

# 局所化学修飾した単層カーボンナノチューブの電子特性解明と修飾分子デザインによる新規発光特性の開拓

白石, 智也

<https://hdl.handle.net/2324/2236205>

---

出版情報 : 九州大学, 2018, 博士 (工学), 課程博士  
バージョン :  
権利関係 :

九州大学大学院工学府  
化学システム工学専攻  
博士論文

局所化学修飾した単層カーボンナノチューブの  
電子特性解明と  
修飾分子デザインによる新規発光特性の開拓

平成31年1月

白石 智也

# 目次

## 第1章

1-1. はじめに.....	1
1-2. 近赤外発光材料.....	1
1-3. カーボンナノチューブ.....	2
1-3-1. カーボンナノチューブの構造と種類.....	2
1-4. SWNT の電子構造と光学特性.....	5
1-4-1. SWNT の電子構造.....	5
1-4-2. SWNT の光学特性.....	5
1-4-3. SWNT の発光特性における環境効果.....	8
1-4-4. SWNT 励起子.....	9
1-4-5. SWNT の光学特性を利用した応用.....	11
1-5. 局所化学修飾法による SWNT の光学的特性変化.....	15
1-6. 本論文の構成.....	19
参考文献.....	20

## 第2章

2-1. 序.....	24
2-2. 実験.....	26
2-2-1. 使用試薬.....	26
2-2-2. 使用機器.....	26
2-2-3. SWNT の可溶化.....	26
2-2-4. O-doped SWNT の合成と評価.....	27
2-2-5. <i>In-situ</i> PL 分光電気化学測定・解析.....	27
2-2-6. 理論計算による O-doped SWNT の電子準位予測.....	29
2-3. 結果・考察.....	30
2-3-1. 可溶化 SWNT の評価.....	30
2-3-2. O-doped SWNT の評価.....	30
2-3-3. Na-CMC 置換 O-doped SWNT の評価.....	32
2-3-4. SWNT フィルムの評価.....	32
2-3-5. <i>In-situ</i> PL 分光電気化学測定.....	34
2-3-6. <i>In-situ</i> PL 分光電気化学測定の解析.....	38
2-3-7. 理論計算.....	43
2-4. まとめ.....	44
参考文献.....	45

### 第3章

3-1. 序.....	47
3-2. 実験.....	48
3-2-1. 使用試薬.....	48
3-2-2. 使用機器.....	48
3-2-3. 修飾分子 (Benzenediazonium tetrafluoroborate (Dz-H)) の合成.....	49
3-2-4. Dz 修飾 SWNT の作製と評価 .....	49
3-2-5. <i>In-situ</i> PL 分光電気化学測定・解析 .....	50
3-3. 結果・考察.....	51
3-3-1. 修飾分子 (Benzenediazonium tetrafluoroborate (Dz-H)) の合成.....	51
3-3-2. Ar-SWNT の合成と評価.....	52
3-3-3. <i>In-situ</i> PL 分光電気化学測定の解析 .....	54
3-3-4. <i>In-situ</i> PL 分光電気化学測定の解析 .....	61
3-4. まとめ.....	69
参考文献.....	70

### 第4章

4-1. 序.....	71
4-2. 実験.....	73
4-2-1. 使用試薬.....	73
4-2-2. 使用機器.....	73
4-2-3. 多点修飾構造の理論計算によるバンドギャップ予測 .....	74
4-2-4. 新規修飾分子ビスジアゾニウム (2Dz) の合成.....	74
4-2-5. SWNT の分散 .....	76
4-2-6. 2Dz による局所化学修飾 .....	76
4-2-7. 2Dz 修飾時の経時変化観察 .....	77
4-2-8. 透析処理による 2Dz-SWNT の精製.....	77
4-2-9. 精製した 2Dz-SWNT の量子収率評価.....	77
4-3. 結果・考察.....	78
4-3-1. 多点修飾構造の理論計算によるバンドギャップ予測 .....	78
4-3-2. 新規修飾分子 2Dz の合成.....	79
4-3-3. SWNT の分散 .....	87
4-3-4. 2Dz による局所化学修飾 .....	87
4-3-5. 2Dz 反応の経時変化観察 .....	93
4-3-6. 精製処理後の 2Dz-SWNT の評価及び量子収率の評価 .....	94
4-4. まとめ.....	95
参考文献.....	96

第 5 章

結言 ..... 97

謝辭 ..... 99

# 第1章

## 序論

### 1-1. はじめに

第1章では、研究の背景と目的について述べた後、第2章以降の内容に関連する基礎事項について概説する。

### 1-2. 近赤外発光材料

近赤外光（700~2500 nm）は可視光（400~700 nm）の赤色よりも波長が長く、「見えない光」として知られている。近赤外光を放出する（発光）材料は発光ダイオード（LED）、太陽電池、化学センサー、バイオイメージングなどの応用が期待されている（Figure 1-1）。例えば、色素の光吸収領域を近赤外領域まで拡張することで、太陽光中には近赤外光のエネルギーを50%近く含むため、太陽光を高効率に変換するデバイスの作製が可能となる。医療の分野においては、赤外光が高い生体透過性を示すことや生体材料中では近赤外光の自家蛍光をほとんど示さないことから、観察深度の高いイメージングが可能となる。また通信分野において、光通信で用いられる光ファイバ中では1310 nmと1550 nmの近赤外光が利用されていることから、その光源を有機LEDに代替することは非常にチャレンジングなテーマであると考えられている<sup>1</sup>。

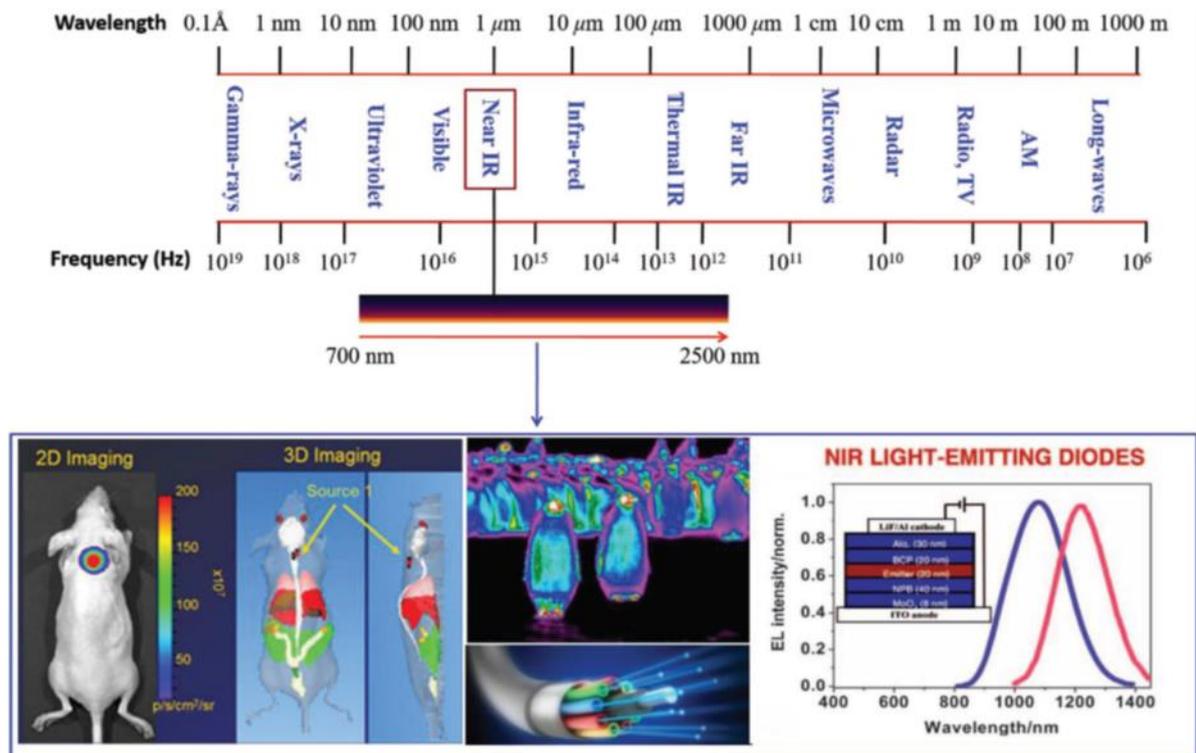


Figure 1-1. Electromagnetic spectrum and application of near-infrared light. These figures are taken from ref. 1.

このような背景から、医療分野・産業分野で有用な近赤外発光を示す有機材料は非常に注目が集まっている。近赤外発光を示す有機材料は $\pi$ 共役構造体や有機色素が挙げられる。中でも $\pi$ 共役構造体である「カーボンナノチューブ」は一次元構造性、構造安定性から近赤外発光を示す新たな有機材料として期待されている。そこで本章では、まずカーボンナノチューブの基本特性を交えながら、近赤外発光材料としての利点について述べる、その後、カーボンナノチューブの近赤外発光特性を向上させる手法として新たに発見された局所化学修飾法について述べ、本論文の構成について記す。

### 1-3. カーボンナノチューブ

1991年、カーボンナノチューブ (Carbon Nanotube ; CNT) は飯島博士によりアーク放電法でフラーレンを合成する研究の過程で発見された<sup>2</sup>。CNTは直径が数 nm、長さが $\mu\text{m}$  オーダーの円筒状の構造体で、黒鉛、ダイヤモンド、フラーレンに次ぐ炭素同素体である。CNTは芳香環のみからなるため、非常に剛直な構造を有しており、優れた機械的強度、耐熱性、化学的安定性、電気伝導性、光学特性などで従来の物質から飛躍した特性を持っていることから、幅広い用途への応用の可能性を秘めている。CNTは今後の我々の生活を支える重要な素材になると期待でき、現在その電子特性や光学特性、反応性を調べる基礎研究からエレクトロニクス、複合材料、生体材料などの応用研究に至るまで多岐にわたって行われている。

#### 1-3-1. カーボンナノチューブの構造と種類

CNTは1枚のグラフェンシートを継ぎ目なく丸めた円筒状の構造をしており、大きく分けて層が1層の単層カーボンナノチューブ (Single-Walled Carbon Nanotube ; SWNT)<sup>3</sup>と2層以上の多層カーボンナノチューブ (Multi-Walled Carbon Nanotube ; MWNT)がある (Figure 1-2)。

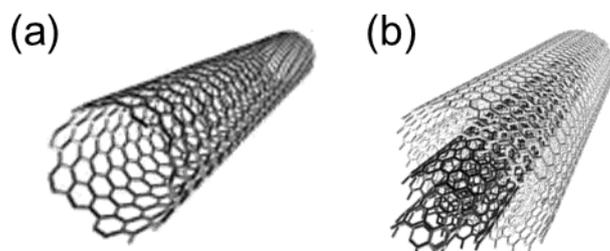


Figure 1-2. Schematic structures of (a) single-walled carbon nanotube and (b) multi-walled carbon nanotube.

このときグラフェンシートの丸め方は多数あり、SWNTの構造は異なる格子点を結んだベクトル (Figure 1-3  $\vec{OA}$ ) により決まる。 $\vec{OA}$ をカイラルベクトル $\mathbf{C}_h$ という。 $\mathbf{C}_h$ は二次元六角格子の基

本並進ベクトル  $\mathbf{a}_1 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, \frac{1}{2}a\right)$ 、 $\mathbf{a}_2 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, -\frac{1}{2}a\right)$  とカイラル指数  $(n, m)$  を用いて

$$\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 \equiv (n, m) \quad (1.1)$$

と表される (但し、 $n, m$  は整数、 $0 \leq |m| \leq n$ 、 $a = |\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| = \sqrt{3}a_{c-c} = \sqrt{3} \times 1.44 \text{ \AA}$ )。このとき得られた SWNT のカイラリティを  $(n, m)$  と表現する。 $(n, m)$  が決まると SWNT の基本構造は以下のようなになる。SWNT 一周の長さ  $L = |\mathbf{C}_h|$ 、直径  $d_t$ 、 $\mathbf{a}_1$  ベクトルとカイラルベクトル  $\mathbf{C}_h$  のなす角 (カイラル角)  $\theta$ 、軸方向の基本並進ベクトルである格子ベクトル  $\mathbf{T}$  (Figure 1-3) はそれぞれ

$$L \equiv |\mathbf{C}_h| = a\sqrt{n^2 + nm + m^2} \quad (1.2)$$

$$d_t = \frac{L}{\pi} = \frac{a\sqrt{n^2 + nm + m^2}}{\pi} \quad (1.3)$$

$$\theta = \cos^{-1}\left(\frac{2n+m}{2\sqrt{n^2 + nm + m^2}}\right) \quad (1.4)$$

$$\mathbf{T} = \frac{[(2m+n)\mathbf{a}_1 - (2n+m)\mathbf{a}_2]}{d_R} \quad (1.5)$$

$$T = |\mathbf{T}| = \frac{\sqrt{3}}{d_R} |\mathbf{C}_h| \quad (1.6)$$

但し、 $d_R$  は  $n$  と  $m$  の最大公約数  $d$  を用いて

$$d_R = \begin{cases} d & (n-m \text{ が } 3d \text{ の倍数のとき}) \\ 3d & (n-m \text{ が } 3d \text{ の倍数でないとき}) \end{cases} \quad (1.7)$$

と表される。

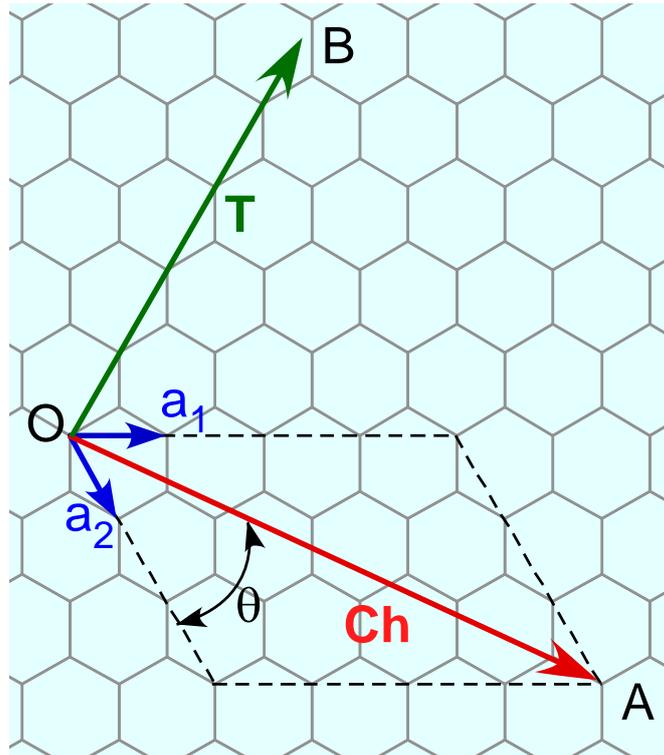


Figure 1-3. A developed figure of unrolled SWNT.

カイラリティが  $(n,0)$  ( $\theta = 0^\circ$ )の構造はジグザグ型 (zigzag)、 $(n,n)$  ( $\theta = 30^\circ$ )の構造はアームチェア型 (armchair)、その他の場合はカイラル型 (chiral) ナノチューブと呼ばれる。Figure 1-4 に 3 つの異なる構造の SWNT を示す。

電氣的性質においては、 $n-m$  (または  $2n+m$ 、以下略) が 3 の倍数の SWNT は金属性を示し、 $n-m$  が 3 の倍数でない SWNT は半導体性を示す。即ち、アームチェア型は全て金属性、ジグザグ型は  $n$  が 3 の倍数のとき金属性でそれ以外は半導体性、キラル型は  $n-m$  が 3 の倍数のとき金属性でそれ以外のときに半導体性を示す。また直径が大きな半導体性 SWNT ほどバンドギャップが小さいことが知られており、直径の大きな MWNT の最外層はほとんど金属性に近いといえる。また各カイラリティの発光波長や量子収率における挙動から  $n-m$  を 3 で割ったときの余りが 1 の場合 ( $\text{mod} = 1$ ) と 2 ( $\text{mod} = 2$ ) の場合でタイプ分けした報告がある<sup>4</sup>。

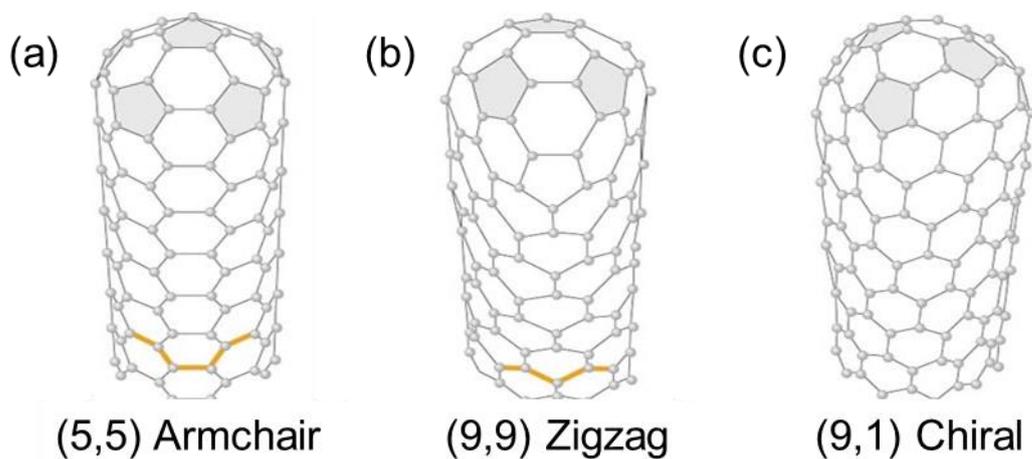


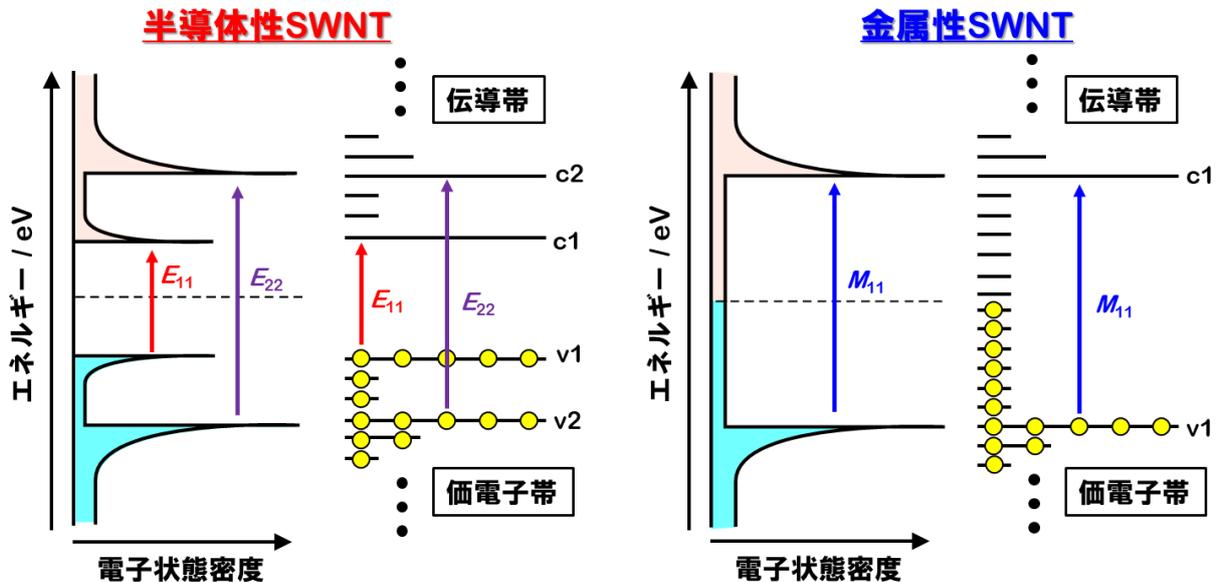
Figure 1-4. Structures of (a) armchair, (b) zigzag and (c) chiral tubes.

## 1-4. SWNT の電子構造と光学特性

SWNT の電子構造は、SWNT の電子デバイス応用にとって重要であるばかりでなく、SWNT の共鳴ラマン分光、吸収分光、蛍光分光などの分光測定におけるスペクトル解釈などに関連しており、非常に重要である。

### 1-4-1. SWNT の電子構造

SWNT の光学的性質は電子構造と深く関係しており、カイラリティ( $n,m$ )によって大きく異なる。SWNT 中の膨大な数の電子のエネルギー準位は集合しバンド構造を形成している。**Figure 1-5** に半導体性 SWNT と金属性 SWNT の電子構造を示す。SWNT の電子状態は曲率の影響を無視すればグラファイトのエネルギーバンドを円周方向に量子化して得られる。縦軸は電子のエネルギーで、中心を挟んで上が伝導帯 (Conduction Band)、下が価電子帯 (Valence Band) である。横軸は電子状態密度で、van Hove 特異点 ( $v_1, v_2, \dots, c_1, c_2, \dots$ ) とよばれる電子状態密度が発散している点がある。

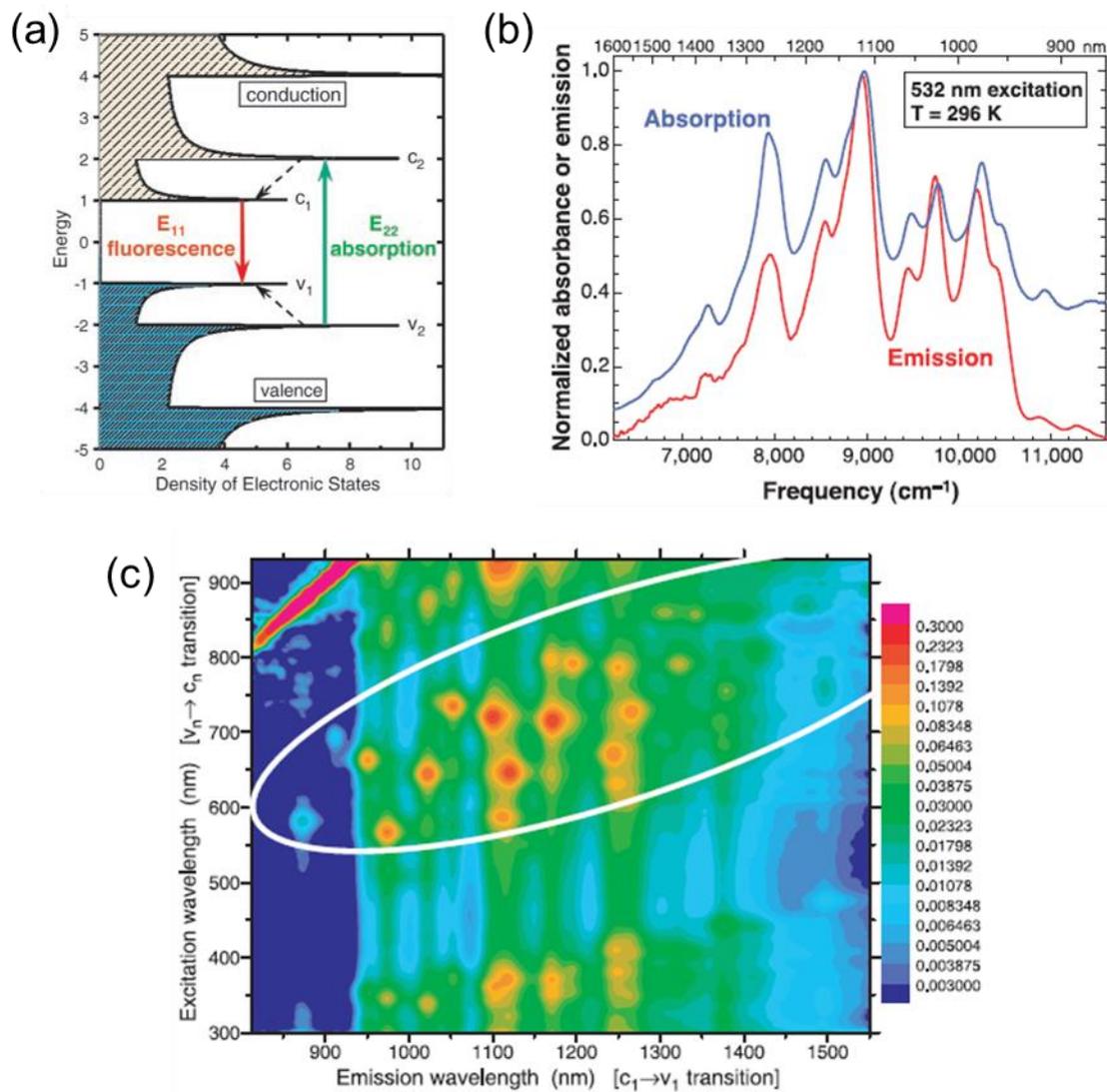


**Figure 1-5.** Schematic illustration of electronic structure of SWNT and mechanism of electron transition. (a) Semiconducting SWNT and (b) Metallic SWNT.

### 1-4-2. SWNT の光学特性

SWNT の光学特性は主にこの van Hove 特異点 (VHS) 間の電子遷移によるものである。van Hove 特異点間のエネルギーギャップに応じて半導体性 SWNT は近赤外域 ( $E_{11}$ )、可視域 ( $E_{22}$ )、紫外域 ( $E_{33}, E_{44}, \dots$ ) に特徴的な光吸収をもち、金属性 SWNT は主に可視域 ( $M_{11}$ ) や紫外域 ( $M_{22}, \dots$ ) に光吸収をもつ。また半導体性 SWNT は **Figure 1-6(a)** に示すような、 $E_{22}$  以上の光を吸収し近赤外の  $E_{11}$  の光を発するという機構の Photoluminescence (PL) を示す。一方金属性 SWNT はバンド間にエネルギー準位が連続しているため、励起された電子と正孔は無輻射で再結合し、通常の測定においては PL を示さない。バルクの状態では半導体性・金属性 SWNT が混在し SWNT 間の強い相互作用でバンドル化するため、半導体・金属接合のような状態が形成

されることにより、PLは観測されない。溶液中で界面活性剤などの可溶性剤でSWNTを覆い、バンドル化を防ぐことで半導体性SWNTが孤立した状態になりPLを観測できる<sup>5</sup>。光励起により900~1500 nmの近赤外波長域に複数のピークから成るPLスペクトル (Figure 1-6(b)) が得られ、また少しずつ励起波長を変え、そのPLスペクトルを測定し重ね合わせることでPL 2Dマップ (Figure 1-6(c)) を得ることができる。PL 2Dマップ中の各スポットは様々なカイラリティに由来するPLである。これらの実験値と理論計算<sup>6</sup>を照らし合わせることで、各PLスポットのカイラリティ帰属がなされた<sup>7</sup>。このPLの2Dマップはサンプル中のSWNTのカイラリティ帰属などに広く用いられている。各カイラリティのエネルギーギャップに関しては、直径の太いSWNTほど小さくなることが明らかになっている。



**Figure 1-6.** (a) Schematic density of electronic states for semiconducting SWNT. (b) Emission spectrum (red) of SWNT excited by 532 nm laser pulses, overlaid with the absorption spectrum (blue). (c) 2D PL mapping of the dispersed SWNT. These figures are taken from (a) and (c) ref. 5 and (b) ref. 4.

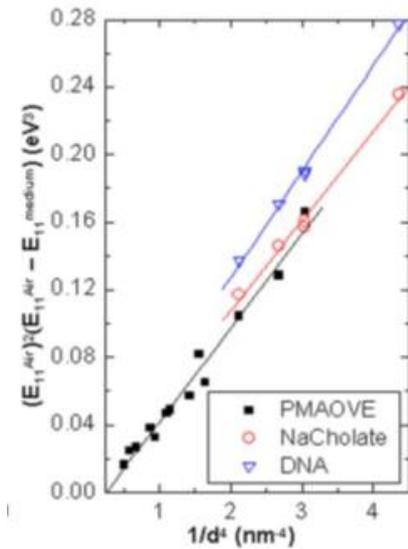
SWNT の発光波長はカイラリティによって限定的であり、例えば(6,5)のカイラリティであれば発行波長は 976 nm の位置に示すことが知られている。Table 1-1 に Bachilo らにより半経験的に求められた<sup>7</sup>カイラリティ毎の光学特性を示す。しかし、実際には SWNT 周りの溶媒や分散剤によって、得られる波長がシフトすることも知られている。

**Table 1-1.** Structures and first and second van Hove optical transitions for semiconducting SWNT structures with diameters between 0.48 and 2 nm. This table was taken from ref. 7.

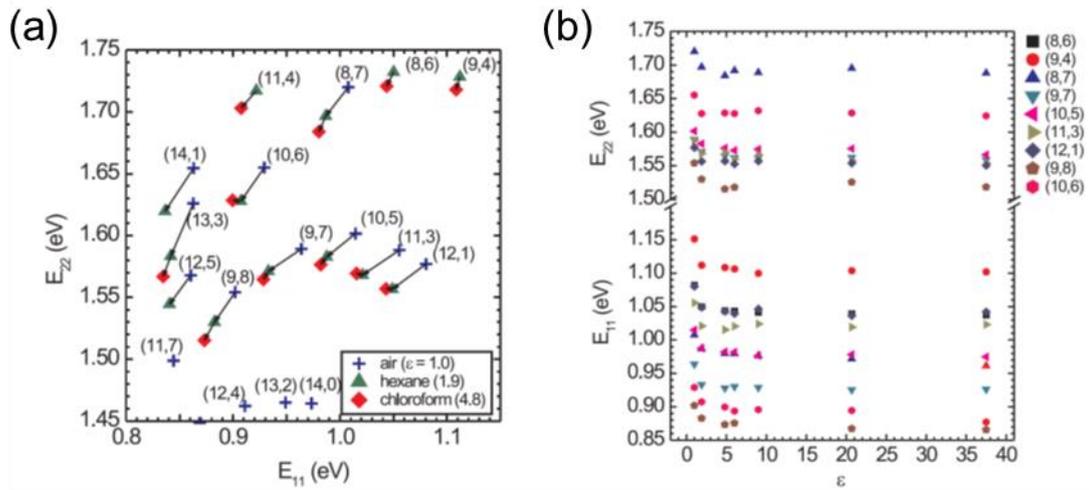
$(n, m)$	$d$ (nm)	$\alpha$ (deg)	mod <sup>b</sup>	$\lambda_{11}$ (nm)	$\bar{\nu}_{11}$ (cm <sup>-1</sup> )	$E_{11}$ (eV) <sup>c</sup>	$\lambda_{22}$ (nm)	$\bar{\nu}_{22}$ (cm <sup>-1</sup> )	$E_{22}$ (eV)	$(n, m)$	$d$ (nm)	$\alpha$ (deg)	mod <sup>b</sup>	$\lambda_{11}$ (nm)	$\bar{\nu}_{11}$ (cm <sup>-1</sup> )	$E_{11}$ (eV) <sup>c</sup>	$\lambda_{22}$ (nm)	$\bar{\nu}_{22}$ (cm <sup>-1</sup> )	$E_{22}$ (eV)
(4, 3)	0.483	25.28	1	700	14 283	1.771	398	25 147	3.118	(14, 12)	1.789	27.46	2	2059	4856	0.602	1181	8470	1.050
(5, 3)	0.556	21.79	2	720	13 884	1.721	522	19 147	2.374	(14, 13)	1.857	28.78	1	2141	4672	0.579	1208	8278	1.026
(5, 4)	0.620	26.33	1	835	11 974	1.485	483	20 697	2.566	(15, 1)	1.232	3.20	2	1426	7011	0.869	920	10 864	1.347
(6, 1)	0.521	7.59	2	653	15 323	1.900	632	15 828	1.962	(15, 2)	1.278	6.18	1	1622	6165	0.764	822	12 163	1.508
(6, 2)	0.572	13.90	1	894	11 183	1.387	418	23 900	2.963	(15, 4)	1.377	11.52	2	1589	6294	0.780	986	10 140	1.257
(6, 4)	0.692	23.41	2	873	11 452	1.420	578	17 312	2.146	(15, 5)	1.431	13.90	1	1752	5708	0.708	921	10 858	1.346
(6, 5)	0.757	27.00	1	976	10 244	1.270	566	17 667	2.190	(15, 7)	1.546	18.14	2	1779	5621	0.697	1064	9396	1.165
(7, 0)	0.556	0.00	1	962	10 397	1.289	395	25 318	3.139	(15, 8)	1.606	20.03	1	1907	5245	0.650	1035	9663	1.198
(7, 2)	0.650	12.22	2	802	12 468	1.546	626	15 977	1.981	(15, 10)	1.730	23.41	2	1987	5032	0.624	1156	8650	1.072
(7, 3)	0.706	17.00	1	992	10 083	1.250	505	19 820	2.457	(15, 11)	1.795	24.92	1	2086	4793	0.594	1158	8635	1.071
(7, 5)	0.829	24.50	2	1024	9768	1.211	645	15 496	1.921	(15, 12)	1.927	27.64	2	2207	4532	0.562	1259	7942	0.985
(7, 6)	0.895	27.46	1	1120	8930	1.107	648	15 441	1.914	(15, 14)	1.994	28.86	1	2287	4373	0.542	1288	7767	0.963
(8, 0)	0.635	0.00	2	776	12 886	1.598	660	15 146	1.878	(16, 0)	1.270	0.00	1	1623	6163	0.764	815	12 264	1.521
(8, 1)	0.678	5.82	1	1041	9603	1.191	471	21 226	2.632	(16, 2)	1.357	5.82	2	1561	6405	0.794	984	10 162	1.260
(8, 3)	0.782	15.30	2	952	10 508	1.303	665	15 029	1.863	(16, 3)	1.405	8.44	1	1746	5728	0.710	898	11 139	1.381
(8, 4)	0.840	19.11	1	1111	8997	1.116	589	16 981	2.105	(16, 5)	1.508	13.17	2	1732	5775	0.716	1055	9480	1.175
(8, 6)	0.966	25.28	2	1173	8525	1.057	718	13 928	1.727	(16, 6)	1.564	15.30	1	1884	5307	0.658	1000	9999	1.240
(8, 7)	1.032	27.80	1	1265	7908	0.981	728	13 727	1.702	(16, 8)	1.680	19.11	2	1925	5194	0.644	1138	8788	1.090
(9, 1)	0.757	5.21	2	912	10 964	1.359	691	14 466	1.794	(16, 9)	1.741	20.82	1	2046	4887	0.606	1115	8968	1.112
(9, 2)	0.806	9.83	1	1138	8790	1.090	551	18 155	2.251	(16, 11)	1.867	23.90	2	2134	4685	0.581	1233	8111	1.006
(9, 4)	0.916	17.48	2	1101	9086	1.126	722	13 843	1.716	(16, 12)	1.932	25.28	1	2231	4483	0.556	1238	8077	1.001
(9, 5)	0.976	20.63	1	1241	8055	0.999	672	14 883	1.845	(17, 0)	1.350	0.00	2	1552	6443	0.799	984	10 167	1.261
(9, 7)	1.103	25.87	2	1322	7567	0.938	793	12 610	1.563	(17, 1)	1.391	2.83	1	1744	5733	0.711	886	11 289	1.400
(9, 8)	1.170	28.05	1	1410	7093	0.879	809	12 362	1.533	(17, 3)	1.483	7.99	2	1699	5886	0.730	1050	9525	1.181
(10, 0)	0.794	0.00	1	1156	8652	1.073	537	18 606	2.307	(17, 4)	1.533	10.33	1	1873	5340	0.662	974	10 263	1.272
(10, 2)	0.884	8.95	2	1053	9493	1.177	737	13 574	1.683	(17, 6)	1.641	14.56	2	1875	5332	0.661	1125	8886	1.102
(10, 3)	0.936	12.73	1	1249	8006	0.993	632	15 834	1.963	(17, 7)	1.697	16.47	1	2019	4952	0.614	1079	9264	1.149
(10, 5)	1.050	19.11	2	1249	8006	0.993	788	12 695	1.574	(17, 9)	1.816	19.93	2	2072	4827	0.599	1212	8248	1.023
(10, 6)	1.111	21.79	1	1377	7262	0.900	754	13 262	1.644	(17, 10)	1.877	21.49	1	2188	4571	0.567	1195	8367	1.037
(10, 8)	1.240	26.33	2	1470	6805	0.844	869	11 502	1.426	(18, 1)	1.470	2.68	2	1682	5944	0.737	1048	9543	1.183
(10, 9)	1.307	28.26	1	1556	6428	0.797	889	11 248	1.395	(18, 2)	1.515	5.21	1	1868	5353	0.664	958	10 433	1.294
(11, 0)	0.873	0.00	2	1037	9644	1.196	745	13 431	1.665	(18, 4)	1.611	9.83	2	1838	5439	0.674	1118	8947	1.109
(11, 1)	0.916	4.31	1	1265	7906	0.980	610	16 388	2.032	(18, 5)	1.663	11.93	1	2003	4993	0.619	1052	9508	1.179
(11, 3)	1.014	11.74	2	1197	8353	1.036	793	12 617	1.564	(18, 7)	1.773	15.75	2	2020	4952	0.614	1197	8351	1.035
(11, 4)	1.068	14.92	1	1371	7295	0.904	712	14 036	1.740	(18, 8)	1.831	17.48	1	2156	4638	0.575	1159	8629	1.070
(11, 6)	1.186	20.36	2	1397	7157	0.887	858	11 661	1.446	(18, 10)	1.951	20.63	2	2218	4509	0.559	1288	7765	0.963
(11, 7)	1.248	22.69	1	1516	6597	0.818	836	11 968	1.484	(19, 0)	1.508	0.00	1	1867	5357	0.664	953	10 492	1.301
(11, 9)	1.377	26.70	2	1617	6183	0.767	947	10 564	1.310	(19, 2)	1.594	4.95	2	1816	5507	0.683	1114	8979	1.113
(11, 10)	1.444	28.43	1	1702	5877	0.729	969	10 320	1.280	(19, 3)	1.641	7.22	1	1994	5015	0.622	1033	9683	1.041
(12, 1)	0.995	3.96	2	1170	8549	1.060	799	12 516	1.552	(19, 5)	1.741	11.39	2	1979	5052	0.626	1187	8422	1.044
(12, 2)	1.041	7.59	1	1378	7255	0.900	686	14 575	1.807	(19, 6)	1.795	13.29	1	2135	4684	0.581	1130	8853	1.098
(12, 4)	1.145	13.90	2	1342	7452	0.924	855	11 693	1.450	(19, 8)	1.907	16.76	2	2164	4621	0.573	1271	7869	0.976
(12, 5)	1.201	16.63	1	1499	6670	0.827	793	12 605	1.563	(19, 9)	1.966	18.35	1	2295	4358	0.540	1238	8076	1.001
(12, 7)	1.321	21.36	2	1545	6473	0.803	930	10 751	1.333	(20, 0)	1.588	0.00	2	1808	5531	0.686	1113	8989	1.114
(12, 8)	1.384	23.41	1	1657	6036	0.748	917	10 910	1.353	(20, 1)	1.629	2.42	1	1990	5024	0.623	1023	9775	1.212
(12, 10)	1.515	27.00	2	1765	5666	0.703	1024	9763	1.210	(20, 3)	1.719	6.89	2	1952	5124	0.635	1181	8466	1.050
(12, 11)	1.582	28.56	1	1848	5412	0.671	1049	9535	1.182	(20, 4)	1.768	8.95	1	2122	4712	0.584	1108	9025	1.119
(13, 0)	1.032	0.00	1	1384	7228	0.896	677	14 770	1.831	(20, 6)	1.872	12.73	2	2121	4715	0.585	1258	7947	0.985
(13, 2)	1.120	7.05	2	1307	7651	0.949	858	11 661	1.446	(20, 7)	1.927	14.46	1	2269	4406	0.546	1208	8280	1.027
(13, 3)	1.170	10.16	1	1498	6676	0.828	764	13 095	1.624	(21, 1)	1.708	2.31	2	1938	5161	0.640	1178	8487	1.052
(13, 5)	1.278	15.61	2	1487	6723	0.834	922	10 843	1.344	(21, 2)	1.752	4.50	1	2116	4727	0.586	1095	9134	1.132
(13, 6)	1.336	17.99	1	1632	6127	0.760	874	11 441	1.419	(21, 4)	1.847	8.57	2	2090	4786	0.593	1250	8000	0.992
(13, 8)	1.457	22.17	2	1692	5909	0.733	1004	9956	1.234	(21, 5)	1.897	10.44	1	2253	4439	0.550	1184	8445	1.047
(13, 9)	1.521	24.01	1	1799	5558	0.689	997	10 027	1.243	(22, 0)	1.747	0.00	1	2114	4731	0.587	1090	9171	1.137
(13, 11)	1.652	27.25	2	1912	5230	0.648	1102	9071	1.125	(22, 2)	1.831	4.31	2	2070	4830	0.599	1245	8030	0.996
(13, 12)	1.719	28.68	1	1994	5015	0.622	1128	8862	1.099	(22, 3)	1.877	6.31	1	2243	4459	0.553	1168	8560	1.061
(14, 0)	1.111	0.00	2	1295	7721	0.957	859	11 640	1.443	(22, 5)	1.975	10.02	2	2229	4487	0.556	1320	7575	0.939
(14, 1)	1.153	3.42	1	1502	6660	0.826	748	13 364	1.657	(23, 0)	1.826	0.00	2	2064	4845	0.601	1244	8039	0.997
(14, 3)	1.248	9.52	2	1447	6910	0.857	920	10 867	1.347	(23, 1)	1.867	2.11	1	2238	4467	0.554	1160	8620	1.069
(14, 4)	1.300	12.22	1	1623	6162	0.764	842	11 875	1.472	(23, 3)	1.956	6.05	2	2205	4535	0.562	1314	7612	0.944
(14, 6)	1.411	17.00	2	1633	6123	0.759	992	10 078	1.250	(24, 1)	1.946	2.02	2	2193	4560	0.565	1311	7631	0.946
(14, 7)	1.470	19.11	1	1768	5655	0.701	955	10 476	1.299	(24, 2)	1.990	3.96	1	2365	4229	0.524	1		

