から数十本のSWNTが共鳴し、ラマンスペクトルを構成する。実際、励起光波長を変えていくと、次々とスペクトルは変化し、同じスペクトルが現れることがないことがわかる。

光学遷移とラマン散乱が大きく関係していることから、再度光吸収の結果の議論を行おう。図5を注意深くみると、NiY、RhPdそれぞれの直径分布において、長方形で囲んだ部分には金属SWNTの E_g (黒丸)のみが分布していることがわかる。筆者らは、これをmetallic windowと名付けた。このwindow内の光子エネルギーの光を試料に照射すると、金属SWNTのみの光吸収が観測できるはずである。したがって、このwindow内の励起光を用いて共鳴ラマン散乱を測定すれば、金属チューブのラマンスペクトルを選択的に測定できるはずである。実際、metallic window内の波長でラマン散乱を測定すると、G-bandにBreit-Wigner-Fano(BWF)型のスペクトルが

現れ、金属チューブが共鳴していることがわかる²²⁾。図7では647.1 nm励起のスペクトルがそれに相当している。これにより、M2バンドが金属SWNTの吸収であることが確認された。正確には共鳴効果にはフォノンの振動数が入ってくるため、共鳴ラマンで観測される metallic window の位置はフォノンの振動数だけずれることになる。Brownらはこれに着目し、詳細な共鳴ラマン散乱測定から Stokes と anti-Stokes での metallic window のずれを測定した²⁶⁾。このずれと tight-binding によるバンド計算とのフィッティングにより、transfer integral の値 γ を見積もった。最新の γ 値は 2.9 eV であり、本稿ではすべて 2.9 eV で計算されている。

さて、共鳴ラマン散乱では RBM に注目する。RBM の振動数が直径に敏感であることはすでに述べたとおりであり、共鳴している SWNT の直径が変化すれば、RBM の振動数も変化する。したがって、励起光のエネルギーを細かく変えて詳細な共鳴ラマン散乱を測定すれば、特定の直径をもつ SWNT の電子構造を探ることができるはずである。実際には、指数が異なっても直径が同一の SWNT が存在するため、すべての SWNT について解析できるわけではないが、有効な手法のように思われる。色素レーザーを用いた、詳細な共鳴効果の測定は菅野らにより行われた²⁷⁾。得られた電子構造と計算結果を比較することにより、いくつかの RBM ピークの指数付けを行った。一方、この手法で指数付けが行えるほど、試料に含まれる SWNT の種類は少なくないという主張もある。Milnerらは、同様に詳細な共鳴ラマンを測定し、RBM スペクトルの重心と幅の変化から、80種類の SWNT がガウス型に分布しているモデルを考えなければ説明ができないことを示した²⁸⁾。このモデルでは、ひとつの RBM ピークに複数の SWNT の共鳴が寄与していることになり、単純に指数付けを行うことはできない。しかし、両者の試料は生成法がまったく異なるため、単純に比較できない。また彼らの解析には指数の違いによる電子状態密度の違いが考慮されていない。これら議論の結論をみるにはさらなる実験が必要である。

最後に、ナノチューブの評価を行う際に、共鳴ラマン散乱が非常に具合のよいツールであることを強調しておく。SWNT の G-band は共鳴効果により強調されるため、試料の純度によって強度が大きく変化する。一方、1350 cm^{-1} 付近のブロードな D-band は不純物による寄与が大きく、これは共鳴効果により強い強調を受けないため、G-band と D-band の強度比をとることにより、ナノチューブ試料の純度を見積もることが可能となる。RBM のス

