

3D16

発光およびラマン分光法によるカーボンナノチューブと内包分子との相互作用の解明

(産総研ナノチューブ応用*, JST さきがけ**, 筑波大院数理物質科学***)

○岡崎俊也*^{*,**,*}, 鄭淳吉*, 飯泉陽子^{***}, 岡田晋^{***}, 飯島澄男*

【序】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。フラーレンを内包した単層カーボンナノチューブ (SWCNT)、通称ナノピーポッドは、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。非共有結合的相互作用によって、フラーレンは自己集合的に SWCNT 内部に「さやえんどう (peapods)」構造を形成するからだ。ナノピーポッドは、芳香族超分子系における分子間相互作用を研究する上で、格好のモデル物質と考えることができる。なぜなら、SWCNT 直径によって、フラーレン - SWCNT 間距離は、オングストロームの分解能で変化させることができる。このように系統的にホスト - ゲスト間距離を変化させることが可能な物質はほとんど存在しない。そこで我々は、 C_{60} などのフラーレン分子とホスト物質である SWCNT との相互作用を発光励起 (PLE) 分光法および共鳴ラマン散乱分光によって詳細に調べた。^{1,2,3,4} その結果、フラーレンと SWCNT の相互作用は、チューブ直径によって大きく2種類に分けることができ、チューブ直径が小さい領域ではフラーレンと SWCNT 間の斥力相互作用が、比較的チューブ直径の大きな領域では両者間の π - π 相互作用が支配的であることがわかった。

【実験】SWCNT はレーザー蒸発 (PLV) 法 (直径約 1.2-1.4 nm) およびアーク放電法 (直径約 1.3-1.5 nm) で合成されたものを、アルカリおよび酸などで精製してもちいた。フラーレンの SWCNT へのドーピングは気相蒸発法でおこなった。合成したナノピーポッドは超音波破碎機によってミセル重水溶液にした。もちいた界面活性剤は dodecylbenzene sulfonate (SDBS) である。PLE 測定には NIR-PL シ

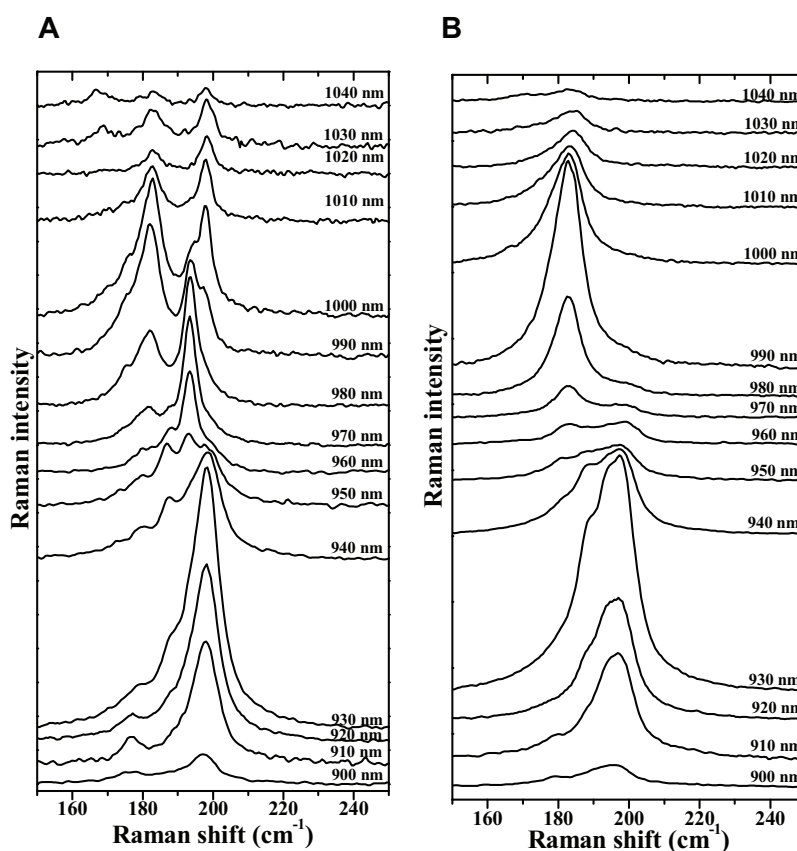


図 1. PLV-SWCNT を用いて合成した (A) C_{60} ナノピーポッドと (B) 元の SWCNTs の共鳴ラマンスペクトル。励起波長 900 nm-1040 nm。

