

CdS 半導体ナノ結晶における励起子間相互作用の界面構造依存性

(関西学院大院理工) ○小林洋一・山口宏・玉井尚登

【序論】半導体ナノ結晶は強いキャリア間相互作用によりキャリア増幅(一つの光子から複数のキャリアを生成する過程)や光学増幅が顕著に観測されるため、それらの特性を生かした第三代太陽電池やレーザー増幅媒体、光通信デバイスなどへの応用に向けた研究が盛んに行われている。強いキャリア間相互作用は有用な効果だけではなく、オージェ再結合と呼ばれる複数キャリアの高速エネルギー失活過程も増強させるため、強いキャリア間相互作用を維持しつつオージェ再結合をいかに抑制するかという観点から様々な基礎研究が行われてきた。近年ナノ結晶表面を別の厚い半導体層で覆うことによりオージェ再結合を著しく抑制することが報告され[1]、ナノ結晶における複数キャリア過程の完全制御に向けて大きく前進した。しかし、キャリア間相互作用とヘテロナノ結晶界面との相関が明らかになってきた一方、オージェ再結合とナノ結晶の表面状態などの本質的な物性は未だ統一的な解釈が得られていない。本実験では異なる表面状態をもつコロイド CdS ナノ結晶を合成し、フェムト秒過渡吸収スペクトル測定によりそれらのオージェ再結合を広い粒径依存性として解析することにより、オージェ再結合の表面状態依存性を明らかにした[2]。また、時間分解発光スペクトル測定を用いて二励起子状態や高次の電子状態からの発光を観測し、励起子間結合エネルギーに関する知見も得た。

【実験】*L*-グルタチオン酸(GSH)、ミリスチン酸(MA)で保護した異なる粒径のコロイド CdS ナノ結晶(GSH-CdS、MA-CdS)をそれぞれ合成し、またオレイン酸(OA)で保護した CdS ナノ結晶(OA-CdS)を Sigma-Aldrich から購入した。Ti:Sapphire レーザーの第二、第三高調波(400、266 nm)を励起光として過渡吸収スペクトル、時間分解発光スペクトルを測定し、励起光強度依存性の解析から異なる界面構造を持つ CdS ナノ結晶のオージェ再結合や多励起子発光過程を解析した。

【結果・考察】異なる保護剤で保護した CdS ナノ結晶の吸収、発光スペクトルを Fig. 1 にそれぞれ示す。MA-、OA-CdS は吸収スペクトルピークに近い部分に線幅の狭いバンド端発光に由来する発光が観測された(Fig. 1a, b)。一方、GSH-CdS ではバンド端発光は観測されず、長波長側にブロードな発光スペクトルが観測された。この発光は表面欠陥準位からの

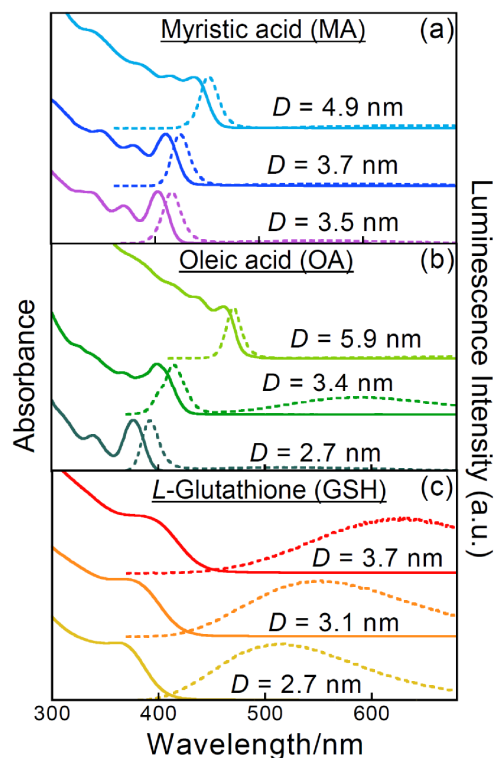


Fig. 1: MA-CdS (a)、OA-CdS (b)、GSH-CdS (c)の基底状態吸収、発光スペクトル

発光であり、GSH-CdS がナノ結晶表面のダングリングボンドを有効に被覆できていないことを示している。

過渡吸収スペクトル測定を行ったところ、全ての試料において基底状態の最低励起状態(1S)のブリーチングを観測した。1Sブリーチングピークダイナミクスの励起光強度依存性から、オージェ再結合時定数を算出した。オージェ再結合時定数を粒径に対して対数プロットしたものを Fig. 2 に示す。異なる保護剤の CdS ナノ結晶のオージェ再結合時定数が幅広い粒径範囲で一致していることから、オージェ再結合は界面一層レベルの保護剤や表面欠陥に依存しないことが明らかになった。また、オージェ再結合時定数は粒径の約 6 乗に依存しており、フェルミの黄金則を用いた計算結果から考察すると、CdS ナノ結晶ではオージェ再結合によってイオン化が起こっている事が示唆された[2]。

次に、CdS ナノ結晶の励起子間結合エネルギーを算出するために時間分解発光スペクトル測定を行った。粒子直径(D)が 5.9 nm の MA-CdS の励起約 10 ps 後の時間分解発光スペクトルを Fig. 3 に示す。励起光強度が低いとき、一励起子発光に対応する発光スペクトルのみが観測された一方、励起光強度の増加と共に発光ピークが徐々に低エネルギーシフトし、また高エネルギー側に新しい発光バンドが観測された。同様の傾向が CdSe、CdTe ナノ結晶でも報告されていることから、低エネルギーシフトは二励起子発光に由来し、高エネルギー側の発光バンドは 1S よりも高いエネルギー状態(1P)からの発光と帰属した。二励起子発光のスペクトルシフトから二励起子結合エネルギーを算出すると、 $D = 5.9$ nm の CdS ナノ結晶で 29 meV であった。

発表では、別の保護剤で保護した CdS ナノ結晶の多励起子発光過程に関して報告すると共に、CdS 表面を ZnS で覆ったコアシェル構造を合成し、それらのオージェ再結合や多励起子発光過程も報告する予定である。

【参考文献】

- [1] Garcia-Santamaria, F.; Chen, Y. F.; Vela, J.; Schaller, R. D.; Hollingsworth, J. A.; Klimov, V. I. *Nano Lett.* **2009**, *9*, 3482.
- [2] Kobayashi, Y.; Nishimura, T.; Yamaguchi, H.; Tamai, N. *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 1051.

