

研 究 報 告 書

「分子内包によるカーボンナノチューブ機能材料の創製」

研究期間：平成19年10月～平成23年3月

研究者：岡崎 俊也

1. 研究のねらい

フラーレンなどの分子を内包した単層カーボンナノチューブ(SWCNT)は次世代分子エレクトロニクスを担う1次元ナノヘテロ構造として注目されているが、その電子構造変化のメカニズムの詳細は必ずしも明らかではなかった。本研究では、まず、発光などの分光分析法を同物質に適用することによって、分子内包によるSWCNT電子構造変化の基本メカニズムを明らかにし、さらに得られた知見を利用してSWCNTの高機能化をおこなうことを目標とした。

2. 研究成果

2-1. フラーレン内包によるSWCNTバンドギャップ変化のメカニズム解明

SWCNTはナノメートルサイズの超微細管であり、文字通りナノテクノロジーの基幹物質として広く認識されている。例えば長さはミリメートル以上にも及ぶが、ナノメートルオーダーの直径に基づく量子性も併せ持つことから、分子エレクトロニクスへの応用などが検討されている。分子内包によりSWCNTのバンド構造を制御する試みは、SWCNTの物性を、内包する分子の種類によってきめ細かく、ナノメートルの空間分解能を持ってコントロールできるため、それ自身で機能を持ったシステムとして非常に注目されてきた。しかしながら、バンドギャップ変化を、高いエネルギー分解能をもって、SWCNTの分子構造ごとに捕える手法がなかったことから、そのメカニズムの詳細は明らかではなかった。

一方、2002年に、半導体SWCNTからの発光(PL)現象が発見され、分子構造ごとに、個々の電子物性を簡便に測定できる方法として定着していった。発光分析法の最大の特長は、試料を連続的に光励起し、そのPLスペクトルを2次元的にマッピングできる点にある。その結果、一つ一つのPLピークの起源を特定の分子構造をもったSWCNTに同定することができる。そして、発光波長および励起波長のピーク位置は、それぞれ第1、第2 van Hove 特異点間のバンドギャップと関連付けることができる。そこで、この新しく開発された発光分析法をフラーレン内包SWCNTに適用することによって、分子構造ごとに高分解能でバンドギャップ変化を明らかにし、そのメカニズムに対する指導原理を導くことを試みた。

a) C₆₀内包SWCNT

まず、代表的な分子内包SWCNTである、C₆₀フラーレンを内包した半導体SWCNT(所謂ナノピーポッド)から得られた2次元PLマップを図1に示す^{1,2}。10種類以上の異なった試料を測定し、慎重に吟味した結果、図1中の白矢印のようにシフトすることが明らかとなった。これらのスペクトルシフトは一律に長波長シフトあるいは短波長シフトするといった単純なものではなく、SWCNTの分子構造によって変化の仕方が様々に異なっていることがわかる。チューブ直径やカイラル角依存性を詳細に調べた結果、内包C₆₀とSWCNTsとの相互作用は、チューブ直径に大きく依存することがわかった。つまり、比較的直径の小さい場合($1.25 \text{ nm} < d_t < 1.32 \text{ nm}$)には、C₆₀とSWCNTs間の隙間がせまい($l < 0.3 \text{ nm}$)ために斥力相互作用が支配的となる。斥力相互作用はSWCNTの直径を押し広げ、その歪みによる効果でSWCNTのバンドギャップが変化する。一方、比較的チューブ直径が大きい場合($d_t > 1.32 \text{ nm}$)には、SWCNTとC₆₀のπ軌道が効率よく混合し、結果的に引力的相互作用が働く。この引力的相互作用がSWCNTの直径を小さくすることと同等の効果をもたらし、その結果、SWCNTのバンドギャップが変化していることがわかった。興味深いことに、その相互作用は $l \sim 0.34 \text{ nm}$ (d_t

～ 1.39 nm) の場合に、もっとも強く、この距離はグラファイトにおける層間距離とほぼ一致していた(= 0.335 nm)。そしてラマン分光法による分析結果もこれを支持した³⁻⁵。

