

平成21年 4月30日現在

研究種目：基盤研究(B)
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19340081
 研究課題名（和文） ナノスケール構造制御された複合系における非線形光学
 応答の巨大化
 研究課題名（英文） Large enhancement of nonlinear optical response in nanometersized
 composite systems
 研究代表者
 中村 新男 (NAKAMURA ARAO)
 名古屋大学・大学院工学研究科・教授
 研究者番号：50159068

研究成果の概要：カーボンナノチューブとその複合系および金属ナノ粒子の3次非線形光学応答の巨大化とそのメカニズム解明の研究を行った。単層カーボンナノチューブでは、一次元的な構造に特徴的な電子状態に共鳴して非線形性が増大することが明らかになった。さらに、 C_{84} フラーレンをナノチューブに内包させると、さらに非線形性が増大することを初めて明らかにした。また、金属ナノ粒子の場合、そのサイズを変えることによって光学非線形性の起源が、金属電子による表面プラズモン効果から分子的な性質である量子サイズ効果へクロスオーバーすることがわかった。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	11,400,000	3,420,000	14,820,000
2008年度	3,500,000	1,050,000	4,550,000
総計	14,900,000	4,470,000	19,370,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性I

キーワード：光物性、分子性固体、カーボンナノチューブ、レーザー分光、三次光学非線形性

1. 研究開始当初の背景

一次元系であるカーボンナノチューブや0次元のフルラーレンは美しい幾何学的形態をもつと同時にその幾何学が特徴的な物性を決めている。一次元系ではバンド端において状態密度が先鋭化し発散することによって、基底状態と励起状態の光学遷移、即ち線形および非線形な光学応答が発散的に巨大化することが期待される。一方、金属ナノ粒子では、表面（局在）プラズモンにより光電場が増強される局所電場効果が現れる。このようなナノ構造体の複合化あるいは電荷移

動を起こすような分子と複合化することによって、さらに大きな光学応答と新奇な物性を発現させることが期待されている。

カーボンナノチューブでは、一次元励起子状態の特徴的構造や励起子による三次非線形光学応答の共鳴増大効果の詳細はこれまでの研究では十分に解明されていなかった。さらに、ナノチューブが入れ子構造になった二層ナノチューブや C_{60} などのフルラーレン分子を単層ナノチューブの挿入した“フルラーレンパイポッド”における非線形光学応答の研究はこれまで行われていなかった。一方、金

属ナノ粒子の非線形光学応答の研究では、表面プラズモン効果が現れるナノ粒子サイズ領域の研究は代表者のグループを始めとして多くのグループにより盛んに行われてきた。しかし、量子サイズ効果が現れるクラスター領域における非線形光学応答とその発現機構に関する研究はほとんど行われていなかった。特に、バルクの金属状態からクラスター状態への移り変わりとは非線形光学応答の関係は解かれていない課題であった。

2. 研究の目的

本研究は、ビルディングブロックのユニットとして原子・分子の集団であるナノ構造に着目して、形状、サイズ、分子種をいろいろに組み合わせた複合系を創ることによって、巨大な非線形光学応答を発現させることを目的とする。本研究では、第1に、カーボンナノチューブの非線形光学現象に対して一次元励起子においてのみ特徴的に現れる現象・効果を明らかにする。第2に、カーボンナノチューブとフラーレンの複合系（フラーレン内包ピーポッド）、および二層・三層カーボンナノチューブを作製して、ナノ構造体の複合化による非線形光学応答の増大化を図り、そのメカニズムを解明する。第3に、種々の形状・サイズの金属ナノ粒子と表面修飾分子の複合系を作製し、複合化による非線形光学応答の増大化とそのメカニズムを明らかにする。

3. 研究の方法

研究を進める方法とプロセスは、①カーボンナノチューブおよび金属ナノ粒子・クラスターの合成、②ナノ構造体の複合化と各種の走査プローブ顕微鏡による構造の評価、③フェムト秒レーザー分光による非線形光学応答の評価・解析である。