### 1-4-3. SWNT の発光特性における環境効果

SWNT (以後 SWNT 表記は半導体 SWNT を示す) の光学特性は周囲の環境効果に大きく依存することが知られている。環境効果とは SWNT 周りの分散剤や溶媒から受ける影響であり、SWNT の PL は特に環境効果によってその性質を大きく変化させる。例えば Strano らは界面活性剤の Sodium dodecyl sulfate (SDS)、Sodium cholate (SC) や DNA 中で可溶化した SWNT の PL の発光波長シフト ( $\Delta E_{ii}$ ) について、 $[(E_{ii})^2 \Delta E_{ii} \text{ vs } d^{-4}]$  ( $d$  は SWNT の直径) でそれぞれ異なる傾きを持って直線的に表せることを示した (Figure 1-7)<sup>8</sup>。また、大野らは石英基板上に幅 1  $\mu\text{m}$  程度の溝を彫り、そこに SWNT を架橋するように合成後、異なる溶媒中に浸漬させ、そのときの吸収波長のシフトや PL の発光波長シフトを観察した<sup>9-10</sup>。その結果、誘電率 ( $\epsilon$ ) が大きな溶媒ほど  $E_{11}$ 、 $E_{22}$  がレッドシフト (長波長化) し、最大 50 meV までシフトすることを明らかにした (Figure 1-8)。また Blackburn らは水中や有機溶媒中で SWNT の分散が可能なポリマーを利用し、分散剤中での溶媒効果について検討を行い、溶媒の誘電率だけでなく、SWNT の溶媒和の違いも発光波長のシフトに影響することを明らかにしている<sup>11</sup>。これらの発光波長の変化の要因として考えられる環境効果は後述する SWNT の励起子効果によるものと考えられているが、複数の要因が絡んだ結果である。



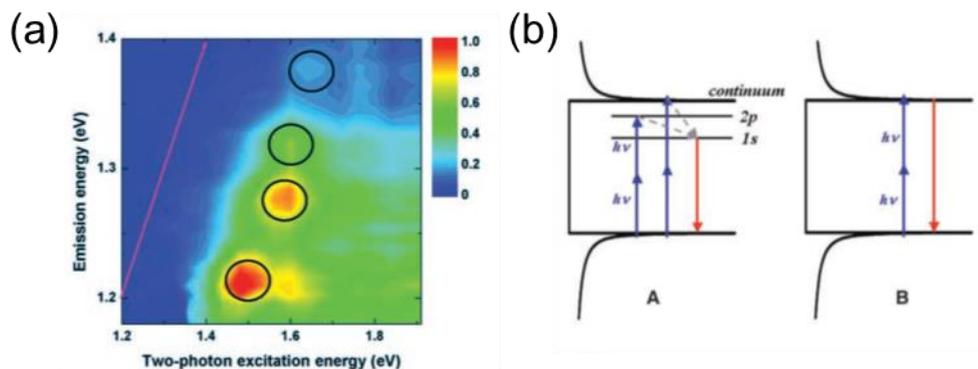
**Figure 1-7.** Solvatochromic shifts calculated for SWNTs.  $E_{11}$  shift scaling from PL values of SWNT in 118 nM DNA and 2 wt% SC aqueous solutions in solid films of PMAOVE. This figure is taken from ref. 8.



**Figure 1-8.** (a)  $E_{22}$  versus  $E_{11}$  plots in air ( $\epsilon_{\text{env}} = 1.0$ ), hexane ( $\epsilon_{\text{env}} = 1.9$ ), and chloroform ( $\epsilon_{\text{env}} = 4.8$ ). With increasing  $\epsilon_{\text{env}}$ , both  $E_{11}$  and  $E_{22}$  show redshifts. (b)  $\epsilon_{\text{env}}$  dependence of  $E_{11}$  and  $E_{22}$  of various  $(n,m)$  SWNTs. These figures are taken from ref. 10.

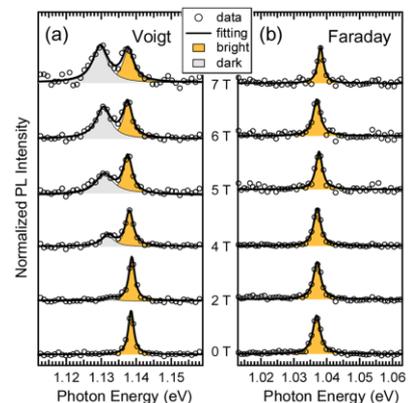
#### 1-4-4. SWNT 励起子

SWNT の発光を考える上で励起子は非常に重要である。半導体に光照射すると価電子帯から伝導帯に電子が励起され、価電子帯では正孔を生成し、電子と正孔がクーロン力によって束縛された状態の励起子が生成される。一般的な半導体の場合、励起子の束縛エネルギーが室温のエネルギー (~26 meV) よりもはるかに低いため形成された励起子はすぐに解離するが、SWNT は一次元構造のため、高い励起子束縛エネルギーを有し、室温でも安定に励起子が存在することができる。励起子が解離せず、再結合することで発光が生じ、PL として観測することが可能となる。このような SWNT における励起子の存在は 2005 年に Wang らによって初めて実験的に示された<sup>12</sup>。彼らは二光子吸収測定を行い (Figure 1-9)、SWNT の励起子束縛エネルギーが 200~400 meV と非常に大きな値であることを示した。励起子束縛エネルギーは励起子のサイズ (電子とホール間の距離、励起子のポーア半径) と関係があり、励起子のサイズが小さくなると励起子束縛エネルギーは増加する。直径 1 nm 程度の SWNT の励起子のサイズは ~2 nm と理論的<sup>13</sup>にも実験的<sup>14</sup>にも決定されている。



**Figure 1-9.** (a) 2D plot of two-photon excitation spectra of SWNTs. (b) Schematic illustration of the density of states for SWNTs, showing the two-photon excitation (blue arrows) and fluorescence emission (red arrows) in the exciton and band pictures. These figure are taken from ref. 12.

SWNT における励起子準位は、電子と正孔のスピンの向き及び波数空間での K 点と K' 点の遷移によって、第一サブバンドのみで考えると 16 種類の状態が考えられる<sup>15</sup>。そのうち光学的に許容になる明励起子は KK 間の遷移及びスピン一重項をそれぞれ満たす 1 種類のみで、それ以外は全て禁制の暗励起子である。中でも直接遷移型 (KK もしくは K'K'間の遷移) の暗励起子は明励起子よりも数 meV 低いエネルギー準位のため、SWNT の軸方向に磁場を印加することで明励起子から数 meV 低いエネルギーの暗励起子の発光を観測することができる。(Figure 1-10)<sup>16</sup>。



**Figure 1-10.** Normalized magneto-PL spectra of a single (9,4) SWNT at 20 K in the (a) Voigt geometry and (b) Faraday geometry. These figures are taken from ref. 16.

また励起子は SWNT 上を自由に動くことが可能であり、界面活性剤水溶液中でミセル化した SWNT で 100 nm 程度<sup>14,17</sup>、溝中に架橋された SWNT で 600 nm 程度<sup>18</sup> 移動可能である。加えて励起子のサイズは 2 nm 程度<sup>14,19</sup> であるため、直径が 1 nm 程度しかない SWNT 上では直線的にしか移動することができない。一方これらの励起子の挙動により、SWNT の PL 量子収率は低くなることが知られている。これは①金属性 SWNT とのバンドル形成に伴うエネルギー移動<sup>5</sup> だけでなく、②SWNT 上で消光サイトとして機能する構造欠陥や端部、吸着分子などへの励起子の衝突を避けることができないこと<sup>20</sup> や③励起子-励起子衝突 (EEA) が頻繁に生じるため<sup>21</sup> だと考えられる。さらに④明励起子だけでなく非発光性の暗励起子が低エネルギー側に存在するため、非発光の遷移が生じること<sup>22</sup> も原因として考えられる (Figure 1-11)。

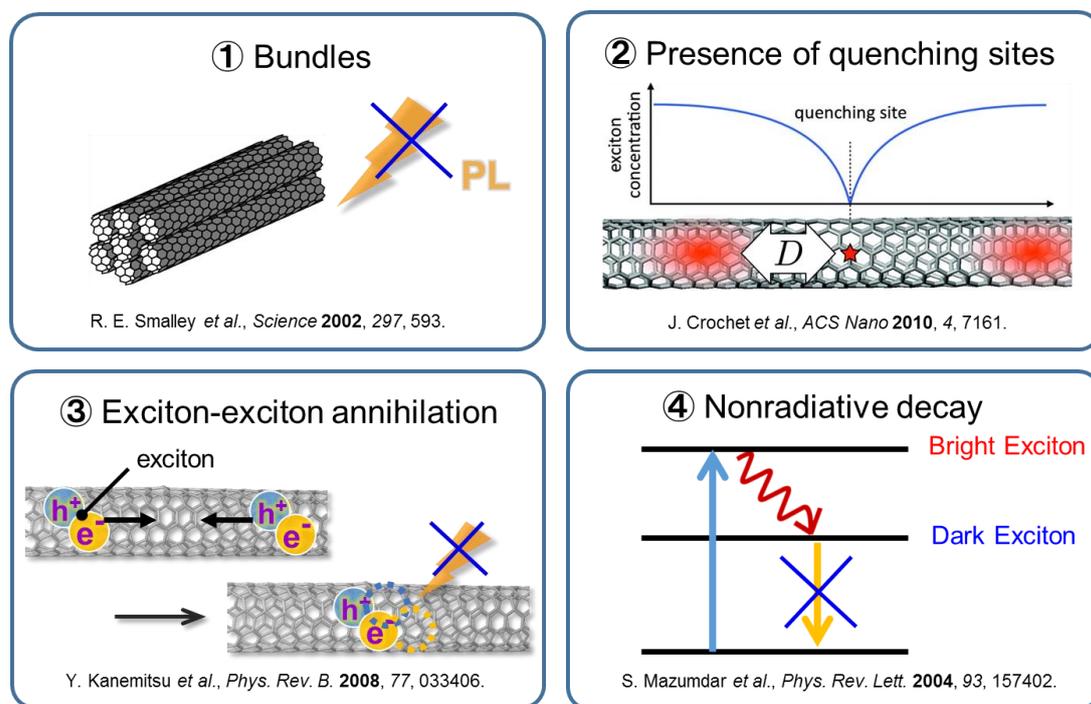
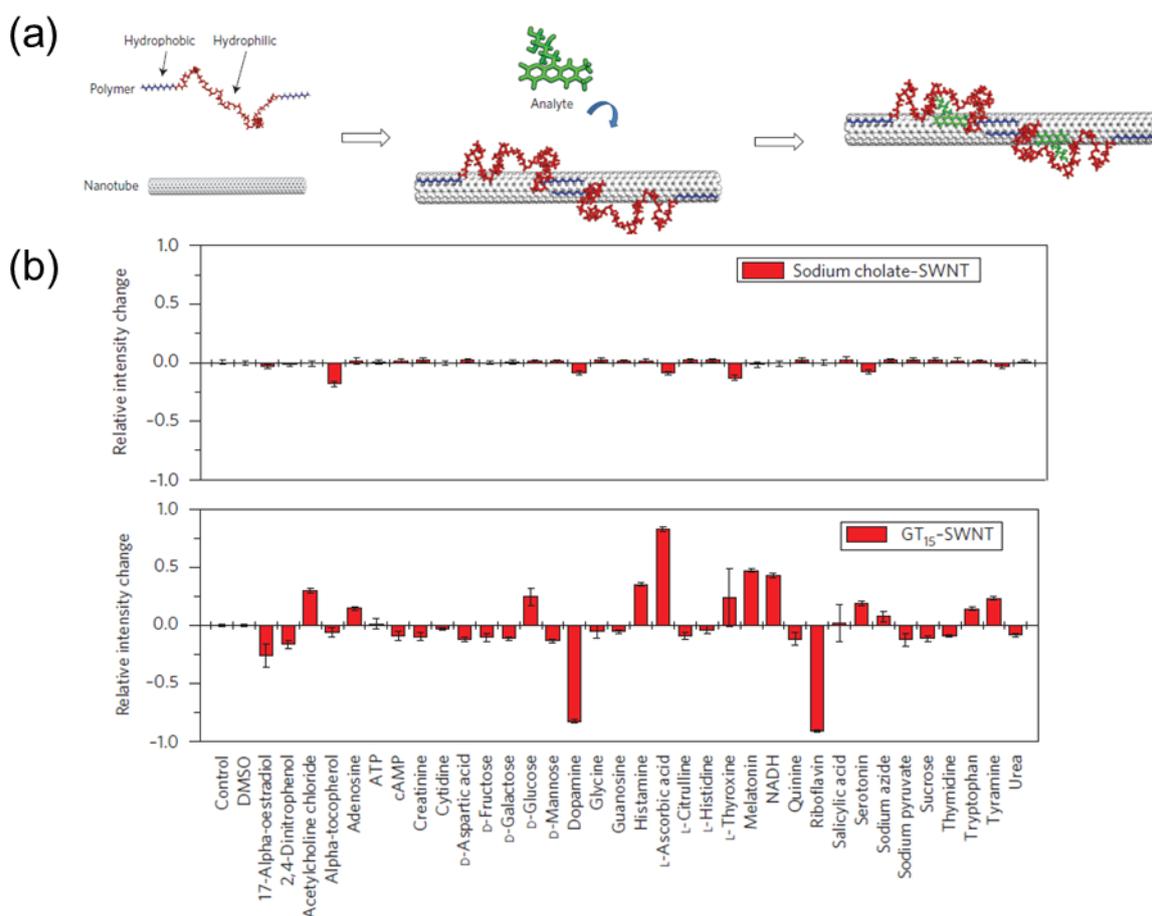


Figure 1-11. Schematic drawing for the mechanism of exciton quenching.

### 1-4-5. SWNT の光学特性を利用した応用

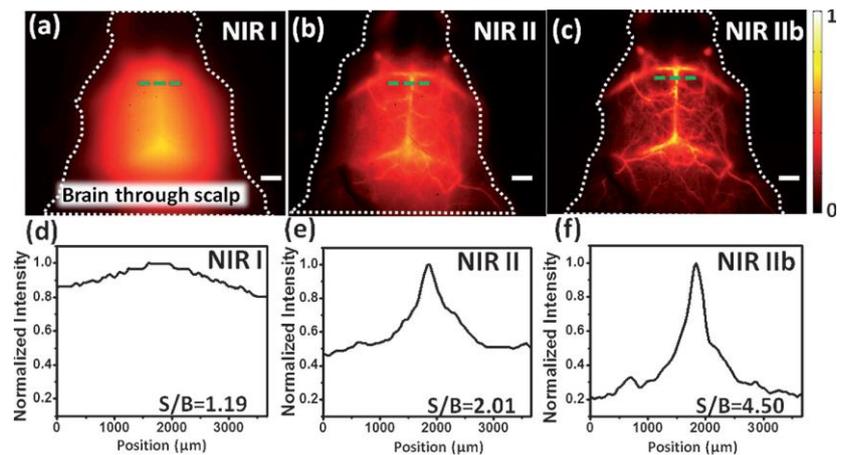
SWNT の特異な光学特性を利用した様々なアプリケーションが提案されている中で、特に SWNT の PL を利用する応用に注目が集まっている。SWNT は PL を近赤外領域に示すことや、構造安定性が高いことから、退色しないことが大きな特徴である。SWNT 表面に特定の分子を化学修飾及び物理修飾することで、SWNT を反応場として分子認識反応（センシング）を行った例が多数報告されている<sup>23-28</sup>。Strano らは SWNT を可溶化するポリマーとの複合体から生じる空間において分子認識を行うことを報告した<sup>27</sup>。これは SWNT の周囲の環境によって PL の発光波長や発光強度を変化させる現象を利用しており、SWNT とポリマー間の空間に特定分子が入り込むことで変化する SWNT の PL を観測している (Figure 1-12(a))。実際に SWNT 上で密に吸着している界面活性剤 SC の場合では分子認識を行えないのに対して、SWNT との間に空間を生じることができる DNA((GT)<sub>15</sub>) の場合だと様々な分子認識が可能であることを示している (Figure 1-12(b))。



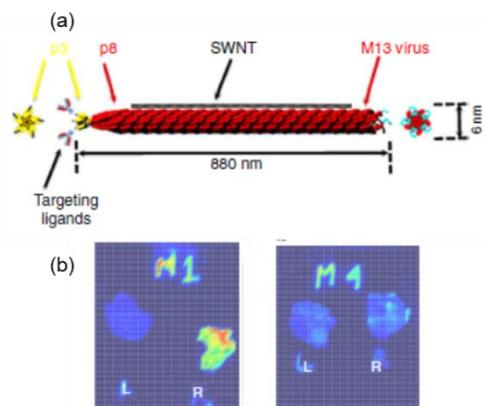
**Figure 1-12.** (a) Schematic of the molecular recognition concept. (b) Sensor response after addition several molecules. These figures were taken from ref. 27.

また、生体透過性の高い近赤外光を利用したバイオイメージング材料に向けた研究も多数行われている<sup>29</sup>。バイオイメージングとは、生物の分子や細胞レベルでの生体内作用を可視化、特性評価、測定すること<sup>30</sup>を指す。イメージングの大きな障害は、生体組織における光の低い透過率と光の散乱である。上述のように、SWNTは生体を透過し他の組織や血液に自家蛍光がほとんどない近赤外域に吸収・発光を持つ。それに加えSWNTは他の蛍光色素で問題となる光退色がないことから、長期間安定なイメージングが期待できる。バイオイメージング材料として求められる条件は発光波長領域が生体内物質の吸収領域と重ならないことが必要である。そのため可視光領域(400~700 nm)の利用を避け、NIR-1領域(700~1000 nm)、NIR-2領域(1000~1700 nm)が励起光、検出光として利用するのが最も良いとされている。NIR-2領域は生体組織の吸収・散乱がNIR-1領域よりもさらに小さく、自家蛍光を大幅に減少させることで分解能の向上及び測定深度の増加が期待できる。近年ではNIR-2領域の中でも水の吸収(1400~1500 nm)を避けたNIR-2b領域(1500~1700 nm)を利用することで、さらに高分解能のイメージングが可能となることも報告されている(Figure 1-13)<sup>31</sup>。特にSWNTはNIR-1領域やNIR-2領域の光で励起・検出可能であることや、形状やサイズの観点から細胞に取り込まれやすい<sup>32</sup>、というメリットが存在する。

一般的に生体親和性の高い分子をSWNTの分散剤として利用することで生体内でのSWNTの利用を可能にしている。このときの分散剤に対して特定の箇所と相互作用するように設計することで目的の場所への選択的な集積を引き起こすことが出来る。実際にBelcharらはM13バクテリオファージをSWNTの分散剤として利用することによって、生体内でSWNTの選択的な集積効果を引き起こし、イメージングによる観察を行った<sup>33</sup>(Figure 1-14)。

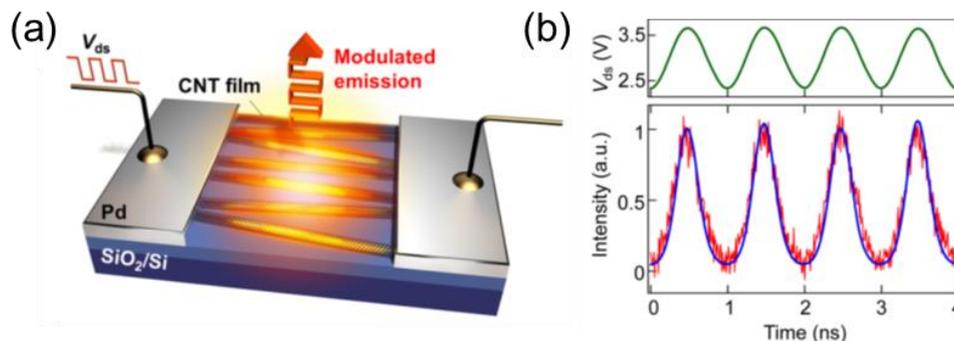


**Figure 1-13.** Fluorescence images of the cerebrovasculature of mice without craniotomy in the (a) NIR-1, (b) NIR-2 and (c) NIR-2b regions, with the corresponding SBR (signal-to-background ratios) analysis shown in (d)-(f). Scale bars: 2mm. These figures are taken from ref. 31.



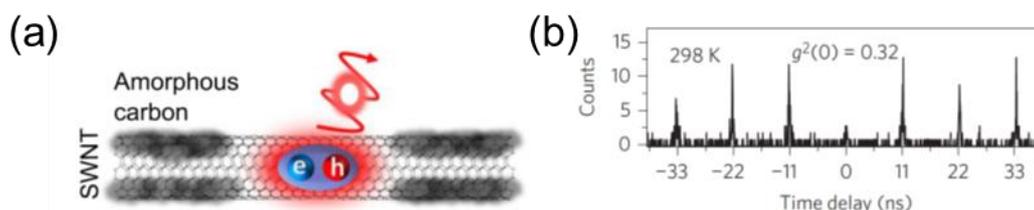
**Figure 1-14.** Schematic of the SWNT probe and representative muscle tissue, denoting the right flank (R, site of infection) and the left flank (L, control). Mouse 1 received the targeted anti-*S. aureus*-M13-SWNT probe, while (b) Mouse 4 was injected non-targeted M-13 SWNT probe. These figures are taken from ref. 33.

SWNT は高い一次元性、電気伝導特性を有しながらも、基板上への直接的な集積が可能であることから従来の半導体を大きく超える、発光デバイスに向けた材料として注目されている。2003年に架橋 SWNT を利用した電界効果トランジスタ発光デバイスが報告された<sup>34</sup>。その後、2010年には SWNT の発光ダイオードも作製され、発光の半値幅が $\sim 35$  meV と高い性能を示した<sup>35</sup>。また、SWNT の小さな熱容量を利用した高速で動作する発光デバイスも報告された。シリコン上に SWNT 薄膜を集積することでパルス幅は $\sim 150$  ps という超高速な発光応答を示し、LED よりもはるかに速い発光デバイスを実現した<sup>36</sup> (Figure 1-15)。



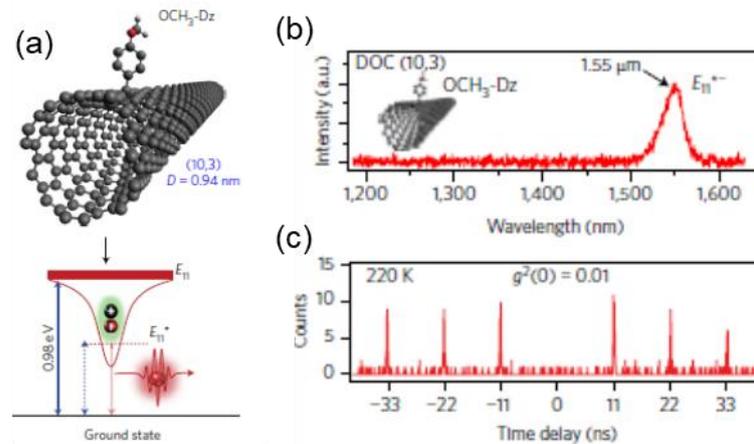
**Figure 1-15.** (a) Schematic illustration of the device. CNT film is lying on a SiO<sub>2</sub>/Si substrate between two Pd electrodes. Modulated blackbody emission is obtained by applying either a rectangular or pulsed bias voltage  $V_{ds}$ . (b) Experimental high speed emission modulation (red curve) under a continuous input of 1 Gbps (green curve). These figures are taken from ref. 36.

また SWNT の特性を活かした光学デバイスとしては、一次元構造に伴う励起子ダイナミクスを利用した単一光子源としての応用も提案されている。単一光子源は 1 パルス中に含まれる光子を 1 個に制限できる素子であり、量子力学に関する基礎研究分野や安全な量子暗号通信などの応用分野において近年注目されている。特に量子暗号通信には通信波長帯である波長 1300 ~ 1500 nm での単一光子伝送が必要とされている。従来の単一光子源は化合物半導体量子ドットなどで実現されているが、極低温のみでしか動作しないことが課題である。その中で、2015年に牧らは SWNT が単一光子発生の証拠であるアンチバウンディング観測が、室温で可能であることを明らかにした<sup>37</sup>。これは SWNT 上の欠陥サイトなどに生じる局在励起子の形成 (励起子の閉じ込め) により 1 つの励起子から 1 つの光子を取り出すことが可能となることを示唆している (Figure 1-16(a))。また Htoon らは SWNT に対して酸素の導入を制御し、局在励起子の高効率な生成を試みた<sup>38</sup>。アンチバウンディングの検出には 2 つの検出器が用いられる。一方の検出器で光を検出した際には同時



**Figure 1-16.** (a) Schematic illustration of the exciton confinement effect from amorphous carbon surrounding a SWNT. (b) The result of photon correlation measurement of individual SWNT at 298K. These figures are taken from (a) ref. 37 and (b) ref. 38.

に他方の検出器では光子が観測される確立が下がる。この場合、光子相関測定における遅延時間ゼロで規格化された 2 次の相関関数の値 ( $g^2(0)$ ) は 1 を下回り、この値が低いほど高いアンチバウニングの効率を示す。量子暗号技術へ実用化する場合は 2 光子同時発生の実確な抑制を示す  $g^2(0) < 0.5$  が求められているが、彼らの報告では  $g^2(0) = 0.32$  と良い値を示している ((b))。さらに近年ではアリールジアゾニウム塩 (Ar-Dz) による  $sp^3$  欠陥による局在化励起子を利用し、欠陥準位とカイラリティを対応させることで通信波長領域での単一光子発光を観測した<sup>39</sup>。その結果、通信波長 1.55  $\mu\text{m}$  における  $g^2(0) = 0.01$  を記録した。



**Figure 1-17.** (a) Illustration of exciton localization and wavelength-tunable defect-state emission in aryl-functionalized SWNTs. (b) PL spectrum and (c) second-order photon correlation ( $g^2$ ) plots of (10,3) SWNTs functionalized with MeO-Dz in DOC encapsulation. These figure are taken from ref. 39.

本章では SWNT の基本的な特性、特に発光特性から発光を利用した応用まで述べた。SWNT は 1 次元構造に由来する特異な発光特性から、現在も基礎研究から実用化に向けた研究が活発に行われている。しかしながら、応用を考えるうえで SWNT の発光特性にはその構造の剛直性から発光波長の制御が難しいことや励起子効果による量子収率の大幅な低下が大きな課題となっている。次章ではこれらの課題を解決するためのブレイクスルーとなりうる新たな発見について述べ、その発見に対する現在までの知見について紹介する。

### 1-5. 局所化学修飾法による SWNT の光学的特性変化

SWNT に非共有的に化学修飾することで、SWNT の電子特性を選択的に変化させることができる<sup>40</sup>。しかし、化学修飾は SWNT に  $sp^3$  結合を導入することで、SWNT 由来の規則的な $\pi$ 電子構造が失われ、光学的な電子遷移が起こらなくなる。つまり、SWNT 特有の光吸収や発光が消失してしまう (Figure 1-18)<sup>41</sup>。

その中で 2010 年に、Weisman らは極めて少量の酸素が導入された SWNT (O-doped SWNT) が有用な光学特性の変化を示すことを明らかにした<sup>42</sup>。界面活性剤 Sodium tridecylbenzenesulfonate (STBS) で可溶化した(6,5)リッチ SWNT に低濃度のオゾンを含んだ水を加え、光照射することで、酸素の導入量を制限することが出来る。その結果、(6,5)SWNT 由来の  $E_{11}$  の発光が大きく抑制され、長波長側に新たなピーク ( $E_{11}^*$ ) が観察された (Figure 1-19(a))。

光照射時間の増加につれて、 $E_{11}$  の強度が減少し、 $E_{11}^*$  の強度が増加しているため、 $E_{11}^*$  が酸素原子の導入されたサイトに由来し、そのサイトの数が増えるに従って  $E_{11}$  の強度が減少していると考えられる。通常の SWNT は連続した $\pi$ 共役構造より縮退した電子構造を有する。その中で酸素原子が導入されたサイトでは SWNT の構造対称性を壊し、縮退している HOMO、LUMO の分裂を引き起こす。その結果、酸素原子導入サイトのみ SWNT の電子状態の変化を引き起こすことを示している<sup>43</sup>。そのため、励起光のほぼすべては未修飾サイトで起こり、 $E_{11}^*$  の吸収はほとんど観測されない (Figure 1-19(b))。

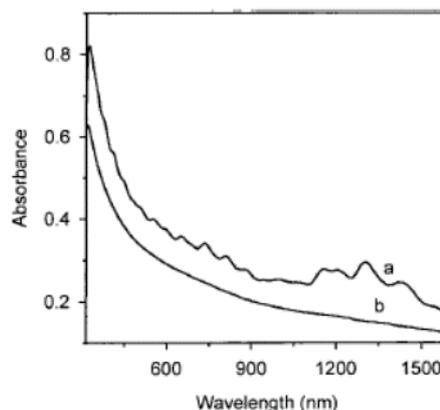


Figure 1-18. Absorption spectra in DMF, illustrating the loss of structure on functionalization; (a) pristine SWNT and (b) functionalized SWNT. This figure is taken from ref. 41.

