

3C06

カーボンナノチューブ構造分布評価法としての発光マッピング

(産総研・ナノカーボン^{*}, JST-CREST^{**}, JFCC^{***}, 東北大院理^{****}) ○岡崎俊也^{*,**}, 齋藤毅^{*}, 松浦宏治^{*,***}, 大嶋哲^{*}, 湯村守雄^{*}, 小山祐二^{****}, 齋藤理一郎^{*,****}, 飯島澄男^{*}

【序】2002年に発見された単層カーボンナノチューブ(SWNTs)の発光現象(PL)は、SWNTsの電子物性を調べる新しく強力な手段となりつつある。この手法の最大の特長は、試料を連続的に光励起し、その発光スペクトルを2次元的にマッピングできる点にある。つまり、吸収スペクトルでは区別不可能な同じ吸収波長をもつSWNTsでも、発光波長が異なれば、そのふたつを区別することができるのである。その結果、一つ一つの発光ピークの起源を特定のカイラル指数のSWNTsに同定することができ、例えば、温度や圧力などの外部環境の変化がSWNTsの電子構造に及ぼす影響を、分子構造別に、各スペクトルのピーク位置や形状変化を通じて調べることができる。

この手法の実際的な応用法として、各発光ピークの強度から、バルク試料中のSWNTsの種類(カイラリティー)やその混合比を求めることが考えられる。しかしながらこの試みを達成するのは容易ではない。まず1番目の問題点として、SWNTsはバンドル状態では発光しないので、1本1本の孤立したチューブに分散させる必要がある。このためドデシル硫酸ナトリウム(SDS)などの界面活性剤を用い、水(重水)中に分散させるのだが、この界面活性剤による分散過程が、全種類のSWNTsについて一様に働くのかどうかは未だに明らかでない。2つ目の問題点として、発光量子収率はSWNTsの種類によって異なると考えられるので、各SWNTsの発光量子収率による補正が必要となるが、それらの値はまだわかっていない。

今回、我々はCVD法で合成されたSWNTsにおいて、as-grown状態からバンド間遷移由来の発光信号を得ることに初めて成功した。As-grown状態から発光が得られた理由は、試料中に孤立あるいは数本のバンドル状態になったSWNTsが偶然含まれていたためだと思われる。そして、得られた6本の発光信号の相対強度を、現在良く用いられている3種類のミセル重水溶液のそれと比べることによって、分散過程の依存性を調べた。

また、各カイラリティーをもつSWNTsの発光量子収率を、吸収強度、分子内電子緩和および発光強度の積として理論計算した。そして得られた発光量子収率で実験から得られた発光強度を補正することにより、バルク試料中のカイラリティー分布を見積もった。得られた結果は透過型電子顕微鏡観察による直径分布と比較し、考察した。

【実験】測定に用いたSWNTsはDirect-Injection-Pyrolytic-Synthesis法(DIPS-SWNTs) [1]で合成された。各ミセル分散溶液は文献2のレシピに基づき作製した。具体的には、試料を1wt%ミセル中水溶液中、200W homogenizerで10分間、agitationした。その後、36000 rpm, 2.5時間遠心分離し、上澄みを使用した。発光測定にはSPEX Fluorolog 3-2 TRIAX(堀場製作所)を、近赤外光検出にはH9170-75(浜松ホトニクス)をもちいた。典型的な測定条件はスリット幅10 nm、測定ステップ5nmである。

【結果と考察】図(a)はas-grown状態のDIPS-SWNTsから得られた発光スペクトルを示す。発光ピークを強調するために幾つかの境界線を引いてある。点線で示したのは、可視光領域でグラ

ファイト関連物質から得られた各ラマンモードの分散を元に外挿したものである。発光信号の他に5次までのラマン線も観測されていることがよくわかる。DIPS-SWNTs の SDS ミセル重水溶液の発光マップ (図(b)) との類似性から、as-grown DIPS-SWNTs においても、(7,5), (7,6), (8,4), (8,6), (9,4), (10,2)の6本のピークが観測できていることがみてとれる。

