# 学位論文

# 単層カーボンナノチューブの カイラリティ制御合成に向けた蛍光分光

# 平成18年6月

# 宮内 雄平

目次

第	1章 序論		1
1.1	はじめに		1
	1.1.1 研究	の背景	1
	1.1.2 研究	の目的	2
1.2	単層カーボ	シナノチューブ (SWNTs)	3
	1.2.1 構造	と電子状態	3
	1.2.1.1	SWNTs の構造表示法	3
	1.2.1.2	SWNTs の電子状態	5
	1.2.1.3	フォノン構造	10
	1.2.2 SWN	Tsの合成法	10
	1.2.3 生成	機構	13
1.3	SWNTs のう	<b>分光分析</b>	14
	1.3.1 光と	物質の相互作用	15
	1.3.2 SWN	Tsの光学遷移	16
	1.3.2.1	1 電子近似による説明	16
	1.3.2.2	光学遷移の励起子描像	17
	1.3.2.3	SWNTs の光学遷移における励起子効果	20
	1.3.3 SWN	Tsの光吸収	21
	1.3.3.1	吸光分光法の原理と測定装置	21
	1.3.3.2	SWNTs の光吸収スペクトル	21
	1.3.4 SWN	Ts の共鳴ラマン分光	23
	1.3.4.1	ラマン分光法の原理と測定装置	23
	1.3.4.2	SWNTs の共鳴ラマン散乱スペクトル	26
	1.3.5 SWN	Ts の発光 (photoluminescence)	27
	1.3.5.1	発光分光法の原理と測定装置	27
	1.3.5.2	SWNTs の発光スペクトル	30

第2章 アルコール CCVD 法により合成した単層カーボンナノチューブの蛍光分光 33				
2.1	はじめに			
2.2	アル	コール CCVD 法による SWNTs の合成	34	
	2.2.1	触媒金属の調製	34	
	2.2.2	SWNTs の合成	34	
	2.2.3	発光測定のための試料の作成	35	
2.3	結果。	と考察	36	
	2.3.1	相対発光強度の合成温度依存性	36	
	2.3.2	相対発光強度の"ファミリー"依存性	38	
	2.3.3	光吸収、ラマン分光との比較	39	
	2.3.4	カイラリティ分布の推定	40	
	2.3.5	光吸収スペクトルとの詳細な比較	43	
	2.3.6	SWNTs 生成時の構造選択性のモデル	45	
	2.3.7	別解釈の可能性	47	
	2.3.8	カイラリティ制御合成に向けて	48	
2.4	第21	章のまとめ	48	

第:	3 章 単層カーボンナノチューブの発光励起スペクトルにおける同位体効果	50
3.1	はじめに	50
3.2	励起子フォノンサイドバンド	51
3.3	フォノンエネルギーの同位体シフト	53
3.4	炭素 13 同位体からなる SWNTs(SW <sup>13</sup> CNTs)の合成	53
3.5	結果と考察	54
	3.5.1 SW <sup>13</sup> CNTs の共鳴ラマン分光	54
	3.5.2 SW <sup>13</sup> CNTs の発光励起分光	55
	3.5.2.1 SW <sup>13</sup> CNTs の PL マッピング	55
	3.5.2.2 (7,5) SWNTs の PLE スペクトルにおける同位体効果	57
	3.5.2.3 (6,5) SWNTs の PLE スペクトルにおける同位体効果	63
3.6	第3章のまとめ	64

第	4章 単層	カーボンナノチューブの発光励起スペクトルの光学異方性	65
4.1	はじめに		65
4.2	SWNTs の	光学遷移の異方性	67
4.3	バルク SV	WNTs 試料の偏光吸収と発光の定式化	69
	4.3.1 バリ	-ク SWNTs 試料の光吸収の偏光依存性	69
	4.3.2 配向	可をもつ SWNTs 試料からの発光の偏光依存性	73
	4.3.2.1	配向軸に対して垂直な方向から光を入射する場合	73
	4.3.2.2	2 配向軸と平行な方向から光を入射する場合	75
4.4	ゼラチン	蓐膜中に配向させた SWNTs の偏光発光励起分光	76
	4.4.1 ゼラ	ラチン-SWNTs 配向膜の作成	77
	4.4.2 偏为	と吸光分光による配向度の評価	78
	4.4.3 軸重	E直励起吸収による発光測定のための光学系と試料の配置の検討	80
	4.4.3.1	配向方向, 偏光子角度と測定される発光強度の関係	81
	4.4.3.2	2 光学系と試料の配置	83
	4.4.3.3	) 測定データの補正	85
	4.4.4 結界	そと考察	85
	4.4.4.1	発光強度の入射光偏光角依存性	85
	4.4.4.2	2 配向 SWNTs-ゼラチン膜の偏光 PL マッピング	89
	4.4.5 4.4	節のまとめ	90
4.5	界面活性	剤を用いて重水中に分散した SWNTs の偏光発光励起分光	91
	4.5.1 試料	4の作成	91
	4.5.2 ラン	·ダム配向 SWNTs 試料の偏光発光励起分光	91
	4.5.2.1	光学系と試料の配置	91
	4.5.2.2	2 測定データの補正	92
	4.5.2.3	SWNTsの光学遷移の選択則と発光偏光の関係	93
	4.5.3 PL	anisotropy と発光スペクトルの分解	94
	4.5.4 結界	そと考察	99
	4.5.4.1	ランダム配向 SWNTs 試料の偏光 PL マッピングと PL anisotropy	99
	4.5.4.2	P Fundamental anisotropy の見積もりと PLE スペクトルの分解	100
	4.5.4.3	PL マップの分解	103

	4.5.4.4	様々な(n, m)SWNTs の軸垂直励起 PL マップ	104
	4.5.4.5	軸平行励起と軸垂直励起に対する PLE ピーク位置の比較	105
	4.5.4.6	SWNTs 中のクーロン相互作用の強さの見積もり	107
	4.5.4.7	軸垂直励起に対する励起子結合エネルギーの見積もり	108
	4.5.5 4.5 鎖	iのまとめ	111
第 5	章 結論		112
謝辞			115
参考文献			117
付録	Α		
A.1	補正関数		а
A.2	発光強度の	測定値の誤差について	b
A.3	PL anisotro	opyの相対誤差の見積もり	С

# 第1章

# 序論

# 1.1 はじめに

第1章では,研究の背景と目的について述べた後,第2章以降の内容に関連する基礎事項について概説する.

# 1.1.1 研究の背景

1991年、カーボンナノチューブは Iijima によりアーク放電法でフラーレンを合成する研究の過 程で発見された[1]. Fig. 1.1 に各種カーボンナノチューブの模式図を示す.カーボンナノチューブ はその構造により、グラファイトの一層(グラフェンシート)を円筒状に丸めた構造の単層カー ボンナノチューブ (single-walled carbon nanotubes, SWNTs) と、中空の筒が入れ子状に重なった構 造の多層カーボンナノチューブ (multi-walled carbon nanotubes, MWNTs) に大別される.初めに発 見されたのは MWNTs であり[1], SWNTs は 1993年、金属微粒子を混合した炭素電極を用いたア ーク放電実験により発見された[2].



Fig. 1.1 Various carbon nanotube morphologies.

直径が 1nm 程度,長さが数 µm~数 cm 程度と非常に細長い形をしている SWNTs は,そのサイ ズと構造に特有の様々な興味深い物性を持っており,多くの応用が期待されている.例えば,グ ラフェンシートの巻き方(カイラリティ)によって電気的性質が大きく変化することや,機械的 強度や熱伝導率が非常に大きいといった特異な物性を応用して,電子素子,平面型ディスプレー などのための電界放出電子源,光学素子,走査型プローブ顕微鏡の探針,熱伝導素子,高強度材 料,導電性複合材料などとして利用するための研究開発が活発に行われている[3-5].

半導体素子としての利用など、1次元ナノ材料としての SWNTs の特異な電子物性を生かした応 用のためには、そのカイラリティや長さ、配置などを自在に制御する技術が必要である.しかし ながら、SWNTs の幾何構造の完全な制御は未だ実現しておらず、一刻も早いカイラリティ制御法 の確立が望まれている.

SWNTs の構造や物性の評価には、光学測定の手法が広く用いられている.これまでに、吸光分 光やラマン分光法によって、SWNTs の物性に関する様々な知見が得られてきた[3-5].最近では、 SWNTs を孤立化することで光励起による蛍光発光 (photoluminescence, PL) が生じることが明ら かとなり[6],発光励起分光 (photoluminescence excitation spectroscopy, PLE) により、SWNTs 試料 やカイラリティごとに特有の半導体 SWNTs の光物性も次々と明らかになりつつある[6-18].

PL 測定では、発光ピークを与える励起エネルギーと発光エネルギーの組み合わせは SWNT の カイラリティごとに固有であり、励起光をスキャンして発光スペクトルを等高線図としてマッピ ング (PLマッピング)することで、半導体 SWNTs のそれぞれのカイラリティごとの PLE スペク トルを発光エネルギー軸上で分離してとらえることができる。各カイラリティに対応する発光ピ ークの強度は、それぞれの (n, m) SWNTs の存在量と光吸収、内部緩和、発光の遷移確率の積に 比例すると考えられる[19].したがって、各遷移確率に関する適切な理論的推定と組み合わせるこ とで、発光分光法は SWNTs 合成研究における強力なカイラリティ分布測定手段となることが期待 されている。しかしながら、現時点では実際の SWNTs 試料のカイラリティ分布と測定される発光 スペクトルとの対応関係が完全には明らかになっていないことや、PLE スペクトル中に未だ起源 の明らかでない様々なサブピークが存在することなど、SWNTs の蛍光発光の詳細については未だ に不明な点が多い。

### 1.1.2 研究の目的

本研究では,SWNTsのカイラリティ制御合成の実現に向けて,

1) SWNTs 合成時の実験条件と得られるカイラリティ分布の関連を明らかにすること

2

2) SWNTs の発光励起スペクトルのピーク構造の詳細とその起源を実験的に明らかにすること を目的とする.目的1)のため、本論文第2章では、様々な実験条件で合成された SWNT 試料の 蛍光分光測定を行い、これまでに報告された発光強度の理論的予測[19,20]と各カイラリティに対 応する発光強度の測定結果とを組み合わせて、SWNTs 試料中のカイラリティ分布を推定する.さ らに、合成条件の変化に伴うカイラリティ分布の変化から、合成時のカイラリティ選択性とその メカニズムについて考察する.

目的 2) のため、第 3 章では同位体置換 SWNTs を合成し、ラマンスペクトルの変化からフォノ ンエネルギーの変化を確認し、励起子・フォノン相互作用に起因する PLE ピークの同定を行う. また、第 4 章では、SWNTs を孤立状態に保ったまま配向させる方法を開発し、偏光発光励起分光 法により PLE スペクトルの偏光依存性を調べ、SWNT 軸に垂直な偏光による励起(軸垂直励起) に起因する PLE ピークを同定する. さらに、様々なカイラリティについて軸垂直励起遷移の光励 起エネルギーを測定し、軸垂直励起に対する励起子効果と測定結果の関連について考察する.

# 1.2 単層カーボンナノチューブ(SWNTs)

# 1.2.1 構造と電子状態

#### 1.2.1.1 SWNTs の構造表示法

SWNTs はグラフェンシートを筒状にくるりと巻いた構造をしているが、その太さや巻き方、す なわちカイラリティは様々であり、螺旋的に巻かれたものもあればそうでないものもある。そう いった様々な SWNTs の構造はカイラル指数 (n, m) と呼ばれる 2 つの整数を用いて表示する。グ ラフェンシートの炭素原子の 6 員環構造を Fig.1.2 に示す。今、点 O と、点 O からベクトル C<sub>h</sub>だ け離れた点が重なるようにグラフェンシートを巻く場合を考える。このときのベクトル C<sub>h</sub>はカイ ラルベクトル (chiral vector) と呼ばれ、2 次元六角格子の基本並進ベクトル  $\mathbf{a}_1 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, \frac{1}{2}a\right),$  $\mathbf{a}_2 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, -\frac{1}{2}a\right)$ とカイラル指数 (n, m) を用いて、  $C_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 \equiv (n,m)$  (1.1)

のように表される.(但し,  $a = |\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| = \sqrt{3}a_{C-C} = \sqrt{3} \times 1.42$  Å)

3



Fig. 1.2 Unrolled honeycomb lattice of a (6, 3) SWNT.

この時得られた SWNT のカイラリティを (n, m) と表現する. (n, m) が与えられれば SWNT の基本的な構造が以下のように決まる. ナノチューブの直径  $d_i$ ,  $\mathbf{a}_1$ ベクトルとカイラルベクトル  $\mathbf{C}_h$ のなす角(カイラル角) $\theta$ , ナノチューブの軸方向の基本並進ベクトルである格子ベクトル (lattice vector) T はそれぞれ,

$$d_t = \frac{a\sqrt{n^2 + nm + m^2}}{\pi} \tag{1.2}$$

$$\theta = \cos^{-1} \left( \frac{2n+m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}} \right) \quad (|\theta| \le \frac{\pi}{6})$$
(1.3)

$$\mathbf{T} = \frac{\left[(2m+n)\mathbf{a}_1 - (2n+m)\mathbf{a}_2\right]}{d_R}$$
(1.4)

$$T \equiv \left|\mathbf{T}\right| = \frac{\sqrt{3}}{d_R} \left|\mathbf{C}_h\right| \tag{1.5}$$

但し、 $d_R$ はnとmの最大公約数dを用いて

$$d_{R} = \begin{cases} d & \text{if } (n-m) \text{ is mutiple of } 3d \\ 3d & \text{if } (n-m) \text{ is not mutiple of } 3d \end{cases}$$
(1.6)

と,表される.また,カイラルベクトル C<sub>h</sub>と格子ベクトル T で囲まれる単層カーボンナノチュー ブのユニットセル内に含まれる炭素原子数 2*N* は

$$2N = 2 \frac{|\mathbf{C}_h \times \mathbf{T}|}{|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|} \tag{1.7}$$

となる.

カイラリティが (n, 0) ( $\theta = 0^{\circ}$ )の構造はジグザグ型 (zigzag), (n, n) ( $\theta = 30^{\circ}$ )の構造は アームチェアー型 (armchair), その他の場合はカイラル型 (chiral) ナノチューブと呼ばれる. Fig.1.3 に3つの異なるカイラリティの単層カーボンナノチューブの構造を示す.

## 1.2.1.2 SWNTs の電子状態

SWNTs の電子状態は、SWNTs の電子デバイス応用にとって重要であるばかりでなく、SWNTs の共鳴ラマン分光、吸光分光、蛍光分光などの分光測定におけるスペクトルの解釈などに関連し ても非常に重要である.ここでは、π電子のみを扱う Tight-Binding (TB) 近似に基づいて[3]、カ イラリティー (n, m) のチューブの電子構造について説明する.

#### グラフェンシートの電子状態

SWNTs は、グラフェンシートを円筒状に丸めた構造をしている.従って、第一近似として、その電子状態はグラフェンシートの電子状態が、円筒状に丸められることによって生じる周期境界 条件によって変調されたものであると考えられる.そこでまずは、グラフェンシートの電子状態 について説明する.グラファイトの2次元エネルギー分散関係は、次の永年方程式から求められ る.

$$\det[H - ES] = 0$$



Fig. 1.3 Structure of (a) zig-zag type, (b) armchair type, and (c) chiral type SWNTs represented by (n, m) = (10, 0), (8, 8), and (10, 5) tubes, respectively.

(1.8)

但し,

$$H = \begin{pmatrix} \varepsilon_{2p} & -\gamma_0 f(k) \\ -\gamma_0 f(k)^* & \varepsilon_{2p} \end{pmatrix}$$
(1.9)

$$S = \begin{pmatrix} 1 & sf(k) \\ sf(k) * & 1 \end{pmatrix}$$
(1.10)

ここで、 $\epsilon_{2p}$ は炭素原子のクーロン積分であり、 $\gamma_0$ は隣接炭素原子の $\pi$ 電子軌道間の共鳴積分である. f(k)は、

$$f(\mathbf{k}) = e^{ik_x a/\sqrt{3}} + 2e^{-ik_x a/2\sqrt{3}} \cos\frac{k_y a}{2}$$
(1.11)

であり,  $a = |a_1| = |a_2| = \sqrt{3}a_{C-C}$ である.これを解くと、グラファイトの $\pi$ バンド及び $\pi^*$ バンドの エネルギー分散関係  $E_{\text{graphite}}^{\pm}(\mathbf{k})$ は

$$E_{graphite}^{\pm}(\mathbf{k}) = \frac{\varepsilon_{2p} \pm \gamma_0 \omega(\mathbf{k})}{1 \mp s \,\omega(\mathbf{k})} \tag{1.12}$$

と求まる. 但し, *w*(**k**)は

$$\omega(\mathbf{k}) = \sqrt{\left|f(\mathbf{k})\right|^2} = \sqrt{\left|\exp\left(ik_x a/\sqrt{3}\right) + 2\exp\left(-ik_x a/2\sqrt{3}\right)\cos\left(k_y a/2\right)\right|^2}$$
(1.13)

である.ここで複号(±)は+ $i\pi^*$ バンド、 $-i\pi\pi$ バンドに対応する. Fig.1.4 に、ブリルアンゾ ーン内のグラフェンシートのエネルギー分散 $E^{\pm}_{graphite}(\mathbf{k})$ を示す.

### 単層カーボンナノチューブの電子状態

単層カーボンナノチューブにおいては、グラフェンシートが円筒状に巻かれたことによる周期



Fig. 1.4 The energy dispersion relations for 2D graphite with  $\gamma_0 = 2.9$  eV and s=0.129 in the hexagonal Brillouin zone plotted as (a) a contour plot, and (b) a 3D diagram.



Fig. 1.5 Schematic of the expanded Brillouin zone of an SWNT.

境界条件により、グラフェンシートのブリルアンゾーン内の限られた波数ベクトルの波動関数だ けが定常的に存在を許される.電子波動関数がどのような波数ベクトルをとりうるかはカイラリ ティごとに異なり、とりうる波数ベクトルがそれぞれの(n,m) SWNTsの電子状態を決定する. Fig.1.5 に、グラフェンシートのブリルアンゾーン(六角格子)と、SWNTsのブリルアンゾーンの 一部(灰色の線分)を重ねて示す. Fig.1.5 に示したのは逆格子空間であり、**b**<sub>1</sub>と**b**<sub>2</sub>は

$$\mathbf{b}_1 = \left(\frac{1}{\sqrt{3}}, 1\right) \frac{2\pi}{a}, \mathbf{b}_2 = \left(\frac{1}{\sqrt{3}}, -1\right) \frac{2\pi}{a}$$
(1.14)

で、定義される逆格子ベクトルである. Fig.1.5 に示したように、SWNTs 上の電子の波動関数のと りうる波数ベクトルは、ベクトル K<sub>1</sub>と K<sub>2</sub>によって、

$$k \frac{\mathbf{K}_2}{|\mathbf{K}_2|} + \mu \mathbf{K}_1, \quad (\underline{\mathbb{H}} \, \cup, \, -\frac{\pi}{T} < k < \frac{\pi}{T}, \quad \mu = 0, \dots N - 1$$
(1.15)

で指定される N本の線分上の波数ベクトルだけである. グラフェンのブリルアンゾーン上に描か れたこのような線分は"カッティングライン"と呼ばれる. ここで, T は式 (1.5) に示した SWNT の基本並進ベクトルの大きさであり, N はユニットセル中の六角形の数である. K<sub>1</sub> と K<sub>2</sub> は

$$\mathbf{K}_{1} = \left[ (2n+m)\mathbf{b}_{1} + (2m+n)\mathbf{b}_{2} \right] / Nd_{R}, \quad \mathbf{K}_{2} = (m\mathbf{b}_{1} - n\mathbf{b}_{2}) / N$$
(1.16)

と表される.これらの値は、カイラル指数 (n, m) によって一意に定まることから、グラフェンシートで許されていた波数ベクトルのうちその SWNTs にとってどの波数ベクトルが許されるのかはそれぞれ異なることになる.SWNTs のエネルギー分散関係  $E^{\pm}_{\mu}(\mathbf{k})$ は、式 (1.15)の波数ベクトルをグラフェンシートの分散関係  $E^{\pm}_{graphile}(\mathbf{k})$ の k ベクトルに代入して、

$$E_{\mu}^{\pm}(\mathbf{k}) = E_{graphite}^{\pm}\left(k\frac{\mathbf{K}_{2}}{|\mathbf{K}_{2}|} + \mu\mathbf{K}_{1}\right)$$
(1.17)

で与えられる.ここで,SWNTsの性質を左右する重要なポイントは,Fig.1.5中の灰色の線分,つまりSWNTs上での電子波動関数のとりうる波数ベクトルが,六角形のブリルアンゾーンの頂点である K 点付近をどのように横切るかということである.

Fig.1.6 に、カイラル指数が (5,5)、(9,0)、(8,0) である SWNTs の1 次元エネルギー分散関係 を示す. Fig.1.6 のそれぞれの SWNTs のエネルギー分散関係における1本1本のラインが, Fig.1.5 中の灰色の線分で表されたようなグラフェンシートのエネルギー分散の一部分に対応している. ここで、グラフェンシートの六角形のブリルアンゾーンの頂点にあたる K 点に注目すると, Fig.1.4b から分かるように K 点において πバンドと π\*バンドが接していることがわかる. 従って, 式 (1.15) で表される線分が,ちょうどグラフェンシートのブリルアンゾーンの K 点を通るとき, SWNTs のエネルギーバンドはフェルミレベルでいわゆる HOMO バンドと LUMO バンドが交差す ることになる. このような物質は金属であることから、Fig.1.6 に示した (5,5) 及び (9,0) のナ ノチューブは金属的な性質を持つことになる. それに対して,線分が K 点を通らない場合には Fig.1.6c に示した (8,0) ナノチューブのようにバンドギャップが開いて半導体になる. まとめる と,式 (1.15) で表される直線が K 点を通るならばその SWNT は金属,そうで無ければ半導体で ある. ここで, Fig.1.5 に示した YK の長さは,



Fig. 1.6 One-dimensional energy dispersion relations for (a) armchair (5,5), (b) zigzag (9,0), (c) zigzag (8,0) SWNTs, calculated with  $\gamma_0$ =2.9 eV and s=0 by the tight-binding approximation.

$$YK = \frac{2n+m}{3} \left| \mathbf{K}_1 \right| \tag{1.18}$$

と表される.従って、2n + mが3の倍数になるとき、YKの長さはちょうど $K_1$ ベクトルの整数倍 となり、直線はK点を通ることになる.つまり、SWNTsが金属であるか半導体であるかはカイラ ル指数によって決まり、2n+mが3の倍数になる場合には金属、そうでない場合には半導体になる. ちなみに、2n + mが3の倍数であることはn - mが3の倍数であることと等価であるから、n - mが3の倍数である場合に金属になるということもできる.

### 単層カーボンナノチューブの電子状態密度

Fig.1.7 に,TB 近似により計算したカイラル指数(5,5),(9,0),(8,0)のSWNTsの1次元電 子状態密度(electronic density of states, eDOS)を示す.これらの eDOS から,SWNTsの電子状態 には、一次元固体に特有の状態密度の発散が見られることがわかる.このような状態密度の発散 は、ファン・ホーヴ特異性(van-Hove singularity, vHs)と呼ばれており、eDOS におけるこのよう な vHs ピークがグラフェンシートには見られない SWNTs の eDOS の特徴である.Fig.1.7 の 3 種 類の SWNTs の eDOS を比較すると、n - m が 3 の倍数である金属 SWNT については、E = 0 のフ ェルミレベルで状態密度が有限の値を持っている.それに対して、半導体である(8,0) SWNTs に関しては、E = 0 で状態密度が 0 であり、バンドギャップが存在することがわかる.eDOS を調 べることで、あるカイラリティの SWNT がどの程度のバンドギャップを持つのかを予測すること が出来る.但し、実際には、(8,0)のような直径の細い SWNTs では曲率による電子軌道混成の影 響が大きくなるためにここで示したような単純な計算の枠内では正確な議論は難しい.また、実



Fig. 1.7 Electronic density of states for (a) armchair (5,5), (b) zigzag (9,0), (c) zigzag (8,0) SWNTs.



多電子効果により,バンドギャップは 1電子近似で求められる値よりも大き なものとなる.

際の系では電子・電子相互作用などの

# 1.2.1.3 フォノン構造

SWNTs のフォノン構造は,電子構造 と同様にSWNTs のエネルギー輸送特性 や光物性に関連して非常に重要である. Fig.1.8 にSWNTs のフォノン分散関係の 一例を示す.フォノンの一次元波数をqとすると, q=0 でフォノン振動数  $\omega(q)=0$  となるフォノンは音響

Fig. 1.8 Phonon dispersion relation of a (5, 5) SWNT.

(acoustic) フォノン, *q*=0で有限の周波数を持つフォノンは光学 (optical) フォノンと呼ばれる. SWNTs のフォノン分散関係は,第一近似として,電子状態を求める場合と同様にグラフェンのブ リルアンゾーン内のフォノン分散関係に SWNT の周期境界条件による制限をかけるという方法で 求められる[3]. しかし, SWNTs のフォノンモードのなかには,グラファイトには存在しない SWNTs に特徴的なフォノンモードもあり,SWNTs の形状を考慮しなければ正しいフォノン分散 関係は得られない. 例えば,SWNTs には RBM (radial breathing mode) という特徴的な振動モード が存在する. RBM は,SWNTs が円筒構造を持つことにより生じる直径方向の伸縮に対応する振 動モードで,その振動数は直径に依存する. RBM はラマン活性のモードなので,ラマン分光法に おいて,観察されている SWNTs がどの程度の直径を持つかを RBM の周波数から見積もることが できる.

# 1.2.2 SWNTs の合成法

SWNTsの代表的な合成法としては、アーク放電法[21]、レーザーオーブン法[22]、そして触媒CVD法 (Catalytic chemical vapor deposition, CCVD) [23-32]が挙げられる.以下に、それぞれの合成法の概略を紹介する.

# アーク放電法

歴史的に初めて SWNTs の合成がなされたのがアーク放電法である. アーク放電法では. 電極と

して炭素棒を用い,二つの炭素棒間でアーク放電を発生させる.この時,炭素棒に微量の金属(Fe, Co, Ni, Rh, Pd, Pt, Y, La, Ce など)を含ませ, Ar や He ガス雰囲気中でアーク放電を行うと チャンバー内や陰極の炭素電極生じた煤が生じ,それらの中に単層カーボンナノチューブが得ら れる.アーク放電により 3000~4000 ℃に加熱された炭素及び触媒金属が蒸発し,その後チャン バー内で冷却されていく過程で金属の触媒作用により単層カーボンナノチューブが生成されると 考えられる.アーク放電法による SWNT 合成では,生成量が比較的多いが,触媒 CVD と比べる とその原理上スケールアップは難しい.

### レーザーオーブン法

炭素の蒸発方法等に改良を加えて高純度のSWNTの大量合成を実現したのが,Smalleyらにより 開発されたレーザーオーブン法である.この方法は,高純度のSWNTを得ることが出来る点で優 れた手法であり,レーザーオーブン法を用いたSWNT合成に関する研究は数多く行われてきた. レーザーオーブン法では,Ni/Coなどの金属触媒を添加した黒鉛材料をおき,これを1200℃程度 に加熱し,500 Torr 程度のアルゴンガスをゆっくりと流しながらパルスレーザーを集光させて炭 素材料を蒸発させる.蒸発した炭素が再び結晶化する際に,煤に混じってフラーレンやSWNTが 合成される.この手法はもともとフラーレンや金属内包フラーレンの高効率合成のために設計さ れたものであり,これらの合成法の違いは,原料となる炭素材料に1 at.%程度の金属触媒を加え るか否かのみである.純粋な黒鉛材料を用いればフラーレンが生成され,LaやScなどの遷移金 属を加えれば金属内包フラーレンが相当量生成され,Ni/Coなどの金属を加えるとSWNTが生成 される.レーザーオーブン法では,生成物中のSWNTの収率を60%近くまで高効率合成すること が可能であるが,レーザーを用いる手法であるためスケールアップは難しい.

# 触媒 CVD 法

一般的な触媒CVD法では、鉄やコバルトなどの触媒金属微粒子を加熱した反応炉中(典型的に は800℃~1000℃)に何らかの方法でとどめ、そこにメタンなどの原料ガスとArなどのキャリアガ スの混合ガスを流すことで触媒と原料ガスを反応させてSWNTを生成する。触媒CVD法に関して は、気相成長炭素繊維(Vapor-grown carbon fiber, VGCF)[33]の製造法として実用化されている方法 を改良して、MWNTsの合成は実現していたが、SWNTsの合成は難しいと考えられていた.ところ が、Smalleyら[23]がCOを炭素源とした触媒反応によってSWNTの合成も可能であることを示し、 その後、炭化水素の触媒分解によるSWNT生成が精力的に試みられている[25-32].ここで、SWNTs 生成の鍵となるのは金属触媒の微粒子化であり、アルミナ、シリカ、MgOやゼオライトにFe/Co、 Ni/Co、Mo/Coなどの金属や合金を担持させ、これらの粉末を用いることで数nm程度の金属微粒 子が実現でき、炭素源とこれらの触媒の組み合わせによって、相当に高い純度のSWNTs生成が可 能となってきている[26-28,31,32].一方、VGCFと同様に、フェロセンやFe(CO)<sub>5</sub>などの有機金属 液体や金属酸化物固体の溶液を反応路に気体状にして直接導入する方法でも、良質のSWNTが生 成されている.特に、HiPco法と呼ばれる、高温・高圧条件下におけるCOの不均化反応CO+CO → C+CO<sub>2</sub>を用いたSWNT生成法は、1000℃の高温で行うことでアモルファスカーボンをほとんど含 まないSWNTs生成が可能であり[29,30]、現在COの圧力を100気圧まで高めて反応速度を向上させ たプロセスでの量産の準備が進められている.

触媒CVD法の利点として、レーザーオーブン法やアーク放電法に比べて、比較的スケールアップしやすいと言う点が挙げられる.しかし、生成されたSWNTsの質の面ではまだ他の生成法には 及ばず、また未精製の状態では生成した煤の中にはMWNTsや触媒金属、アモルファスカーボンな どもSWNTsとともに存在する場合が多い.

## アルコールCCVD法

著者らはこれまでに、Fe/Coをゼオライトに担持する方法[34,35]の触媒 CVD 法において、 アルコールを炭素源として用いた低圧 CVD により、純度の高い SWNT を比較的低温で生成可能 なことを明らかとしている[36]. この手法はアルコール CCVD 法(ACCVD 法)と呼ばれ、現在 では SWNTs の一般的な合成手法の一つとして広く用いられている. ACCVD 法では、従来の触媒



Fig. 1.9 TEM image of 'as-grown' SWNTs synthesized by the alcohol CCVD technique.

CVD 法による合成温度よりも低い温度での SWNTs 合成も可能であり,アルコールとしてメタノ ールを用いることで,550℃という低温においても SWNTs が合成されることを確認している.ま た,最近では,ACCVD 法を用いて基板上に垂直に配向した SWNTs の合成を行うことで,触媒金 属のほとんどない,極めて高純度な SWNT 試料の合成も可能となっている[37]. Fig.1.9 に,ACCVD 法で合成された試料の TEM (透過型電子顕微鏡)写真の一例を示す.直径およそ 1nm の SWNT がバンドルになった状態で存在しており,アモルファスカーボン,MWNT やナノパーティクルな どの副生成物が存在しないことがわかる.本研究では,SWNTs の合成法として ACCVD 法を用い る.ACCVD 法の詳細は第2章にて説明する.

#### HiPco 法

HiPco 法はライス大学のグループにより開発された SWNTs 合成法であり, SWNTs の炭素源と して一酸化炭素(CO),金属触媒供給源として Fe(CO)<sub>5</sub>を用いてそれを 1000℃以上の高温高圧条 件で不均化反応 CO+CO→C+CO<sub>2</sub>によって SWNT を合成する.この方法の特徴として,原料ガス の反応炉内への投入方法が挙げられる.HiPco 法では反応器内に水冷式の原料ガス注入器を用い て原料ガスの温度を低く保ったまま反応容器内で急激に加熱することで,ほとんどアモルファス カーボンの生成を伴わない SWNT の合成を実現した.HiPco 法で合成された SWNTs は現在市販 されているが,その価格は 1 グラムで数万円のレベルであり更なる収率の増加と低価格化に向け て研究が進められている.また,HiPco 法で合成された SWNT には Fe 触媒の微粒子が大量に付着 しており,それらの除去が難しいという問題点もある.

# 1.2.3 生成機構

SWNTs の生成機構を解明することは、大量・高純度かつ直径やカイラリティを制御した SWNTs 生成に向けて,非常に重要である.主にレーザーオーブン法やアーク放電法による SWNTs 生成実 験によって,直径制御と生成メカニズム解明に向けた様々な研究が行われている.たとえば,レ ーザーオーブン法による SWNTs の直径分布は,触媒金属を Ni/Co から Rh/Pd にかえると 1.2nm か ら 0.8nm 程度に細くなる[38].また,オーブン温度を高くすると太くなる[39].さらに,レーザー 蒸発のプルームの発光や散乱の高速ビデオ測定によって微粒子の分布の時間発展などが測定され ている[40-42].これらの実験に基づいて様々な SWNTs 成長機構モデルが提案されている.レーザ ーオーブン法による SWNTs 生成に関して最初に提案された, Smalley ら[22]の「スクーターモデ ル」は、1 個あるいは数個の金属原子が SWNTs の先端を閉じさせないように先端に化学吸着した 状態で先端を動き回り、炭素原子の付加とアニールを補助するというものである.一方、Yudasaka ら[43]によって提案された「金属粒子モデル」は、金属触媒と炭素が溶融した状態から冷却過程で 金属微粒子結晶の核生成がおこり、それを核として炭素が析出する過程で SWNTs が生成するとい うモデルである.また、Kataura ら[38]は、フラーレンなどの成長条件と SWNTs の生成条件がほ ぼ同じであることと高次フラーレンのサイズ分布と SWNTs の直径分布が強く相関することから、 フラーレンの前駆体が、金属微粒子に付着することで初期核を生成するとの「フラーレンキャッ プモデル」を提案している.

これらのいずれのモデルにおいても、定常成長段階では SWNTs の直径程度の金属・炭素混合微 粒子から析出(あるいは表面拡散)した炭素が SWNTs の成長に使われるという点でおおよそ一致 しているが、この定常成長段階にいたるプロセスは相当に異なる.

触媒 CVD 法における SWNTs の生成に関しては, Smalley ら[23]が提案した, 'yarmulke' (ヤム ルカ, ユダヤ人がかぶる縁なしの小さな帽子) モデルが有名である. ヤムルカモデルでは, 金属 微粒子の表面での触媒反応で生成した炭素原子が微粒子の表面を覆うようにグラファイト構造を 作ると考える. 金属微粒子が大きければヤムルカ構造の下に小さなヤムルカ (ナノキャップ構造) が形成されるが, ナノキャップが小さくなりその湾曲歪みエネルギーが大きくなるとキャップの 縁に炭素が拡散 (表面あるいはバルク) してナノチューブとして成長するというものである. 最 初の微粒子が小さければ SWNTs となり、大きければ MWNTs になる. 最近では, Shibuta と Maruyama[44]の分子動力学シミュレーションにより触媒微粒子上にキャップ構造が作られる過程 も計算されており, 触媒微粒子に SWNTs 初期生成核としてのナノキャップ構造が作られて, そこ から SWNT が定常成長するという大筋は正しいと考えられている.

上記のように、様々な SWNTs 合成法に対して様々な SWNTs 生成機構モデルが提案されているが、SWNTs が成長している瞬間を直接観察することが難しいことから未だにその詳細については解明されていないのが現状であり、今後の更なる研究の進展が必要である.

# 1.3 SWNTs の分光分析

合成した SWNTs 試料の分析には、光吸収、共鳴ラマン、発光分光といった分光測定法が頻繁に 用いられる.それぞれの分光法には一長一短があり、実際の試料の分析にはこれらの分光学的手 法を組み合わせて用いる必要がある.SWNTs の光学遷移には、その一次元性を反映した光学異方 性やナノサイズの領域への電子の閉じ込めによる大きな多体効果などの興味深い特徴がある.こ こではまず,光と物質の相互作用を考える際に必要な概念を説明し,SWNTsの光学遷移と電子状態,励起子効果等の関わりについて説明した後,それぞれの分光分析法を用いた実際のSWNT試料の分析について説明する.

# 1.3.1 光と物質の相互作用

光とは、空間を伝播する電場および磁束密度の波、すなわち電磁波である.一方、物質は多く の正の電荷をもつ原子核と負の電荷をもつ電子の集合体であり、光と物質の間には、電気、磁気 的相互作用が働く.