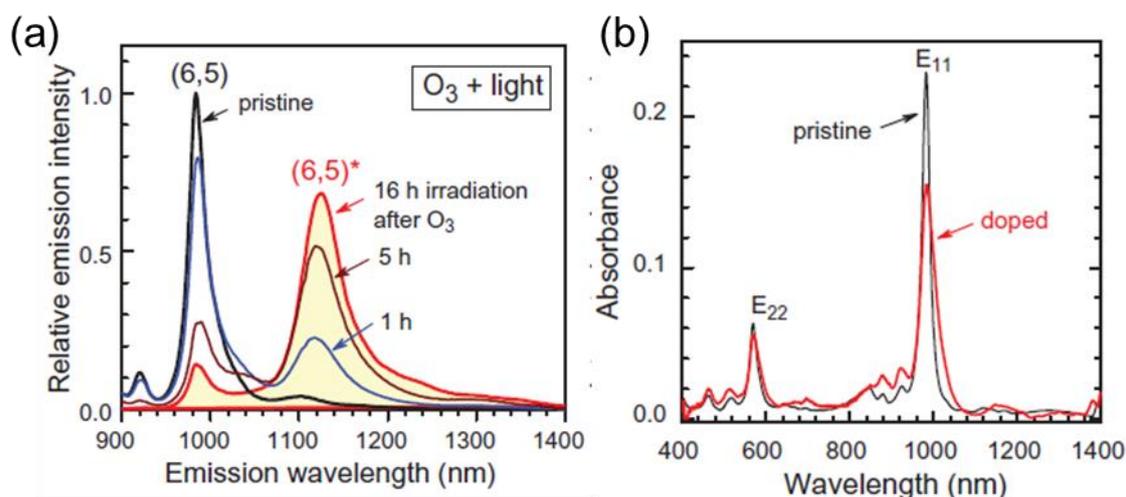
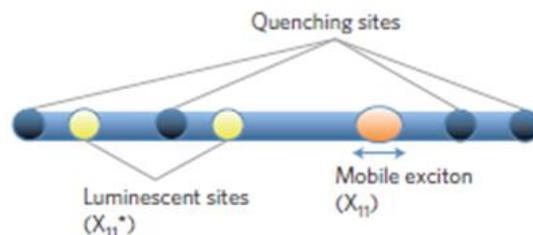
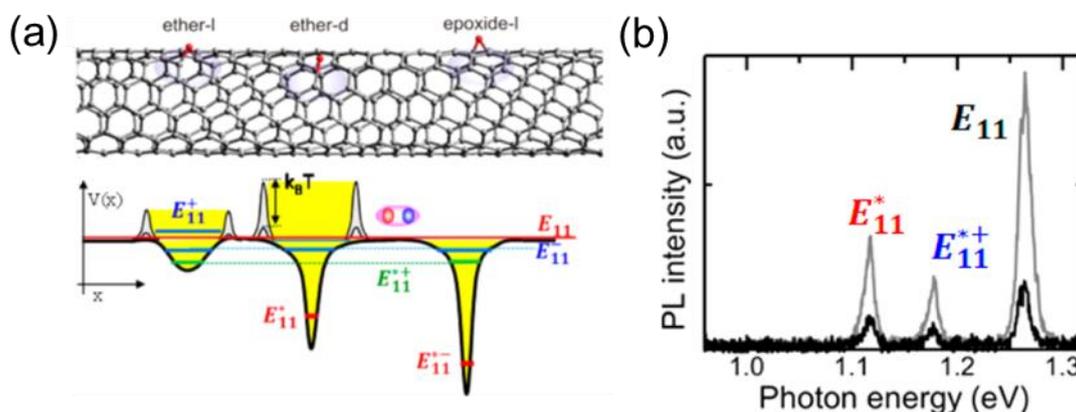


Figure 1-19. Spectral changes in a (6,5)-enriched SWNT dispersion exposed to ozone and light. (a) Emission spectra measured with 785 nm excitation after a single treatment with ozone and 1 to 16 hours of white-light irradiation. (b) Absorption spectra of the SWNT before (black) and after (red) treatment with ozone and light. These figures were taken from ref. 42.

$E_{11}^*$ の発光は局所的に電子状態が変化した酸素原子導入サイトに生じた自由励起子がトラップされることによって発光が起こると考察されている (Figure 1-20)。また 2013 年に Matsuda らが、O-doped SWNT は従来の SWNT よりもはるかに高い量子収率 (最大 18 倍) を示すことを報告した<sup>44</sup>。これは O-doped SWNT 上の酸素原子導入サイトに自由励起子をトラップすることで、欠陥などの消光サイトへの励起子の衝突や励起子同士の衝突 (EEA) を抑制することができるためである。さらに興味深いことに O-doped SWNT は酸素の導入される構造によって異なる波長にピークを示すことも報告されている (Figure 1-21(b))<sup>45</sup>。 $E_{11}$ の発光ピークに対して、O-doped SWNT の酸素原子の導入構造がエーテル構造のときは約 130 meV 低いエネルギーの  $E_{11}^*$ 、エポキシド構造のときは約 300 meV 低いエネルギーの  $E_{11}^*$ のピークをそれぞれ形成する (Figure 1-21(a))。これは酸素原子の導入構造によって SWNT の電子状態に与える摂動が異なるためと考えられているが、未だ詳細については不明な点が多い。

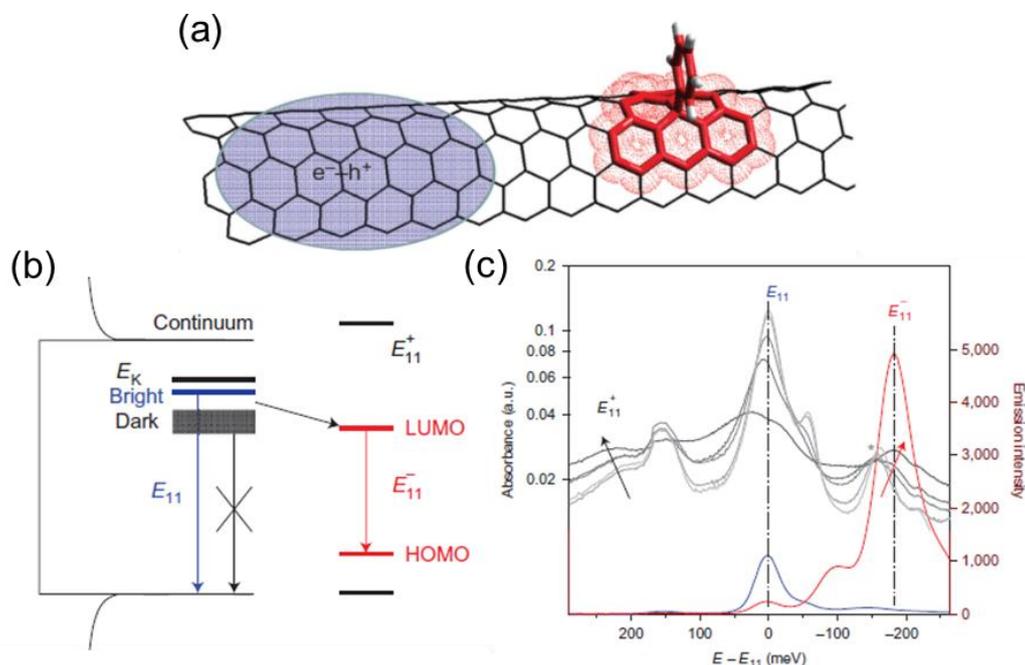


**Figure 1-20.** Schematic of exciton migration and successive trapping by local quenching sites (including the end sites of SWNT) or by local luminescent sites. This figure is taken from ref. 44.



**Figure 1-21.** (a) Structure of ether-l (left), ether-d (center), and epoxide-l (right) adducts on a segment of (6,5) SWNT. Deep trap states and states that result from the brightening of dark states are marked with brown and blue lines, respectively. Bright exciton states of undoped tube is represented by the red line. Fluctuation of small potential barriers in the vicinity of the trap site leads to fluctuation of exciton trapping efficiency and negatively correlated PL intensity fluctuations between  $E_{11}$  (top),  $E_{11}^*$  (middle), and  $E_{11}^-$  (bottom). (b) Low temperature PL spectra of the O-doped SWNT at low (black) and high (gray) pump powers. These figures were taken from ref. 45.

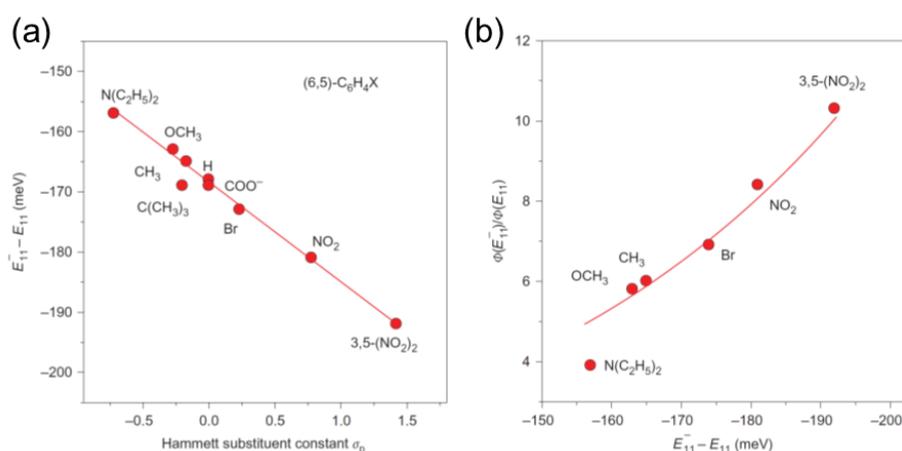
2010年のWeismanらの報告から、ほんのわずかな修飾の導入に伴うSWNTの発光特性の変化は酸素原子の導入のみならず、様々な修飾方法によって引き起こすことが出来ることが分かり、複数のグループによって報告されている<sup>46-51</sup>。WangらはSWNT上にアルキル鎖<sup>46</sup>やアリールジアゾニウム塩(Dz)によって修飾<sup>47</sup>したSWNT(Ar-SWNT)においても同様な新たなPLピーク $E_{11}^*$ を生じることを報告した(Figure 1-22)。



**Figure 1-22.** (a) Schematic illustration of a SWNT with chemical modification. (b) Covalently attaching an aryl functional group to the sidewall of a SWNT introduces a  $sp^3$  defect in the  $sp^2$  carbon lattice. This symmetry-breaking  $sp^3$  defect splits the doubly degenerate frontier orbitals to create local energy minimum from which the exciton can optically emit efficiently as  $E_{11}^*$ . (c) Correlated absorption (grey to dark lines) and PL (colored) spectral evolution revealed energy splitting of  $E_{11}$  frontier orbitals in (6,5)- $C_6H_4NO_2$ . These figures were taken from ref. 47.

以上のように、ほんのわずかな化学修飾を導入した(局所化学修飾)SWNTはPLを用いる応用を考える上で大きな利点を有する。通常SWNTのPLを利用する際は、可視光領域の $E_{22}$ で励起しなければならず、近赤外領域の $E_{11}$ 発光の特徴である高い生体透過性を活かすことが出来ない。 $E_{11}$ でも励起可能であるが、励起波長と発光波長が近すぎるため検出が困難である。しかし局所化学修飾SWNTの場合は近赤外領域の $E_{11}$ で励起可能しても、大きくレッドシフトした高発光の $E_{11}^*$ で検出可能であり、近赤外光の特徴を活かすことが出来る。つまり局所化学修飾したSWNTは①発光効率の大幅な向上、②大きくレッドシフトした $E_{11}^*$ を生成、という点から非常に注目が集まっている。

特に Dz による局所化学修飾は与える化学修飾の置換基によって  $E_{11}^*$  の発光波長や発光強度が変化する現象も見られている。この発光波長の変化は置換基の電子求引性、電子供与性を表すパラメーターであるハメット則置換基定数に依存してリニアな相関が得られた (Figure 1-23(a))。例えば電子求引性である  $-\text{NO}_2$  基は、(6,5)SWNT において 180 meV のピークシフト ( $E_{11}-E_{11}^*$ ) を与え、電子供与基である  $-\text{OCH}_3$  基は 160 meV のピークシフトを与える。また、同グループからは pH の変化に伴って置換基がプロトン化、脱プロトン化を起こすことで発光波長が変化することも報告している<sup>52</sup>。すなわち、これらの報告は与える修飾分子の構造や特性というわずかな変化だけで、SWNT の物性、つまり発光波長が変調できることを示唆している。通常 SWNT はカイラリティにより発光波長が決まっているため、波長の制御は困難であるが、局所化学修飾した SWNT は与える化学修飾の置換基だけで発光波長を変調出来るため、非常に興味深い。



**Figure 1-23.** (a) The new PL peak of covalently functionalized (6,5) SWNTs occurs at a red-shifted energy that is linearly correlated with the Hammett substituent constant of the terminating moieties on the aryl functional group. (b) The maximum PL brightening,  $\Phi(E_{11}^*)/\Phi(E_{11})$ , of covalently functionalized (6,5) SWNTs increases exponentially as a function of the red-shifted energy. These figures were taken from ref. 47.

しかし、以上の局所化学修飾 SWNT は非常にわずかな数の修飾のみの導入 (SWNT 約 20 nm に 1 つの修飾、炭素原子 2000 に対して 1 つの修飾) であるため、通常の方法では修飾分子が SWNT に与える効果について詳細に解析することが出来ない。現在では、PL 測定やそのダイナミクス評価、光吸収、ラマン測定といった分光学的な手法のみ、局所化学修飾による SWNT への効果を調べることが出来る唯一の手法である。そのため、局所化学修飾の効果について、理論計算による基礎物性の知見は得られているものの、実験的に詳細に調べた報告は存在しない。そのため局所化学修飾 SWNT の電子準位の解明や制御を行うことは局所化学修飾の利点を活かし、さらなる SWNT の応用拡大に繋がると考えられる。

## 1-6. 本論文の構成

SWNT の発光には、発光波長制御が困難であることやその量子収率が極めて低いという課題が存在する。SWNT の発光波長はカイラリティにより制限されており、また環境効果による波長のシフトも詳細について不明な点が多いため、その制御は困難である。また SWNT の量子収率は水溶液中で 1%以下と極めて低いことも知られている<sup>53</sup>。これは前述した励起子効果だけでなく、環境効果も大きな要因であると考えられている。そのため、発光波長の制御や量子収率の向上は、SWNT の発光特性の有効な利用に向けて改善すべき要素である。一方、局所的な化学修飾を導入した SWNT は Dz の添加という簡単な操作のみで、1-4 章で述べたような発光波長の制御、量子収率の大幅な向上をそれぞれ達成することができる<sup>47</sup>。しかし、局所化学修飾の効果について現在わかっているのは修飾後の PL に  $E_{11}^*$ が生じるという現象だけであり、どのような原理で生じているのか不明な点が多い。また  $E_{11}^*$ の波長のシフトについても詳しいことはわかっておらず、これらの現象の解明が求められている。

そこで本研究では修飾分子と SWNT の PL 特性との相関を明らかにすることを目的とする。特に Dz により局所化学修飾した SWNT の修飾構造が与える SWNT の特性変化に着目した。これらを明らかにすることで、通常ではカイラリティに依存した SWNT の発光特性が後から行う修飾操作だけで制御可能になり、また新たな発光特性を産み出す可能性もある。

本論文では、第 2 章では局所化学修飾 SWNT の修飾分子に応じた SWNT の物性変化を電子準位解析によって評価を試みた。これにより、SWNT の物性制御を修飾分子のみだけで行うための指針を得ることを目指した。第 3 章では局所化学修飾 SWNT の修飾構造制御による新規発光開拓を試みた。ここでは修飾分子を変化させることで、得られる修飾構造制御について記載した。

本論文の構成は第 1 章に緒言、第 2 章及び第 3 章に局所化学修飾した SWNT の電子準位決定、第 4 章に修飾構造制御による SWNT の新規発光特性の開拓、第 5 章に結論で構成されている。

## 参考文献

1. Zhang, Y.; Wang, Y.; Song, J.; Qu, J.; Li, B.; Zhu, W.; Wong, W. Y., Near - Infrared Emitting Materials Via Harvesting Triplet Excitons: Molecular Design, Properties, and Application in Organic Light Emitting Diodes. *Adv. Opt. Mater.* **2018**, *6*, 1800466.
2. Iijima, S., Helical Microtubules of Graphitic Carbon. *Nature* **1991**, *354*, 56-58.
3. Iijima, S.; Ichihashi, T., Single-Shell Carbon Nanotubes of 1-nm Diameter. *Nature* **1993**, *363*, 603-605.
4. Bachilo, S. M.; Strano, M. S.; Kittrell, C.; Hauge, R. H.; Smalley, R. E.; Weisman, R. B., Structure-Assigned Optical Spectra of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Science* **2002**, *298*, 2361-6.
5. O'connell, M. J.; Bachilo, S. M.; Huffman, C. B.; Moore, V. C.; Strano, M. S.; Haroz, E. H.; Rialon, K. L.; Boul, P. J.; Noon, W. H.; Kittrell, C., Band Gap Fluorescence from Individual Single-Walled Carbon Nanotubes. *Science* **2002**, *297*, 593-596.
6. Kataura, H.; Kumazawa, Y.; Maniwa, Y.; Umez, I.; Suzuki, S.; Ohtsuka, Y.; Achiba, Y., Optical Properties of Single-Wall Carbon Nanotubes. *Synth. Met.* **1999**, *103*, 2555-2558.
7. Weisman, R. B.; Bachilo, S. M., Dependence of Optical Transition Energies on Structure for Single-Walled Carbon Nanotubes in Aqueous Suspension: An Empirical Kataura Plot. *Nano Lett.* **2003**, *3*, 1235-1238.
8. Choi, J. H.; Strano, M. S., Solvatochromism in Single-Walled Carbon Nanotubes. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 3114.
9. Ohno, Y.; Iwasaki, S.; Murakami, Y.; Kishimoto, S.; Maruyama, S.; Mizutani, T., Chirality-Dependent Environmental Effects in Photoluminescence of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 235427.
10. Ohno, Y.; Iwasaki, S.; Murakami, Y.; Kishimoto, S.; Maruyama, S.; Mizutani, T., Excitonic Transition Energies in Single - Walled Carbon Nanotubes: Dependence on Environmental Dielectric Constant. *Phys. Status. Solidi B* **2007**, *244*, 4002-4005.
11. Larsen, B. A.; Deria, P.; Holt, J. M.; Stanton, I. N.; Heben, M. J.; Therien, M. J.; Blackburn, J. L., Effect of Solvent Polarity and Electrophilicity on Quantum Yields and Solvatochromic Shifts of Single-Walled Carbon Nanotube Photoluminescence. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 12485-12491.
12. Wang, F.; Dukovic, G.; Brus, L. E.; Heinz, T. F., The Optical Resonances in Carbon Nanotubes Arise from Excitons. *Science* **2005**, *308*, 838-841.
13. Spataru, C. D.; Ismail-Beigi, S.; Benedict, L. X.; Louie, S. G., Excitonic Effects and Optical Spectra of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 077402.
14. Lüer, L.; Hoseinkhani, S.; Polli, D.; Crochet, J.; Hertel, T.; Lanzani, G., Size and Mobility of Excitons in (6, 5) Carbon Nanotubes. *Nat. Phys.* **2009**, *5*, 54-58.
15. Ando, T., Effects of Valley Mixing and Exchange on Excitons in Carbon Nanotubes with Aharonov–Bohm Flux. *J. Phys. Soc. Jpn.* **2006**, *75*, 024707.
16. Matsunaga, R.; Matsuda, K.; Kanemitsu, Y., Evidence for Dark Excitons in a Single Carbon Nanotube Due to the Aharonov-Bohm Effect. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *101*, 147404.
17. Cognet, L.; Tsyboulski, D. A.; Rocha, J.-D. R.; Doyle, C. D.; Tour, J. M.; Weisman, R. B., Stepwise Quenching of Exciton Fluorescence in Carbon Nanotubes by Single-Molecule Reactions. *Science* **2007**, *316*, 1465-1468.
18. Moritsubo, S.; Murai, T.; Shimada, T.; Murakami, Y.; Chiashi, S.; Maruyama, S.; Kato, Y., Exciton Diffusion

- in Air-Suspended Single-Walled Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *104*, 247402.
19. Koyama, T.; Miyata, Y.; Kishida, H.; Shinohara, H.; Nakamura, A., Photophysics in Single-Walled Carbon Nanotubes with (6, 4) Chirality at High Excitation Densities: Bimolecular Auger Recombination and Phase-Space Filling of Excitons. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 1974-1981.
  20. Hertel, T.; Himmelein, S.; Ackermann, T.; Stich, D.; Crochet, J., Diffusion Limited Photoluminescence Quantum Yields in 1-D Semiconductors: Single-Wall Carbon Nanotubes. *ACS Nano* **2010**, *4*, 7161-7168.
  21. Matsuda, K.; Inoue, T.; Murakami, Y.; Maruyama, S.; Kanemitsu, Y., Exciton Dephasing and Multiexciton Recombinations in a Single Carbon Nanotube. *Phys. Rev. B* **2008**, *77*, 033406.
  22. Zhao, H.; Mazumdar, S., Electron-Electron Interaction Effects on the Optical Excitations of Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 157402.
  23. Oliveira, S. F.; Bisker, G.; Bakh, N. A.; Gibbs, S. L.; Landry, M. P.; Strano, M. S., Protein Functionalized Carbon Nanomaterials for Biomedical Applications. *Carbon* **2015**, *95*, 767-779.
  24. Satishkumar, B.; Brown, L. O.; Gao, Y.; Wang, C.-C.; Wang, H.-L.; Doorn, S. K., Reversible Fluorescence Quenching in Carbon Nanotubes for Biomolecular Sensing. *Nat. Nanotechnol.* **2007**, *2*, 560.
  25. Barone, P. W.; Baik, S.; Heller, D. A.; Strano, M. S., Near-Infrared Optical Sensors Based on Single-Walled Carbon Nanotubes. *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 86.
  26. Li, C.; Shi, G., Carbon Nanotube-Based Fluorescence Sensors. *J. Photochem. Photobiol. C-Photochem. Rev.* **2014**, *19*, 20-34.
  27. Zhang, J.; Landry, M. P.; Barone, P. W.; Kim, J.-H.; Lin, S.; Ulissi, Z. W.; Lin, D.; Mu, B.; Boghossian, A. A.; Hilmer, A. J., Molecular Recognition Using Corona Phase Complexes Made of Synthetic Polymers Adsorbed on Carbon Nanotubes. *Nat. Nanotechnol.* **2013**, *8*, 959-968.
  28. Beyene, A.; Alizadehmojarad, A. A.; Dorlhiac, G.; Goh, N.; Streets, A.; Král, P.; Vukovic, L.; Landry, M. P., Ultralarge Modulation of Fluorescence by Neuromodulators in Carbon Nanotubes Functionalized with Self-Assembled Oligonucleotide Rings. *Nano Lett.* **2018**.
  29. Hong, G.; Diao, S.; Antaris, A. L.; Dai, H., Carbon Nanomaterials for Biological Imaging and Nanomedicinal Therapy. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 10816-10906.
  30. Mankoff, D. A., A Definition of Molecular Imaging. *J. Nucl. Med.* **2007**, *48*, 18N-21N.
  31. Diao, S.; Blackburn, J. L.; Hong, G.; Antaris, A. L.; Chang, J.; Wu, J. Z.; Zhang, B.; Cheng, K.; Kuo, C. J.; Dai, H., Fluorescence Imaging in Vivo at Wavelengths Beyond 1500 Nm. *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 14971-14975.
  32. Peretz, S.; Regev, O., Carbon Nanotubes as Nanocarriers in Medicine. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2012**, *17*, 360-368.
  33. Bardhan, N. M.; Ghosh, D.; Belcher, A. M., Carbon Nanotubes as in Vivo Bacterial Probes. *Nat. Comm.* **2014**, *5*, 4918.
  34. Misewich, J.; Martel, R.; Avouris, P.; Tsang, J.; Heinze, S.; Tersoff, J., Electrically Induced Optical Emission from a Carbon Nanotube Fet. *Science* **2003**, *300*, 783-786.
  35. Mueller, T.; Kinoshita, M.; Steiner, M.; Perebeinos, V.; Bol, A. A.; Farmer, D. B.; Avouris, P., Efficient Narrow-Band Light Emission from a Single Carbon Nanotube P-N Diode. *Nat. Nanotechnol.* **2010**, *5*, 27.
  36. Mori, T.; Yamauchi, Y.; Honda, S.; Maki, H., An Electrically Driven, Ultrahigh-Speed, on-Chip Light Emitter

Based on Carbon Nanotubes. *Nano Lett.* **2014**, *14*, 3277-3283.

37. Endo, T.; Ishi-Hayase, J.; Maki, H., Photon Antibunching in Single-Walled Carbon Nanotubes at Telecommunication Wavelengths and Room Temperature. *Appl. Phys. Lett.* **2015**, *106*, 113106.
38. Ma, X.; Hartmann, N. F.; Baldwin, J. K.; Doorn, S. K.; Htoon, H., Room-Temperature Single-Photon Generation from Solitary Dopants of Carbon Nanotubes. *Nat. Nanotechnol.* **2015**, *10*, 671-675.
39. He, X.; Hartmann, N. F.; Ma, X.; Kim, Y.; Ihly, R.; Blackburn, J. L.; Gao, W.; Kono, J.; Yomogida, Y.; Hirano, A., Tunable Room-Temperature Single-Photon Emission at Telecom Wavelengths from Sp<sup>3</sup> Defects in Carbon Nanotubes. *Nat. Photonics* **2017**, *11*, 577.
40. Banerjee, S.; Hemraj-Benny, T.; Wong, S. S., Covalent Surface Chemistry of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 17-29.
41. Bahr, J. L.; Yang, J.; Kosynkin, D. V.; Bronikowski, M. J.; Smalley, R. E.; Tour, J. M., Functionalization of Carbon Nanotubes by Electrochemical Reduction of Aryl Diazonium Salts: A Bucky Paper Electrode. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6536-42.
42. Ghosh, S.; Bachilo, S. M.; Simonette, R. A.; Beckingham, K. M.; Weisman, R. B., Oxygen Doping Modifies near-Infrared Band Gaps in Fluorescent Single-Walled Carbon Nanotubes. *Science* **2010**, *330*, 1656-9.
43. Mu, J.; Ma, Y.; Yin, H.; Liu, C.; Rohlfing, M., Photoluminescence of Single-Walled Carbon Nanotubes: The Role of Stokes Shift and Impurity Levels. *Phys. Rev. Lett.* **2013**, *111*, 137401.
44. Miyauchi, Y.; Iwamura, M.; Mouri, S.; Kawazoe, T.; Ohtsu, M.; Matsuda, K., Brightening of Excitons in Carbon Nanotubes on Dimensionality Modification. *Nat. Photonics* **2013**, *7*, 715-719.
45. Ma, X.; Adamska, L.; Yamaguchi, H.; Yalcin, S. E.; Tretiak, S.; Doorn, S. K.; Htoon, H., Electronic Structure and Chemical Nature of Oxygen Dopant States in Carbon Nanotubes. *ACS Nano* **2014**, *8*, 10782-10789.
46. Zhang, Y.; Valley, N.; Brozena, A. H.; Piao, Y.; Song, X.; Schatz, G. C.; Wang, Y., Propagative Sidewall Alkylcarboxylation That Induces Red-Shifted near-Ir Photoluminescence in Single-Walled Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 826-30.
47. Piao, Y.; Meany, B.; Powell, L. R.; Valley, N.; Kwon, H.; Schatz, G. C.; Wang, Y., Brightening of Carbon Nanotube Photoluminescence through the Incorporation of sp<sup>3</sup> Defects. *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 840-845.
48. Maeda, Y.; Takehana, Y.; Yamada, M.; Suzuki, M.; Murakami, T., Control of the Photoluminescence Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes by Alkylation and Subsequent Thermal Treatment. *Chem. Comm.* **2015**, *51*, 13462-13465.
49. Maeda, Y.; Higo, J.; Amagai, Y.; Matsui, J.; Ohkubo, K.; Yoshigoe, Y.; Hashimoto, M.; Eguchi, K.; Yamada, M.; Hasegawa, T., Helicity-Selective Photoreaction of Single-Walled Carbon Nanotubes with Organosulfur Compounds in the Presence of Oxygen. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6356-6362.
50. Kwon, H.; Furmanchuk, A. o.; Kim, M.; Meany, B.; Guo, Y.; Schatz, G. C.; Wang, Y., Molecularly Tunable Fluorescent Quantum Defects. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 6878-6885.
51. Chiu, C. F.; Saidi, W. A.; Kagan, V. E.; Star, A., Defect-Induced near-Infrared Photoluminescence of Single-Walled Carbon Nanotubes Treated with Polyunsaturated Fatty Acids. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 4859-4865.
52. Kwon, H.; Kim, M.; Meany, B.; Piao, Y.; Powell, L. R.; Wang, Y., Optical Probing of Local Ph and Temperature in Complex Fluids with Covalently Functionalized, Semiconducting Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. C* **2015**,

119, 3733-3739.

53. Crochet, J.; Clemens, M.; Hertel, T., Quantum Yield Heterogeneities of Aqueous Single-Wall Carbon Nanotube Suspensions. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8058-8059.

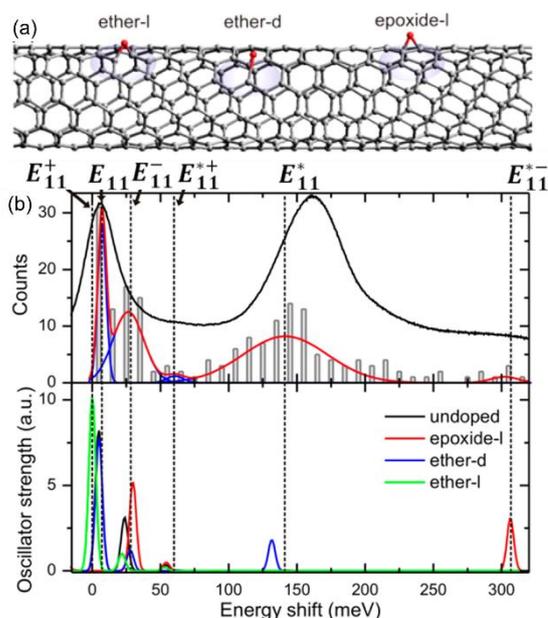
## 第2章

### 酸素ドーピング SWNT の実験的な電子準位評価

#### 2-1. 序

SWNT に対して修飾基の導入は、1) SWNT の電子特性の変調<sup>1</sup>、2) SWNT の分散性の向上<sup>2</sup>、3) 金属性 SWNT の除去<sup>3,4</sup>が目的であった。しかし、このような修飾基の導入は SWNT の $\pi$ 骨格を壊すことで、その光学特性を大きく抑制する。その中で、導入する修飾基の数をごく少数に制限した局所化学修飾 (SWNT 約 20 nm に 1 つの修飾、炭素原子 2000 に対して 1 つの修飾) は、元々の SWNT 発光 ( $E_{11}$ ) よりも大きくレッドシフトした新たな発光  $E_{11}^*$  を生成し、その量子収率は最大 28 倍まで向上することを示した<sup>5</sup>。修飾反応としてオゾンによる酸化を利用した酸素ドーピング SWNT (O-doped SWNT) は、分散状態の SWNT にオゾンを少量溶かした溶液を添加し、光照射することでする手法<sup>6</sup>に加え、バルクの SWNT に対してオゾン処理する手法<sup>7</sup>でも作製することができる。この O-doped SWNT は酸素の導入構造によって  $E_{11}^*$  が変化することが理論計算によって示されており、大別して  $E_{11}$  から 150 meV 程度のレッドシフトした  $E_{11}^*$  を示すエーテル構造と 300 meV 程度のレッドシフトした  $E_{11}^*$  を示すエポキシド構造と帰属されている。実際の PL スペクトルにおいても良い一致を示していることが知られている (Figure 2-24)<sup>8</sup>。このような  $E_{11}^*$  の生成には局所の修飾サイトにおいて、その部分の電子準位が変化していることが起因している。電子準位が変化した結果、その部分のバンドギャップが減少する。その後、SWNT 上で自由に動いている励起子を修飾サイトにトラップすることでバンドギャップが減少した  $E_{11}^*$  を生成させる。そのため、局所化学修飾 SWNT の発光特性の現象について深く理解するため、またその特性を拡張させるために電子準位の理解は欠かすことが出来ない。そこで本研究では、最も基本的な特性であるそれらの電子準位を実験的に決定することを目的とした。

しかしながら局所化学修飾 SWNT の実験的な評価法として、修飾サイトの数がごく少量に限られているため、直接的な修飾構造の決定を目指した透過型電子顕微鏡 (TEM) 測定<sup>9</sup>、直接的な電子準位の決定を目指した紫外光電子分光 (UPS) 測定やサイクリックボルタンメトリーによる電気化学測定<sup>10</sup>では評価することができず間接的な分光学的な測定法に限定されている。現在では、PL 測定や吸収、ラマン分光等の分光学的手法でそれらの局所化学修飾の SWNT の特性が解析さ

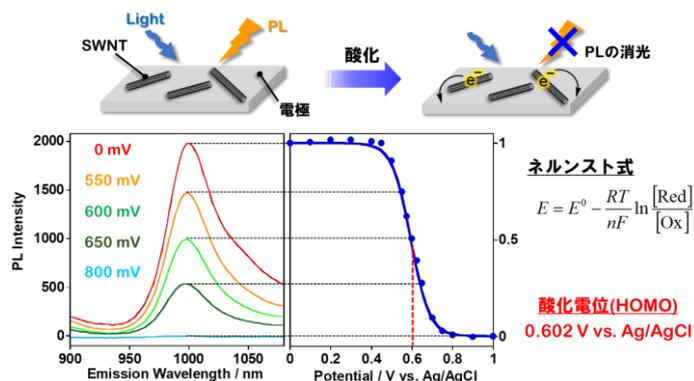


**Figure 2-24.** (a) Structure of ether and epoxide adducts on s segment of SWNT. (b) Upper panel: a histogram of experimentally observed spectral features in oxygen-doped SWNTs. Lower panel: theoretically calculated absorption spectra of different electronic states in undoped SWNTs and O-doped SWNTs with different functional groups. These figures are taken from ref. 8.

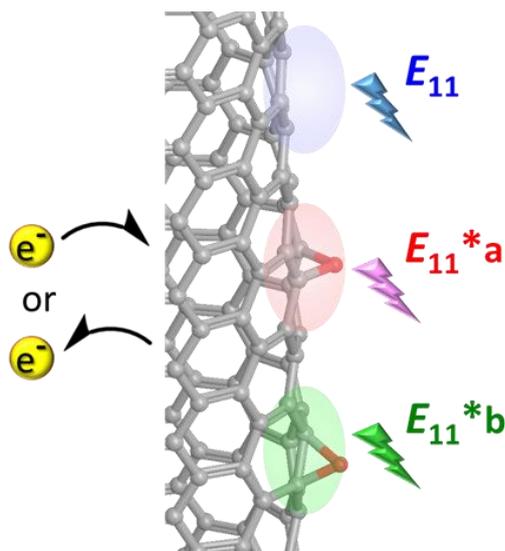
れている。その中で特に PL 測定のみが、励起子トラップにより修飾の数が少ない状態でも修飾サイトの状態を  $E_{11}$ \*発光として評価することができる。そのため、本論文では、PL 測定と SWNT の電子状態の実験的な観測が可能な電気化学法を組み合わせた *in-situ* PL 分光電気化学測定<sup>11-17</sup> を利用することを提案している。

この手法は、SWNT を電気化学的に酸化もしくは還元することで SWNT の PL が消失する特性を利用し、PL が消失する電位を酸化電位もしくは還元電位として決定する手法である。実際に様々なカイラリティの電子準位の評価<sup>11</sup>、電子準位に及ぼす溶媒効果<sup>14</sup>・分散剤効果<sup>12</sup> の評価に成功している。この手法は PL ピークに注目し、印加電位に対して変化

する PL 強度を観測するため、未修飾サイト由来の発光と修飾サイト由来の発光と区別して評価することができる。本章では O-doped SWNT に対して、*in-situ* PL 分光電気化学測定を行うことで、修飾サイトの電子準位を評価し、実験的な知見を得ることを目的として実験を行った<sup>18</sup>。さらには理論計算も行い、実験データと理論計算の整合性を調べた。



**Figure 2-25.** Schematic summary of *in-situ* PL electrochemical measurements.



**Figure 2-26.** Schematic illustration of the PL electrochemical measurements of the O-doped SWNTs. This figure is taken from ref. 18.

## 2-2. 実験

### 2-2-1. 使用試薬

- SWNT ((6, 5) Rich CoMoCat) (SWEnt)
- Sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS) (キシダ化学)
- Deuterium oxide (D<sub>2</sub>O) (Cambridge Isotope Laboratories)
- Carboxymethylcellulose sodium salt (Na-CMC) (キシダ化学)
- Polydiallyldimethylammonium chloride (PDDA) (SIGMA-ALDRICH)
- Sodium chloride (NaCl) (Wako)
- Disodium hydrogenphosphate (Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>) (Wako)

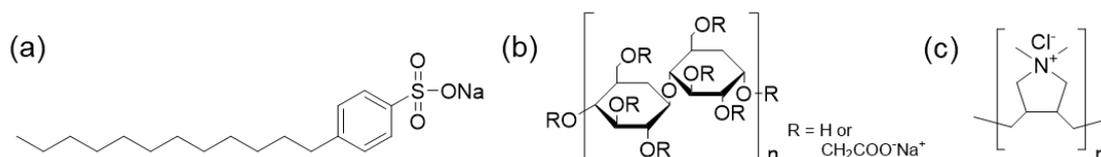


Figure 2-27. Chemical structure of (a) SDBS, (b) Na-CMC, (c) PDPA.

