

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

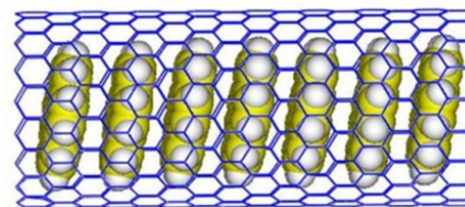
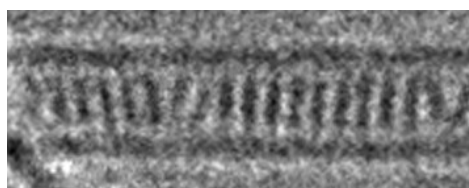


図1. SWCNT内部空間に作られたコロネン1次元結晶の透過型電子顕微鏡像図およびその分子模型。

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。

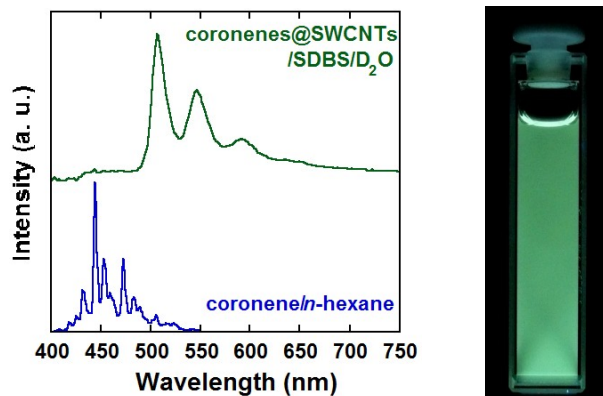


図 2. コロネン内包 SWCNT ミセル水溶液とコロネン・ヘキサン溶液から得られた蛍光スペクトル

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).