光と物質の相互作用のうち、磁場による相互作用は電場によるものに比べて非常に小さいため、 第一近似として、光と物質の相互作用は光電場 E と物質の相互作用として捉えることが出来る [45]. 電場中に物質が置かれている場合、物質を構成している正電荷と負電荷は電場からお互い逆 方向に力を受けて、電場の存在しない場合と比べてそれぞれの位置の期待値にずれが生じる. こ のような正電荷と負電荷のずれは、その周辺の空間に双極ポテンシャルと呼ばれる電界を作り出 す. ここで作られる双極ポテンシャルは、電気双極子と呼ばれる接近した1対の電荷が作り出す ポテンシャルと同様のものとなる. 2 つの電荷±q の距離をd と置くと、大きさが qd で負電荷か ら正電荷の方向を向いたベクトルは双極子モーメントμと呼ばれ、双極子モーメントμにより双 極ポテンシャルは単位動径ベクトルをn。として

$$\phi = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{n}_r}{r^2} \tag{1.19}$$

で与えられる. 空間的な分布を持つ正電荷と負電荷を考える場合でも, 各電荷の位置ベクトルを $\mathbf{r}_i$ と置いて,

$$\boldsymbol{\mu} = \sum q_i \boldsymbol{r}_i \tag{1.20}$$

と定義すると、このµもまた式(1.19)を満たす双極ポテンシャルを作り出す.したがって、このように定義されたµは分布の双極子モーメントと呼ばれる.物質の光応答について考える場合には、電気双極子モーメントは電子の電荷eを用いて、

$$\boldsymbol{\mu} = -e \sum \mathbf{r}_i \tag{1.21}$$

のように表される.

量子力学によれば、物質の内部での場所による光電場の違いを無視すると光学遷移の遷移確率 $W_{fi}$ は、双極子モーメント $\mu$ と電場の分極方向の単位ベクトルeの内積の絶対値の2乗に比例する[45].

$$W_{fi} \propto \left| \mathbf{e} \cdot \boldsymbol{\mu} \right|^2 \tag{1.22}$$

このような近似は電気双極子近似と呼ばれ,注目する領域のスケールが光の波長に比べて十分に 小さい場合に適用することができる.電気双極子近似のもとでは,物質の光吸収や発光を,振動 する双極子による光吸収や光放射と同様に取り扱うことが出来る.本研究では,SWNTを軸方向 と軸垂直方向の電気双極子の組み合わせとして近似することでSWNTの光学応答の偏光依存性の 解析を行う.

# 1.3.2 SWNTs の光学遷移

# 1.3.2.1 1 電子近似による説明

1.2節で説明したように、SWNTs はカイラル指数 (n, m) で指定される幾何構造に応じて金属に も半導体にもなるという特異な性質を持つ.また、その1次元性を反映して、SWNT の状態密度 は van-Hove 特異点 (vHs) と呼ばれる鋭いピークを持つ.Fig.1.10に、Tight-Binding 法で計算した 典型的な金属 SWNT と半導体 SWNT の状態密度を比較して示す.電子と正孔の束縛エネルギーを 無視できる場合には、光励起エネルギーが van-Hove 特異点間のエネルギーギャップに一致すると きに SWNTs の光遷移確率が非常に大きくなり、後述する光吸収や共鳴ラマン散乱強度が極大値を



Fig. 1.10 Electronic density of states (eDOS) of (a) metallic (10, 10) SWNT and (b) semiconductor (10, 5) SWNT.



Fig. 1.11 (a) Schematic drawing of a conduction and valence band with an excited electron and hole. (b) Schematic diagram of exciton bands.

とる[3]. Fig.1.10 に示すように、SWNT 軸に平行な偏光に対しては、選択則によりフェルミレベ ルから数えてi(i=1,2,3,...)番目の価電子バンドと伝導バンドのvHs ピーク間の電子遷移が許容と なる. このようなバンド間遷移の描像は、金属 SWNT のように自由電子による遮蔽によって電子・ 正孔間の束縛エネルギーが小さいと予想される系についてはおおよそ正しいと考えられる.一方、 ナノサイズ領域に閉じ込められた電子・電子および電子・正孔間のクーロン相互作用が無視でき ない半導体 SWNTs においては、1電子バンド間遷移の描像だけでは実際に得られる光学スペクト ルを完全に説明することは出来ない[46-49]. このような電子・正孔間の束縛状態は「励起子 (exciton)」と呼ばれ、現在理論、実験の両面から SWNTs 中の励起子効果についての研究が精力 的に進められている.

#### 1.3.2.2 光学遷移の励起子描像

一般に、半導体の励起状態は励起子と呼ばれる電子-正孔の束縛状態として記述される[50, 51]. ここでは、励起子の概念について2バンドモデルを用いて説明する.

Fig.1.11a に、価電子バンドの $\mathbf{k}_h$ 電子が伝導バンドの $\mathbf{k}_e$ 状態に励起された状態の模式図を示す.  $\mathbf{k}_h$ 電子が励起されると、価電子バンドの波数 $\mathbf{k}_h$ を持つ電子に対応するサイトが一つ空席の状態に なる.このような電子の抜けた空席の状態は正孔(hole)とよばれ、あたかも正の電荷を持つ粒 子のようにみなして取り扱うことができる.最も単純な有効質量を用いた放物線型の2バンドモ デルの場合、波数kの励起電子と正孔のエネルギーはそれぞれ有効質量 $m_e$ および $m_h$ を用いて

$$W_{\nu}(k) = E_{\nu} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h}, \quad W_c(k) = E_c + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}$$
 (1.23)

17

で与えられる. この場合, 励起子のシュレーディンガー方程式は[50,51],

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2_r - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon r}\right]\Phi_{K,\lambda}(R,r) = \left(E_{K,\lambda} - E_0 - E_g - \frac{\hbar^2 K^2}{2(m_e + m_h)}\right)\Phi_{K,\lambda}(R,r)$$
(1.24)

となる. ここで, r は実空間における電子・正孔間距離, R は重心座標,  $\mu$  は換算質量 ( $1/\mu = 1/m_e + 1/m_h$ ),  $E_g = E_c - E_v$  はバンドギャップ,  $K = k_e - k_h$  は励起子の波数,  $\lambda$  は(n, l, m)の 量子数を表す. この方程式は, 誘電率 $\varepsilon$ の中, 重心座標 R において重心運動の運動量 K, 換算質 量 $\mu$ で互いに束縛しあいながら運動する電荷 e と-e の粒子の 2 粒子シュレーディンガー方程式で ある. これは水素原子の方程式と同様のものであり, その固有エネルギーは主量子数 n を用いて

$$E_{K,\lambda} = E_0 + E_g - \frac{\mu e^4}{32\pi^2 \hbar^2 \varepsilon^2 n^2} + \frac{\hbar^2 K^2}{2(m_e + m_h)}$$
(1.25)

のように表される.ここで、右辺第3項は励起子の結合エネルギー

$$E_{bn} = \frac{\mu e^4}{32\pi^2 \hbar^2 \varepsilon^2 n^2}$$
(1.26)

である.この式から,主量子数 n の値に対する励起子バンドの系列が存在することがわかる.また,励起子結合エネルギーは背景誘電率εに依存することがわかる.

Fig.1.11b は,典型的な励起子バンド構造の模式図である.図中,灰色に塗りつぶされたバンド ギャップよりも大きなエネルギーの領域は励起子連続状態とよばれ,非束縛の電子,正孔対に対 応する.光による励起の場合には,光の運動量が非常に小さいことから,*K*≈0の励起子のみが生 成可能である.したがって,一般に励起子吸収線は非常に鋭いピークを持つ.

水素原子と同様に, 励起子も

$$r_{ex} = \frac{4\pi\varepsilon\hbar^2}{\mu e^2} \tag{1.27}$$

で与えられるボーア半径を持つ.励起子のボーア半径は,励起子が空間的にどの程度の広がりを 持つかの目安となる.

ここで、励起子の空間的な広がりと波数空間における広がりの関係について考えてみると、 SWNT のような低次元ナノ物質の光学励起における励起子の重要性を理解することができる.励 起子は空間的に局在した波として表されるが、このような波は波数空間上では様々な波数の波の 重ね合わせとして表される.実空間上での局在は、波数空間においては逆に非局在をもたらす. 励起子状態を考慮しないバンド間遷移を波数空間で考えている場合には、「k電子」というのは結 晶全体に広がった波数 k の電子波のことであり、それぞれの k 電子の独立した光励起の和として 表される光学スペクトルは、それぞれの波数に対する遷移確率と状態密度によって決定される.



Fig. 1.12 Schematic drawing of excitonic optical absorption and band structure for a 3-D and 1-D material.

波数が k と決まっている、すなわち  $\Delta k = 0$  の電子波を考える場合、不確定性原理  $\Delta r \cdot \Delta k \approx 2\pi$  から  $\Delta r \approx \infty$  となるため、空間的な電子の位置は一切特定できない.一方、励起子を考える場合、励起 子の空間的な広がり  $\Delta r$  は上記の励起子ボーア半径程度となる.したがって、不確定性原理から、  $\Delta k \approx 2\pi/r_{ex}$  程度となることがわかる.このことは、波数空間で表したとき、励起子が  $k = 0 \sim 2\pi/r_{ex}$  程度の k 電子の重ね合わせで表現されることを意味する.結晶中の全電子数は決まっており、あ る k 電子が励起子遷移に寄与するならばバンド間遷移には寄与しないといういわゆる振動子強度 に関する総和則 (sum-rule) が成り立つため、 $k = 0 \sim 2\pi/r_{ex}$ 程度の k 電子はすべて励起子遷移だけ に寄与することになる.したがって、励起子の局在が非常に強い場合、すなわち $r_{ex}$ が小さい場合 には、バンド端の振動子強度はほとんど励起子遷移に使われてしまうことになる.このことは、 SWNT のような1次元系の光学スペクトルに決定的な影響を及ぼすことになる.

Fig.1.12 に示すように、3 次元系においては状態密度の立ち上がりは $\sqrt{E-E_i}$ のように緩やかであり、バンド端の k 電子が振動子強度の総和に占める割合は小さい.ところが、1 次元系の状態密度はバンド端のエネルギーにおいて1/ $\sqrt{E-E_i}$ のように発散するため、バンド端の振動子強度がその総和に占める割合が非常に大きい.したがって、バンド端の振動子強度が励起子遷移に移動するということは、その振動子強度のほとんどが励起子遷移に移動してしまうということに他ならない.また、ナノ物質においては波動関数がナノメートルサイズの領域に閉じ込められるため、バルク結晶に比べて  $r_{ex}$  が非常に小さくなりやすい.これらの要因から、バルク結晶と比較して、ナノ結晶の光学遷移には顕著な励起子効果が現れやすいといえる.

### 1.3.2.3 SWNTs の光学遷移における励起子効果

SWNTs 中の励起子については、1997 年の時点で Ando[46]によって先駆的な理論的予測が報告 され、1999 年には Ichida らにより光吸収スペクトルにおける励起子効果の影響が示唆されていた [52]. しかしながら、実際に SWNTs 中の励起子効果が脚光を浴びたのは 2002 年に Bachilo ら[7] によって蛍光分光法を用いた E<sub>11</sub>, E<sub>22</sub>エネルギーの測定が実現して以降のことである. Bachilo ら の光学ギャップ測定[7]によって E<sub>11</sub>, E<sub>22</sub> エネルギーが実測されると、E<sub>11</sub>光遷移エネルギーと E<sub>22</sub> 光遷移エネルギーの比 E<sub>22</sub>/E<sub>11</sub>の直径→∞における値が約 1.75 となることが明らかとなった[7]. 1 電子近似の範囲内では E<sub>22</sub>/E<sub>11</sub>の直径→∞での極限は必ず 2 になることが知られており[4],実験値 1.75 との乖離は ratio problem [47]と呼ばれている. 2003 年にこのような ratio problem が励起子効 果によって説明できることが Kane と Mele[47]によって示されたことで、SWNT の光学遷移におけ る励起子効果の重要性が一般に認知されるようになったといえる.

Fig.1.13 に、1 電子近似,準粒子状態(電子-電子クーロン相互作用),励起子効果(電子-電子, 電子-正孔間クーロン相互作用)をそれぞれ考慮した場合の状態密度と励起子準位の関係を模式的 に示す[53]. 1 電子近似の場合と比較して、一般に準粒子状態を考慮すると、電子-電子間のクー ロン相互作用によりバンドギャップが開く.さらに、励起子効果まで考慮すると、今度は電子-正 孔間のクーロン束縛によって光学遷移で測定される光学ギャップは準粒子ギャップよりも小さく なる.さらに、励起子準位には光学活性な準位以外にも、光による直接励起ができないダーク励 起子準位など、様々な準位が存在する.現実の SWNT では、電子-電子および電子-正孔間のクー ロン相互作用は大まかには符号が逆で同程度の大きさになることが予測されている[47].したがっ て、励起子効果まで考慮した場合の光遷移エネルギーの理論計算値は、1電子近似によって求め



Fig. 1.13 Schematic diagram of joint density of states and excitonic states in SWNT [52].

られるバンドギャップエネルギーに近い値となる.

### 1.3.3 SWNTs の光吸収

#### 1.3.3.1 吸光分光法の原理と測定装置

#### Lambert - Beer の法則

光吸収分光における定量分析は、ランベルトーベール(Lambert - Beer)の法則を基礎として行われる[54]. ランベルトーベールの法則によれば、濃度 C (mol / l)、厚さb (cm)の均一な吸収層を単色光が通過するとき、入射光の強度  $I_0$  と透過光の強度 I の間には

$$A = -\log(I/I_0) = \mathcal{E}Cb \tag{1.28}$$

の関係がある.  $I/I_0$ を透過率(transmittance), Aを吸光度(absorbance)という.  $\varepsilon$ (mol<sup>-1</sup>/cm<sup>-1</sup>) は物質に固有な定数でモル吸収係数(molar absorption coefficient)と呼ばれる. 光吸収スペクトル は,通常この吸光度 Aを縦軸にとり,入射光波長もしくは入射光のエネルギーを横軸にとってプ ロットされる.

#### 測定装置

Fig.1.14 に本研究で用いる紫外,可視,近赤外吸収スペクトル測定用分光光度計(SHIMADZU, UV-3150,オプション:偏光子アダプター,グランテーラー偏光プリズム,Assy)の光学系を示す. 光源からの光はダブルモノクロメータによって単色光に分光され,分光された光はチョッパミラ ーによって2つの光路に分けられた後それぞれ偏光板を通り,一方は試料を,他方はリファレン スを通過して検出器に入射する.2つのセルを透過した光の強度比が上記の*I*/*I*<sub>0</sub>であるからこれ を計測しながらモノクロメータを走査して光の波長に対して検出器からの信号を記録し吸収スペ クトルを得る.

#### 1.3.3.2 SWNTs の光吸収スペクトル

SWNTs の光吸収スペクトルを得るためには, SWNTs の光吸収測定用サンプルの作成に工夫が 必要である.最初の SWNTs の光吸収スペクトルは Chen ら[55]により報告された.彼らの手法は 化学修飾して可溶化した SWNT 水溶液を用いて吸光スペクトルを得るというものであった. Kataura ら[56]は, SWNT をエタノール中に超音波分散した後,エアブラシを用いて石英基板上に SWNTs を吹き付けた試料の光吸収測定を行い,様々な直径分布を持つ SWNTs サンプルの光吸収



Fig. 1.14 Schematic of optical absorption spectrophotometer.

ピークと Tight-binding 法による SWNTs のエネルギーバンド計算との比較により, SWNTs の吸収 ピークとバンドギャップの対応を明らかにした. なお, Kataura らの論文[56]で示された, SWNTs の直径の関数としての各 (n, m) SWNTs のバンドギャップエネルギーのプロットは Kataura プロ ットと呼ばれており, SWNTs の光学スペクトルの解釈に有用である.

最近では、O'Connell ら[6]により、SDS(sodium dodecyl sulfate)の D<sub>2</sub>O 溶液中に、SWNTs を超 音波破砕器で分散し更に超遠心器で遠心分離をすることで、SWNTs を孤立化させて個々のカイラ リティの SWNTs の電子構造を反映した鋭いピークを持つ吸光スペクトルも観測されている.

Fig.1.15 に, HiPco 法で合成された SWNTs を SDS の D<sub>2</sub>O 溶液中で超音波分散した試料の光吸収 スペクトルを示す. このサンプルでは遠心分離は行っていない. この SWNTs サンプルの平均直径 は約 1nm 程度であることが分かっており, Fig.1.16 に示した Kataura プロット[56]との比較により, Fig.1.15 の吸収スペクトルのうち1 eV 付近のブロードなピークは半導体 SWNTs の第1 サブバンド 間の遷移 (S1 遷移,  $E_{11}^{s}$ 遷移などと呼ばれる) によるものであることがわかる. また, 1.5-2 eV に 広がるピークは半導体 SWNTs の 2 番目のサブバンド間の遷移(S2 遷移,  $E_{22}^{s}$ 遷移などと呼ばれる) に対応しており, 2.5 eV 付近にはわずかであるが金属 SWNT の第1 vHs ピーク間の遷移に対応す る M1 ピークが存在している. 尚, 短波長側へのバックグラウンドの緩やかな増加は主として電 子の集団励起である  $\pi$ プラズモンに起因するものであると考えられている.



Fig. 1.15 Optical absorption spectrum of HiPco SWNTs dispersed in a SDS/D<sub>2</sub>O solution.



Fig. 1.16 Kataura plot calculated by the tight-binding approximation.

# 1.3.4 SWNTs の共鳴ラマン分光

# 1.3.4.1 ラマン分光法の原理と測定装置

# ラマン散乱

固体のラマン散乱光は物質に入射した光と格子振動(フォノン)の相互作用により生じる.ラ

マンシフトと呼ばれる入射光とラマン散乱光のエネルギー差を測定することで、物質中の格子構造に関する情報が得られる.ここではラマン分光測定の原理の概略を示す[57,58].

ラマン散乱とは振動運動している分子や結晶と光が相互作用して生じる現象である.入射光を 物質に照射すると、入射光のエネルギーによって分子はエネルギーを得る.分子は始状態から高 エネルギー状態(仮想準位)へ励起され、すぐにエネルギーを光として放出し低エネルギー準位 (終状態)に戻る.多くの場合、この始状態と終状態は同じ準位で、その時に放出する光をレイ リー光と呼ぶ.一方、終状態が始状態よりエネルギー準位が高いもしくは低い場合がある.この 際に散乱される光がストークスラマン光及びアンチストークスラマン光である.

この現象を古典的に解釈すると以下のようになる. ラマン効果は入射光電場によって分子や結 晶の誘起分極が起こることに起因する. 電場 E によって誘起される双極子モーメントは分極率 a を用いて

$$\boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\alpha} \mathbf{E} \tag{1.29}$$

のように表せる.等方的な物質では分極率αはスカラー量であるが,一般にはテンソルである. 振動している分子や格子系では分極率αは一定量ではなく,振動数*v*<sub>R</sub>の周期的運動により,

$$\boldsymbol{\alpha} = \boldsymbol{\alpha}_0 + (\Delta \boldsymbol{\alpha}) \cos 2\pi \boldsymbol{v}_R t \tag{1.30}$$

のように時間変動する.

また、入射電磁波として波数ベクトル $\mathbf{k}_i$ 、振動数 $v_i$ の平面波を考えると、入射光電場 $\mathbf{E}_i$ の変化は

$$\mathbf{E}_{i} = E_{i0}\mathbf{e}_{i}\cos(2\pi\nu_{i}t - \mathbf{k}_{i}\cdot\mathbf{r})$$
(1.31)

のように表される.光の波長が注目する領域と比べて十分大きいとすれば( $\mathbf{k} \approx 0$ ),双極子モー メントは、

$$\boldsymbol{\mu} = [\boldsymbol{\alpha}_{0} + (\Delta \boldsymbol{\alpha}) \cos 2\pi \boldsymbol{v}_{R} t] E_{i0} \mathbf{e}_{i} \cos(2\pi \boldsymbol{v}_{i} t)$$

$$= E_{i0} \boldsymbol{\alpha}_{0} \mathbf{e}_{i} \cos(2\pi \boldsymbol{v}_{i} t) + \frac{1}{2} E_{i0} (\Delta \boldsymbol{\alpha}) \mathbf{e}_{i} [\cos 2\pi (\boldsymbol{v}_{i} + \boldsymbol{v}_{R}) t + \cos 2\pi (\boldsymbol{v}_{i} - \boldsymbol{v}_{R}) t]$$

$$(1.32)$$

と表現される.

この式は、µが振動数 $v_i$ で変動する成分と振動数 $v_i \pm v_R$ で変動する成分を持つことを示している. 周期的に変動するモーメントを持つ電気双極子は、自らと等しい振動数の電磁波を放出する(電気双極子放射). つまり物質に振動数 $v_i$ の入射光が照射された時、入射光と同じ振動数 $v_i$ の散乱光(レイリー散乱)と周波数の異なる散乱光(ラマン散乱)が放出される. この式において、第2項はアンチストークス散乱( $v_i + v_R$ )、第3項はストークス散乱( $v_i + v_R$ )に対応し、ラマン散乱の成分を表している. ただし、この式ではストークス散乱光とアンチストークス散乱光の強

度が同じになるが、実際はストークス散乱光の方が強い強度を持つ.散乱光の強度は、入射光と エネルギーのやり取りをする始状態数に比例する.分子や結晶があるエネルギー準位の状態をと る確率はボルツマン分布に従うため、より低いエネルギー準位をとる場合のほうが多い.よって、 エネルギーの低い状態から高い状態に遷移するストークス散乱の方が、エネルギーの高い状態か ら低い状態に遷移するアンチストークス散乱より起きる確率が高く、その為散乱強度も強くなる. ラマン測定では通常ストークス散乱光を測定し、励起光との振動数差をラマンシフト(cm<sup>-1</sup>)と呼ぶ. 横軸にラマンシフトを、縦軸に信号強度を取ったものをラマンスペクトルという.

#### 共鳴ラマン効果

共鳴ラマン効果とは、入射光の振動数が電子遷移の振動数に近い場合、共鳴効果により分極率 *a* の値が非常に大きな値となることでラマン散乱強度が非常に強くなる現象である(通常のラマン 強度の約 10<sup>6</sup> 倍). 共鳴ラマン効果によって、用いるレーザー波長に依存してラマンスペクトルが 変化することに注意する必要がある.

### 測定装置

本研究で用いるマイクロラマン分光装置(Seki Technotron, STR250)の概要を Fig.1.17 に示す. Ar レーザーもしくは He-Ne レーザーの光をカプラーで光ファイバーに導き顕微鏡の対物レンズを 通過させサンプルステージ上のサンプルに入射する.サンプル上で生じた後方散乱光は光ファイ



Fig. 1.17 Micro-Raman measurement system.

バーで分光器 (Chromex, 500is 2-0419with Andor, DV401-FI CCD detector)の入射スリットまで導か れる.本研究で測定したラマンスペクトルの分解能は、本研究で用いた488nm (2.54 eV)の入射 光に対してスペクトルスリット幅でおおよそ 6.8 cm<sup>-1</sup>である.マイクロラマン装置と同様、励起レ ーザーはバンドパスフィルターでレーザーの自然放出線を、散乱光はノッチフィルターでレイリ ー光を除去されている.途中にある励起レーザー光を反射させているダイクロイックミラーは少 しでもラマン分光測定の効率を上げるため、レイリー光を十分反射しラマン散乱光を十分よく透 過する特性を有するものである.そのため、バンドパスフィルター、ノッチフィルター同様、励 起レーザーを変更した場合、このダイクロイックミラーも合わせて変更しなければならない、マ イクロラマン分光装置では励起レーザー光はレンズで集光されているため、そのスポットサイズ は最小1µm程度と小さくすることが可能であり、位置あわせも顕微鏡または CCD カメラ像で観 察しながらできるため、非常に小さなサンプルでもラマン分光測定が可能である.また、散乱光 を偏光フィルターに通過させることも出来るため、ラマン散乱の偏光特性の測定も可能である.

# 1.3.4.2 SWNT の共鳴ラマン散乱スペクトル

Fig.1.18 にアルコール CCVD 法によって合成した SWNTs の典型的なラマンスペクトルを示す. SWNTs のラマンスペクトルの主な特徴は、1590 cm<sup>-1</sup>付近の G-band と呼ばれるピーク、150~300 cm<sup>-1</sup>程度の領域に現れる Radial Breathing Mode (RBM) と呼ばれるピーク及び 1350 cm<sup>-1</sup>付近に現



Fig. 1.18 Raman spectrum of SWNTs synthesized by the ACCVD method measured with a 488nm (2.54 eV) excitation laser.

れる D-band の 3 つである[59].

1590 cm<sup>-1</sup>付近の G-band は結晶質の炭素の存在を示すピークであり,SWNTs やグラファイトの 炭素原子の面内振動に起因する.G-band の低周波数側に位置する約 1560cm<sup>-1</sup>付近にはグラファイ トのラマンスペクトルでは現れないピークが存在する.これは SWNTs が円筒構造を持つことに起 因するピークである.1590 cm<sup>-1</sup>付近の最も高いピークと約 1560 cm<sup>-1</sup>付近にピークを確認できる場 合は SWNT が生成されている可能性が高い.

1350 cm<sup>-1</sup>付近に現れる D-band (disorder band) はグラファイト面内の乱れおよび欠陥スペクト ルに起因する.このピーク強度が大きい場合にはアモルファスカーボンや格子欠陥を多く持った 単層カーボンナノチューブまたは多層カーボンナノチューブが存在していることを意味している. ラマン分光測定から単層カーボンナノチューブの収率を見積もる場合には G-band と D-band の強 度比 (G/D 比)を用いる. G-band 及び D-band の強度から単層カーボンナノチューブの絶対量を 見積もることは出来ないが,試料中の単層カーボンナノチューブの質や純度を比較することは可 能である.

200 cm<sup>-1</sup>付近の RBM のピークは SWNTs 特有のピークである. RBM のピークの波数は直径の逆数に比例し,基本的にカイラリティ (n, m) に依存しないことが分かっている.したがって,RBM ピークのラマンシフト値からおおよその SWNTs の直径が予想可能である.これまで実験や理論計算結果から,RBM のピークのラマンシフトとそれに対応する SWNT の直径の関係式がいくつか提案されているが,Fig.1.18 ではラマンシフトν cm<sup>-1</sup>と直径 *d* nm の関係式,

$$v (\text{cm}^{-1}) = 248/d (\text{nm})$$
 (1.33)

を用いて SWNTs の直径を見積もった[60, 61]. なお, SWNTs のラマンスペクトルは共鳴ラマン散 乱であることから励起光波長によって現れる RBM ピークが変化することに注意が必要である.

# 1.3.5 SWNTs の発光(photoluminescence)

#### 1.3.5.1 発光分光法の原理と測定装置

### 発光(フォトルミネッセンス)

発光分光(photoluminescence spectroscopy, PL)は、物質に励起光を入射して、その蛍光発光を 観察する光学測定法である[45].発光も基本的には光吸収と同様に分子や結晶のエネルギー準位構 造に起因する.光を吸収して基底状態から励起状態に遷移した後、分子や結晶はもう一度基底状 態にもどる.このときに、内部変換のように熱エネルギーを出して緩和する場合もあれば、ある 遷移確率で光を出して遷移する場合もある.この発光現象はどのエネルギー準位から遷移するか で蛍光、りん光などさまざまな種類があるが、それらのスペクトルもまた物質に固有なものであ ることから、吸光分析同様物質の特定などに非常に強力な情報を与える.

物質に複数の励起準位が存在する場合,発光のエネルギーよりも大きなエネルギーの励起準位 に励起して発光測定を行うことにより,レイリー散乱光の影響を逃れることができる.また,一 般に吸光分光法よりも高感度の測定が可能である.しかしながら,光吸収は測定できても発光し ない物質も多く,どのような試料にでも適用できるわけではないのが難点である.発光分光法の なかでも,波長可変レーザーまたは Xe ランプなどの白色光とモノクロメータを用いて,励起光の 光子エネルギーの関数として発光強度を測定する方法を発光励起分光 (photoluminescence excitation spectroscopy, PLE)と呼ぶ[62].発光励起分光 (PLE)では,発光強度 *I<sub>PL</sub>*は,

$$I_{PL} \propto c \cdot W_{ab} \cdot W_{rel} \cdot W_{em} \tag{1.34}$$

のように表される.ここで、c、 $W_{ab}$ , $W_{rel}$ , $W_{em}$ はそれぞれ、発光物質の濃度に比例する係数、 光吸収遷移確率、緩和確率、発光再結合確率である. $W_{ab}$ は励起光強度 $I_{ex}$ に比例するので、実験 においてはシグナルとして発光強度を励起光強度で割った、

$$I_{\exp} = \frac{I_{PL}}{I_{ex}} \tag{1.35}$$

を測定することで、各励起エネルギーにおける *c* · (*W*<sub>ab</sub> / *I*<sub>ex</sub>) · *W*<sub>rel</sub> · *W*<sub>em</sub> の相対値のスペクトルを得る ことができる. *c* · (*W*<sub>ab</sub> / *I*<sub>ex</sub>) は吸光度に対応するので、*W*<sub>rel</sub> の光子エネルギー依存性が無視できる 場合には、PLE スペクトルは光吸収スペクトルの代わりに用いることができる. なお、励起光と してレーザーを使用する場合はその分解能はレーザーの線幅で決定されるため非常に高分解能の 測定が可能となるが、本研究のように白色光をモノクロメータで分光して単色光を取り出す場合 には、モノクロメータのスリット幅によって分解能が決まる.

PLE の大きな利点は、励起光と発光のエネルギーの関数として共鳴するエネルギーを特定でき る点である。例えば、様々な励起エネルギーと発光エネルギーを持つ物質のアンサンブルの測定 を行う場合、発光分光だけでは同じ発光エネルギーを持つ2つの構造を分離できないが、発光軸 以外に励起エネルギー軸が加わることで、励起軸上で2つの構造を分離して捉えることができる。

#### 測定装置

Fig.1.19 に本研究で使用する近赤外蛍光分光装置(Horiba JY, SPEX Fluorolog-3)の概略図を示



Fig. 1.19 Schematic of fluorescence spectrophotometer.

す. 光源の Xe ランプからの光は励起用モノクロメータによって単色光に分光され, ビームスプリ ッタで 2 つの光束に分けられ, 一方は励起光リファレンス用フォトダイオードへ, 他方は試料に 照射される. 試料から放射される蛍光をもう一つのモノクロメータで分光して液体窒素で冷却し た固体素子(Electro-Optical Systems Inc., 液体窒素冷却 InGaAs 近赤外用ディテクター IGA-020-E-LN7)で検出し記録すると発光スペクトルが得られる.本研究では回折格子の特性に 起因するレイリー散乱の 2 次効果の影響をカットするために試料室の励起光入射部に 450nm 以下 の光をカットするフィルター(KV-450), 試料室の発光検出側に 830nm 以下の光をカットするフ ィルター(SIGMA KOKI, ITF-50S-83IR)を用いた.なお,本論文における PL マップ測定では, 原則として励起光波長,発光波長についてスペクトルスリット幅をそれぞれ 10 nm とし, 測定ス テップを 5 nm として測定を行った.但し,第3章の(7,5)ナノチューブの PLE スペクトルにつ いては精密な測定を行うため, 励起光側スリット幅を 5 nm, 測定ステップを 2 nm として測定を 行った.また,第4章 4.4 節の PL マップおよび PLE スペクトル測定では, 励起光側,発光側のス ペクトルスリット幅をそれぞれ 10 nm, 15 nm として測定を行った.

### スペクトルの補正

得られたスペクトルには分光器,ディテクター,フィルターなどの様々な特性に依存するひず みが含まれている.そこで,実験ではこれらのひずみを取り除くための補正を行う必要がある. 最終的なスペクトルの信号を *S*,,補正を掛けていない検出信号を *S* で表すと,*S* と *S*,の関係は次 のようになる.

$$S_t = \frac{(S-D)S_c}{RR_c T_{mf} T_{xf}}$$
(1.36)

ここで、*D* は固体素子ディテクターのダークカウント、*S*<sub>c</sub> は装置全体の要因を含めたディテクタ ーでの波長感度依存を補正する補正関数、*R* は励起光リファレンス用フォトダイオードの検出信 号、*R*<sub>c</sub> はリファレンス用フォトダイオードの波長依存性の補正関数、*T*<sub>sf</sub> は励起光側のフィルター の波長(フォトンエネルギー)依存の透過率、*T*<sub>mf</sub> は発光側フィルターの透過率である.具体的に は、まず検出信号 *S* からあらかじめ記録しておいた光の入射が 0 のときのディテクターのダーク カウント *D* を差し引く.次に、ディテクター及び装置全体としての信号検出能の波長依存性の補 正関数 *S*<sub>c</sub> を掛け、それを励起光リファレンス用フォトダイオードの検出信号 *RR*<sub>c</sub> で割る.ここで、 *R*<sub>c</sub> は励起光側フォトダイオードの検出感度の補正関数である.更に励起光側と発光検出側のフィ ルターの透過率スペクトルで割ることで、フォトンエネルギーごとの発光強度の相対値を補正す る.*S*、*R* は装置に組み込まれた補正関数 *S*<sub>c</sub>, *R*<sub>c</sub>により測定と同時に補正される.付録 A.1 に それぞれの補正関数を示す.

### 1.3.5.2 SWNTs の発光スペクトル

SWNTsの発光は、2002年にO'Connelら[6]によって初めて報告された.通常の合成法ではSWNTs はバンドルと呼ばれる金属 SWNTs を含む束の状態で合成され、発光を観測することはできない. O'Connellら[6]は界面活性剤と強力な超音波分散器を用いて D<sub>2</sub>O 溶液中に SWNTs を分散し、さら に遠心力 10万g程度の超遠心処理を行うことで SWNTs を界面活性剤ミセル中に孤立化すること に成功した.孤立分散 SWNTs を含む遠心処理後の上澄み液の吸収スペクトルは、従来報告されて いたようなブロードなピーク構造をもつスペクトルとは大きく異なっており、個々のカイラリテ ィの SWNTs の電子構造をはっきりと反映した鋭いピーク構造を持つことが明らかとなった.さら に、そのような界面活性剤-SWNTs の D<sub>2</sub>O 溶液は光励起によって蛍光発光することが明らかとな り、様々なカイラリティの混じったサンプルの光吸収測定では不可能であったカイラリティごと に固有の励起スペクトルの測定が可能となった.

バンドギャップをもたない金属 SWNT には適用できないものの、半導体 SWNTs のカイラリテ ィごとの励起スペクトル測定を可能とした SWNTs の蛍光分光は、SWNTs の光・電子物性の研究 分野における新たなブレイクスルーとなった.まず、SWNTs ごとの PLE ピークにおける相対発光 強度の測定が可能となった[7].相対発光強度は SWNTs のカイラリティ分布を反映していると考 えられることから、SWNTs 合成実験におけるカイラリティ分布測定法としての活用が期待できる.
従来 SWNTs のカイラリティ分布の制御が不可能であった大きな原因の一つとして,そもそも合成 した SWNTs のカイラリティ分布自体がよく分からないという大きな問題があった. 測定できない ものを制御するということは非常に困難であり,短時間でカイラリティ分布の測定を可能とする 方法の実現は,SWNTs のカイラリティ制御の研究には大きな武器になる.

また,SWNTs ごとの PLE スペクトルの測定が可能となったことで,様々な (n, m)SWNTs の アンサンブル平均のスペクトルではなく,カイラリティごとに固有の光学スペクトルの測定が可 能となった.それによって,理論計算と実験の比較がより精度良く行えるようになり,第1章 1.3.2.3 節で紹介した ratio problem [7,47]のような従来理論では説明できない実験事実が次々と報 告されたことで,SWNTs の光・電子物性研究も大きく進展してきた.

SWNTs の発光は近赤外領域であり,通常,可視から近赤外領域の励起光を用いて発光が測定される.励起光のエネルギーを変化させながら発光と励起波長の関数として発光強度を等高線図としてプロットしていくと,大きな発光強度を示す励起と発光波長がファミリーパターンと呼ばれる幾何学的なパターンを持って現れる[7].Fig.1.20 に,アルコール CCVD 法で合成した SWNTs 試料の典型的な発光強度の等高線図を示す.このような発光強度の等高線図は PL マップ,PL プロットなどと呼ばれている.それぞれの発光ピークにはそのピークに対応するカイラリティ(n,m)を示した.通常用いられる可視から近赤外領域の励起光のエネルギーは,SWNTs の第2サブバンド間の遷移に対応しており,このエネルギーは E<sub>22</sub> と呼ばれる.一方発光のエネルギーは最低



Fig. 1.20 Coutour plot of PL intensities (PL map) for SWNTs synthesized by the ACCVD method.

のエネルギーギャップを持つ第1サブバンド間の遷移に対応しており E<sub>II</sub>と呼ばれる. E<sub>II</sub>と E<sub>22</sub> のエネルギーの組み合わせはカイラリティごとに固有であり, PLマッピングを行うことにより異 なるカイラリティを持つ SWNTs 間の相対発光強度を得ることができる.カイラリティごとの電子 構造の違いに起因するナノチューブごとの量子収率は実験的には明らかにされていないものの, 理論計算による結果[19,20]と組み合わせることで, PLマッピングを用いたカイラリティ分布の見 積もりも可能となる. Bachilo ら[7]は、この幾何学的なパターンを TB 近似による理論計算および ラマン分光の結果と比較し、強い発光を示す励起と発光の組み合わせを各カイラリティにアサイ ンした. これらのアサインメントは同一ナノチューブに対するラマン散乱と発光の測定によって 部分的に検証されており[63]、本研究においても Bachilo らのアサインメントを用いる. SWNTs の発光が初めて報告された当初は、SWNTs の励起と発光の鋭いピークは1次元系特有の状態密度 の発散に起因すると解釈されていたが[6,7]、近年では、前述のように理論と実験の両面から SWNTs の光学遷移はその1次元性に起因する強い電子一正孔相互作用(励起子効果)の影響を強 く反映していることが明らかとなりつつある[13-15,46-49]. 最近では2光子吸収励起による PLマ ッピングの実験により SWNTs 中の励起子結合エネルギーの値も求められている[13-15].