### 2-2-2. 使用機器

- ホットプレート (AS ONE)
- 卓上送風式恒温器: MD-100 (ヨネザワ)
- 超音波照射装置 (バス型): BRANSON5510 (Yamato)
- 超音波照射装置 (プローブ型): UD-200 (TOMY)
- 分離用小型超遠心機: himac CS100 GXL (日立工機株式会社)
- 紫外可視近赤外分光光度計: V-670ST (日本分光)
- 蛍光分光用光源ユニット (堀場製作所)
- 蛍光分光用試料室ユニット: Nano Log (堀場製作所)
- 蛍光分光用蛍光側分光器: TRIAX320 (堀場製作所)
- 蛍光分光用検出器: Symphony (堀場製作所)
- レーザーラマン顕微鏡: RAMANtouch (Nanophoton)
- オゾン発生器: ED-OG-R4BW (エコデザイン社)
- 原子間力顕微鏡 (AFM): Agilent5500 (東陽テクニカ)

### 2-2-3. SWNT の可溶化

CoMoCAT SWNT 10 mg を 20 mL の 0.2 wt% SDBS 重水溶液に加え、バス型の超音波照射装置で 1 時間超音波を照射後、さらにプローブ型の超音波照射装置 (46 W) で 30 分間超音波を照射することで SWNT を分散させた。その後 150000 ×g で 4 時間遠心分離 (スイングローター) し、上澄みを集めることで、SWNT/SDBS 重水溶液を得た。このサンプルの吸収スペクトル、PL 測定を行った。

### PL 測定条件

光路：FF、スリット幅：励起/発光側ともに 10 nm、Grating：100、発光中心波長：1200 nm、シグナル：S1c/R1c、ダーク補正あり、積算時間：2 s

#### 2-2-4. O-doped SWNT の合成と評価

2.0 mL の SWNT/SDBS 重水溶液に対して、オゾン进行バブリングした重水溶液 0.75 mL を加えた。その後、デスクランプ (~5 mW/cm<sup>2</sup>) により光照射しながら一晩静置した。コントロールとして SWNT/SDBS 重水溶液 2.0 mL に重水のみを 0.75 mL 加え、同様の条件で作製した (pristine SWNT)。

##### オゾン発生器の条件

圧力計：0.1 MPa、流量計：150 mL/mm、電流値：3 A、バブリング時間：60 s

##### 吸収測定条件

光路長：1.0 cm、参照：Air、ベースライン：重水、測定温度：298 K、波長範囲：200 ~ 1600 nm、データ取り込み間隔：1.0 nm、バンド幅：2.0 nm (UV, vis) , 8.0 nm (NIR)、レスポンス：Medium、走査速度：400 nm/min

##### ラマン測定条件

レーザー波長：532 nm、スリット幅：50 μm、回折格子：600 gr/mm、平均回数：10 回、サンプル状態：溶液、測定中心：1200 cm<sup>-1</sup>

##### PL 測定条件

光路：FF、スリット幅：励起/発光側ともに 10 nm、Grating：100、発光中心波長：1200 nm、シグナル：S1c/R1c、ダーク補正あり、積算時間：2 s

#### 2-2-5. In-situ PL 分光電気化学測定・解析

以下に示す実験を通して、In-situ PL 分光電気化学測定及びその評価・解析を行った。

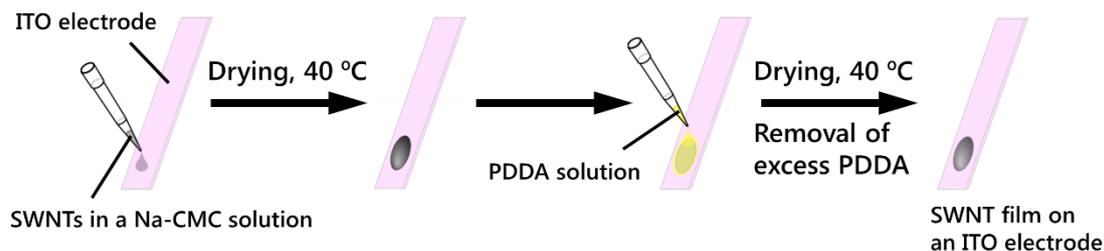
##### 2-2-5-1. In-situ PL 分光電気化学測定のセットアップ

O-doped SWNT 1.0 mL に 1.0 wt% の Na-CMC 重水溶液を 111 μL 加え一晩静置した。分画分子量 10000 のフィルターで攪拌しながらろ過と再分散を 6 回繰り返し、SDBS を除去した。1.0 mL の溶液を回収し、900000 ×g で 1 時間超遠心分離した。上澄みを除去し、沈殿物を 500 μL の水で再分散することで SWNT と相互作用していないフリーの Na-CMC を除いた O-doped SWNT の Na-CMC 分散溶液を得た。この吸収スペクトル、PL スペクトルを測定した。

##### SWNT フィルムの作製

ITO 電極を水、エタノールでそれぞれ 10 分間超音波洗浄した後に、40 °C に加熱した温度コントローラー上に載せ、SWNT/Na-CMC 可溶化溶液を 50 μL キャストした。3 時間乾燥させた後に 20 wt% PDDA 水溶液を約 10 μL キャストし、イオンコンプレックスを形成させた。さらに 3 時間乾燥させた後に、過剰の PDDA を水に浸漬させることで除去した。同様の操作を pristine

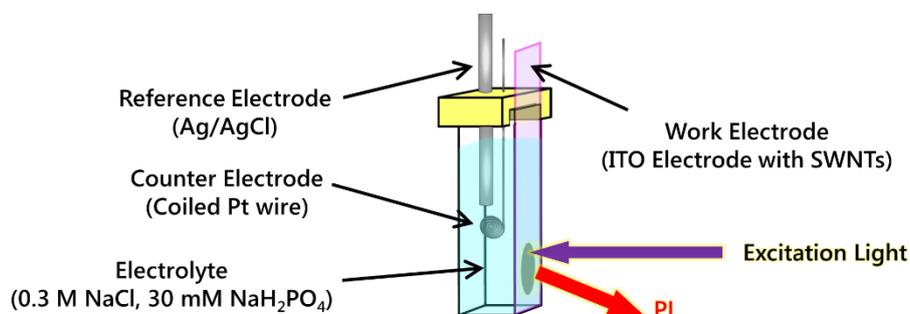
SWNT と O-doped SWNT に対して行った。作製した SWNT フィルムが孤立分散状態を維持しているか調べるために PL 測定及び AFM により評価した。



**Figure 2-28.** Schematic depiction of setup condition of preparation of the SWNTs modified ITO electrode.

### 電気化学セルの作製

0.3 M NaCl、30 mM Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> となるように支持電解質溶液を調製した (pH 7.87)。次に SWNT フィルム修飾電極を作用極、Pt 線を対極、Ag/AgCl 電極 (飽和 KCl) を参照極とし、電気化学セルを組み立てた。ここで、作用極は 2 面透明石英セル内に貼り合わせるように挿入した後、セル内を支持電解質で満たした。PL 測定前にアルゴンガスで 30 分ほど脱気することで、酸素の影響を避けるようにした。



**Figure 2-29.** Schematic depiction of setup condition of *in-situ* PL electrochemical measurement.

### 2-2-5-2. *In-situ* PL 分光電気化学測定

アルゴン雰囲気下で PL の測定を行った。まず 0 mV の PL を測定し、それから任意の電位の平衡に達するまで電位を保持 (5 分間) させた後の PL を測定した。各電位に保持する前に 0 mV に電位を戻して同じ時間保持した。酸化側は 0 mV から +1000 mV、還元側は 0 mV から -1000 mV の範囲で測定を行った。またこれらの操作は酸化側・還元側ともに 2 回ずつ行った。

### PL 測定条件

光路 : FF、スリット幅 : 励起/発光側ともに 10 nm、Grating : 100、発光中心波長 : 1200 nm、シグナル : S1c/R1c、ダーク補正あり、積算時間 : 5 s

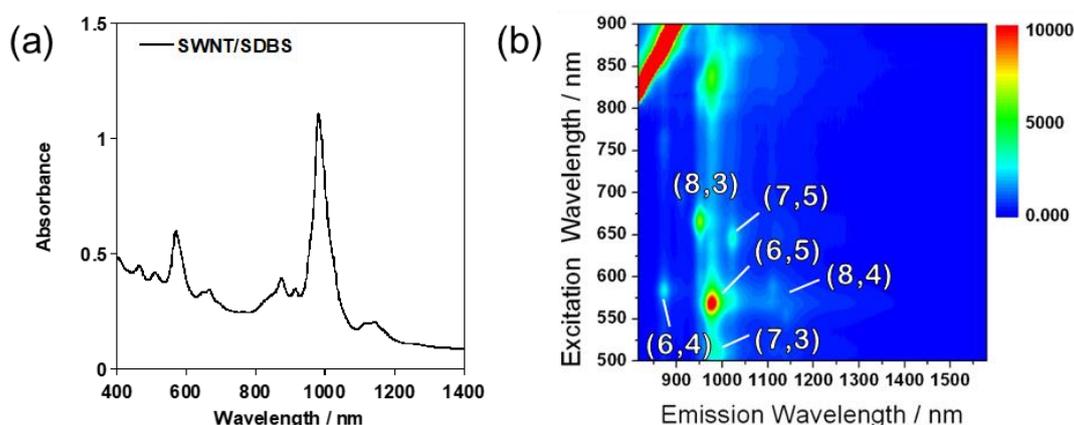
#### 2-2-6. 理論計算による O-doped SWNT の電子準位予測

Density Functional based Tight Binding (DFTB) 法により、理論計算を行った。DFTB+ program (ver 1.2)を使用し、タイトバインディング近似の Slater-Koster パラメータ<sup>19</sup>を利用した。SWNT の 3D モデルとしては繰り返し単位の最小を 4 nm とし、最大 100 nm の長さに設定した。酸素ドーブは 1 ユニット (4 nm) ごとに 1 つ導入し、ドーブ構造はエーテル構造を選択した。

## 2-3. 結果・考察

### 2-3-1. 可溶化 SWNT の評価

得られた吸収スペクトルと PL 2D マッピングを **Figure 2-30** に示す。吸収スペクトルから、990 nm 付近に(6,5)SWNT の  $E_{11}$ 、570 nm 付近に  $E_{22}$  のバンドギャップに相当するシャープな光吸収ピークが観測された。また 2D PL マッピングからは孤立分散の SWNT に由来する複数のカイラリティ ((6,5):  $\lambda_{ex} = 570$  nm,  $\lambda_{em} = 977$  nm、(7,3):  $\lambda_{ex} = 520$  nm,  $\lambda_{em} = 980$  nm、(6,4):  $\lambda_{ex} = 585$  nm,  $\lambda_{em} = 873$  nm、(8,4):  $\lambda_{ex} = 580$  nm,  $\lambda_{em} = 1116$  nm、(7,5):  $\lambda_{ex} = 645$  nm,  $\lambda_{em} = 1026$  nm、(8,3):  $\lambda_{ex} = 665$  nm,  $\lambda_{em} = 953$  nm) のピークが観察された。しかし、励起波長 800 nm 以上でカイラリティに帰属できないピーク (発光波長 1000 nm 付近) が存在することが分かる。これは、SWNT の骨格構造の振動であるフォノンに由来する電子-フォノン散乱によるフォノンサイドバンドであると考えられる<sup>20</sup>。具体的には(6,5)SWNT の  $E_{11}$  より高エネルギーで励起された発光であり、フォノンによりエネルギーが失われた状態である。

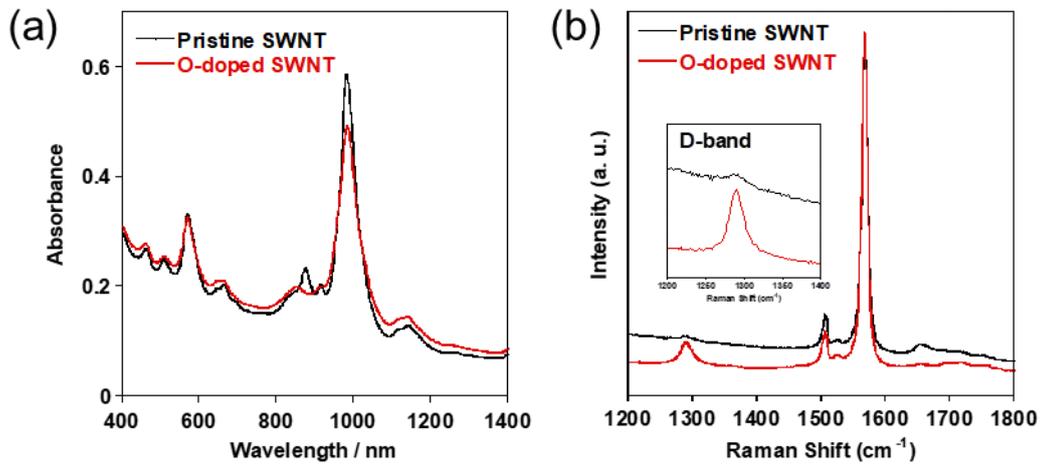


**Figure 2-30.** (a) Absorption spectrum and (b) 2D-PL mapping of SWNTs in 0.20 wt% SDBS solution.

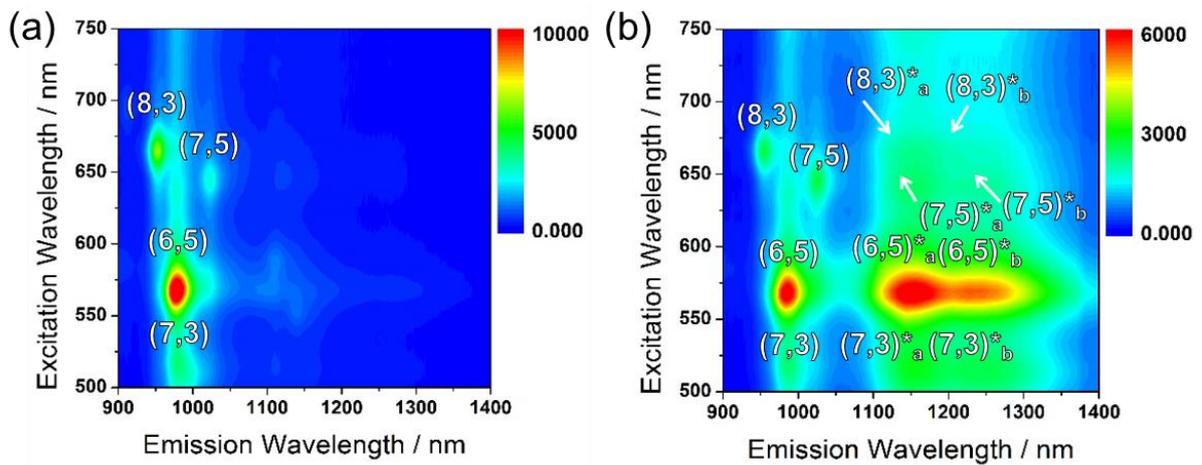
### 2-3-2. O-doped SWNT の評価

酸素ドーブ前後の吸収スペクトル及びラマンスペクトルを **Figure 2-32** に、2D PL マッピングを **Figure 2-31** に示す。ラマンスペクトルから、酸素ドーブ後は SWNT の  $sp^3$  骨格に由来する 1300  $cm^{-1}$  付近の D バンドが増加していることから、酸素官能基が導入されていることがわかる。また吸収スペクトルから、酸素ドーブ後でもほとんどスペクトルが変化していないことから、導入された修飾基の数はごく少数に制限できていることがわかる。一方で、PL マッピングから SWNT 由来の複数のカイラリティによる  $E_{11}$  発光に加えて、酸素ドーブに由来する  $E_{11}^*$  発光がそれぞれ観察された。それぞれの発光ピークは(6,5) ( $\lambda_{ex} = 570$  nm,  $E_{11}$ :  $\lambda_{em} = 986$  nm,  $E_{11}^*a$ :  $\lambda_{em} = 1155$  nm,  $E_{11}^*b$ :  $\lambda_{em} = 1254$  nm)、(7,3) ( $\lambda_{ex} = 520$  nm,  $E_{11}$ :  $\lambda_{em} = 986$  nm,  $E_{11}^*a$ :  $\lambda_{em} = 1155$  nm,  $E_{11}^*b$ :  $\lambda_{em} = 1254$  nm)、(7,5) ( $\lambda_{ex} = 650$  nm,  $E_{11}$ :  $\lambda_{em} = 1029$  nm,  $E_{11}^*a$ :  $\lambda_{em} = 1149$  nm,  $E_{11}^*b$ :  $\lambda_{em} = 1254$  nm)、(8,3) ( $\lambda_{ex} = 670$  nm,  $E_{11}$ :  $\lambda_{em} = 958$  nm,  $E_{11}^*a$ :  $\lambda_{em} = 1152$  nm,  $E_{11}^*b$ :  $\lambda_{em} = 1248$  nm) と帰属することができる。Ma らは酸素ドーブ構造によって得られる発光波長が変化することを報告している。ここでは  $E_{11}^*a$  がエーテル構造、 $E_{11}^*b$  がエポキシド構造とそれぞれ帰属することができる。

それぞれの発光波長は既報とほぼ同等の位置に見られていることから、既報のような O-doped SWNT の合成に成功したと判断した。



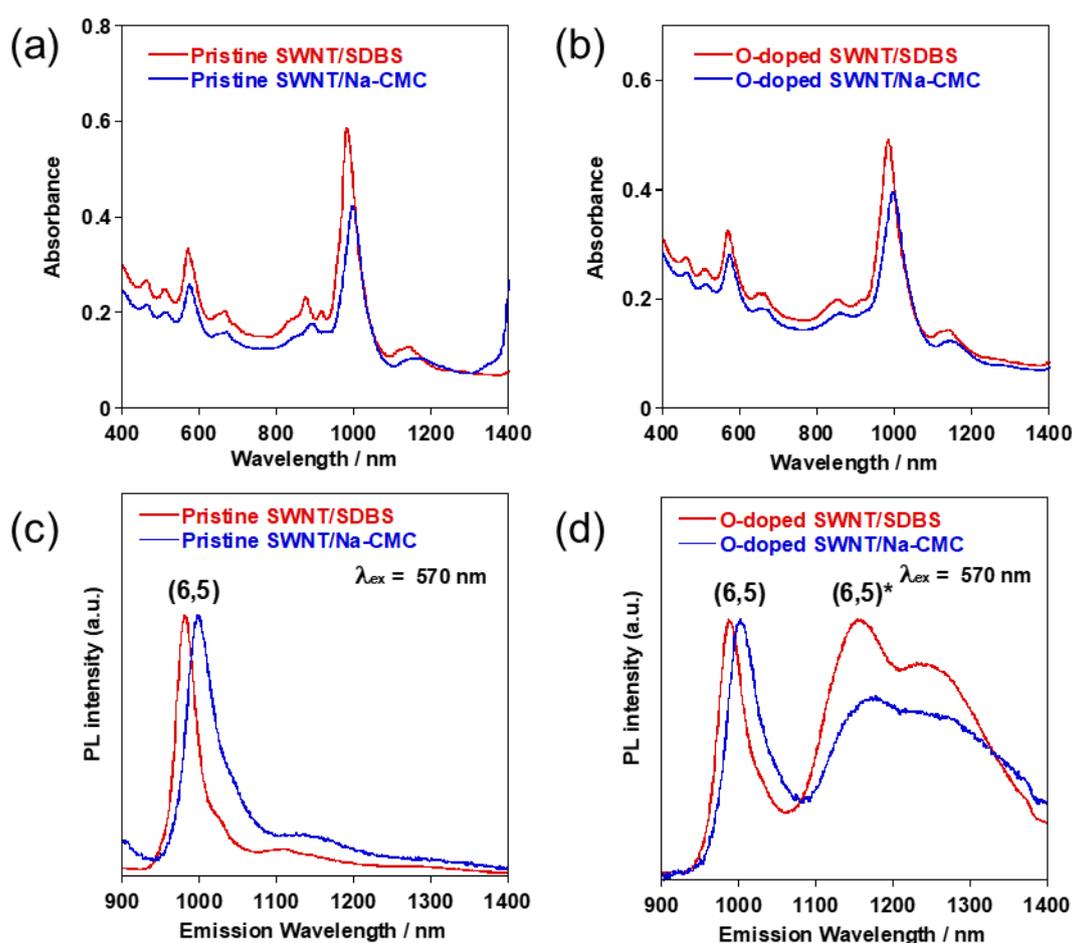
**Figure 2-32.** (a) Absorption and (b) Raman spectra of (black line) pristine SWNTs and (red line) O-doped SWNTs, which in D<sub>2</sub>O containing SDBS.



**Figure 2-31.** 2D-PL mapping of (a) pristine SWNTs and (b) O-doped SWNT in 0.20 wt% SDBS solution. These figures are taken from ref. 18.

### 2-3-3. Na-CMC 置換 O-doped SWNT の評価

Na-CMC 置換処理前のサンプル (SWNT/SDBS) と処理後のサンプル (SWNT/Na-CMC) を比較した吸収スペクトル及び PL スペクトルを **Figure 2-33** に示す。Pristine SWNT、O-doped SWNT とともに置換処理後はスペクトルのレッドシフトが観察された。SWNT に対して強くパッキングする SDBS からパッキングの弱い Na-CMC に置換した場合、水分子が SWNT に接近しやすくなり、SWNT 周りの誘電率が緩和されたためにレッドシフトが生じたと考えられる<sup>21</sup>。(6,5)SWNT の  $E_{11}$  ピーク波長 (996 nm) から、再分散後は Na-CMC で分散時と同等のピーク波長位置を示したため、Na-CMC の置換に成功したと判断した。しかし、置換処理後は SWNT の吸光度が減少していることもわかる。これはフィルターろ過の際にフィルターに SWNT が詰まってしまったことや、超遠心分離の際に、全ての SWNT を回収できていないことが原因と考えられる。

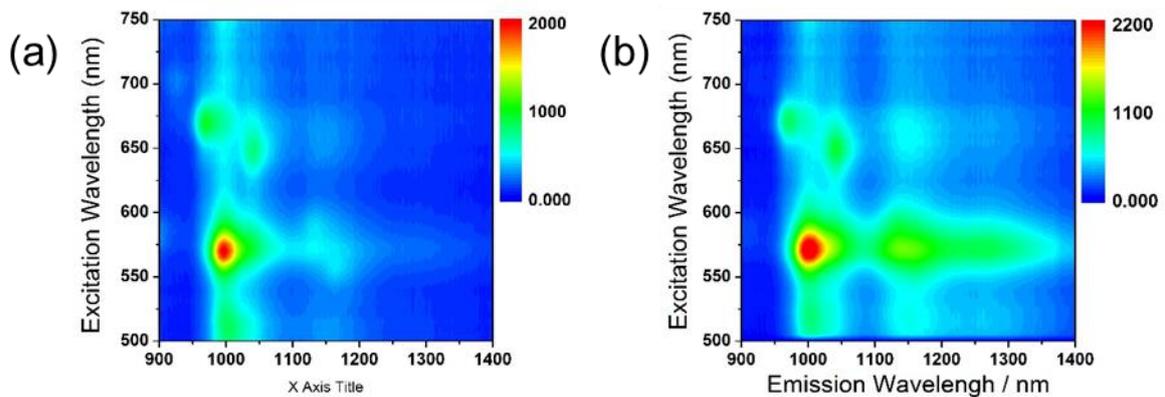


**Figure 2-33.** (a, b) Absorption (c, d) PL spectra of the (a, c) pristine SWNTs and (b, d) O-doped SWNTs, in which the SWNTs were solubilized in D<sub>2</sub>O containing (blue line) SDBS and (red line) Na-CMC. These figures are taken from ref. 18.

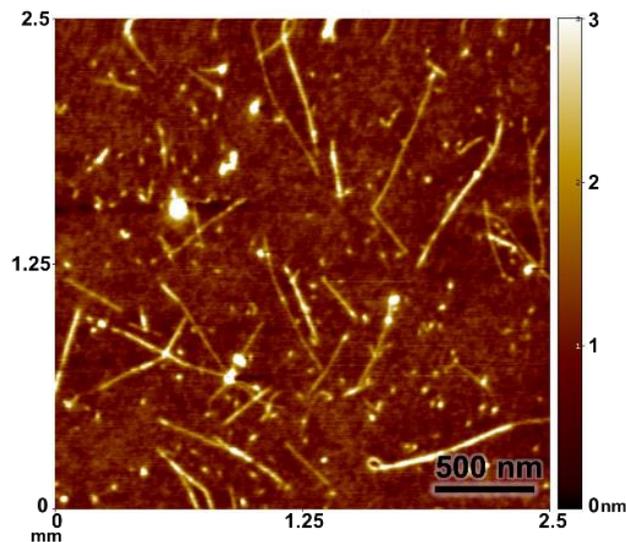
### 2-3-4. SWNT フィルムの評価

ITO 電極上にフィルム化した pristine SWNT 及び O-doped SWNT の 2D PL マッピングを **Figure 2-34** に示す。フィルム化しても SWNT 由来の発光ピークが観測されることから、SWNT の孤立分

散状態が維持されていることがわかった。それぞれの発光ピークは(6,5) ( $\lambda_{\text{ex}} = 570 \text{ nm}$ ,  $E_{11}$ :  $\lambda_{\text{em}} = 1003 \text{ nm}$ ,  $E_{11}^*a$ :  $\lambda_{\text{em}} = 1176 \text{ nm}$ ,  $E_{11}^*b$ :  $\lambda_{\text{em}} = 1273 \text{ nm}$ ), (7,3) ( $\lambda_{\text{ex}} = 520 \text{ nm}$ ,  $E_{11}$ :  $\lambda_{\text{em}} = 1005 \text{ nm}$ ,  $E_{11}^*a$ :  $\lambda_{\text{em}} = 1163 \text{ nm}$ ,  $E_{11}^*b$ :  $\lambda_{\text{em}} = 1279 \text{ nm}$ ), (7,5) ( $\lambda_{\text{ex}} = 650 \text{ nm}$ ,  $E_{11}$ :  $\lambda_{\text{em}} = 1045 \text{ nm}$ ,  $E_{11}^*a$ :  $\lambda_{\text{em}} = 1157 \text{ nm}$ ,  $E_{11}^*b$ :  $\lambda_{\text{em}} = 1275 \text{ nm}$ ), (8,3) ( $\lambda_{\text{ex}} = 670 \text{ nm}$ ,  $E_{11}$ :  $\lambda_{\text{em}} = 976 \text{ nm}$ ,  $E_{11}^*a$ :  $\lambda_{\text{em}} = 1157 \text{ nm}$ ,  $E_{11}^*b$ :  $\lambda_{\text{em}} = 1275 \text{ nm}$ )と帰属することができる。マイカ基板の上にスピコートした O-doped SWNT フィルムの AFM 像を **Figure 2-35** に示す。AFM 測定においても、長さ  $1 \mu\text{m}$  程度の SWNT が 1 本ずつ観察されることから、フィルム中で SWNT が孤立分散状態であることがわかった。



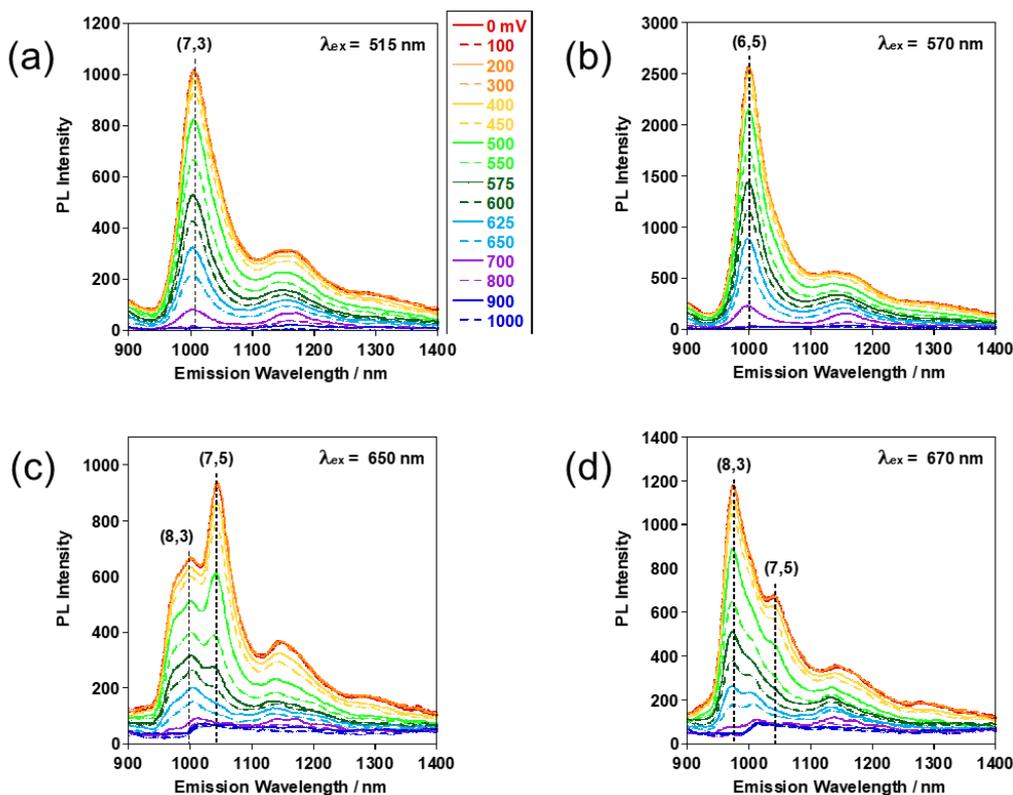
**Figure 2-34.** 2D-PL mapping of the film containing isolated (a) pristine SWNTs and (b) O-doped SWNTs on an ITO electrode. These figures are taken from ref. 18.



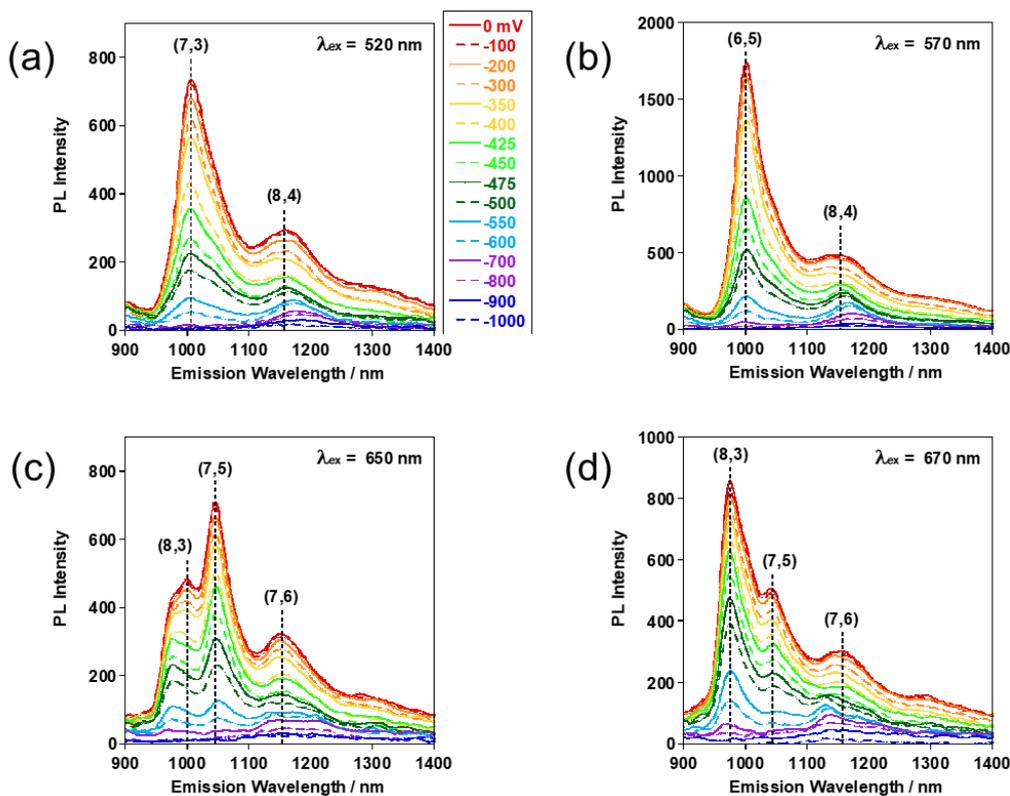
**Figure 2-35.** AFM image of the O-doped SWNTs embedded in a Na-CMC film on mica. This figure is taken from ref. 18.

### 2-3-5. *In-situ* PL 分光電気化学測定

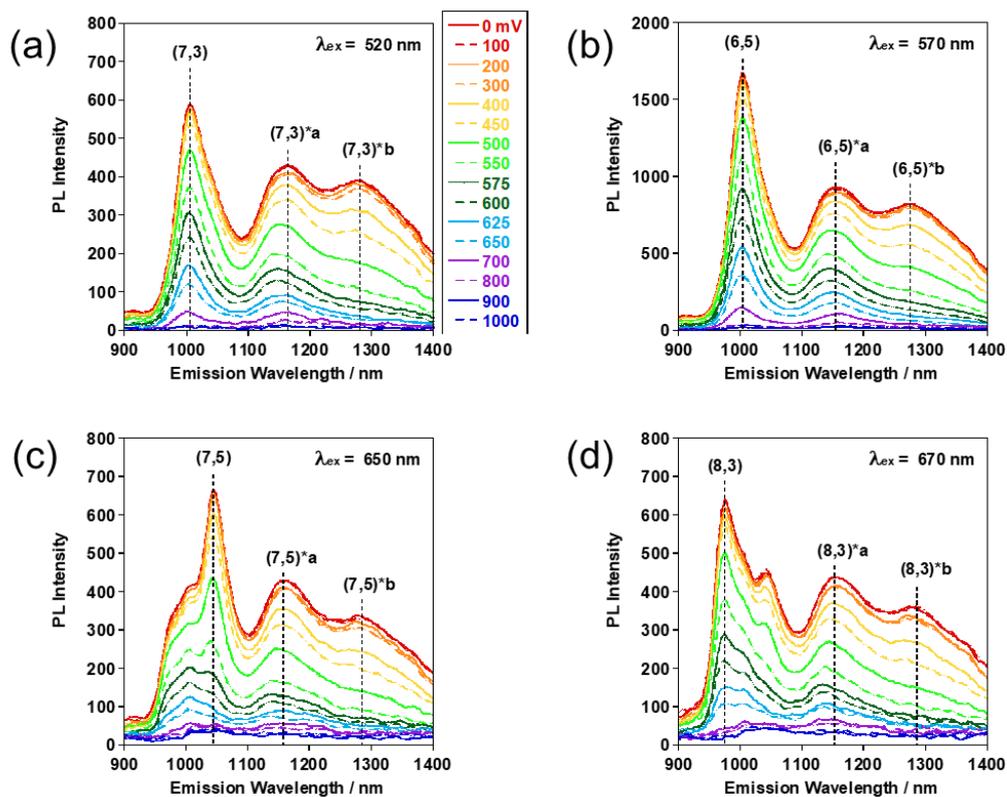
Pristine SWNT の PL スペクトル変化を **Figure 2-36** (酸化側)、**Figure 2-37** (還元側) に、O-doped SWNT の PL スペクトル変化を **Figure 2-38** (酸化側)、**Figure 2-39** (還元側) にそれぞれ示す。どちらも印加電位の増加に応じて酸化側・還元側ともに SWNT の PL が消光し、最終的には完全な PL の消光を示した。O-doped SWNT において、SWNT 固有の発光  $E_{11}$  だけでなく酸素ドープ由来の発光  $E_{11}^*a$ 、 $E_{11}^*b$  ともに電位印加による PL の消光を示した。この電位印加に応じた発光の消光はどの励起波長の PL スペクトルでも見られたため、後の解析では観察されたカイラリティの(7,3)、(6,5)、(7,5)、(8,3)に対して解析操作を行った。しかし  $E_{11}^*a$  及び  $E_{11}^*b$  の解析を行う際に、他のカイラリティ及び、高電位印加時に生成するトリオンを考慮する必要がある。トリオンは励起子と電子またはホールといったキャリアが相互作用した状態であり、化学的<sup>22</sup>もしくは電気化学的<sup>23</sup>にキャリアをドープすることで生成される。励起子よりも強い静電相互作用により、エネルギー的に安定しているため通常の PL よりも長波長側にトリオンのピークが形成されることが知られている。(6,5)SWNT において、トリオンは  $E_{11}$  から 170 meV 程度長波長側に生成されることが知られており<sup>23</sup>、 $E_{11}^*$ とかなり近い位置に生成するため、解析時にはスペクトルのピーク分離を行い、トリオンの影響を除く必要がある (**Figure 2-11**)。本解析中では、酸化側において 600 mV 以降、還元側において、-400 mV 以降でトリオンが観察されたため、その電位以降ではトリオンのピークを除き、後の解析を行った。



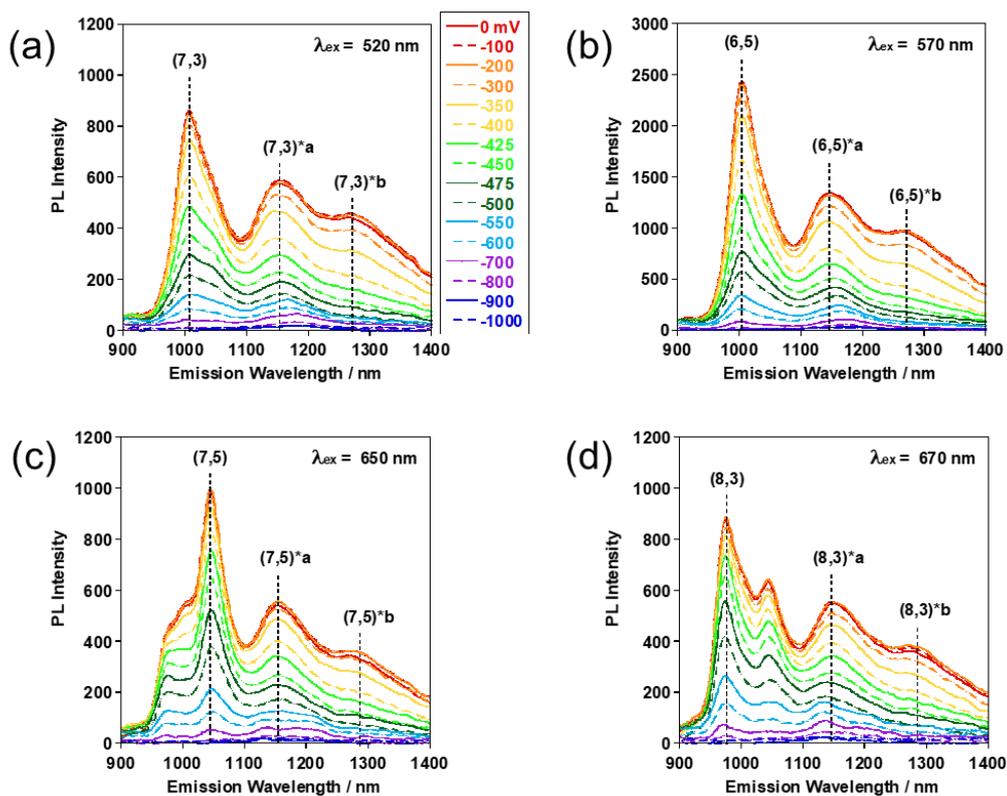
**Figure 2-36.** Applied potential (from 0 to 1000 mV vs. Ag/AgCl)-dependent PL spectra of the **pristine SWNTs** excited at given wavelength. PL spectra excited at (a) 515, (b) 570, (c) 650 and (d) 670 nm. These figures are taken from ref. 18.



