

4D06

カーボンナノチューブ中における楕円形 C₇₀ の分子配向

(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^{***}, 名城大理工^{****})

○岡崎俊也^{*,***}, 大窪清吾^{*}, 廣瀬香里^{*}, 末永和知^{*}, 岡田晋^{***}, 坂東俊治^{****}, 飯島澄男^{*,****}

【序】単層カーボンナノチューブ (SWCNTs) は次世代有機エレクトロニクス材料として期待される材料であり、その電子構造は内部中空に分子を内包することによって変化させることができる。これまで我々の研究グループは主に発光 (PL) 法や共鳴ラマン散乱分光を用いることによって、C₆₀ 内包による SWCNTs 電子状態変化を明らかにしてきた[1-5]。これらの評価手法は SWCNT の電子構造変化を分子構造ごとにとらえることができるため、詳細な議論に適している。その結果、内包 C₆₀ と SWCNTs との相互作用は、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 ($l < 0.3 \text{ nm}$) ために主に斥力的相互作用が働いていることがわかった。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 の光学遷移エネルギーが変化する。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 の光学遷移エネルギー変化に大きく寄与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 $l \sim 0.34 \text{ nm}$ ($d_t \sim 1.39 \text{ nm}$) 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る (= 0.335 nm)。

C₆₀ がほぼ球形の「サッカーボール」分子であるのに対し、C₇₀ 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 SWCNTs 内部で様々な配向をとることができると予想され、SWCNTs 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。今回、我々は C₇₀ 内包 SWCNTs (C₇₀ ナノピーポッド) の電子状態を PL 法によって詳細に調べたので報告する。

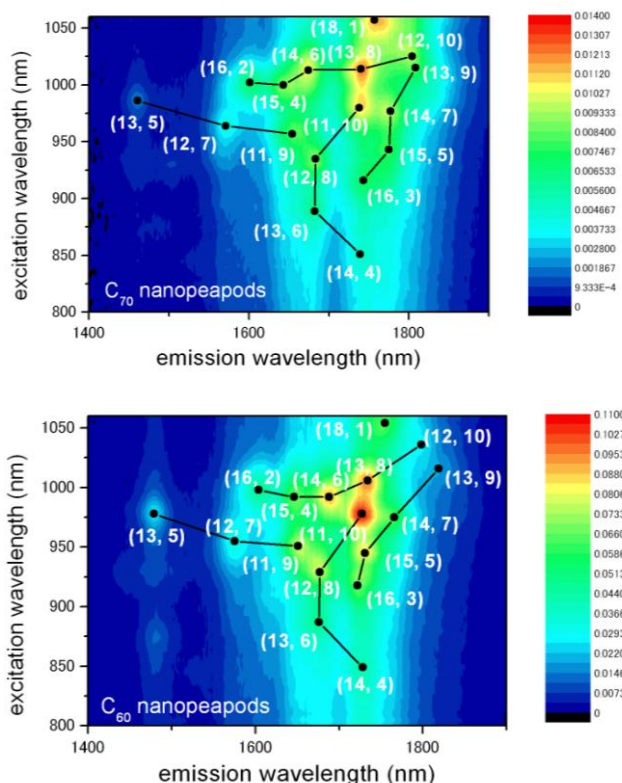


図 1. C₇₀ ナノピーポッド (上) と C₆₀ ナノピーポッド (下) の 2 次元 PL 等高線マップ。どちらの試料も SDBS ミセル重水溶液。

【実験】実験でもちいた 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 (Meijo Arc APJ-type、名城ナノカーボン社製、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。PL 測定には NIR-PL 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 はアーク放電法で合成された SWCNTs をテンプレートとしてもちいて合成した C_{70} ナノピーポッドおよび C_{60} ナノピーポッドから得られた 2 次元 PL 等高線マップである。 C_{70} ナノピーポッド (上) と C_{60} ナノピーポッド (下) の PL パターンの類似性から、内包 C_{70} と SWCNTs との相互作用が、 C_{60} と SWCNTs 間の相互作用と非常に似ていることがわかる。しかしながら、一方で (16, 3), (14, 6) や (15, 5) チューブの PL ピーク位置は大きく異なっている。

そこで、光学遷移エネルギー変化の直径依存性を C_{70} ナノピーポッドと C_{60} ナノピーポッドで比較したところ、ちょうど (16, 3), (14, 6) や (15, 5) チューブに当たる、直径 1.4 nm 付近 (それぞれ直径が 1.405 nm, 1.411 nm, 1.431 nm) で両者の差が大きいことがわかった。一方、 C_{70} の長軸の長さ (= 0.796 nm) と C_{60} の直径 (= 0.710 nm) との差は 0.086 nm である。我々の PL およびラマン分光の結果から、 C_{60} がストレスなく内包される SWCNT の直径は約 1.32 nm であることがわかっている [1-5]。つまり、もしチューブ直径が 1.406 nm 以上であれば、 C_{70} 分子は「起きあがる」のに十分な空間を SWCNT 内部に見つけるだろう。驚くべきことに、1.406 nm という直径は (16, 3) チューブの直径とほとんど同じである。この一致は (16, 3) チューブより C_{70} は「横型」配列から「縦型」配列へ変化していることを示唆している。そして SWCNT はその分子配向を敏感に感じ取り、その電子構造が変化する。

これらの結果が示唆するのは、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することができるということである。内包分子の配向を変えることによる 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るだろう。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だろう。

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) Y. Iizumi *et al.*, *Chem. Commun.*, **46**, 1293-1295 (2010).
- 5) S.-K. Joung *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 8118-8122 (2010).