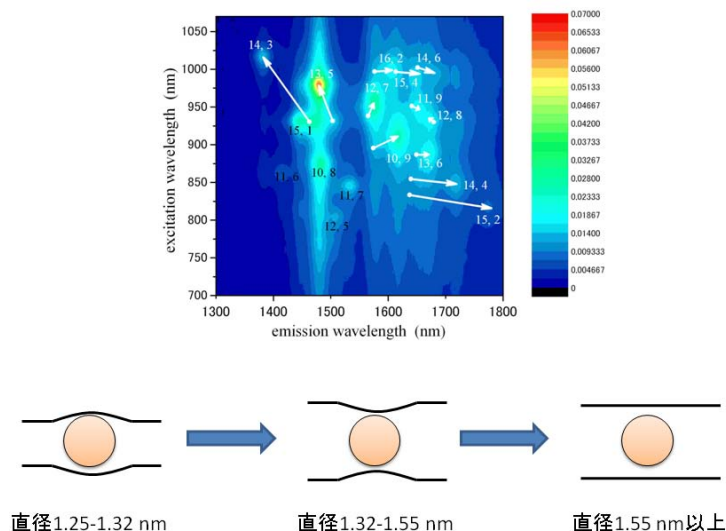


図 1. C_{60} 内包SWCNTから得られた 2 次元PLマップ(上)と、フラーレン内包によるバンドギャップ変化メカニズムの模式図(下)。^{1,2}

b) C_{70} 内包SWCNT

C_{60} がほぼ球形の「サッカーボール」分子であるのに対し、 C_{70} は楕円形の「ラグビーボール」形状を有している。そのような構造異方性をもつ分子はSWCNT内部で様々な配向をとることができる予想され、SWCNT電子構造に対しユニークな変化をもたらすと期待できる。そこで同様のPL測定を C_{70} 内包SWCNTに対しておこなったところ、チューブ直径が約 1.4 nmにおいて、 C_{70} は「横型」配列から「縦型」配列へその内包構造を変化させていることがわかった(図 2)⁶。それと同時にSWCNTは内包分子配向を敏感に感じ取り、その電子構造が変化することも明らかとなった。つまり、SWCNTの電子構造は内包分子の種類を変えることのみならず分子配向によっても制御できることが示唆された。内包分子の配向を変えること

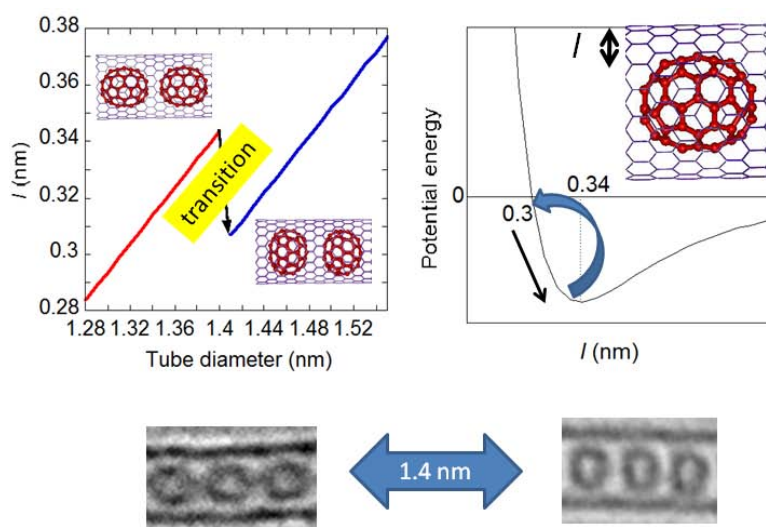


図 2. SWCNTと内包された C_{70} との相互作用のチューブ直径依存性. 直径約 1.4 nmにおいて「横型」配列から「縦型」配列への転移が起こる。⁶

によるSWCNT電子構造の制御には色々な利点がある。例えば、配向変化によりチューブ壁を傷つけることはないので、SWCNTの優れた特性は失われない。また、チューブ壁が酸素などの活性分子から内包分子を守るため耐久性に優れている。さらに、1本のSWCNTの異なった部分に異なったバンドギャップをもたせることが、分子配向を制御することによって容易に可能となることなどが挙げられる。