システム（島津製作所）、ラマン散乱測定には BRM-900 システム（分光計器）、励起レーザーには Ti: Sapphire レーザー（Spectra Physics 3900S）をもちいた。

【結果と考察】図 1 には、PLV-SWCNT を用いて合成した C₆₀ ナノピーポッドと元の SWCNT の共鳴ラマンスペクトルを示す。³この波数領域ではカーボンナノチューブの呼吸モード(RBM)が観測される。各励起波長によってラマンスペクトルの形状が異なるのは、共鳴効果によって、ラマン信号をあたえるチューブの種類が異なるためである。また、ピーポッドのスペクトル形状が元の SWCNT のものに比べ大きく変化していることから高収率で C₆₀ が内包されていることがわかる。同様の測定を Arc-SWCNT をもちいて合成した C₆₀ ナノピーポッドについてもおこなった。そして、それぞれ得られたスペクトルをローレンツ関数によりフィッティングし、C₆₀ 内包による RBM 周波数変化をチューブ直径でプロットした結果を図 2 に示す(図中の●)。これを見ると、チューブ直径の小さい領域では RBM 周波数は高波数シフトし、直径が大きい領域では低波数シフトしている。この顕著な直径依存性は DFT 計算機シミュレーションでも再現され³、次のように説明できる。つまり、直径の小さな領域では C₆₀ と SWCNT 間の隙間がせまいために斥力的相互作用が働き、RBM 振動モードを阻害する。一方、直径の大きな領域では両者の間に π-π 相互作用が働き、SWCNT 上の電子雲が少し広がる。その結果、SWCNT 上の電子密度が小さくなるためバネ定数が小さくなり、低波数シフトする。

興味深いことに、PLE 測定における発光エネルギーのシフト値($\Delta E_{11} = E_{11}^{\text{peapods}} - E_{11}^{\text{SWCNTs}}$)^{1,2}をチューブ直径に対してプロットしたところ、その直径依存性が $\Delta\omega$ とよい一致を示すことがわかった(図 2 中の○)。 ΔE_{11} シフトの原因は、直径の小さい領域では内包された C₆₀ が SWCNTs に内側から与える歪みの効果、直径の大きな領域では C₆₀ の π 軌道と SWCNT の π 軌道との相互作用で説明できる。^{1,2} ΔE_{11} と $\Delta\omega$ の直径依存性の一致は両者の変化を与える物理的メカニズムは共通であることを強く示唆している。特に注目されるのは、どちらの場合も直径が ~1.32 nm でゼロをまたぎ、~1.4 nm で極小値になるということである。C₆₀ の直径を 0.71 nm、グラファイトの面間距離を 0.34 とした場合、C₆₀ がもっとも安定に内包される直径は 1.39 nm と見積もられ、この値は前述の 1.4 nm とほぼ一致している。

当日は内包分子の物性にも焦点をあて、議論をおこなう予定である。

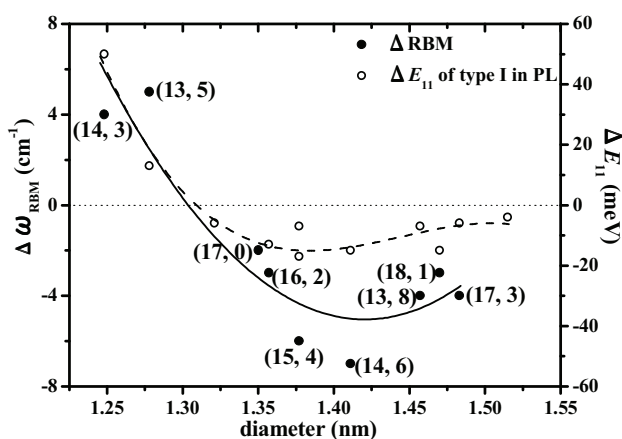


図 2. C₆₀ 内包による SWCNTs の RBM 周波数変化 (●) と発光エネルギー変化 (○) の直径依存性。

¹ T. Okazaki, S. Okubo, T. Nakanishi, S.-K. Joung, T. Saito, M. Otani, S. Okada, S. Bandow and S. Iijima, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 4122 (2008).

² S. Okubo, T. Okazaki, N. Kishi, S.-K. Joung, T. Nakanishi, S. Okada, S. Iijima, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 571 (2009).

³ S.-K. Joung, T. Okazaki, N. Kishi, S. Okada, S. Bandow, S. Iijima, *Phys. Rev. Lett.*, **103**, 027403 (2009).

⁴ 飯泉陽子, 岡崎俊也, Nikos Tagmatarchis, 飯島澄男, 本討論会 4P075 (2009).