# 第2章

# アルコール CCVD 法により合成した単層カーボン ナノチューブの蛍光分光

# 2.1 はじめに

SWNTs の特異な物性を応用につなげるためには, SWNTs のカイラリティ制御を可能とする分離もしくは合成技術の開発が不可欠である.しかしながら,現状では SWNTs のカイラリティ制御は非常に困難であるばかりか,そもそも合成されたバルク SWNTs 試料中のカイラリティ分布を測定すること自体が困難である.

このような現状の中,2002 年に Bachilo ら[7]は界面活性剤を用いて孤立分散した SWNTs の近赤 外蛍光分光[6,7]により,半導体 SWNTs のカイラリティごとの発光ピークを発光波長と励起波長 の関数としてマッピング (PLマッピング)し,それぞれの発光ピークにカイラル指数 (n,m)を アサインした.このような PLマッピングの手法は,各カイラリティごとの相対発光強度がバルク サンプル中のカイラリティ分布に関する情報を含んでいることから,これまで不可能だったカイ ラリティ分布測定につながる技術として注目されている.

本章では、PLマッピングの手法と従来から用いられている吸光分光、さらに理論研究による発 光強度の予測を組み合わせてアルコール CCVD 法を用いて合成した SWNTs サンプルのカイラリ ティ分布の推定を行い、SWNTs サンプル中のカイラリティ選択性の有無を検討する.何らかのカ イラリティ選択性が見つかれば、それがカイラリティ制御合成の糸口になる可能性がある.

本章 2.2 節では、アルコール CCVD 法による SWNTs の合成と界面活性剤分散 SWNTs 試料の作 成について述べる.2.3 節では、様々な CVD 温度で合成した SWNTs 試料の PL マッピングを行い、 相対発光強度の合成温度依存性について検討する.アルコール CCVD 法では CVD 温度が低いほ ど合成される SWNTs の平均直径が細くなるため[36]、直径分布の変化に応じた相対発光強度の変 化が期待される.さらに、実験で得られた相対発光強度とカイラリティごとに固有の発光強度の 理論的予測[19,20]を組み合わせて、カイラリティ分布の推定を行う.また、発光測定の結果と吸 光測定の結果の詳細な比較を行い、それらの測定結果の間の整合性について検討する.光吸収は、 カイラリティ依存性が大きい内部緩和の過程が伴う発光よりも単純なプロセスである.したがっ て,発光過程と比べてカイラリティごとの依存性が小さいことが予想され,より複雑な過程を伴 う蛍光分光の検証に有用である.

次に,発光,吸光測定の結果と他研究グループによる理論的研究の結果などを踏まえて,光学 測定の結果からカイラリティごとの相対存在比の推定を試み,試料中の SWNTs についてカイラリ ティ選択性の有無を検討する.さらに,発光,光吸収測定の結果から推定されたカイラリティ分 布の偏りの原因について検討する.最後に,カイラリティ分布制御に向けた指針を示す.

# 2.2 アルコール CCVD 法による SWNTs の合成

### 2.2.1 触媒金属の調製

ACCVD 法で用いる触媒として、本研究ではゼオライト担持の触媒金属微粒子を用いた[36]. 触 媒金属 (Fe/Co 担体重量比各 2.5%) を多孔質材料である USY ゼオライト (HSZ-390HUA) 上に 微粒子状に分散させるため、酢酸鉄(Ⅱ)(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Fe 及び酢酸コバルト4水和物 (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Co-4H<sub>2</sub>Oを USY ゼオライトとともにエタノール (ゼオライト1gに対して 40 ml)中で 10分間超音波分散させる. その後, 80 ℃の乾燥器中で1時間乾燥し,再び10分間超音波分散し, 80 ℃の乾燥器中で24時間以上乾燥させる. 以上の方法により,Fe/Co 触媒を担持した乳白色の ゼオライト粉末を得る.

### 2.2.2 SWNTs の合成

Fig. 2.1 に、本研究で用いた CVD 実験装置の模式図を示す. 原料ガスであるエタノールは、室 温のウォーターバスにより保温されている. 調製された触媒 30 mg 程度を石英ボートにのせて石 英管(内径 26 mm)に入れ、電気炉の中央部に挿入し、3%H2混合 Ar ガスを流量 200 sccm 以上 に保って流しながら[64]、電気炉温度を設定反応温度まで昇温する. 昇温が完了したら Ar ガスの 供給を止め、一旦真空にし、真空ポンプを全開にしたまま 10 分間アルコール蒸気を導入する. 反 応終了後、再び Ar ガスを流しながら速やかに電気炉を開放して空冷し、石英管が室温程度になる のを待って石英ボート上の試料を回収する.

本研究では,異なるカイラリティ分布の SWNTs を得るために,電気炉温度を 650℃,750℃,850℃に設定してそれぞれ合成を行った.



Fig. 2.1 Schematic of CVD apparatus.

### 2.2.3 発光測定のための試料の作成

第1章で述べたように、SWNTs の蛍光発光を測定するためには何らかの方法で SWNTs を孤立 化する必要がある.本研究では、合成後の試料を、10 ml の D<sub>2</sub>O 中で 0.5 wt%の界面活性剤 (SDBS) [9]とともにホーン型超音波処理装置(Hielscher, GmbH, UP-400S, with H3/Micro Tip 3)により 460W/cm<sup>2</sup>の出力で1時間超音波分散した後、超遠心器 (Hitachi Koki himac CS120GX with S100 ST6 angle rotor)により遠心力~180,000g にて遠心処理を行い、発光しない太いバンドル状のナノチュ ーブを沈め、上澄みの部分に残っている孤立(もしくは細いバンドル状の)SWNTs を光学測定に 使用した[6].

なお、孤立分散 SWNTs 試料を用いた発光測定においては合成直後のいわゆる"as-grown"試料 を直接観測しているわけではなく、界面活性剤を用いた分散と遠心分離のプロセスを経た試料の 測定を行っていることに注意が必要である.本研究で測定する相対発光強度は分散のプロセス後 の試料におけるカイラリティ分布を反映したものであり、必ずしも"as-grown"試料のカイラリ ティ分布を完全に反映するわけではない.著者らはこれまでに、"as-grown" SWNTs 試料の TEM 観察を行うと PL 測定の範囲外の太い直径の SWNTs も観察されることや、界面活性剤の種類を変 えると同じ SWNTs 試料でも異なる発光強度分布を示す場合があることを確認している.したがっ て界面活性剤分散と遠心処理を行った試料では、直径などに応じてある程度のセレクションが行 われていると考えられる.このようなセレクションの詳細に関しては、今後の更なる研究が必要 である.

# 2.3 結果と考察

### 2.3.1 相対発光強度の合成温度依存性

Fig. 2.2 に、650℃、750℃、850℃の CVD 温度で合成した SWNTs 試料と HiPco 試料について、 励起エネルギーと発光エネルギーの関数として発光強度をプロットした PL マップを示す. 各ピー クがそれぞれ異なるカイラル指数(n, m)の半導体 SWNTs に対応しており、CVD 温度を変化さ せることで各ピークの相対発光強度が大きく変化することがわかる.また、HiPco ナノチューブ の場合には PL マップ上にアルコール CCVD 試料と比べて多くの発光ピークが観測されている. このことから、HiPco 試料中のカイラリティ分布と比べて、アルコール CCVD 試料のカイラリテ ィ分布が狭いことが推測される.



Fig. 2.3 は, Fig. 2.2 に示した PL マップ中の E22 ピークトップにおける各カイラリティごとの相

Fig.2.2 PL maps of (a) ACCVD650°C, (b) ACCVD750°C, (c) ACCVD850°C and (d) HiPco SWNTs.



Fig. 2.3 Relative PL intensities of ACCVD and HiPco samples for (a) ACCVD650°C, (b) ACCVD750°C, (c) ACCVD850°C and (d) HiPco SWNTs. Blue and red circles correspond to the "n-m mod 3 = 1" family and "n-m mod 3 = 2" family, respectively.

対発光強度を円の面積として表している.各(n,m)に対応する円はチューブ直径とカイラル角 に応じて配置されている.なお,Fig.2.2に示したPLマップからわかるように,SWNTsのPLピ ークは励起エネルギー軸にそって起源の明らかでない長いテール構造やサイドバンドを伴ってお り,それらの構造が他のカイラリティのSWNTsのピークに重なっている場合も多い.これらのバ ックグラウンドの影響を見積もるには本論文第3章,第4章でのサイドバンドやテール構造の起 源の解明を待たねばならないので,本章ではひとまずそのようなバックグラウンドの影響を無視 して議論を進める.したがって,ここでは微弱なピーク同士の大小の比較は行わない.

Fig. 2.3 から、合成 CVD 温度が高くなるにつれて、直径の大きい SWNTs の相対発光強度が増加 していることがわかる.また、HiPco 試料とアルコール CCVD 試料を比較すると、HiPco 試料の 場合のほうが様々な(n,m)に対応する発光ピーク強度の相対的偏りが小さく、色々なカイラリ ティの SWNTs が比較的満遍なく試料中に存在していると考えられる.

また, Fig. 2.3a, 2.3bの ACCVD650℃, ACCVD750℃サンプルにおいては, カイラル角の大きい

アームチェア型に近いタイプの SWNTs の相対発光強度が大きく, Fig. 2.3d の HiPco サンプルでは 比較的相対発光強度のカイラルアングル依存性が小さいことがわかる.特に, CVD 温度を低く設 定した場合,等しい直径を持つ(6,5) SWNTs と(9,1) SWNTs の発光強度は大きく異なってお り,(9,1)の発光強度と比較して(6,5)の発光強度が非常に大きいことがわかる.また,Bachilo らによる HiPco ナノチューブの PL 測定[7]同様,本研究においても,カイラル角 0°の zigzag ナノ チューブからの発光は観測されなかった.ここで,観察している発光強度は(n,m) ごとのナノ チューブの存在量と(n,m) ごとに固有な発光強度の積で表されるので,相対発光強度のカイラ リティ依存性はナノチューブの存在比と固有の発光強度の両方を反映したものであると考えられ る.

#### 2.3.2 相対発光強度の"ファミリー"依存性

Fig. 2.3 における (n, m) ごとの相対発光強度を表す円の色分けは SWNT の"ファミリー"に対応している. 半導体 SWNTs は、カイラル指数 (n, m) について (n-m) mod 3 が 1 となる ("1" ファミリー, blue circles) か 2 ("2" ファミリー, red circles) となるかによって"ファミリー"と呼ばれる分類をすることが出来る. 基本的には、trigonal warping effect [60]により"1"ファミリーでは E<sub>11</sub> エネルギーと E<sub>22</sub> エネルギーの比 E<sub>22</sub>/E<sub>11</sub> の値が相対的に大きく、"2" ファミリーでは小さくなる. Fig. 2.3 において、2 つのファミリー同士の相対発光強度を比較すると、全体的に、同程度のカイラル角を持つナノチューブ同士では"2" ファミリーの系列のほうが相対的に発光強度が大きい傾向が見られる.

このような発光強度のファミリー依存性は、最近 Oyama ら[19]および Reich ら[20]によってそれ ぞれ異なる物理モデルによって説明できることが示されている. Oyama らの結果は、励起子効果 を考慮しない 1 電子近似の範囲内で、励起された電子のフォノン緩和過程を考慮して計算された ものであり、緩和確率の著しいカイラリティ依存性により PL 発光強度は大きくカイラリティに依 存することが予想されている.一方、Reich らは、フォノン緩和確率に関しては一定とした計算に おいて、励起子-励起子共鳴を考慮することで大きなカイラリティ依存性が生じるという予測をし ている.それぞれの計算においては、励起子効果、フォノン緩和過程とそれぞれ考慮されていな いファクターがあるが、結果としてはどちらの理論も良く似た発光強度のカイラリティ依存性を 予測する.原理は異なるが、それぞれの理論において、発光強度のカイラリティ依存性に大きく 寄与するのはいずれも E<sub>11</sub> エネルギーと E<sub>22</sub> エネルギーの比である.フォノン緩和過程を考慮した Oyama らの計算[19]では、第2 サブバンド間で励起された電子が第1 サブバンドに緩和する過程 が主として緩和確率に寄与しており,第1サブバンドと第2サブバンドのエネルギー間隔と,主 として緩和過程に寄与する LO フォノンのエネルギーとの関係性によって緩和確率の大きさが決 まる.定性的には,全体的に E<sub>22</sub>/E<sub>11</sub>の値が小さく第1サブバンドと第2サブバンドのギャップエ ネルギーの差が小さい "2"ファミリーのほうがフォノン緩和のパスが多くなり,発光確率が大き くなる.但し,直径が小さい SWNTs の場合には,"2"ファミリーでも第1サブバンドと第2サブ



Fig. 2.4 Optical absorption spectra of aqueous surfactant suspensions of SWNTs. (a) ACCVD650°C, (b) ACCVD750°C, (c) ACCVD850°C, (d) HiPco SWNTs. The samples are the same as those used for the PL measurements shown in Fig.2.2.

バンドのエネルギー間隔がフォノンのエネルギー よりも大きくなる場合があり,そのような場合に は発光確率は著しく小さくなる.一方,Reichら[20] の励起子-励起子共鳴を考慮した理論によれば, E<sub>22</sub>/E<sub>11</sub>の比が2を超える場合にはE<sub>22</sub>励起子が2つ の E<sub>11</sub> 励起子に緩和する過程があるのに対して E<sub>22</sub>/E<sub>11</sub>の比が2以下の場合にはそのような過程が 存在しないことから,ファミリーごとに異なる緩 和確率を示すことが予想されている.Reichらの理 論の結果も"2"ファミリーに対して相対的に大き い発光強度を予測する.なお,これらの理論の実 験的検証は未だ今後の課題として残されている.

## 2.3.3 光吸収, ラマン分光との比較

Fig. 2.4 に, PL 測定に使用したのと同じ試料の 光吸収スペクトルを示す.光吸収スペクトルにお いても,合成温度が高くなるにつれて,直径の大 きい SWNTs に対応する低エネルギー側のピーク の割合が増大している.また,HiPcoサンプルでは アルコール CCVD サンプルよりもさらに直径が大 きい SWNTs に対応する吸収ピークが現れている.

Fig. 2.5 に,同じ試料の RBM のラマンスペクト ルを示す.ここでは, 1.96 eV (633 nm)の励起レー ザーを用いた. 合成温度が高くなるにつれて直径



Fig. 2.5 RBM Raman spectra of SWNTs measured with a 1.96 eV (633 nm) He-Ne laser.

の太い SWNTs に対応する低波数側のピーク強度が増加しており,直径分布に関して光吸収測定と 同様の傾向を示すことが確認できる.

Fig. 2.4, 2.5 の光吸収, ラマン分光の結果は Fig. 2.2, 2.3 に示した PL 測定の結果と定性的に一致 しており, PL 測定においても従来から用いられてきた吸光分光, ラマン分光法と同様に試料中の SWNTs の直径分布の違いを測定できていることが確認できる.

### 2.3.4 カイラリティ分布の推定

相対発光強度から各(n,m)ごとの相対存在比,すなわちカイラリティ分布を推定するために は、SWNTsの種類に応じた発光強度の違いを考慮に入れる必要がある.具体的には、測定された 相対発光強度をそれぞれのカイラリティごとに固有の発光強度で規格化しなくてはならない.例 えば、特異的に非常に量子収率が小さい(n,m)SWNTsがあれば、たとえ相対存在比が大きくて もPL測定ではほとんど測定されないということもありうる.現時点では、カイラリティごとに固 有の発光強度は実験的には明らかではないので、ここでは理論研究からの予測値を用いて相対存 在比、すなわちカイラリティ分布を推定する.

SWNTs ごとの発光強度に関する理論研究としては,現時点では2.3.2節で紹介したようにOyama, Saito ら(著者らと共同研究)[19],および Reich ら[20]によりそれぞれ独立に報告されたものがあ る. Fig. 2.6 に, Oyama ら[19]および Reich ら[20]の計算による (n,m) 固有の相対発光強度を円の 面積としてそれぞれ示す.双方の結果において,固有の発光強度はナノチューブ直径が大きくな るほど小さくなっている.また,全体的に"2"ファミリーの発光強度が大きくなっている.この ファミリー依存性は,定性的に本研究における測定結果 (Fig. 2.3) とよく対応しており,PL 測定 結果に見られるファミリー間での発光強度の違いはナノチューブ固有の発光強度の違いを反映し たもので,ファミリーごとの存在量の違いによるものではないと解釈できる.Oyama らの結果と Reich らの結果を比較すると,フォノン緩和過程を考慮した Oyama らの結果では,(6,4),(8,3), (10,2),(12,1) SWNTs は非常に大きな相対発光強度を持ち,逆に(9,1) SWNTs については 非常に小さい発光強度を持つことが予測されているが,Reich らの結果ではこのような特異的な発 光強度の大小はなく,比較的緩やかなカイラリティ依存性を予測している.全体的に,Oyama ら の結果では発光強度のカイラリティ依存性がより強く現れており,PL 発光強度へのフォノン緩和 過程の寄与の重要性を示唆している.

Fig. 2.7 に, Oyama ら[19]および Reich ら[20]による固有の発光強度の理論値を用いて推定した各 SWNTs の相対存在量を円の面積としてそれぞれ示す. Fig. 2.7 では,双方の場合について Fig. 2.3 に見られるようなファミリーごとの発光強度の依存性はほぼキャンセルされており,同程度のカ イラル角の SWNTs に関してスムーズな直径分布が得られている. Fig. 2.7 から,発光が測定され ていない zigzag 型の SWNTs を除いて,直径が 0.9nm 程度以上の SWNTs に関しては,SWNTs の 推定カイラリティ分布に特にカイラル角依存性が存在しないことがわかる.一方で,直径が 0.8nm 程度以下の領域に注目すると,推定カイラリティ分布にはカイラル角が 30 度に近いアームチェア 側への偏りが見られる.特に,平均直径が最も小さい ACCVD650℃のサンプルにおいてその傾向



Fig. 2.6 Calculated PL intensities for various (n, m) SWNTs by (a) Oyama et al [19] and (b) Reich et al.[20].



Fig. 2.7 Estimated chirality distributions of (a, b) ACCVD650°C, (c, d) ACCVD750°C, (e, f) ACCVD850°C, and (g, h) HiPco SWNTs.

が顕著になっている.

ここで, 直径 0.8nm 以下の領域で, 等しいチューブ直径で異なるカイラル角を持つ (6, 5) SWNTs と (9, 1) SWNTs に注目する. Fig. 2.7(a-d) に示した ACCVD650℃, 750℃の場合, (6, 5) SWNTs は(9,1) SWNTs の数倍から数十倍程度多く存在すると推定されている.この見積もりが正しけ れば,直径が同じでもカイラル角によるカイラリティの選択性が存在することになる.

全体的な直径分布に注目すると、HiPco サンプルや ACCVD850℃の場合には、比較的直径に関 して対称的な分布を示しているのに対して、ACCVD650℃、ACCVD750℃などの平均直径が小さ いサンプルの場合には、直径に関して非対称な分布を示している。特に、0.7 nm よりも直径が細 くなる(6,4) SWNTs の推定相対存在比は、直径が近い(6,5) SWNTs と比べて極端に少なくな っている。このことは、約0.7 nm 程度がアルコール CCVD 法や HiPco 法で合成した SWNTs につ いての直径の下限であることを示唆している。

### 2.3.5 光吸収スペクトルとの詳細な比較

Fig. 2.6 に示した固有の発光強度の理論値では,励起子共鳴だけを考慮した計算[20]では(6,5), (9,1)ともに同程度の発光強度が予測されているが,フォノン緩和を考慮した場合には,内部緩 和確率の違いによって(9,1)SWNTsの固有の発光強度が(6,5)と比べて小さいことが予測され ている.このような内部緩和過程の遷移確率の大きな違いが(6,5)と(9,1)SWNTsの相対発光 強度の違いに大きく影響を与えている場合,前節で求めた(6,5)と(9,1)SWNTsの存在量の差 は理論的予測と実際の固有発光強度の乖離の程度によっては容易に逆転する可能性がある.

PLの過程では、光吸収、内部緩和、発光というプロセスを経るため、光吸収、発光の遷移確率 以外に複雑な内部緩和過程の影響をうけて、ファミリー依存性に見られるような発光強度のカイ ラリティ依存性が強く現れやすい、一方、光吸収の過程では吸光度は光吸収の遷移確率と各(n,m) SWNTsの存在量のみの関数となる.したがって、光吸収スペクトルとPLスペクトルを比較する ことで、内部緩和の遷移確率の影響を検討することができると考えられる.もちろん光吸収の遷 移確率にもカイラリティ依存性があることが予測されているが、1電子近似の範囲内での計算で はその遷移確率の違いは大きくても2倍程度であり[19]、10倍以上の違いが予測されているPLの 過程と比べてカイラリティ依存性は小さいことが期待される.

Fig. 2.8 に, ACCVD750℃試料の E<sub>11</sub> 遷移領域の光吸収スペクトルを, PL 測定における発光強度 を用いて計算した吸収スペクトルと比較して示す. Fig. 2.8a は, PL 測定で求められた E<sub>11</sub> 領域の 遷移エネルギーの関数として SWNTs 直径をプロットしたもので, Fig. 2.8b に示した光吸収スペク トルを構成する1つ1つのピークに対応している. ここで, 全体の光吸収スペクトルαは各 (n, m) SWNTs に対応する発光強度を *I<sub>mm</sub>* として,

43



Fig.2.8 (a) Diameters of SWNTs plotted as a function of corresponding excitation energies. (b) Measured (Exp.) and calculated (Calc.) optical absorption spectra of the "ACCVD750°C" sample. Open squares (triangles) correspond to the estimated transition energies for zigzag (near-zigzag) SWNTs [65], which were not observed in the PL map.

$$\alpha = \frac{c}{\omega^2} \sum_{nm} I_{nm} g(\omega - \omega_{nm})$$
(2.1)

で近似した. c は比例定数, ωは光子のエネルギーに対応しており,吸収ピークの形状関数 g に はガウス関数を用いた. なお,吸収ピークの半値幅(FWHM)は 55meV として計算した. PL 測 定の結果から計算したスペクトルは実際の光吸収スペクトルをよく再現している. Fig. 2.8(a, b)か ら,実測された光吸収スペクトルにおける吸収ピークのエネルギーは, PL 測定で得られたそれぞ れの (n, m) SWNTs の E<sub>11</sub> 遷移エネルギーによく一致していることが確認できる. これらのこと から, PL 測定の結果と吸光分光の結果の間には大きな矛盾がないといえる.

ACCVD650<sup>°</sup>C, ACCVD750<sup>°</sup>Cといった平均直径が細い SWNT 試料の PL 測定において,同じ直 径を持つが発光強度が大きく異なる(6,5)と(9,1)SWNTs の吸収ピークを比較すると,PL 測 定の場合と同様,吸収スペクトルにおいても(6,5)SWNTs に対応するピークは(9,1)SWNTs のピークよりも格段に吸光度が大きいことがわかる.この結果は,PL 測定において観測された(6, 5)と(9,1)SWNTs の大きな発光強度の差が内部緩和の遷移確率の差によるものではなく, ACCVD650<sup>°</sup>C, ACCVD750<sup>°</sup>Cなどの平均直径が細いサンプルでは(6,5)と(9,1)SWNTs の相対 存在量に大きな差があることを示していると解釈できる.未知の要因により(6,5)と(9,1)SWNTs の光吸収遷移確率に極端な差がある可能性は残されており今後の非光学的な測定による検証が必要であるが,(6,5)と(9,1) SWNTsの相対存在量に大きな差がある可能性は高いと判断できる.

### 2.3.6 SWNTs 生成時の構造選択性のモデル

本研究でのカイラリティ分布の推定が正しければ、本研究で測定した SWNT 試料中について、 (1) 直径が~0.8 nm 以上の SWNTs については特にカイラリティの選択性はない、(2) 直径が小さ い SWNTs については、カイラル角が 30°のアームチェア SWNTs に近いタイプの SWNTs の存在 量が多い、(3) 直径が同じ(6,5) と(9,1) SWNTs では、(6,5) SWNTs のほうが多く存在する、 (4) SWNTs の直径分布の下限は 0.7 nm 程度である、といった傾向があることになる.以下に、こ れらの傾向を説明することが出来る SWNTs 合成時の構造選択性のモデルを提案する.

SWNTs 生成メカニズムについては未だ未解明の部分が多いが,第1章で紹介したヤムルカモデ ル[23]や Shibuta と Maruyama[44]の分子動力学シミュレーションによれば,触媒 CVD 合成では SWNTs の直径と同程度の大きさの触媒微粒子上に SWNTs 初期生成核となるキャップ構造が作ら れると考えられる. エネルギー的に安定な Isolated Pentagon Rule (IPR)を満たすキャップ構造を考 えると,ある (n,m) SWNTs に対応するキャップ構造の数は有限であることがわかっている[66]. IPR とは、曲率を持つグラフェンネットワーク上で炭素の 5 員環が隣り合わないような配置を取 るというルールで、フラーレンについては、エネルギー的に安定な IPR を満たす構造が優先的に 生成することが知られている. Fig. 2.9 に、IPR を満たすキャップ構造の数と対応する SWNT 直径 の関係を示す. Fig. 2.9 から、(6,5) と (9,1) SWNTs を境に、対応するキャップ構造の数がそれ



Fig. 2.9 Number of IPR satisfying cap structures corresponding to each (n, m) SWNT.

ぞれ1通りずつしかなくなり、(5,5) SWNTs を最後に IPR を満たすキャップ構造が幾何学的に存在しなくなることがわかる.このことは、(6,5)、(9,1) SWNTs を境に、それ以下の直径の SWNTsの存在量が急激に少なくなることによく対応している. IPR を満たせないキャップ構造はエネルギー的に不安定であることからそのようなキャップ構造を必要とする SWNTs の合成も制限されると考えると、実験から得られた非対称な直径分布が説明できる.

次に、キャップ構造の安定性のカイラリティ依存性を検討する. Fig. 2.10 に、それぞれ IPR を 満たすキャップ構造が1通りずつしかない(5,5),(9,0),(6,5),(9,1) SWNTs について、Shibuta ら[44]と共同で行った、Brenner potential [67] を用いた分子動力学シミュレーションによるキャッ プ構造のエネルギー計算の結果を示す. それぞれのカイラリティについて、チューブのみのエネ ルギー計算では炭素原子あたりのエネルギーはほぼ同じであるが、対応するキャップが付いた状 態での計算ではそのエネルギーはカイラリティに応じて大きく異なってくる.(5,5),(6,5) SWNTs のようなカイラル角が大きい SWNTs では、(9,0),(9,1) といったカイラル角の小さい SWNTs と比べてキャップ構造のエネルギーが低く、安定であることがわかる. 直径が等しい(6,5) と(9,1) SWNTs では、キャップ無しの場合には1炭素原子あたりのエネルギーはほぼ等しいが、 キャップが付いた状態では(6,5) SWNTs のほうが安定となる. このようなエネルギー安定性の 違いは、キャップ構造における5員環の配置に関係している. 炭素の5員環と6員環で IPR を満



Fig. 2.10 (a) Potential energy per carbon atom with or without the IPR satisfying cap structure.

たすキャップ構造を作るには, Euler の多面体定理により6個の5員環が必要となる. 定性的には, 曲率の集中を避けるように5員環を配置したほうがエネルギー的に安定であるので,キャップの 頂点に5員環を配置し,その周辺に均等に5員環を配置した構造を取る(5,5) SWNTsやそれに 近い構造を持つ(6,5) SWNTsのキャップ構造は比較的エネルギーが低くなっている.それに対 して,(9,0),(9,1) SWNTsなどのカイラル角の小さいSWNTsの場合には,キャップとナノチ ューブの接続の問題で,キャップの頂点付近に6員環が配置されることになる.6員環は平面的 な結合であるからキャップの頂点付近は平面的になり,6つの5員環がその周辺に配置される形 となる.この場合,特に直径が細いSWNTsでは6つの5員環がキャップとチューブの接続部分に 集中することにより曲率が集中し,その分エネルギーが高く不安定になってしまう.

以上をまとめると、(6,5)と(9,1)SWNTsでは、それぞれに固有のキャップ構造の安定性が 大きく異なっており、(9,1)SWNTsが生成するためには非常に不安定なキャップ構造が必要とな る.したがって、同じ直径を持つにもかかわらず、(9,1)SWNTsに比べて(6,5)SWNTsが優先 的に生成することになると考えられる.また、直径が大きいSWNTsではFig.2.10に示したよう に多数のキャップ構造が幾何学的に可能となるため、SWNTs生成時のカイラル角依存性は生じな いと考えられる.一方で、直径が小さいSWNTsについては、zigzag型やそれに近いカイラル角を 持つSWNTsのキャップ構造ではキャップとチューブの接続の問題から5員環がひずみの大きい配 置をとることになり、一般的にアームチェア型に近いSWNTsのキャップ構造のほうが安定になる と考えられる.このように、キャップ構造の安定性を考えることで、カイラリティ分布に関する 上記(1)~(4)の傾向を矛盾なく説明することができる.

### 2.3.7 別解釈の可能性

前節までの解釈は、(9,1) SWNTs や zigzag 型 SWNTs に固有の光吸収確率が、他のカイラリティに対して極端に小さいことはないという仮定に基づいたものである.上記の仮定は実験的には 未だ検証されてはいないので、成り立たない可能性は残されている.したがって、カイラリティ 分布自体には選択性がなく、発光、光吸収で観測されたカイラリティ依存性はすべて未知の原因 による光遷移確率の極端なカイラリティ依存性によって生じているという可能性も現時点では完 全には否定できない.今後、非光学的測定と光学的測定を組み合わせた実験が実現し SWNTs 固有 の発光強度のカイラリティ依存性を測定できれば、上記の可能性について検討することができる だろう.

また、別の可能性として、SWNTs 孤立分散時のカイラリティ選択性があげられる. SWNTs の

電子状態はカイラリティに大きく依存し,電子状態が異なれば,界面活性剤分子との相互作用も 異なることが予想されるため,孤立分散しやすさにはカイラリティ依存性がありうる.また,分 散時には非常に強力な超音波を用いるため,ある特定のカイラリティの SWNTs がダメージをうけ やすく,発光が抑えられている,もしくは強調されているという可能性もある.zigzag 型に近い SWNTs ではファンデルワールス力が大きくバンドル化しやすいという報告[68]もあり,超音波分 散と遠心分離のプロセスについては今後さらに注意深く検討を行う必要がある.

### 2.3.8 カイラリティ制御合成に向けて

直径 0.8 nm 以下の SWNTs では推定カイラリティ分布に偏りがみられたことから, 直径分布を 高い精度で 0.8nm 以下に制御することで, SWNTs の直径の下限との挟み込みによりある程度カイ ラリティを絞り込むことができると考えられる. 細い平均直径の SWNTs サンプルを合成したとこ ろ非常にカイラリティ分布が狭いサンプルが得られるという報告もあり[9], この方法は現時点で 最も現実的なカイラリティ制御合成法だと考えられる. このような手法と効果的な分離, 精製法 を組み合わせれば, ある程度カイラリティの揃った SWNTs サンプルが得られるだろう. また, キ ャップ構造の安定性によるカイラリティ選択的生成のモデルが正しければ, あらかじめ任意のキ ャップ構造を用意して, それを初期生成核として SWNTs を生成することによりカイラリティ制御 合成ができる可能性がある. これまでに, 著者ら[69]はフラーレンを炭素源とした CVD 法により SWNTs を合成した場合に比較的直径分布の狭い SWNTs が得られることを報告しており, さらに 実験条件を精密に制御すれば, 直径だけではなくカイラリティを制御した合成につながる可能性 がある.

いずれにせよ,現行の触媒 CVD 法の延長線上で完全なカイラリティ制御合成を実現するために は,非常に高い温度で行われる SWNTs 生成プロセスにおいてキャップ構造や触媒金属の粒径,結 晶配向などを完全に制御するという難題をクリアしなくてはならない.今後の SWNTs の合成研究 において,そのような難題を回避することが出来るようなまったく新しい手法を開発できれば, SWNTs のカイラリティ制御合成への大きなブレイクスルーとなることは間違いない.

# 2.4 第2章のまとめ

第2章では、様々な CVD 温度でアルコール CCVD (ACCVD) 法[36, 37, 64]によって合成された SWNT 試料の PL 測定による相対発光強度の比較を行い、CVD 温度を変化させることで各 PL

ピークの相対発光強度が変化することが明らかとなった.このような相対発光強度の変化につい て詳細に検討した結果,直径が細い SWNTs についてはアームチェア型に近いナノチューブの相対 発光強度が大きくなることがわかった.次に,理論研究[19,20]からのカイラリティごとに固有の 発光強度の予測値を用いて各カイラリティごとの相対存在比を推定し,発光測定の結果と吸光測 定の結果の詳細な比較によりその妥当性を検討した.その結果,光吸収測定においても直径の細 い領域ではアームチェア型に近いタイプの SWNTs の相対吸光度が大きいことがわかった.このこ とは,直径の細い領域における相対発光強度のカイラリティ依存性は内部緩和確率の違いのみに よらず,実際のカイラリティ分布の偏りを反映している可能性が高いことを示唆している.そこ で,SWNTs 初期生成核であるキャップ構造のカイラリティごとの安定性の違いに着目し,直径の 細い場合にカイラリティ分布が偏るメカニズムを提案した.また,分子動力学法によるエネルギ ー計算によりそのようなモデルの妥当性を検討し,カイラリティ制御合成に向けた指針を示した.

# 第3章

# 単層カーボンナノチューブの発光励起スペクトルにおける 同位体効果

## 3.1 はじめに

本章では、炭素 13 同位体からなる単層カーボンナノチューブ (SW<sup>13</sup>CNTs) の合成と、SW<sup>13</sup>CNTs を用いた発光励起スペクトル中の励起子・フォノン散乱ピークの同定について述べる.

界面活性剤溶液中に分散した SWNTs の発光励起スペクトルには,チューブ軸平行偏光による励 起に対応する主吸収ピーク以外に幾つかの起源の不明なサブピークが存在する.したがって,各 カイラリティごとの相対発光強度を正しく見積もるために,それぞれのサブピークの起源を解明 し,カイラリティごとの励起スペクトル形状の詳細ついての知見を得る必要がある.

一般的に、固体の励起子吸収スペクトル中にはゼロフォノン線と呼ばれる励起子直接遷移の吸 収線の他に、フォノンサイドバンドと呼ばれる励起子-フォノン散乱に伴う吸収線が現れる[50]. SWNTs の励起スペクトル中にもこのようなフォノンサイドバンドが存在することが予想され、理 論的にも明確な励起子フォノンサイドバンドの存在が示唆されている[70].また、それらの理論的 予測に基づいて、実験で測定された励起スペクトル中のサブピークをフォノンサイドバンドとし てアサインし、励起子-フォノンカップリングのカイラリティ依存性を見積もる試みも行われてい る[18].

しかしながら、従来の実験的研究[17, 18]ではピークの位置と形状のみに基づいてフォノンサイ ドバンドをアサインしており、サブピークの起源についての実験的な検証は未だなされていない. また、従来研究は、波長可変の Ti:sapphire レーザを用いた近赤外領域の E<sub>11</sub> 遷移付近のピーク構 造の観測に限られており、可視光領域の励起スペクトルについての研究は行われていない. 主に カイラリティ分布の見積もりに重要な E<sub>22</sub> 励起子の励起エネルギーは可視光領域から近赤外領域 にわたっており、可視光領域での励起スペクトルの詳細は、相対蛍光強度の正確な測定のために 極めて重要である.

フォノン関連の光学遷移ピークの同定には、同位体効果の測定が有効である.そこで、本研究 では炭素 13 同位体置換エタノールを原料ガスとして用いたアルコール CVD 法により SW<sup>13</sup>CNTs を合成し,界面活性剤溶液中に分散したSW<sup>13</sup>CNTsと通常のSWNTsの励起スペクトルの比較から, フォノンサイドバンドピークの同定を試みた.

同位体置換エタノールは非常に高価であることから、本研究では CVD 実験装置と手順を少量の 原料エタノールからの合成を可能とするものに最適化した. 3.2 節では励起子フォノンサイドバン ド, 3.3 節ではフォノンエネルギーの同位体シフトについて説明し, 3.4 節にて SW<sup>13</sup>CNTs の合成 方法を述べる. 3.5.1 節では合成した SW<sup>13</sup>CNTs の共鳴ラマン分光測定について述べる. ラマン分 光法により, SW<sup>13</sup>CNTs 中のフォノンエネルギーが炭素質量の違いによってどのように変化する かを確認することができる. 3.5.2 節では界面活性剤中に分散した SW<sup>13</sup>CNTs の発光励起スペクト ルを通常の SWNTs の励起スペクトルと比較し, フォノンサイドバンドピークを同定する.