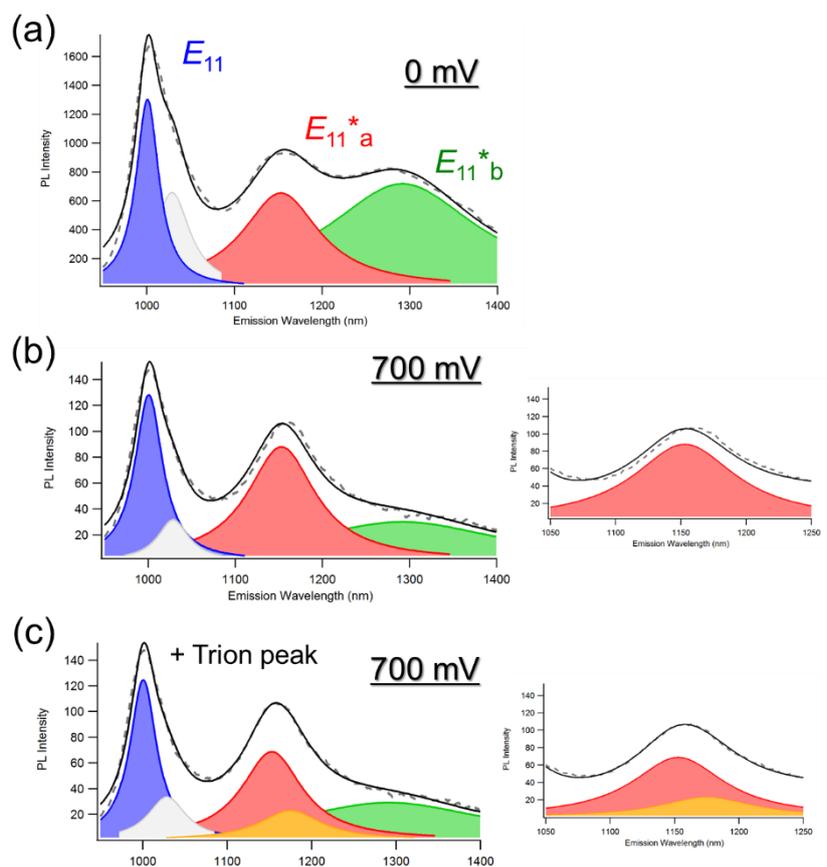
**Figure 2-37.** Applied potential (from 0 to -1000 mV vs. Ag/AgCl)-dependent PL spectra of the **pristine SWNTs** excited at given wavelength. PL spectra excited at (a) 520, (b) 570, (c) 650 and (d) 670 nm. These figures are taken from ref. 18.



**Figure 2-38.** Applied potential (from 0 to 1000 mV vs. Ag/AgCl)-dependent PL spectra of the **O-doped SWNTs** excited at given wavelength. PL spectra excited at (a) 520, (b) 570, (c) 650 and (d) 670 nm. These figures are taken from ref. 18.



**Figure 2-39.** Applied potential (from 0 to -1000 mV vs. Ag/AgCl)-dependent PL spectra of the **O-doped SWNTs** excited at given wavelength. PL spectra excited at (a) 520, (b) 570, (c) 650 and (d) 670 nm. These figures are taken from ref. 18.

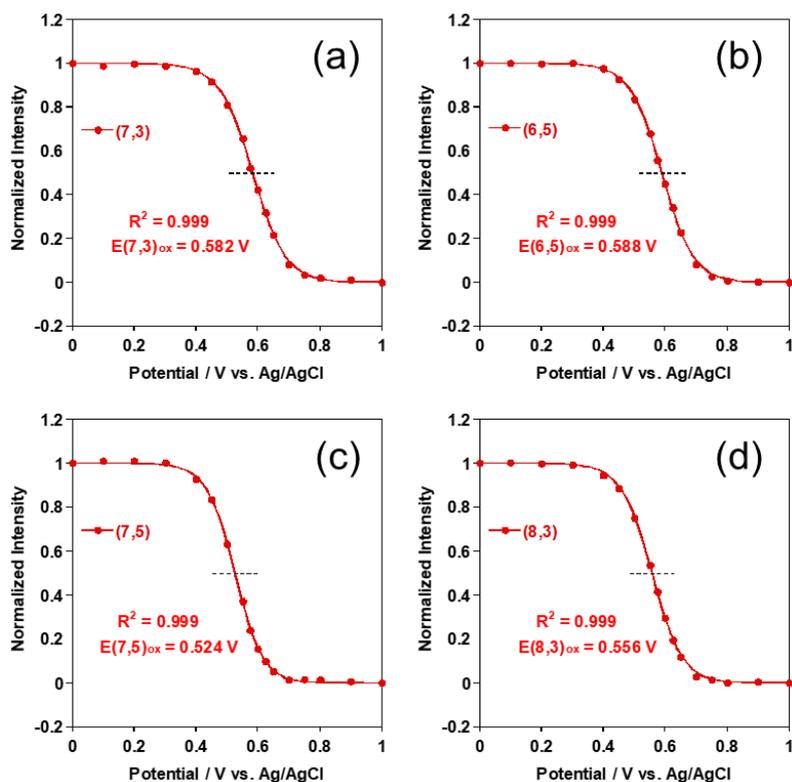


**Figure 2-11.** PL spectra of the film of the O-doped SWNTs on the ITO electrode under potential ((a) 0 mV, (b) and (c) 700 mV). A convolution of three O-doped (6,5)SWNTs peaks:  $E_{11}$  peak (blue),  $E_{11}^*a$  peak (red) and  $E_{11}^*b$  (green). The solid black lines are fitted peaks and the dotted gray lines are the original data. (c) is added a trion peak to eliminate fitting mismatch (b). These figures are taken from ref. 18.

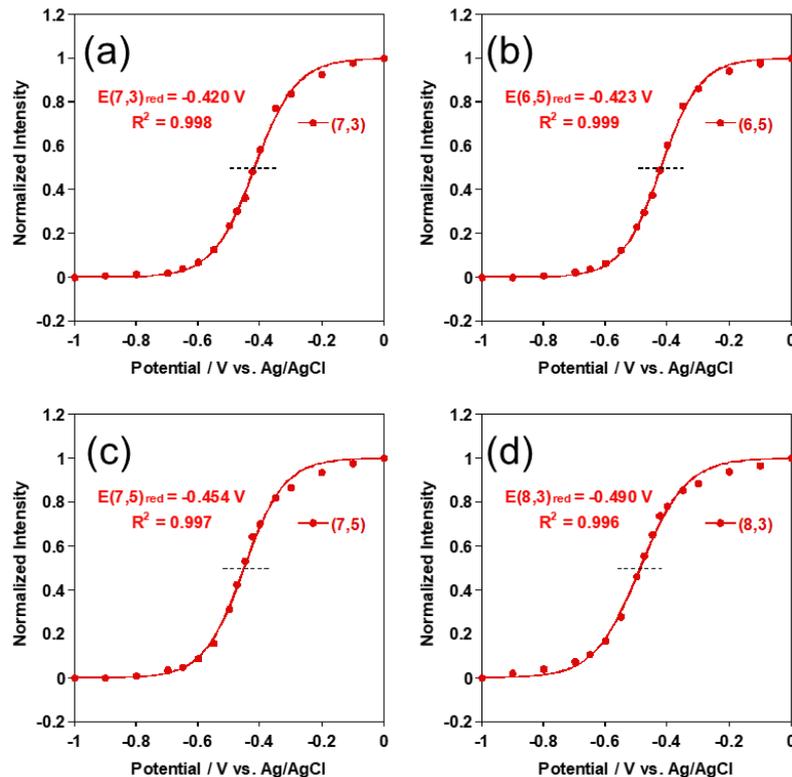
### 2-3-6. *In-situ* PL 分光電気化学測定 of 解析

得られた酸化側、還元側の PL 強度変化とフィッティングの結果について、pristine SWNT を **Figure 2-12** (酸化側)、**Figure 2-13** (還元側) に、O-doped SWNT を **Figure 2-14** (酸化側)、**Figure 2-15** (還元側) にそれぞれ示す。どの解析においても、Nernst 式によるフィッティングの決定係数 ( $R^2$ ) が 0.99 以上を示したため、高い精度をもって解析できていると判断した。得られた酸化電位や還元電位、そこから決められるフェルミ準位やバンドギャップについて、pristine SWNT を **Table 2-2** に、O-doped SWNT を **Table 2-3** にそれぞれまとめる (それぞれ 2 回ずつ測定を行い、それぞれの平均値を示している)。得られた酸化電位や還元電位は SWNT の第一サブバンド間の遷移による発光から決定されているため、酸化電位は Valence band maximum (VBM)、つまり HOMO、還元電位は Conduction band minimum (CBM) つまり LUMO をそれぞれ示している。 $E_{11}$  の PL 強度変化を解析すると、pristine (6,5)SWNT において、HOMO が 0.588 V vs. Ag/AgCl、LUMO が -0.423 V vs. Ag/AgCl、O-doped (6,5)SWNT において、HOMO が 0.594 V vs. Ag/AgCl、LUMO が -0.427 V vs. Ag/AgCl とほぼ同等の値を示すことがわかる。 $E_{11}$  は SWNT 固有の発光であるため、酸素ドーブの操作は SWNT の未ドーブ部分に影響を与えていないことがわかった。一方で、O-doped (6,5)SWNT における  $E_{11}^*a$  ((6,5)\*a) 及び  $E_{11}^*b$  ((6,5)\*b) はそれぞれ HOMO が 0.582 V vs. Ag/AgCl、0.482 V vs. Ag/AgCl、LUMO が -0.425 V vs. Ag/AgCl、-0.376 V vs. Ag/AgCl を示した。 $E_{11}$  と  $E_{11}^*a$ 、 $E_{11}^*b$  でそれぞれ異なる値を示すことから、未修飾部の発光サイト由来の  $E_{11}$ 、酸素ドーブサイト由来の  $E_{11}^*a$ 、 $E_{11}^*b$  とそれぞれ区別して評価できていると考えられる。得られた結果は、 $E_{11}$  と比較して  $E_{11}^*a$  及び  $E_{11}^*b$  はともに HOMO は負の方向に、また LUMO は正の方向にそれぞれシフトしていることがわかった。つまり酸素ドーブサイトでは HOMO、LUMO がそれぞれ近づくような電子状態をとることを示している。また他の (7,3)、(7,5)、(8,3) のカイラリティについても、他の置換基においても同様のシフトが観察されたため、この傾向はカイラリティに依存しないことがわかる。

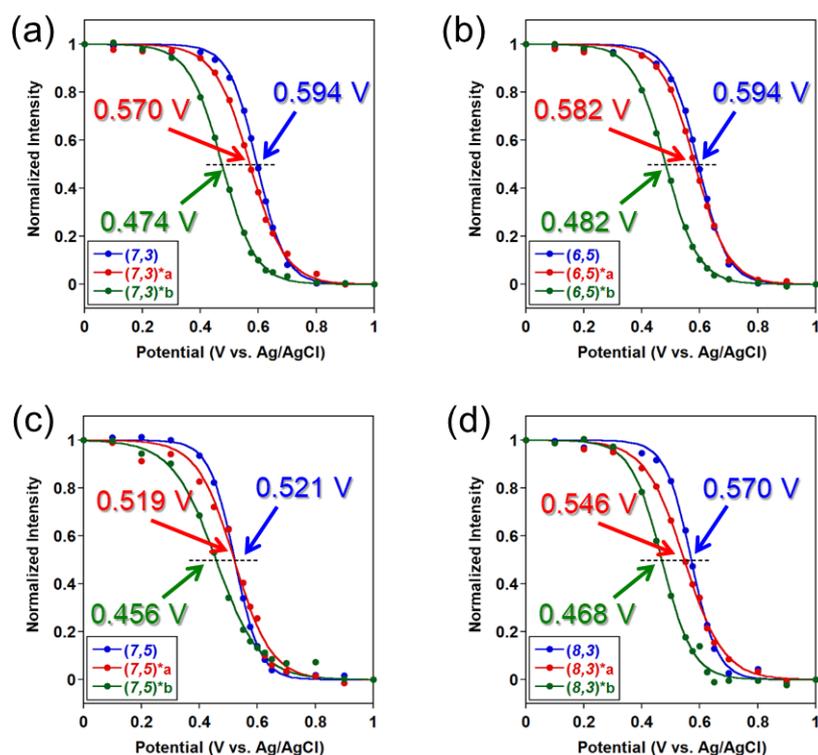
このような結果が得られたことについての考察を以下に示す。通常、SWNT は連続した  $\pi$  共役構造のため、縮退した HOMO、LUMO を有し、バンド状の電子構造を形成する。局所的な修飾を導入すると、その部分の SWNT の構造対称性を壊すことにつながるため、HOMO と LUMO の縮退を解き、バンド構造の分裂を引き起こす。その結果、分裂した HOMO、LUMO の中でもバンドギャップが狭まった位置の HOMO、LUMO をそれぞれ観測していると考えられる。Miyachi らは O-doped SWNT の PL 強度の温度依存性と励起光強度依存性から酸素ドーブサイトでは励起子の閉じ込めが起こり、量子ドットの機能すると考察している。我々の結果と合わせて考えると、酸素ドーブサイトはより低いエネルギー準位を形成し、励起子を閉じ込めることができるトラップサイトとなることを示している。また  $E_{11}^*a$ 、 $E_{11}^*b$  が異なる準位を示したのは、酸素ドーブの構造に由来しておりエーテル構造が SWNT の  $sp^2$  結合を維持しているのに対し、エポキシド構造が SWNT に  $sp^3$  結合を与えており、対称性の破壊の摂動に差があるためと考えられる。



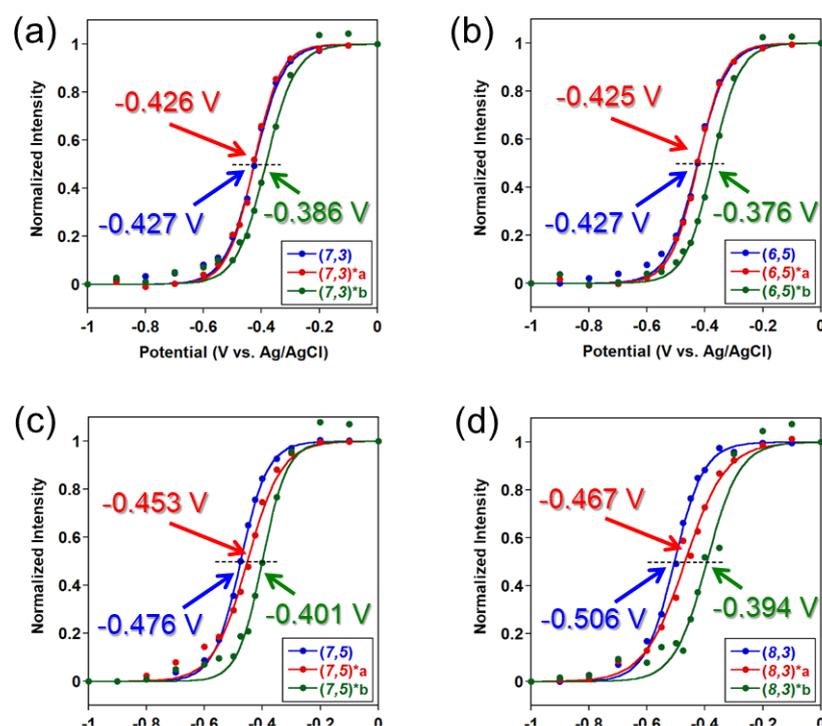
**Figure 2-12.** Normalized PL intensity plots of **pristine SWNTs** as a function of applied potentials in the oxidation process. These figures are taken from ref. 18.



**Figure 2-13.** Normalized PL intensity plots of **pristine SWNTs** as a function of applied potentials in the reduction process. These figures are taken from ref. 18.



**Figure 2-14.** Normalized PL intensity plots as a function of applied potentials in the oxidation process. The colored lines represent  $E_{11}$  (blue) of the non-doped SWNTs and  $E_{11}$ \*a (red), and  $E_{11}$ \*b (green) of the **O-doped SWNTs**. These figures are taken from ref. 18.



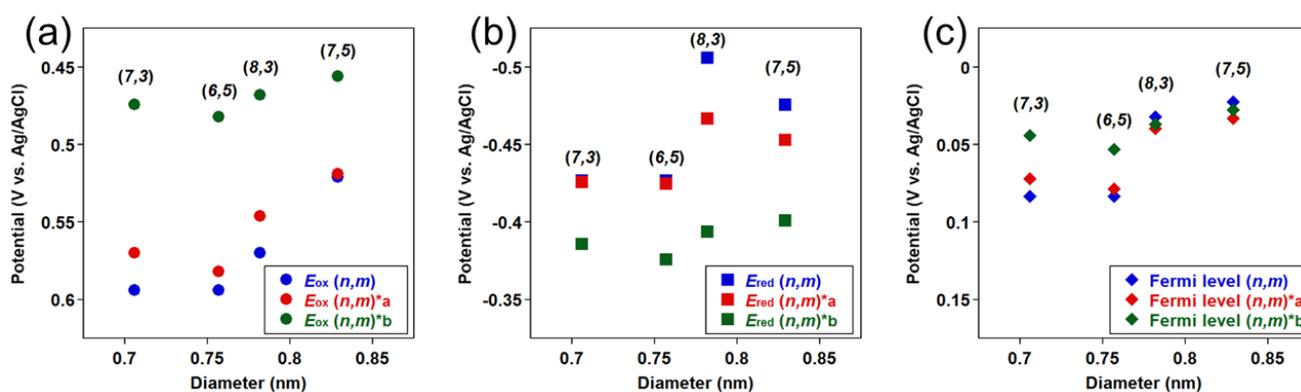
**Figure 2-15.** Normalized PL intensity plots as a function of applied potentials in the reduction process. The colored lines represent  $E_{11}$  (blue) of the non-doped SWNTs and  $E_{11}$ \*a (red), and  $E_{11}$ \*b (green) of the **O-doped SWNTs**. These figures are taken from ref. 18.

**Table 2-2.** Determined electronic properties of the pristine SWNTs. This figure is taken from ref. 18.

Chirality	Diameter	$E_{ox}$	$E_{red}$	Fermi level	$E_{opt}$	$E_{electro}$
$(n,m)$	(nm)	(V vs. Ag/AgCl)	(V vs. Ag/AgCl)	(V vs. Ag/AgCl)	(eV)	(eV)
(7,3)	0.706	0.582	-0.420	0.081	1.234	1.002
(6,5)	0.757	0.588	-0.423	0.083	1.240	1.011
(7,5)	0.829	0.524	-0.454	0.033	1.188	0.978
(8,3)	0.782	0.556	-0.490	0.035	1.273	1.046

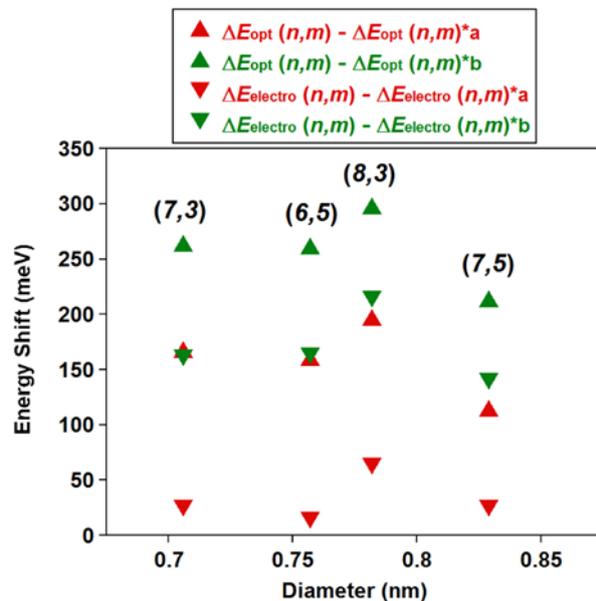
**Table 2-3.** Determined electronic properties of the O-doped SWNTs ( $(n,m)^*a$  and  $(n,m)^*b$ ). This figure is taken from ref. 18.

Chirality	Diameter	$E_{ox}$	$E_{red}$	Fermi level	$\Delta E_{opt}$	$\Delta E_{electro}$
$(n,m)$	(nm)	(V vs. Ag/AgCl)	(V vs. Ag/AgCl)	(V vs. Ag/AgCl)	(eV)	(eV)
(7,3)	0.706	$0.603 \pm 0.009$	$-0.427 \pm 0.001$	$0.088 \pm 0.004$	$1.231 \pm 0.003$	$1.030 \pm 0.009$
(7,3) <sup>*a</sup>		$0.588 \pm 0.018$	$-0.424 \pm 0.002$	$0.082 \pm 0.010$	$1.070 \pm 0.004$	$1.012 \pm 0.016$
(7,3) <sup>*b</sup>		$0.472 \pm 0.003$	$-0.371 \pm 0.015$	$0.056 \pm 0.012$	$0.972 \pm 0.002$	$0.861 \pm 0.001$
(6,5)	0.757	$0.605 \pm 0.011$	$-0.427 \pm 0.001$	$0.089 \pm 0.005$	$1.235 \pm 0.001$	$1.032 \pm 0.011$
(6,5) <sup>*a</sup>		$0.595 \pm 0.013$	$-0.425 \pm 0.001$	$0.085 \pm 0.007$	$1.079 \pm 0.004$	$1.020 \pm 0.013$
(6,5) <sup>*b</sup>		$0.489 \pm 0.007$	$-0.362 \pm 0.015$	$0.067 \pm 0.014$	$0.975 \pm 0.001$	$0.862 \pm 0.004$
(7,5)	0.829	$0.529 \pm 0.008$	$-0.474 \pm 0.003$	$0.028 \pm 0.005$	$1.187 \pm 0.001$	$1.003 \pm 0.006$
(7,5) <sup>*a</sup>		$0.524 \pm 0.005$	$-0.460 \pm 0.007$	$0.032 \pm 0.001$	$1.073 \pm 0.003$	$0.984 \pm 0.012$
(7,5) <sup>*b</sup>		$0.461 \pm 0.005$	$-0.371 \pm 0.031$	$0.041 \pm 0.014$	$0.974 \pm 0.001$	$0.850 \pm 0.007$
(8,3)	0.782	$0.573 \pm 0.003$	$-0.505 \pm 0.001$	$0.034 \pm 0.002$	$1.272 \pm 0.002$	$1.078 \pm 0.002$
(8,3) <sup>*a</sup>		$0.558 \pm 0.012$	$-0.476 \pm 0.009$	$0.041 \pm 0.002$	$1.077 \pm 0.003$	$1.034 \pm 0.021$
(8,3) <sup>*b</sup>		$0.464 \pm 0.005$	$-0.365 \pm 0.029$	$0.042 \pm 0.005$	$0.974 \pm 0.001$	$0.873 \pm 0.011$



**Figure 2-16.** (a) Oxidation and (b) reduction potentials and (c) Fermi levels of the O-doped SWNTs of the  $E_{11}$  (blue),  $E_{11}^*a$  (red), and  $E_{11}^*b$  (green). These figures are taken from ref. 18.

次に PL 測定から決定した光学バンドギャップ ( $\Delta E_{\text{opt}}$ ) と電気化学的に決定したバンドギャップ ( $\Delta E_{\text{electro}}$ ) の比較を **Figure 2-17** に示す。 $\Delta E_{\text{opt}}$  は PL の発光波長から、 $\Delta E_{\text{electro}}$  は HOMO・LUMO の差からそれぞれ決定した。 $\Delta E_{\text{electro}}$  は  $\Delta E_{\text{opt}}$  に比べ  $\sim 0.2$  eV 程度低いことがわかる。過去の報告でも  $\Delta E_{\text{electro}}$  は溶媒の効果を受けやすく、その中でも水中で最も強く影響を受け、 $\Delta E_{\text{opt}}$  と  $0.2$  eV 程度の差を与えることを示している<sup>14</sup>。そのため、同じ環境効果を受ける  $E_{11}$  と  $E_{11}^*$  を比較することで、酸素ドーピングによる実際のバンドギャップと光学バンドギャップの比較を行うことができる。(6,5)SWNT において、 $E_{11}$  と  $E_{11}^*a$  の差は  $\Delta E_{\text{electro}}$  で  $0.014$  eV、 $\Delta E_{\text{opt}}$  で  $0.168$  eV、 $E_{11}$  と  $E_{11}^*b$  の差は  $\Delta E_{\text{electro}}$  で  $0.163$  eV、 $\Delta E_{\text{opt}}$  で  $0.264$  eV であり、 $\Delta E_{\text{electro}}$  の差に対して  $\Delta E_{\text{opt}}$  の差が約  $0.13$  eV 増加していることが分かる。 $\Delta E_{\text{electro}}$  の差は酸素ドーピングによる電子準位の変化に由来すると考えると、この差は励起子の電子とホールの静電相互作用が酸素ドーピングサイトにおいて変化するためだと考えられる。通常 SWNT は一次元構造のため、遮蔽効果がほとんど効かず、数百 meV もの励起子束縛エネルギーを有する<sup>24</sup>。O-doped SWNT の場合、酸素ドーピングサイトに励起子がトラップされると 0 次元に励起子の動きが制限されるため、電子とホールの静電相互作用が大きくなることで、より励起子束縛エネルギーが増加したものと考えられる。

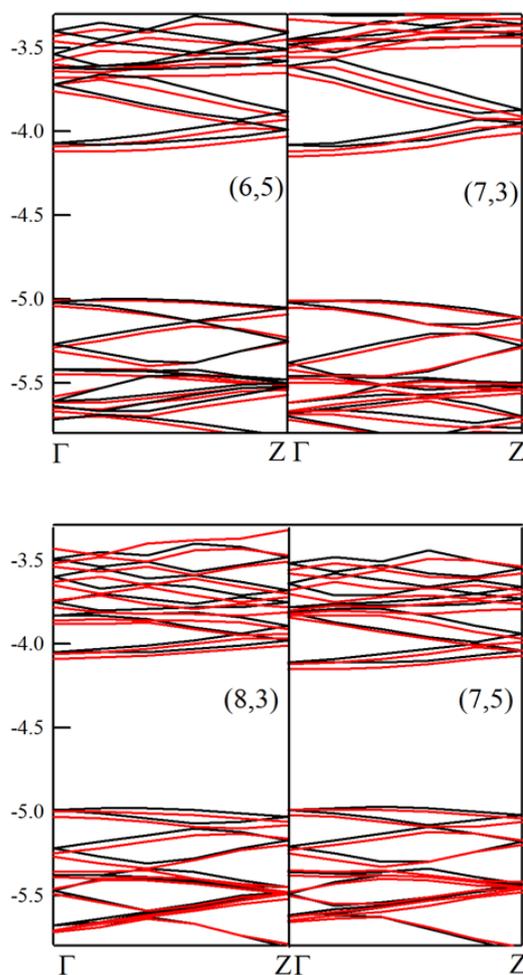


**Figure 2-17.** Energy shifts of the optical (upward triangles) and electrochemical (downward triangles) band gaps of the  $E_{11}$  (blue),  $E_{11}^*a$  (red), and  $E_{11}^*b$  (green). These figure is taken from ref.18.

### 2-3-7. 理論計算

実験的に酸素ドーピングが SWNT の電子状態に与える効果は、SWNT の HOMO、LUMO をそれぞれわずかに近づけることが分かった。この準位の変化に着目すると、同様のことが理論的にも起こりうるのかシミュレーションで調べることが出来る。従来用いられていたシミュレーションのモデルは非常に短く、数 nm 程度の長さ限定されていた。しかしながら、酸素ドーピング SWNT は SWNT 20 nm 辺りに 1 つの酸素原子が導入されており、サイズスケールが異なる。そこで我々は Density Functional based Tight Binding (DFTB) 法によって O-doped SWNT の計算を試みた。DFTB 法は半経験的な計算であり、DFT 法と比較して、より大きなシステムでの計算が可能である。過去には生物無機化学<sup>25-27</sup>や触媒、ナノカーボン<sup>13, 28-29</sup>のシステムでも計算することに成功している。実際に未修飾 SWNT について、幅広い直径の SWNT でも電子準位の予測に成功している<sup>13</sup>。酸素ドーピングの電子準位に及ぼす効果を調べるうえで、大きなモデルを計算できる DFTB 法は非常に適していると考えられる。

理論計算により得られたバンド構造を **Figure 2-18** に示す。Pristine SWNT においては CBM 及び VBM がそれぞれ縮退しているのに対し、酸素ドーピング後はその縮退が壊れていることがわかる。その結果、CBM は正側に、VBM は負側にそれぞれシフトしており、バンドギャップが減少する方向にシフトすることが分かった。どのカイラリティにおいても同様の現象が観測され (**Table 2-4**)、実験ともよい一致を示した。エネルギーシフト量を見ると、20-60 meV 程度であり、実験的には 50 meV 程度であったことから、エネルギーシフト量についても実験と良い一致を示した。



**Figure 2-18.** Band structure of the pristine (black line) and O-doped (red line) SWNTs. These figures are taken from ref.18.

**Table 2-4.** Energy shift and splitting of the frontier bands at  $\Gamma$  and  $Z$  points as the result of Oxygen doping. This figure is taken from ref. 18.

		(6,5)	(7,3)	(7,5)	(8,3)
$\Gamma$		$E$ (eV)			
Conduction	Shift	-0.039	-0.047	-0.028	-0.022
	Splitting	0.031	0.032	0.026	0.029
Valence	Shift	-0.009	-0.003	-0.016	-0.026
	Splitting	0.034	0.039	0.026	0.027
$Z$					
Conduction	Shift	-0.026	0.162	-0.016	-0.014
	Splitting	0.038	0.041	0.032	0.036
Valence	Shift	-0.025	-0.118	-0.029	-0.036
	Splitting	0.028	0.033	0.022	0.022

## 2-4. まとめ

本章では、O-doped SWNT に対して実験的な電子準位の評価を目指して *in situ* PL 分光電気化学測定を行った。界面活性剤で分散させた SWNT に対しても、Na-CMC で置換することで *in situ* PL 分光電気化学測定が可能であることがわかった。印加電位に応じて変化する O-doped SWNT の  $E_{11}$  及び  $E_{11}^*$  をそれぞれ評価することで未修飾サイト及び酸素ドーパサイトの電子準位を区別して決定することに成功した。その結果、酸素ドーパサイトでは未修飾サイトと比較して、HOMO を負側に、LUMO を正側にシフト、つまりバンドギャップを狭める方向にそれぞれシフトさせることがわかった。また酸素ドーパ構造に応じて、それぞれ電子準位を変化していることもわかった。また DFTB 法による理論計算とも良い一致を示した。

## 参考文献

1. Banerjee, S.; Hemraj-Benny, T.; Wong, S. S., Covalent Surface Chemistry of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 17-29.
2. Kumar, I.; Rana, S.; Cho, J. W., Cycloaddition Reactions: A Controlled Approach for Carbon Nanotube Functionalization. *Chemistry* **2011**, *17*, 11092-101.
3. Toyoda, S.; Yamaguchi, Y.; Hiwatashi, M.; Tomonari, Y.; Murakami, H.; Nakashima, N., Separation of Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes by Using a Long-Alkyl-Chain Benzenediazonium Compound. *Chem. Asian J.* **2007**, *2*, 145-9.
4. Do, Y.-J.; Lee, J.-H.; Choi, H.; Han, J.-H.; Chung, C.-H.; Jeong, M.-G.; Strano, M. S.; Kim, W.-J., Manipulating Electron Transfer between Single-Walled Carbon Nanotubes and Diazonium Salts for High Purity Separation by Electronic Type. *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 4146-4151.
5. Piao, Y.; Meany, B.; Powell, L. R.; Valley, N.; Kwon, H.; Schatz, G. C.; Wang, Y., Brightening of Carbon Nanotube Photoluminescence through the Incorporation of sp<sup>3</sup> Defects. *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 840-845.
6. Ghosh, S.; Bachilo, S. M.; Simonette, R. A.; Beckingham, K. M.; Weisman, R. B., Oxygen Doping Modifies near-Infrared Band Gaps in Fluorescent Single-Walled Carbon Nanotubes. *Science* **2010**, *330*, 1656-9.
7. Iizumi, Y.; Yudasaka, M.; Kim, J.; Sakakita, H.; Takeuchi, T.; Okazaki, T., Oxygen-Doped Carbon Nanotubes for near-Infrared Fluorescent Labels and Imaging Probes. *Sci. Rep.* **2018**, *8*, 6272.
8. Ma, X.; Adamska, L.; Yamaguchi, H.; Yalcin, S. E.; Tretiak, S.; Doorn, S. K.; Htoon, H., Electronic Structure and Chemical Nature of Oxygen Dopant States in Carbon Nanotubes. *ACS Nano* **2014**, *8*, 10782-10789.
9. Umeyama, T.; Baek, J.; Sato, Y.; Suenaga, K.; Abou-Chahine, F.; Tkachenko, N. V.; Lemmetyinen, H.; Imahori, H., Molecular Interactions on Single-Walled Carbon Nanotubes Revealed by High-Resolution Transmission Microscopy. *Nat. Comm.* **2015**, *6*, 7732.
10. Al-zubaidi, A.; Inoue, T.; Matsushita, T.; Ishii, Y.; Hashimoto, T.; Kawasaki, S., Cyclic Voltammogram Profile of Single-Walled Carbon Nanotube Electric Double-Layer Capacitor Electrode Reveals Dumbbell Shape. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 7681-7686.
11. Tanaka, Y.; Hirana, Y.; Niidome, Y.; Kato, K.; Saito, S.; Nakashima, N., Experimentally Determined Redox Potentials of Individual (n,m) Single-Walled Carbon Nanotubes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7655-9.
12. Hirana, Y.; Niidome, Y.; Nakashima, N., Effect of Charge of a Matrix Polymer on the Electronic States of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2012**, *85*, 1262-1267.
13. Hirana, Y.; Juhasz, G.; Miyauchi, Y.; Mouri, S.; Matsuda, K.; Nakashima, N., Empirical Prediction of Electronic Potentials of Single-Walled Carbon Nanotubes with a Specific Chirality (n,m). *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 2959.
14. Hirana, Y.; Tanaka, Y.; Niidome, Y.; Nakashima, N., Strong Micro-Dielectric Environment Effect on the Band Gaps of (n, m) Single-Walled Carbon Nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13072-13077.
15. Hong, L.; Mouri, S.; Miyauchi, Y.; Matsuda, K.; Nakashima, N., Redox Properties of a Single (7, 5) Single-Walled Carbon Nanotube Determined by an in Situ Photoluminescence Spectroelectrochemical Method. *Nanoscale* **2014**, *6*, 12798-12804.
16. Hong, L.; Toshimitsu, F.; Niidome, Y.; Nakashima, N., Microenvironment Effect on the Electronic Potentials of Individual (6, 5) Single-Walled Carbon Nanotubes. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 5223-5228.