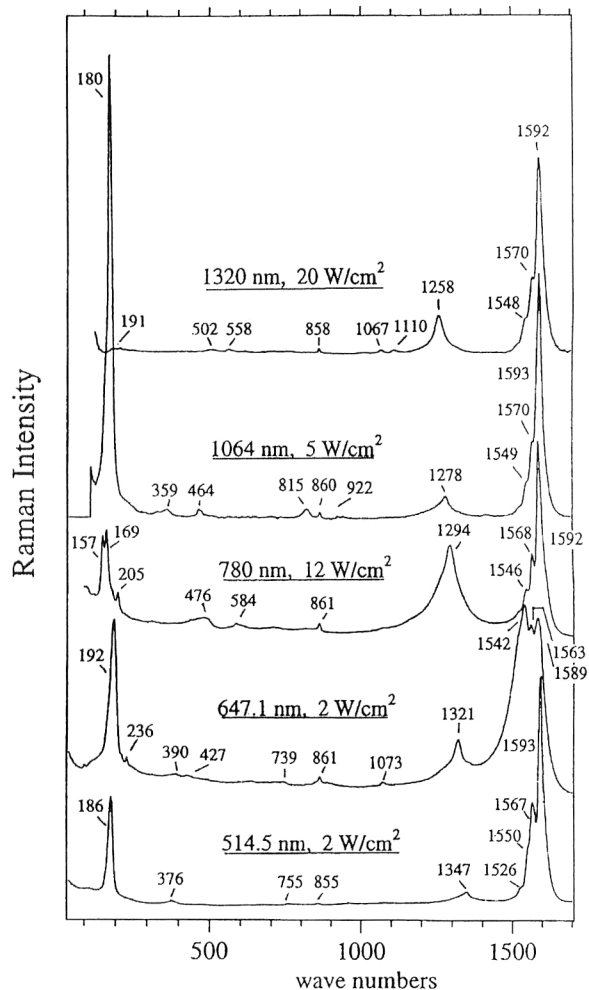


図7 レーザー法で作製した SWNT 試料の共鳴ラマン散乱スペクトル。励起光の波長を変えると、スペクトルが大きく変化することがわかる¹⁸⁾。647.1 nm 励起のスペクトルは金属チューブの共鳴を示している。

ペクトルから直径分布が推定できることとあわせて、ラマンスペクトルから SWNT 試料の評価が可能となる。ただし、直径が 3 nm 程度を超えると、ナノチューブの変形が強く影響を与えだし、ラマン強度が著しく減少する。多くの MWNT において、グラファイトと類似のラマンスペクトルしか得られないのは、そのためである。

ナノチューブの分光学的興味は 1 次元 VHS による巨大な状態密度のピークと 1 次元エキシトンにあり。理論的にはエキシトン以外観測されないはずであり、実験的にも矛盾がないことを示すのは可能であるが、エキシトンであることを証明するのは容易でない。一方、ラマン散乱の進展は著しく、現在では SWNT 1 本のラマン散乱の測定が可能になっている。G-band にみられる複雑な構造や挙動もほぼ明らかになってきた。

物性としては結晶状態に興味深い。本稿では誌面の制約

から触れられなかったが、多くの場合、SWNT 試料は束の状態で作成されることもあり、固体効果を無視することはできない。金属 SWNT のフェルミレベルに形成される擬ギャップの問題や、RBM のシフト等、興味深い現象がいくつか報告されている。また、SWNT 間にアルカリ金属やハロゲンをドーピングして、フェルミレベルをコントロールすることも可能である。

2000 年 10 月からは、米国で高純度の SWNT 試料の販売が始まり (<http://cnanotech.com/>)、誰でも簡単に高純度試料を入手することが可能になった。応用も含め、今後 SWNT および関連物質の研究はますます盛んになると思われ、共鳴ラマン散乱や光吸収など光をプローブにした評価法は、ますます重要な意味をもってくると思われる。