# 3.2 励起子フォノンサイドバンド

励起子フォノン相互作用を考慮しない場合には、光の波数ベクトル k の大きさがブリルアンゾ ーン端の波数と比較して非常に小さいことから波数ベクトル K  $\approx 0$ の励起子のみが励起可能であ る.しかし、実際の SWNTs では励起子とフォノンの間に相互作用があり、波数ベクトル q のフ オノンの吸収放出により K  $\approx$  -q の励起子の励起が可能となる.このような K  $\neq$  k の励起子への励 起において、q によってエネルギーが大きく変化する音響フォノンの寄与は、主として E<sub>ii</sub> 遷移に 対応する主励起子吸収線(ゼロフォノン線)の線幅の広がりをもたらす.一方、q によらずほぼ 一定のエネルギーを持つ光学フォノンの寄与は、フォノンサイドバンド、フォノンレプリカ等と 呼ばれるフォノン吸収放出に伴う吸収線をもたらす.Perebeinos ら[70]によると、励起子フォノン カップリングを取り入れた SWNTs の吸収スペクトルの強度分布  $A(\omega)$ は、E<sub>11</sub> 遷移、E<sub>ii</sub> ( $i \geq 2$ ) 遷 移に対してそれぞれ、

$$A_{11}(\omega) \propto \delta(E_0^s - \hbar\omega) + \sum_{qS'\mu} \frac{\left|B_{q\mu}^{sS'}\right|^2}{\left(E_q^{S'} + \hbar\omega_{-q\mu} - E_0^s\right)^2} \delta(E_q^{S'} + \hbar\omega_{-q\mu} - \hbar\omega)$$
(3.1)

$$A_{ii}(\omega) = \sum_{S} \frac{f_{S}}{\pi} \frac{\Gamma_{S}(\omega)}{(\hbar\omega - E_{0}^{S})^{2} + \Gamma_{S}(\omega)^{2}}, \quad (\square \cup, \quad \Gamma_{S}(\omega) = \pi \sum_{S'q\mu} \left| B_{q\mu}^{SS'} \right|^{2} \delta(E_{q}^{S'} + \hbar\omega_{-q\mu} - \hbar\omega)$$
(3.2)

のように表される.ここで、 $B_{q\mu}^{ss'}$ は K  $\approx 0$  励起子と q フォノン、K  $\approx -q$  励起子の相互作用の振幅 を表し、小文字の s と  $E_0^s$ は  $E_{11}$  遷移に対応する光学活性な K  $\approx 0$  励起子とその光遷移エネルギー、 大文字の S, S' は任意の励起子状態を表す. $\mu$ ,  $f_s$ はそれぞれ、フォノンバンドを表す指数、S 励起子の振動子強度である.



Fig. 3.1 (a) Schematic diagram of (a) exciton band and (b) photoexcitation energies for the main absorption peak and phonon-sideband. Open and solid circles denote virtual and final (real) exciton states, respectively.

Perebeinos ら[70]の計算によれば、励起子フォノンカップリングの強度を表す $|B_{q\mu}^{ssc}|^2$ は、グラフ エンシートのブリルアンゾーンにおける Γ 点および K 点付近の縦光学フォノン(longitudinal optical, LO フォノン)に対して最も大きいことが予測されている.また、フォノンサイドバンド に寄与する LO フォノンのエネルギーの q 依存性は小さく、LO フォノンの状態密度は非常に鋭い ものとなる.

Fig. 3.1 に、1 つの励起子バンドだけを考慮した場合の E<sub>ii</sub> 励起子遷移による主ピークとフォノン サイドバンドピークのエネルギー関係の模式図を示す.この場合、(3.1)、(3.2) 式では、励起子 のエネルギー $E_q^{sc}$ とフォノンのエネルギー $\hbar\omega_{-qu}$ の和が光子エネルギー $\hbar\omega$ と等しくなる場合にデ ルタ関数が値を持ち、光吸収が大きくなる.LOフォノンのエネルギーがqによらずほぼ一定とみ なせる場合、Fig. 3.1 に示すように、フォノンサイドバンドピークは励起子バンドの底から関連す るLOフォノンのエネルギー分だけ高エネルギー側から始まり、終状態の励起子バンドの状態密 度およびエネルギー分母との兼ね合いでそれより高エネルギー側に伸びる形となる.Fig. 3.1aは、 様々な波数ベクトルqについて一定のエネルギーを持つフォノンの放出を伴う励起子の生成過程 を表している.なお、励起子バンドが1つではない一般の場合には様々な励起子バンドの寄与に より状況は複雑になるため、必ずしも主吸収ピークとフォノンサイドバンドの間隔がフォノンエ ネルギーに一致するとは限らない.

52

# 3.3 フォノンエネルギーの同位体シフト

一般に、フォノンのエネルギーは格子系を構成している原子の質量に依存する.したがって、 炭素 13 同位体からなる SW<sup>13</sup>CNTs 中のフォノンエネルギーは、通常の炭素 12 同位体からなる SWNTs 中のフォノンエネルギーとは異なることが期待される. 波数ベクトル q のフォノンの振動 数を *w*(q) とおくと、フォノン分散関係は、各原子間に適切なばね定数を与えて以下の方程式を解 くことで得られる[3].

$$\left(\sum_{j} \mathbf{K}^{(ij)} - M_{i} \omega^{2}(\mathbf{q}) I\right) \mathbf{u}_{\mathbf{q}}^{(i)} - \sum_{j} \mathbf{K}^{(ij)} e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{R}_{i}-\mathbf{R}_{j})} \mathbf{u}_{\mathbf{q}}^{(j)} = 0, (i = 1, ..., N)$$
(3.3)

ここで、K<sup>(i)</sup>は原子 i と原子 j の間の力の定数のテンソル、 $M_i$ は原子 i の質量、Nはユニットセル内の炭素原子数、 $\mathbf{u}_{\mathbf{q}}^{(i)}$ は原子変位の平面波に対応する.この方程式において原子質量は $\omega^2(\mathbf{q})$ の係数としてのみ現れることから、すべての構成炭素原子の質量が同じであり、力の定数が原子質量によらないとすれば、 $\Omega(\mathbf{q}) = \sqrt{M}\omega(\mathbf{q})$ と置くことで原子質量によらない解 $\Omega(\mathbf{q})$ が得られる.ここで、炭素 12 同位体の質量を $M_{12c}$ 、炭素 12 同位体 SWNTs のフォノン分散関係を $\omega_{12c}(\mathbf{q})$ と置き、同じく炭素 13 同位体の質量を $M_{13c}$ 、SW<sup>13</sup>CNTs のフォノン分散関係を $\omega_{13c}(\mathbf{q})$ と置くと、

 $\sqrt{M_{12C}}\omega_{12C}(\mathbf{q}) = \sqrt{M_{13C}}\omega_{13C}(\mathbf{q}) = \Omega(\mathbf{q})$ の関係が成り立ち、SW<sup>13</sup>CNTs 中のフォノン振動数  $\omega_{13C}(\mathbf{q})$ は、

$$\omega_{13C}(\mathbf{q}) = \sqrt{\frac{M_{12C}}{M_{13C}}} \omega_{12C}(\mathbf{q}) = \sqrt{\frac{12}{13}} \omega_{12C}(\mathbf{q})$$
(3.4)

のように表される.したがって、SW<sup>13</sup>CNTs 中のフォノンエネルギーは、通常の SWNTs 中の、同 じモードの同じ波数ベクトル q のフォノンエネルギーの $\sqrt{12/13}$  倍になることが予想される.

# 3.4 炭素 13 同位体からなる SWNTs(SW<sup>13</sup>CNTs)の合成

SW<sup>13</sup>CNTs は同位体置換アルコールを原料としたアルコール CVD 法により合成した. Fig. 3.2 に,本研究で使用した CVD 装置の概略を示す. 微量の同位体置換アルコール (0.5g) からの SWNT 合成を可能とするため,触媒にアルコール蒸気を吹き付ける方法を用いた. 触媒金属の種類と調整法に関しては,第2章で紹介したアルコール CCVD 法[36,64]の場合と同様,ゼオライト担持の触媒金属 (Fe/Co 担体重量比各 2.5%)を用いた.以下に実験手順の詳細を説明する.

### 実験手順

触媒担持ゼオライト粉末を石英ボートに乗せ、触媒を石英チューブの中心部にセットする(石



Fig. 3.2 Schematic of CVD apparatus for the synthesis of SW<sup>13</sup>CNTs.

英管内径:26mm,長さ:1m).0.5gの同位体置換エタノール(Cambridge Isotope Lab., Inc. 製, CLM-551-0.5)を, Fig. 3.2 のように電気炉から十分に離れた場所にセットした内径 5mm の石英 試験管に入れる.直径 26mm の石英管の片側は真空チャンバーを介して 25mm および 6mm 径チュ ーブの2 種類の経路でロータリーポンプに接続されている.これらの経路の選択とバルブの調節 によって排気効率を調整することができる.石英管の中央部は 30cm にわたって電気炉に囲まれ ている.電気炉が室温から 800℃の CVD 温度まで加熱される間,マスフローメータを通じて,約 200sccm の Ar ガスを1気圧で流す.電気炉の昇温が終了後,アルゴンガスの供給を停止し,25mm 系チューブの排気経路につながるバルブを開き,石英管内の Ar ガスを排気して真空にする.この とき,石英試験管内にセットしてあった同位体置換エタノールが蒸発をはじめ,石英チューブの 流路を通って約5分程度ですべてのエタノールがガスとなって加熱された触媒担持ゼオライト上 に吹きつけられる.以上の手順によって,0.5gという少量の同位体置換エタノールから,光学測 定に十分な量の SW<sup>13</sup>CNTs の合成を行った.

# 3.5 結果と考察

## 3.5.1 SW<sup>13</sup>CNTs の共鳴ラマン分光

SW<sup>13</sup>CNTs においては炭素原子の質量が通常の SWNTs の 13/12 倍となっており, 3.2 節で述べた ようにフォノン振動数が小さくなるはずである.本研究では,フォノン振動数の同位体シフトを 確認するため共鳴ラマン分光測定を行った.

Fig. 3.3 に, 波長 488 nm (2.54 eV)の励起光で測定した SW<sup>13</sup>CNTs と通常の SWNTs のラマンス



Fig. 3.3 Raman spectra of normal SWNTs and SW<sup>13</sup>CNTs. (a) RBM, (b) G-band. Dotted lines are spectra of normal SWNTs shifted by multiplying the Raman shift frequency by the mass ratio factor  $\sqrt{12/13}$ .

ペクトルを比較して示す. 両者の比較から,同位体置換によるラマンスペクトル形状そのものの 変化は小さいが,ラマンシフトの振動数が明らかに低波数側にシフトしていることがわかる. Fig. 3.3 の点線で示したスペクトルは,通常の SWNTs のラマンシフト周波数を $\sqrt{12/13}$  倍にしてプロッ トしたものである. SW<sup>13</sup>CNTs のスペクトルでは,G-band, D-band, RBM のラマンシフトがそれ ぞれ通常の SWNTs のラマンシフトの $\sqrt{12/13}$  倍に非常によく一致している. この観察結果から, SW<sup>13</sup>CNTs 中のフォノン振動数は,炭素原子の質量が 13/12 倍となることで $\sqrt{12/13}$  倍だけ小さく なっていることが確認できる.

# 3.5.2 SW<sup>13</sup>CNTs の発光励起分光

### 3.5.2.1 SW<sup>13</sup>CNTs の PL マッピング

Fig. 3.4 に, SW<sup>13</sup>CNTs と通常の SWNTs の PL マップを比較して示す.励起波長,発光波長に対応する縦軸,横軸はエネルギー(eV)を単位として表示している.各カイラリティに対応するそれぞれのピークの特徴については両者で大きな変化がないことがわかる.Fig. 3.4 から,(7,5)ナノチューブ,(6,5)ナノチューブなどのアームチェア型に近いカイラリティの相対発光強度が大きいことがわかる.また,SW<sup>13</sup>CNTs のそれぞれのカイラリティの相対発光強度については通常の SWNTs の相対発光強度と大きく違わないことが確認できる.

Table 3.1 に,ここで観測された主なピークとその励起,発光エネルギーを示す.カイラル指数 のアサインメントは,Bachiloら[7]によるものを用いた.E<sub>22</sub> 励起に対応する主ピークのピーク位 置は SW<sup>13</sup>CNTs と通常の SWNTs でよく一致しており,原子質量の変化が E<sub>11</sub>, E<sub>22</sub> 遷移エネルギ ーに与える影響は小さいといえる.厳密にいえば,理論的には純電子的な E<sub>11</sub>, E<sub>22</sub> 遷移エネルギ ーについても同位体効果による小さなピークシフトは生じうる[70].Perebeinos らの理論計算によ



Fig. 3.4 PL maps of (a) normal SWNTs and (b) SW<sup>13</sup>CNTs.

(n, m)	Emission (eV)		Excitation (eV)		Phonon
& Label	<sup>12</sup> C	<sup>13</sup> C	<sup>12</sup> C	<sup>13</sup> C	Assisted
(7,5) A	1.208	1.206	1.416	1.409	Х
(7,5) B	1.207	1.206	1.79	1.788	-
(7,5) E <sub>22</sub>	1.208	1.206	1.924	1.923	-
(7,5) C	1.208	1.206	2.146	2.139	Х
(6,5) B'	1.265	1.262	1.935	1.937	-
(6,5) E <sub>22</sub>	1.265	1.263	2.188	2.189	-
(6,5) C'	1.265	1.262	2.404	2.396	Х
(8,3) E <sub>22</sub>	1.295	1.293	1.867	1.865	-
(10,2) E <sub>22</sub>	1.170	1.167	1.687	1.686	-
(9,4) E <sub>22</sub>	1.116	1.116	1.717	1.720	-
(8,4) E <sub>22</sub>	1.111	1.111	2.105	2.103	-
(7,6) E <sub>22</sub>	1.103	1.102	1.919	1.920	-
(8,6) E <sub>22</sub>	1.054	1.054	1.731	1.730	-

Table 3.1 PL maxima of normal SWNTs and SW<sup>13</sup>CNTs.

る予想では,SWNTs 中の強い励起子・フォノンカップリングによりSWNTs の光学遷移エネルギ ーが数十~百 meV 程度の変更を受ける可能性が指摘されている.通常,励起子・フォノンカップ リング定数は原子質量に依存することから[50],同位体置換による原子質量の違いは純電子的遷移 のエネルギーを変化させうる.しかしながら,本研究で測定された SW<sup>13</sup>CNTs と通常のSWNTs サンプル間での E<sub>11</sub>, E<sub>22</sub> 遷移エネルギーの違いは非常に小さく,励起子フォノンカップリング強 度の原子質量依存性についての議論は難しい.

上記のようなナノチューブ固有の要因以外にも,遷移エネルギーを変化させる外的な要因が存 在する. E<sub>11</sub>, E<sub>22</sub> 遷移エネルギー変化に対する外的な要因として最も重要なものの一つとして, SWNTs の周囲の環境誘電率などの影響が考えられる.実際,本研究で用いたようなミセル分散系 の SWNTs の光学遷移エネルギーは,孤立架橋系の SWNTs に比べて数十 meV 程度のエネルギー シフトがあることが実験的に示されている[11].ここでは双方のサンプルに同様のミセル分散手順 を用いており,主ピークのピーク位置もよく一致していることから,そのような環境効果による シフトについても小さいと考えられる.



本研究では、強い発光強度を持ちその発光エネルギーが他のカイラリティから比較的離れてい

3.5.2.2 (7,5) SWNTs の PLE スペクトルにおける同位体効果

Fig. 3.5 PL maps of (a) normal SWNTs and (b)  $SW^{13}CNTs$  dispersed in surfactant suspension. (c) Comparison of PLE spectra of  $SW^{13}CNTs$  and normal SWNTs at the E<sub>11</sub> emission energy of (7, 5) nanotubes. Each PLE spectrum was measured along the PL emission energy of 1.208 eV.

る(7,5) ナノチューブについて,その発光波長における PLE 測定を,通常の SWNTs, SW<sup>13</sup>CNTs に対してそれぞれ行い詳細の比較を行った.

Fig. 3.5 に, PL マップのうち, (7,5) ナノチューブの PL ピーク付近の拡大図と発光エネルギー
1.208 eV (発光波長 1026.5 nm) に対する PLE スペクトルを比較して示す. Fig. 3.5c の PLE スペクトルは, Fig. 3.5 (a, b) の PL マップで, (7,5) の発光エネルギーに対応するラインを切り取って



Fig. 3.6 Comparison of (a) PL emission spectra at the  $E_{22}$  transition energy of (7, 5) nanotubes (1.923 eV), (b) the PLE spectra of (7, 5) nanotubes around the  $E_{22}$  transition energy corresponding to the different emission energies, and (c) magnifications of the PLE spectra around peak C for different PL emission energies plotted as a function of energy distance from the  $E_{22}$  peak maxima. Vertical dashed lines and horizontal two-headed arrows in Fig.3.6a indicate the central energies of the detection slit and PL emission slit width. Red circle and black cross correspond to SW<sup>13</sup>CNTs and normal SWNTs, respectively. Solid (dotted) bars in Fig.3.6c represent the phonon energies of the LO phonons near the K ( $\Gamma$ ) point of the graphene Brillouin zone [70, 71]. The colors of the bars correspond to normal SWNTs (black) and SW<sup>13</sup>CNTs (red).

横軸に発光強度,縦軸に励起エネルギーをとってプロットしたものに対応する. PL マップ中で最 も発光強度が大きい 1.9 eV 付近の E<sub>22</sub>遷移のピークは,価電子バンドおよび伝導バンドにおいて フェルミレベルから数えて 2 番目のサブバンド間の光学遷移に対応している.

Fig. 3.5 を注意深く見ると, 1.9 eV 付近の主ピークの他に, A, B, C のサブピークが存在している ことがわかる. ピーク A および C は, それぞれ E<sub>11</sub> および E<sub>22</sub>の位置から 210-230 meV 程度高エ ネルギー側にあり, E<sub>11</sub>および E<sub>22</sub> とこれらのピークの間隔が通常の SWNTs, SW<sup>13</sup>CNTs で若干異 なっていることがわかる.

SW<sup>13</sup>CNTs と通常の SWNTs の PLE スペクトルを詳細に比較するため, Fig. 3.6 に, (7, 5) ナノ チューブの発光ピーク近傍のエネルギーにおける PLE スペクトルを示す. Fig. 3.6a では, PLE ス ペクトル中での E<sub>22</sub> ピークの極大エネルギーにおける発光スペクトルを比較して示している. SW<sup>13</sup>CNTs, 通常の SWNTs の双方について, 発光ピークの半値幅 (FWHM) は 26 meV 程度であっ た.発光ピークのスペクトル幅は励起子フォノンカップリング[70]とともに, SWNTs の環境の変 化に大きな影響を受ける.双方のサンプルについて半値幅がほぼ等しいことから,双方のサンプ ルにおけるナノチューブ周辺の環境には大きな違いがないことが確認できる.Fig. 3.6a において, 点線で示したエネルギーは発光側スリットの中心エネルギー, 矢印は PLE 測定における発光側ス リット幅 (バンドパス)を示している.ここで, 1.208 eV の発光エネルギーにおける PLE スペク トルは, 5 nm の励起側スリット幅 (1.7~2.3 eV の励起エネルギーの範囲で 12~22 meV) で測定し たものである.他の発光エネルギーにおける PLE スペクトルはすべて 10 nm のスリット幅で測定 した.

Fig. 3.6b は、様々な発光エネルギーにおいて測定された(7,5) SW<sup>13</sup>CNTs と通常の SWNTs の PLE スペクトルである. 比較のため、それぞれのスペクトルはそれぞれの PLE ラインにおける E<sub>22</sub> ピーク極大値で規格化してある. それぞれの発光エネルギーにおける E<sub>22</sub> ピークの相対強度は Fig. 3.6a に示した発光強度プロファイルに対応している. Fig. 3.6b からわかるように、SW<sup>13</sup>CNTs と 通常の SWNTs における E<sub>22</sub> エネルギーの違いは非常に小さい. また、双方のサンプルに対する E<sub>22</sub> ピーク周辺の PLE スペクトル形状は、1.192~1.222 eV の範囲でよく一致している. 5 nm の励 起側スリット幅を用いた 1.208 meV の PLE スペクトルの場合(E<sub>22</sub> 遷移エネルギー周辺で~15 meV)、PLE ライン幅(FWHM) は SW<sup>13</sup>CNTs と通常の SWNTs に対してそれぞれ 73 meV および 71 meV であった. また、10 nm の励起側スリット幅を用いた場合、ライン幅は SW<sup>13</sup>CNTs と通常 の SWNTs に対してそれぞれ 82~85 meV および 85~88 meV であった. 前述のように、ライン幅に は複雑な要因が絡んでおり本研究においては定量的な議論は難しいが、ここで測定された E<sub>22</sub> ピー

59

クの若干のブロードニングは同位体効果による励起子・フォノンカップリングの変化に起因する 可能性がある.

 $E_{22}$  ピークとは対称的に、SW<sup>13</sup>CNTs の PLE スペクトルにおけるピーク C の形状とエネルギー 位置には通常の SWNTs に対するそれと明らかな違いが見られる. Fig. 3.6b のように  $E_{22}$  ピークで 規格化した場合、ピーク C の PL 強度は若干大きく、ピーク位置に関しては、1.222 eV の発光エ ネルギーに対する PLE スペクトルの場合を除いてレッドシフトしている. 1.222 eV の場合、ピー ク C のピーク形状が他の発光エネルギーに対する PLE スペクトルと若干異なっているのがわかる. 1.222 eV のスペクトルは、Fig. 3.6a からわかるように (7,5) ナノチューブの発光エネルギー端の PLE スペクトルにあたる. 1.222 eV を発光側スリット幅の中央エネルギーとして測定する場合、 スリット幅を考えると Fig. 3.6b 最下部に示した 1.265 eV の発光エネルギーを持つ (6,5) の PLE スペクトルとのオーバーラップが避けられない. したがって、1.222 eV の PLE スペクトルの場合 には (7,5) のピーク C と (6,5) の  $E_{22}$  ピークの重ね合わせが測定されており、このことがピー ク C の形状が変化している原因と考えられる.

Fig. 3.6c に、ピーク C 周辺の PLE スペクトルを拡大して示す. それぞれのスペクトル強度は E<sub>22</sub> ピーク強度で規格化されておりピーク位置の比較のためにピークトップ強度をそろえて示してい る. それぞれの発光エネルギーに対応するピーク形状はお互いによく一致している. 1.216 eV の 発光エネルギーの場合に若干ピーク形状が異なっているように見えるが、これは 1.222 eV の場合 と同じく (6,5) ピークのオーバーラップによるものと考えられる. (6,5) ピークがオーバーラッ プしている場合を除いて、1.198~1.210 eV の E<sub>11</sub>発光エネルギーの周辺において SW<sup>13</sup>CNTs の PLE スペクトルにおける E<sub>22</sub>遷移エネルギーとピーク C とのエネルギー間隔は通常の SWNTs のそれと 比較して一貫して約 6~10 meV 程度小さくなっている.

3.2節で示したように、フォノンサイドバンドピークでは、ピーク位置が関係するフォノンのエネルギーに強く依存することが期待される.したがって、ピークCがフォノンサイドバンドピークならば、観測された E<sub>22</sub>ゼロフォノン線とのエネルギー間隔の減少は、同位体効果によるフォノンエネルギーの減少に対応しているはずである.Perebeinos らの理論計算[70]によると、グラフェンシートのブリルアンゾーンにおけるΓ点および K 点付近の LO フォノンが強い励起子・フォノンカップリングを示し、フォノンサイドバンドに強く寄与することが予測されている.

Perebeinos らの理論的予測[70]のように LO フォノン (通常の SWNTs に対して  $\Gamma_{LO}$  = ~0.197 eV, K<sub>LO</sub> = ~0.18 eV, [70, 71]) の寄与が支配的であると仮定すると、同位体質量比の平方根  $\sqrt{12/13}$  を 用いて、フォノンエネルギーの同位体シフトは  $K_{LO}$  ( $\Gamma_{LO}$ ) フォノンに対して約7 meV (8 meV) と 見積もることができる.7~8 meV のエネルギー差は測定されたエネルギー差 6~10 meV とよく一 致しており、このことはピーク C が LO フォノンの強い励起子・フォノンカップリングによる励 起子フォノンサイドバンドであることを示している.

Fig. 3.6c 中に,  $K_{LO}$  ( $\Gamma_{LO}$ ) フォノンに対応するエネルギーを実線(点線)で示している. PLE スペクトルにおいて、E22 ピークとサイドバンドピークのエネルギー間隔 210-230 meV は明らかに 光学フォノンのエネルギー (<~0.2 eV [71]) よりも大きい. Perebeinos らの理論計算によると、こ のようなフォノンエネルギーよりも大きなエネルギー間隔は、グラフェンのブリルアンゾーンの K 点付近のフォノンに対応する大きな波数ベクトルを持つ K<sub>LO</sub> フォノンの放出により、光で直接 励起できないダーク励起子バンドへの遷移が可能となることで生じることが予想されている[70]. その模式図を Fig.3.7 に示す. 波数 q を持つダーク励起子を生成するために必要な光吸収エネルギ ーは、ダーク励起子のエネルギーと、エネルギーおよび運動量保存則を満たすような波数 -q の フォノンのエネルギーの和で与えられる.サイドバンドに主に寄与するダーク励起子のエネルギ ーは光学許容な Eii 励起子のエネルギーよりも若干大きくなることが予想されている[70]. したが って, Fig.3.7b に示すようなダーク励起子バンドへの遷移を考えれば, Eii ピークとフォノンサイ ドバンドピークのエネルギー間隔は光学フォノンのエネルギーを超えていることを説明できる. 上記のようなダーク励起子の寄与を仮定すると、(7,5) SWNTs の E22 フォノンサイドバンドに対 するダーク励起子バンドの寄与は、E<sub>ii</sub>ピークとピークCのエネルギー間隔からK<sub>LO</sub>フォノンのエ ネルギーを差し引いて大雑把に約 40meV 程度と見積もることができる. これは, Fig.3.7c に示し た "bright" 励起子と "dark" 励起子のエネルギー差に対応する.



Fig. 3.7 Schematic diagram of optical transition to (a) "bright" and (b) "dark" exciton state. (c) Excitation energies for the main absorption peak and phonon sideband.

Fig. 3.6b からわかるように、ピーク C とは対照的にピーク B に対してはほとんど有意なシフト は観測されなかった.この結果は、ピーク B がラマン散乱やフォノンサイドバンドピークではな いことを示唆している.E<sub>11</sub> 遷移エネルギーとピーク B のエネルギー間隔 (~0.57 eV) を考慮する と、Htoon らにより報告されているようなマルチフォノン過程[17]にピーク B をアサインすること も可能である.様々なフォノンの組み合わせがありうるが、例えば  $\Gamma_{L0}$ フォノン 1 つと K<sub>L0</sub> フォ ノン 2 つの連続的な励起により、E<sub>11</sub> 遷移エネルギーから おおよそ~0.56 eV 程度高エネルギー側 にマルチフォノンサイドバンドが存在する可能性がある.~0.56 eV は、の.57 eV よりも小さいが、 ピーク C のエネルギー位置についてもフォノンエネルギーとその程度のずれは存在する.もしも ピーク B が E<sub>11</sub> 励起子吸収線のマルチフォノンサイドバンドだとすると、フォノンの組み合わせ がどうであれ同位体効果によるエネルギーシフトは原子質量比の平方根  $\sqrt{12/13}$  を用いて~20 meV 程度となることが期待される.ピーク B のエネルギーについては、巨大な E<sub>22</sub> ピークや (10, 2) SWNTs の E<sub>22</sub> ピークのオーバーラップなどもあり、ある程度のあいまいさが存在する.しかし ながら、そのようなあいまいさを考慮しても、~20 meV という大きなシフトが無いことは明らか である.したがって、ピーク B の起源については第4章にて検討する.

これまで、主に(7,5) E<sub>22</sub>ピーク周辺の PLE スペクトルの詳細を見てきたが、PL マップ中には 他にもいくつかのサイドバンド的ピークが存在する. Fig. 3.8 に、(7,5) ナノチューブの E<sub>11</sub> エネ ルギー付近の PLE スペクトルを、E<sub>11</sub>励起エネルギーからのエネルギー差(E<sub>ex</sub> - E<sub>11</sub>)を横軸とし て示す.比較のため、それぞれのスペクトルは E<sub>22</sub>ピークの値で規格化されている. Plentz ら[18] によって報告されたように、本研究においても E<sub>11</sub>エネルギーよりも 0.2–0.3 eV 高エネルギー側 に明瞭なサイドバンドピーク(ピーク A) が観測された. Plentz ら[18]は、(7,5) を含む数種類の 異なるカイラリティの SWNTs について、Ti:sapphire レーザーを用いて近赤外光に対応する 1.2 ~ 1.75 eV のエネルギー範囲で PLE スペクトルを測定している. 観測されたサイドバンドピークは Perebeinos らによって推測された PLE スペクトル形状との比較により、励起子・フォノンカップ リングによるフォノンサイドバンドピークにアサインされている. Fig. 3.8 に示すように、本研究 ではピーク A と E<sub>11</sub>エネルギーのエネルギー間隔について、SW<sup>13</sup>CNTs に対して 5~9 meV 程度の 同位体シフトが観測されており、ピーク C の場合と同様に、ピーク A についてもフォノンサイド バンドピークと同定できる.ただし、ピーク A に関しては、ラマン散乱とフォノンサイドバンド がお互いにオーバーラップしていることに注意が必要である.



Fig. 3.8 PLE spectra for peak A of (7, 5) nanotubes plotted as a function of energy differene from the  $E_{11}$  energy. Vertical line near 0.2 eV indicates the energy corresponding to Raman scattering (G-band).

なお、本研究で測定されたスペクトル形状およびライン幅は、この領域では Ti:sapphire レーザ ーを用いた測定の結果[18]とほぼ同程度となっている.このことから、本研究では、レーザーと比 較すると分解能の低い、白色光とモノクロメータを用いた励起光源を用いているものの、分解能 は PLE スペクトルのピークのライン幅に比べて十分であるといえる.したがって、測定されたピ ーク A のブロードなスペクトル幅は測定に由来するブロードニングではなく、波数 q を持つ励起 子の分散を反映した固有のものであると考えられる.

### 3.5.2.3 (6, 5) SWNTs の PLE スペクトルにおける同位体効果

 $E_{11}$ サイドバンドの場合[17, 18]と同様に、 $E_{22}$ サイドバンドも様々なカイラリティに対して観察 される. Fig. 3.9a に、SW<sup>13</sup>CNTs と通常の SWNTs の(6, 5) ナノチューブに対する PLE スペクト ルを比較して示す. 比較のため、双方のスペクトルは  $E_{22}$ エネルギーにおける発光強度で規格化さ れている. Fig. 3.9a から、(6, 5) ナノチューブについても  $E_{22}$ エネルギーから 0.2 ~ 0.3 eV 程度高 エネルギー側に(7, 5) ピーク C とよく似たサイドバンドピーク(ピーク C') が存在することが わかる. Fig. 3.9b に、 $E_{22}$  ピークからのエネルギー差 ( $E_{ex} - E_{22}$ )を横軸としてプロットしたピーク C'周辺の PLE スペクトルを示す. それぞれのスペクトル強度は  $E_{22}$  ピークの強度で規格化されて おり、比較のためにピークトップ強度をそろえてある. SW<sup>13</sup>CNTs の PLE スペクトルにおける  $E_{22}$ エネルギーからのピークトップ強度をそろえてある. SW<sup>13</sup>CNTs の PLE スペクトルにおける  $E_{22}$ エネルギーからのピーク C'のエネルギー差は、通常の SWNTs のそれと比較して(7, 5) のピーク C の場合と同様おおよそ 6~9 meV 程度小さくなっている. 同位体シフトに加えて、スペクトル形 状なども(7, 5) ピーク C とよく似ていることから、ピーク C'も、ピーク C と同様  $E_{22}$  ピークの フォノンサイドバンドであると考えられる.



Fig. 3.9 (a) PLE spectra of (6, 5) nanotubes around the  $E_{22}$  transition energy, and (b) magnifications of the PLE spectra around peak C' for (6, 5) nanotubes plotted as a function of energy difference from the  $E_{22}$  energy. Each spectrum-intensity is normalized by the  $E_{22}$  intensity and the peak-top intensities are leveled in (b) for comparison.

Fig. 3.9a において, E<sub>22</sub>ピークから~0.25 eV 程度低エネルギー側に,小さなピーク(ピークB') の存在が確認できる. Table 3.1 で示したように,ピークB'の発光エネルギーは(6,5) E<sub>22</sub>ピーク における発光エネルギーとほぼ同じであり,ピークB'もまた(6,5) ナノチューブからの発光ピー クであるといえる.ピークB'については,(8,3) ナノチューブからの発光のオーバーラップや低 い S/N 比からここでその起源について議論するのは難しいが,第4章において,(7,5) のピーク B と同様の起源によるピークであることを示す.

# 3.6 第3章のまとめ

本章では少量の同位体置換エタノールからのナノチューブ合成に最適化した ACCVD 法により SW<sup>13</sup>CNTs を合成し、共鳴ラマン分光によりフォノンエネルギーが原子質量の平方根  $\sqrt{12/13}$  だけ 小さくなっていることを確認した. さらに、SW<sup>13</sup>CNTs を界面活性剤中に分散した系において PLE 測定を行い、通常の SWNTs の PLE スペクトルと比較することで、(7,5) および (6,5) の励起子 フォノンサイドバンドを同定した.

# 第4章

# 単層カーボンナノチューブの発光励起スペクトルの 光学異方性

# 4.1 はじめに

本章では、PLE スペクトルにおける SWNTs の光学異方性を明らかにし、これまでに起源の同定 されていない PLE ピークがナノチューブ軸に対して垂直な偏光による励起に起因するものである ことを示す.

第3章では、励起子・フォノン相互作用に起因する励起子フォノンサイドバンドピークの同定 を行った.一方で、すべてのサブピークがフォノン関連のものではないことも明らかとなった. フォノンサイドバンドピーク以外で PLE スペクトル上に現れるピークがあるとすると、次にその 起源として疑われるものとして SWNTs の光学異方性があげられる. SWNTs の光学応答はその一 次元性により、入射光の軸方向に対する偏光角に大きく依存して変化する. 理論的には、SWNTs の光学遷移は軸方向と直径方向の偏光に対して異なる遷移則に支配されており、軸平行偏光と軸 垂直偏光に対するバンドギャップは大きく異なることが予想されている[72-74]. 軸に対して一定 の角 θ を持つ偏光の場合は、その光電場ベクトルを軸平行成分と軸垂直成分に分解して考えるこ とができる. 選択則の詳細は 4.2 節にて説明する.

ここ数年,発光励起分光法(PLE spectroscopy) は半導体 SWNTs の電子構造を調べるために広範に用いられている[6-18,75]. これら PLE を用いた研究は主に SWNT 軸に平行な遷移モーメントに注目して行われている.最近では,理論と実験の両面から,SWNTsの光学遷移エネルギーは電子-正孔の強い束縛状態である励起子の形成に支配されているということが明らかとなりつつある[46-49].

一方で, SWNTs 軸に垂直な偏光に対する PLE 測定はこれまでほとんど行われてこなかった.反 電場の効果によって,1電子近似の範囲内では軸垂直偏光の吸収はほぼ0となることが理論的に 予測されており[72],多くの従来研究では軸垂直励起については無視できるとして解析が進められ てきた.なお,反電場の効果とは,入射光の電場により誘起される表面電荷の作り出す電場によ って,実効的な電場がほとんどゼロになってしまう効果である[72]. 軸垂直励起に関する PL 測定の従来研究としては、現在までに、Lebedkin ら[8]によって、レー ザー蒸発法により合成された SWNTs を界面活性剤で重水中に孤立分散したサンプルの PL 測定実 験において、PL anisotropy(後述)[76]の測定が行われている. Lebedkin ら[8]は、数種類の励起エ ネルギーにおいて PL anisotropy スペクトルを測定している. 彼らの報告では軸垂直励起による明 確なピーク構造は観測されていないが、SWNTs の光学励起において、軸垂直方向の遷移モーメン トの寄与が励起エネルギーに依存して変化するという報告がなされている.

バンドル SWNTs サンプルに対するラマン分光や光吸収測定の報告では, 軸垂直励起の存在を示 唆するものが幾つか報告されている[77-80]. しかしながら, チューブ間相互作用によりバンドル状 SWNTs の光学応答は孤立系とは大きく異なっており[6], 一般にバンドル状 SWNTs は発光しな い. したがって, PLE 測定には孤立系の SWNTs を用いる必要がある.

本研究では、SWNT 軸垂直偏光による励起ピークをとらえるために 2 種類の方法を用いた. 1 つ目の方法では、孤立分散した SWNTs をある程度配向させてゼラチン薄膜中に固定し、薄膜に対 する偏光 PLE 測定によって PLE スペクトル中の各ピークの偏光依存性を観測した. この方法のメ リットは、薄膜中で SWNTs が物理的に配向しているため、軸垂直励起によるピークをダイレクト に捕らえられることである. 一方で、SWNTs の凝集を防止するマトリックスとしてゼラチンを用 いるため、ゼラチンと SWNTs の相互作用が PLE スペクトルに与える影響が避けられないという デメリットがある. また、本研究で使用する Xe ランプ光源の出力では、液中分散の場合と比較し て高い S/N 比を得ることは難しく、測定可能なのは発光強度の強い一部のカイラリティに限られ るうえ、SWNTs を完全に配向させることは極めて難しく、作成可能な不完全な配向のサンプルで は強い軸平行励起のピークのオーバーラップにより小さい軸垂直励起ピークの同定が難しい.

