

銀ナノ粒子を配置した MoS_2 薄膜のラマンスペクトルの理論解析
Theoretical analysis of Raman spectra for MoS_2 thin films with Ag nano particles

京都大学 工学研究科 分子工学専攻 杉山 佳奈美

研究成果概要

ラマン分光法は、気体、液体、固体など物質の状態に関係なく、あるがままの状態でスペクトルが測定可能なため、生体分子やポリマー、薄膜など様々な物質の解析に広く用いられてきた。しかし得られたスペクトルだけでは解釈が困難なことも多く、理論計算による解析が必要とされている。近年、大阪大学の馬越貴之講師らは、 MoS_2 薄膜に銀ナノ粒子を担持すると、ラマン禁制だった振動モードが許容となり、銀ナノ粒子のラマンイメージングが可能となることを明らかにした。しかし、その理由は未解明である。これまで MoS_2 薄膜など単純な薄膜のラマンスペクトルの解析は、密度汎関数摂動理論(DFPT)などを用いて広く行われてきた。一方、分子やナノ粒子が吸着や担持した薄膜のラマンスペクトルの解析は、大きなサイズの系を取り扱う必要があり計算コストが跳ね上がるため、ほとんど行われていない。そこで本研究では、京都大学化学研究所のスーパーコンピュータシステムを活用して、銀ナノ粒子が担持した MoS_2 薄膜のラマンスペクトルを解析し、ラマン禁制モードが許容となる分子論的起源を解明することを目的とする。

本年度はまず、 MoS_2 結晶および MoS_2 薄膜の構造最適化とラマンスペクトルの解析を行った。計算には CASTEP を利用し、汎関数に LDA を用いた。まず、 MoS_2 結晶の原子座標と格子定数の最適化を行った。六方晶系に属する MoS_2 結晶の格子定数 a と c はそれぞれ 3.09 Å, 12.8 Å となり、実験値 3.15 Å, 12.3 Å とよく一致した。次に、ユニットセルを c 軸方向に 2 倍に拡張し、2 層の MoS_2 薄膜スラブモデルを作成して構造を最適化した(図 1)。このとき結晶格子は固定し、原子座標のみを最適化した。得られた最適化構造に対し、DFPT により赤外およびラマンスペクトルを計算した(表 1)。得られた振動数や振動モードは、先行研究とよく一致する。今後は作成した構造を元に、より大規模な MoS_2 薄膜スラブモデルを作成し、銀ナノ粒子を配置してスペクトル計算と解析を行う予定である。

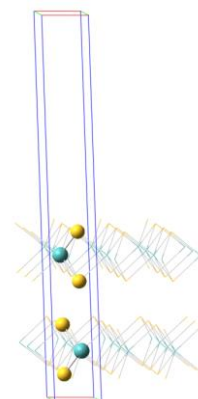


図 1. 2 層の MoS_2 薄膜の最適化構造。ユニットセル内の原子を球で示した。

表 1. 2 層の MoS_2 薄膜の赤外スペクトルとラマンスペクトルの振動数(単位 cm^{-1})。

振動数	IR	Raman
26.8	No	Yes
45.9	No	Yes
292.6	Yes	No
293.8	No	Yes
375.3	Yes	No
375.6	No	Yes
418.7	Yes	No
421.6	No	Yes
466.6	Yes	No
467.9	No	Yes