カーボンナノチューブなどナノ構造体の合成・作製は、代表者のグループで行うとともに、他の研究グループの協力を得て研究を進めた。ナノ構造の複合系を対象とするので、光学応答の研究の前提として対象とする系に対するナノスケールにおける構造の評価を行った。構造評価法として、透過電子顕微鏡、原子間力顕微鏡、走査トンネル顕微鏡を用いた。さらに、顕微ラマン分光を用いて単層カーボンナノチューブ、ピーポッドの評価を行った。非線形光学応答を調べる方法として、フェムト秒ポンプ・プローブ分光、zスキュン法および電場変調分光を用いた。フェムト秒領域の三次非線形感受率の虚部 $\text{Im}\chi^{(3)}$ とその性能指数 $\text{Im}\chi^{(3)}/\alpha$ を測定すると同時に、非線形光学応答の時間応答を測定し、励起子やバンド間遷移の緩和ダイナミクスの見解を得た。

4. 研究成果

(1) 単層カーボンナノチューブの励起子構造

単層カーボンナノチューブ (SWNT) の光学応答は励起子に支配されているので、その光学応答をより詳細に理解するためには二光子励起状態を含めた励起子構造を解明する必要がある。そこで、一次元励起子の詳細な構造を明らかにするために電場変調分光の研究を行った。電場変調スペクトルの解析から、二光子過程によって光学遷移が可能となる暗励起子と1光子許容遷移である明励起子は“近い縮退状態”にあり、暗励起子準位が明励起子のそれよりも高エネルギー側にあることがわかった。これらの研究により、これまで同定されていなかった暗励起子の準位構造が明らかになった。

(2) 単層カーボンナノチューブにおける非線形光学応答の共鳴増大効果

様々な励起条件下における非線形光学応答の共鳴増大効果、および SWNT のカイラリティと非線形性の関係を明らかにすることを目的とする研究を行った。界面活性剤を用いてミセル化して、各チューブが孤立した SWNT 試料を作製した。

線形吸収スペクトル(図1 実線)に現れる鋭いピークはカイラリティの異なるチューブに対応し、各吸収ピークはカイラリティ(n,m)で同定される。(7,6), (7,5)チューブの E_{22} 遷移と共鳴するエネルギー(1.92eV)の励起光を