17. Schafer, S.; Cogan, N. M.; Krauss, T. D., Spectroscopic Investigation of Electrochemically Charged Individual (6,5) Single-Walled Carbon Nanotubes. *Nano Lett.* **2014**, *14*, 3138-44.
18. Shiraishi, T.; Juhász, G.; Shiraki, T.; Akizuki, N.; Miyuchi, Y.; Matsuda, K.; Nakashima, N., Determination of Precise Redox Properties of Oxygen-Doped Single-Walled Carbon Nanotubes Based on in Situ Photoluminescence Electrochemistry. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 15632-15639.
19. Elstner, M.; Porezag, D.; Jungnickel, G.; Elsner, J.; Haugk, M.; Frauenheim, T.; Suhai, S.; Seifert, G., Self-Consistent-Charge Density-Functional Tight-Binding Method for Simulations of Complex Materials Properties. *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, 7260.
20. Miyuchi, Y.; Maruyama, S., Identification of an Excitonic Phonon Sideband by Photoluminescence Spectroscopy of Single-Walled Carbon-13 Nanotubes. *Phys. Rev. B* **2006**, *74*, 035415.
21. Jeng, E. S.; Moll, A. E.; Roy, A. C.; Gastala, J. B.; Strano, M. S., Detection of DNA Hybridization Using the near-Infrared Band-Gap Fluorescence of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Nano Lett.* **2006**, *6*, 371-375.
22. Matsunaga, R.; Matsuda, K.; Kanemitsu, Y., Observation of Charged Excitons in Hole-Doped Carbon Nanotubes Using Photoluminescence and Absorption Spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *106*, 037404.
23. Park, J. S.; Hirana, Y.; Mouri, S.; Miyuchi, Y.; Nakashima, N.; Matsuda, K., Observation of Negative and Positive Trions in the Electrochemically Carrier-Doped Single-Walled Carbon Nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14461-6.
24. Wang, F.; Dukovic, G.; Brus, L. E.; Heinz, T. F., The Optical Resonances in Carbon Nanotubes Arise from Excitons. *Science* **2005**, *308*, 838-841.
25. Zheng, G.; Lundberg, M.; Jakowski, J.; Vreven, T.; Frisch, M. J.; Morokuma, K., Implementation and Benchmark Tests of the Dftb Method and Its Application in the Oniom Method. *Int. J. Quant. Chem.* **2009**, *109*, 1841-1854.
26. Hou, G.; Cui, Q., Qm/Mm Analysis Suggests That Alkaline Phosphatase (Ap) and Nucleotide Pyrophosphatase/Phosphodiesterase Slightly Tighten the Transition State for Phosphate Diester Hydrolysis Relative to Solution: Implication for Catalytic Promiscuity in the Ap Superfamily. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *134*, 229-246.
27. Hou, G.; Cui, Q., Stabilization of Different Types of Transition States in a Single Enzyme Active Site: Qm/Mm Analysis of Enzymes in the Alkaline Phosphatase Superfamily. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10457-10469.
28. Ohta, Y.; Okamoto, Y.; Irle, S.; Morokuma, K., Rapid Growth of a Single-Walled Carbon Nanotube on an Iron Cluster: Density-Functional Tight-Binding Molecular Dynamics Simulations. *ACS Nano* **2008**, *2*, 1437-1444.
29. Lin, C.; Zhang, R.; Niehaus, T. A.; Frauenheim, T., Geometric and Electronic Structures of Carbon Nanotubes Adsorbed with Flavin Adenine Dinucleotide: A Theoretical Study. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 4069-4073.

## 第3章

### 異なる置換基を有するアリアル基修飾 SWNT の実験的な電子準位評価

#### 3-1. 序

第2章では O-doped SWNT の実験的な電子準位評価を行った。その中の知見として、修飾構造の違いによって修飾サイトの電子準位が変化することが明らかとなった。オゾンによる酸素ドーピングは形成される構造を制御するうえで、溶液系での合成はエーテル構造が選択的に<sup>1</sup>、バルク系での合成はエポキシド構造が選択的に生成<sup>2</sup>されることが報告されている。しかしそのメカニズムは明らかになっておらず、修飾構造の制御は困難となっている。一方で、アリアルジアゾニウム塩 (Dz) による局所化学修飾はジアゾニウム基のラジカル反応を利用しており、アリアル基の置換基を維持したまま SWNT に修飾するため、修飾構造の制御が容易である。実際に局所化学修飾する Dz の置換基をわずかに変化させると、置換基の電子特性を示すハメット測置換基定数に対して、線形的に  $E_{11}^*$  の発光波長が変化することが示された。このような置換基の影響は PL 評価やそのダイナミクス評価は行われてきたものの、電子準位の観点から調べられた報告は未だ存在しない。置換基の影響を電子準位の観点から評価することができれば、どのような修飾基の導入が SWNT の物性を大きく変化させるか調べる指標となる。そこで本章では置換基の異なるアリアルジアゾニウム塩を局所化学修飾した SWNT (Ar-X-SWNT) に対して、実験的な電子準位の決定を試みた。その手法として、前章にも用いた *in-situ* PL 分光電気化学測定を適用した (Figure 3-48)<sup>3</sup>。

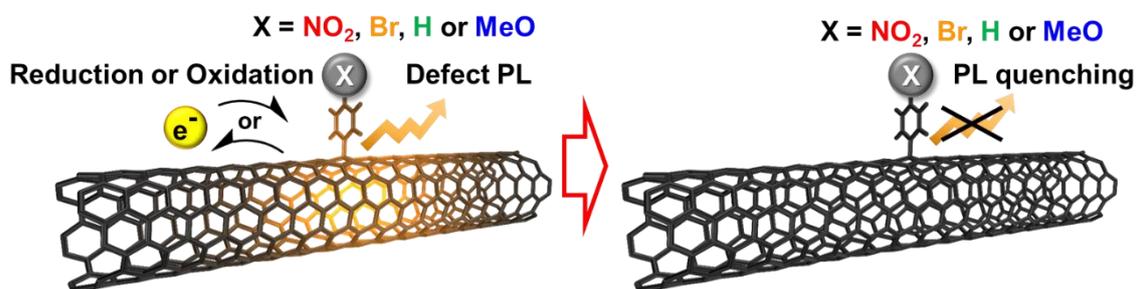
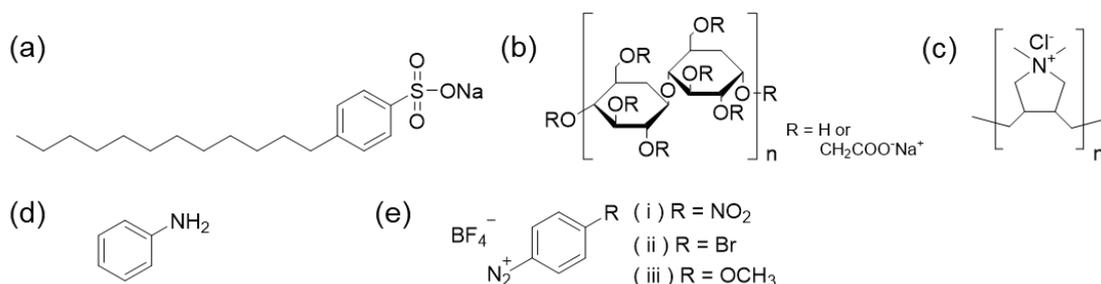


Figure 3-48. Schematic illustration of the *in-situ* PL spectroelectrochemical measurements of the Ar-X-SWNTs. These figures are taken from ref. 3.

### 3-2. 実験

#### 3-2-1. 使用試薬

- SWNT ((6, 5) Rich CoMoCat) (SWeNT)
- Sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS) (キシダ化学)
- Deuterium oxide (D<sub>2</sub>O) (Cambridge Isotope Laboratories)
- Carboxymethylcellulose sodium salt (Na-CMC) (キシダ化学)
- Polydiallyldimethylammonium chloride (PDDA) (SIGMA-ALDRICH)
- Sodium chloride (NaCl) (Wako)
- Disodium hydrogenphosphate (Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>) (Wako)
- Tetrafluoroboric acid (HBF<sub>4</sub>) (48% in H<sub>2</sub>O) (SIGMA-ALDRICH)
- Aniline (SIGMA-ALDRICH)
- Sodium nitrite (NaNO<sub>3</sub>) (Wako)
- 4-Nitrobenzenediazonium tetrafluoroborate (Dz-NO<sub>2</sub>) (東京化成)
- 4-Bromobenzenediazonium tetrafluoroborate (Dz-Br) (SIGMA-ALDRICH)
- 4-Methoxybenzenediazonium tetrafluoroborate (Dz-MeO) (SIGMA-ALDRICH)



**Figure 3-49.** Chemical structure of (a) SDBS, (b) Na-CMC, (c) PDDA, (d) Aniline and (e) (i) Dz-NO<sub>2</sub>, (ii) Dz-Br, and (iii) Dz-MeO.

#### 3-2-2. 使用機器

- ホットプレート (AS ONE)
- 卓上送風式恒温器: MD-100 (ヨネザワ)
- 超音波照射装置 (バス型): BRANSON5510 (Yamato)
- 超音波照射装置 (プローブ型): UD-200 (TOMY)
- 分離用小型超遠心機: himac CS100 GXL (日立工機株式会社)
- 紫外可視近赤外分光光度計: V-670ST (日本分光)
- 蛍光分光用光源ユニット (堀場製作所)
- 蛍光分光用試料室ユニット: Nano Log (堀場製作所)
- 蛍光分光用蛍光側分光器: TRIAX320 (堀場製作所)
- 蛍光分光用検出器: Symphony (堀場製作所)
- レーザーラマン顕微鏡: RAMANtouch (Nanophoton)

- NMR : BRUKER AVANCE series 300 MHz (Bruker)
- フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) : Spectrum 65 (Perkin Elmer)

### 3-2-3. 修飾分子 (Benzenediazonium tetrafluoroborate (Dz-H)) の合成

Dz-Hのみ未所有であったため、Aniline に対して Griess 反応<sup>4</sup>を行うことで Dz-H の合成を行った。

10 mL ナスフラスコに Milli-Q 水 3.0 mL を加え、Aniline 437  $\mu$ L (4.79 mmol)を加えた。これを氷浴し、Tetrafluoroboric acid solution (48 % in H<sub>2</sub>O) を 2.6 mL 加えた。さらに NaNO<sub>2</sub> 670 mg (9.71 mmol)を milli-Q 水 3.0 mL に溶解させた NaNO<sub>2</sub> 水溶液を作製し、上記の反応溶液に加えた。NaNO<sub>2</sub> 水溶液を添加後、すぐに生じた白色固体を減圧濾過し、これをジエチルエーテルで洗浄した。得られた固体を減圧乾燥し、FT-IR 測定、<sup>1</sup>H/<sup>19</sup>F-NMR 測定を行った。

### 3-2-4. Dz 修飾 SWNT の作製と評価

2-2-3 章と同様の手法によって、SWNT を SDBS 重水溶液中に分散させ、SWNT 分散溶液を得た (SWNT/SDBS)。置換基が異なる Dz (-NO<sub>2</sub>, -Br, -H, -MeO) を 4.0  $\mu$ M の濃度で溶解させた重水溶液を作製した。これらの溶液 1.0 mL を SWNT/SDBS 1.0 mL に加え、軽く振り混ぜた後遮光して 10 日間静置し、Dz と SWNT を反応させた (以後 Dz を修飾した SWNT を Ar-SWNT と表記)。コントロールとして SWNT/SDBS 重水溶液 1.0 mL に重水のみを 1.0 mL 加え、同様の条件で作製した (pristine SWNT)。ジアゾニウム塩は安定性が低く、光分解しやすいため、これらの操作は手早く行った。得られた pristine SWNT および Ar-X SWNT の吸収測定、PL 測定、ラマン測定を行った。

#### 吸収測定条件

光路長 : 1.0 cm、参照 : Air、ベースライン : 重水、測定温度 : 298 K、波長範囲 : 200 ~ 1600 nm、データ取り込み間隔 : 1.0 nm、バンド幅 : 2.0 nm (UV, vis) , 8.0 nm (NIR)、レスポンス : Medium、走査速度 : 400 nm/min

#### PL 測定条件

光路 : FF、スリット幅 : 励起/発光側ともに 10 nm、Grating : 100、発光中心波長 : 1200 nm、シグナル : S1c/R1c、ダーク補正あり、積算時間 : 2 s

#### ラマン測定条件

レーザー波長 : 532 nm、スリット幅 : 50  $\mu$ m、回折格子 : 600 gr/mm、平均回数 : 10 回、サンプル状態 : 溶液、測定中心 : 1200 cm<sup>-1</sup>

### 3-2-5. *In-situ* PL 分光電気化学測定・解析

2-2-5 章と同様の手法によって、*In-situ* PL 分光電気化学測定及びその評価・解析を行った。

### 3-3. 結果・考察

#### 3-3-1. 修飾分子 (Benzenediazonium tetrafluoroborate (Dz-H)) の合成

FT-IR の結果 (Figure 3-50) より、芳香族 C-H 結合の伸縮振動に由来するピークが  $3100\text{ cm}^{-1}$  付近に、ジアゾニウム基の N 三重結合の伸縮振動に由来するピークが  $2300\text{ cm}^{-1}$  付近に確認された。これらは生成物に由来するピークで反応により、ジアゾニウムが生じたと考えられる。そして、反応物 Aniline の -N-H 伸縮振動に由来するピークは  $3500\text{ cm}^{-1}$  付近に現れるが、今回の測定では確認できなかった。したがって、FT-IR からは Aniline の反応によって、ベンゼンジアゾニウムが生じたと考えられる。

$^1\text{H}/^{19}\text{F}$ -NMR は以下の結果が得られた (Figure 3-51)。 $^1\text{H}$ -NMR では、8 ppm 付近に大きなピークが確認された。このピークは 1 置換体芳香族化合物のピークであると考えられる。そして、 $^{19}\text{F}$ -NMR では、 $-150\text{ ppm}$  のみに大きなピークが得られた。この位置にあるピークは  $\text{BF}_4^-$  のものであると考えられ、したがって、先ほどの  $^1\text{H}$ -NMR のピークはベンゼンジアゾニウムカチオンの H のピークであると考えられる。したがって、NMR からはベンゼンジアゾニウムが合成されたと考えられる。

FT-IR および NMR の結果より、ベンゼンジアゾニウムテトラフルオロボレート (Dz-H) の合成に成功したと考えられる。

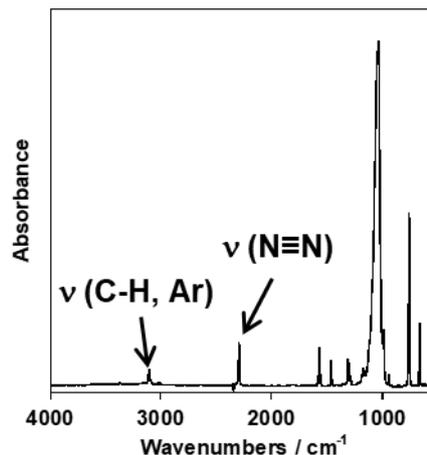


Figure 3-50. FT-IR spectrum of synthesized Dz-H.

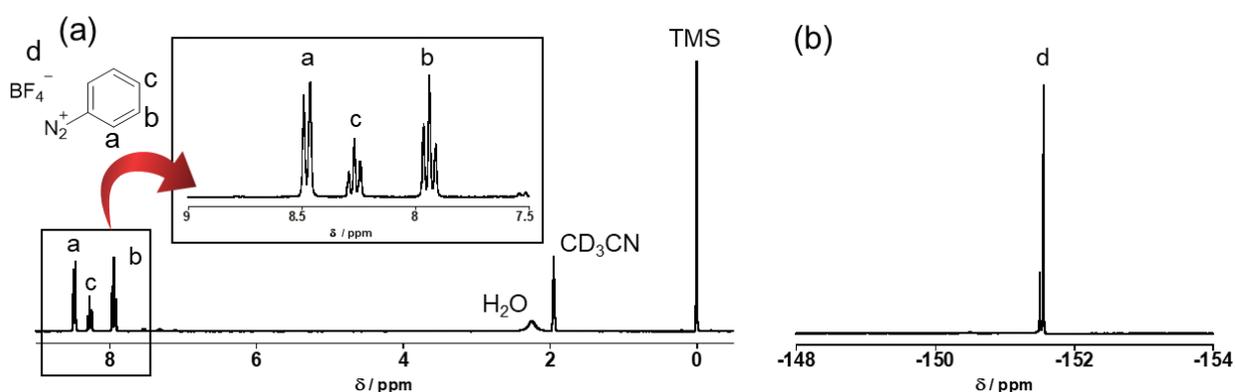
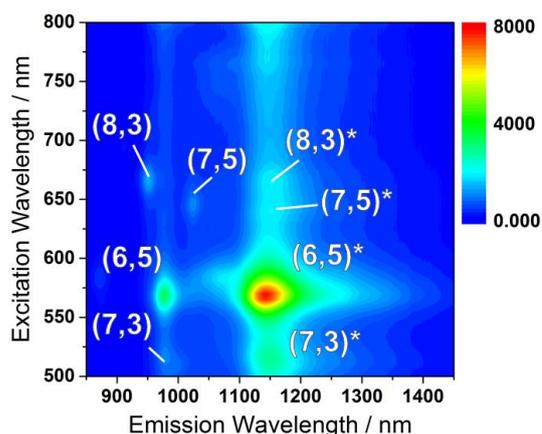


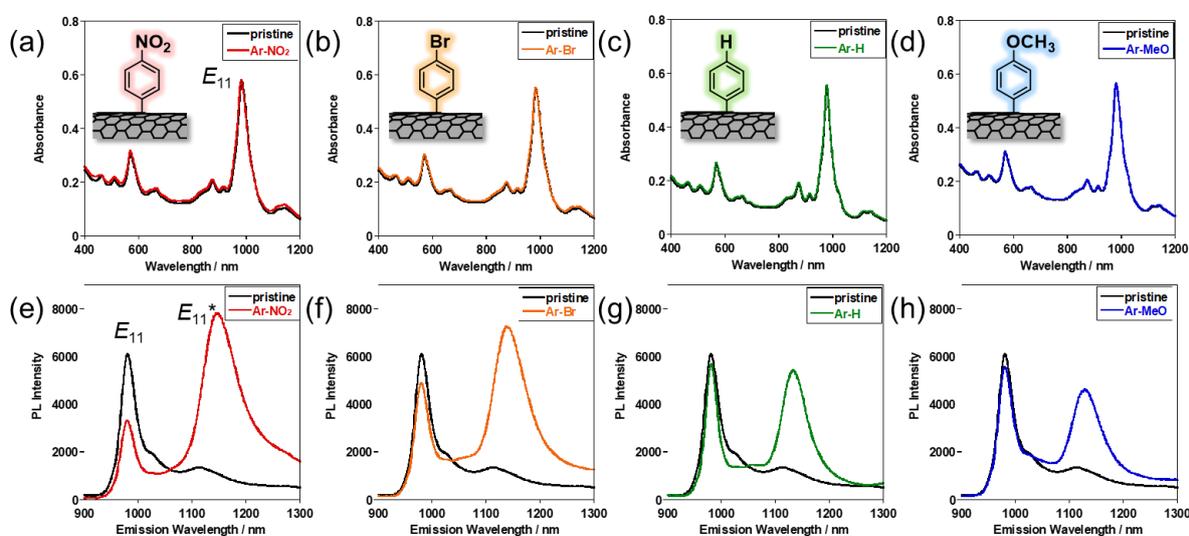
Figure 3-51. (a)  $^1\text{H}$ -NMR (b)  $^{19}\text{F}$ -NMR spectra of synthesized Dz-H.  $^1\text{H}$ -NMR (300MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ),  $\delta$  8.4 (2H, d), 8.2 (1H, t), 7.9 (2H, t), 7.5, 7.3, 7.0.  $^{19}\text{F}$ -NMR (282MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ),  $\delta$  -151.

### 3-3-2. Ar-SWNT の合成と評価

Dz-NO<sub>2</sub> 修飾後の Ar-NO<sub>2</sub> SWNT について、2D PL マッピングを **Figure 3-53** に示す。SWNT 由来の複数のカイラリティによる E<sub>11</sub> 発光及び局所化学修飾に由来する E<sub>11</sub>\* 発光がそれぞれ観察された。それぞれ、(6,5) ( $\lambda_{\text{ex}} = 570 \text{ nm}$ , E<sub>11</sub>:  $\lambda_{\text{em}} = 980 \text{ nm}$ , E<sub>11</sub>\*:  $\lambda_{\text{em}} = 1146 \text{ nm}$ )、(7,3) ( $\lambda_{\text{ex}} = 520 \text{ nm}$ , E<sub>11</sub>:  $\lambda_{\text{em}} = 980 \text{ nm}$ , E<sub>11</sub>\*:  $\lambda_{\text{em}} = 1155 \text{ nm}$ )、(7,5) ( $\lambda_{\text{ex}} = 650 \text{ nm}$ , E<sub>11</sub>:  $\lambda_{\text{em}} = 1027 \text{ nm}$ , E<sub>11</sub>\*:  $\lambda_{\text{em}} = 1155 \text{ nm}$ )、(8,3) ( $\lambda_{\text{ex}} = 670 \text{ nm}$ , E<sub>11</sub>:  $\lambda_{\text{em}} = 953 \text{ nm}$ , E<sub>11</sub>\*:  $\lambda_{\text{em}} = 1155 \text{ nm}$ )と帰属することができる。**Figure 3-52** には置換基の異なる Dz を修飾した SWNT の修飾前後の吸収スペクトル及び PL スペクトル ( $\lambda_{\text{ex}} = 570 \text{ nm}$ ) をそれぞれ示す。(6,5) のカイラリティに注目すると、置換基に応じて E<sub>11</sub> の発光波長は変化しないのに関わらず、それぞれの E<sub>11</sub>\* は Ar-NO<sub>2</sub> ( $\lambda_{\text{em}} = 1146 \text{ nm}$ )、Ar-Br ( $\lambda_{\text{em}} = 1137 \text{ nm}$ )、Ar-H ( $\lambda_{\text{em}} = 1133 \text{ nm}$ )、Ar-MeO ( $\lambda_{\text{em}} = 1128 \text{ nm}$ ) を示し、E<sub>11</sub>\* の発光波長は Ar-NO<sub>2</sub> > Ar-Br > Ar-H > Ar-MeO の順で長波長化していることがわかった。このことは、過去の報告でも同様の結果であり、置換基のハメット則置換基数 ( $\sigma$ ) が大きい置換基ほど E<sub>11</sub>\* は長波長側に示すことが知られている。SDBS 中の本実験系においても、修飾基の置換基に依存した E<sub>11</sub>\* 発光波長の変化は、置換基のハメット則置換基数に対して過去の報告と同様の相関性を示すことがわかった。そのため、この E<sub>11</sub>\* 発光波長の変化は、SWNT 周りの環境によらず本質的な SWNT の物性の変化によるものと考えられる。一方で、過去の報告では各置換基中の E<sub>11</sub>\* は Ar-NO<sub>2</sub> ( $\lambda_{\text{em}} = 1137 \text{ nm}$ )、Ar-Br ( $\lambda_{\text{em}} = 1125 \text{ nm}$ )、Ar-H ( $\lambda_{\text{em}} = 1119 \text{ nm}$ )、Ar-MeO ( $\lambda_{\text{em}} = 1114 \text{ nm}$ ) を示しており、今回の結果と比べるとそれぞれが短波長化していることがわかる。過去の報告では SWNT の分散剤として Sodium dodecyl



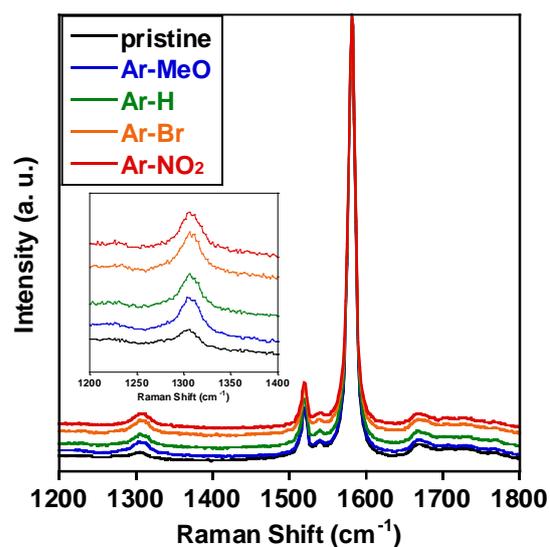
**Figure 3-53.** 2D-PL mapping of Ar-NO<sub>2</sub> SWNTs in 0.20 wt% SDBS solution. This figure is taken from ref. 3.



**Figure 3-52.** (a, b, c and d) Absorption and (e, f, g and h) PL spectra of the (black) pristine and (-NO<sub>2</sub>: red, -Br: orange, -H: green and -MeO: blue) Ar-X-SWNTs, in which the SWNTs were solubilized in D<sub>2</sub>O containing 0.20 wt% SDBS. These figures are taken from ref. 3.

sulfate (SDS) を使用しているのに対して、本実験中では SDBS を使用しているが、SDBS 分散条件中では SDS 分散条件中と比較して、短波長に SWNT の PL  $E_{11}$  が生成することが報告されている<sup>5</sup>。そのため、過去の報告と比較して全体的に短波長化したと考えられる。

Ar-X-SWNT の G バンドで規格化したラマン測定の結果を **Figure 3-54** に示す。修飾後はわずかに SWNT の  $sp^3$  構造に由来する D バンドが増加しているのがわかる。この D バンドと SWNT の  $sp^2$  構造由来の G バンドで比をとった D/G 比を求めることで、サンプルごとの修飾量を比較することができる。Pristine SWNT と各置換基の Ar-SWNT の D/G 比を **Table 3-5** に示す。置換基によらず D/G 比は近い値を示したため、それぞれの Ar-SWNT は修飾量がほぼ同程度であることがわかる。また過去の Wang らの報告においては最も  $E_{11}$ \* の強度が強くと得られる最適な化学修飾量の D/G 比は 0.2 程度<sup>4</sup>であるのと比較して、低濃度の修飾状態であることが分かる。



**Figure 3-54.** Raman spectra of (black) pristine, (blue) Ar-MeO, (green) Ar-H, (orange) Ar-Br and (red) Ar-NO<sub>2</sub>-SWNTs in 0.20 wt% SDBS solution. Excitation wavelength is 532 nm. This figure is taken from ref. 3.

**Table 3-5.** D/G area ratio of Ar-X-SWNTs. The values were determined from the Raman spectra in Figure 3-8.

	D/G area ratio
Pristine	0.0416
Ar-MeO	0.0854
Ar-H	0.0855
Ar-Br	0.1080
Ar-NO <sub>2</sub>	0.1054

### 3-3-3. *In-situ* PL 分光電気化学測定 of 解析

Ar-X-SWNT の PL スペクトル変化の酸化側、還元側の挙動について以下に示す。Ar-NO<sub>2</sub> SWNT の結果を **Figure 3-55** (酸化側)、**Figure 3-56** (還元側) に、Ar-Br SWNT の結果を **Figure 3-57** (酸化側)、**Figure 3-58** (還元側) に、Ar-H SWNT の結果を **Figure 3-59** (酸化側)、**Figure 3-60** (還元側) に、Ar-MeO SWNT の結果を **Figure 3-61** (酸化側)、**Figure 3-62** (還元側) に示す。Ar-NO<sub>2</sub> SWNT における励起波長 570 nm の(6,5)SWNT の結果を見ると、SWNT 固有の  $E_{11}$  発光 (998 nm) と局所化学修飾に由来する  $E_{11}^*$  発光 (1163 nm) とともに印加電位の増加につれて、発光が消光していき、高電位印加時には完全に消光していることがわかる。この電位印加に応じた発光の消光はどの励起波長の PL スペクトルでも見られたため、後の解析では観察された SWNT のカイラリティに対して解析操作を行った。

また PL 強度の変化とピークシフト ( $E_{11}^0 - E_{11}^x$ ,  $x$ : 電位) の電位印加に応じた挙動について、Ar-NO<sub>2</sub> SWNT の結果を **Figure 3-63** に、Ar-Br SWNT の結果を **Figure 3-64** に、Ar-H SWNT の結果を **Figure 3-65** に、Ar-MeO SWNT の結果を **Figure 3-66** にそれぞれ示す。電位印加につれて、発光ピークが長波長シフトもしくは低波長シフトしていることがわかる。これは電位印加によって SWNT が電荷を帯びることで、励起子の束縛エネルギーが変化したためと考えられる<sup>6</sup>。一方  $E_{11}^*$  については、 $E_{11}$  に比べより大きなピークシフトが観測された。これはシフトが生じ始める電位と PL 強度が減少する電位が一致しているため、キャリア注入によるトリオン (励起子とキャリアが束縛した状態) 生成に由来すると考えられる。一方  $E_{11}^*$  については、 $E_{11}$  に比べより大きなピークシフト (酸化側ではブルーシフト、還元側ではレッドシフト) が観測された。そのため、 $E_{11}^*$  の方がキャリアに対してより敏感に応答していることが分かる。しかし(6,5)SWNT において、酸化側では 0.6 V vs. Ag/AgCl 以後、シフト方向が反転しレッドシフトしていることが分かる。これはレッドシフトが生じ始める電位と PL 強度が減少する電位が一致しているため、キャリア注入によるトリオン (励起子とキャリアが束縛した状態) 生成に由来すると考えられる。トリオンのピークは(6,5)SWNT において  $E_{11}$  から約 170 meV レッドシフトした位置に観察され、今回の場合だと 1170 nm 付近に生成するため、 $E_{11}^*$  よりもわずかに長波長側に生じる。そのため、600 mV vs. Ag/AgCl 印加時においてトリオンが生成し PL ピークのオーバーラップが生じるが、さらに高電位印加時は  $E_{11}^*$  発光よりも長波長のトリオン発光が優位となり、 $E_{11}^*$  ピークが見かけ上レッドシフトしたと考えられる。今回の結果の妥当性を高めるために得られた各スペクトルに対してピーク分離を行ってトリオンの影響を除いた状態で  $E_{11}^*$  の PL 強度解析を行う必要がある。

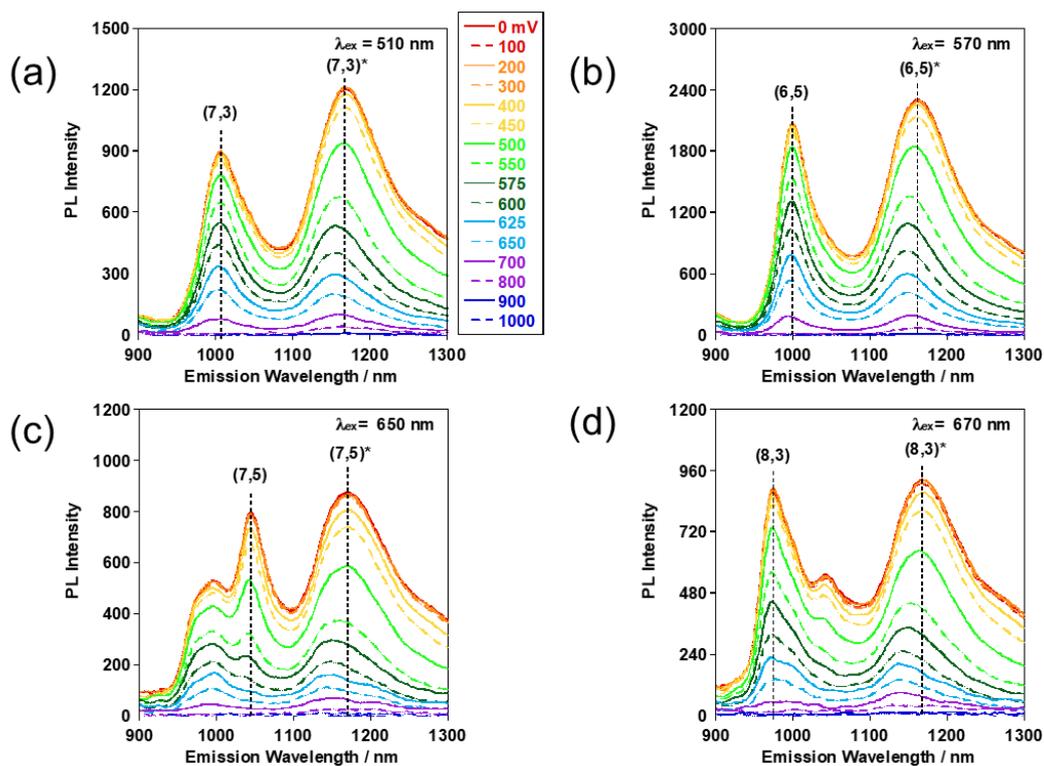


Figure 3-55. Applied potential (from 0 to 1000 mV vs. Ag/AgCl)-dependent PL spectra of the **Ar-NO<sub>2</sub>-SWNTs** excited at given wavelength. PL spectra excited at (a) 510, (b) 570, (c) 650 and (d) 670 nm.