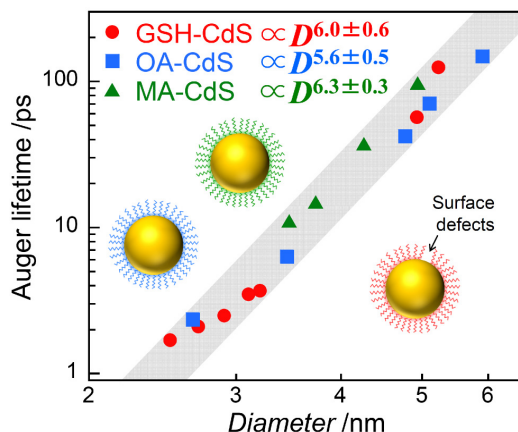


Fig. 2: CdS ナノ結晶のオージェ再結合時定数の粒径依存性

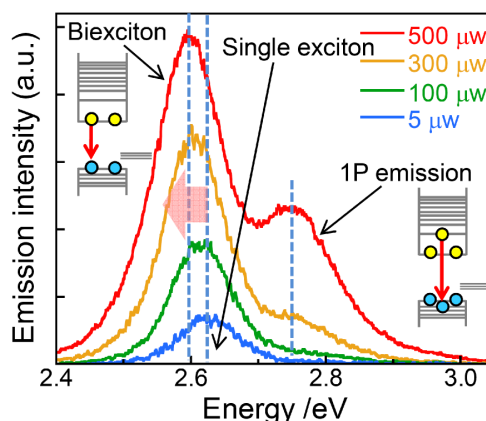


Fig. 3: 励起約 10 ps 後の MA-CdS ($D = 5.9$ nm)の時間分解発光スペクトルの励起光強度依存性

(関学大院理工) ○松本祐亮、小林洋一、玉井尚登

【序】電子と正孔をボーア半径以下に閉じ込めた半導体量子ドット(QDs)では、閉じ込め効果によって原子のように離散的なエネルギー準位を持つことが知られている。QDs は吸収断面積が大きいこと、耐光性が高く、吸収、発光波長を粒子サイズによって制御出来ることなどから、生体標識や太陽電池、レーザーなどへの応用が期待されている。量子ドット中に生成した電子と正孔は様々な緩和過程を経て消滅するか、QDs 表面のダングリングボンドに由来する無輻射緩和過程やオージェ再結合と呼ばれるキャリアロス過程など、応用する上で障害となる過程も含まれる。このような過程は表面状態に強く依存していると考えられており、QDs の表面状態を制御する方法の一つにコアシェル構造がある。コアシェル型 QDs には電子と正孔の両方をコアに閉じ込めた Type I と、電子か正孔のどちらか片方をコアに、もう一方をシェルに空間的に分離した Type II がある。シェルを施すことによる効果として表面のダングリングボンド由来の無輻射緩和過程を抑制すること等が出来る。現在コアシェル型 QDs はコアに CdSe、シェルに CdS、ZnS、ZnSe 等を用いて合成したものが多く報告されている。本実験ではコロイド合成法を用いてコアに CdTe、シェルに CdS を用いたコアシェル QDs の合成を行い、吸収、発光スペクトル、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて構造解析を行った。また時間分解発光スペクトル測定や過渡吸収スペクトル測定を行い、シェルが光物理過程に及ぼす効果を解析したので報告する。

【実験】本実験ではコロイド合成法を用いて合成を行った。界面活性剤として 1-メルカプトプロピオン酸を用いて、カドミウムの前駆体と H_2Te ガスを反応させることによってコアの CdTe QDs の合成を行った。CdTe QDs 溶液に硫黄源としてチオ尿素を加えて加熱攪拌を行うことによって CdTe QDs 表面に CdS のシェルを積層させ、CdTe/CdS コアシェル QDs の合成を行った。合成した試料を吸収、発光スペクトル測定を行うと共に、TEM などを用いて構造解析を行った。さらにフェムト秒レーザーを用いた時間分解分光測定を行いコアシェル QDs の光物性について調べた。

【結果・考察】図 1 に CdTe/CdS コアシェル QDs の吸収、発光スペクトルを示す。吸収、発光スペクトル共に、硫黄源を加えてからの加熱攪拌時間の増加に伴って長波長シフトが見られた。これは加熱攪拌時間の増加に伴っ

