

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月31日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2009～2011

課題番号：21686010

研究課題名（和文）

光放射圧による単層カーボンナノチューブのカイラリティ選別法の開発

研究課題名（英文）

Development of optical means for chirality sorting of single-wall carbon nanotubes

研究代表者

庄司 暁 (SHOJI SATORU)

大阪大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：20437370

研究成果の概要（和文）：

本研究では、光の放射圧によって単層カーボンナノチューブのカイラリティ選別する技術の確立を目指した。波長可変 CW レーザーを光源に用いたレーザートラッピング光学系と、ラマン／近赤外フォトルミネッセンス分光システムを同時に行うことができる顕微光学システムを構築した。本研究では、放射圧による選別に加えて、単層カーボンナノチューブの光分解の効果を明らかにした。CW レーザーとフェムト秒パルスレーザーを同時に使い分けることによって、捕集と破壊によって効果的にカイラリティ選別する方法を開発した。

研究成果の概要（英文）：

The purpose of this project was to develop an optical means of chirality sorting of single-wall carbon nanotubes based on optical radiation force. An optical microscope system based on a combination of a laser trapping system and Raman/near infrared photoluminescence spectroscopy with a tunable CW laser was developed. In addition to the chirality sorting by optical radiation force, chirality-selective photobleaching of single-wall carbon nanotubes by an irradiation of intense laser light. Based on these results, an effective chirality sorting method by a concurrent excitation of aggregation and destruction of carbon nanotubes by means of CW and femtosecond pulsed laser light was proposed.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	10,500,000	3,150,000	13,650,000
2010年度	7,000,000	2,100,000	9,100,000
2011年度	3,000,000	900,000	3,900,000
年度			
年度			
総計	20,500,000	6,150,000	26,650,000

研究分野：ナノフォトニクス

科研費の分科・細目：応用光学・量子光工学

キーワード：ポリマー、弾性、転移温度、ナノサイズ効果

## 1. 研究開始当初の背景

単層カーボンナノチューブはグラフェンを円筒状に巻いた構造を有している。グラフェンを巻く方向ベクトルを示すカイラリティ

と呼ばれる指数によって電気的および光学的な物性が特徴づけられる。単に金属性／半導体性の性質を決めるだけでなく、金属性／半導体性ナノチューブのそれぞれの中でも、

それぞれのカイラリティで全く異なった電子構造を持っている。そのため、エネルギーバンドギャップ、フォトルミネッセンスの励起／輻射波長、伝導電子数など、あらゆる電子的・光学的特性がカイラリティによって全て異なっている。バリスティック伝導、電界トランジスター、近赤外フォトルミネッセンスなど、単層カーボンナノチューブ独特の物性を生かしたナノエレクトロニクスの実用化を実現する上で、カイラリティの精製抽出は最も重要な必須課題である。

## 2. 研究の目的

チューナブルレーザーを光源として導入し、波長を選択しながらカーボンナノチューブの捕集を行い、光の放射圧によってカーボンナノチューブのカイラリティ選別する技術を確認する。レーザー光をナノチューブ溶液に集光入射し、光の勾配力によってナノチューブを光スポット内に捕集する。光の勾配力は光強度の空間的な勾配と、粒子の誘電率(分極)に比例して働くローレンツ力である。カーボンナノチューブの誘電率は、van Hove特異性によりエネルギーバンドギャップ付近で急激に変化し、カイラリティによって全く異なる値を示す。そのため、レーザー光の波長に共鳴なカイラリティだけが選択的に光スポット内に捕捉される。金属／半導体性の分離を超えて、カイラリティで厳密に分離することが可能になる。

## 3. 研究の方法

本研究は、以下に示す4つを大きな課題として、3ヶ年の計画で遂行した。

- (1) チューナブルレーザーを導入したレーザートラッピング+ラマン分光システムの構築
- (2) ナノチューブに働く光の放射圧の理論的解析
- (3) 単層ナノチューブをリアルタイムにカイラリティ別にラマン分光検出しながらレーザー捕集する技術の確立
- (4) レーザー光の波長選択によるカイラリティ選択的精製抽出

## 4. 研究成果

主な研究成果を以下に列挙する。

- (1) チューナブルノッチフィルター、チューナブルレーザーラインフィルターと、波長可変の CW チタンサファイアレーザーを導入したラマン顕微分光システムを独自に設計・構築し、チューナブルラマン分光／フォトルミネッセンス分光の光学系を備えた波長可変レーザートラッピングシステムを構築した。波長

700nm～1000nm の範囲で波長可変であり、半導体性ナノチューブと一部の金属性ナノチューブに対して共鳴な波長を選択することができた。また、InGaAs-CCDカメラを同時にシステムに装着し、半導体性ナノチューブからのフォトルミネッセンススペクトルも取得できる光学系を構築した。