c) C₅₉N内包SWCNT

SWCNTは、一般に空気酸化されやすく、安定なn型半導体SWCNTを合成することは容易ではないが、ヘテロフラレンの一種であるアザフラレン(C₅₉N)を内包させることでSWCNTの輸送特性がp型からn型に変化すると報告がある。しかしながら、そのメカニズムは未だよくわかっていない。そこで我々は、C₅₉Nを内包したSWCNTにおいて、C₅₉NがSWCNTの電子物性にどのような影響を及ぼすかをPL、光吸収などの分光法を用いて詳細に調べた(図3)⁷。その結果、内包されたC₅₉NはSWCNT中においてモノマー、ダイマー、オリゴマーを形成しており、その大部分(80%以上)はダイマーとして存在していることがわかった。そしてSWCNTと内包アザフラレンの相互作用についても、その主な原因は弱い分子間相互作用であることがわかった。さらに、理論計算などとの比較からn型特性はモノマー状態で内包されたC₅₉Nに由来することが示唆された。

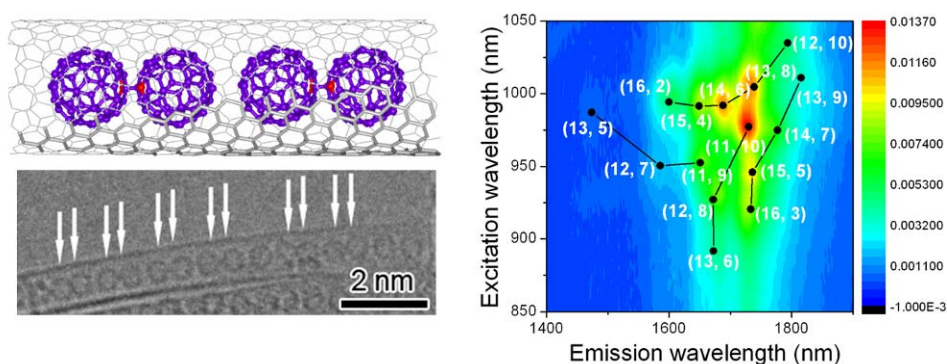


図3. アザフラレン(C₅₉N)を内包したSWCNTの分子模型(左上)および透過型電子顕微鏡像図(左下)と同物質から得られた2次元PLマップ(右)⁷。

2-2. SWCNTをテンプレートとしたコロネン1次元分子集合体の合成

超分子システムにおいては、2つかそれ以上の分子が、非共有結合性の弱い分子間相互作用によって、自己集合的に組織化する。ホスト分子は、水素結合やπ-π相互作用などの分子間力によってゲスト分子を認識し、機能を持った超分子構造を形成する。2-1の結果より、フラレンを内包したSWCNTも、そのような超分子システムのひとつとみなすことができることがわかった。つまり、SWCNT-フラレン間、あるいはフラレン-フラレン間の相互作用は弱い分子間力であり、非常に敏感な分子認識能によって、そのような構造形成が自己集合的になされている。これは、SWCNTは低次元分子性結晶合成に対して、理想的なナノπ空間を提供するということを意味している。そこで、SWCNTをテンプレートとして用いることで、コロネンなどのπ共役平面をもつ芳香族分子からなる1次元ナノ構造を構築することを試みた。

様々な合成条件を検討した結果、内包収率良く、コロネンをSWCNTに内包させることに成功した(図4)⁸。コロネンはSWCNT中でカラム状に自己集合し、均一な分子配列をとっていた。合成された1次元分子配列構造は3次元結晶のそれとは異なっていることがわかった。通常、内包分子の発光はSWCNTとの相互作用により消光するが、内包されたコロネンから

は蛍光が観測された。これは弱い分子間相互作用によって同構造が形成されていることを反映している。興味深いことに、観測された蛍光スペクトルの形状は、これまでに報告されているコロネン固体のそれとは全く異なっていた。このことは、SWCNT中に形成された 1 次元コロネン結晶は、分子(0 次元)とも結晶(3 次元)とも異なる、1 次元配列構造特有の電子構造を有していることを示している。また、同物質が蛍光プローブとして有用であることを、貪食細胞をもちいた細胞実験により示した。