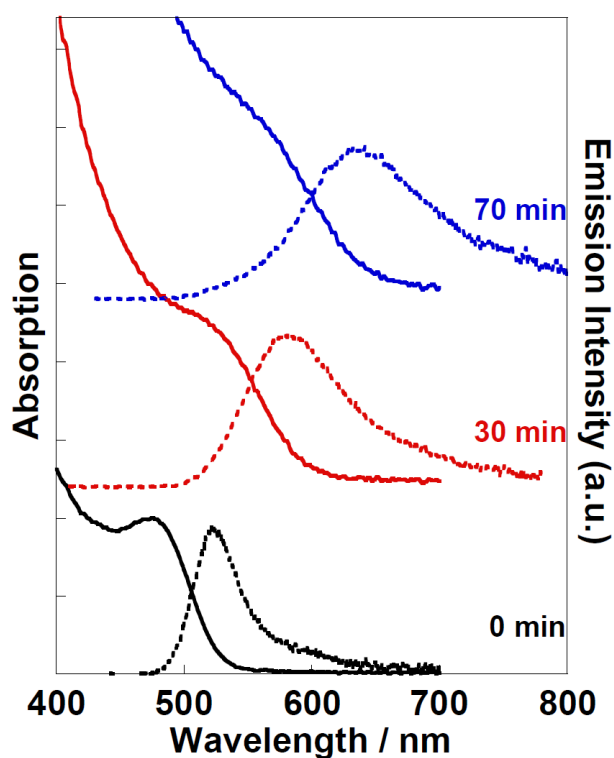


図 1 加熱時間ごとに取り出した CdTe/CdS コアシェル QDs の吸収、発光スペクトル

てシェルが増加したため、コアの CdTe QDs に存在していた電子と正孔の波動関数がシェルに染み出したことによるものと考えられる。また TEM を用いて形状とサイズの確認を行うと、試料のサイズが約 3 nm でありほぼ球形であることを確認できた。図 2 に CdTe QDs と CdTe/CdS コアシェル QDs の発光ダイナミクスを示す。シェルの効果によって長寿命化が見られた。それぞれの中心波長 (CdTe : 517 nm、CdTe/CdS : 554 nm) におけるダイナミクスを指数関数でフィッティングすると CdTe QDs の発光寿命は、 $\tau_1 = 1.0$ ns (28 %)、 $\tau_2 = 4.2$ ns (58 %)、 $\tau_3 = 15.5$ ns (14 %) の三成分で解析ができ、平均寿命は 4.9 ns であった。一方 CdTe/CdS コアシェル QDs の発光寿命を同様にフィッティングすると $\tau_1 = 8.7$ ns (44 %)、 $\tau_2 = 28.0$ ns (56 %) の二成分で解析ができ、平均寿命は 19.5 ns に増加した。また CdTe の発光寿命で観測した最も速い成分が CdTe/CdS コアシェル QDs では観測されなかった。この速い緩和の成分は表面欠陥によるキャリアのトラップ過程と考えられる。それらを詳細に解析するために速い時間スケールでの時間分解発光スペクトル測定を行った。CdTe/CdS コアシェル QDs と CdTe QDs を 20 μ W で励起した際のダイナミクスを測定すると、シェルを施したことにより 30 ps 程度の速い成分が減少しているのを観測した。つまりシェルを施す前には 30 ps 程度の正孔トラップが大きく寄与していたが、表面を CdS で覆ったことにより、正孔トラップがうまく不動化されたことが明らかになった。それぞれの QDs の発光ダイナミクスの励起光強度依存性を図 3 に示す。励起光強度の増加に伴って複数キャリア由来の速い緩和成分がどちらも観測されたが、CdTe/CdS コアシェル QDs の励起光強度依存の成分の緩和時間の方が明らかに遅くなっており、シェルがオージェ再結合などにも影響与えている事が示唆された。

発表では CdTe/CdS コアシェル QDs について、より詳細な構造解析を行うと共に、過渡吸収スペクトル測定を用いた解析についても発表する予定である。

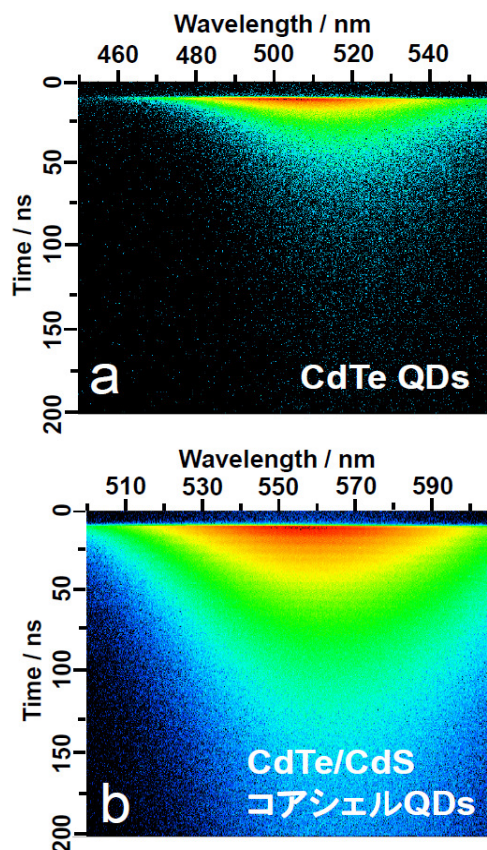


図 2 CdTe QDs(a)、CdTe/CdS コアシェル QDs(b)の時間分解発光スペクトル

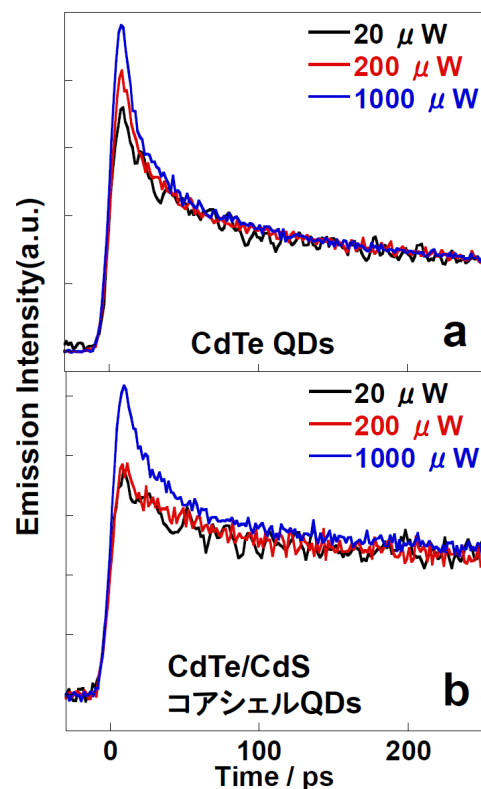


図 3 CdTe QDs(a)、CdTe/CdS コアシェル QDs(b)の発光ダイナミクスの励起光強度依存性

2B19

カーボンナノチューブ内部に形成された分子集合体からの発光

(産総研ナノチューブ応用^{*}, 筑波大院数理物質科学^{**})