文 献

- 1) S. Iijima: "Helical microtubules of graphitic carbon," *Nature*, **354** (1991) 56.
- 2) S. Iijima and T. Ichihashi: "Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter," *Nature*, **363** (1993) 603.
- 3) D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez and R. Beyers: "Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls," *Nature*, **363** (1993) 605.
- 4) A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tománek, J. E. Fischer and R. E. Smalley: "Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes," *Science*, **273** (1996) 483.
- 5) C. Journet, W. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. L. Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee and J. E. Fischer: "Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique," *Nature*, **388** (1997) 756.
- 6) N. Hamada, S. Sawada and A. Oshiyama: "New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules," *Phys. Rev. Lett.*, **68** (1992) 1579.
- 7) R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus: "Electronic structure of chiral graphene tubules," *Appl. Phys. Lett.*, **60** (1992) 2204.
- 8) R. Saito, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus: *Physical Properties of Carbon Nanotubes* (Imperial College Press, Imperial College, London, 1998).
- 9) H. Nishijima, S. Kamo, S. Akita, Y. Nakayama, K. I. Hohmura, S. H. Yoshimura and K. Takeyasu: "Carbon-nanotube tips for scanning probe microscopy: Preparation by a controlled process and observation of deoxyribonucleic acid," *Appl. Phys. Lett.*, **74** (1999) 4061.
- 10) S. J. Tans, A. R. M. Verschueren and C. Dekker: "Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube," *Nature*, **393** (1998) 49.
- 11) Z. Yao, H. W. C. Postma, L. Balents and C. Dekker: "Carbon nanotube intramolecular junctions," *Nature*, **402** (1999) 273.
- 12) 齋藤弥八, 坂東俊治: カーボンナノチューブの基礎 (コロナ社, 東京, 1998).
- 13) B. Gao, C. Bower, J. D. Lorentzen, L. Fleming, A. Kleinhammes, X. P. Tang, L. E. McNeil, Y. Wu and O. Zhou: "Enhanced saturation lithium composition in ball-milled single-walled carbon nanotubes," *Chem. Phys. Lett.*, **327** (2000) 69.
- 14) C. Liu, Y. Y. Fan, M. Liu, H. T. Cong, H. M. Cheng and M. S. Dresselhaus: "Hydrogen storage in single-walled carbon nanotubes at room temperature," *Science*, **286** (1999) 1127.
- 15) M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus and P. C. Eklund: *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes* (Academic Press, San Diego, California, 1996).
- 16) J. W. G. Wildöer, L. C. Venema, A. G. Rinzler, R. E. Smalley and C. Dekker: "Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes," *Nature*, **391** (1998) 59.
- 17) T. Ando and H. Ajiki: "Carbon nanotubes in magnetic fields," *High Magnetic Fields in Semiconductor Physics II* (World Scientific Publishing, Singapore, 1997) pp. 915-926.
- 18) A. M. Rao, E. Richter, S. Bandow, B. Chase, P. C. Eklund, K. A. Williams, S. Fang, K. R. Subbaswamy, M. Menon, A. Thess, R. E. Smalley, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus: "Diameter-selective Raman scattering from vibrational modes in carbon nanotubes," *Science*, **275** (1996) 187.
- 19) H. Dai, A. G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert and R. E. Smalley: "Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide," *Chem. Phys. Lett.*, **27** (1996) 471.
- 20) J. Kong, H. T. Soh, A. M. Cassell, C. F. Quate and H. Dai: "Synthesis of individual single-walled carbon nanotubes on patterned silicon wafers," *Nature*, **395** (1998) 878.
- 21) J. Chen, M. A. Hamon, H. Hu, Y. Chen, A. M. Rao, P. C. Eklund and R. C. Haddon: "Solution properties of single-walled carbon nanotubes," *Science*, **282** (1998) 95.
- 22) H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezumi, S. Suzuki, Y. Ohtsuka and Y. Achiba: "Optical properties of single-wall carbon nanotubes," *Synth. Met.*, **103** (1999) 2555.
- 23) R. Saito, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus: "Trigonal warping effect of carbon nanotubes," *Phys. Rev. B*, **61** (2000) 2981.
- 24) T. Ando: "Excitons in carbon nanotubes," *J. Phys. Soc. Jpn.*, **66** (1997) 1066.
- 25) M. Ichida, S. Mizuno, Y. Tani, Y. Saito and A. Nakamura: "Exciton effects of optical transitions in single-wall carbon nanotubes," *J. Phys. Soc. Jpn.*, **68** (1999) 3131.
- 26) S. D. M. Brown, P. Corio and A. Marucci, M. A. Pimenta, M. S. Dresselhaus and G. Dresselhaus: "Second-order resonant Raman spectra of single-walled carbon nanotubes," *Phys. Rev. B*, **61** (2000) 7734.
- 27) M. Sugano, A. Kasuya, K. Tohji, Y. Saito and Y. Nishina: "Resonance Raman scattering and diameter-dependent electronic states in single-wall carbon nanotubes," *Chem. Phys. Lett.*, **292** (1998) 575.
- 28) M. Milnera, J. Kürti, M. Hulman and H. Kuzmany: "Periodic resonance excitation and intertube interaction from quasicontinuous distributed helicities in single-wall carbon nanotubes," *Phys. Rev. Lett.*, **84** (2000) 1324.

(2000 年 10 月 24 日受理)