

## サイズ選別したポリイン分子のラマンスペクトル

(近畿大理工<sup>1</sup>, 神戸大院工<sup>2</sup>, 名大院理<sup>3</sup>, 産総研<sup>4</sup>, 首都大院理工<sup>5</sup>, 名大高等研究院<sup>6</sup>, CREST<sup>7</sup>) 若林知成<sup>1</sup>, 田畑博史<sup>2</sup>, 西出大亮<sup>3</sup>, 片浦弘道<sup>4</sup>, 林 真至<sup>2</sup>, 阿知波洋次<sup>5</sup>, 篠原久典<sup>3,6,7</sup>

【序】水素末端ポリイン分子  $H(C\equiv C)_nH$  は希薄溶液中で安定に存在する。本研究では、液相アブレーションで生成したポリイン分子を既知の紫外吸収帯に基いて分離をし、 $^{13}C$ -NMR、表面増強ラマン散乱、溶液中の非共鳴および共鳴ラマン散乱スペクトルの測定を行った[1,2]。さらに、同分子を単層カーボンナノチューブ(SWNT)内に安定化させた物質のラマンスペクトルを測定した[3,4]。ポリイン分子は分子軸方向に広がる共役 $\pi$ 電子系をもち、分子軸方向に遷移モーメントをもつ  $^1\Sigma_u^+ \leftrightarrow X^1\Sigma_g^+$  遷移の特性が種々の光学過程に大きく関与する[3]。本講演ではポリイン分子の電子状態および振動構造の特長について報告する。

### 【ポリイン溶液の共鳴ラマンスペクトル】

サイズ選別したポリイン分子について溶液中の共鳴ラマン散乱スペクトルを測定した。励起にはナノ秒色素レーザーの2倍波を用い (~1 mJ/pulse, 10 Hz)、励起光に垂直な散乱光を焦点距離 1.33 m の回折格子分光器で分散し、CCD アレイで検出した。図1にヘキサン中のポリイン分子( $n=4-8$ )のスペクトルを示す。

各分子は  $2100 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$  の領域に特徴的なスペクトルパターンを示す。最大強度の信号は、隣接する炭素原子が分子軸上を互いに逆向きに変位する対称伸縮振動モード  $\sigma_g$  に対応することが、DFT 計算との比較から明らかになった。弱いピークもサイズ毎に1つないし3つ観測され、それぞれに特徴的なパターンを示すことがわかった。 $C_{10}H_2$  の高振動数側のダブルットのように、Fermi 共鳴の存在も示唆される。これらのラマン信号は全て炭素骨格の  $\sigma_g$  対称伸縮モードに帰属が可能である。

### 【ポリイン内包ナノチューブのラマン散乱】

サイズ選別したポリイン分子の溶液に単層カーボンナノチューブのシートを浸潤させたところ、ラマンスペクトルに変化がみられた。

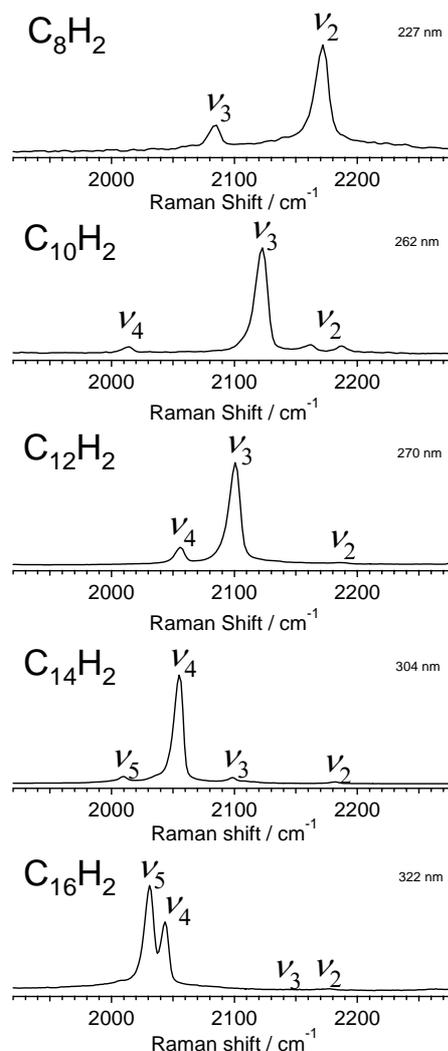


図1. ポリイン分子  $C_{2n}H_2$  ( $n=4-8$ ) の共鳴ラマン散乱スペクトル.  $n$ -ヘキサン中.