○岡崎俊也^{**}, 丹下将克^{*}, 飯泉陽子^{**}, 劉崢^{*}, 末永和知^{*}, 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、自己集散的に組織化する。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。そのような分子の自己組織化や認識プロセスはナノテクノロジーにおけるボトムアップアプローチの最も効率的な手段のひとつである。単層カーボンナノチューブ(SWCNT)はそのような分子集合体にとって格好の空間をその内部に有する。そして形成されたナノ構造体はいくつかの優れた性質をもつと期待される。例えば、SWCNT の直径は分子サイズとほとんど同じであるため、マイクロメートルの長さにわたって、制御された分子配列を容易に形成することができる。その分子配列構造は SWCNT 壁が支持しているので、機械的ひずみに対して強いだらう。さらに、内包分子は SWCNT 壁によって、反応性の高い分子から隔てられているため、耐久性に優れていると考えられる。これまでの研究から、フラーレンを内包した SWCNT、通称ナノピーポッドも、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てきた[1-8]。つまり、フラーレンは自己集散的に SWCNT 内部に「さやえんどう(peapods)」構造を形成し、フラーレンとSWCNTとの相互作用は、両者の距離に依存した van der Waals 的描像で解釈できる。そして最近、これらの研究で得られた知見を基に、コロネンなどの蛍光を発する芳香族分子からなる1次元ナノ構造を SWCNT 内部空間に構築することに成功した[9]。

【結果および考察】SWCNT 内部空間への分子のドーピングは真空中での昇華法によりおこなった[1-8]。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1)。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次元分子配列構造を3次元結晶と比較検討した結果、コロネン分子面間距離について、両者はほぼ同じであったが、スタッキング軸に対する分子面の傾きについては大きく異なっていることがわかった。

また、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強い蛍光が観測された(図2)。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。コロネン分子からの蛍光スペクトルは振電相互作用により構造をもった形状を示すことがよく知られている(図2左下)。一方、コロネン分子が1次元に配列することにより、その構造は多少ブロードになり、また蛍光波長が大きくレッドシフトすることがわかる(図2左上)。コロネン分子は青い蛍光を示すのに対し、1次元構

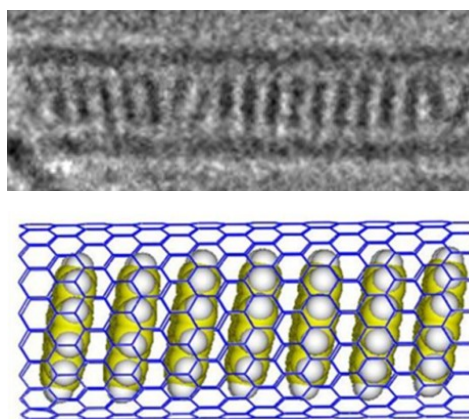


図1. SWCNT内部空間に作られたコロネン1次元結晶の透過型電子顕微鏡像図およびその分子模型。

造体のそれは緑色を示すことから、その違いが実感できる（図 2 右）。興味深いことに、1次元コロネンカラムから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どれとも全く異なっていた。コロネン固体においては振電相互作用による構造が、今回観測されたものよりも大幅にブロードになっており、蛍光波長はコロネン分子とコロネン 1次元構造体との間に位置している。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。

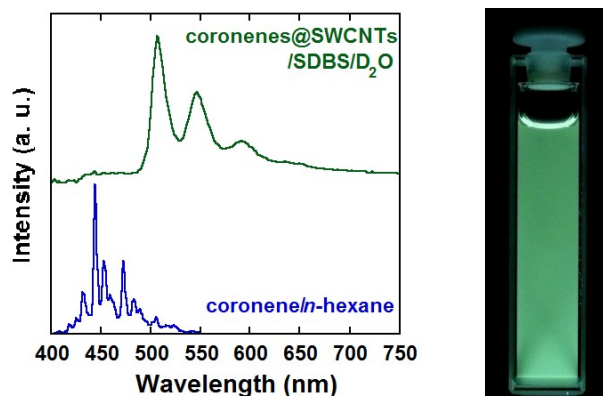


図 2. コロネン内包 SWCNT ミセル水溶液とコロネン・ヘキサン溶液から得られた蛍光スペクトル

本講演では、コロネン内包 SWCNT について、1次元配列構造に由来した特徴ある光学的、電子的性質について、詳細に述べる。さらに、ペリレンなど、他の蛍光分子を内包した場合の蛍光特性についても合わせて発表する予定である。

参考文献

- [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 and S. Iijima., *J. Phys. Chem. C*, **113**, 571 (2009).
- [3] S.-K. Joung, T. Okazaki, N. Kishi, S. Okada, S. Bandow, and S. Iijima, *Phys. Rev. Lett.*, **103**, 027403 (2009).
- [4] Y. Iizumi, T. Okazaki, Z. Liu, K. Suenaga, T. Nakanishi, S. Iijima, G. Rotas and N. Tagmatarchis, *Chem. Commun.*, **46**, 1293 (2010).
- [5] S.-K. Joung, T. Okazaki, S. Okada and S. Iijima, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 8118 (2010).
- [6] S. Okubo, T. Okazaki, K. Hirose-Takai, K. Suenaga, S. Okada, S. Bandow and S. Iijima, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 15252 (2010).
- [7] N. T. Cuong, M. Otani, Y. Iizumi, T. Okazaki, G. Rotas, N. Tagmatarchis, Y. Li, T. Kaneko, R. Hatakeyama and S. Okada, *Appl. Phys. Lett.*, in press.
- [8] H. Yagi, Y. Tokumoto, M. Zenki, T. Zaima, T. Miyazaki, G. Rotas, N. Tagmatarchis, Y. Iizumi, T. Okazaki and S. Hino, submitted.
- [9] T. Okazaki, Y. Iizumi, S. Okubo, H. Kataura, Z. Liu, K. Suenaga, Y. Tahara, M. Yudasaka, S. Okada and S. Iijima, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 4853 (2011).