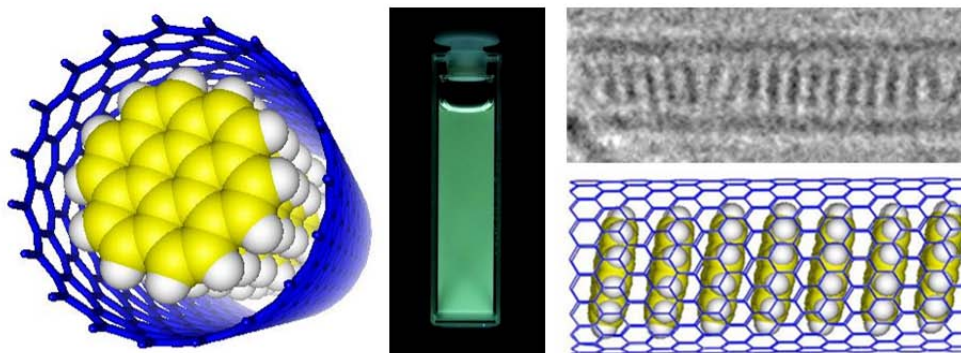


図 4. SWCNT内部空間に作られたコロネン 1 次元結晶の分子模型および透過型電子顕微鏡像図と蛍光写真⁸

参考文献

1) T. Okazaki, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 4122-4128 (2008). 2) S. Okubo, et al., *J. Phys. Chem. C*, 113, 571-575 (2009). 3) S.-K. Joung, et al., *Phys. Rev. Lett.*, 103, 027403 (2009). 4) S.-K. Joung, T. Okazaki, S. Okada and S. Iijima, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12, 8118-8122 (2010). 5) S.-K. Joung, T. Okazaki, S. Okada and S. Iijima, *phys. stat. sol. (b)*, 247, 2700-2702 (2010). 6) S. Okubo, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 15252-15258 (2010). 7) Y. Iizumi, et al., *Chem. Commun*, 46, 1293-1295 (2010). 8) T. Okazaki, et al., submitted.

3. 今後の展開

本研究により SWCNT 内部空間は低次元ナノ構造を構築するためのユニークな場を提供することがわかった。今後は、光学活性など様々な特性を持つ分子を SWCNT 内に精密配列させ、その 1 次元構造と物性との相関を明らかにし、ユニークな機能を持つ新たな低次元物質群創製へと展開していきたい。また、有機分子のみならず、金属錯体や無機物質などを内包することによる機能性 SWCNT 創出についても、その可能性を探っていきたいと考えている。

4. 自己評価

これまで全く不明であったフラーレン内包による SWCNT 電子状態変化について、その基本メカニズムを明らかにできたことは、非常に価値があると考えている。これは将来的な CNT バンドギャップエンジニアリングにつながる知見であり、本研究によって初めて得られたものである。一方で、金属内包フラーレンを内包した場合の電子状態変化など未解決の問題もあり、今後の課題として残っている。また、本研究遂行途中から、SWCNT 内部空間が低次元分子結晶を形成するための鋳型として非常に有用かつユニークであることが判明し、より美しいナノ構造体を SWCNT 中で合成・評価する研究へと軸足が移行した。これに関しては、まだ途中段階であり、もう少し迅速に研究展開をおこなえたのではないかと反省している。しかしながら、本研究で開発された内包 SWCNT 合成技術や評価技術は世界最高レベルであり、今後の研究展開をおこなう上で必須の基盤技術を形成できたと考えている。

5. 研究総括の見解

単層のカーボンナノチューブにフラーレンを内包させ、その二次元発光の特性を詳細に検討し、内包がもたらす電子構造変化の機構を解明することができた。また、コロネンなどの平面上の分子も層状に内包できることを見出した。これらの成果は、カーボンナノチューブの新しい機能開拓に繋がる成果である。