そこで、2 つ目の方法として、物理的に SWNTs を配向させるのではなく、PL 測定に一般的に 用いられている界面活性剤分散 SWNTs サンプルを用いて、入射励起光の偏光と観測される発光の 偏光の関係から軸垂直励起ピークの同定を試みた.本研究では L-format 法[76]と呼ばれる方法を 用いた.この方法のメリットとして、一般的に使われている界面活性剤分散系の SWNTs を用いる 測定でありゼラチンなどの影響を考慮しなくてよいことがあげられる.また、PL anisotropy の理 論[76]を用いて、SWNTs の軸平行励起と軸垂直励起に対する PLE スペクトルを分解することで、 軸平行励起と軸垂直励起の PL マップをそれぞれ作成することが可能となる.また、液中分散系の サンプルを用いるので、本研究で用いた Xe ランプ光源の出力でも充分な S/N 比を得ることがで き、様々なカイラリティについての軸垂直励起のエネルギーを測定することができる.

本章では、4.3 節にて配向をもつ SWNTs 試料の偏光吸収および発光の定式化を行い、4.4 節では
SWNTs 配向ゼラチン膜の作成と, 偏光光吸収, PLE 測定について述べる. 偏光 PLE 測定により, 第3章において明確な同位体シフトを示さなかった PLE ピーク(Fig. 3.5 ピーク B など)が, チ ューブ配向方向に対して垂直な偏光の入射光に対するスペクトルにおいて相対的に強調されると いう結果を得た. 4.5 節では, 軸垂直偏光に対する幾つかの PLE ピークの相対的な強調が, 界面 活性剤分散ランダム配向 SWNTs の L-format 偏光測定によっても観測できることを示す. また, PL anisotropy を用いて, 各励起と発光のエネルギーにおける軸平行励起と軸垂直励起の寄与を求 め, PL マップを軸平行, 軸垂直吸収それぞれに対応する成分に分解して, 「純粋な」 軸垂直励起 PL マップを作成する. さらに, 得られた軸垂直励起に対する遷移エネルギーを Tight-Binding (TB) 法による計算と比較する. 測定された軸平行, 軸垂直遷移エネルギーは, 1 電子近似の範囲内で 定性的に予想される軸平行, 軸垂直遷移エネルギーの関係と大きく異なっており, その定性的な 違いについて励起子効果を考慮して議論する.

# 4.2 SWNTs の光学遷移の異方性

SWNTs の光学遷移には、その1次元性を反映した偏光依存性がある[72-74]. Fig. 4.1 に、入射 光の電場がチューブ軸に対して平行な場合と垂直な場合の光学遷移の選択則の模式図を示す.こ



Fig.4.1 Selection rules for optical transitions in SWNTs.

こでは軸方向の座標を y, 円周方向に沿った座標を x としている. SWNT 軸に平行な偏光の光で 励起される場合,光の波長は炭素原子間距離や SWNTs のユニットセルの大きさに比べて十分に大 きいため,近似的に電場の空間依存性を無視することができる.しかしながら,軸垂直方向の励 起の場合には,事情が大きく異なる.グラフェンのバンド間遷移には面に垂直方向の成分は寄与 しないため,電子遷移に実効的な影響があるのは電場の円筒面に沿った成分のみとなるが,軸垂 直励起の場合には,ナノチューブの曲率のために電場の円筒面に沿った成分が場所によって変化 する.電気双極子モーメントを量子論的に扱うと,始状態|*i* と終状態|*f* 間の光による遷移確率 は,

$$W_{fi} \propto I \left| \left\langle f \left| \mathbf{e} \cdot \mathbf{r} \right| i \right\rangle \right|^2 \tag{4.1}$$

のように表される[5, 45, 50, 74]. ここで, *I* は入射光強度, e は電場の振動方向の単位ベクトル, r は座標の演算子である.この式は, 遷移確率が双極子モーメントの電場方向成分の 2 乗に比例 することを表している.軸平行励起の場合には,電場成分は y 方向に沿って変化しないが,軸垂 直励起の場合には電場の円筒面に沿う成分は  $\operatorname{Eexp}(\pm 2\pi i x / |C_h|)$ となる.図のような円筒面に沿った 座標系を考え,電場の振動方向が軸平行および軸垂直方向の場合の e をそれぞれ  $\mathbf{e}_{//}$ ,  $\mathbf{e}_{\perp}$  と置くと, e·r は,

$$\mathbf{e}_{\prime\prime\prime} \cdot \mathbf{r} = y \tag{4.2}$$

$$\mathbf{e}_{\perp} \cdot \mathbf{r} = x \exp(\pm 2\pi i x / |C_h|) = x \exp(\pm i |\mathbf{K}_1|x)$$
(4.3)

のように表される.始状態が波数  $\mathbf{k}_i$ で表される状態の場合,軸平行励起に対する演算子  $\mathbf{e}_{//}$ ・r は波 数ベクトルを変えないので終状態の波数  $\mathbf{k}_f$ が始状態の波数  $\mathbf{k}_i$ と一致する場合のみ Wが0にならず 値を持つ.これは,  $\mathbf{E}_{11}$ ,  $\mathbf{E}_{22}$ 遷移のような同じサブバンド内の遷移に対応する.一方,軸垂直励起 の場合には,  $\mathbf{e}_{\perp}$ ・r は円周方向の波数ベクトルを ± $\mathbf{K}_1$ だけ変化させるので,終状態の波数  $\mathbf{k}_f$  が  $\mathbf{k}_f = \mathbf{k}_i \pm \mathbf{K}_1$ となる場合にのみ W が値を持つことになる.ここで,  $\pm \mathbf{K}_1$ の波数ベクトルの変化は グラフェンシートのブリルアンゾーンにおいて隣り合うサブバンドの間隔に対応していることか ら,軸垂直励起の場合には,  $\mathbf{E}_{12}$ ,  $\mathbf{E}_{21}$ といった隣り合うカッティングラインに対応するサブバンド 間の遷移が許容となる.なお,励起子状態を考慮した場合には,各 k 点ごとの寄与を励起子波動 関数に応じた重みで足し合わせたものがある光子エネルギーでの遷移確率となるが,チューブ軸 と偏光方向に関する基本的な選択則は変わらない.

# 4.3 バルク SWNTs 試料の偏光吸収と発光の定式化

# 4.3.1 バルク SWNTs 試料の光吸収の偏光依存性

ここではまず、ある角度を持った一本のSWNTの光吸収強度の偏光依存性を考え、次にそれを 任意の配向を持つ多数のSWNTsの場合に拡張することでバルクSWNTs試料に一定の偏光方向の 直線偏光が入射した場合の光吸収強度について考察する.

Fig. 4.2 に示すように、SWNTを軸平行方向と軸垂直方向の双極子の組み合わせとして近似する.  $\mu_{\parallel}$ および $\mu_{\perp}$ は、それぞれの SWNTs に固有の軸平行方向と軸垂直方向の双極子モーメントを表す. 軸平行、軸垂直方向の双極子それぞれについての光吸収の遷移確率は、入射光強度を $I_{ex}$ 、入射光 偏光の電場の分極方向の単位ベクトルをeと置くと、

$$W_{ab}^{\prime\prime} \propto I_{ex} \left| \mathbf{e} \cdot \mathbf{\mu}_{\prime\prime} \right|^2 \tag{4.4}$$

$$W_{ab}^{\perp} \propto \frac{I_{ex} \int_{0}^{2\pi} \left| \mathbf{e} \cdot \boldsymbol{\mu}_{\perp}(\zeta) \right|^{2} d\zeta}{\int_{0}^{2\pi} d\zeta}$$
(4.5)



Fig. 4.2 Approximation of SWNT as a combination of dipoles.



Fig. 4.3 Schematic diagram of coordinates (x, y, z) and angles ( $\gamma$ ,  $\psi$ ,  $\zeta$ ) of the direction of electric

のように表される. μ<sub>⊥</sub>については円周方向に等方的に分布しているとして考えられるので円周方 向について積分をとっている.

ここでまず,チューブ軸方向と電場のなす角を $\psi$ としたときの, $|\mathbf{e}\cdot\boldsymbol{\mu}_{\parallel}|^{2}$ および $\int_{0}^{2\pi} |\mathbf{e}\cdot\boldsymbol{\mu}_{\perp}(\zeta)|^{2} d\zeta$ を考える. Fig. 4.3 のように光電場 *E* の方向をとり, z 軸方向に SWNTs の軸方向をとると, e,  $\boldsymbol{\mu}_{\parallel}$ ,  $\boldsymbol{\mu}_{\perp}$ はそれぞれ,

$$\mathbf{e}(\psi,\gamma) = \begin{pmatrix} \sin\psi\cos\gamma\\ \sin\psi\sin\gamma\\ \cos\psi \end{pmatrix}$$
(4.6)

$$\boldsymbol{\mu}_{\prime\prime\prime} = \boldsymbol{\mu}_{\prime\prime} \begin{pmatrix} 0\\0\\1 \end{pmatrix} \tag{4.7}$$

$$\boldsymbol{\mu}_{\perp} = \boldsymbol{\mu}_{\perp} \begin{pmatrix} \cos \zeta \\ \sin \zeta \\ 0 \end{pmatrix} \tag{4.8}$$

と表される. したがって,

$$\left|\mathbf{e}\cdot\mathbf{\mu}_{\prime\prime\prime}\right|^{2}=\mu_{\prime\prime\prime}^{2}\cos^{2}\psi \tag{4.9}$$

$$\frac{\int_{0}^{2\pi} \left| \mathbf{e} \cdot \boldsymbol{\mu}_{\perp}(\zeta) \right|^{2} d\zeta}{\int_{0}^{2\pi} d\zeta} = \frac{\mu_{\perp}^{2}}{2\pi} \int_{0}^{2\pi} \left| \sin \psi \cos \gamma \cos \zeta + \sin \psi \sin \gamma \sin \zeta \right|^{2} d\zeta = \frac{\mu_{\perp}^{2}}{2} \sin^{2} \psi \tag{4.10}$$

となり,光吸収遷移確率は電場ベクトルの方向とチューブ軸がなす角ψを用いて

$$W_{ab}^{''} \propto I_{ex} \mu_{''}^{2} \cos^{2} \psi = I_{ex} \alpha_{0''} \cos^{2} \psi$$
(4.11)

$$W_{ab}^{\perp} \propto I_{ex} \frac{\mu_{\perp}^{2}}{2} \sin^{2} \psi = I_{ex} \alpha_{0\perp} \sin^{2} \psi \qquad (4.12)$$

のように表される.ここで、 $\mu_{\mu}^{2} \equiv \alpha_{0\mu}, \mu_{\perp}^{2}/2 \equiv \alpha_{0\perp}$ は、それぞれ軸平行および軸垂直方向の双極子モーメントによる光吸収断面積に対応する.

次に、Fig. 4.4 のような配置を考える. 励起光は y 軸方向から入射し、偏光方向は z 軸方向から y 軸周りに  $\theta$  だけ傾いている. また、ナノチューブの z 軸方向からの傾きを角度  $\varphi$  とし、z 軸周り の角度を  $\gamma$  とする. Fig. 4.4 の場合、入射光偏光方向の単位ベクトル e と SWNTs の軸方向の単位 ベクトル n はそれぞれ、

$$\mathbf{e}(\theta) = \begin{pmatrix} -\sin\theta\\0\\\cos\theta \end{pmatrix}$$
(4.13)

70



Fig. 4.4 Schematic diagram of coordinates (x, y, z) and angles ( $\gamma$ ,  $\varphi$ ,  $\theta$ ) of SWNT. Thick solid line denotes SWNT.

$$\mathbf{n}(\varphi,\gamma) = \begin{pmatrix} \sin\varphi\cos\gamma\\ \sin\varphi\sin\gamma\\ \cos\varphi \end{pmatrix}$$
(4.14)

のように表される.ここで、電場の方向と SWNTs の軸方向のなす角を再び $\psi$ と置くと、内積の 定義から $\mathbf{e} \cdot \mathbf{n} = |\mathbf{e}| \mathbf{n} | \cos \psi = \cos \psi$ となるので光吸収遷移確率は

$$W_{ab}^{\prime\prime} \propto I_{ex} \alpha_{0\prime\prime} \cos^2 \psi = I_{ex} \alpha_{0\prime\prime} (\mathbf{e} \cdot \mathbf{n})^2$$
(4.15)

$$W_{ab}^{\perp} \propto I_{ex} \alpha_{0\perp} \sin^2 \psi = I_{ex} \alpha_{0\perp} (1 - (\mathbf{e} \cdot \mathbf{n})^2)$$
(4.16)

と表される.したがって、吸収した光の再輻射の効果を無視すると、任意の方向を向いた一本の SWNTの吸収係数は軸平行、軸垂直方向の励起についてそれぞれ

$$\alpha_{\parallel}(\varphi,\gamma,\theta) \propto \alpha_{0\parallel}(\mathbf{e}\cdot\mathbf{n})^2 \tag{4.17}$$

$$\alpha_{\perp}(\varphi,\gamma,\theta) \propto \alpha_{0\perp}(1 - (\mathbf{e} \cdot \mathbf{n})^2)$$
(4.18)

のように表される.

次に SWNTs がある配向をもって大量に存在する場合を考える. 任意の配向に対する配向分布関数を  $f(\varphi, \gamma)$  とおくと,すべての SWNTs による光吸収は,全方向の SWNTs についてその分布関数 をかけて積分して,

$$\alpha_{\prime\prime\prime}^{all}(\theta) = c \int_0^{2\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} f(\varphi, \gamma) \alpha_{\prime\prime}(\varphi, \gamma, \theta) d\varphi d\gamma = c \alpha_{0\prime\prime} \int_0^{2\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} f(\varphi, \gamma) (\mathbf{e} \cdot \mathbf{n})^2 d\varphi d\gamma$$
(4.19)

$$\alpha_{\perp}^{all}(\theta) = c \int_{0}^{2\pi} \int_{0}^{\frac{\pi}{2}} f(\varphi, \gamma) \alpha_{\perp}(\varphi, \gamma, \theta) d\varphi d\gamma = c \alpha_{0\perp} \int_{0}^{2\pi} \int_{0}^{\frac{\pi}{2}} f(\varphi, \gamma) (1 - (\mathbf{e} \cdot \mathbf{n})^{2}) d\varphi d\gamma$$
(4.20)

となる.ここで、cはSWNTsの存在量に比例する定数とし、配向分布関数は

$$\int_{0}^{2\pi} \int_{0}^{\frac{\pi}{2}} f(\varphi, \gamma) d\varphi d\gamma = 1$$
(4.21)

71

を満たすものとする.ここで, (e・n)<sup>2</sup>を計算すると,

$$(\mathbf{e} \cdot \mathbf{n})^2 = \sin^2 \theta \sin^2 \varphi \cos^2 \gamma - 2\sin \theta \sin \varphi \cos \gamma \cos \theta \cos \varphi + \cos^2 \theta \cos^2 \varphi \qquad (4.22)$$

となる. 簡単のため配向の分布は z 軸に関して対称とすると分布関数は $\varphi$ のみの関数  $f(\varphi)$  となり 右辺第 2 項は $\gamma$  についての積分で常に 0 となるため、吸収係数は

$$\alpha_{\prime\prime\prime}^{all}(\theta) = \pi c \alpha_{0\prime\prime} \left( \sin^2 \theta \int_0^{\frac{\pi}{2}} f(\varphi) \sin^2 \varphi d\varphi + 2\cos^2 \theta \int_0^{\frac{\pi}{2}} f(\varphi) \cos^2 \varphi d\varphi \right)$$
(4.23)

$$\alpha_{\perp}^{all}(\theta) = c\alpha_{0\perp} \int_{0}^{2\pi} \int_{0}^{\frac{\pi}{2}} f(\varphi) (1 - (\sin^2 \theta \sin^2 \varphi \cos^2 \gamma + \cos^2 \theta \cos^2 \varphi)) d\varphi d\gamma = c\alpha_{0\perp} - \frac{\alpha_{0\perp}}{\alpha_{0/\prime}} \alpha_{1/\prime}^{a/\prime}(\theta) \quad (4.24)$$

のようになる.

ここで,

$$\frac{\int_{0}^{\frac{\pi}{2}} f(\varphi) \sin^{2} \varphi d\varphi}{\int_{0}^{\frac{\pi}{2}} f(\varphi) d\varphi} = \left\langle \sin^{2} \varphi \right\rangle$$
(4.25)

$$\frac{\int_{0}^{\frac{\pi}{2}} f(\varphi) \cos^{2} \varphi d\varphi}{\int_{0}^{\frac{\pi}{2}} f(\varphi) d\varphi} = \left\langle \cos^{2} \varphi \right\rangle$$
(4.26)

として、 $\left<\sin^2 \varphi\right>$ 、 $\left<\cos^2 \varphi\right>$ を用いて吸収係数を書き直すと

$$\alpha_{\prime\prime\prime}^{all}(\theta) = c \alpha_{0\prime\prime} \left( \frac{1}{2} \sin^2 \theta \left\langle \sin^2 \varphi \right\rangle + \cos^2 \theta \left\langle \cos^2 \varphi \right\rangle \right)$$
(4.27)

$$\alpha_{\perp}^{all}(\theta) = c \alpha_{0\perp} \left( 1 - \left( \frac{1}{2} \sin^2 \theta \left\langle \sin^2 \varphi \right\rangle + \cos^2 \theta \left\langle \cos^2 \varphi \right\rangle \right) \right)$$
(4.28)

となる.ここで,

$$\alpha_{\prime\prime\prime}^{all}(0) = c \alpha_{0\prime\prime} \left\langle \cos^2 \varphi \right\rangle \tag{4.29}$$

$$\alpha_{\perp}^{all}(0) = c \alpha_{0\perp} \left( 1 - \left\langle \cos^2 \varphi \right\rangle \right)$$
(4.30)

$$\alpha_{\parallel}^{all}\left(\frac{\pi}{2}\right) = c\alpha_{0\parallel}\frac{1}{2}\left\langle\sin^2\varphi\right\rangle \tag{4.31}$$

$$\alpha_{\perp}^{all}\left(\frac{\pi}{2}\right) = c\alpha_{0\perp}\left(1 - \frac{1}{2}\left\langle\sin^{2}\varphi\right\rangle\right)$$
(4.32)

を用いて、 $\theta = 0$ および $\theta = \frac{\pi}{2}$ の場合に実際に観測される吸光度は、

$$\alpha_{\exp}^{all}(0) = c \left( \alpha_{0//} \left\langle \cos^2 \varphi \right\rangle + \alpha_{0\perp} \left( 1 - \left\langle \cos^2 \varphi \right\rangle \right) \right) = c \left( \left\langle \cos^2 \varphi \right\rangle \left( \alpha_{0//} - \alpha_{0\perp} \right) + \alpha_{0\perp} \right)$$
(4.33)

$$\alpha_{\exp}^{all}\left(\frac{\pi}{2}\right) = c \left(\alpha_{0//} \frac{1}{2} \left\langle \sin^2 \varphi \right\rangle + \alpha_{0\perp} \left(1 - \frac{1}{2} \left\langle \sin^2 \varphi \right\rangle \right) \right) = c \left(\frac{1}{2} \left\langle \sin^2 \varphi \right\rangle (\alpha_{0//} - \alpha_{0\perp}) + \alpha_{0\perp} \right)$$
(4.34)

のように表される. (4.33), (4.34)から c を消去して,

$$\frac{\alpha_{\exp}^{all}(0) - \alpha_{\exp}^{all}(\pi/2)}{\alpha_{\exp}^{all}(0) + 2\alpha_{\exp}^{all}(\pi/2)} = \frac{\alpha_{0/l} - \alpha_{0\perp}}{\alpha_{0/l} + 2\alpha_{0\perp}} \cdot \left(\frac{3\left\langle\cos^2\varphi\right\rangle - 1}{2}\right) = \frac{\alpha_{0/l} - \alpha_{0\perp}}{\alpha_{0/l} + 2\alpha_{0\perp}} \cdot S$$
(4.35)

という関係[80]が得られる.ここで、右辺の因子  $S = (3\langle \cos^2 \varphi \rangle - 1)/2$ はネマティックオーダーパラ メータと呼ばれる量で、長軸と短軸を持つような分子の配向度合いの目安となる量である.した がって、 $\mu_{\parallel}$ および $\mu_{\perp}$ が与えられれば、偏光光吸収測定により配向の程度 $\langle \cos^2 \varphi \rangle$ を見積もること ができる.

# 4.3.2 配向をもつ SWNTs 試料からの発光の偏光依存性

# 4.3.2.1 配向軸に対して垂直な方向から光を入射する場合

発光分光では、一定の偏光により励起された SWNTs からの発光を観測することになるため、光吸収過程の偏光依存性に加えて発光の偏光依存性を考慮する必要がある.まず、Fig. 4.5 のような配置を考える.ここでは配向の対称軸を z 軸とし、y 軸方向から励起光を入射し、x 軸方向への発光を z 軸方向 ( $I_z(\theta)$ ) もしくは y 軸方向 ( $I_y(\theta)$ ) に向けた偏光子を通して測定する場合を考える.光吸収とは異なり、SWNTs の発光は常に  $E_{11}$ 励起子のからの発光と考えられるため、チューブ軸に平行な双極子モーメントによる発光のみを考慮すればよい.ここで、( $(\phi, \gamma)$  方向を向いた



Fig. 4.5 Schematic diagram of coordinates (x, y, z), angles ( $\gamma$ ,  $\varphi$ ,  $\theta$ ) and signals ( $I_z$ ,  $I_y$ ). Thick solid line denotes SWNT.

SWNT のチューブ軸平行方向の発光の双極子モーメントによる発光強度を $I(\varphi, \gamma)_{\theta}$ と置くと, 測定 される $I_{z}(\theta)$ ,  $I_{y}(\theta)$ はそれぞれ

$$I_{z}(\theta) \propto I(\varphi, \gamma)_{\theta} \cos^{2} \varphi$$
(4.36)

$$I_{\nu}(\theta) \propto I(\varphi, \gamma)_{\theta} \sin^2 \varphi \sin^2 \gamma \tag{4.37}$$

のように与えられる[76]. Fig. 4.5 のように y 軸方向から励起する場合,  $I(\varphi, \gamma)_{\theta}$  は 4.3.1 節で述べた光吸収遷移確率 $W_{ab}$ と、内部緩和確率 $W_{rel}$ 、発光再結合確率 $W_{em}$ の積に比例する. したがって、軸平行励起と軸垂直励起の場合の緩和確率をそれぞれ $W_{rel}^{"}$ 、 $W_{rel}^{\perp}$ とおくと、

$$I_{\prime\prime}(\varphi,\gamma)_{\theta} \propto W_{ab}^{\prime\prime} \cdot W_{rel}^{\prime\prime} \cdot W_{em} \propto I_{ex} \alpha_{0\prime\prime} (\mathbf{e} \cdot \mathbf{n})^2 \cdot W_{rel}^{\prime\prime} \cdot W_{em} = k_{\prime\prime} I_{ex} (\mathbf{e} \cdot \mathbf{n})^2$$
(4.38)

$$I_{\perp}(\varphi,\gamma)_{\theta} \propto W_{ab}^{\perp} \cdot W_{rel}^{\perp} \cdot W_{em} \propto I_{ex} \alpha_{0\perp} (1 - (\mathbf{e} \cdot \mathbf{n})^2) \cdot W_{rel}^{\perp} \cdot W_{em} = k_{\perp} I_{ex} (1 - (\mathbf{e} \cdot \mathbf{n})^2) \quad (4.39)$$

のようになる. e と n は 4.3.1 節と同様の入射光電場の分極方向の単位ベクトルとチューブ軸方向 の単位ベクトルである. 軸平行, 軸垂直の双極子についての光吸収断面積に対応する  $\alpha_{0//}$ ,  $\alpha_{0\perp}$  と, 内部緩和確率  $W_{rel}^{/\prime}$ ,  $W_{rel}^{\perp}$ , および  $E_{11}$  遷移における発光再結合確率  $W_{em}$  に比例する定数を軸平行, 軸垂直励起の場合についてそれぞれ  $k_{//}$ ,  $k_{\perp}$  と置くと,  $(\varphi, \gamma)$  方向を向いたナノチューブからの発 光  $I_{z}(\theta)$ ,  $I_{v}(\theta)$  は軸平行励起と軸垂直励起に由来するものそれぞれについて,

$$I_{\tau \parallel}(\theta) = k_{\parallel} I_{ev}(\mathbf{e} \cdot \mathbf{n})^2 \cos^2 \varphi \tag{4.40}$$

$$I_{z\perp}(\theta) = k_{\perp} I_{ex} (1 - (\mathbf{e} \cdot \mathbf{n})^2) \cos^2 \varphi$$
(4.41)

$$I_{y/l}(\theta) = k_{ll}I_{ex}((\mathbf{e}\cdot\mathbf{n})^2)\sin^2\varphi\sin^2\gamma$$
(4.42)

$$I_{y\perp}(\theta) = k_{\perp} I_{ex} (1 - (\mathbf{e} \cdot \mathbf{n})^2) \sin^2 \varphi \sin^2 \gamma$$
(4.43)

のように与えられる.

ここで、4.3.1 節と同様に、z 軸に関して対称的な配向の分布関数  $f(\varphi)$  を考え、 $k_{\parallel}$ 、 $k_{\perp}$ を SWNTs の存在量にも比例する定数として置きなおすと、すべての SWNTs からの発光強度  $I_z^{all}(\theta)$ 、 $I_y^{all}(\theta)$ は、それぞれ

$$I_{z/l}^{all}(\theta) = k_{l/l} I_{ex} \int_0^{2\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} f(\varphi) (\mathbf{e} \cdot \mathbf{n})^2 \cos^2 \varphi d\varphi d\gamma$$
(4.44)

$$I_{z\perp}^{all}(\theta) = k_{\perp} I_{ex} \int_{0}^{2\pi} \int_{0}^{\frac{\pi}{2}} f(\varphi) (1 - (\mathbf{e} \cdot \mathbf{n})^{2}) \cos^{2} \varphi d\varphi d\gamma$$
(4.45)

$$I_{y/l}^{all}(\theta) = k_{ll} I_{ex} \int_0^{2\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} f(\varphi) ((\mathbf{e} \cdot \mathbf{n})^2) \sin^2 \varphi \sin^2 \gamma d\varphi d\gamma$$
(4.46)

$$I_{y\perp}^{all}(\theta) = k_{\perp} I_{ex} \int_{0}^{2\pi} \int_{0}^{\frac{\pi}{2}} f(\varphi) (1 - (\mathbf{e} \cdot \mathbf{n})^{2}) \sin^{2} \varphi \sin^{2} \gamma d\varphi d\gamma$$
(4.47)

のように与えられる.



Fig. 4.6 Schematic diagram of coordinates (x, y, z), angles ( $\gamma$ ,  $\varphi$ ,  $\theta$ ) and signals ( $I_z$ ,  $I_y$ ). Thick solid line denotes SWNT.

# 4.3.2.2 配向軸と平行な方向から光を入射する場合

ここでは, Fig. 4.6 に示すように配向の対称軸が y 軸の方向にある場合について考える. この場合, 4.3.2.1 節 Fig. 4.5 とは  $\varphi$ ,  $\gamma$  の取り方が異なり  $\varphi$  は y 軸とナノチューブ軸のなす角となっている. Fig. 4.6 のように各変数を取ると, 偏光方向の単位ベクトルとチューブ軸方向の単位ベクトル はそれぞれ

$$\mathbf{e}(\theta) = \begin{pmatrix} -\sin\theta\\0\\\cos\theta \end{pmatrix}$$
(4.48)

$$\mathbf{n}_{y}(\varphi,\gamma) = \begin{pmatrix} -\sin\varphi\sin\gamma\\\cos\varphi\\\sin\varphi\cos\gamma \end{pmatrix}$$
(4.49)

と表される.また,  $(\varphi, \gamma)$ 方向を向いた SWNT のチューブ軸平行方向の発光の双極子モーメント による発光強度を $I(\varphi, \gamma)_{\theta}$ と置くと,測定される $I_{z}(\theta)$ ,  $I_{y}(\theta)$ はそれぞれ

$$I_{z}(\theta) \propto I(\varphi, \gamma)_{\theta} \sin^{2} \varphi \cos^{2} \gamma$$
(4.50)

$$I_{\gamma}(\theta) \propto I(\varphi, \gamma)_{\theta} \cos^2 \varphi \tag{4.51}$$

のように表される.ここで 4.3.2.1 節と同様の考察により、 $I_{z}(\theta)$ 、 $I_{y}(\theta)$ は軸平行励起と軸垂直励 起に由来するものそれぞれについて、

$$I_{z/\prime}(\theta) = k_{\prime\prime} I_{ex}(\mathbf{e} \cdot \mathbf{n}_{y})^{2} \sin^{2} \varphi \cos^{2} \gamma$$
(4.52)

$$I_{z\perp}(\theta) = k_{\perp} I_{ex} (1 - (\mathbf{e} \cdot \mathbf{n}_{y})^{2}) \sin^{2} \varphi \cos^{2} \gamma$$
(4.53)

75

$$I_{y/l}(\theta) = k_{l/l} I_{ex}((\mathbf{e} \cdot \mathbf{n}_{y})^{2}) \cos^{2} \varphi$$
(4.54)

$$I_{\nu\perp}(\theta) = k_{\perp} I_{ex} (1 - (\mathbf{e} \cdot \mathbf{n}_{\nu})^2) \cos^2 \varphi$$
(4.55)

のように与えられる.したがって、y軸に関して対称的な配向の分布関数  $f(\varphi)$ を考え、 $k_{\parallel}$ 、 $k_{\perp}$ を SWNTsの存在量にも比例する定数として置きなおすと、すべての SWNTsからの発光強度  $I_z^{all}(\theta)$ 、  $I_v^{all}(\theta)$ は、それぞれ

$$I_{z/\prime}^{all}(\theta) = k_{\prime\prime} I_{ex} \int_0^{2\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} f(\varphi) (\mathbf{e} \cdot \mathbf{n}_y)^2 \sin^2 \varphi \cos^2 \gamma d\varphi d\gamma$$
(4.56)

$$I_{z\perp}^{all}(\theta) = k_{\perp} I_{ex} \int_{0}^{2\pi} \int_{0}^{\frac{\pi}{2}} f(\varphi) (1 - (\mathbf{e} \cdot \mathbf{n}_{y})^{2}) \sin^{2} \varphi \cos^{2} \gamma d\varphi d\gamma$$
(4.57)

$$I_{y/l}^{all}(\theta) = k_{l/l} I_{ex} \int_{0}^{2\pi} \int_{0}^{\frac{\pi}{2}} f(\varphi) ((\mathbf{e} \cdot \mathbf{n}_{y})^{2}) \cos^{2} \varphi d\varphi d\gamma$$
(4.58)

$$I_{y\perp}^{all}(\theta) = k_{\perp} I_{ex} \int_{0}^{2\pi} \int_{0}^{\frac{\pi}{2}} f(\varphi) (1 - (\mathbf{e} \cdot \mathbf{n}_{y})^{2}) \cos^{2} \varphi d\varphi d\gamma$$
(4.59)

のように表される.

# 4.4 ゼラチン薄膜中に配向させた SWNTs の偏光発光励起分光

ここでは、配向分散 SWNTs 薄膜の作成と、配向 SWNTs 試料の偏光 PLE 測定について述べる. SWNTs の光学異方性を発光分光法で直接測定するためには、1本の SWNT に対して偏光測定を行 うか、バルク SWNTs の配向方向を制御する必要がある.1本の SWNTs の測定では、SWNTs の向 きをそろえる必要がなく、局所的な状況を反映した測定が可能であるというメリットがある.し かしながら、1本の測定には高出力波長可変レーザや顕微測定装置のような高価なセッティング が必要となる.バルク SWNTs を用いる場合には、多数の SWNTs のアンサンブル平均としてのシ グナルしか測定できないというデメリットがあるが、比較的安価で低出力の Xe ランプ光源を用い た測定でもある程度の S/N 比が確保できることや、1本の測定では得られないサンプルの全体的 な情報が得られるというメリットがある.本研究では、後者の方法を用いる.

SWNTs を孤立状態に保つためには、何らかのマトリックス中に SWNTs を分散して SWNTs の 再凝集を防ぎつつ、何らかの方法で SWNTs の向きをそろえる必要がある.本研究では、古くから 墨汁などの凝集防止剤としての効果が知られているゼラチンをマトリックス材料として SWNTs 配向膜を作成することを試みた.一般的に、高アスペクト比を持つ分子の配向膜の作成には、延 伸配向法と呼ばれる方法が多く用いられている.現時点では SWNTs をゼラチン中に分散して延伸 配向させる試みが Kim ら[81]によって報告されており、一定の配向度を持つ SWNTs-ゼラチン薄膜 の作成も行われている.しかしながら,ゼラチン膜は一般的に延性に乏しく,ゼラチン膜と延伸 配向法の相性は必ずしも良いとは言いがたい.実際,単純な延伸配向法では均一で大きな配向膜 の作成は難しい.本研究では,SWNTs-ゼラチン膜の作成にあたって 60 µm 径の極細のワイヤーを 精密に巻きつけたステンレス棒(ワイヤーバー)を用いた SWNTs 配向膜作成法を新たに開発し, 偏光吸光分光法により配向の評価を行い,偏光発光分光法により軸垂直励起吸収に起因する発光 ピークの同定を試みた.

# 4.4.1 ゼラチン-SWNTs 配向膜の作成

Fig. 4.7 に、本研究で用いたワイヤーバー法による SWNTs 配向の模式図を示す. ワイヤーバー とは、ステンレス棒に非常に細いステンレス鋼線を精密に巻きつけたものであり、工業的には均 ーな薄膜を作成するために利用されている.本実験ではゼラチン膜を引き伸ばすときに発生する せん断力を利用し、非常に細長い形状を持つ SWNTs を同一方向に配向させることを試みた. 以下 に配向膜の作成手順を示す.

まず,孤立分散したカーボンナノチューブ溶液に対し 10wt%のゼラチン (アルカリ処理オセイ ンゼラチン)を混合させる.孤立分散 SWNTs は 1wt%の SDS (界面活性剤)の D<sub>2</sub>O 溶液中に HiPco SWNT サンプルを適量 (D<sub>2</sub>O 10g あたり HiPco サンプルで 15mg 程度)入れ,ホーン型超音波処 理装置で 1 時間程度超音波処理を行い (エネルギー密度: 460W/cm<sup>2</sup>),超遠心分離装置により



Fig. 4.7 Wire-bar method.

327,000g で1時間の遠心処理を行った後,遠心チューブの沈殿物以外の上澄み部分を注意深く取り出すことで作成した.次にゼラチンを常温で 10 分~20 分程膨潤させ,サンプルを恒温槽で 50~60℃に加熱して,ゼラチンを溶解させる.溶解したゼラチン溶液をスポイトで適量取り,固定 した石英基板上方に注意深く滴下し,一定時間待機しワイヤーバーを用いて速度およそ 2 m/s で引き伸ばす.その後石英基板を直ちに熱伝導性の良い定盤の上に移動させ,冷風で 3 分程乾燥させる.上記の手順は 10 回繰り返して十分な吸光度を確保する.最後に,表面コート用に 1wt%の SDS の D<sub>2</sub>O 溶液に対し,11~12wt%のゼラチンを混合させた試料を作成し,その表面コート用試料を膨 潤させた後,恒温槽で 60~70℃に加熱して溶解させ,70℃~80℃に加熱したワイヤーバーで速やかに薄膜表面をコーティングした.

### 4.4.2 偏光吸光分光による配向度の評価

4.3.1 節で示したように、一定の仮定のもとで光吸収スペクトルの偏光依存性から SWNTs の配向の度合いを見積もることができる. Fig. 4.8 に、ゼラチン中に配向させた SWNTs の光吸収スペクトルを示す. ここで、黒線のスペクトルは SWNTs の配向方向の偏光の入射光による光吸収スペクトル $\alpha_{exp}^{all}(0)$ 、赤線のものは配向方向に垂直な偏光による吸収スペクトル $\alpha_{exp}^{all}(\pi/2)$ である. ここでは、光吸収の anisotropy を見積もるために、ゼラチン自体の吸収によるバックグラウンドを、0.62eV(~2000nm)付近の大きなゼラチンの吸収ピークを基準にして差し引いている.



Fig. 4.8 Optical absorption spectra of aligned SWNTs in a gelatin film. Lines in the schematic of the film denote the direction of alignment.

軸平行, 軸垂直励起それぞれに固有の光吸収断面積に対応する $\alpha_{0//}$ ,  $\alpha_{0\perp}$ の比が与えられれば, (4.35) 式から物理的な配向度合いに対応する $\langle \cos^2 \varphi \rangle$ を求めることができる.  $\alpha_{0//} \geq \alpha_{0\perp}$ の比についてはその正確な値を見積もるのは難しいが, ここでは, Murakami ら[77]により見積もられた  $E_{11}$ エネルギーの領域での SWNTs の光吸収断面積の比を参考におおよその値を見積もる.

Murakami ら[77]の報告では, E<sub>11</sub>エネルギー付近での軸平行励起と軸垂直励起に対する光吸収断 面積の比 $\sigma_{//}/\sigma_{\perp}$ の値は,おおよそ $\sigma_{//}/\sigma_{\perp}\approx 10$ 程度となっている.今回使用した SWNTs 配向膜の 光吸収の比は, E<sub>11</sub>エネルギーの領域で最も光吸収の大きい 1 eV 付近のピークの値で  $\alpha_{exp}^{all}(0)/\alpha_{exp}^{all}(\pi/2)\approx 2$ 程度となる.そこで, $\alpha_{0//}/\alpha_{0\perp} = \sigma_{//}/\sigma_{\perp}\approx 10$ と $\alpha_{exp}^{all}(0)/\alpha_{exp}^{all}(\pi/2)\approx 2$ を使って 本研究においてゼラチン中に配向させた SWNTs の $\langle \cos^2 \varphi \rangle$ を求めると,ネマティックオーダーパ

ラメータS=1/3の値を得る. したがって、 $S=(3\langle \cos^2 \varphi \rangle -1)/2$ から、 $\langle \cos^2 \varphi \rangle =5/9$ の値が求まる.

