

近赤外領域におけるカーボンナノチューブの超高速発光ダイナミクス

(学習院大・理) 原 華, ○高屋 智久, 岩田 耕一

【序】カーボンナノチューブ (CNT) は炭素原子のみから構成される円筒形の化合物である[1]. CNT は近赤外領域に発光を示し, その波長は円筒の直径および巻き方に依存する[2]. しかし, CNT の発光の寿命およびその機構が, CNT の構造とどのように関係するかは明らかでない. 本研究では, フェムト秒時間分解近赤外分光計を用いて波長 850~1400 nm における単層カーボンナノチューブ (SWNT) の時間分解近赤外発光スペクトルを測定した. その結果, 異なる構造を持つ SWNT の発光バンドおよびその時間変化を同時に観測することができた.

【実験】ポンプ・プローブ法を用いたフェムト秒時間分解近赤外吸収測定を行った. 再生増幅したチタンサファイアレーザーの出力 (Coherent, Legend Elite, 波長 800 nm, パルス幅 80 fs, 繰り返し周波数 1 kHz) を第二高調波 (400 nm, 0.5 μ J) に変換し, ポンプ光とした. また, チタンサファイアレーザー出力のごく一部を 6 mm 厚のサファイア板に集光して白色光に変換し, プローブ光とした. 試料を透過したプローブ光を分光器で分散し, 512 素子の液体窒素冷却 InGaAs アレイ検出器 (Horiba Jobin Yvon, Symphony IGA) で検出した. 試料は, 異なる直径および巻き方を持つ多数の SWNT の混合物である. これを水中に分散し, 光路 1 mm の石英セルに保持して測定をおこなった.

【結果と考察】波長 850~1400 nm における SWNT の時間分解近赤外スペクトルを, -10 ps から 250 ps までの時間範囲で測定した. 得られたスペクトルを図 1 に示す. 観測された吸光度変化は負の値である. 励起後 0.4 ps のスペクトルは, 7 本の狭帯域な

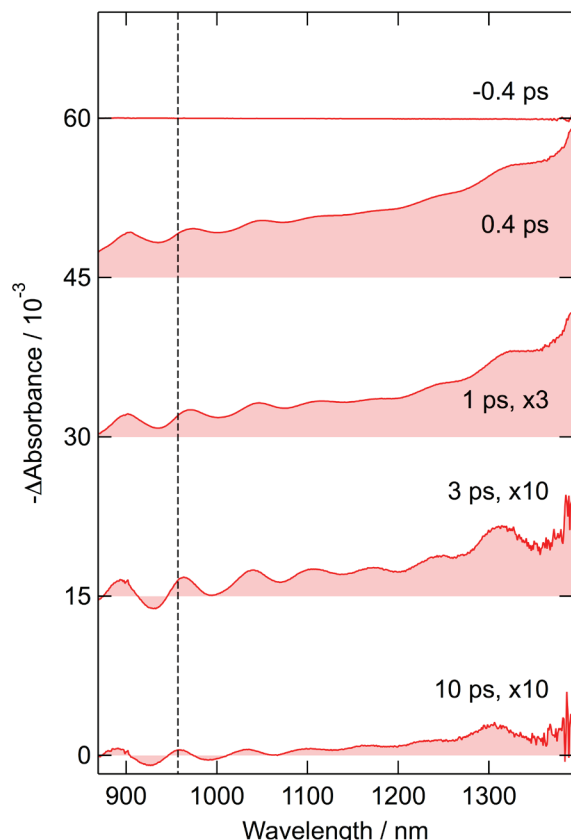


図 1 単層カーボンナノチューブのフェムト秒時間分解近赤外スペクトル. 縦の点線は波長 957 nm のバンドが短波長シフトしていることを示すためのガイドである.