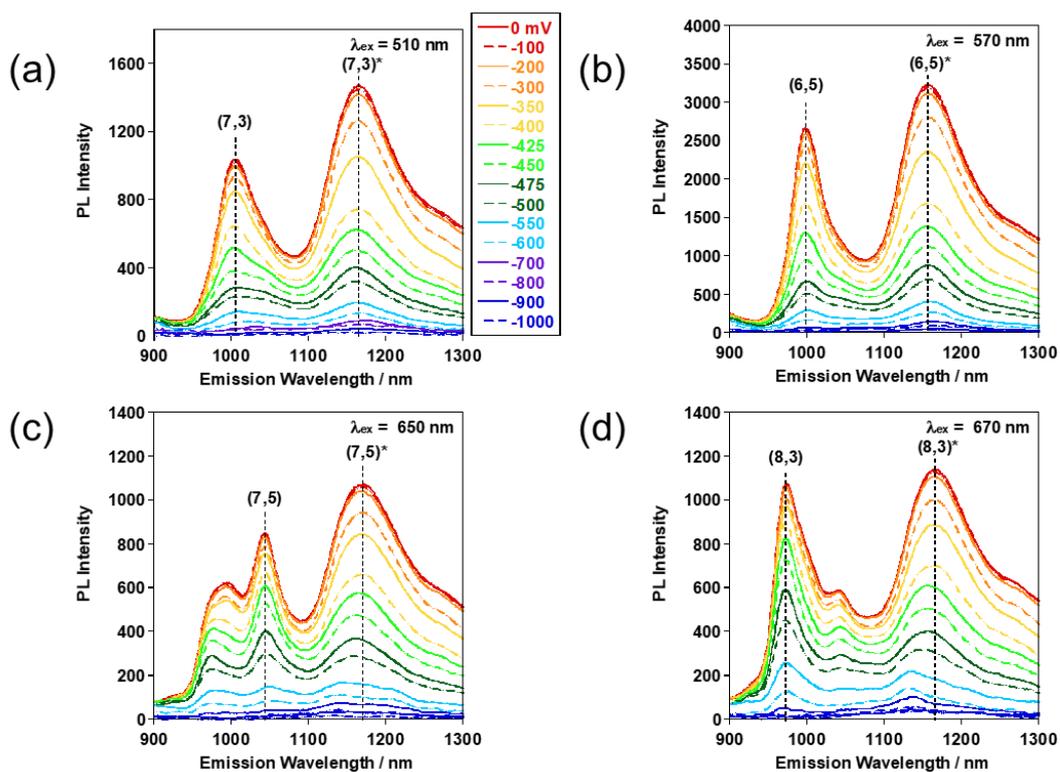
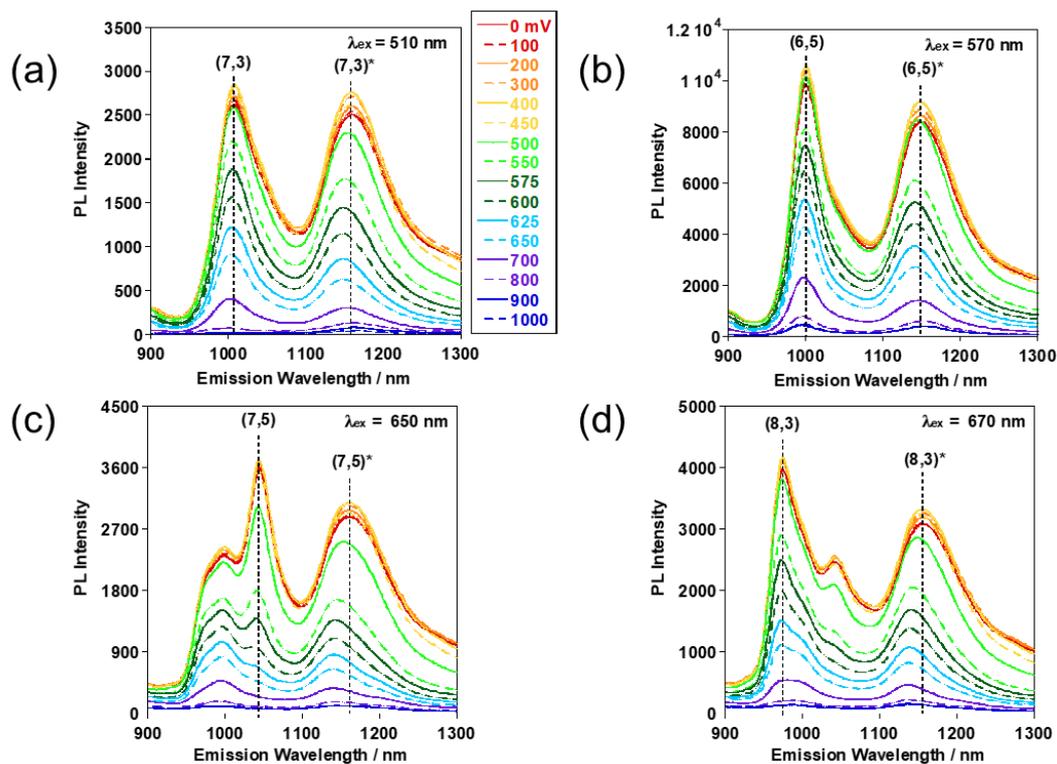
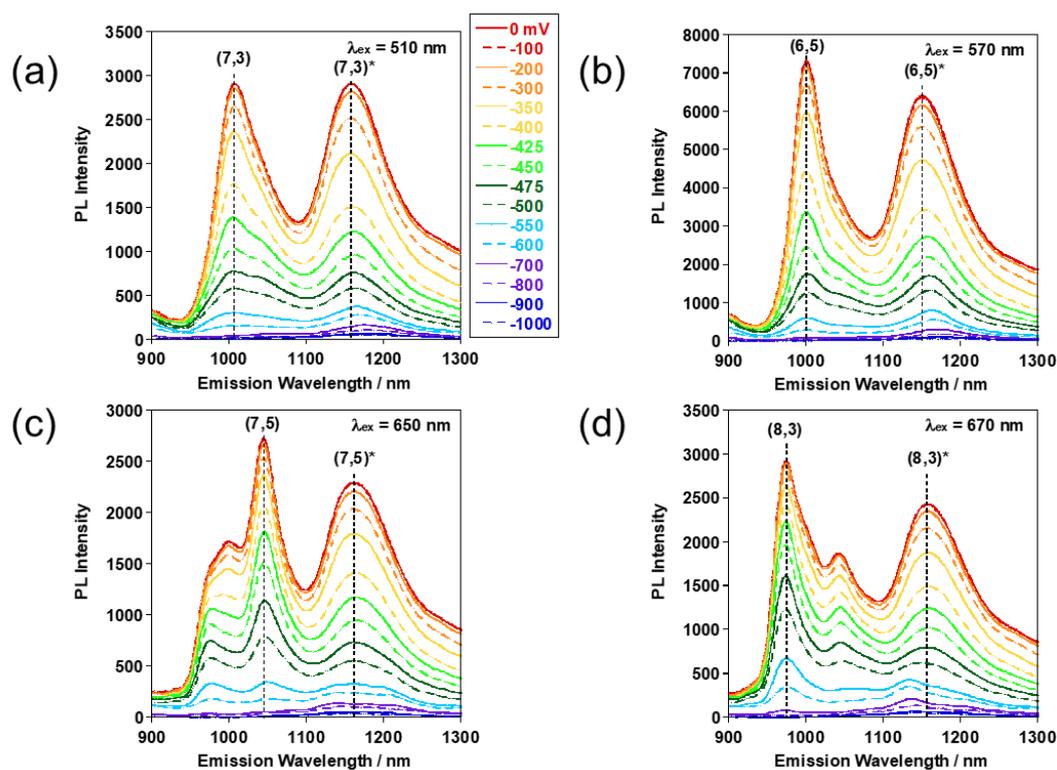


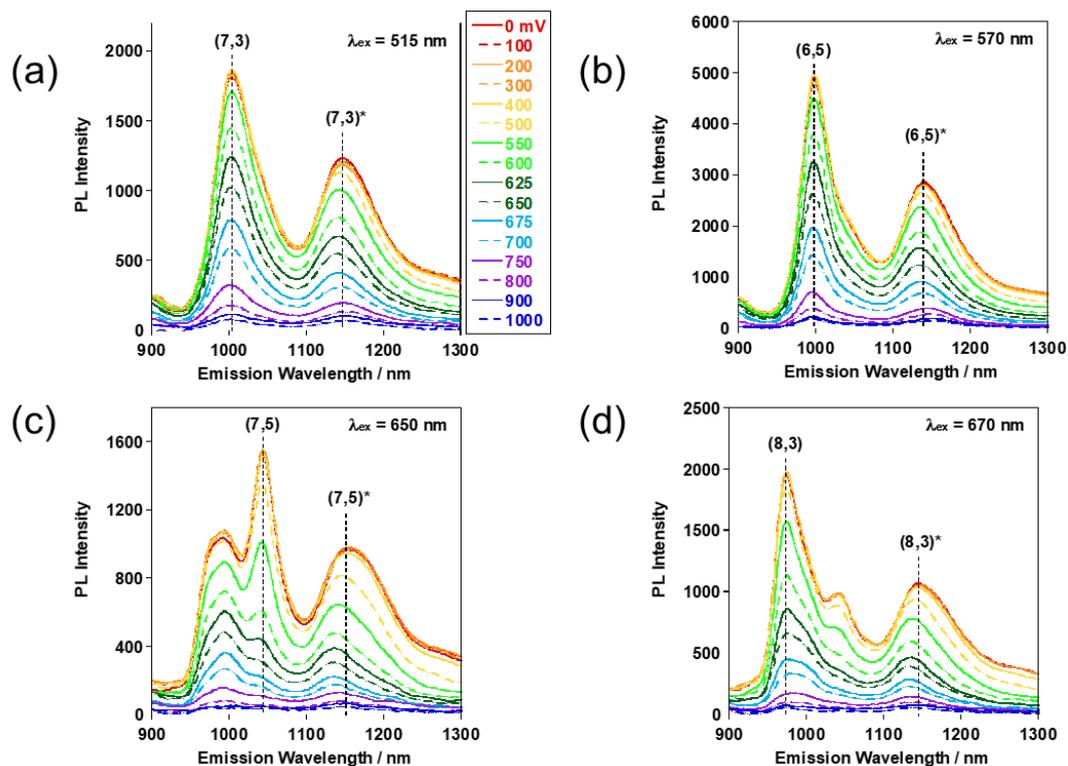
Figure 3-56. Applied potential (from 0 to -1000 mV vs. Ag/AgCl)-dependent PL spectra of the **Ar-NO<sub>2</sub>-SWNTs** excited at given wavelength. PL spectra excited at (a) 510, (b) 570, (c) 650 and (d) 670 nm.



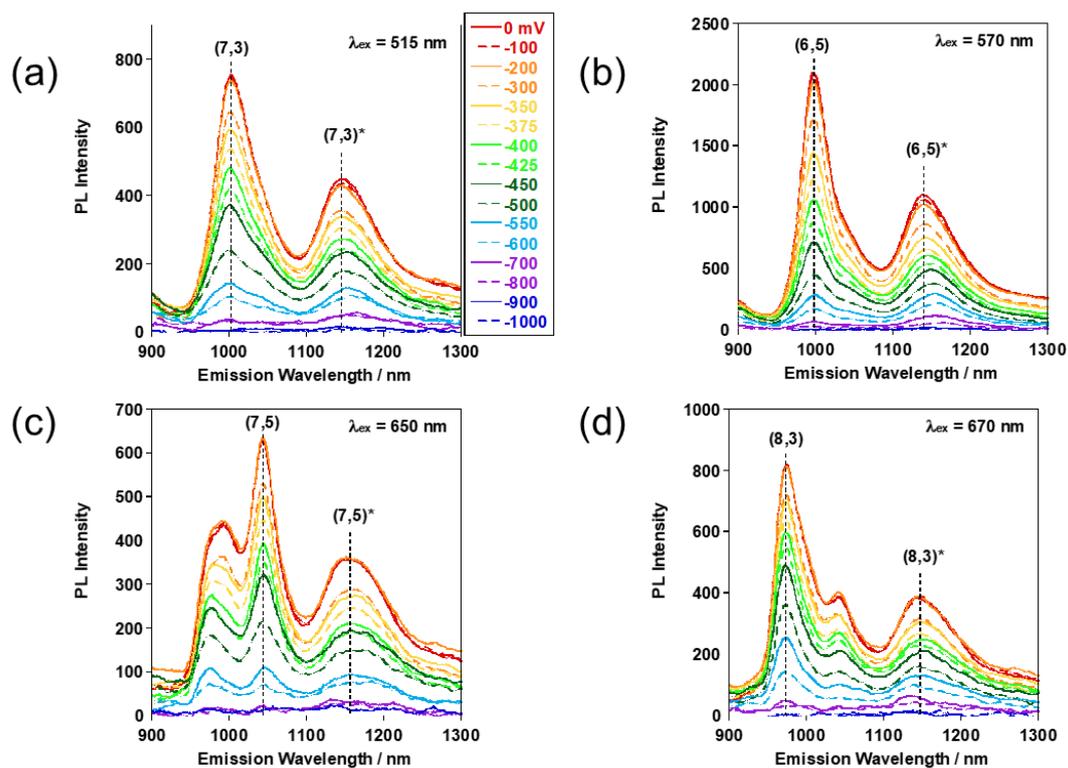
**Figure 3-57.** Applied potential (from 0 to 1000 mV vs. Ag/AgCl)-dependent PL spectra of the **Ar-Br-SWNTs** excited at given wavelength. PL spectra excited at (a) 510, (b) 570, (c) 650 and (d) 670 nm.



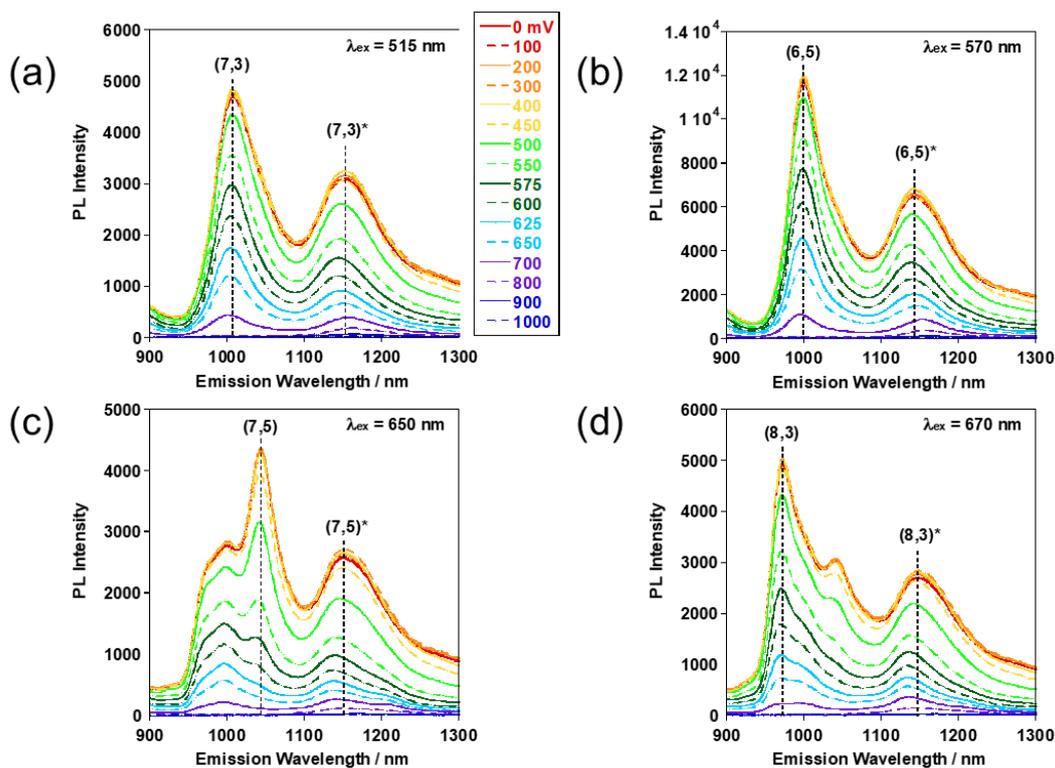
**Figure 3-58.** Applied potential (from 0 to -1000 mV vs. Ag/AgCl)-dependent PL spectra of the **Ar-Br-SWNTs** excited at given wavelength. PL spectra excited at (a) 510, (b) 570, (c) 650 and (d) 670 nm.



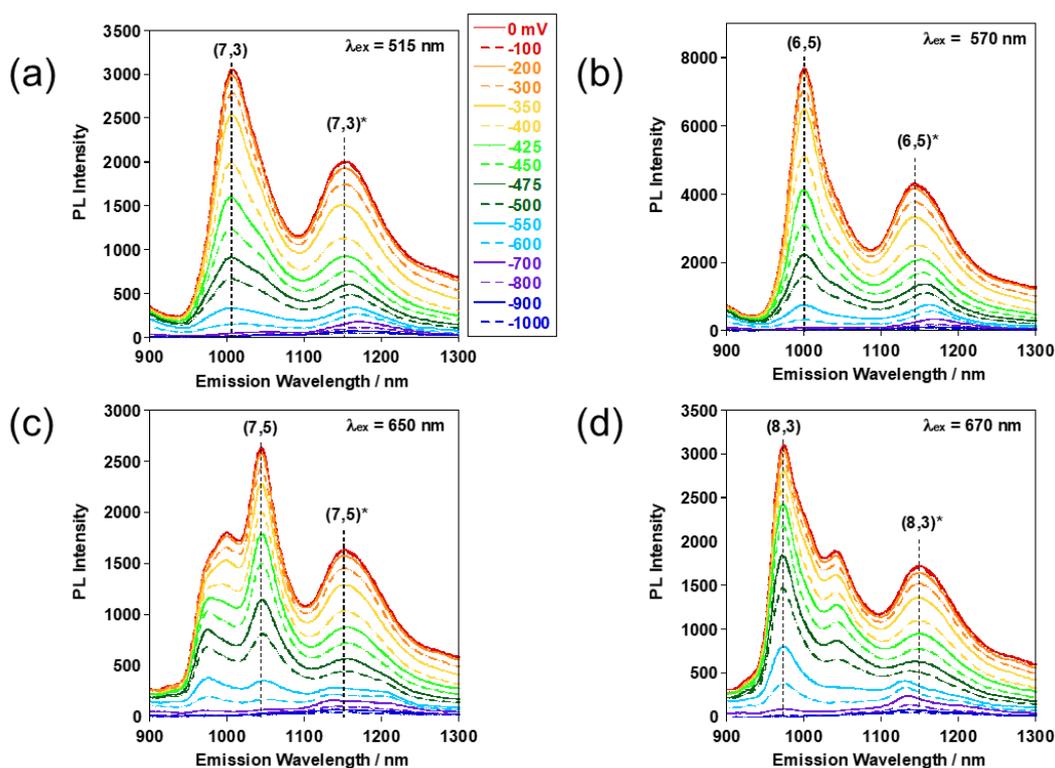
**Figure 3-59.** Applied potential (from 0 to 1000 mV vs. Ag/AgCl)-dependent PL spectra of the **Ar-H-SWNTs** excited at given wavelength. PL spectra excited at (a) 515, (b) 570, (c) 650 and (d) 670 nm.



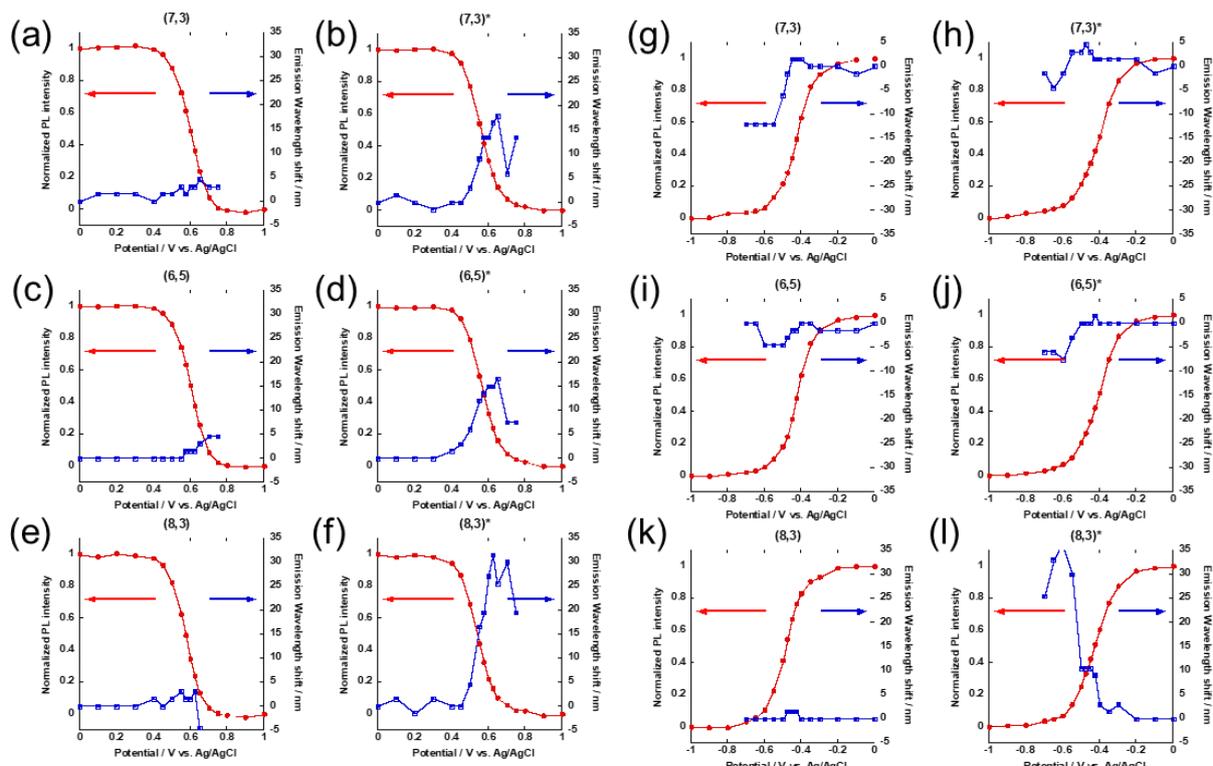
**Figure 3-60.** Applied potential (from 0 to -1000 mV vs. Ag/AgCl)-dependent PL spectra of the **Ar-H-SWNTs** excited at given wavelength. PL spectra excited at (a) 515, (b) 570, (c) 650 and (d) 670 nm.



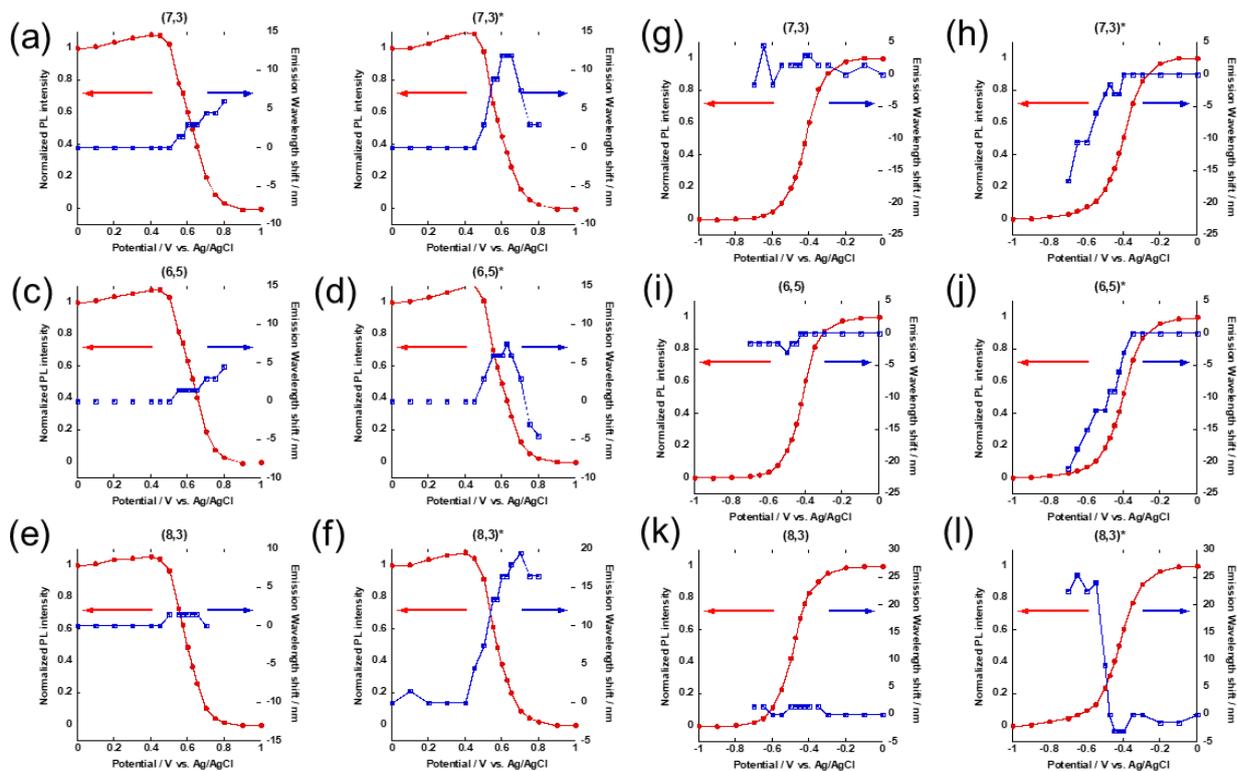
**Figure 3-61.** Applied potential (from 0 to 1000 mV vs. Ag/AgCl)-dependent PL spectra of the **Ar-MeO-SWNTs** excited at given wavelength. PL spectra excited at (a) 515, (b) 570, (c) 650 and (d) 670 nm.



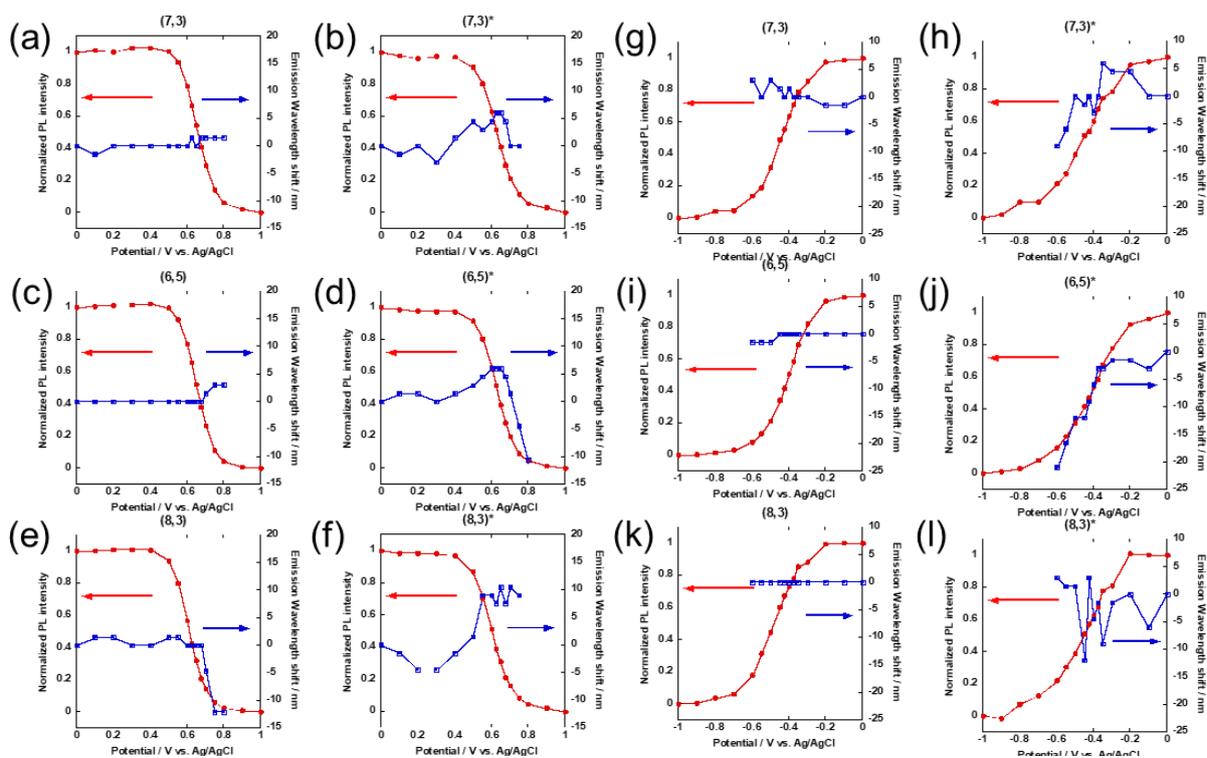
**Figure 3-62.** Applied potential (from 0 to -1000 mV vs. Ag/AgCl)-dependent PL spectra of the **Ar-MeO-SWNTs** excited at given wavelength. PL spectra excited at (a) 515, (b) 570, (c) 650 and (d) 670 nm.



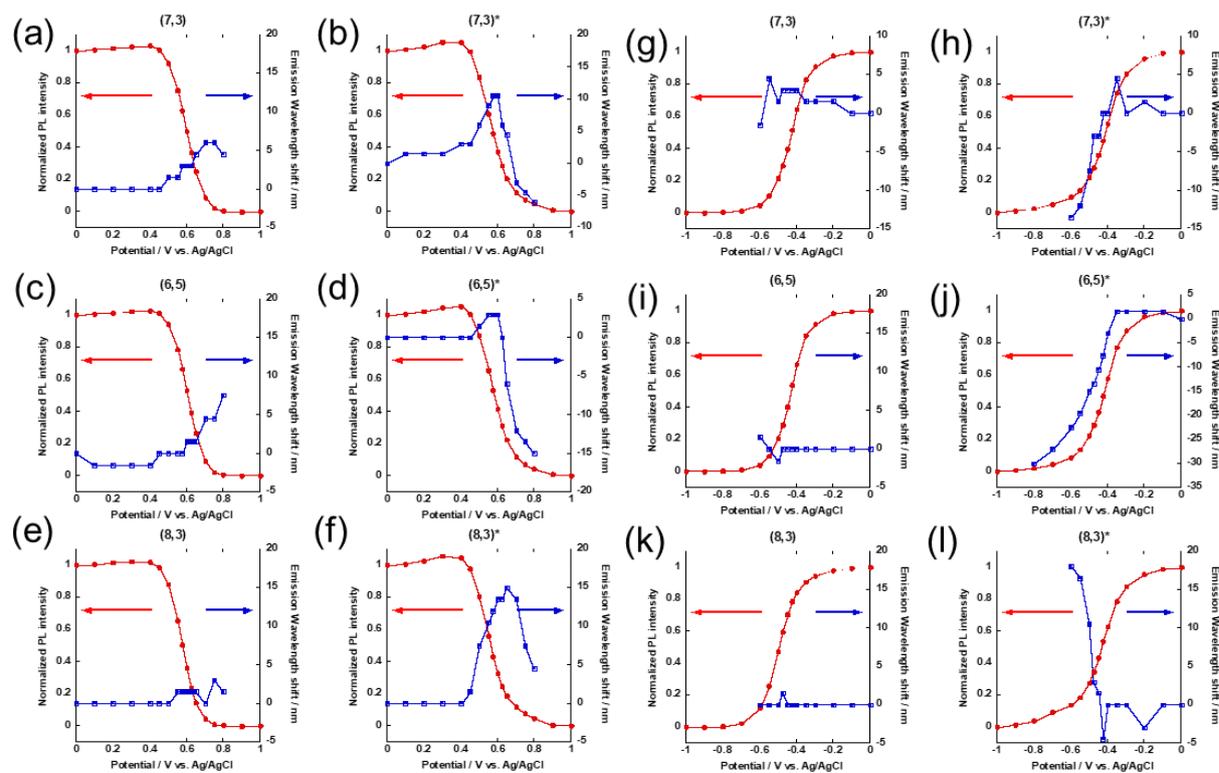
**Figure 3-63.** Normalized PL intensities (red) and shifts (blue) of emission wavelength of **Ar-NO<sub>2</sub> SWNTs** with oxidation (a)~(f) and reduction processes (g)~(l).



**Figure 3-64.** Normalized PL intensities (red) and shifts (blue) of emission wavelength of **Ar-Br SWNTs** with oxidation (a)~(f) and reduction processes (g)~(l).



**Figure 3-65.** Normalized PL intensities (red) and shifts (blue) of emission wavelength of **Ar-H SWNTs** with oxidation (a)~(f) and reduction processes (g)~(l).



**Figure 3-66.** Normalized PL intensities (red) and shifts (blue) of emission wavelength of **Ar-MeO SWNTs** with oxidation (a)~(f) and reduction processes (g)~(l).