次に、ここで求めた配向度をもとに、分布関数を仮定する.現実の分布関数は明らかではない が、適当な分布関数を仮定することで、ここで求めた ⟨cos<sup>2</sup>φ⟩ がどの程度の配向度を意味している かについて見当をつけることは可能である.さらに、一定の分布関数の形を仮定すれば、そこか ら上で求めた配向をもつ SWNTs の発光強度の励起光偏光や入射方向の依存性を見積もって実験 と比較することが可能となる.分布関数の見積もりは難しいが、ここでは以下のようなボルツマ ン分布形の分布関数[82]を仮定して解析を行う.

$$f(\varphi,\gamma)d\varphi d\gamma = \frac{\exp(-a\sin^2\varphi)\sin\varphi d\varphi d\gamma}{\int_0^{2\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \exp(-a\sin^2\varphi)\sin\varphi d\varphi d\gamma}$$
(4.60)

ワイヤーバー法による SWNTs の配向では, 主にワイヤーバーによりゼラチンマトリックスが引き 伸ばされることによるせん断力が配向力となり,同時にゼラチンの温度が下がることと水分を失 い濃度が上がることでゲル化して配向状態が固定化すると考えられる.実際の実験では,せん断 力の大きさや温度,ゲル化の条件などの様々なパラメータが複雑に絡み合って一定の配向が達成 されていると考えられるが,それらの詳細は不明であるので,ここでは単純に,熱平衡状態にお ける一定のせん断力場のもとでのボルツマン分布を用いて配向分布関数を仮定する.パラメータ a は配向度に関わる上記の様々なパラメータを反映した配向の効果定数である.  $\langle \cos^2 \varphi \rangle$ は,分布 関数を使って以下のように表現される.

$$\left\langle \cos^2 \varphi \right\rangle = \int_0^{2\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} f(\varphi, \gamma) \cos^2 \varphi d\varphi d\gamma$$
(4.61)

そこで、実際に分布関数のパラメータ a を変化させて、上で見積もった $\langle \cos^2 \varphi \rangle \approx \frac{5}{9}$ に対応する a の値を決定する.上記の式を用いて計算を行った結果、a=2.245 の値において、 $\langle \cos^2 \varphi \rangle \approx \frac{5}{9}$ と対応 する分布関数を得た.Fig. 4.9a に、いくつかの a の値に対して上の式を用いて計算した分布関数  $f(\varphi)$ を示す.Fig. 4.9b にはパラメータ a と $\langle \cos^2 \varphi \rangle$ の関係を示す.上図から、パラメータ a の値 が 2~3 程度のとき、角度  $\phi$  の平均値は 40~45 度程度であることが分かる. $\langle \cos^2 \varphi \rangle \approx \frac{5}{9}$ の場合だ と、 $\langle \varphi \rangle \approx 42^\circ$ となる.なお、a = 0 に対応するランダム配向の場合には、 $\langle \varphi \rangle \approx 54.7^\circ$ となる.Fig. 4.9a から、a = 2.245 程度では、 $\varphi \approx 90^\circ$ 付近においても分布関数はかなり大きい値を持っていることが わかる.

# 4.4.3 軸垂直励起吸収による発光測定のための光学系と試料の配置の検討

ここでは、軸垂直励起吸収による発光ピークを同定するため作成した SWNTs 配向膜を用いた偏 光発光測定に適した光学系の配置について検討する.



Fig. 4.9 (a) Distribution functions for various "a" values. (b) Plot of  $\langle \cos^2 \varphi \rangle$  as a function of "a" value.

## 4.4.3.1 配向方向, 偏光子角度と測定される発光強度の関係

軸垂直励起に伴う発光強度は小さいと予想されるため、軸垂直励起に伴う発光が、軸平行励起 に伴う発光と比べてなるべく強調されるような配置を取る必要がある.そこで、前節で求めた様々 な入射光偏光に対する SWNTs 配向膜からの発光強度依存性を用いて、それぞれのサンプルおよび 偏光子の配置と、測定される発光強度の関係について検討する.本研究で用いる測定装置では、 Fig. 4.10 に示すような配置が可能である. 縞の方向は、SWNTs の配向方向を表している. Fig. 4.10 のような配置で測定を行う場合の配向 SWNTs 試料からの発光は、軸平行励起、軸垂直励起の場合 についてそれぞれ 4.3 節での議論から、分布関数  $f(\varphi, \gamma)$ を用いて Fig. 4.10 a の場合、

$$I_{V}^{\prime\prime}(\theta)_{V} = k_{\prime\prime} \int_{0}^{2\pi} \int_{0}^{\pi} f(\varphi, \gamma) (-\sin\theta \sin\varphi \cos\gamma + \cos\theta \cos\varphi)^{2} \cos^{2}\varphi d\varphi d\gamma$$
(4.62)

$$I_{\nu}^{\perp}(\theta)_{\nu} = k_{\perp} \int_{0}^{2\pi} \int_{0}^{\frac{\pi}{2}} f(\varphi, \gamma) (1 - (-\sin\theta\sin\varphi\cos\gamma + \cos\theta\cos\varphi)^{2})\cos^{2}\varphi d\varphi d\gamma$$
(4.63)

$$I_{H}^{\prime\prime}(\theta)_{V} = k_{\prime\prime} \int_{0}^{2\pi} \int_{0}^{\frac{\pi}{2}} f(\varphi, \gamma) (-\sin\theta \sin\varphi \cos\gamma + \cos\theta \cos\varphi)^{2} \sin^{2}\varphi \sin^{2}\gamma d\varphi d\gamma$$
(4.64)

$$I_{H}^{\perp}(\theta)_{V} = k_{\perp} \int_{0}^{2\pi} \int_{0}^{\frac{\pi}{2}} f(\varphi, \gamma) (1 - (-\sin\theta\sin\varphi\cos\gamma + \cos\theta\cos\varphi)^{2}) \sin^{2}\varphi\sin^{2}\gamma d\varphi d\gamma$$
(4.65)

Fig. 4.10b の場合,

$$I_{V}^{\prime\prime}(\theta)_{H} = k_{\prime\prime} \int_{0}^{2\pi} \int_{0}^{\frac{\pi}{2}} f(\varphi, \gamma) (\cos\theta \sin\varphi \cos\gamma + \sin\theta \sin\varphi \sin\gamma)^{2} \sin^{2}\varphi \cos^{2}\gamma d\varphi d\gamma$$
(4.66)

$$I_{V}^{\perp}(\theta)_{H} = k_{\perp} \int_{0}^{2\pi} \int_{0}^{\frac{\pi}{2}} f(\varphi, \gamma) \Big( 1 - (\cos\theta\sin\varphi\cos\gamma + \sin\theta\sin\varphi\sin\gamma)^{2} \Big) \sin^{2}\varphi\cos^{2}\gamma d\varphi d\gamma \quad (4.67)$$

$$I_{H}^{\prime\prime}(\theta)_{H} = k_{\prime\prime} \int_{0}^{2\pi} \int_{0}^{\frac{\pi}{2}} f(\varphi, \gamma) (\cos\theta \sin\varphi \cos\gamma + \sin\theta \sin\varphi \sin\gamma)^{2} \cos^{2}\varphi d\varphi d\gamma$$
(4.68)

$$I_{H}^{\perp}(\theta)_{H} = k_{\perp} \int_{0}^{2\pi} \int_{0}^{\frac{\pi}{2}} f(\varphi, \gamma) \Big( 1 - (\cos\theta \sin\varphi \cos\gamma + \sin\theta \sin\varphi \sin\gamma)^{2} \Big) \cos^{2}\varphi d\varphi d\gamma$$
(4.69)



Fig. 4.10 Schematic of sample configurations for polarization-dependent measurement.

のように表される.ここで,SWNTs の角度分布は配向方向に関して対称であると仮定し,4.4 節 にて光吸収の偏光依存性から見積もった配向分布を用いる.

第1章にて説明したように、発光励起分光では、シグナルとして発光強度  $I_{PL}$ を励起光強度  $I_{ex}$ で割った

$$I_{exp} = \frac{I_{PL}}{I_{ex}} \propto c \cdot \left(\frac{W_{ab}}{I_{ex}}\right) \cdot W_{rel} \cdot W_{em} \propto c \cdot \sigma_{ab} \cdot W_{rel} \cdot W_{em}$$
(4.70)

を測定することで、その励起光の光子エネルギーにおける $c \cdot \sigma_{ab} \cdot W_{rel} \cdot W_{em}$ の相対値を得ることができる.ここで、c、 $W_{ab}$ 、 $W_{rel}$ 、 $W_{em}$ はそれぞれ、SWNTsの存在量に比例する定数、光吸収遷移確率、緩和確率、発光再結合確率であり、 $\sigma_{ab}$ は光吸収断面積である.

ナノチューブの存在量は同じサンプルについては励起,発光のエネルギーによらず(n, m)ご とに等しい値となる.それ以外の遷移確率に関わる項は,SWNTsの種類によっても異なるし,軸 平行,軸垂直励起でも異なる.発光強度の入射光偏光依存性を与える式の中の*k*,,*k*,は,ナノチ ューブの存在量とそれぞれの遷移確率の積に対応しており,

$$k_{''} = c \cdot \alpha_{0''} \cdot W_{rel}^{''} \cdot W_{em}^{''}$$
(4.71)

$$k_{\perp} = c \cdot \alpha_{0\perp} \cdot W_{rel}^{\perp} \cdot W_{em}^{\prime\prime\prime}$$
(4.72)

のように表される.光吸収断面積に対応する $\alpha_{0//}$ , $\alpha_{0\perp}$ は励起光の光子エネルギーに応じて変化するので, $k_{//}$ , $k_{\perp}$ も励起光エネルギーに依存して変化する.ここで,大まかな見積もりのため軸平行励起と軸垂直励起の場合の内部緩和の遷移確率の違いを無視すると, $k_{//}$ , $k_{\perp}$ の比は

$$\frac{k_{\prime\prime}}{k_{\perp}} \approx \frac{\alpha_{0\prime\prime}}{\alpha_{0\perp}} = \frac{\sigma_{\prime\prime}}{\sigma_{\perp}}$$
(4.73)

のように表される.そこで、本節では前節で配向度を求める際に使用した $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp} \approx 10$ を参考に、 軸平行、軸垂直励起についてそれぞれ極大発光強度を与える励起エネルギーにおける $k_{\parallel}, k_{\perp}$ の比 を $k_{\parallel}/k_{\perp} \approx 10$ と仮定して解析を行う.なお、次節において、ランダム配向 SWNTs サンプルの PL anisotropy [76]を用いて軸平行、軸垂直励起に対応するスペクトルの分離を行うが、 $k_{\parallel}/k_{\perp} \approx 10$ は その結果ともよく一致している.

Fig. 4.11 に,  $k_{\mu}/k_{\perp} \approx 10$ として,前節と同様の配向分布関数  $f(\varphi)$ を用いて計算された軸平行励 起および軸垂直励起ピークによる発光強度の偏光依存性を,Fig. 4.10(a, b) における  $I_{\nu}(\theta)_{\nu}$ ,  $I_{\mu}(\theta)_{\nu}$ ,  $I_{\nu}(\theta)_{\mu}$ ,  $I_{\mu}(\theta)_{\mu}$  それぞれの場合について示す.点線がランダム配向の場合,実線が 4.4.2 節で見積もった配向分布を持つ場合の入射光偏光の角度依存性である.黒線が軸平行励起につい て,赤線が軸垂直励起についての角度依存性に対応している.Fig. 4.11 から,軸平行励起発光強



Fig. 4.11 Calculated (a)  $I_{V}(\theta)_{V}$ , (b)  $I_{H}(\theta)_{V}$ , (c)  $I_{V}(\theta)_{H}$  and (d)  $I_{H}(\theta)_{H}$  for "aligned" sample (solid lines) and "random" sample (dotted lines). Black and red lines correspond to excitation parallel and perpendicular to the nanotube axis, respectively.

度が最も小さく軸垂直励起発光が最も大きくなるのは、 $I_{\nu}(\theta)_{\nu}$ で $\theta = 90^{\circ}$ とした場合および $I_{H}(\theta)_{H}$ の場合であることがわかる.また、SWNTs が配向を持つ場合には $I_{\nu}(\theta)_{\nu}$ で $\theta = 0^{\circ}$ とするときに最も軸平行励起発光の強度が大きくなり、軸垂直励起発光の強度が小さくなる.また、ランダム配向の場合には、 $I_{\nu}(\theta)_{\nu} \geq I_{\nu}(\theta)_{H}$ 、 $I_{H}(\theta)_{\nu} \geq I_{H}(\theta)_{H}$ が等しくなるが、配向を持つ場合には大きく異なることが予想される.これらの考察から、配向SWNTs 試料の測定を $I_{\nu}(\theta)_{\nu}$ の配置で行い入射光偏光の角度 $\theta$ を変化させることで、 $\theta = 0^{\circ}$ にて軸平行励起発光、 $\theta = 90^{\circ}$ にて軸垂直励起発光のピークをもっともよく強調して測定することができると考えられる.

### 4.4.3.2 光学系と試料の配置

Fig. 4.12 に、測定に使用した光学系と試料の配置の概略を示す.入射光側モノクロメータによって単色化された励起光は、紫外線カットフィルター(Schott, KV-450)により紫外領域の迷光が

除去され,石英偏光解消板を通り装置依存の偏光特性が解消される.続いて,試料の手前に置かれた可視・近赤外用偏光フィルム(SIGMA-KOKI, SPF-30C-32)を通って, z 軸からの角度 θ を 電場の振動方向とする直線偏光となり,試料に入射する.試料は SWNTs の配向方向が z 軸方向と なるように配置され,入射光と垂直な方向にある発光側スリット手前に置かれた赤外透過フィル ターを通り最終的にディテクター側モノクロメータに入射する.

なお、本測定ではフィルム試料からの微弱な発光を測定するため減光を極力減らす必要があり、 発光側モノクロメータの手前側には赤外透過フィルター以外の偏光子、偏光解消子などの光学素 子を用いていない.したがって、測定されるシグナルはそれぞれの偏光方向の透過率の重みを考 慮して Fig. 4.10a における  $I_{\nu}(\theta)_{\nu} \geq I_{H}(\theta)_{\nu}$ を足し合わせたものに相当する.本研究で用いる測定



Fig. 4.12 Schematic of experimental set up for the measurement.



Fig. 4.13 (a)  $(I_V(\theta)_V + I_H(\theta)_V)$  and (b)  $(I_V(\theta)_H + I_H(\theta)_H)$  for "aligned" sample (solid lines) and "random" sample (dotted lines). Black and red lines correspond to excitation parallel and perpendicular to the nanotube axis, respectively.

装置では、無偏光の光を入射した場合の発光側モノクロメータ透過率の偏光依存性は  $I_{\nu}:I_{\mu}=1.1:1$ 程度であるので、ここでの大まかな見積もりに関しては測定されるシグナルは  $I_{\nu}(\theta)_{\nu} \geq I_{\mu}(\theta)_{\nu}$ をほぼ等価に足し合わせたものになると考えてよい.したがって、測定される発 光強度は Fig. 4.10a の配置では $I_{\nu}(\theta)_{\nu} + I_{\mu}(\theta)_{\nu}$ , Fig. 4.10b の配置では $I_{\nu}(\theta)_{\mu} + I_{\mu}(\theta)_{\mu}$ に対応する. Fig. 4.13 に $I_{\nu}(\theta)_{\nu} + I_{\mu}(\theta)_{\nu}$ および $I_{\nu}(\theta)_{\mu} + I_{\mu}(\theta)_{\mu}$ の入射光偏光依存性を示す.この場合でも、 SWNTs の配向方向を z 軸方向とした場合、すなわち $I_{\nu}(\theta)_{\nu} + I_{\mu}(\theta)_{\nu}$ の場合に $\theta = 0^{\circ}$ 、 $\theta = 90^{\circ}$ に対 応する PLE スペクトルの間に最も大きな変化が現れることが期待される.

#### 4.4.3.3 測定データの補正

測定したデータについては,通常の PLE 測定と同様に装置関数,検出器ダークカウントについて補正するとともに,偏光子,偏光解消板などの光学素子の透過率のエネルギー依存性についても補正を行う必要がある.最終的に補正され,入射光強度で規格化された PL 発光強度のスペクトルを *I<sub>PL</sub>*,補正をかけていない発光強度の検出信号の生データを *S*,入射光強度の検出信号の生データを *R*,検出器ダークカウントを *D* で表すと,本節における PLE 測定について,*I<sub>PL</sub>* と *S* の関係は次式のようになる.

$$I_{PL} = \frac{(S-D)S_c}{RR_c T_{xf} T_{dp} T_{xp} T_{mf}}$$
(4.74)

ここで、 $S_c$ は装置依存の検出感度のエネルギー依存性、 $R_c$ は入射光強度リファレンスフォトダイ オードの検出感度のエネルギー依存性を補正する装置関数である(第1章1.3.5節、付録A.1参照).  $T_{xf}$ ,  $T_{xp}$ ,  $T_{xp}$ ,  $T_{nf}$ はそれぞれ、励起光側紫外カットフィルターの透過率、励起光側偏光解消板 の透過率、励起光用偏光フィルムの透過率、そして発光側赤外透過フィルターの透過率のエネル ギー依存性である. 付録 A.1 に、本節でスペクトル補正に用いたそれぞれの光学素子の透過率の エネルギー依存性の関数 $T_{xf}$ ,  $T_{dp}$ ,  $T_{xp}$ ,  $T_{mf}$ を示す. なお、 $T_{dp}$ ,  $T_{xp}$ についてはその積 $T_{dp} \cdot T_{xp}$ を 示した.

### 4.4.4 結果と考察

#### 4.4.4.1 発光強度の入射光偏光角依存性

Fig. 4.14 に, Fig. 4.10a ( $I_V(\theta)_V + I_H(\theta)_V$ ) に対応するサンプル配置にて測定した(7,5) SWNTs

の発光励起スペクトルを示す.黒線が $\theta = 0^{\circ}$ ,赤線が $\theta = 90^{\circ}$ の場合の PLE スペクトルである.そ れぞれのスペクトルは、 $\theta = 0^{\circ}$ について 5 回、 $\theta = 90^{\circ}$ については 10 回の測定を行い、その算術平 均を取ったものである. PLE スペクトルはここで用いたゼラチン膜中の(7,5) SWNTs の発光エ



Fig. 4.14 Polarized PLE spectra for (7, 5) SWNTs.



Fig. 4.15 Dependence of PL intensities on polarizing angle of the incident light at the E<sub>22</sub> peak maxima of (7, 5) SWNTs. Open circles and filled squares correspond to the "aligned" sample and "random" sample, respectively.

ネルギーである 1.187 eV (1045 nm)の発光について測定した.測定条件は,各データ点について露 光時間 1 秒,スリット幅は励起側 10 nm,発光側 15 nm を用いた.

Fig. 4.14 に示した PLE スペクトルを比較すると、 $\theta = 0^{\circ}$ の場合には軸平行励起に対応する E<sub>22</sub> 遷移の主ピークの発光強度が増大し、 $\theta = 90^{\circ}$ の場合には減少していることがわかる.また、発光 側スリット幅の端に発光エネルギーがかかる (10, 2) E<sub>22</sub>ピークと、第3章にて同定した (7, 5) E<sub>22</sub>フォノンサイドバンドピークについても (7,5) E<sub>22</sub>ピークと同様の挙動を示しており、これら も軸平行励起発光によるものであることが確認できる.一方で、アステリスク(\*)で示した PLE ピ ークについては、上記のピークとはまったく逆に、 $\theta = 90^{\circ}$ の場合に明確なピーク構造が観察され、  $\theta = 0^{\circ}$ のスペクトルにはほとんど現れていない.このピークは第3章において明確な同位体シフト が観測されなかったピークであり、これまでその起源が明らかにされていないピークの一つであ る.

Fig. 4.15 に, (7, 5) E<sub>22</sub> ピークトップにおける発光強度を偏光子の回転角度の関数として示す. 丸(〇) で示した点が配向 SWNTs 膜に関する実験値であり,実線および点線は, a=2.245(配向 あり) および a=0 (ランダム分布)の場合に,4.4.3 節に示した計算により軸平行励起ピークにつ いて予測される強度変化である.また, $\theta=0^\circ$ と $\theta=90^\circ$ に対しては,無配向の SWNTs-ゼラチン膜 についての測定結果も示す.なお,計算値および無配向膜の結果はすべて $\theta=0^\circ$ における実験値に あわせてスケールした. Fig. 4.15 から,配向 SWNTs の場合の入射光偏光角度の依存性はランダム



Fig. 4.16 Comparison of PLE spectra for  $\theta = 0^{\circ}$  and  $\theta = 90^{\circ}$ .

分布の場合に比べて大きく,光吸収から推定した配向分布を考慮した予測に近い依存性を示して いることがわかる.この結果は,吸光分光と発光分光の結果の間には大きな矛盾がなく,発光す る SWNTs が一定の配向を持ってゼラチン薄膜中に固定されていることを示している.なお,予測 値と測定値では,測定値のほうが若干緩やかな角度依存性を示しているが,このような若干の違 いは配向分布の予測が大まかなものであること,E<sub>22</sub>ピークのエネルギーでの軸垂直励起の寄与を 無視したこと,ナノチューブ間エネルギー移動やナノチューブのたわみなどに起因する偏光解消 の効果を無視していることなどに起因すると考えられる.

Fig. 4.16 に,  $\theta = 0^\circ$ ,  $\theta = 90^\circ$ に対する PLE スペクトルを並べて示す. これは Fig. 4.14 に示した スペクトルと同様のもので, 比較のため両者のスペクトルを同程度の大きさに拡大して示してい る. エラーバーは,  $\theta = 0^\circ$ ,  $\theta = 90^\circ$ のスペクトルについてそれぞれ 5 回および 10 回の測定を行っ たデータから求めた標準誤差を示している. Fig. 4.16b に示した $\theta = 90^\circ$ のスペクトルにおいて, ア ステリスク (\*) で示した PLE ピークはノイズレベルと比較して十分に大きく, ノイズではないこ とが確認できる. また, このピークの軸平行励起 E<sub>22</sub> ピークとの強度比は,  $\theta = 90^\circ$ のスペクトル において大まかに約半分より少し大きい程度となっており, 吸光分光により推定した配向分布を 用いて見積もられた値 (Fig. 4.13a,  $\theta = 90^\circ$ での軸平行励起ピークと軸垂直励起ピークの強度比) と矛盾しない. したがって, このピークは配向 SWNTs からの発光において $\theta = 90^\circ$ の場合に強調 されることが予想される軸垂直励起吸収に起因するピークであると同定できる.



Fig. 4. 17 (a) Measured and (b) calculated PLE spectra for  $\theta = 0^{\circ}$ ,  $30^{\circ}$ ,  $60^{\circ}$ ,  $90^{\circ}$ .

Fig. 4.17 に,入射光偏光角度θを0°,30°,60°,90°と変化させて測定した PLE スペクトルと, 推定配向度から見積もった発光強度の偏光子角度依存性を用いて再現した PLE スペクトルをそれ ぞれ示す.Fig. 4.17b に示したスペクトルは,(7,5) E<sub>22</sub>,(10,2) E<sub>22</sub>,アステリスク(\*)で示し た軸垂直励起ピークをそれぞれローレンツ関数で近似し,それぞれのピーク強度には Fig. 4.13a に 示した軸平行,軸垂直励起ピーク強度の各θについての計算値を用いて,それらのローレンツ関 数の和として再現したものである.なお,(10,2) E<sub>22</sub> ピークの強度は(7,5) E<sub>22</sub> ピークの3分の1, 各ピークの半値幅はすべて 0.13 eV として計算した.

Fig. 4.17a の測定結果から, 偏光子角度 $\theta$ が大きくなるにつれて, 徐々に軸平行励起ピーク強度 が減少し, 軸垂直励起ピークが現れてくることが確認できる. 再現した PLE スペクトルを実際の 測定結果を比較すると, それぞれの $\theta$ における基本的なスペクトル形状はよく再現されており,  $\theta$ の増加に伴い軸垂直励起ピークが (10, 2) E<sub>22</sub> ピークと (7, 5) E<sub>22</sub> ピークの谷間に埋もれていくた めに,  $\theta$ の増加とともに軸垂直励起ピークがより目立たなくなっていることがわかる. ここでの 比較から, 推定した配向分布から予測されるそれぞれのピークの $\theta$ 依存性と実際のスペクトル形 状の変化には整合性があることが確認できる. なお, 再現したスペクトルでは (7, 5) E<sub>22</sub> ピーク よりさらに高エネルギー側の発光ピークは考慮していないため, 高エネルギー側でのピーク強度 は再現されていない.

### 4.4.4.2 配向 SWNTs-ゼラチン膜の偏光 PL マッピング

4.4.4.1 節で同定された軸垂励起ピークが(7,5) SWNTs からの発光によることを確認するため 偏光 PL マッピングを行った. Fig. 4.18 に,  $\theta = 0^{\circ}$ および $\theta = 90^{\circ}$ に対応する PL マップと対応する PLE スペクトルを並べて示す. PLE スペクトルは Fig. 4.14, 4.16 に示したものと同じものである. Fig. 4.18(a, b) は $\theta = 0^{\circ}$ , Fig. 4.18(c, d) は $\theta = 90^{\circ}$ の場合のスペクトルである. 比較のため, Fig. 4.18e には SDBS を用いて D<sub>2</sub>O 中に分散した試料についての(7,5) SWNTs の PLE スペクトルを示す. PL マップの測定では,  $\theta = 0^{\circ}$ ,  $\theta = 90^{\circ}$ に対して各データ点ごとに露光時間をそれぞれ 3 秒および 4 秒とし, 4.4.4.1 節における PLE スペクトル測定と同様のスペクトルスリット幅を用いた. Fig. 4.18(a, b)と 4.18(c, d)の比較により, アステリスク(\*) で示したピークと(7,5) E<sub>22</sub>ピークの発光 エネルギーがほぼ一致しており,  $\theta = 90^{\circ}$ の場合のみ明確に観測可能であることがわかる. したが って, アステリスク(\*) で示したピークは(7,5) SWNTs からの発光であり, 軸垂直励起に伴う ものであることが確認できる. Fig. 4.18e に示した界面活性剤分散 SWNTs のスペクトルとの比較 から, ここで同定された軸垂直励起ピークは第 3 章にて明確な同位体シフトが観測されなかった



Fig. 4.18 PL maps and PLE spectra of (7, 5) SWNTs for (a, b)  $\theta = 0^{\circ}$  and (c, d)  $\theta = 90^{\circ}$ . (e) PLE spectra of (7, 5) SWNTs dispersed in a surfactant-D<sub>2</sub>O solution.

PLE ピークに対応していることがわかる.また,界面活性剤分散 SWNTs 試料の場合と比較すると, 今回測定に用いたゼラチン膜中では E<sub>22</sub> ピークの PLE ピーク幅が若干ブロードニングしているこ とがわかる.このブロードニングの原因としてはゼラチンが広い分子量分布をもつ分子の混合物 であり,SWNTs の環境の不均一性が界面活性剤系よりも大きいことや SWNTs の環境誘電率が異 なることが挙げられるが,詳細については明らかではない.

### 4.4.5 4.4 節のまとめ

4.4 節では、新たに開発したワイヤーバー法によりゼラチンをマトリックスとして配向 SWNTs 薄膜を作成し、SWNTs の配向度を偏光吸光分光測定によって見積もり、配向分布関数を仮定する ことで軸垂直励起に伴う発光ピークの測定のための光学系とサンプル配置について検討した.次 に、決定したサンプル配置と光学系により偏光発光測定を行い、吸光分光から見積もられた配向 分布において期待される偏光依存性と発光測定の結果を比較して、吸光分光の結果と発光分光の 結果に矛盾がないことを確認した.さらに、入射光偏光に依存する(7,5) SWNTs の PLE スペク トルの変化から、軸垂直励起吸収に伴う PLE ピークを同定した.最後に、偏光 PL マッピングに より、観測された軸垂直励起 PLE ピークが確かに(7,5) SWNTs の発光であることを確認した.

# 4.5 界面活性剤を用いて重水中に分散した SWNTs の偏光発光励起分光

本節では、界面活性剤分散 SWNTs サンプルを用いた SWNTs の光学異方性の測定について述べる.ここでは、実際に SWNTs を配向させる代わりに、ランダム配向 SWNTs の偏光 PLE 測定により PL anisotropy を測定し、anisotropy 解析により軸平行、軸垂直励起吸収による発光スペクトルを分解することで、"純粋な"軸平行、軸垂直励起についての PL マップを得た.さらに、測定された軸平行、軸垂直励起エネルギーの比較により、軸垂直励起遷移における励起子結合エネルギーを見積もった.

# 4.5.1 試料の作成

ここでは、SWNTs 試料としてアルコール CCVD 法により合成された SWNTs (TORAY Industries, Inc. より提供)を用いた. 孤立分散 SWNTs 溶液は、0.5 wt %の SDBS の D<sub>2</sub>O 溶液中に SWNTs 試料 20mg を加えて水冷しながら1時間超音波処理を行い(エネルギー密度:460W/cm<sup>2</sup>),超遠心器 により~386,000g にて遠心処理を行い上澄み部分を注意深く取り出すことで作成した[6].

# 4.5.2 ランダム配向 SWNTs 試料の偏光発光励起分光

# 4.5.2.1 光学系と試料の配置

Fig.4.19 に、本節で使用した光学系と試料の配置の概略を示す.入射光側モノクロメータによっ



Fig. 4.19 Schematic diagram of experimental set up for polarized PLE measurement.

て単色化された入射光は、まず石英偏光解消板(SIGMA-KOKI, DEQ-2S)を通り装置依存の偏光 が解消された後、試料の手前に置かれたグランテーラー偏光プリズムを通って z 軸方向の直線偏 光となり試料に入射する.入射光により励起された試料からの発光は、z 軸および入射光側と垂直 な方向に置かれた近赤外用偏光子を通り、検出器側モノクロメータの手前に置かれた石英偏光解 消板により再び偏光解消されて検出器側モノクロメータに入射し、発光強度が検出される. Fig. 4.19に示すように、検出器側偏光子は、入射光偏光方向に対して平行(Ivv)もしくは垂直(IvH) 方向に向けて測定を行った.なお、偏光子のアラインメントは、z 軸方向の直線偏光を入射したと きのシリカ微粒子の希薄コロイド溶液によるレイリー散乱光を Ivv, IvH の偏光子配置にて測定す ることで確認した[76].

### 4.5.2.2 測定データの補正

測定したデータについては、通常の PLE 測定と同様に装置関数、検出器ダークカウントについて補正するとともに、偏光子、偏光解消板などの光学素子の透過率のエネルギー依存性についても補正を行う必要がある.最終的に補正された、入射光強度で規格化された PL 発光強度のスペクトルを *I<sub>PL</sub>*、補正をかけていない発光強度の検出信号の生データを *S*、入射光強度の検出信号の生データを *R*、検出器ダークカウントを *D* で表すと、*I<sub>PL</sub> と <i>S* の関係は次式のようになる.

$$I_{PL} = \frac{(S-D)S_c}{RR_c T_{dp}^x T_{xp} T_{mp}^m T_{mp} T_{mf}}$$
(4.75)

ここで、 $S_c$ は装置依存の検出感度のエネルギー依存性、 $R_c$ は入射光強度リファレンスの検出感度 の光子エネルギー依存性を補正する装置関数である(第1章1.3.5節、付録A.1参照). $T_{dp}^x$ , $T_{xp}$ ,  $T_{dp}^m$ , $T_{mp}$ , $T_{mf}$ はそれぞれ、励起光側偏光解消板の透過率、入射光用偏光プリズムの透過率、発光 側偏光解消板の透過率、発光側偏光子の透過率、そして発光側赤外透過フィルターの透過率の光 子エネルギー依存性である.本節でスペクトル補正に用いたそれぞれの光学素子の透過率の光子 エネルギー依存性を付録A.1に示す.なお、 $T_{dp}^m$ , $T_{mp}$ についてはその積 $T_{dp}^m \cdot T_{mp}$ を示した.

上記の補正の他に,  $I_{VV}$ ,  $I_{VH}$ の比についての補正も必要である. 測定系の偏光依存性や偏光子を 回転したときの微妙な光路のずれなどに起因して発光の検出感度には偏光子角度依存性があるた め,それに関する補正も必要となる. 式 (4.75) で補正した発光強度をそれぞれ  $I_{VV}$ ',  $I_{VH}$ 'と表し, z 軸方向偏光 ("V" 偏光) に対する発光測定系全体の感度を  $S_V$ , y 軸方向偏光 ("H" 偏光) に対 する感度を  $S_H$ , と置くと,真の発光強度  $I_{VV}$ ,  $I_{VH}$  との関係は,偏光角度によらない比例定数を kとして

92

$$I_{VV}' = kS_V I_{VV} \tag{4.76}$$

$$I_{VH}' = kS_H I_{VH} \tag{4.77}$$

のように表される.これらから、 $I_{VV}$ '、 $I_{VH}$ 'と $I_{VV}$ 、 $I_{VH}$ の関係は、

$$\frac{I_{VV}'}{I_{VH}'} = \frac{S_V}{S_H} \frac{I_{VV}}{I_{VH}} = G \frac{I_{VV}}{I_{VH}}$$
(4.78)

となる.したがって、右辺の係数 $G = S_{\nu}/S_{H}$ がわかれば正しい $I_{\nu\nu}$ 、 $I_{\nu H}$ の比を求めることができる.係数Gの値を求めるには、入射光偏光の方向をx軸方向として、 $I_{H\nu}$  (z軸方向偏光の発光)、  $I_{HH}$  (y軸方向偏光の発光)のシグナルを測定する.入射光偏光方向をx軸方向にとった場合、入 射光によるランダム配向 SWNTs の励起強度分布はx軸に関して対称になるので真の発光強度 $I_{H\nu}$ 、  $I_{HH}$ は等しく、その比は1になるはずである.したがって、測定された発光強度をそれぞれ $I_{H\nu}$ '、  $I_{HH}$ 'とおくと、

$$\frac{I_{HV}'}{I_{HH}'} = \frac{S_V}{S_H} \frac{I_{HV}}{I_{HH}} = \frac{S_V}{S_H} \cdot 1 = G$$
(4.79)

により,係数*G*の値が求まる.本研究で用いた光学系に対しては,1.92 eV (645 nm)の励起光による $I_{HV}$ ', $I_{HH}$ 'スペクトルの測定により, $G=1.15\pm0.04$ の値を得た.以下, $I_{VV}$ , $I_{VH}$ の比の補正にはこの値を用いる.

### 4.5.2.3 SWNTs の光学遷移の選択則と発光偏光の関係

Fig. 4.20 に, SWNTs の光学遷移の選択則と, 観測される発光の偏光方向の関係の概略を示す.



Fig. 4.20 Schematics of optical transitions in SWNTs corresponding to (a) parallel and (b) perpendicular absorption and emission dipoles. Solid and dotted arrows indicate  $\Delta \ell = 0$ , and  $\Delta \ell = \pm 1$  transitions, respectively. (c) Schematic diagram for the measurement of PL anisotropies of randomly oriented SWNTs.

Fig. 4.20(a,b)には、選択則と光吸収、発光の双極子モーメントの方向と SWNTs 軸方向の関係を示 した. 4.2 節で述べたように、SWNTs 軸に平行な偏光による励起の場合には、円周方向の波数ベ クトルを変えないような遷移 ( $\Delta \ell = 0$  遷移、 E<sub>ii</sub> 遷移)が許容となるのに対し、軸垂直励起の場 合には、円周方向の波数ベクトルを±K<sub>1</sub>だけ変化させるような $\Delta \ell = \pm 1$  遷移が許容となる.ここで、  $\ell$ はグラフェンの 2 次元 Brillouin zone 内のサブバンド (カッティングライン) 指数を表す. 本研究で注目する軸垂直偏光の吸収による第 1 サブバンドと第 2 サブバンド間の遷移は、E<sub>12</sub> 遷移および E<sub>21</sub> 遷移と呼ばれる. E<sub>12</sub> と E<sub>21</sub>の 2 通りがあるのは、Fig. 4.20 からわかるように第 1 サブバンドと第 2 サブバンドのどちらの価電子バンドからどちらの伝導バンドに電子が励 起されるかによって 2 通りの過程があることによる.なお、E<sub>12</sub> 遷移と E<sub>21</sub> 遷移に対応するバ ンドギャップは、価電子バンドと伝導バンドが対称的な場合には縮退するが、価電子バンド

前述のとおり、SWNTs の発光は主として最低エネルギーギャップを持つ第1サブバンド内 の電子と正孔の再結合による発光であるから、発光の双極子モーメントは常に SWNTs 軸に平 行だと考えられる. Fig. 4.20c は、本研究での偏光 PLE 測定で、z 軸方向の偏光により励起される SWNTs の軸方向と光吸収の双極子モーメントおよび発光の偏光方向の関係を示したものである. 定性的には、ナノチューブの軸方向と発光側偏光子の方向が一致する場合にそのナノチューブか らの発光のシグナルが最も強調されるため、発光側偏光子の方向が、ランダム配向している SWNTs の中から主として測定される SWNTs を決めることになる. したがって、Fig. 4.20c からわ かるように、 $I_{VV}$ スペクトル中では、軸平行励起に起因する発光( $\Delta \ell = 0$  吸収 →  $\Delta \ell = 0$  発光) が強調されるのに対して、 $I_{VH}$ スペクトル中では軸垂直励起吸収に起因する発光( $\Delta \ell = \pm 1$ absorption →  $\Delta \ell = 0$  emission)を強調することが出来る.