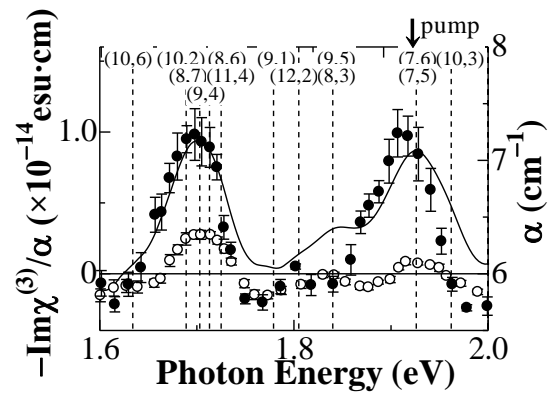


図1 吸収および $\text{Im}\chi^{(3)}/\alpha$ スペクトル

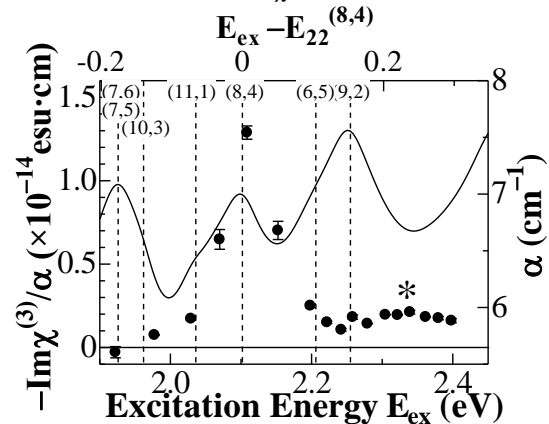


図2 $\text{Im}\chi^{(3)}/\alpha$ の励起スペクトル

用いて測定した性能指数 $\text{Im}\chi^{(3)}/\alpha$ (●) および非共鳴励起下 (3.12 eV) の $\text{Im}\chi^{(3)}/\alpha$ (○) を図 1 に示す。矢印は励起エネルギーを示し、縦線はカイラリティ (n, m) チューブの E_{22} 遷移エネルギーである。それぞれの吸収ピークエネルギーにおいて、 $-\text{Im}\chi^{(3)}/\alpha$ はピークを示す。 E_{22} 共鳴励起下において、(7,6) チューブの $\text{Im}\chi^{(3)}/\alpha$ が非共鳴励起下と比べて 13 倍に大きく共鳴増大した。また、励起エネルギーから G フォノンエネルギー (0.20 eV) だけ E_{22} 遷移エネルギーが低い (8,7) チューブにおいて、 $\text{Im}\chi^{(3)}/\alpha$ の増大が観測され、その値は非共鳴励起下と比べて 3.6 倍に増大した。

図 2 に (8,4) チューブの E_{22} 遷移エネルギー (2.10 eV) でプローブした $\text{Im}\chi^{(3)}/\alpha$ の励起スペクトルを示す。励起エネルギーと E_{22} 遷移エネルギーの差 $E_{\text{ex}} - E_{22}^{(8,4)}$ が 0.22 eV となるとき、 $\text{Im}\chi^{(3)}/\alpha$ の増大ピーク (*) が観測された。このような振る舞いは、発光の励起スペクトルにおけるフォノンサイドバンド励起によるピーク構造とよく一致する。即ち、ナノチューブでは、フォノン放出を伴った光学遷移が関与する三次非線形光学過程が現れることが明らかになった。この結果は強い励起子-フォノン相互作用の存在を示唆する。

さらに、 $\text{Im}\chi^{(3)}/\alpha$ のカイラル角依存性を調べたところ、Type-II チューブの場合、 $\text{Im}\chi^{(3)}/\alpha$ はカイラル角が大きくなるに従って増加することが明らかとなった

(3) 二層カーボンナノチューブの非線形光学応答

二層ナノチューブ (DWNT) におけるチューブ間の相互作用とそれによる非線形性増大効果を明らかにする研究を行った。SWNT の場合と同様の方法を用いて作製したミセル化チューブを研究対象とした。

(7,5)、(7,6) のカイラリティをもつ DWNT を共鳴励起した場合、内側チューブの $\text{Im}\chi^{(3)}$ は非共鳴励起の場合に比べて約 5 倍に増大した。さらに、(8,7) チューブのフォノンサイドバンドを励起した場合にも $\text{Im}\chi^{(3)}$ が増大することがわかった。これらの結果は、DWNT においても SWNT と同様の共鳴増大効果が現れることを示している。

一方、性能指数 $\text{Im}\chi^{(3)}/\alpha$ の値は SWNT の場合に比べて約 1/5 に減少した。これは内側チューブから外側チューブへのエネルギー移動が存在し、それによって緩和時間が短くなることによると理解される。

(4) フラーレンピーポッドにおける非線形光学応答の増大効果

フルーレンとナノチューブの複合系における非線形光学応答の増大化を明らかにすることを目的とする研究を行った。内包するフルーレンは C₆₀、C₇₀ および C₈₄ である。

図 3 (a) に C₇₀-peapod (実線)、SWNT (破線) ミセル試料の吸収スペクトルを示す。光子エネ

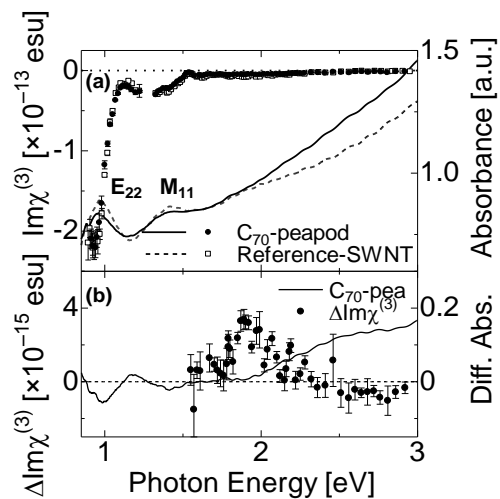


図 3 C₇₀-peapod ミセル試料の (a) $\text{Im}\chi^{(3)}$ スペクトル、(b) 差分 $\text{Im}\chi^{(3)}$ スペクトル