6. 主要な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1.	T. Okazaki, S. Okubo, T. Nakanishi, S.-K. Joung, T. Saito, M. Otani, S. Okada, S. Bandow and S. Iijima, "Optical Band Gap Modification of Single-Walled Carbon Nanotubes by Encapsulated Fullerenes", <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 130(12), 4122-4128 (2008).
2.	S. Okubo, T. Okazaki, N. Kishi, S.-K. Joung, T. Nakanishi, S. Okada and S. Iijima, "Diameter-Selective Interaction between Single-Walled Carbon Nanotubes and Encapsulated Fullerenes", <i>J. Phys. Chem. C</i> , 113, 571-575 (2009).
3.	S.-K. Joung, T. Okazaki, N. Kishi, S. Okada, S. Bandow, and S. Iijima, "Fullerene Encapsulation Effects on Radial Breathing Mode Frequencies of Single-Walled Carbon Nanotubes", <i>Phys. Rev. Lett.</i> , 103, 027403 (2009).
4.	Y. Iizumi, T. Okazaki, Z. Liu, K. Suenaga, T. Nakanishi, S. Iijima, G. Rotas and N. Tagmatarchis, "Host-Guest Interactions in Azafullerene (C ₅₉ N)-Single-Wall Carbon Nanotube (SWCNT) Peapod Hybrid Structures", <i>Chem. Commun.</i> , 46, 1293-1295 (2010).
5.	S. Okubo, T. Okazaki, K. Hirose-Takai, K. Suenaga, S. Okada, S. Bandow and S. Iijima, "Electronic Structures of Single-Wall Carbon Nanotubes Encapsulating Ellipsoidal C ₇₀ ", <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 132, 15252-15258 (2010).

(2) 招待講演

【国際】

1. Toshiya Okazaki, "Band gap modification of single-walled carbon nanotubes by encapsulated fullerenes" International Carbon Nanotube Conference in Nagoya University, February 14-15, 2008.
2. Toshiya Okazaki, "Band gap modification of single-walled carbon nanotubes by encapsulated molecules", NIMS Week 2008. July 15-16, 2008, Tsukuba, Japan.
3. Toshiya Okazaki, "Ultrafine recognition of encapsulated molecule size by single-wall carbon nanotubes", The 215th Electrochemical Society Meeting. May 28, 2009, San Francisco, USA.
4. Toshiya Okazaki, "Self-Assembled Nanostructures in Single-Wall Carbon Nanotubes", Fullerene Silver Anniversary Symposium – FSAS 2010, October 9, 2010, Crete, Greece.
5. Toshiya Okazaki, "Self-Assembled Nanostructures in Single-Wall Carbon Nanotubes", Pacificchem2010, December 16, 2010, Hawaii, USA.

【国内】

1. 岡崎俊也, 「フラーレン内包によるカーボンナノチューブの光学的バンドギャップ変調」, 仙台「プラズマフォーラム」平成 19 年度 東北大学電気通信研究所共同プロジェクト研究会「プラズマナノ理工学基盤研究」, 東北大, 2008 年 2 月 21-22 日.
2. 岡崎俊也, 「ナノピーポッド研究の現状とこれから」, (財) 科学技術交流財団「カーボンナノチューブ応用研究会」名城大学, 2008 年 6 月 11 日.
3. 岡崎俊也, 「カーボンナノチューブを基盤とした超分子系の構造と物性」筑波大学 先端学際領域研究センター(TARA センター)公開セミナー 2009 年 6 月 5 日.
4. 岡崎俊也, 「カーボンナノチューブ内部空間を利用した機能性一次元分子集合体の創製」日本化学会第 4 回関東支部会, 筑波大学, 2010 年 8 月 31 日.
5. 岡崎俊也, 「カーボンナノチューブ内部空間を利用した 1 次元分子ナノ構造の創製」第 91 春季年会, 神奈川大学, 2011 年 3 月 26 日.

(3) 総説・解説

1. 岡崎俊也, カーボンナノチューブのバンド間発光, 表面科学, 29, 127-132 (2008).
2. 岡崎俊也, 近赤外分光と近赤外共鳴ラマン散乱をもちいた分子内包カーボンナノチューブの電子状態の解明, 分光研究, 58, 251-258 (2009).
3. 岡崎俊也, フラーレン内包による CNT 電子構造変化, New Diamond, 26, 18-22 (2010).