## 4.5.3 PL anisotropy と発光スペクトルの分解

PL anisotropy (r) は、 $I_{VV}$ ,  $I_{VH}$ のスペクトルを用いて次のように定義される[76].

$$r = \frac{I_{VV} - I_{VH}}{I_{VV} + 2I_{VH}}$$
(4.80)

右辺の分母は全発光強度  $I_r \equiv I_{vv} + 2I_{vH}$  と呼ばれる量である. PLE スペクトル上の各励起エネルギーにおける PL anisotropy を計算することで、そのエネルギーにおける光励起が SWNTs 軸に平行 な双極子モーメントによるものか、軸に垂直な双極子モーメントによるものかを調べることができる.

まず、SWNTs 軸に平行な双極子モーメントの光吸収に起因する発光強度 $I''_{VV}$ ,  $I''_{VH}$ について考える.  $I''_{VV}$ ,  $I''_{VH}$ は、4.3.2節での議論から、z 軸に関して対称な配向分布関数  $f(\varphi)$ を用いて、

$$I_{VV}^{\prime\prime} = k_{\prime\prime} I_{ex} \int_0^{2\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} f(\varphi) (\mathbf{e} \cdot \mathbf{n})^2 \cos^2 \varphi d\varphi d\gamma$$
(4.81)

$$I_{VH}^{\prime\prime} = k_{\prime\prime} I_{ex} \int_0^{2\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} f(\varphi) (\mathbf{e} \cdot \mathbf{n})^2 \sin^2 \varphi \sin^2 \gamma d\varphi d\gamma$$
(4.82)

のように表される. SWNTs 軸平行の光吸収と発光についての PL anisotropy  $(r_n)$  を計算する と,

$$r_{\prime\prime} = \frac{I_{VV}^{\prime\prime} - I_{VH}^{\prime\prime}}{I_{VV}^{\prime\prime} + 2I_{VH}^{\prime\prime}} = \frac{1}{2} \left( 3 \left( \frac{\int_{0}^{\frac{\pi}{2}} f(\varphi)(\mathbf{e} \cdot \mathbf{n})^{2} \cos^{2} \varphi d\varphi}{\int_{0}^{\frac{\pi}{2}} f(\varphi)(\mathbf{e} \cdot \mathbf{n})^{2} d\varphi} \right) - 1 \right)$$
(4.83)

のように表される. ここでは,入射光の電場の振動方向は常に z 軸方向なので,式 (4.22) で $\theta = 0$ とおいて ( $\mathbf{e} \cdot \mathbf{n}$ )<sup>2</sup> =  $\cos^2 \varphi$  となる. また,SWNTs の配向はランダムなので,配向分布関数  $f(\varphi)$ は  $f(\varphi) = (1/2\pi)\sin \varphi$  とおける. ランダム分布の場合の配向分布関数は,角度  $\varphi$  から  $\varphi + d\varphi$  の間の 球の表面積に比例するため,このように置くことができる.なお, $f(\varphi) = (1/2\pi)\sin \varphi$  は式 (4.60) でa = 0 と置いた場合に対応する.この配向分布関数を式 (4.83) に代入して,SWNTs 軸平行 の光吸収と発光についての PL anisotropy を求めると, $r_{\parallel} = 2/5$  となる.

同様にして、軸垂直励起吸収による発光強度 $I_{VV}^{\perp}$ ,  $I_{VH}^{\perp}$ は、

$$I_{VV}^{\perp} = k_{\perp} I_{ex} \int_{0}^{2\pi} \int_{0}^{\frac{\pi}{2}} f(\varphi) (1 - (\mathbf{e} \cdot \mathbf{n})^{2}) \cos^{2} \varphi d\varphi d\gamma$$
(4.84)

$$I_{VH}^{\perp} = k_{\perp} I_{ex} \int_{0}^{2\pi} \int_{0}^{\frac{\pi}{2}} f(\varphi) (1 - (\mathbf{e} \cdot \mathbf{n})^{2}) \sin^{2} \varphi \sin^{2} \gamma d\varphi d\gamma$$
(4.85)

のように表される. 軸平行励起の場合と同様, 軸垂直励起による発光の PL anisotropy ( $r_1$ )は,

$$r_{\perp} = \frac{I_{VV}^{\perp} - I_{VH}^{\perp}}{I_{VV}^{\perp} + 2I_{VH}^{\perp}} = \frac{1}{2} \left( 3 \left( \frac{\int_{0}^{\frac{\pi}{2}} f(\varphi) (1 - (\mathbf{e} \cdot \mathbf{n})^{2}) \cos^{2} \varphi d\varphi}{\int_{0}^{\frac{\pi}{2}} f(\varphi) (1 - (\mathbf{e} \cdot \mathbf{n})^{2}) d\varphi} \right) - 1 \right)$$
(4.86)

のように表される.ここで、軸平行励起の場合と同様に $(\mathbf{e}\cdot\mathbf{n})^2 = \cos^2 \varphi$ 、 $f(\varphi) = (1/2\pi)\sin \varphi$ を代入して計算すると、 $r_{\perp} = -1/5$ となる.式(4.83)、(4.86)から、ランダム分布の場合、 $r_{\parallel} \ge r_{\perp}$ は次の関係を満たす.

$$r_{\perp} = -\frac{\int_{0}^{\frac{\pi}{2}} f(\varphi)(\mathbf{e} \cdot \mathbf{n})^{2} d\varphi}{1/2\pi - \int_{0}^{\frac{\pi}{2}} f(\varphi)(\mathbf{e} \cdot \mathbf{n})^{2} d\varphi} \cdot r_{\mu} = -\frac{1}{2}r_{\mu}$$
(4.87)

ここで求めた軸平行励起, 軸垂直励起についての PL anisotropy  $r_{\parallel} = 2/5$ および $r_{\perp} = -1/5$ が, 平 行および垂直な励起と発光の双極子モーメントを持つ直線分子モデルに対する PL anisotropy の最 大値である. rの値は, 軸平行励起の場合には大きくなり, 軸垂直励起の場合には小さくなる. したがって, rを測定することで, その励起エネルギーにおける軸平行, 軸垂直励起のそれぞれ の寄与を見積もることができる.

軸平行, 軸垂直励起それぞれによる発光の PL anisotropy がわかれば, 実験で測定されたスペクトルを励起双極子モーメントの方向ごとに分解することができる.実験で測定される *r*<sub>exp</sub> は, 軸平行励起, 軸垂直励起の寄与ごとに分けて考えると,

$$r_{\exp} = \frac{I_{VV} - I_{VH}}{I_T} = \frac{(I_{VV}^{"} - I_{VH}^{"}) + (I_{VV}^{\perp} - I_{VH}^{\perp})}{(I_{VV}^{"} + 2I_{VH}^{"}) + (I_{VV}^{\perp} + 2I_{VH}^{\perp})}$$
(4.88)

のように表される.ここで、右辺の分母は全発光強度 $I_T$ だが、軸に対する励起方向ごとの全発光 強度に対する寄与を $f_{''}$ (軸平行)、 $f_{\perp}$ (軸垂直)とおけば ( $f_{''} + f_{\perp} = 1$ )、

$$I_T^{"} = I_{VV}^{"} + 2I_{VH}^{"} = f_{"}I_T$$
(4.89)

$$I_T^{\perp} = I_{VV}^{\perp} + 2I_{VH}^{\perp} = f_{\perp}I_T$$
(4.90)

となる. したがって、 $r_{exp}$ は、

$$r_{\exp} = \frac{(I_{VV}^{"} - I_{VH}^{"})}{I_{T}} + \frac{(I_{VV}^{\perp} - I_{VH}^{\perp})}{I_{T}} = f_{"} \left( \frac{I_{VV}^{"} - I_{VH}^{"}}{I_{VV}^{"} + 2I_{VH}^{"}} \right) + f_{\perp} \left( \frac{I_{VV}^{\perp} - I_{VH}^{\perp}}{I_{VV}^{\perp} + 2I_{VH}^{\perp}} \right) = f_{"} r_{"} + f_{\perp} r_{\perp}$$
(4.91)

のように表される.  $f_{\parallel} + f_{\perp} = 1$ であるから,式(4.91)から,軸平行,軸垂直励起それぞれの全発 光強度は,

$$I_T'' = f_{I/I} I_T = \left(\frac{r_{\exp} - r_{\perp}}{r_{I/I} - r_{\perp}}\right) I_T$$
(4.92)

$$I_{T}^{\perp} = f_{\perp} I_{T} = \left(\frac{r_{//} - r_{\exp}}{r_{//} - r_{\perp}}\right) I_{T}$$
(4.93)

となる. 軸平行, 軸垂直励起それぞれに対する  $r_{\!_{\!H}}$ ,  $r_{\!_{\!\perp}}$ がわかれば, 式(4.92), (4.93) から PL anisotropy と全発光強度の実験値を使って  $I_r^{\!_{\!H}}$ ,  $I_r^{\!_{\!\perp}}$ のスペクトルを求めることができる.

一般的には、測定される PL anisotropy は上記の理想的な値にはならない. その理由としては、 光の散乱,再吸収,分子間のエネルギー移動,分子の回転,分子のたわみと励起子の移動など, 様々な原因が挙げられる. それらの原因を特定するのは難しいが,どの原因においても,基本的 には光吸収時の軸方向と最終的な発光時の軸方向の角度がずれることにより PL anisotropy の絶対



Fig. 4.21 Schematic diagram of coordinates (x, y, z), angles ( $\gamma$ ,  $\varphi$ ,  $\beta$ ,  $\varsigma$ ) and signals ( $I_{VV}$ ,  $I_{VH}$ ). Thick dotted line and solid line denotes SWNT when it absorbs and emits light, respectively.

値が減少する.ここで、光吸収と発光時の軸方向が平均して角度 $\beta$ だけずれる場合を考える.この場合,z軸となす角 $\varphi$ の位置からさらに角度 $\beta$ だけずれた角度で励起されて、発光の際には角度 $\phi$ で発光すると考える.Fig. 4.21 に、そのような状況の模式図を示す.ここで、ランダム配向であることを考え、角度 $\phi$ で発光する SWNTs から角度 $\beta$ だけずれる場合の数はすべての $\varsigma$ について等しいとする.発光時の軸方向から $\beta$ だけ異なる角度で励起される確率分布関数を $g(\beta)$ と置き、式(4.81, 4.82, 4.84, 4.85)における角度 $\varphi$ の SWNTs の励起強度 $(e \cdot n)^2$ をすべての $\beta \ge \varsigma$ について積分して軸平行、軸垂直励起それぞれについての $I_{VV}$ 、 $I_{VH}$ の強度を表すと

$$I_{VV}^{\prime\prime} = k_{\prime\prime} I_{ex} \int_0^{2\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} f(\varphi) (\int_0^{2\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} g(\beta) (\mathbf{e} \cdot \mathbf{n})^2 d\beta d\zeta) \cos^2 \varphi d\varphi d\gamma$$
(4.94)

$$I_{VH}^{\prime\prime} = k_{\prime\prime} I_{ex} \int_0^{2\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} f(\varphi) (\int_0^{2\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} g(\beta) (\mathbf{e} \cdot \mathbf{n})^2 d\beta d\zeta) \sin^2 \varphi \sin^2 \gamma d\varphi d\gamma$$
(4.95)

$$I_{VV}^{\perp} = k_{\perp} I_{ex} \int_{0}^{2\pi} \int_{0}^{\frac{\pi}{2}} f(\varphi) (1 - \int_{0}^{2\pi} \int_{0}^{\frac{\pi}{2}} g(\beta) (\mathbf{e} \cdot \mathbf{n})^{2} d\beta d\zeta) \cos^{2} \varphi d\varphi d\gamma$$
(4.96)

$$I_{VH}^{\perp} = k_{\perp} I_{ex} \int_{0}^{2\pi} \int_{0}^{\frac{\pi}{2}} f(\varphi) (1 - \int_{0}^{2\pi} \int_{0}^{\frac{\pi}{2}} g(\beta) (\mathbf{e} \cdot \mathbf{n})^{2} d\beta d\zeta) \sin^{2} \varphi \sin^{2} \gamma d\varphi d\gamma$$
(4.97)

のようになる. 但し,  $g(\beta)$ は $\int_{0}^{2\pi} \int_{0}^{\frac{\pi}{2}} g(\beta) d\beta d\varsigma = 1$ を満たすものとする. したがって, 軸平行, 軸垂 直の双極子モーメントに対する PL anisotropy はそれぞれ,

$$r_{\prime\prime\prime} = \frac{I_{VV}^{\prime\prime} - I_{VH}^{\prime\prime}}{I_{VV}^{\prime\prime} + 2I_{VH}^{\prime\prime\prime}} = \frac{1}{2} \left( 3 \left( \frac{\int_{0}^{\frac{\pi}{2}} f(\varphi) (\int_{0}^{2\pi} \int_{0}^{\frac{\pi}{2}} g(\beta) (\mathbf{e} \cdot \mathbf{n})^{2} d\beta d\zeta) \cos^{2} \varphi d\varphi}{\int_{0}^{\frac{\pi}{2}} f(\varphi) (\int_{0}^{2\pi} \int_{0}^{\frac{\pi}{2}} g(\beta) (\mathbf{e} \cdot \mathbf{n})^{2} d\beta d\zeta) d\varphi} \right) - 1 \right)$$
(4.98)

$$r_{\perp} = \frac{I_{VV}^{\perp} - I_{VH}^{\perp}}{I_{VV}^{\perp} + 2I_{VH}^{\perp}} = \frac{1}{2} \left( 3 \left( \frac{\int_{0}^{\frac{\pi}{2}} f(\varphi)(1 - \int_{0}^{2\pi} \int_{0}^{\frac{\pi}{2}} g(\beta)(\mathbf{e} \cdot \mathbf{n})^{2} d\beta d\zeta) \cos^{2} \varphi d\varphi}{\int_{0}^{\frac{\pi}{2}} f(\varphi)(1 - \int_{0}^{2\pi} \int_{0}^{\frac{\pi}{2}} g(\beta)(\mathbf{e} \cdot \mathbf{n})^{2} d\beta d\zeta) d\varphi} \right) - 1 \right)$$
(4.99)

となる.

具体的にこれらの式を計算するためには、 $(\mathbf{e}\cdot\mathbf{n})^2 \mathbf{e}\beta$ ,  $\varsigma$ ,  $\varphi$ の関数として表す必要がある. 今,励起光の電場の振動方向は z 軸方向であるから,励起強度は z 軸に関して対称であり、 $(\mathbf{e}\cdot\mathbf{n})^2$ は  $\gamma$  に関して一定であるから  $\gamma=0$  として考える. この場合も一般性は失われない.  $\mathbf{e}\cdot\mathbf{n}$  はベクト ルの内積でありその値は座標の回転によらないので, z 軸と角度  $\varphi$  をなすナノチューブの軸方向を Z 軸とし, x 軸を xz 平面内で角度  $\varphi$  だけ傾けた方向を X 軸とし, y 軸方向を Y 軸とする座標系 (XYZ) にて電場の振動方向の単位ベクトル  $\mathbf{e}$  とナノチューブの軸方向の単位ベクトル  $\mathbf{n}$  をそれぞれ取る と、 $\gamma=0$ の場合、

$$\mathbf{e} = \begin{pmatrix} -\sin\varphi \\ 0 \\ \cos\varphi \end{pmatrix} \tag{4.100}$$

$$\mathbf{n} = \begin{pmatrix} \sin\beta\cos\zeta\\ \sin\beta\sin\zeta\\ \cos\beta \end{pmatrix}$$
(4.101)

と表される. これらを用いて (e・n)<sup>2</sup>は,

$$(\mathbf{e} \cdot \mathbf{n})^2 = \sin^2 \varphi \sin^2 \beta \cos^2 \varsigma - 2 \sin \varphi \sin \beta \cos \varsigma \cos \varphi \cos \beta + \cos^2 \varphi \cos^2 \beta$$
 (4.102)  
と表される. したがって,角度  $\varphi$  で発光するナノチューブの励起強度は,次のように表される.

$$\int_{0}^{2\pi} \int_{0}^{\frac{\pi}{2}} g(\beta)(\mathbf{e} \cdot \mathbf{n})^{2} d\beta d\zeta = \int_{0}^{\frac{\pi}{2}} g(\beta)(\pi \sin^{2} \varphi \sin^{2} \beta + 2\pi \cos^{2} \varphi \cos^{2} \beta) d\beta$$
(4.103)

ここで, g(β)は不明であるから式 (4.103) を平均値

$$\frac{\int_{0}^{\frac{\pi}{2}} g(\beta) \sin^{2} \beta d\beta}{\int_{0}^{\frac{\pi}{2}} g(\beta) d\beta} = \left\langle \sin^{2} \beta \right\rangle$$
(4.104)

$$\frac{\int_{0}^{\frac{\pi}{2}} g(\beta) \cos^{2} \beta d\beta}{\int_{0}^{\frac{\pi}{2}} g(\beta) d\beta} = \left\langle \cos^{2} \beta \right\rangle$$
(4.105)

を用いて書き換えると,

$$\int_{0}^{2\pi} \int_{0}^{\frac{\pi}{2}} g(\beta) (\mathbf{e} \cdot \mathbf{n})^{2} d\beta = \frac{1}{2} < \sin^{2} \beta > \sin^{2} \varphi + < \cos^{2} \beta > \cos^{2} \varphi$$
(4.106)

となる.この式 (4.106) とランダム配向の分布関数  $f(\varphi) = (1/2\pi) \sin \varphi$  を (4.98), (4.99) に代入

して計算すると,最終的に,

$$r_{\prime\prime} = \frac{I_{VV}^{\prime\prime} - I_{VH}^{\prime\prime}}{I_{VV}^{\prime\prime} + 2I_{VH}^{\prime\prime\prime}} = \frac{2}{5} \left(\frac{3 < \cos^2 \beta > -1}{2}\right)$$
(4.107)

$$r_{\perp} = \frac{I_{VV}^{\perp} - I_{VH}^{\perp}}{I_{VV}^{\perp} + 2I_{VH}^{\perp}} = -\frac{1}{5} \left(\frac{3 < \cos^2 \beta > -1}{2}\right)$$
(4.108)

を得る.したがって、光吸収時と発光時の軸方向がずれる場合でも、

$$r_{\perp} = -\frac{1}{2}r_{\parallel} \tag{4.109}$$

が成り立つ.また, $r_{\parallel}$ , $r_{\perp}$ は,ともに理想的な場合の値, $r_{\parallel}$ =0.4, $r_{\perp}$ =-0.2に,軸のずれによる 因子 (3 < cos<sup>2</sup>  $\beta$  > -1)/2を掛けた形になっている.この因子の絶対値は1以下なので,光吸収と発 光の双極子モーメントの方向にずれが生じる場合には,ずれのない場合( $\beta$ =0)に比べて PL anisotropy の絶対値が小さくなる.

## 4.5.4 結果と考察

## 4.5.4.1 ランダム配向 SWNTs 試料の偏光 PL マッピングと PL anisotropy

Fig. 4.22 (a, b)に, ミセル分散 SWNTs 試料の $I_{VV}$ ,  $I_{VH}$ のスペクトルをそれぞれ示す.  $I_{VH}$ のスペ



Fig. 4.22 (a, b) PL and (c) anisotropy maps in the emission energy range of 1.15-1.31 eV. (d) PLE spectra of (7, 5) SWNTs for  $I_{VV}$  and  $I_{VH}$  configurations. The  $I_{VH}$  spectrum in (d) is magnified (× 2) and offset for comparison. Peaks marked with  $E_{ii}$ Ph (i = 1,2) denote phonon-sideband peaks.PL peaks marked with asterisks (\*) in (b) and (d) are the same peak, which corresponds to the area indicated by an oval mark in (c).

クトルでは E<sub>22</sub> ピークに対する最大 PL 発光強度が I<sub>VV</sub> スペクトルの半分以下となっており,軸平 行励起に対して期待される大きな PL anisotropy と矛盾しない. Fig. 4.22d に,(7,5) SWNTs につ いての I<sub>VV</sub>, I<sub>VH</sub> の PLE スペクトルを比較して示す. Fig. 4.22b, 4.22d からわかるように, I<sub>VH</sub> のス ペクトルにおいて,アステリスク(\*)で示したピークが他のピークと比較して相対的に強調されて いる.(7,5) SWNTs のこの発光ピークは 4.4 節にてゼラチン膜中に配向させた SWNTs サンプル の偏光 PLE 測定によって軸垂直励起によるピークであることを明らかとしたピークに対応してい る.この結果は,4.4 節で観測したピークがゼラチンの影響によって出現した特殊なピークではな いことを示すとともに,この(7,5) SWNTs の小さな PL ピークが確かに軸垂直励起によるピーク であることを示すものである.

Fig. 4.22c に, Fig. 4.22a, 4.22b に示した  $I_{VV}$ ,  $I_{VH}$ のスペクトルを用いて(4.80)式により求めた PL anisotropy ( $r_{exp}$ )を示す.  $r_{exp}$ は, 各 (n, m) SWNTs の  $E_{22}$  ピークのエネルギーにおいて極大とな っており, それぞれの (n, m) SWNTs に対しておおよそ 0.3 程度の値となっていることがわかる.

一方, それぞれの (n, m) SWNTs の PLE スペクトルについて, *r*<sub>exp</sub> が小さくなるエネルギー領 域もはっきりと存在する. Fig. 4.22c において楕円にて示した領域は, Fig. 4.22b, 4.22d にてアステ リスク(\*)で示した軸垂直励起ピークに対応している. この結果は, 軸垂直励起に対して小さな PL anisotropy が期待されることと矛盾しない. Fig. 4.22c の PL anisotropy マップに見られるような PL anisotropy が小さい領域と大きい領域の混在は, PLE スペクトル中での軸平行と軸垂直の励起双極 子モーメントの寄与が SWNTs の励起エネルギーに依存して大きく変化することを示している.

## 4.5.4.2 Fundamental anisotropy の見積もりと PLE スペクトルの分解

測定された  $I_{rv}$ ,  $I_{ru}$ のスペクトルと Fig. 4.22c に示した PL anisotropy  $(r_{exp})$ から,式 (4.92, 4.93) により,軸平行,軸垂直励起それぞれに対する"純粋な"全発光強度 PL マップ  $I_T''$ ,  $I_T^{\perp}$ を求める ことができる.前述のとおり,式 (4.92, 4.93)から  $I_T''$ ,  $I_T^{\perp}$ を求めるためには,軸平行,軸垂直励 起のみについての fundamental anisotropy  $(r_{ll}, r_1)$  の値が必要である. 4.5.3 節で述べたように, 実際の実験においては, $r_{ll}$ ,  $r_1$ の絶対値は直線分子モデルについての値 $r_{ll}$ =0.4,  $r_1$ =-0.2 よりも 通常小さくなるため, $r_{ll}$ ,  $r_1$ を実際の測定から見積もる必要がある. Fig. 4.23 に,それぞれの励 起エネルギーにおける軸平行,軸垂直励起の寄与の模式図を示す.基本的に,励起子による光学 遷移では,最低エネルギーでの励起子吸収線のエネルギーよりも高エネルギー側では高次の励起 子吸収線や励起子連続状態による有限の光吸収があるため,ある励起エネルギーでの光吸収には, そのエネルギーよりも低エネルギー側から始まるすべての電子励起準位の寄与が含まれる. Fig.



Fig. 4.23 Excitation energy dependence of contributions of parallel and perpendicular transition moments.

4.23 に示すように、高エネルギー側では軸平行、軸垂直励起による様々な励起子準位が光吸収に 寄与することになるが、E11 エネルギーに近い低エネルギー領域では、E11 励起子のみが光吸収に 寄与すると考えられる.そこで、本研究ではr<sub>//</sub>の値として、最もピーク強度が大きく S/N 比も大 きい (7,5) SWNTs の PLE スペクトル中の低エネルギー領域での最大 PL anisotropy の値を参考に する. 最大 PL anisotropy  $r_{max}$ は(7,5) SWNTs に対して  $r_{max} \approx 0.3$ 程度となるので、 $r_{\mu} \approx 0.3$ 近傍で 最もスペクトル分解がうまくいく r<sub>/l</sub>を選び, それを r<sub>/l</sub>の値としてアサインする. Fig. 4.24 に, r<sub>/l</sub>の 値を 0.28~0.32 の間の様々な値に設定して計算した(7,5) SWNTs と(6,5) SWNTs の $I_T^{\perp}$ の PLE スペクトルをそれぞれ比較して示す.スペクトルはそれぞれ上から $I_r$ ,  $I_r^{"}$ ,  $I_r^{\perp}$ のスペクトルで ある. Fig. 4.24(a, c, e) は (7, 5) SWNTs, Fig. 4.24(b, d, f) は (6, 5) SWNTs に対応している. Fig. 4.24 から、0.28~0.32 の間で、 $r_{\parallel}$ =0.31を選択した場合に(7,5)、(6,5) ともに $I_{\tau}^{\parallel}$ と $I_{\tau}^{\perp}$ のスペクト ルが最も適切に分離されていることがわかる.  $r_{\mu} = 0.31$ 以外の場合には、 $I_{\tau}^{\perp}$ のスペクトル中に明 らかに軸平行励起に対応する E22 ピークが正または負の符号で混合しており,分離が不完全もしく は過剰となっている.ただし、アスタリスク(\*)で示した(7,5)SWNTsの軸垂直励起ピークや (6,5) SWNTs の $I_{T}^{\perp}$ スペクトル中の2つのピークについては、ここで検討した程度の $r_{\mu}$ の変化が あってもそのピーク位置や形状にはあまり影響がなく、Enエネルギーの付近以外では、スペクト ル分離の結果に対するr<sub>1</sub>の誤差の影響は小さい.

なお、Fig. 4.22c に示した  $r_{exp}$ のマップ中には、(7,5) SWNTs について求めた低エネルギー領域 での最大 PL anisotropy  $r_{max} \approx 0.3$ よりも大きな $r_{exp}$ を示す領域(主に測定領域の端)も存在する. しかしながら、これらの領域では十分なシグナル強度が無いために $r_{exp}$ の誤差が非常に大きくなる ことが予想される. そのような $r_{exp}$ の値は信頼性が低く、最大 PL anisotropy としては採用できない し、そのような値を用いても、実際にスペクトルの分離はうまくいかない. 測定値の誤差と PL anisotropy の誤差の見積もりの詳細は付録 A. 2, A. 3 に示す. 得られた  $I_{T}^{"}$ ,  $I_{T}^{\perp}$ のスペクトルと分解前の全発光強度  $I_{T}$ のスペクトルを比較すると,通常の測定では同時に観測される 2 種類のピーク (//と⊥で示した) が完全に分離されていることがわかる.また,興味深いことに,(7,5),(6,5) SWNTs 双方について, $I_{T}^{\perp}$ スペクトル中の最も低エネルギー側のピークよりも 0.1~0.15 eV 程度高エネルギー側に,これまで確認されていなかったもう一つのピークが存在していることがわかる.高エネルギー側の軸垂直励起ピークは,(7,5) SWNTs の場合には  $E_{22}$  ピークとの重なりが大きく分解前のスペクトルではピークを確認するのは困難だが,(6,5) SWNTs の場合には  $I_{T}$ のスペクトル中にもピーク構造を確認することができる.なお,本測定でのノイズレベルはこれらのピーク構造が観測されたエネルギー領域では±0.1のオーダー(付録 A.2 参照) であり,シグナル強度は 1のオーダーであるから,分解後のスペクトルに現れたこれらのピーク構造はノイズではないと考えられる.

分離された軸平行励起ピークと軸垂直励起ピーク強度の比に注目すると、(7,5)、(6,5)の場合



Fig. 4.24 Decomposition of PLE spectra with various  $r_{\parallel}$  values.
ともにおおよそ 10 対 1 程度となっている.また,軸垂直励起ピークは非対称な形をしており,高 エネルギー側に長いテール構造を伴っている.一方,軸平行励起の E<sub>22</sub> ピークは高エネルギー側に 第3章で同定したフォノンサイドバンドピークを伴っているが,大きなテール構造はほとんど見 られない.

### 4.5.4.3 PL マップの分解

Fig. 4.25(a, b)に,  $r_{\parallel} = 0.31$ ,  $r_{\perp} = -0.155$ として式 (4.92), (4.93) により分解した  $I_{T}^{"}$ ,  $I_{T}^{\perp}$ の PL マップを示す. Fig. 4.25 (c, d)には, (7, 5), (6, 5) SWNTs に対応する  $I_{T}^{"}$ ,  $I_{T}^{\perp}$ の PLE スペクトルを, 励起エネルギー軸をマップと合わせて示す. Fig. 4.25 に示した PL マップから, これまで確認され ていなかった 2 つ目の軸垂直励起ピークも明らかに (7, 5) および (6, 5) SWNTs からの発光ピー クであることがわかる. それぞれの (n, m) に対する 2 つのピークを比べると, 低エネルギー側 のピークは比較的明瞭で鋭いのに対して, 高エネルギー側のピークは比較的幅が広いピークとな っている. また, 軸垂直励起吸収の場合には, PL ピークは高エネルギー側に向けて長いテール構 造を伴っており, ピークの強度と比較しても比較的テールの強度が大きい. PL マップ中の直線は ラマン散乱の G バンド, G'バンドが現れるエネルギーを表しており, G バンドよりも高エネルギ



Fig. 4.25 Decomposed PL maps for (a) collinear  $(I_T^{/\prime})$  and (b) perpendicular  $(I_T^{\perp})$  dipoles. Dotted lines in (a) and (b) indicate the emission energies of respective SWNTs. Solid lines indicate the position of Raman lines for the G and G' bands. Peaks for  $I_{\perp}$  spectra are indicated by arrows. Decomposed PLE spectra of (6, 5) and (7, 5) SWNTs for (c) collinear  $(I_T^{/\prime})$  and (d) perpendicular  $(I_T^{\perp})$  dipoles. The PLE spectra for (6, 5) SWNTs are magnified (× 2) and offset for comparison in (c) and (d).

ー側にある  $E_{11}$  フォノンサイドバンドピークも主として軸平行励起の  $I_T''$ のマップに現れている.  $E_{22}$  フォノンサイドバンドも  $I_T''$ のマップに分離されており, 軸平行励起の主吸収ピークに伴うフォ ノンサイドバンドと,  $I_T^+$ のマップに分離された軸垂直励起に伴う低エネルギー側のサイドバンド の起源が明確に異なることが確認できる.  $I_T^+$ のマップでは, (7,5), (6,5) SWNTs の発光ライン 上で強度の小さいピーク (励起エネルギー1.5~1.55eV 付近)が G'バンドのラインに乗っているよ うに見える. この結果については何らかの物理を反映している可能性があるが, 今回の測定の S/N 比では議論は難しく, 今後のレーザー光源を使った精密な測定が望まれる.

### 4.5.4.4 様々な(n, m)SWNTs の軸垂直励起 PL マップ

本研究では, (6, 5), (7, 5)以外のカイラリテイの SWNTs についても軸垂直励起による明確なピー クが存在するかどうかを調べるため, さらに低発光エネルギー側での PL マップ測定を行った.



Fig. 4.26 (a, b) PL and (c) anisotropy maps in the emission energy range of 1.03-1.15 eV. Decomposed PL maps for (d) collinear  $(I_{//})$  and (e) perpendicular  $(I_{\perp})$  dipoles. Dotted lines in (d) and (e) indicate the emission energies of respective SWNTs. Solid lines indicate the position of Raman lines for the G' band. In Fig.4(e), PL peaks for  $I_{\perp}$  spectra are indicated by arrows.

Fig. 4.26 に、1.03 eV~1.15 eV の発光エネルギー領域における、 $I_{VV}$ 、 $I_{VH}$ 、 $r_{exp}$ 、 $I_{T}^{"}$ 、 $I_{T}^{\perp}$ のマッ プを示す. $I_{VH}$ は係数 G による補正を行ったものであり、 $I_{T}^{"}$ 、 $I_{T}^{\perp}$ の計算には、 $r_{''}$ =0.31を用いた.  $I_{VV}$  と $I_{VH}$ を比較すると、 $I_{VV}$ のマップと比べて $I_{VH}$ のマップでは各ピークの発光強度は半分程度と なり、ピークの数が増えている. $r_{exp}$ については、(7,5)、(6,5) SWNTs の場合と同様それぞれの (n, m) SWNTs の  $E_{22}$ ピークトップにおける値は~0.3 程度とほぼ等しくなっている. $E_{22}$ ピークは 軸平行励起によるものであるため、 $E_{22}$ ピークトップでの $r_{exp}$ は $r_{''}$ に近づく.

このエネルギー領域では、(7, 6)、(8, 4) SWNTs の発光ピーク強度が大きく、Fig. 4.26 ではこ れらのカイラリティの SWNTs について明瞭な軸垂直励起ピークが観測されている. 直径の太い SWNTs の発光に対応する低発光エネルギー領域では様々なカイラリティに対応する PL ピークが 近接して存在しているため、 $I_{VV}$ 、 $I_{VH}$ の違いだけからは様々なピークのオーバーラップにより軸 垂直励起ピークの詳細を見極めるのは難しいが、PL anisotropy を用いて $I_T''$ 、 $I_T^{\perp}$ のスペクトルに分 解したことで、(7, 6)、(8, 4) SWNTs についても (7, 5)、(6, 5) SWNTs の場合と同様に、2 つの 軸垂直励起ピークが存在することが確認できる. この結果は、軸垂直励起に対して 2 つの近接し たピークが観測されることが、特定の SWNTs に特有の事例ではないことを示唆している.

#### 4.5.4.5 軸平行励起と軸垂直励起に対する PLE ピーク位置の比較

Fig. 4.27 に、本研究で測定された軸平行励起、軸垂直励起それぞれに対する PLE ピークのエネ



Fig. 4.27 (a) Observed peak positions in PLE spectra for several (n, m) types. Symbols in parentheses are ambiguous by approximately  $\pm 40 \text{ meV}$  due to overlap of other large PL peaks. (b) Calculated transition energies for  $\Delta \ell = 0$  (black cross) and  $\Delta \ell = \pm 1$  (red circle) transitions within the TB approximation.

ルギーのプロットと,SWNTsの曲率を考慮した Tight-Binding (TB) 近似により計算された結合状 態密度のピーク位置[84]のプロットを比較して示す.Fig. 4.27b に示した TB 近似による計算結果 から,軸垂直励起遷移に対して  $E_{12}$ ,  $E_{21}$ 遷移に対応する 2 種類の励起ピークの存在が期待される ことがわかる.TB 近似のような1電子近似の範囲内の計算では,価電子バンドと伝導バンドの非 対称性が無視できる場合, $E_{12} \ge E_{21}$ のバンドギャップエネルギーは縮退し,そのエネルギーは  $E_{11}$ と  $E_{22}$ 遷移のエネルギーの平均値 ( $E_{11} + E_{22}$ )/2 と一致する.しかしながら,価電子バンドと伝導バ ンドの非対称性を考慮する場合には  $E_{12} \ge E_{21}$ は縮退せず,2つのピークのエネルギー差は価電子 バンドと伝導バンドの非対称性を反映して決まる[83].

Fig. 4.27 からわかるように、SWNTs の曲率を考慮し価電子バンドと伝導バンドの非対称性も考慮した TB 計算から、本研究での測定結果と同様に、E<sub>11</sub> ピークと E<sub>22</sub> ピークの間に軸垂直励起に対して 2 つのピークが予測され、観察された 2 つのピークエネルギーの差も TB 近似による計算結果とよく似ている.したがって、それぞれの(n,m) SWNTs に対して 2 つずつの軸垂直励起ピークが観測されたことについては TB 近似による結果と矛盾せず、測定されたピーク対は E<sub>12</sub> と E<sub>21</sub> 遷移に対応するものだと考えられる.

一方, 軸垂直励起ピークと軸平行励起ピークの相対的なピーク位置に注目すると, 測定結果は 1 電子近似による予測と矛盾している. 観測された軸垂直励起ピークの対と E<sub>11</sub>, E<sub>22</sub> 遷移エネル ギーを比較すると, 観測された軸垂直励起ピークは1 電子近似による予測値 (E<sub>11</sub> + E<sub>22</sub>)/2 から明 らかに 200 ~ 300 meV 程度ブルーシフトしている. バンドギャップだけを考慮した1 電子近似の 範囲内ではこのような大きなブルーシフトは説明できない. しかし, 励起子効果を考慮すると, このような違いは軸平行励起と軸垂直励起遷移に対する励起子結合エネルギーの違いとして説明 できる.