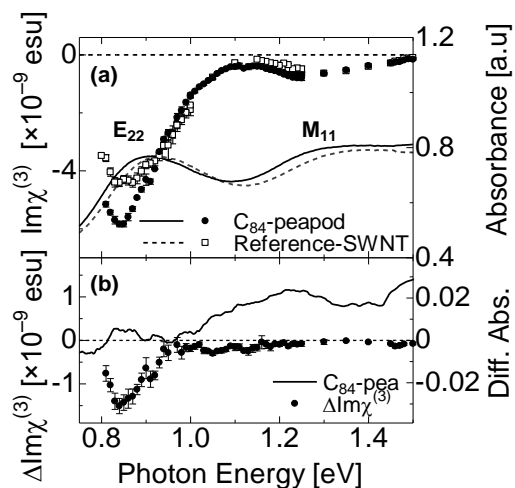


図 4 C₈₄-peapod 薄膜の (a) $\text{Im}\chi^{(3)}$ スペクトル、(b) 差分 $\text{Im}\chi^{(3)}$ スペクトル (レッドシフトを考慮)

ルギーが ~ 1.8 eV 以上で C₇₀-peapod の吸収が増加する。C₇₀-peapod の吸収スペクトルから SWNT のそれを差し引いた“差分”吸収スペクトル (図 3 (b) の実線) に見られる吸収増加成分のスペクトルは C₇₀ 薄膜のそれにほぼ一致する。図 3 (a) にポンプ・プローブ測定から求めた $\text{Im}\chi^{(3)}$ を示す (●, □)。半導体チューブの第 2 バンド間遷移 (E_{22} 遷移) 及び金属チューブの第 1 バンド間遷移 (M_{11} 遷移) 領域で $-\text{Im}\chi^{(3)}$ はピークを示すが、C₇₀-peapod と SWNT の $\text{Im}\chi^{(3)}$ の値はほぼ等しい。図 3 (b) は、C₇₀-peapod の $\text{Im}\chi^{(3)}$ スペクトルから SWNT のそれを差し引いた、差分 $\text{Im}\chi^{(3)}$ スペクトル ($\Delta\text{Im}\chi^{(3)}$) である。 $\Delta\text{Im}\chi^{(3)}$ スペクトルは C₇₀ 薄膜の $\text{Im}\chi^{(3)}$ スペクトルと一致することから、これは内包フルーレンの非線形応答成分であると考えられる。従って、C₇₀-peapod の $\text{Im}\chi^{(3)}$ スペクトルはナノチューブと内包 C₇₀ の応答成分の単純な和になることが明らかになった。また、C₆₀-peapod に対して同様の研究を行ったが、C₇₀-peapod とほぼ同様の結果が得られた。

次に、HOMO-LUMO ギャップが $E_{H-L} \sim 1.0\text{eV}$ である C_{84} を内包した C_{84} -peapod および SWNT の薄膜試料を作製して同様の研究を行った。 C_{84} -peapod の吸収スペクトル(実線)は SWNT のそれ(破線)に比べて約 20meV だけレッドシフトした(図 4 (a))。さらに、 1.0eV 以上の“差分”吸収スペクトルには内包 C_{84} に起因する吸収成分が観測された(図 4 (b)実線)。図 4 (a)(●,□)及び(b)(●)に示されるように、 E_{22} 遷移領域の $-\text{Im}\chi^{(3)}$ は SWNT に比べて増大することがわかった。

C_{70} の E_{H-L} は $\sim 1.8\text{eV}$ であるので、 C_{70} -peapod では E_{22} 遷移と E_{H-L} のエネルギー差が大きい($\sim 0.9\text{eV}$)。一方、 C_{84} -peapod の場合、このエネルギー差は $\sim 0.1\text{eV}$ であるので、ナノチューブと C_{84} のバンドが混成し、新しいバンドや準位が形成される。その結果、 E_{22} 遷移エネルギー近傍における状態密度と遷移確率が増大し、 E_{22} 遷移近傍における非線形性が増大することが明らかになった。