各SWNTsの発光量子収率が補正されていないとはいえ、as-grown SWNTsから得られたPL信号強度は、バルク試料中における各SWNTsの含有量を反映しているだろう。As-grown DIPS-SWNTs から得られた各SWNTsのPL相対強度比(I_{PL}^{AG})をミセル溶液中のそれと比べることによって、界面活性剤による分散プロセスの影響を調べることができる。DIPS-SWNTs/SDS/D₂Oから得られた各SWNTsのPL相対強度比(I_{PL}^{SDS})をas-grown DIPS-SWNTsのそれで割ったもの(I_{PL}^{SDS}/I_{PL}^{AG})をSWNTsの直径に対してプロットしたところ、SWNTsの直径が大きくなるにつれ、 I_{PL}^{SDS}/I_{PL}^{AG} の値が相対的に小さくなっていることがわかった。この結果は、SDSによる分散プロセスを経ることによって、直径の細いナノチューブの割合が多くなったということを意味している。一方、SDBS分散溶液については、このような傾向はみられず、直径の小さいSWNTsも大きなSWNTsも比較的均等に分散されていることを示唆する結果が得られた。このことは、より太い直径を持つレーザー蒸発法で合成されたSWNTsからの発光がSDS分散溶液からは観測されず、SDBSを用いると観測されたという以前の報告 [3] と矛盾がない。当日は、これらのPL相対発光強度を、理論計算された発光収率で補正することによって求めたカイラリティー分布についても考察をおこなう予定である。

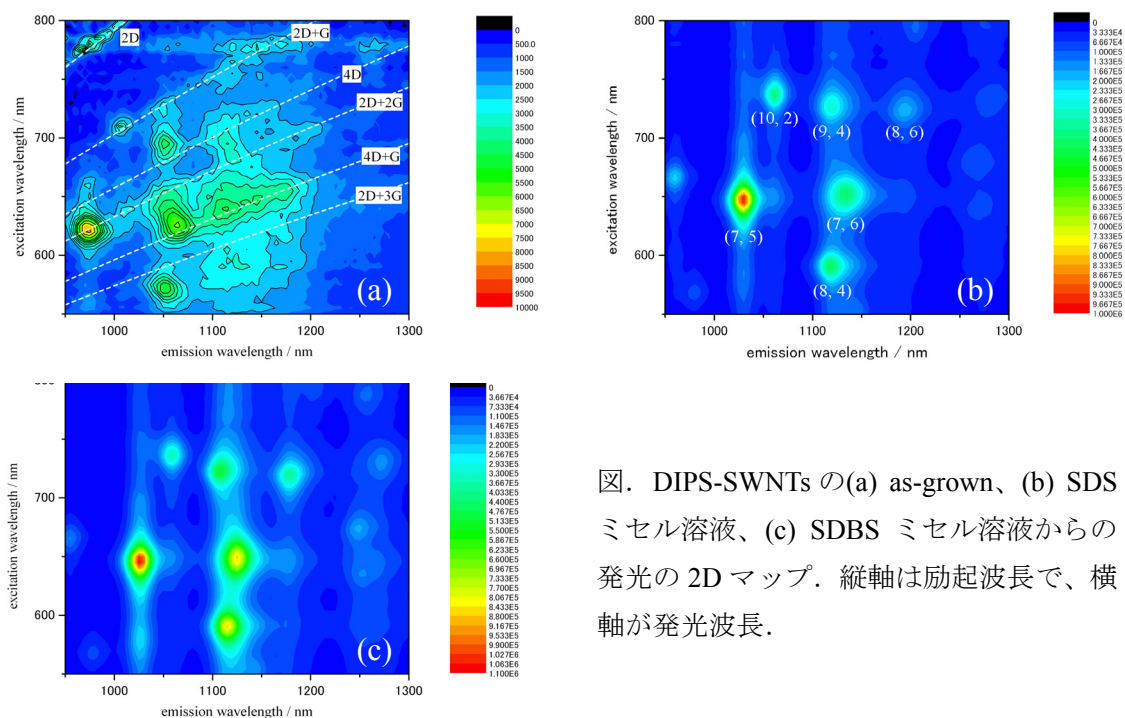


図. DIPS-SWNTs の(a) as-grown、(b) SDS ミセル溶液、(c) SDBS ミセル溶液からの発光の2Dマップ。縦軸は励起波長で、横軸が発光波長。

【参考文献】

1. T. Saito *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 10647 (2005).
2. S. Bachilo *et al.*, *Science*, **298**, 2361 (2002).
3. S. Lebedkin *et al.*, *New J. Phys.*, **5**, 140 (2003).