多核原子内包フラーレン

— 紫外光電子スペクトルと構造・電子状態 (VIII) —

(愛媛大院・理工、分子研、名大院・理)

宮崎隆文、中西勇介、西 龍彦、大北壮祐、八木 創、篠原久典、日野照純

我々はこれまでにフラーレンケージ内に複数原子を取り込んだ内包フラーレンの紫外光電子スペクトル (UPS) を測定して内包フラーレンの電子状態や内包金属種の電荷状態を調べてきた。また、密度汎関数による理論計算から得られたシュミレーションスペクトルと比較することにより、内包フラーレンの電子構造や内包原子からケージへの電荷移動に関する知見を明らかにし、さらに内包原子団の構造についての情報を得てきた。その結果、内包フラーレンの電子状態は内包される原子または原子団には余り依存せず、主としてフラーレンケージの構造や内包原子の酸化状態によって決定されるという経験則を見出した[1]。今回の報告では Lu_2 や Lu_2C_2 が C_{84} ケージに内包された $\text{Lu}_2@C_{84}$ と $\text{Lu}_2\text{C}_2@C_{84}$ の UPS 測定結果を示し、これまでに測定された C_{80} ケージおよび C_{82} ケージに Lu が内包されたフラーレンの UPS と比較し、これら内包フラーレンの電子状態や内包種の酸化状態について議論する。

C_{84} ケージには孤立五員環則 (IPR) に従う 24 種類の構造異性体が知られている。今回測定した $\text{Lu}_2@C_{84}$ と $\text{Lu}_2\text{C}_2@C_{84}$ のケージの対称性は NMR 構造解析からそれぞれ C_{2v} と D_{2d} である。 $\text{Lu}_2@C_{84}-\text{C}_{2v}$ と $\text{Lu}_2\text{C}_2@C_{84}-\text{D}_{2d}$ の 20~60 eV の光励起による紫外光電子スペクトルを図 1、2 にそれぞれ示す。いずれの内包フラーレンでも励起光エネルギー変化による UPS の強度振動が観測された。これらのスペクトルで結合エネルギーが 0~5 eV の範囲に観測される構造は π 電子によるものであり、5 eV より深い領域にある構造は主として炭素原子骨格を作る σ 電子によるものである。5 eV より深い部分は $\text{M}@C_{82}$ 、 $\text{M}_2@C_{82}$ 、 $\text{M}_2\text{C}_2@C_{82}$ ($\text{M}=\text{Y}, \text{Er}, \text{Lu}$) などの内包 C_{82} フラーレンの UPS と非常に類似していることからフラーレン骨格を形成する σ 電子構造は内包 C_{84} フラーレンでもそれらと大差ないと思われる。一方、 π 電子に由来する領域のスペクトルの形状は互いに異なっており、 $\text{Lu}_2@C_{84}-\text{C}_{2v}$ と $\text{Lu}_2\text{C}_2@C_{84}-\text{D}_{2d}$ の UPS 開始点 (E_{onset}) ではそれぞれ 0.7 eV と 1.0 eV である。図 3 には $h\nu = 40$ eV で測定した $\text{Lu}_2@C_{80}$ 、 $\text{Lu}_2\text{C}_2@C_{80}$ 、 $\text{Lu}_2@C_{82}$ 、 $\text{Lu}_2\text{C}_2@C_{82}$ 、 $\text{Lu}_2@C_{84}$ 、 $\text{Lu}_2\text{C}_2@C_{84}$ の UPS を示す。同じ原子団を内包しているが、ケージ炭素数が異なる $\text{Lu}_2@C_{80}-\text{C}_{2v}$ 、 $\text{Lu}_2@C_{82}-\text{C}_{2v}$ と $\text{Lu}_2@C_{84}-\text{C}_{2v}$ および $\text{Lu}_2\text{C}_2@C_{80}-\text{C}_{2v}$ 、 $\text{Lu}_2\text{C}_2@C_{82}-\text{C}_{2v}$ と $\text{Lu}_2\text{C}_2@C_{84}-\text{D}_{2d}$ との比較では互いの π 電子構造に類似性は認められない。また、 $\text{Lu}4f_{7/2}$ と $\text{Lu}4f_{5/2}$ 準位と考えられる構造が $\text{Lu}_2\text{C}_2@C_{82}-\text{C}_{2v}$ では 9.6 eV と 11.1 eV、 $\text{Lu}_2\text{C}_2@C_{84}-\text{D}_{2d}$ では 9.2 eV と 10.7 eV にそれぞれ観測され、特に、 $\text{Lu}_2\text{C}_2@C_{84}-\text{D}_{2d}$ では $\text{Lu}4f$ 準位の強度が $\text{Lu}_2@C_{84}-\text{C}_{2v}$ より明らかに大きくなっている。表 1 には Lu 内包 C_{80} 、 C_{82} 、 C_{84} フラーレンの E_{onset} と $\text{Lu}4f_{7/2}$ と $\text{Lu}4f_{5/2}$

準位の結合エネルギーをまとめた。これらの準位は C_2 を内包したフラーレンの方が、内包しないものより $0.3\sim 0.4$ eV ほど浅い。このことは C_2 を内包することにより Lu 上の電子分布が多くなっている事に対応する。この原因としては、Lu 原子と C_2 との軌道の混成などが考えられる。この点をさらに明らかにするために内包された Lu と C_2 との相互作用を考慮できるために精度の高い理論計算が望まれる。

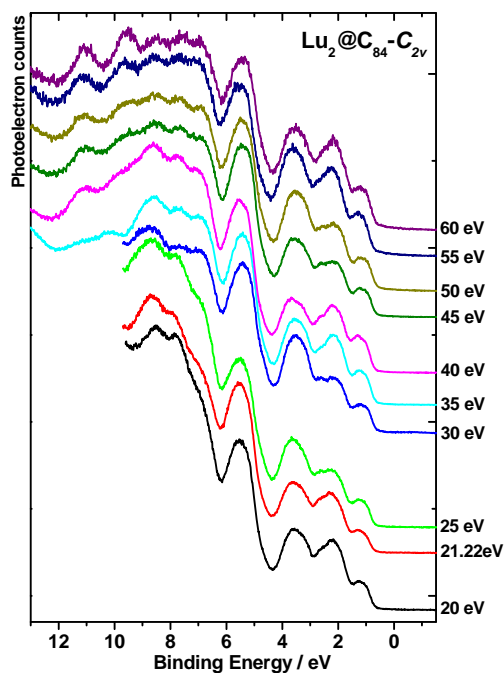


図 1. $Lu_2@C_{84}-C_{2v}$ の UPS ($h\nu=20\sim 60$ eV)