(5) 金属ナノ粒子における非線形光学応答

直径が 1nm 以下の金属クラスターでは量子サイズ効果によってエネルギー準位が離散的になるので、金属の性質を示さなくなる。一方、 1nm 以上のナノ粒子の領域では、表面プラズモン効果によって非線形光学応答がサイズに依存して増大する。このようなナノ粒子サイズの領域からクラスター領域における非線形光学応答の起源を明らかにする研究を行った。直径が 0.93nm (25 原子) から 17.5nm (170000 原子)の範囲の金クラスター・ナノ粒子を作製した。 835 原子以下のクラスターはチオール分子で表面修飾されているが、クラスター内部において金とイオウ原子が結合した構造であることが最近の研究から示されている。

図 5 は、ナノ粒子中の金原子数と性能指数 $\text{Im}\chi^{(3)}/\alpha$ の関係を示す。 142 原子数以上では、性能指数は負であり、その絶対値は原子数の増加とともに増加する。これは、表面プラズモン共鳴エネルギーにおいて局所電場効果によって

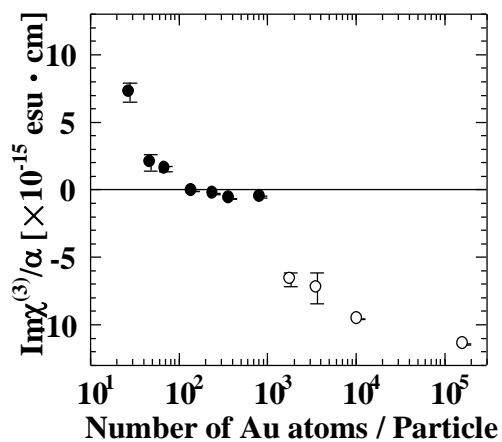


図 5 金ナノ粒子における $\text{Im}\chi^{(3)}/\alpha$ の原子数依存性

非線形感受率が増大することによる。一方、原子数が 71 原子以下になると性能指数は正の値となり、原子数の減少に従ってその値は増加することが初めて明らかになった。このサイズ領域では、金の電子状態は量子化し、チオール分子と結合した金原子を介してチオールへの電荷移動が起きていることが、非線形吸収スペクトルとそのダイナミクスの振る舞いから示された。以上の結果から、非線形光学応答の起源が、金属電子系の表面プラズモン効果から分子的な電子系における量子サイズ効果へクロスオーバーすることが明らかになった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

1. A. Nakamura, N. Hikosaka, S. Imamura, Y. Takahashi, H. Ago, H. Kishida, "Third-order nonlinear optical response in double-walled carbon nanotubes", J. Lumin., (2009), in press, 査読有り
2. H. Kishida, Y. Nagasawa, S. Imamura, A. Nakamura, "Direct observation of dark excitons in micelle-wrapped single-wall carbon nanotubes, Phys. Rev. Lett., 100, 097401(1-4), (2008), 査読有り
3. Y. Takahashi, S. Imamura, H. Kishida, A. Nakamura, "Resonant enhancement of third-order optical nonlinearities in single-walled carbon nanotubes", J. Lumin., 128, 1019-1021, (2008), 査読有り
4. A. Nakamura, Y. Takahashi, S. Imamura, H. Kishida, Y. Hamanaka, "One-dimensional characteristics of third-order nonlinear optical response in single-walled carbon nanotubes", AIP Conc. Proc., 893, 1011-1012, (2007), 査読有り

[学会発表] (計 17 件)

1. 細岡大介、小山剛史、岸田英夫、安坂幸師、齋藤弥八、中村新男、大嶋哲、齋藤毅、" C_{84} ピーポッドのフェムト秒非線形光学応答"、日本物理学会第64回年次大会、2009年3月30日、立教大学
2. 平林裕貴、岸田英夫、中村新男、"酸化処理をしたPAMAM dendrimer の励起・発光スペクトル"、日本物理学会秋季大会、2008年9月21日、岩手大学
3. 彦坂直輝、今村禎允、高橋佳久、吾郷浩樹、小山剛史、岸田英夫、中村新男、"共鳴励起下における二層カーボンナノチューブの非線形光学応答II"、日本物理学会秋季大会、2008年9月20日、岩手大学
4. 長澤嘉明、岸田英夫、中村新男、"ミセル化単層カーボンナノチューブの配向薄膜におけ