軸垂直励起遷移についての励起子効果については,現在までに Zhao と Mazumdar[85]および Uryu と Ando[86, 87]による理論研究が行われている. Zhao と Mazumdar[85]は,電子相関を考慮して E<sub>12</sub> と E<sub>21</sub> のエネルギーが縮退する場合について計算を行い, E<sub>11</sub>, E<sub>22</sub> のエネルギーと比べて軸垂直 偏光による光学遷移エネルギーが大きくブルーシフトすることを予測している. 一方, Uryu と Ando[86, 87]は,軸垂直励起に対する励起子効果と反電場効果[72]を考慮した最近の計算で,励起 子効果を考慮しない場合には反電場効果により観測できない軸垂直励起遷移のピークが,励起子 効果を考慮すると観測可能なピークとして現れ,そのエネルギーは大きくブルーシフトするとい う結果を報告している.

#### 4.5.4.6 SWNT 中のクーロン相互作用の強さの見積もり

上記それぞれの研究グループの結果は異なる理論スキームに基づいているものの,ブルーシフトの大きさが SWNTs 中のクーロン相互作用の強さのパラメータに依存することは共通である.したがって,本研究の結果は,SWNTs 中のクーロン相互作用の強さ (背景誘電率)の目安を与える. Fig. 4.28 に, Fig. 4.27a に示した (n, m) SWNTs ごとの軸平行,軸垂直励起それぞれのピークの励起エネルギーに,それぞれの (n, m) SWNTs の直径を掛けてプロットしたものを示す. 軸垂直励起ピークについては,2 つのピークのうち,スペクトル分解による誤差が小さい低エネルギー側のピークのみをプロットした. SWNTs の遷移エネルギーは大まかには直径に反比例するため[3,46],遷移エネルギーに直径を掛けることで,異なる (n, m) SWNTs の遷移エネルギーを規格化して比較できる.水平に引かれた直線は,異なる (n, m) SWNTs のそれぞれの遷移エネルギーと直径の積の平均値を示している.低エネルギー側の軸垂直励起ピークの励起エネルギーを  $E_1$ と表すと,Fig. 4.28 から  $E_1 - E_{11}$ と  $E_{22} - E_1$ の比 ( $E_1 - E_{11}$ )/( $E_{22} - E_1$ )は,大まかに約 3~3.5 程度と見積もられる.

Uryu と Ando[86, 87]の $k \cdot p$  近似による計算では、クーロン相互作用の強さはクーロンエネルギーの大きさを与える  $e^2/\kappa L$  と運動エネルギーの大きさを与える  $2\pi \gamma/L$  の比、

$$\frac{e^2}{\kappa L} \left(\frac{2\pi\gamma}{L}\right)^{-1} \approx 0.35 \times \frac{1}{\kappa}$$
(4.110)

により与えられている.ここで、 $\kappa$ は背景誘電率、Lはナノチューブの周長、 $\gamma$ はバンドギャップを与えるパラメータで、隣接炭素原子間のトランスファー積分 $\gamma_0$ 、格子定数aと、 $\gamma = \sqrt{3}a|\gamma_0|/2$ 



Fig. 4.28 Observed transition energies for parallel and perpendicular excitations multiplied by corresponding tube diameters .

の関係にある.  $\gamma_0$ , aに典型的な値を取り $\gamma \approx 6.46 \text{ eV} \cdot \text{Å}$  として計算すると (4.110) 右辺の係数 0.35 を得る[87].  $\kappa$ は $\sigma$ バンド, コア準位, フェルミエネルギー近傍以外の $\pi$ バンド, そしてナノ チューブの周辺物質の誘電率の影響すべてを反映した実効的な背景誘電率である. ナノチューブ の周辺環境の誘電率が大きくなれば $\kappa$ も大きくなり, クーロン相互作用は小さくなる.

Uryu と Ando は、 *κ*をパラメータとして計算を行い、  $E_{11}$ ,  $E_{22}$ ,  $E_{\perp}$  それぞれのエネルギーが*κ* に依存して変化することを示している[87]. 特に、軸垂直励起ピークのエネルギー $E_{\perp}$ は、  $E_{11}$ ,  $E_{22}$ のエネルギーよりも*κ*の変化の影響を受けやすく、  $E_{\perp} - E_{11}$  と $E_{22} - E_{\perp}$ の比( $E_{\perp} - E_{11}$ )/( $E_{22} - E_{\perp}$ )は *κ*の値に依存して大きく変化する. 本研究の結果と Uryu と Ando の理論計算の結果[87]を比較すると、 ( $E_{\perp} - E_{11}$ )/( $E_{22} - E_{\perp}$ )≈3~3.5は、上記の静的誘電率の値でおおよそ*κ*≈3.5~2.3程度に対応する. バルクのグラファイトについての*κ*の値が*κ*=2.4 [87]であることから、本研究で測定したSWNTs の背景誘電率はバルクグラファイトと同程度か若干大きい程度であるといえる. したがって、SWNTs 中のクーロン相互作用の大きさは、バルクグラファイト中と比べて同じかやや小さい程度であると見積もることができる.

### 4.5.4.7 軸垂直励起に対する励起子結合エネルギーの見積もり

Fig. 4.29 に,励起子遷移エネルギー,励起子結合エネルギー,準粒子ギャップの関係を表した 模式図を示す.軸垂直励起に関係する第1(もしくは2)価電子サブバンドと第2(もしくは1) 伝導サブバンド間のバンドギャップ E<sup>gap</sup><sub>12</sub>, E<sup>gap</sup><sub>21</sub>(以降,区別しないときは E<sup>gap</sup><sub>11</sub>と表記する)は, 定性的に軸平行励起に対する第1サブバンド間のバンドギャップ E<sup>gap</sup><sub>11</sub>と第2サブバンド間のバン ドギャップ E<sup>gap</sup><sub>22</sub>から,



Fig. 4.29 Schematic of excitonic transition energy, exciton binding energy and and quasi-particle band gap.

$$E_{\perp}^{gap} \approx (E_{11}^{gap} + E_{22}^{gap})/2 \tag{4.111}$$

のように見積もることができる[83]. バンドギャップエネルギー  $E_{11}^{gap}$ ,  $E_{22}^{gap}$ ,  $E_{1}^{gap}$  と実際に測定さ れた光励起エネルギー  $E_{11}$ ,  $E_{22}$ ,  $E_{1}$ の差を励起子結合エネルギー  $E_{b11}$ ,  $E_{b22}$ ,  $E_{b1}$  と表すと, (4.111) 式より  $(E_{1} + E_{b1}) \approx (E_{11} + E_{22})/2 + (E_{b11} + E_{b22})/2$  となる. Fig. 4.27 からわかるように, 実際の測定 結果においては明らかに  $E_{1}$ は  $(E_{11} + E_{22})/2$ より大きい  $[E_{1} - (E_{11} + E_{22})/2 > 0]$ から,  $E_{1} - (E_{11} + E_{22})/2 \approx (E_{b11} + E_{b22})/2 - E_{b1} > 0$ となり, 軸平行励起の励起子結合エネルギーの平均値 と比べて軸垂直励起の励起子結合エネルギーが小さいことがわかる. 軸垂直励起の励起子結合エ ネルギー  $E_{b1}$ は,

$$E_{b\perp} \approx \frac{E_{b11} + E_{b22}}{2} - (E_{\perp} - \frac{E_{11} + E_{22}}{2})$$
(4.112)

と表されるので、軸平行励起の励起子結合エネルギー $E_{b11}$ ,  $E_{b22}$ がわかれば $E_{b1}$ を見積もることができる.

 $E_{11}$ 軸平行励起の励起子結合エネルギーについてはこれまでに2光子吸収実験による測定が行われており[13-15], 直径が0.7~1 nm 程度のSWNTsについて0.3~0.45 eV 程度の値が報告されている. 一方,  $E_{22}$ 遷移の励起子結合エネルギーについては現時点では直接の測定値は得られていないが大 まかに見積もることはできる. Perebeinos ら[49]によれば、軸平行励起遷移についての励起子結合 エネルギー  $E_b$  は  $E_b \approx A_b d_t^{\alpha-2} m^{\alpha-1} \varepsilon^{-\alpha}$  と表される. ここで  $A_b$ ,  $\alpha$  は定数, m はバンドの有効質量,  $\varepsilon$  は実効誘電率であり、 $\alpha = 1.4$ の値がフィッティングにより求められている. この式から、 $E_{22}$  励 起子の結合エネルギー  $E_{b22}$ は、近似的に第1サブバンドの有効質量  $m_1$ と第2サブバンドの有効質 量 $m_2$ の比を用いて



Fig. 4.30 Exciton binding energy  $E_{b11}$  [14, 15] plotted as a function of inverse diameter.

$$\mathbf{E}_{b22} = \left(m_2 / m_1\right)^{\alpha - 1} \mathbf{E}_{b11} \tag{4.113}$$

と表すことができる.カイラリティごとに有効質量の比は異なるため,ここでは Jorio ら[88]により拡張 TB 法を用いて計算された有効質量を用いる.なお,電子と正孔の有効質量は若干異なるため,比の計算には有効質量として電子と正孔の有効質量の換算質量を用いた.

 $E_{b11}$ の値については、これまでに Wang ら[13]、Dukovic ら[14]および Maultzsch ら[15]による測定 値が報告されている。それぞれの結果はともに 2 光子吸収測定によるもので、1 光子吸収との選 択則の違いから、1 光子過程では励起できない高次の励起子準位への励起を行い、光学活性な最 低励起子準位のエネルギーと高次の励起子準位のエネルギー差から励起子結合エネルギーを見積 もっている。Fig. 4.30 に、Dukovic ら[14]および Maultzsch ら[15]による励起子結合エネルギー  $E_{b11}$ の測定値をチューブ直径の逆数の関数として示す。Fig. 4.30 から、それぞれの測定値には比較的 大きなばらつきがあるが、大まかには励起子結合エネルギーが直径に反比例していることがわか る.本研究で軸垂直励起エネルギーを測定した SWNTs のうち、(8, 4) SWNTs については測定値 は報告されていないので、本研究では Dukovic ら[14]の結果から fitting によって求めた関係式

$$E_{b11} \cong \frac{0.314}{d_t}$$
(4.114)

を用いて(8,4) SWNTs の $E_{b11}$ を推定する.ここでは直径の値として,(1.2)式により計算される値を用いた.その他のカイラリティについては,Dukovicら[14]の $E_{b11}$ の測定値を用いた.

Fig. 4.31 に,式(4.112)によって推定した軸垂直励起に対する励起子結合エネルギー $E_{b1}$ と, 軸平行励起の励起子結合エネルギー $E_{b1}$ ,  $E_{b22}$ を各カイラリティごとに直径の関数としてプロッ



Fig. 4. 31 Comparison of estimated exciton binding energies for excitation by light polarized parallel (black circle) and perpendicular (red triangle) to the nanotube axis.

トしたものを示す. ここでは軸垂直励起エネルギーとして, 観測された 2 つのピークのうち低エ ネルギー側のピークについての測定値を用いた. Fig. 4.31 から, それぞれのカイラリティについ て軸垂直励起に対する励起子結合エネルギー $E_{b\perp}$ は軸平行励起に対する励起子結合エネルギー  $E_{b\mu}$ の約半分から 3 分の 2 程度の大きさになっていることがわかる.

### 4.5.5 4.5 節のまとめ

4.5節では、界面活性剤分散 SWNTs サンプルの偏光 PLE 分光により、それぞれの励起、発光エ ネルギーに対する PL anisotropy を測定した.次に、PL anisotropy を用いて PL マップを軸平行励起 と軸垂直励起の寄与に応じて分解し、軸垂直励起遷移に対する"純粋な"PL マップを作成した. 軸垂直励起 PL マップを作成したことにより、4 種類の (n, m) SWNTs についての軸垂直励起エネ ルギーが測定され、軸垂直励起ピークは E<sub>11</sub> と E<sub>22</sub>遷移エネルギーの間に各 (n, m) SWNTs ごとに 2 つずつ存在することが明らかとなった.また、測定された軸垂直励起エネルギーは 1 電子近似 の理論から見積もられる定性的な値から大きくブルーシフトしていた.このようなブルーシフト は軸平行励起と軸垂直励起に対する励起子効果の違いによるものであると考え、本研究における 測定結果から、SWNT 中のクーロン相互作用の強さをバルクグラファイトと同じか少し小さい程 度と見積もった.さらに、軸垂直励起遷移に対する励起子結合エネルギーを、軸平行励起に対す る励起子結合エネルギーの約半分から 3 分の 2 程度と見積もった.

# 第5章

## 結論

第2章では、ACCVD法により様々な CVD 温度で SWNTs の合成を行い、得られた SWNTs 試料 の蛍光測定によりカイラリティ分布の合成温度依存性について詳細に検討し、直径が細い SWNTs に限り、アームチェア型に近いタイプの SWNTs の相対存在比が大きいことを示唆する結果を得た. そこで、SWNTs 初期生成核であるキャップ構造のカイラリティごとの安定性の違いによって直径 の細い場合にカイラリティ分布が偏る可能性に着目し、分子動力学法によるエネルギー計算によ りそのようなモデルの妥当性を確認した.

第3章では、<sup>13</sup>C 同位体置換アルコールから炭素 13 同位体からなる SW<sup>13</sup>CNTs を合成し、ラマ ン分光および発光励起スペクトル(Photoluminescence excitation spectra, PLE)測定を行い、(7,5)、(6, 5) SWNTs の PLE スペクトルにおける励起子・フォノン散乱に起因するフォノンサイドバンドピ ークを同定した. ラマンスペクトルの比較により、SW<sup>13</sup>CNTs 中のフォノンエネルギーは通常の SWNTs 中のフォノンエネルギーの $\sqrt{12/13}$  倍になっていることを確認した. それぞれ E<sub>11</sub> および E<sub>22</sub>遷移エネルギーよりも210-230 meV 程度高エネルギー側に位置するサイドバンドピークについ て、E<sub>11</sub>および E<sub>22</sub>エネルギーとこれらのピークの間隔が通常の SWNTs, SW<sup>13</sup>CNTs で若干異なっ ており、そのずれがラマン分光法により測定したフォノンエネルギーの同位体シフトから予想さ れる値と対応していることから、それらのピークをフォノンサイドバンドと同定した. また、同 位体シフトを示したフォノンサイドバンドとは対照的に、(7,5) SWNTs の PLE スペクトル中に、 同位体シフトを示さない起源不明のピークも観測された.

第4章では、SWNTsのPLE スペクトルにおける光学異方性を検討した.本研究ではまず、孤立 分散した SWNTs をある程度配向させてゼラチン薄膜中に固定する方法を開発し、薄膜に対する偏 光 PLE 測定によって PLE スペクトル中の各ピークの偏光依存性を観測した.その結果、第3章に て同位体シフトを示さなかった起源不明のピークは、ナノチューブ配向方向に平行な偏光による 励起に対してはほとんど観測されず、配向方向に対して垂直な偏光に対する励起の場合には逆に 強調されることが明らかとなった.このことから、このピークは、(7,5) SWNTs のチューブ軸に垂 直な励起に伴う発光のピークであると同定した.

さらに、様々な(n,m) SWNTs の軸垂直励起エネルギーを測定するため、SWNTs を配向させる

のではなくランダム配向の界面活性剤分散 SWNTs 試料を用いて,入射励起光の偏光と観測される 発光の偏光の関係からの軸垂直励起ピークの同定を試みた.また,PL anisotropy の理論を用いて SWNTs の軸平行励起と軸垂直励起に対する PL マップの分解を行った.その結果,それぞれの (n, m) SWNTs について,軸垂直励起の遷移エネルギーは軸平行励起の場合の E<sub>11</sub> 遷移エネルギーと E<sub>22</sub> 遷移エネルギーの間に位置しておりそれぞれのカイラリティごとに2つのピークを持つこと が明らかとなった.さらに,ここで測定された遷移エネルギーはどの SWNTs についても1電子近 似の理論から予想される定性的な値(E<sub>11</sub>+E<sub>22</sub>)/2よりもブルーシフトしていることが明らかとなっ た.このようなブルーシフトは軸垂直励起に対する励起子結合エネルギーが軸平行励起の場合に 比べて小さいことに起因すると考え,測定で得られたブルーシフトの値から軸垂直励起遷移に対 する励起子結合エネルギーを見積もった.

本研究にて観測されたカイラリティ分布の CVD 合成温度依存性を考えると,直径を非常に細く 制御することが出来ればある程度のカイラリティ制御ができると期待される.また,本研究にて 同定された様々な発光ピークの存在を考慮に入れることで,今後のカイラリティ分布制御法の開 発に向けた PL マップ測定において,測定結果の解釈をより正確に行うことが可能となる.最後に, Fig.5.1 に典型的な PL マップと,本研究により明らかとなった SWNTs の PL マップにおける各発 光ピークの位置と起源の模式図を示す.



Fig. 5.1 (a) PL map of SWNTs and (b) schematic of typical PL peak positions for each (n, m) type in a PL map.

### 謝辞

本研究を進めていくにあたり、多くの方からご指導、ご協力をいただきました.

東京大学大学院工学系研究科機械工学専攻の丸山茂夫教授には学士,修士そして博士課程と長き に渡り研究および学生生活を通じて様々なご指導をいただきました.深く感謝いたします.

井上満助手,渡辺誠技術専門職員,菅野みゆき教授秘書には日頃から研究生活を通じ多くの面で ご助力いただきました.深く感謝いたします.

研究室の先輩方,学生諸氏ならびに分子研究会の参加者の方々には貴重なご議論,アドバイスを いただいたことを深く感謝いたします.また,学会等で国内外の多くの研究者の方々に沢山のご 議論,アドバイスをいただきましたことに感謝いたします.

最後に,私の家族,友人の皆様には論文の完成までに公私ともに非常に多くの面でお世話になり ました.ここに深い感謝の意を表します.

皆様, どうもありがとうございました.

なお、平成16年4月より、日本学術振興会から研究奨励金の給付を受けました.

## 参考文献

[1] S. Iijima, Nature 352, 56 (1991).

[2] S. Iijima, T. Ichihashi, Nature **363**, 603 (1993).

[3] R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, "*Physical Properties of Carbon Nanotubes*", Imperial College Press, London, 1998.

[4] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, Ph. Avouris (Eds.), "Carbon Nanotubes Synthesis, Structure, Properties and Applications", Springer, 2001.

[5] 齋藤理一郎, 篠原久典 [共編], 「カーボンナノチューブの基礎と応用」, 培風館, 2004.

[6] M.J. O'Connell, S.M. Bachilo, C.B. Huffman, V.C. Moore, M.S. Strano, E.H. Haroz, K.L. Rialon, P.J.

Boul, W.H. Noon, C. Kittrell, J. Ma, R.H. Hauge, R.B. Weisman, R.E. Smalley, Science 297, 593 (2002).

[7] S.M. Bachilo, M.S. Strano, C. Kittrell, R.H. Hauge, R.E. Smalley, R.B. Weisman, Science **298**, 2361 (2002).

[8] S. Lebedkin, F. Hennrich, T. Skipa, M.M. Kappes, J. Phys. Chem. B 107, 1949 (2003).

[9] S.M. Bachilo, L. Balzano, J.E. Herrera, F. Pompeo, D.E. Resasco, R.B. Weisman, J. Am. Chem. Soc. 125, 11186 (2003).

[10] Y. Miyauchi, S. Chiashi, Y. Murakami, Y. Hayashida, S. Maruyama, Chem. Phys. Lett. 387, 198 (2004).

[11] J. Lefebvre, J.M. Fraser, P. Finnie, Y. Homma, Phys. Rev. B 69, 075403 (2004).

[12] S.G. Chou, H.B. Ribeiro, E.B. Barros, A.P. Santos, D. Nezich, Ge.G. Samsonidze, C. Fantini, M.A. Pimenta, A. Jorio, F.P. Filho, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, M. Zheng, G.B. Onoa, E.D. Semke, A.K. Swan, M.S. Ünlü, B.B. Goldberg, Chem. Phys. Lett. **397**, 296 (2004).

[13] F. Wang, G. Dukovic, L.E. Brus, T.F. Heinz, Science 308, 838 (2005).

[14] G. Dukovic, F. Wang, D. Song, M.Y. Sfeir, T.F. Heinz, L.E. Brus, Nano Lett. 5, 2314, (2005).

[15] J. Maultzsch, R. Pomraenke, S. Reich, E. Chang, D. Prezzi, A. Ruini, E. Molinari, M.S. Strano, C. Thomsen, C. Lienau, Phys. Rev. B 72, 241402(R) (2005).

[16] S.G. Chou, F. Plentz, J. Jiang, R. Saito, D. Nezich, H.B. Ribeiro, A. Jorio, M.A. Pimenta, Ge.G. Samsonidze, A.P. Santos, M. Zheng, G.B. Onoa, E.D. Semke, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, Phys. Rev. Lett. 94, 127402 (2005).

[17] H. Htoon, M.J. O'Connell, S.K. Doorn, V.I. Klimov, Phys. Rev. Lett. 94, 127403 (2005).

- [18] F. Plentz, H.B. Ribeiro, A. Jorio, M.S. Strano, M.A. Pimenta, Phys. Rev. Lett. 95, 247401 (2005).
- [19] Y. Oyama, R. Saito, K. Sato, J. Jiang, Ge.G. Samsonidze, A. Grüneis, Y. Miyauchi, S. Maruyama, A.
- Jorio, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, Carbon 44, 873 (2006).
- [20] S. Reich, C. Thomsen, J. Robertson, Phys. Rev. Lett. 95, 077402 (2005)
- [21] C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. L. de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee and J. E. Fisher, Nature **388**, 756 (1997).
- [22] 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, Science 273, 483 (1996).
- [23] H. Dai, A. G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert and R. E. Smalley, Chem. Phys. Lett. 260, 471 (1996).
- [24] J. H. Hafner, M. J. Bronikowski, B. R. Azamian, P. Nikolaev, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, K. A. Smith and R. E. Smalley, Chem. Phys. Lett. 296, 195 (1998).
- [25] H.M. Cheng, F. Li, X. Sun, S.D.M. Brown, M.A. Pimenta, A. Marucci, G. Dresselhaus and M.S. Dresselhaus, Chem. Phys. Lett. **289**, 602 (1998).
- [26] Y. Li, W. Kim, Y. Zhang, M. Rolandi, D. Wang and H. Dai, J. Phys. Chem. B 105, 11424 (2001).
- [27] J.-F. Colomer, J.-M. Benoit, C. Stephan, S. Lefrant, G. Van Tendeloo and J. B. Nagy, Chem. Phys. Lett. **345**, 11 (2001).
- [28] S. Tang, Z. Zhong, Z. Xiong, L. Sun, L. Liu, J. Lin, Z. X. Shen and K. L. Tan, Chem. Phys. Lett. 350, 19 (2001).
- [29] P. Nikolaev, M. J. Bronikowski, R. K. Bradley, F. Rohmund, D. T. Colbert, K. A. Smith and R. E. Smalley, Chem. Phys. Lett. **313**, 91 (1999).
- [30] M. J. Bronikowski, P. A. Willis, D. T. Colbert, K. A. Smith and R. E. Smalley, J. Vac. Sci. Technol. A, 19, 1800 (2001).
- [31] W. E. Alvarez, B. Kitiyanan, A. Borgna and D. E. Resasco, Carbon 39, 547 (2001).
- [32] B. Zheng, Y. Li and J. Liu, Appl. Phys. A 74, 345 (2002).
- [33] M. Endo, K. Takeuchi, K. Kobori, K. Takahashi, H. W. Kroto and A. Sarkar, Carbon 33, 873 (1995).
- [34] K. Mukhopadhyay, A. Koshio, N. Tanaka, H. Shinohara, Jpn. J. Appl. Phys. 37, L1257 (1998).
- [35] K. Mukhopadhyay, A. Koshio, T. Sugai, N. Tanaka, H. Shinohara, Z. Konya, J. B. Nagy, Chem. Phys. Lett. 303, 117 (1999).
- [36] S. Maruyama, R. Kojima, S. Chiashi, Y. Miyauchi and M. Kohno, Chem. Phys. Lett. 360, 229 (2002).

[37] Y. Murakami, S. Chiashi, Y. Miyauchi, M. Hu, M. Ogura, T. Okubo, S. Maruyama, Chem. Phys. Lett. 385, 298 (2004).

- [38] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, Y. Ohtsuka, R. Sen, S. Suzuki and Y. Achiba, Carbon 38, 1691 (2000).
- [39] S. Bandow, S. Asaka, Y. Saito, A.M. Rao, L. Grigorian, E., Richter, P.C. Eklund, Phys. Rev. Lett. 80, 3779 (1998).
- [40] F. Kokai, K. Takahashi, M. Yudasaka, and S. Iijima, J. Phys. Chem. B 104, 6777 (2000).
- [41] R. Sen, Y. Ohtsuka, T. Ishigaki, D. Kasuya, S. Suzuki, H. Kataura, and Y. Achiba, Chem. Phys. Lett. 332, 467 (2000).
- [42] C. D. Scott, S. Arepalli, P. Nikolaev and R. E. Smalley, Appl. Phys. A 72, 573 (2001).
- [43] M. Yudasaka, R. Yamada, N. Sensui, T. Wilkins, T. Ichihashi, and S. Iijima, J. Phys. Chem. B 103, 6224 (1999).
- [44] Y. Shibuta and S. Maruyama, Chem. Phys. Lett. 382, 381 (2003).
- [45] 櫛田孝司,「光物性物理学」,朝倉書店 1991.
- [46] T. Ando, J. Phys. Soc. Jpn. 66, 1066 (1997).
- [47] C.L. Kane and E.J. Mele, Phys. Rev. Lett. 90, 207401 (2003).
- [48] C. D. Spataru, S. Ismail-Beigi, L.X. Benedict, S.G. Louie, Phys. Rev. Lett. 92, 077402 (2004).
- [49] V. Perebeinos, J. Tersoff, Ph. Avouris, Phys. Rev. Lett. 92, 257402 (2004).
- [50] 小林浩一,「光物性入門」, 裳華房, 1997.
- [51] S. Glutsch, "Excitons in Low-Dimensional Semiconductors", Springer, 2003.
- [52] M. Ichida, S. Mizuno, Y. Tani, Y. Saito, A. Nakamura, J. Phys. Soc. Jpn., 68, 3131 (1999).
- [53] M. S. Dresselhaus, Tutorial, 6th International Conference on The Science and Application of Nanotubes (2005).
- [54] 北森武彦・宮村一夫(共著),「分析化学Ⅱ 分光分析」,丸善2002.
- [55] J. Chen, M. A. Hamon, H. Hu, Y. Chen, A. M. Rao, P. C. Eklund, R.C. Haddon, Science 282, 95 (1998).
- [56] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezu, S. Suzuki, Y. Ohtsuka and Y. Achiba, Synth. Met. 103, 2555 (1999).
- [57] 濱口 宏夫, 平川 暁子, 「ラマン分光」, 学会出版センター 1988.
- [58] 大成 誠之助,「固体スペクトロスコピー」, 裳華房 1994.

- [59] 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, M. S. Dresselhaus, Science 275, 187-191 (1997).
- [60] R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, Phys. Rev. B 61, 2981 (2000).
- [61] A. Jorio, R. Saito, J. H. Hafner, C. M. Lieber, M. Hunter, T. McClure, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, Phys. Rev. Lett. 86, 1118 (2001).
- [62] 斎木敏治, 戸田泰則,「ナノスケールの光物性」, オーム社, 2004.
- [63] A. Hartschuh, H.N. Pedrosa, L. Novotny, T.D. Krauss, Science 301, 1354 (2003).
- [64] Y. Murakami, Y. Miyauchi, S. Chiashi, S. Maruyama, Chem. Phys. Lett. 374, 53 (2003).
- [65] R.B. Weisman and S.M. Bachilo, Nano Lett. 3, 1235 (2003).
- [66] T. Yu. Astakhova, G.A. Vinogradov, E. Ōsawa, Fullerene Sci. Technol. 7, 769 (1999).
- [67] D. W. Brenner, Phys. Rev. B 42, 9458 (1990).
- [68] A. Hashimoto, K. Suenaga, K. Urita, T. Shimada, T. Sugai, S. Bandow H. Shinohara, S. Iijima, Phys. Rev. Lett 94, 045504 (2005).
- [69] S. Maruyama, Y. Miyauchi, T. Edamura, Y. Igarashi, S. Chiashi, Y. Murakami, Chem. Phys. Lett. **375**, 553 (2003).
- [70] V. Perebeinos, J. Tersoff, Ph. Avouris, Phys. Rev. Lett. 94, 027402 (2005).
- [71] M.S. Dresselhaus and P. C. Eklund, Adv. Phys. 49, 705 (2000).
- [72] H. Ajiki and T. Ando, Physica B 201, 349 (1994).
- [73] I. Božović, N. Božović, and M. Damnjanović, Phys. Rev. B 62, 6971 (2000).
- [74] A. Grüneis, R. Saito, Ge.G. Samsonidze, T. Kimura, M.A. Pimenta, A. Jorio, A.G. Souza Filho, G.
- Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, Phys. Rev. B 67, 165402 (2003).
- [75] Y. Miyauchi and S. Maruyama, Phys. Rev. B 74, 035415 (2006).
- [76] J. R. Lakowicz, "Principles of Fluorescence Spectroscopy", Plenum Publishing Corp., New York, 1999, 2nd ed.
- [77] Y. Murakami, E. Einarsson, T. Edamura, S. Maruyama, Phys. Rev. Lett. 94, 087402 (2005).
- [78] A. Grüneis, R. Saito, J. Jiang, Ge.G. Samsonidze, M.A. Pimenta, A. Jorio, A.G. Souza Filho, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, Chem. Phys. Lett. **387**, 301 (2004).
- [79] Y. Murakami, S. Chiashi, E. Einarsson, S. Maruyama, Phys. Rev. B 71, 085403 (2005).
- [80] Y. Murakami, E. Einarsson, T. Edamura, S. Maruyama, Carbon 43, 2664 (2005).
- [81] Y. Kim, N. Minami, S.Kazaoui, Appl. Phys. Lett. 86, 073103 (2005).

[82] S. Zaric, G.N. Ostojic, J. Shaver, J. Kono, O. Portugall, P.H. Frings, G.L.J.A. Rikken, M. Furis, S.A. Crooker, X. Wei, V.C. Moore, R.H. Hauge, R.E. Smalley, Phys. Rev. Lett. 96, 016406 (2006).

[83] A. Grüneis, R. Saito, J. Jiang, Ge.G. Samsonidze, M.A. Pimenta, A. Jorio, A.G. Souza Filho, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, Chem. Phys. Lett. **387**, 301 (2004).

[84] M. Oba, S. Okada, T. Miyake, S. Maruyama, the 30th Fullerene Nanotubes General Symposium, 83, (2006).

[85] H. Zhao and S. Mazumdar, Phys. Rev. Lett. 93, 157402 (2004).

[86] S. Uryu and T. Ando, The Physical Society of Japan 61st Annual Meeting, 816 (2006).

[87] S. Uryu and T. Ando, 7th International Conference on The Science and Application of Nanotubes, 447 (2006).

[88] A. Jorio, C. Fantini, M.A. Pimenta, R.B. Capaz, Ge.G. Samsonidze, G. Dresselhaus, and M.S. Dresselhaus, J. Jiang, N. Kobayashi, A. Grüneis, R. Saito, Phys. Rev. B 71, 075401 (2005).

付録 A

## A.1 補正関数

Fig. A.1 に、本研究で PL 測定データの補正に用いた補正関数を示す.



Fig. A. 1 Correction functions.

### A.2 発光強度の測定値の誤差について

 $I_{\nu\nu}$ および $I_{\nu\mu}$ は測定された発光強度を励起光の強度で割った値である.本研究で用いた Xe ランプ光源の場合,励起光強度は励起エネルギー(波長)に依存するので,発光強度の誤差もまた励起光のエネルギーに依存する. Fig. A.2 に, $I_{\nu\nu}$ , $I_{\nu\mu}$ 測定時の 1.24 eV (1000 nm)の発光エネルギーにおける PLE スペクトルと,発光強度測定についての各データ点の標準偏差を示す. 各データ点ごとの不偏分散の平方根を標準偏差とした. PLE スペクトルは各データ点ごとに露光時間 1秒として測定した.  $I_{\nu\nu}$ については4回, $I_{\nu\mu}$ については5回測定し,各測定ごとに異なる色でプロットしている.なお,ここに示した $I_{\nu\nu}$ , $I_{\nu\mu}$ のスペクトルは,装置依存の補正関数による補正のみを行ったものであり,偏光子などの光学素子の透過率のエネルギー依存性の補正は行ってい



Fig. A.2 PLE spectra and their standard deviation (SD) at the emission energy of 1.24 eV (1000 nm) for (a, b)  $I_{VV}$  and (c, d)  $I_{VH}$ .

ない. これらの補正関数は、 $I_{vv}$ 、 $I_{vH}$ の双方に等しく掛かるものであり、PL anisotropy の計算の際には分子分母でキャンセルされる.

Fig. A.2(b, d)に示した標準偏差はディテクターのノイズによる誤差に対応しており,相対的に低 エネルギー側でノイズレベルが高くなっていることがわかる.低エネルギー側では励起光源であ る Xe ランプの強度が相対的に小さいため,ノイズレベルが増大する.なお,ノイズはディテクタ ーの暗電流の揺らぎによる偶然誤差であり,発光側ディテクターの感度がほぼ等しい本研究での 主な測定領域では,測定される発光のエネルギーには依存しないと考えられる.測定回数 4~5 回 の場合には,標準偏差の3倍程度をとればt分布から信頼係数は95%以上となるので, $I_{VV}$ , $I_{VH}$ の測定誤差 $|\delta\!l_{VV}|$ , $|\delta\!l_{VH}|$ はFig. A.1(b, d)に示した標準偏差の3倍程度と考えられる.なお,すべて の補正関数を考慮した場合,スペクトルは A.1 に示した補正関数で割られたものとなるため,ノ イズレベルに対応する標準偏差はここで求めた値の約2倍程度になる.

## A.3 PL anisotropy の相対誤差の見積もり

誤差の伝播を考慮すると、PL anisotropy の相対誤差 $|\delta r_{exp}/r_{exp}|$ は、

$$\left|\frac{\delta r_{\exp}}{r_{\exp}}\right| = \sqrt{\left(\frac{\delta (I_{VV} - GI_{VH})}{I_{VV} - GI_{VH}}\right)^2 + \left(\frac{\delta (I_{VV} + 2GI_{VH})}{I_{VV} + 2GI_{VH}}\right)^2}$$
(A.1)

のように表される. ここで, 係数 G は  $I_{\nu\nu}$ ,  $I_{\nu\mu}$ の相対値についての補正係数である.  $|\delta(I_{\nu\nu} - GI_{\nu\mu})|$  と $|\delta(I_{\nu\nu} + 2GI_{\nu\mu})|$ はそれぞれ,

$$\left|\delta(I_{VV} - \mathrm{G}I_{VH})\right| = \sqrt{\left(\delta I_{VV}\right)^2 + \left(\delta(\mathrm{G}I_{VH})\right)^2} \tag{A.2}$$

$$\left|\delta(I_{VV} + 2GI_{VH})\right| = \sqrt{(\delta I_{VV})^{2} + (2\delta(GI_{VH}))^{2}}$$
(A.3)

となる. PL anisotropy を求める場合,  $I_{\nu_{H}}$  については測定により求めた補正係数 G を掛けて補正するため, G の測定誤差  $\delta$ G を考慮して, ( $GI_{\nu_{H}}$ )の誤差 $|\delta(GI_{\nu_{H}})|$ は,

$$\left|\delta(\mathbf{G}I_{VH})\right| = \left|\mathbf{G}I_{VH}\right| \sqrt{\left(\frac{\delta\mathbf{G}}{\mathbf{G}}\right)^2 + \left(\frac{\delta I_{VH}}{I_{VH}}\right)^2} \tag{A.4}$$

のように表される.

PL マッピングには非常に時間がかかるため、 $I_{\nu\nu}$ 、 $GI_{\nu\mu}$ の誤差 $|\delta I_{\nu\nu}|$ 、 $|\delta(GI_{\nu\mu})|$ を見積もるため

に同じ PL マップ測定を何回も繰り返すのは困難である.そこで,ここでは Fig. A.2(b, d)に示した 1.24 eV (1000 nm)の発光エネルギーに対する PLE スペクトルの測定から求めた標準偏差からマ ップ全域の $|\mathcal{A}_{VV}|$ ,  $|\mathcal{A}_{VH}|$ の値を推定し, PL anisotropyのおおよその誤差を見積もる.具体的には, ノイズレベルは測定している発光のエネルギーにはほとんど依存しないので,すべての発光エネ ルギーについての PLE スペクトルの標準偏差の推定値として等しく Fig. A.2(b, d)に示したスペク トルを用いる.また, 4.5 節の PL マップ測定では露光時間を 2 秒として測定している.この場合, ノイズレベルは露光時間 1 秒の場合の  $1/\sqrt{2}$  倍程度に小さくなるため,ここでは  $|\mathcal{A}_{VV}|$ ,  $|\mathcal{A}_{VH}|$ の値 として Fig. A.2(b, d)に示した標準偏差の  $3/\sqrt{2}$  倍を用いた.

Fig. A.3 に,  $I_{VV}$ ,  $GI_{VH}$ ,  $|\delta I_{VV}|$ ,  $|\delta (GI_{VH})|$ を用いて求めた $|\delta r_{exp}/r_{exp}|$ のマップを示す. Fig. A.3 から, 矢印で示した (7,5) SWNTs の発光エネルギー周辺で $r_{exp}$ の相対誤差が最も小さくなることがわかる.



Fig. A.3 Relative error of measured PL anisotropy  $\left|\delta r_{exp}/r_{exp}\right|$  at respective excitation and emission energies.