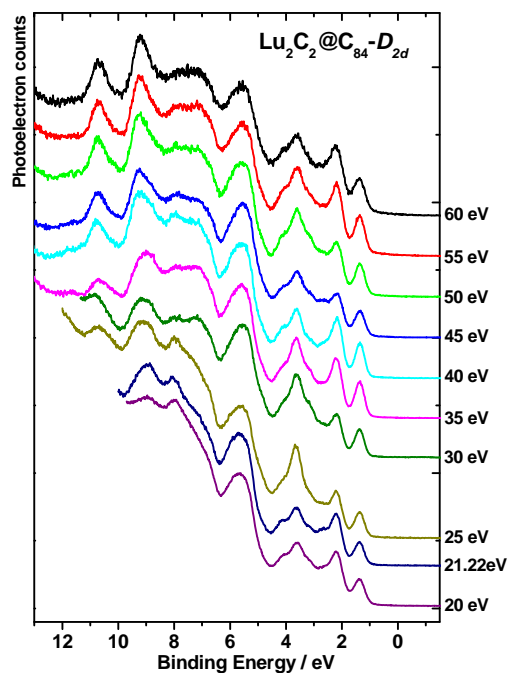


図 2. $Lu_2C_2@C_{84}-D_{2d}$ の UPS ($h\nu=20\sim 40$ eV)

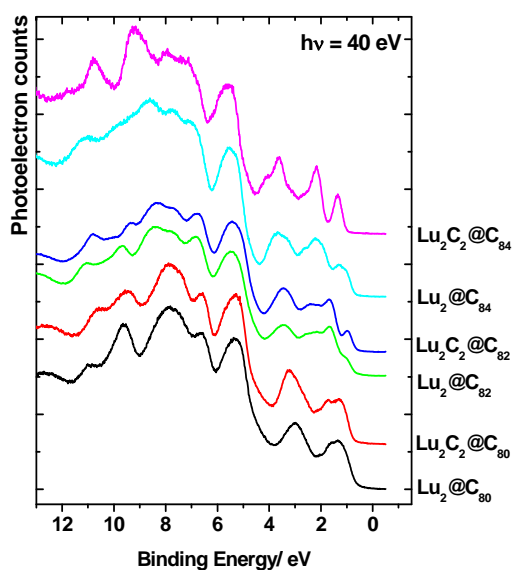


図 3. Lu 内包 C_{80} , C_{82} , C_{84} フラーレンの UPS

表 1. Lu 内包 C_{80} , C_{82} , C_{84} フラーレンの UPS ($h\nu=40$ eV) から得られた測定値

	E_{onset}	$Lu4f_{7/2}$	$Lu4f_{5/2}$
$Lu_2@C_{80}-C_{2v}$	0.62	9.6	10.9
$Lu_2C_2@C_{80}-C_{2v}$	0.73	9.5	10.6
$Lu_2@C_{82}-C_{2v}$	0.60	9.7	11.1
$Lu_2C_2@C_{82}-C_{2v}$	0.87	9.4	10.8
$Lu_2@C_{84}-C_{2v}$	0.68	9.6	11.1
$Lu_2C_2@C_{84}-D_{3d}$	1.01	9.2	10.7

[参考文献] [1] 宮崎 他, 分子科学討論会 2009, 3D08; 宮崎 他, 分子科学討論会 2010, 4D03
T. Miyazaki et al, Chem. Phys, 378, 11-13 (2010).

Y₂@C₈₀の合成・分離と性質

(首都大院・理工) ○兒玉健、菊地耕一、阿知波洋次

【はじめに】

金属内包フラーレンは、フラーレン炭素ケージに金属原子が内包された分子であり、どのような炭素数のフラーレン炭素ケージに金属原子が内包されるのかについては、次に述べるように内包される金属原子の種類依存性があると考えられてきた。

2個の金属原子を内包した複核金属内包フラーレンには2種類のグループがあり、一つのグループは、主としてC₇₈やC₈₀ケージに2個の金属原子が内包されるもの(M₂C₇₈, M₂C₈₀など)であり、このグループの金属としては、LaやCeなどがある。一方、もう一つのグループは、最初のグループとは異なるC₈₂やC₈₄といったケージに2個の金属原子が主として内包されるもの(M₂C₈₂, M₂C₈₄など)であり、本研究で対象とするYは、後者のグループの金属の代表的なものであった。

2008年、ZuoらはI_h対称のC₈₀の炭素原子の一つを窒素原子に置換したC₇₉NにY原子2個が内包されたY₂@C₇₉Nを単離することに成功した[1]。一つのCをNに置換し、ケージに電子を一つ余分に与えたことで電子状態が安定化されたことが計算によって示され、このため安定に単離できたと推定された。この結果から、Y原子2個を無置換のC₈₀ケージに内包したY₂@C₈₀も中性では不安定であるが、アニオンでは安定になると推定された。つまり、生成する金属内包フラーレンのケージの炭素数によって2種類に分けられていたものが、実は中性分子の安定性を反映していた可能性が示唆されたわけである。

我々はこれまでに、アーク放電により生成した金属内包フラーレンを含むススから金属内包フラーレンを直接アニオン化して抽出する混合溶媒抽出法の開発に成功している[2]。この手法は、金属内包フラーレンをアニオン化するためのドナー性の高いアミンと、生じたアニオンを安定に溶解することができる比較的誘電率の大きな溶媒を組み合わせるもので、空のフラーレンに比較して還元電位の低い金属内包フラーレンを選択的に抽出することを可能にするものであった。具体的には、トリエチルアミンとアセトンの1:3混合溶媒を用いる。