る電場変調分光 II”、日本物理学会秋季大会、2008年9月20日、岩手大学

5. 細岡大介, 前田章亘, 小山剛史, 岸田英夫, 安坂幸師, 齋藤弥八, 中村新男, 大嶋哲, 齋藤毅, ”フラーレンピーポッドのフェムト秒非線形光学応答”、日本物理学会秋季大会、2008年9月20日、岩手大学

6. 高橋佳久, 岸田英夫, 中村新男, ”単層カーボンナノチューブの3次非線形感受率のキラル角依存性”、日本物理学会秋季大会、2008年9月20日、岩手大学

7. Y. Takahashi, H. Kishida, A. Nakamura, ”Nonlinear optical response in single-walled carbon nanotubes under resonant excitation conditions”, 第29回半導体物理学国際会議(ICPS'08), 2008年7月29日、RioCentro (リオデジャネイロ市、ブラジル)

8. A. Nakamura, N. Hikosaka, S. Imamura, Y. Takahashi, H. Ago, H. Kishida, ”Third-order nonlinear optical response in double-walled carbon nanotubes”, 第15回固体のルミネセンスと分光に関する国際会議(ICL'08), 2008年7月7日、リヨン大学(リヨン市、フランス)

9. K. Fukagawa, Y. Hamanaka, Y. Tai, J. Murakami, A. Nakamura, ”Third-order optical nonlinearities of metal nanoparticles in the size range of 1-17 nm”, 第15回固体のルミネセンスと分光に関する国際会議(ICL'08), 2008年7月7日、リヨン大学(リヨン市、フランス)

10. 劉曉峻, 前田章亘, 岸田英夫, 中村新男, 大嶋哲, 齋藤毅, ”フラーレンピーポッドの圧力下におけるラマン散乱”、日本物理学会第63回年次大会、2008年3月25日、近畿大学

11. 長澤嘉明, 岸田英夫, 中村新男, ”ミセル化単層カーボンナノチューブの配向薄膜における電場変調分光”、日本物理学会第63回年次大会、2008年3月25日、近畿大学

12. 彦坂直輝, 今村禎允, 高橋佳久, 吾郷浩樹, 岸田英夫, 中村新男, ”共鳴励起下における二層カーボンナノチューブの非線形光学応答”、日本物理学会第63回年次大会、2008年3月25日、近畿大学

13. 高橋佳久, 前田章亘, 岸田英夫, 中村新男, ”共鳴励起下における単層カーボンナノチューブの非線形光学応答II”、日本物理学会第63回年次大会、2008年3月25日、近畿大学

14. 前田章亘, 高橋佳久, 岸田英夫, 安坂幸師, 齋藤弥八, 中村新男, 大嶋哲, 齋藤毅, ”C₇₀ ピーポッドのフェムト秒非線形光学応答”、日本物理学会第62回年次大会、2007年9月21日、北海道大学

15. 岸田英夫, 長澤嘉明, 今村禎允, 中村新男, ”ミセル化単層カーボンナノチューブの電場変調分光 II”、日本物理学会第62回年次大会、

2007年9月21日、北海道大学

16. 長澤嘉明, 岸田英夫, 今村禎允, 中村新男, ”ミセル化単層カーボンナノチューブの電場変調分光 I”、日本物理学会第62回年次大会、2007年9月21日、北海道大学

17. 高橋佳久, 前田章亘, 濱中泰, 岸田英夫, 中村新男, ”共鳴励起下における単層カーボンナノチューブの非線形光学応答”、日本物理学会第62回年次大会、2007年9月21日、北海道大学

[図書] (計1件)

①中村新男、シーエムシー出版、金属ナノ・マイクロ粒子の形状・構造制御技術、2009年、12 ページ (分担執筆)

[その他]

ホームページ等

<http://www-nano.nuap.nagoya-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中村 新男 (NAKAMURA ARAO)
名古屋大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：50159068

(2) 研究分担者

岸田 英夫 (KISHIDA HIDEO)
名古屋大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：40311633