バンド, および 850 nm から 1400 nm より長波長にかけて広がるバンドを持つ. 広帯域なバンドは 1 ps 程度の寿命で減衰するのに対し, 7本の狭帯域なバンドは 10 ps 以降も観測される. また, 7本のバンドはいずれも時間とともに短波長シフトする. スペクトル形状が時間とともに大きく変化することから, 観測された過渡近赤外スペクトルは各遅延時間における SWNT の誘導放出に帰属される.

7本の狭帯域なバンドは, それぞれ異なる構造をもった SWNT からの発光であると考えられる. 狭帯域なバンドの時間変化を解析するため, 各バンドをローレンツ関数で最小二乗解析し, ピークの強度, 位置, および幅を見積もった. 波長 957 nm に現れるバンドについて解析した結果を図 2 に示す. ピーク強度は 2 つの減衰成分を持つ (図 2(a)). したがって, SWNT の励起状態は, 2 つの過程で基底状態へと緩和することが分かった. 減衰の時定数を求めるため, 二重指数関数を用いて最小二乗解析を行った. その結果, 時定数は 1.2 ± 0.2 ps および $(1.1 \pm 0.1) \times 10^2$ ps と見積もられた.

いっぽう, ピーク位置は励起後 15 ps の間に 13 nm 短波長側にシフトする (図 2(b)). また, ピークの半値半幅は同程度の時定数で 5 nm 減少する (図 2(c)). ピークの短波長シフトは単一の指数関数でよく近似でき, シフトの時定数は 2.4 ± 0.3 ps と見積もられた. この時定数はピーク強度の減衰の時定数とは異なっている. すなわち, 電子状態の緩和とは異なる過程を示している. われわれは, ピークの位置および幅の変化が SWNT の周囲の温度変化, あるいは SWNT の構造変化を示唆していると考えている.

【参考文献】

- [1] S. Iijima, *Nature* **354**, 56 (1991).
 [2] S. M. Bachilo, M. S. Strano, C. Kittrell, R. H. Hauge, R. E. Smalley, and R. B. Weisman, *Science* **298**, 2361 (2002).

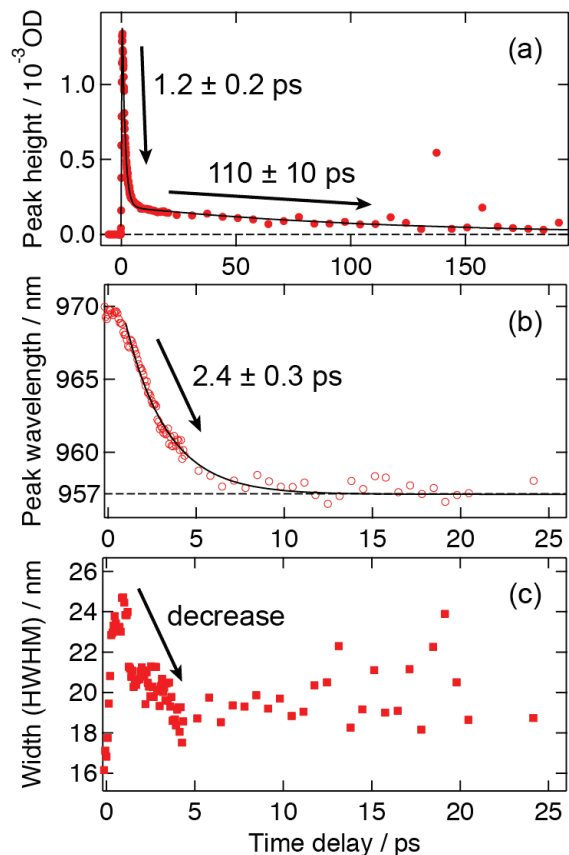


図 2 波長 957 nm のバンドの高さ(a), ピーク位置(b), および半値半幅(c)の時間変化. ●, ○, ■はそれぞれバンドをローレンツ関数で最小二乗解析して得られた高さ, 位置, 幅の値を示す. (a), (b)の実線はそれぞれ二重指数関数および単一指数関数による最小二乗解析の結果を表す.