本研究では、この混合溶媒抽出法を適用することで、Y₂@C₈₀を含んだススからY₂@C₈₀を直接アニオン化して安定に抽出することを目的とした。

【実験方法】

YとCの混合ロッド(原子数比でY:C=2:98)をヘリウム雰囲気下(400 Torr)でアーク放電し(60 A)、金属内包フラーレンを含んだススを得た。得られたススを二つに分け、

一方はトリエチルアミンとアセトンの混合溶媒（1:3）で還流抽出し、もう一方は、比較のために二硫化炭素で抽出を行った。得られた粗抽出物の質量スペクトルと ESR スペクトルの測定を行った。また、HPLC による分離も試みた。

【結果】

下図は粗抽出物の質量スペクトルである。黒線は二硫化炭素による抽出物の質量スペクトルであるが、 C_{60} や C_{70} などの空フラーレンが主として抽出されていることが分かる。一方、赤線は混合溶媒による抽出物の質量スペクトルを示している。二硫化炭素の場合と異なり、 C_{60} や C_{70} などの空フラーレンはほとんど抽出されておらず、内包フラーレンが効率的に抽出されていることが分かる。特に、 $Y_2@C_{80}$ がこのように抽出されたことは今までになく、逆に C_{82} や C_{84} に内包されたものがほとんど見つからないのは特徴的である。

ESR の測定結果や HPLC での分離については当日発表する。

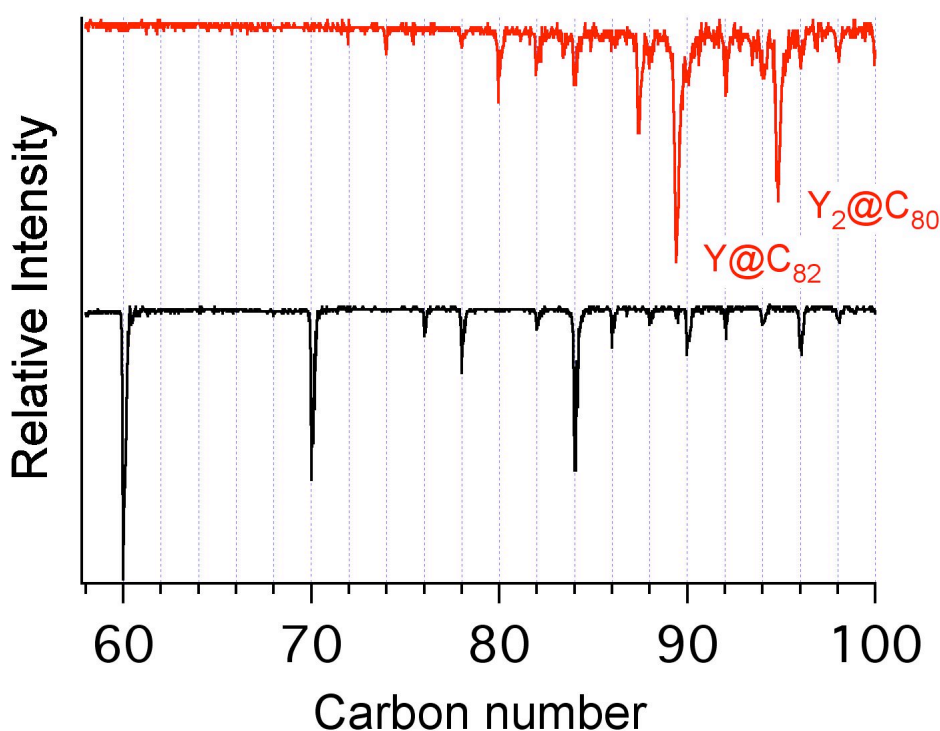


図 1 粗抽出物の質量スペクトル

(黒線) 二硫化炭素による抽出物 (赤線) 混合溶媒による抽出物

【参照文献】

1. T. Zuo, et al. *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 12992-12997.
2. T. Kodama, et al. *Chem. Lett.* **34** (2005) 464-465.

近赤外領域におけるカーボンナノチューブの超高速発光ダイナミクス

(学習院大・理) 原 華, ○高屋 智久, 岩田 耕一

【序】カーボンナノチューブ (CNT) は炭素原子のみから構成される円筒形の化合物である[1]. CNT は近赤外領域に発光を示し, その波長は円筒の直径および巻き方に依存する[2]. しかし, CNT の発光の寿命およびその機構が, CNT の構造とどのように関係するかは明らかでない. 本研究では, フェムト秒時間分解近赤外分光計を用いて波長 850~1400 nm における単層カーボンナノチューブ (SWNT) の時間分解近赤外発光スペクトルを測定した. その結果, 異なる構造を持つ SWNT の発光バンドおよびその時間変化を同時に観測することができた.

【実験】ポンプ・プローブ法を用いたフェムト秒時間分解近赤外吸収測定を行った. 再生増幅したチタンサファイアレーザーの出力 (Coherent, Legend Elite, 波長 800 nm, パルス幅 80 fs, 繰り返し周波数 1 kHz) を第二高調波 (400 nm, 0.5 μ J) に変換し, ポンプ光とした. また, チタンサファイアレーザー出力のごく一部を 6 mm 厚のサファイア板に集光して白色光に変換し, プローブ光とした. 試料を透過したプローブ光を分光器で分散し, 512 素子の液体窒素冷却 InGaAs アレイ検出器 (Horiba Jobin Yvon, Symphony IGA) で検出した. 試料は, 異なる直径および巻き方を持つ多数の SWNT の混合物である. これを水中に分散し, 光路 1 mm の石英セルに保持して測定をおこなった.