- (2) チューナブルノッチフィルターとチューナブルレーザーラインフィルターを同期させて駆動することによって、定波数領域である **Radial Breathing mode** のラマンピークも検出することに成功した。
- (3) レーザー光照射によるカーボンナノチューブの光分解を確認した。この結果から、ナノチューブを非破壊で光捕捉・選別することができることを確認した。この光分解は、カーボンナノチューブからのフォトルミネッセンスの消光およびラマン散乱光の減少から確認した。
- (4) 光照射によるナノチューブの光分解は、フェムト秒パルスレーザーを用いると極めて効果的に誘起できることを確認した。パルスレーザーがスペクトル幅を有するにもかかわらず、中心波長をターゲットとするカイラリティの共鳴波長になるようチューニングすると、カイラリティごとに選択的に光分解を誘起することができた。この結果から、CW 光とフェムト秒パルス光を使い分けることで、捕集と破壊によってより効果的にカイラリティ選別が可能であることが示唆された。
- (5) 金属ナノ粒子の局所プラズモンを利用して、ナノチューブの光捕捉の効果を増強する試みを行った。金ナノ粒子表面でナノチューブからのラマン散乱光が時間と共に増加し、プラズモンによって誘起された局所場によるナノチューブの捕捉が示唆された。
- (6) 本プロジェクトで提案する手法を金属ナノ粒子のプラズモン共鳴に応用し、レーザー光で金ナノロッドを凝集し固定する方法を開発した。

## 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3件)

1. S. Shoji, H. Kobayashi, T. Rodgers, and S. Kawata, "Femtosecond

- laser-assisted photobleaching of single-wall carbon nanotubes,” Proc. SPIE, vol. 8245, 82450C (2012).
2. K. Masui, S. Shoji, K. Asaba, T. C. Rodgers, F. Jin, X. Duan, and S. Kawata, “Laser fabrication of Au nanorod aggregated microstructures assisted by two-photon polymerization”, Opt. Express, 19, 22786 (2011)
  3. K. Masui, S. Shoji, F. Jin, X. Duan, and S. Kawata, “Plasmonic resonance enhancement of single gold nanorod in two-photon photopolymerization for fabrication of polymer/metal nanocomposites” Appl. Phys. A, 19, 773 (2012).
- [学会発表] (計 14 件)
1. 庄司 暁、牛場翔太、河田 聡、“単層カーボンナノチューブ偏光板:作製と偏光吸収/偏光ラマン分光法による評価,” Optics and Photonics Japan, 大阪、11/28/2012.
  2. S. Shoji, H. Kobayashi, T. Rodgers, and S. Kawata, “Femtosecond laser assisted photobleaching of single-wall carbon nanotubes,” SPIE Photonics West 2012, San Francisco, 1/23/2012.
  3. T. Rodgers, S. Shoji, H. Kobayashi, S. Kuwahara, and S. Kawata, “Chirality-selective Quenching of Single-wall Carbon Nanotube Photoluminescence by Means of Femtosecond Laser Irradiation,” 2010 MRS Fall Meeting, Boston, 11/29/2010.
  4. S. Shoji, T. Rodgers, S. Ushiba, and S. Kawata, “Optical polarization properties of uniaxially aligned single-wall carbon nanotubes in polyvinyl alcohol,” 2010 MRS Fall Meeting, Boston, 11/29/2010.
  5. S. Shoji, T. Hamano, and S. Kawata, “Supercritical Fluidic Carbon Dioxide Development of Polymer Nano-springs Fabricated by Two-photon Lithography,” 2010 MRS Fall Meeting, Boston, 11/29/2010.
  6. S. Shoji, T. Hamano, S. Kuwahara, T. Rodgers, and S. Kawata, “Environmental Effects on the Elasticity of Cross-linked Poly(methyl methacrylate) Nano-wires Produced by Two-photon Lithography,” 2010 MRS Fall Meeting, Boston, 11/29/2010.
  7. S. Shoji, S. Nakanishi, T. Hamano, and S. Kawata, “Size-dependent mechanical properties of polymer-nanowires fabricated by two-photon lithography,” MRS Fall meeting 2009, Boston, 11/30/2009.
  8. S. Shoji, T. Hamano, S. Nakanishi, Z. Sekkat, and S. Kawata, “Mechanical properties of polymer nano-wires fabricated by two-photon lithography,” The 11<sup>th</sup> International Conference on Organic Nonlinear Optics (ICON011), 北京, 9/21/2009.
  9. 庄司 暁、牛場翔太、T. Rodgers, 河田 聡、“単層カーボンナノチューブ偏光子の作製とラマン分光法による分散性・配向度評価,” 第70回秋季応用物理学会学術講演会、富山、9/8/2009.
  10. S. Shoji, T. Rodgers, H. Kobayashi, and S. Kawata, “Chirality analysis of optically accumulated single-wall carbon nanotubes into a focused laser spot,” NT09, 10<sup>th</sup> International Conference on the Science & Applications of Nanotubes, 北京, 6/21/2009.
  11. S. Shoji, T. Rodgers, and S. Kawata, “Optical properties of single wall carbon nanotube polarizer,” NT09, 10<sup>th</sup> International Conference on the Science & Applications of Nanotubes, 北京, 6/21/2009.
  12. T. Rodgers, S. Shoji, and S. Kawata, “Single-wall carbon nanotube optical polarizer made of mechanical

stretching method,” Nanophotonics  
down under 2009, Melbourne,  
6/21/2009.

13. T. Rodgers, S. Shoji, and S. Kawata,  
“Optical forces on Single-Wall  
Carbon Nanotubes,” Nanophotonics  
down under 2009, Melbourne,  
6/21/2009.

14. T. Rodgers, S. Shoji, and S. Kawata,  
“Resonant Optical Forces for  
Nanotube Aggregation in  
Solution,” WONTON’ 09, 6/7/2009.

[その他]

ホームページ :

[http://lasie.ap.eng.osaka-u.a.c.jp/ap1g1  
stc/](http://lasie.ap.eng.osaka-u.a.c.jp/ap1g1stc/)

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

庄司 暁 (SHOJI SATORU)

大阪大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号 : 20437370