

シゾフィラン-単層カーボンナノチューブ複合体の近接場 二光子発光分光

(分子研・総研大¹, 九大院・SORST²) ○井村 考平¹, 岡本 裕巳¹,
沼田 宗典², 新海 征治²

【序】単層カーボンナノチューブ (SWNT) の電氣的・光学的性質は、学術面のみならず応用面でも興味深い。近年、化学修飾技術の進展により SWNT を溶液中に分散させることが可能となり、分散状態における SWNT の光学特性の研究が可能となってきた。しかし、直径やカイラリティの異なる多数の SWNT を含む試料を用いた測定では、光学特性の解釈がしばしば困難となる。光学特性の理解のためには、孤立した状態での SWNT の観測が本質的である。本研究では、近接場二光子発光分光法を用いて孤立状態のシゾフィラン-SWNT 複合体を空間的に選別し、その発光特性を考察した。

【実験】シゾフィラン-SWNT 複合体は、1 μm 程度に切断した SWNT (HiPco, 直径 0.7~1.5 nm) を分散させた水溶液とシゾフィランを含む DMSO 溶液から生成した。複合体は、SWNT 外周をシゾフィランがらせん状に被覆した構造である¹⁾。この複合体を遠心分離しカバーガラス上に分散させて測定対象とした。開口型近接場光学顕微鏡 (空間分解能: 数十 nm) を用いて、光ファイバプローブの開口部より複合体を照射し、二光子誘起発光を励起した。発光は、対物レンズで集光後検出した。光源は、モードロックチタンサファイアレーザー (波長 780-920 nm, パルス幅約 100 fs) を用いた。入射偏光は 1/2 及び 1/4 波長板で制御した。また、検出光の偏光方向は検光子で識別した。

【結果及び考察】シゾフィラン-SWNT 複合体は、近赤外パルス光励起により可視領域で発光することが観測された。発光強度の入射強度依存性から、発光が二光子吸収により励起されることが明らかとなった。また複合体の発光スペクトルを測定した結果、すべての複合体が可視域にピーク波長を示さないことが明らかとなった。このことは、半導体性の SWNT でしばしば観測されるバンド間遷移に帰属される発光過程が起こらないことを示唆している。高分子との複合体や機能化された SWNT では、バンド間遷移に帰属されない非常に量子効率の高い発光が励起されることが知られている²⁾。このことから、シゾフィラン-SWNT 複合体においても、これと同様の発光過程が寄与していると推測される。図 1 にシゾフィラン-SWNT 複合体の二光子励起確率像を示す。複合体が長さ 1 μm 程度の線状形態を持つこと、また入射偏光方向と観測される複合体の長軸方向に強い相関があることが分かる。発光強度の入射偏光角依存性 (図 2 (a)) は、 \cos^2 型関数でフィットでき、このことは二光子の励起過程が段階的に起こることを示している。SWNT の直径とその共鳴エネルギー (Kataura プロット)³⁾ を考慮すると、最初の励起過程は S_2 状態に共鳴して起こる

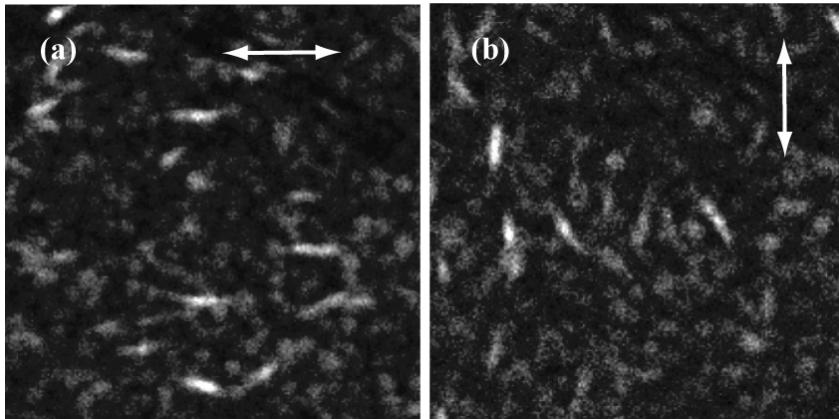


図1. シズフィラン-SWNT複合体の近接場二光子励起像(矢印は偏光方向)。励起波長: 790 nm。検出波長: 450~650 nm。走査範囲は、 $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ 。

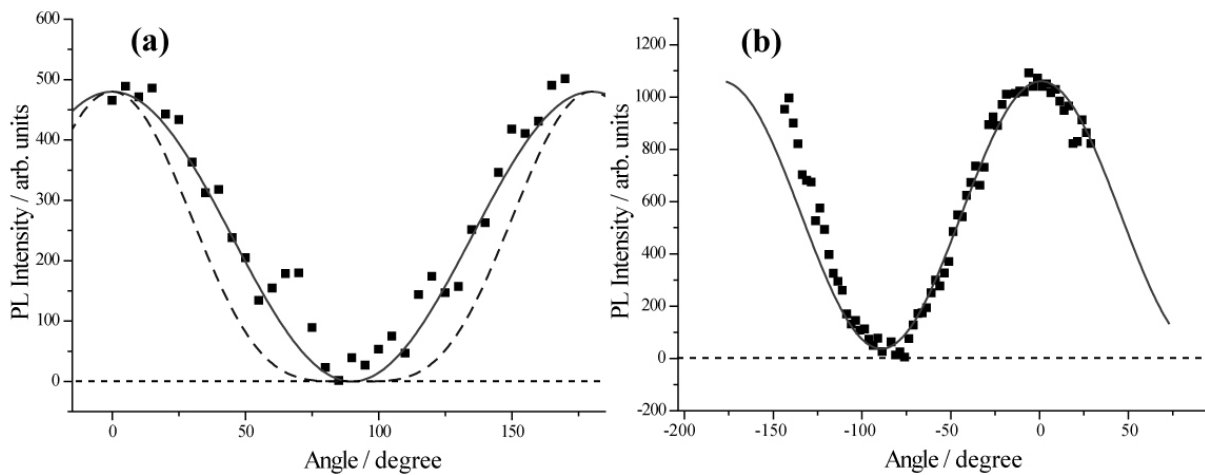


図2. シズフィラン-SWNT複合体の二光子発光の(a)入射偏光依存性、(b)偏光特性。横軸は、複合体長軸方向と電場ベクトルとのなす角度を表す。実線は \cos^2 型関数、破線は \cos^4 型関数を示す。

ことが推察される。また発光の偏光特性(図2(b))から、発光が複合体の長軸方向に偏光していることがわかる。これらの結果は、励起および発光過程の遷移モーメントの方向が複合体長軸方向と平行であることを示し、発光過程がSWNTの形状特性を強く反映することを示唆している。発光過程の詳細については、発表当日議論する。

【参考文献】

- 1) M. Numata, M. Asai, K. Kaneko, A.-H. Bae, T. Hasegawa, K. Sakurai, S. Shinkai, *J. Am. Chem. Soc.* 127, 5875 (2005).
- 2) B. Zou, Y. Lin, L. Monica Vaca, K. A. Shiral Fernando, B. A. Hurruff, Y.-P. Sun, *J. Phys. Chem. B* 110, 3001 (2006).
- 3) H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezue, S. Suzuki, Y. Ohtsuka, Y. Achiba, *Synth. Met.* 103, 2555 (1999).