【結果と考察】波長 850~1400 nm における SWNT の時間分解近赤外スペクトルを, -10 ps から 250 ps までの時間範囲で測定した. 得られたスペクトルを図 1 に示す. 観測された吸光度変化は負の値である. 励起後 0.4 ps のスペクトルは, 7 本の狭帯域な

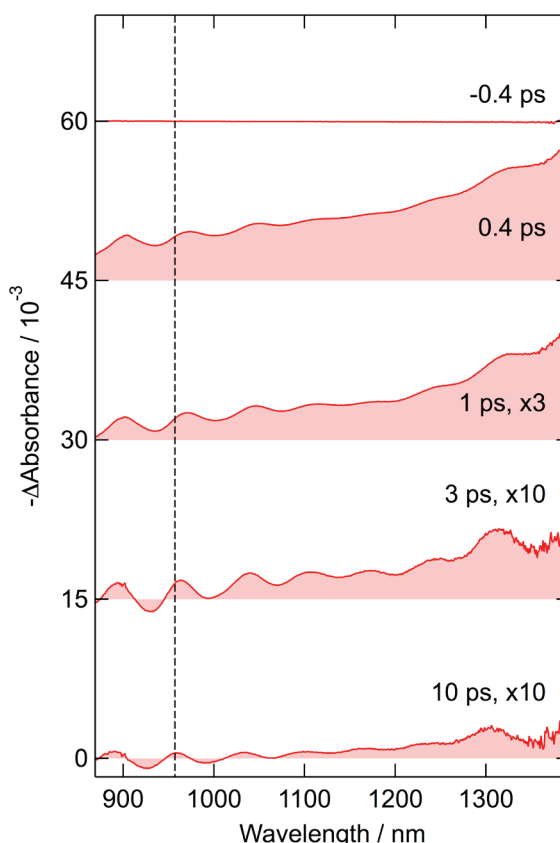


図 1 単層カーボンナノチューブのフェムト秒時間分解近赤外スペクトル. 縦の点線は波長 957 nm のバンドが短波長シフトしていることを示すためのガイドである.

バンド, および 850 nm から 1400 nm より長波長にかけて広がるバンドを持つ. 広帯域なバンドは 1 ps 程度の寿命で減衰するのに対し, 7本の狭帯域なバンドは 10 ps 以降も観測される. また, 7本のバンドはいずれも時間とともに短波長シフトする. スペクトル形状が時間とともに大きく変化することから, 観測された過渡近赤外スペクトルは各遅延時間における SWNT の誘導放出に帰属される.

7本の狭帯域なバンドは, それぞれ異なる構造をもった SWNT からの発光であると考えられる. 狭帯域なバンドの時間変化を解析するため, 各バンドをローレンツ関数で最小二乗解析し, ピークの強度, 位置, および幅を見積もった. 波長 957 nm に現れるバンドについて解析した結果を図 2 に示す. ピーク強度は 2 つの減衰成分を持つ (図 2(a)). したがって, SWNT の励起状態は, 2 つの過程で基底状態へと緩和することが分かった. 減衰の時定数を求めるため, 二重指数関数を用いて最小二乗解析を行った. その結果, 時定数は 1.2 ± 0.2 ps および $(1.1 \pm 0.1) \times 10^2$ ps と見積もられた.

いっぽう, ピーク位置は励起後 15 ps の間に 13 nm 短波長側にシフトする (図 2(b)). また, ピークの半値半幅は同程度の時定数で 5 nm 減少する (図 2(c)). ピークの短波長シフトは単一の指数関数でよく近似でき, シフトの時定数は 2.4 ± 0.3 ps と見積もられた. この時定数はピーク強度の減衰の時定数とは異なっている. すなわち, 電子状態の緩和とは異なる過程を示している. われわれは, ピークの位置および幅の変化が SWNT の周囲の温度変化, あるいは SWNT の構造変化を示唆していると考えている.

【参考文献】

- [1] S. Iijima, *Nature* **354**, 56 (1991).
 [2] S. M. Bachilo, M. S. Strano, C. Kittrell, R. H. Hauge, R. E. Smalley, and R. B. Weisman, *Science* **298**, 2361 (2002).

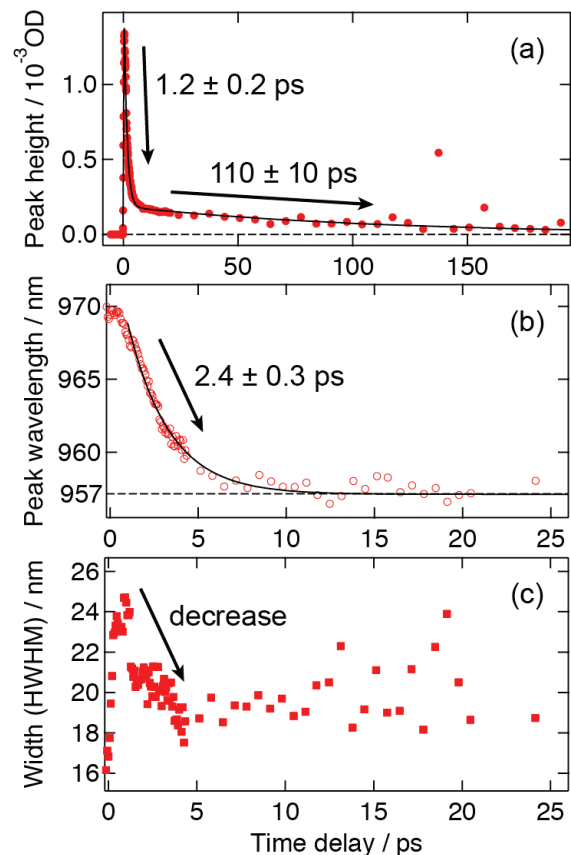


図 2 波長 957 nm のバンドの高さ(a), ピーク位置(b), および半値半幅(c)の時間変化. ●, ○, ■はそれぞれバンドをローレンツ関数で最小二乗解析して得られた高さ, 位置, 幅の値を示す. (a), (b)の実線はそれぞれ二重指数関数および単一指数関数による最小二乗解析の結果を表す.