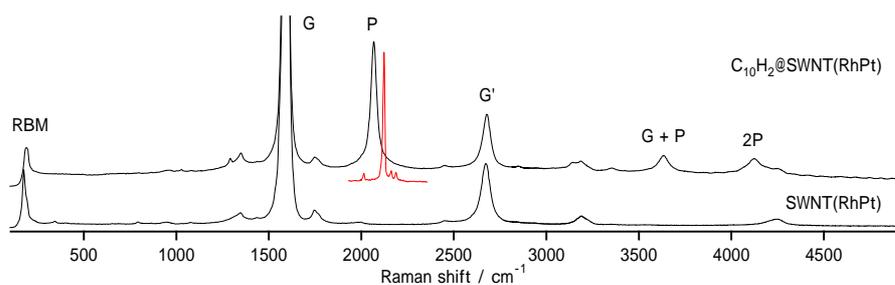


図2. 上がポリイン内包ナノチューブ  $C_{10}H_2@SWNT$  のラマンスペクトル. 下は内包前  $SWNT$  (532 nm 励起)

図2に  $C_{10}H_2@SWNTs$  のラマンスペクトルを示す。励起には cw レーザー (~90 mW, 532 nm) を用いた。2100  $cm^{-1}$  付近には比較のため、溶液中の共鳴ラマンスペクトルを重ねてある。内包試料では伸縮モード P は低振動シフトし、線幅も広がる。倍音 2P や  $SWNT$  フォノンとの結合音 (G + P) がみられるのも特徴である。ラマン散乱の理論によれば倍音や結合音は特定の電子状態に共鳴がある場合に強く観測される[5]。分子と  $SWNT$  の新たな混合電子状態が 2.3 eV 付近に生じていることが示唆される。

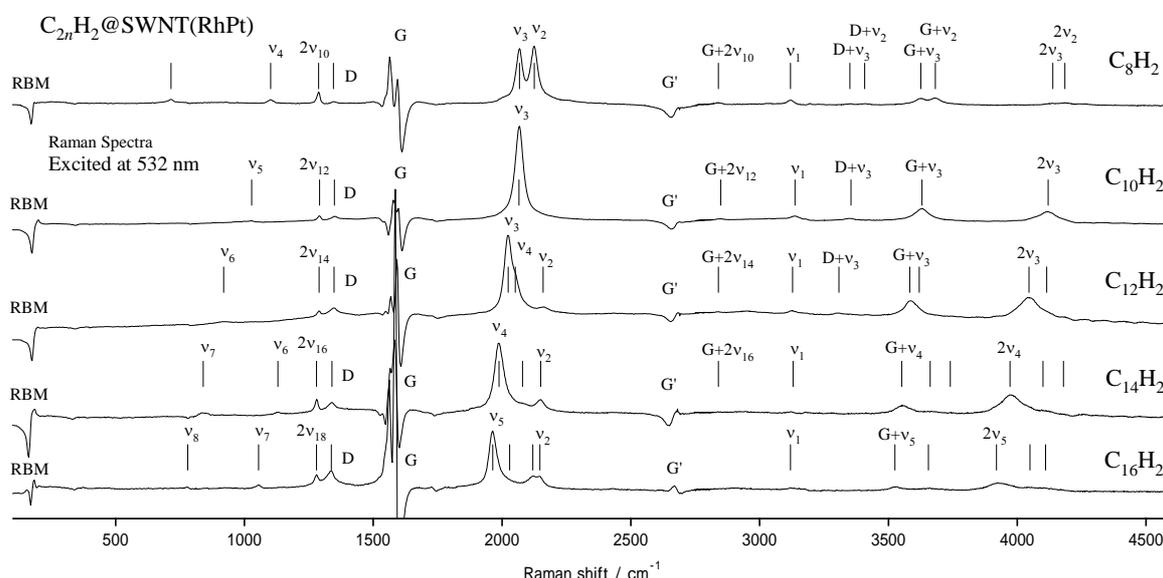


図3.  $C_{2n}H_2@SWNT$  ( $n=4-8$ ) のラマンスペクトル. 内包前後の差スペクトル.

図3は一連の  $C_{2n}H_2@SWNTs$  試料のポリイン内包前後の差スペクトルである。倍音と結合音は 12 量体で最も強く、この大きさの内包ポリイン分子が 532 nm の光に強く共鳴することがわかる。また、弱いモードも多数観測された。どれもヘキサン中では溶媒のラマン散乱と重なって検出が困難なバンドであり、単層カーボンナノチューブの分光カプセルとしての有用性を示す結果である。ポリイン内包試料は大気中で半年以上経過した後もラマンスペクトルにほとんど変化がみられないほど安定である。

【参考文献】

- [1] H. Tabata, M. Fujii, S. Hayashi, T. Doi, T. Wakabayashi, Carbon 44 (2006) 3168.
- [2] T. Wakabayashi, H. Tabata, T. Doi, H. Nagayama, K. Okuda, R. Umeda, I. Hisaki, M. Sonoda, Y. Tobe, T. Minematsu, K. Hashimoto, S. Hayashi, Chem. Phys. Lett. 433 (2007) 296.
- [3] D. Nishide, H. Dohi, T. Wakabayashi, E. Nishibori, S. Aoyagi, M. Ishida, S. Kikuchi, R. Kitaura, T. Sugai, M. Sakata, H. Shinohara, Chem. Phys. Lett. 428 (2006) 356.
- [4] D. Nishide, T. Wakabayashi, T. Sugai, R. Kitaura, H. Kataura, Y. Achiba, H. Shinohara, J. Phys. Chem. C 111 (2007) 5178.
- [5] A.C. Albrecht, J. Chem. Phys. 34 (1961) 1476.