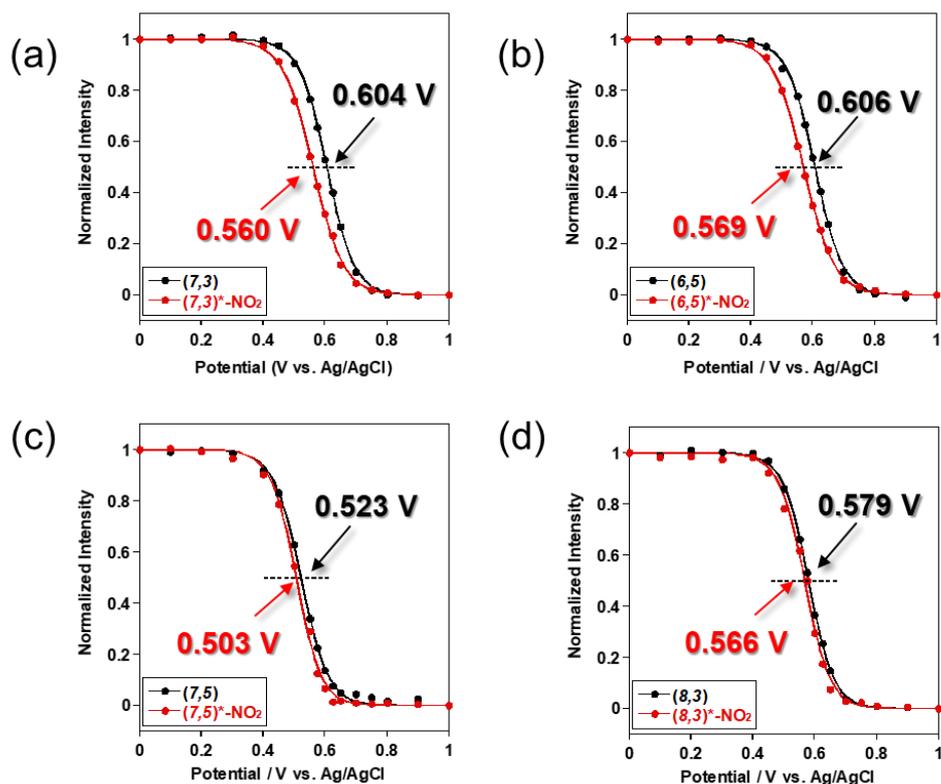
### 3-3-4. In-situ PL 分光電気化学測定解析

得られた酸化側、還元側の PL 強度変化とフィッティングの結果について、Ar-NO<sub>2</sub> SWNT を Figure 3-67 (酸化側)、Figure 3-68 (還元側) に、Ar-Br SWNT を Figure 3-69 (酸化側)、Figure 3-70 (還元側) に、Ar-H SWNT を Figure 3-71 (酸化側)、Figure 3-72 (還元側) に、Ar-MeO SWNT を Figure 3-73 (酸化側)、Figure 3-74 (還元側) にそれぞれ示す。どの解析においても、Nernst 式によるフィッティングの決定係数 ( $R^2$ ) が 0.99 以上を示したため、高い精度をもって解析できていると判断した。 $E_{11}$  の PL 強度変化を解析することで、pristine (6,5)SWNT の HOMO が 0.606 V vs. Ag/AgCl に、LUMO が -0.421 V vs. Ag/AgCl に示すことが、また  $E_{11}^*$  の PL 強度変化を解析することで、Ar-NO<sub>2</sub> (6,5)SWNT の HOMO が 0.569 V vs. Ag/AgCl に LUMO が -0.400 V vs. Ag/AgCl に示すことが分かった。このことから Ar-NO<sub>2</sub> の修飾を導入することで SWNT の HOMO が負の方向に、LUMO が正の方向にそれぞれシフトすることがわかった。また他の (7,3)、(7,5)、(8,3) のカイラリティについても、他の置換基においても同様のシフトが観察された。このことはつまり、SWNT に対してアリアル基の修飾は置換基によらず SWNT のバンドギャップを減少させる方向に HOMO、LUMO がそれぞれシフトすることを示している。通常、SWNT は連続した  $\pi$  共役構造のため、縮退した HOMO、LUMO を有し、バンド状の電子構造を形成する。局所的な修飾を導入すると、その部分の SWNT の構造対称性を壊すことにつながるため、HOMO と LUMO の縮退を解き、バンド構造の分裂を引き起こす。その結果、局所化学修飾によって未修飾状態よりもバンドギャップが狭まった位置に HOMO、LUMO を生成したものと考えられる。

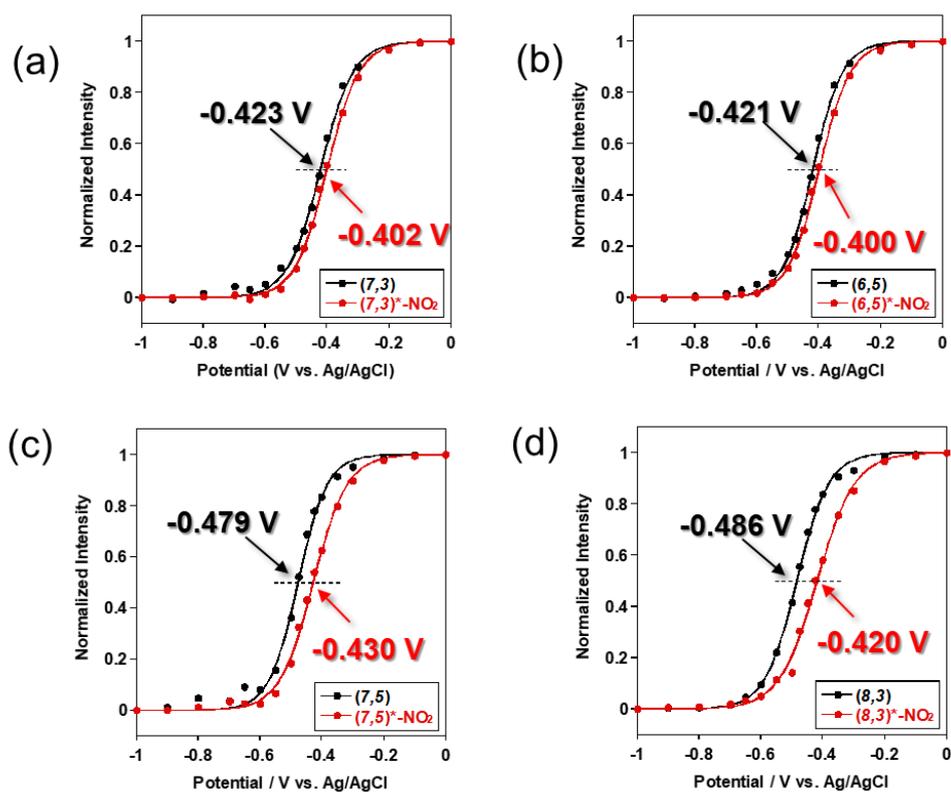
解析によって得られた各カイラリティ及び各置換基の電子準位を Table 3-6 に示す (それぞれ 2 回ずつ測定を行い、それぞれの平均値を示している)。また  $\Delta E_{\text{opt}}$  は PL スペクトルの発光波長から、 $\Delta E_{\text{electro}}$  は得られた HOMO と LUMO の差からそれぞれ求めたバンドギャップをそれぞれ示している。

**Table 3-6.** Determined electronic properties of Ar-X-(*n,m*)SWNTs.

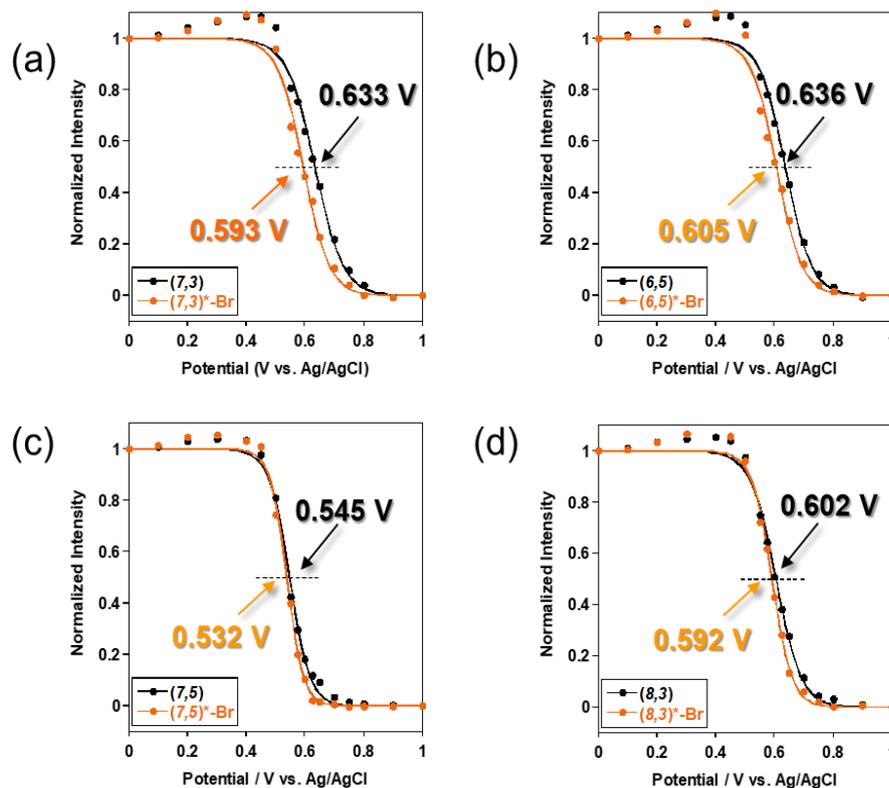
Chirality ( <i>n,m</i> )	Ar-X SWNT	$E_{ox}$ (V vs. Ag/AgCl)	$E_{red}$ (V vs. Ag/AgCl)	Fermi level (V vs. Ag/AgCl)	$\Delta E_{opt}$ (meV)	$\Delta E_{electro}$ (meV)
(6,5)	<b>Pristine</b>	0.615	-0.420	0.098	1242	1035
	<b>NO<sub>2</sub></b>	0.578	-0.400	0.098	1072	978
	<b>Br</b>	0.584	-0.398	0.093	1082	982
	<b>H</b>	0.589	-0.400	0.095	1089	989
	<b>MeO</b>	0.593	-0.399	0.097	1091	992
(7,3)	<b>Pristine</b>	0.613	-0.424	0.095	1235	1037
	<b>NO<sub>2</sub></b>	0.569	-0.403	0.083	1068	972
	<b>Br</b>	0.573	-0.400	0.087	1076	973
	<b>H</b>	0.577	-0.400	0.089	1078	977
	<b>MeO</b>	0.581	-0.403	0.089	1086	984
(7,5)	<b>Pristine</b>	0.533	-0.468	0.033	1257	1001
	<b>NO<sub>2</sub></b>	0.515	-0.412	0.052	1126	927
	<b>Br</b>	0.516	-0.416	0.050	1132	932
	<b>H</b>	0.518	-0.417	0.051	1134	935
	<b>MeO</b>	0.526	-0.420	0.053	1141	946
(8,3)	<b>Pristine</b>	0.583	-0.490	0.047	1269	1073
	<b>NO<sub>2</sub></b>	0.538	-0.427	0.056	1053	965
	<b>Br</b>	0.547	-0.425	0.061	1063	972
	<b>H</b>	0.555	-0.434	0.061	1070	989
	<b>MeO</b>	0.557	-0.432	0.063	1076	989



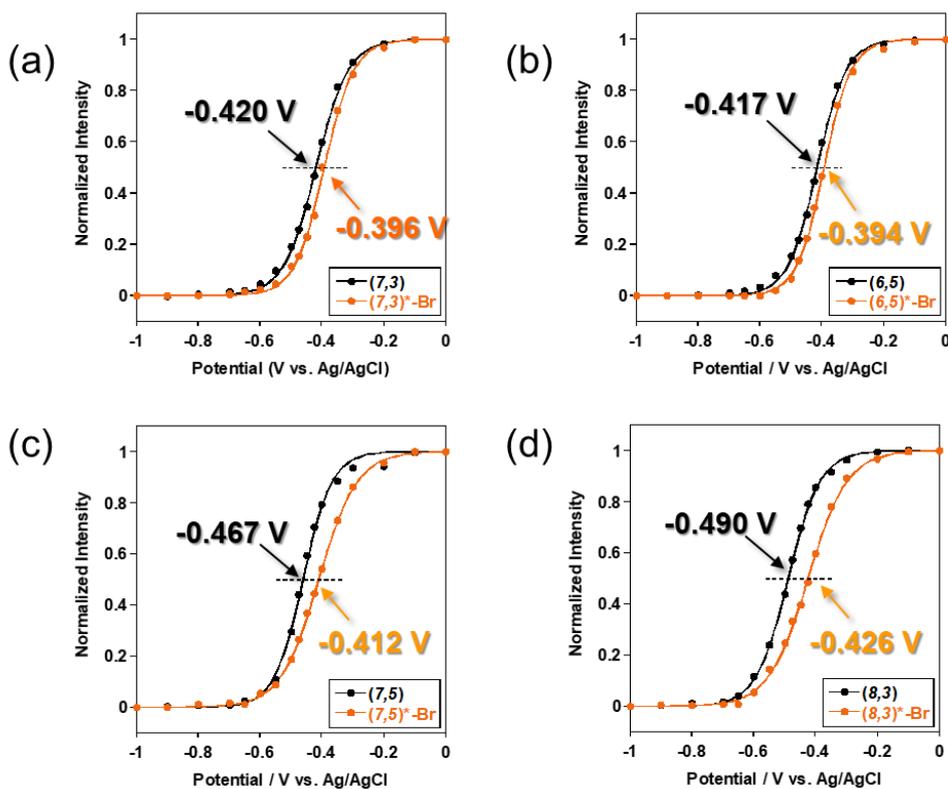
**Figure 3-67.** Normalized PL intensity plots as a function of applied potentials in the oxidation process. The colored lines represent  $E_{11}$  (black) of the non-doped SWNTs and  $E_{11}^*$  (red) of the **Ar-NO<sub>2</sub>-SWNTs**.



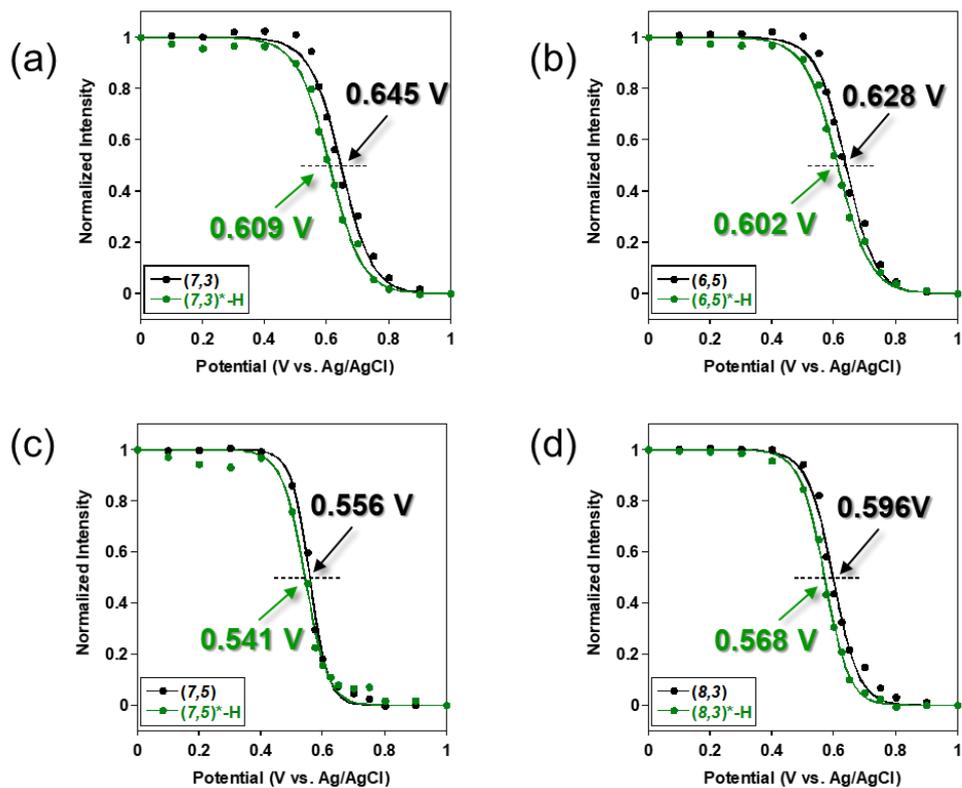
**Figure 3-68.** Normalized PL intensity plots as a function of applied potentials in the reduction process. The colored lines represent  $E_{11}$  (black) of the non-doped SWNTs and  $E_{11}^*$  (red) of the **Ar-NO<sub>2</sub>-SWNTs**.



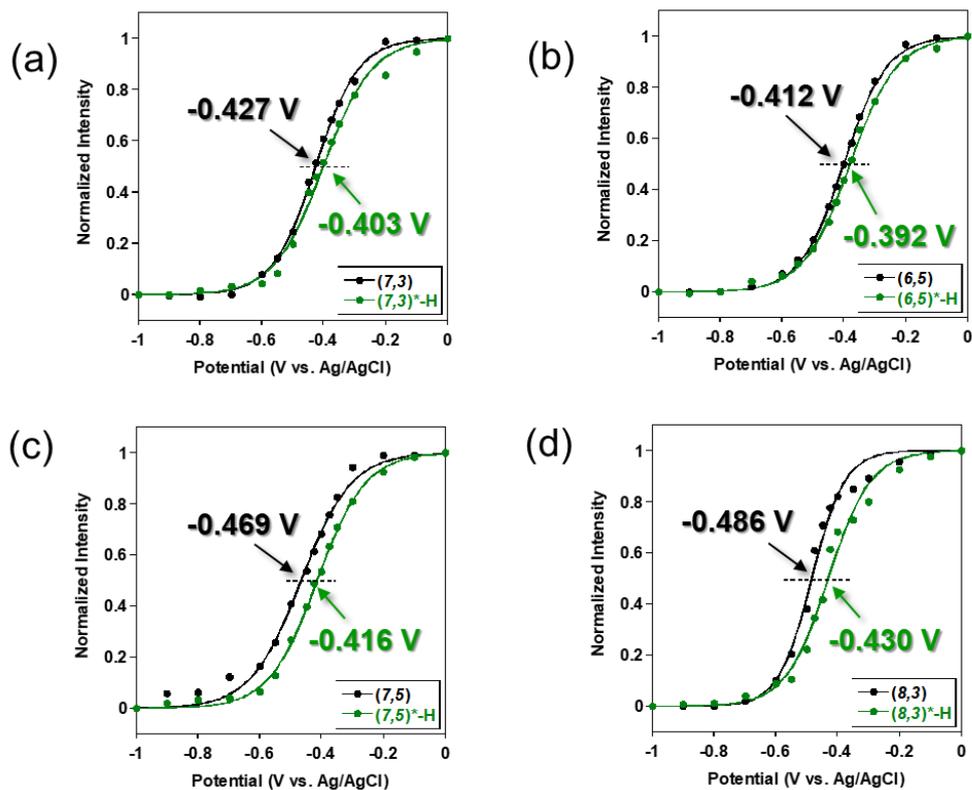
**Figure 3-69.** Normalized PL intensity plots as a function of applied potentials in the oxidation process. The colored lines represent  $E_{11}$  (black) of the non-doped SWNTs and  $E_{11}^*$  (orange) of the **Ar-Br-SWNTs**.



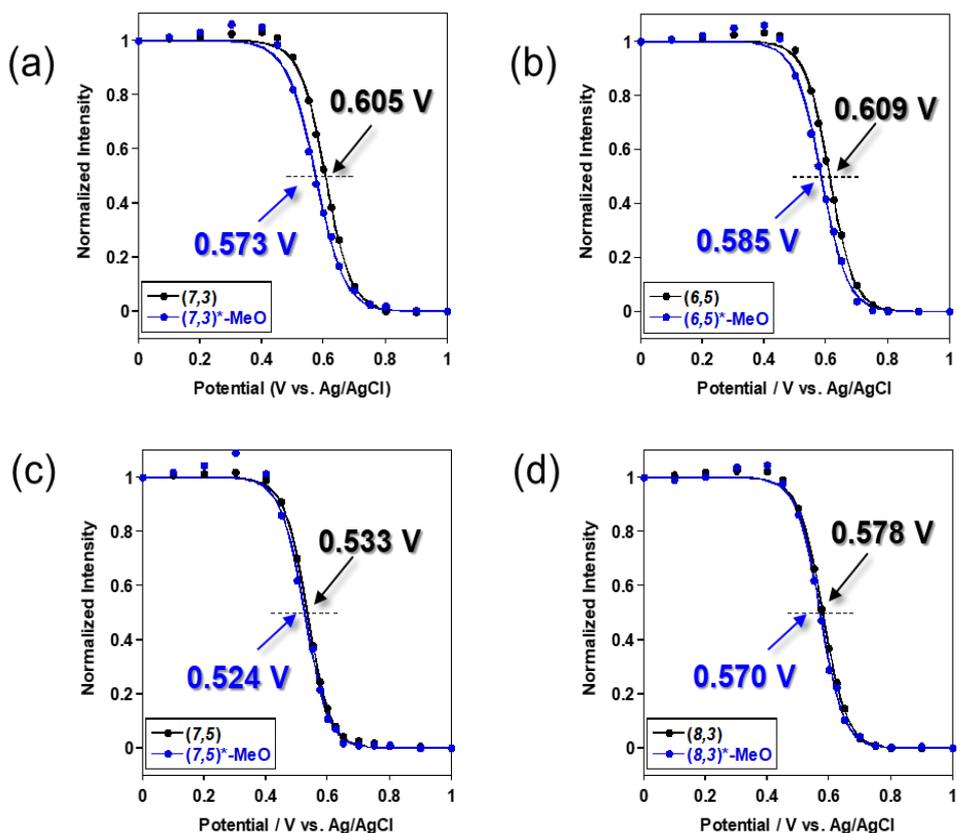
**Figure 3-70.** Normalized PL intensity plots as a function of applied potentials in the reduction process. The colored lines represent  $E_{11}$  (black) of the non-doped SWNTs and  $E_{11}^*$  (orange) of the **Ar-Br-SWNTs**.



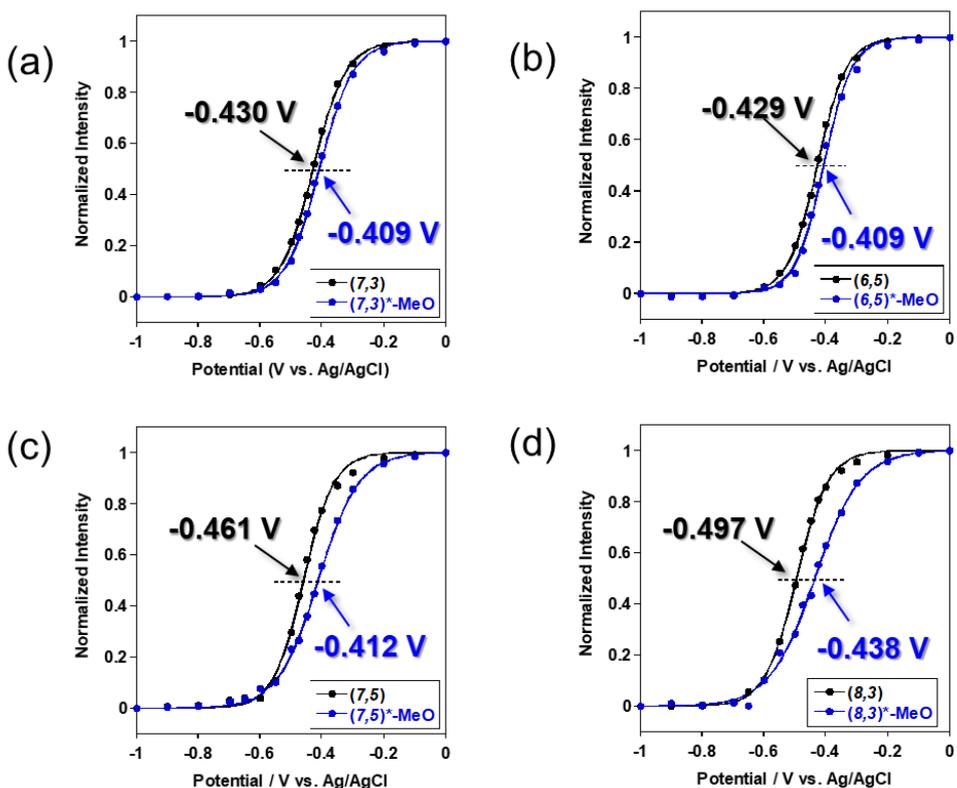
**Figure 3-71.** Normalized PL intensity plots as a function of applied potentials in the oxidation process. The colored lines represent  $E_{11}$  (black) of the non-doped SWNTs and  $E_{11}^*$  (green) of the **Ar-H-SWNTs**.



**Figure 3-72.** Normalized PL intensity plots as a function of applied potentials in the reduction process. The colored lines represent  $E_{11}$  (black) of the non-doped SWNTs and  $E_{11}^*$  (green) of the **Ar-H-SWNTs**.



**Figure 3-73.** Normalized PL intensity plots as a function of applied potentials in the oxidation process. The colored lines represent  $E_{11}$  (black) of the non-doped SWNTs and  $E_{11}^*$  (blue) of the Ar-MeO-SWNTs.

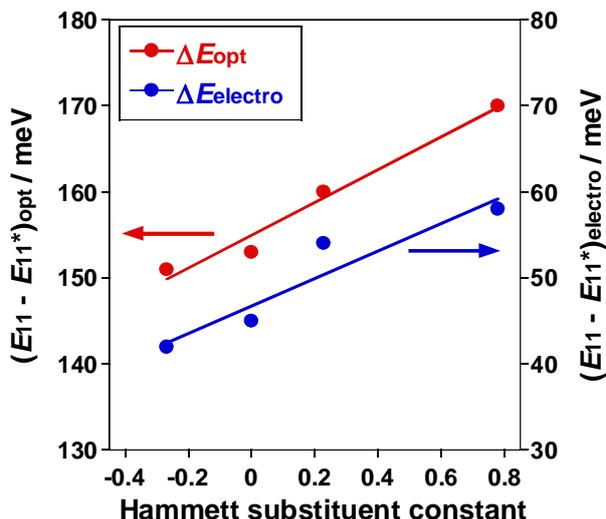


**Figure 3-74.** Normalized PL intensity plots as a function of applied potentials in the reduction process. The colored lines represent  $E_{11}$  (black) of the non-doped SWNTs and  $E_{11}^*$  (blue) of the Ar-MeO-SWNTs.

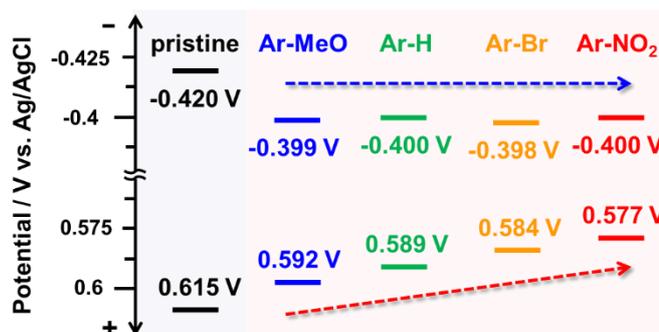
得られた結果において、まずはバンドギャップの変化について置換基毎の比較を行う。ここでは、修飾基の置換基の影響を調べるため、修飾前後のバンドギャップの変化( $E_{11}-E_{11}^*$ )を用いる。 $(E_{11}-E_{11}^*)_{opt}$ は $E_{11}^*$ のPL波長変化、 $(E_{11}-E_{11}^*)_{electro}$ は直接的な電子準位変化をそれぞれ示している。ハメット置換基定数( $\sigma$ )に対する光学バンドギャップの変化 $(E_{11}-E_{11}^*)_{opt}$ 及び電気化学的に決定したバンドギャップの変化 $(E_{11}-E_{11}^*)_{electro}$ を **Figure 3-75** に示す。置換基 MeO ( $\sigma$ : -0.27) から置換基 NO<sub>2</sub> ( $\sigma$ : 0.78) に変化させていくと  $(E_{11}-E_{11}^*)_{opt}$ 、 $(E_{11}-E_{11}^*)_{electro}$  ともに直線的に変化しており、最大 19 meV 変化している。それぞれのバンドギャップの置換基に応じた変化量は一致しているため、 $E_{11}^*$ のPL波長変化はSWNTの電子準位変化に起因すると考えられる。実際に Wang らは van't Hoff 式に基づいて、励起子の脱トラップのエネルギーを算出した結果、置換基に応じて同等のバンドギャップ変化を示した。一方で、 $\Delta E_{opt}$  と  $\Delta E_{electro}$  間で 100 meV 程度の差があり、これは過去の報告にも見られた溶媒効果によるものと考えられる。

続いて、置換基毎のSWNTのHOMO、LUMO変化について考察を行う。(6,5)SWNTのHOMO、LUMO変化について **Figure 3-76** にまとめる。SWNTのLUMOが置換基毎にほとんど変化がないことに対して、HOMOは置換基 MeO ( $\sigma$ : -0.27) から置換基 NO<sub>2</sub> ( $\sigma$ : 0.78) に変化させるにつれて、負の方向に 15 meV シフトしている。この原因として、2つの要因がSWNTのHOMO、LUMOに影響を与えて

いるためと考えられる。1つ目の要因として、修飾構造からの双極子モーメントの効果が考えられる。Doorn らは局所化学修飾SWNTの双極子モーメントの影響が強い修飾構造ほど、修飾サイト周りで静電ポテンシャルの強い乱れを引き起こすことから  $E_{11}^*$ のブリンキングが強くなることを示している<sup>7</sup>。また Kilina らは理論計算に基づき、Dzにより化学修飾したSWNTに対して、修飾基の双極子モーメントが大きいほど吸収スペクトルに対して、より強い影響を与え、大きなレッドシフトを導入すること、また溶媒環境はスペクトルに対してほとんど影響を与えないことを示した<sup>8</sup>。加えて、近年の報告ではSWNTの端に化学修飾を導入した際のHOMO、LUMOを調べた結果、電子求引基性の置換基の導入はHOMO、LUMOをそれぞれ不安定化させ、ともに負の方



**Figure 3-75.** Correlations of optical (red) and electrochemical (blue) band gaps as a function of the Hammett substituent constant of Aryl-modifications on the Ar-X-SWNTs. This figure is taken from ref. 3.



**Figure 3-76.** Schematic of determined the HOMO and LUMO levels of pristine and Ar-X-(6,5)SWNTs. This figure is taken from ref. 3.

向にシフトさせることを示し、より強い双極子モーメントの導入は弱い双極子モーメント導入時と比較して、HOMO、LUMOをさらに不安定化させることを示している<sup>9</sup>。これらの報告から、ダイポールの導入はSWNTの電子構造に影響を与え、HOMO、LUMOをそれぞれ負の方向にシフトさせることがわかる。

2つ目の要因として、置換基の電子的な性質（電子求引性もしくは電子供与性）が直接SWNTの電子密度に影響を与えていることが考えられる。Wangらは $E_{11}^*$ の光学バンドギャップが、電子供与性の置換基ほど高エネルギー側に示す理由について電子供与基がSWNTのLUMOのみ負側にシフトさせるためと考察している<sup>4</sup>。これは $\pi$ 共役系高分子<sup>10</sup>やフラーレン<sup>11</sup>などにおいてこれまでに報告されており、電子求引基が $\pi$ 共役分子の電子を非局在化させ、LUMOを安定化させるためと考えられている。

今回得られた結果は、上記で述べた2つの要因が相補的に影響した結果と考えられる。電子求引性の置換基ほどHOMO、LUMOの不安定化を引き起こし、HOMOを負側にLUMOを負側にそれぞれシフトさせるが、電子求引性の置換基はLUMOを正側にシフトさせるため、LUMOは置換基によらず一定になっていると考えられる。

次にカイラリティについて調べた。Figure 3-77には置換基ごとのHOMO、LUMOのシフトについてカイラリティごとにプロットした図（2回測定時の平均）を示している。これより、どのカイラリティにおいても、置換基のハメット則置換基定数が大きくなるにつれてHOMOが負側にシフトするのに対して、LUMOはほとんど置換基に依存しないことが分かる。しかしカイラリティの $\text{mod}(n-m \text{ を } 3 \text{ で割ったときの余り}) = 1$  ((6,5), (7,3))、 $\text{mod} = 2$  ((7,5), (8,3))<sup>12</sup>でSWNTのHOMO、LUMOへの影響が異なることも示唆する結果となっている。過去の報告においても化学修飾の効果は、同じ直径のSWNTを比較した場合、 $\text{mod} = 2$ の方がより大きく $E_{11}^*$ のシフトを及ぼしている<sup>4</sup>。ここで得られた結果は $\text{mod} = 1$ がSWNTのHOMOに、 $\text{mod} = 2$ がLUMOに強く影響を与えることを示しており、この効果の違いが $E_{11}^*$ のシフトの差に関係がある可能性も示唆している。このことに対して我々の過去の報告では、 $\text{mod} = 1$ 、 $\text{mod} = 2$ のバンドギャップが溶媒の誘電率に相関があることを見出しており<sup>13</sup>、溶媒効果とも関係があると考えられる。

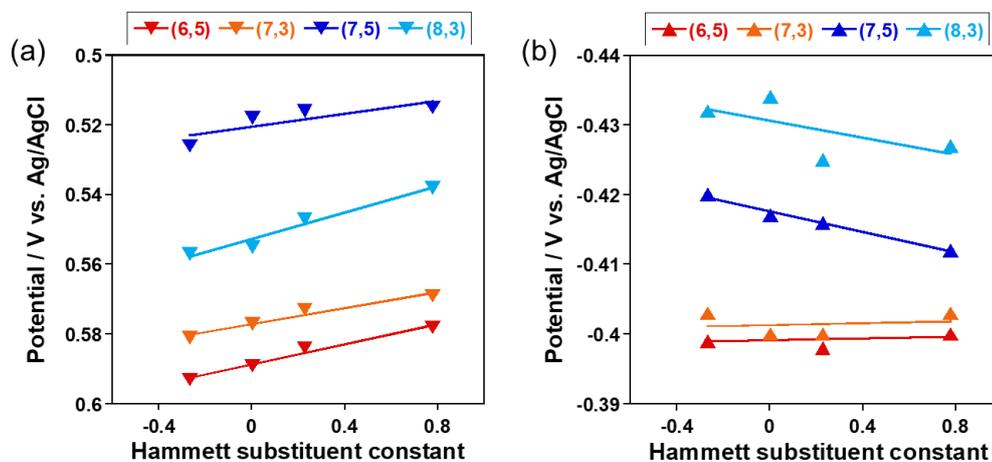


Figure 3-77. Correlations between Hammett substituent constant of the Aryl functionalization and the (a) HOMO and (b) LUMO levels of the Ar-X-( $n,m$ )SWNTs. These figures are taken from ref. 3.

### 3-4. まとめ

SWNT 分散溶液にアールジアゾニウム塩 (Dz) を添加し、アール基により局所化学修飾した SWNT (Ar-X-SWNT) を作製した。このとき用いる Dz は 4 種の置換基 (-NO<sub>2</sub>、-Br、-H、-MeO) を選択し、置換基が H の Dz のみ合成を行い、NMR 及び FT-IR により同定を行った。4 種類の Dz を SWNT に対して局所化学修飾を行い、吸収スペクトルに殆ど変化がないことや PL スペクトルにおいて新規ピーク  $E_{11}^*$  の生成から修飾に成功したと判断した。作製した Ar-X-SWNT を、Na-CMC を用いて分散剤の置換を行い、局所修飾状態を維持したまま電極上にフィルム化することができた。

*In-situ PL* 分光電気化学測定により、4 種類の Ar-SWNT の電子準位を決定した。得られたデータより、化学修飾により SWNT の HOMO は負側に、LUMO は正側にシフトすることがわかった。これは局所的な修飾によって SWNT の構造対称性が壊れ、電子構造が分裂したためだと考えられる。また修飾分子の置換基のハメット則置換基数に応じて HOMO のみが選択的にシフトしていることが明らかとなった。これは強い双極子モーメントの影響を与える電子求引性の置換基ほど HOMO、LUMO の不安定化を引き起こし、HOMO を負側に LUMO を負側にそれぞれシフトさせることに加え、電子的な作用により電子求引性の置換基は LUMO を正側にシフトさせるため、LUMO は置換基によらず一定になり、HOMO のみがシフトしているように見えたと考えられる。また化学修飾の効果を SWNT のカイラリティで比較すると、mod カイラリティで HOMO、LUMO の変化に差異があることが分かった。

## 参考文献

1. Ghosh, S.; Bachilo, S. M.; Simonette, R. A.; Beckingham, K. M.; Weisman, R. B., Oxygen Doping Modifies near-Infrared Band Gaps in Fluorescent Single-Walled Carbon Nanotubes. *Science* **2010**, *330*, 1656-9.
2. Iizumi, Y.; Yudasaka, M.; Kim, J.; Sakakita, H.; Takeuchi, T.; Okazaki, T., Oxygen-Doped Carbon Nanotubes for near-Infrared Fluorescent Labels and Imaging Probes. *Sci. Rep.* **2018**, *8*, 6272.
3. Shiraishi, T.; Shiraki, T.; Nakashima, N., Substituent Effects on the Redox States of Locally Functionalized Single-Walled Carbon Nanotubes Revealed by in Situ Photoluminescence Spectroelectrochemistry. *Nanoscale* **2017**, *9*, 16900-16907.
4. Piao, Y.; Meany, B.; Powell, L. R.; Valley, N.; Kwon, H.; Schatz, G. C.; Wang, Y., Brightening of Carbon Nanotube Photoluminescence through the Incorporation of sp<sup>3</sup> Defects. *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 840-845.
5. Haggmueller, R.; Rahatekar, S. S.; Fagan, J. A.; Chun, J.; Becker, M. L.; Naik, R. R.; Krauss, T.; Carlson, L.; Kadla, J. F.; Trulove, P. C., Comparison of the Quality of Aqueous Dispersions of Single Wall Carbon Nanotubes Using Surfactants and Biomolecules. *Langmuir* **2008**, *24*, 5070-5078.
6. Schafer, S.; Cogan, N. M.; Krauss, T. D., Spectroscopic Investigation of Electrochemically Charged Individual (6,5) Single-Walled Carbon Nanotubes. *Nano Lett.* **2014**, *14*, 3138-44.
7. Hartmann, N. F.; Yalcin, S. E.; Adamska, L.; Hároz, E. H.; Ma, X.; Tretiak, S.; Htoon, H.; Doorn, S. K., Photoluminescence Imaging of Solitary Dopant Sites in Covalently Doped Single-Wall Carbon Nanotubes. *Nanoscale* **2015**, *7*, 20521-20530.
8. Ramirez, J.; Mayo, M. L.; Kilina, S.; Tretiak, S., Electronic Structure and Optical Spectra of Semiconducting Carbon Nanotubes Functionalized by Diazonium Salts. *Chem. Phys.* **2013**, *413*, 89-101.
9. Sharma, A.; Gifford, B. J.; Kilina, S., Tip Functionalization of Finite Single-Walled Carbon Nanotubes and Its Impact on the Ground and Excited State Electronic Structure. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 8601-8612.
10. Brédas, J.; Heeger, A., Influence of Donor and Acceptor Substituents on the Electronic Characteristics of Poly (Paraphenylene Vinylene) and Poly (Paraphenylene). *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *217*, 507-512.
11. Saleh, B. A., Quantum Chemical Studies on Para-Substituted Styrenyl Fullerene. Study of Substitution Effects on Structural and Electronic Properties. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **2009**, *915*, 47-50.
12. Sfeir, M. Y.; Beetz, T.; Wang, F.; Huang, L.; Huang, X. H.; Huang, M.; Hone, J.; O'Brien, S.; Misewich, J.; Heinz, T. F., Optical Spectroscopy of Individual Single-Walled Carbon Nanotubes of Defined Chiral Structure. *Science* **2006**, *312*, 554-556.
13. Deng, S.; Zhang, Y.; Brozena, A. H.; Mayes, M. L.; Banerjee, P.; Chiou, W. A.; Rubloff, G. W.; Schatz, G. C.; Wang, Y., Confined Propagation of Covalent Chemical Reactions on Single-Walled Carbon Nanotubes. *Nat. Comm.* **2011**, *2*, 382.

## 第4章

### 修飾構造制御による局所化学修飾 SWNT の新規発光特性の開拓

#### 4-1. 序

2章、3章では局所化学修飾 SWNT の電子準位決定を行った。その結果、修飾基の導入によって SWNT の構造対称性を壊し、修飾サイトのみで電子準位 (HOMO、LUMO) のシフトが引き起こされることが分かった。さらにアリール基を導入した場合、その置換基というわずかな変化を与えるだけでも、SWNT の電子準位のシフトが生じることを示した。そこで本章では局所化学修飾 SWNT の新たな修飾構造の導入により発光特性の変調を目指した。特に、今までの研究から SWNT の構造対称性を大きく壊すような新規構造を導入することで、劇的な電子準位変化が引き起こされるのではないかと考えた。従来系では局所化学修飾によって生成した発光  $E_{11}^*$  を修飾基によって発光波長を変化させること<sup>14</sup>に焦点が当てられていたが、本系ではより電子準位変化を引き起こす修飾構造を導入することで新規発光  $E_{11}^{2*}$  の生成を期待した (Figure 4-78)。

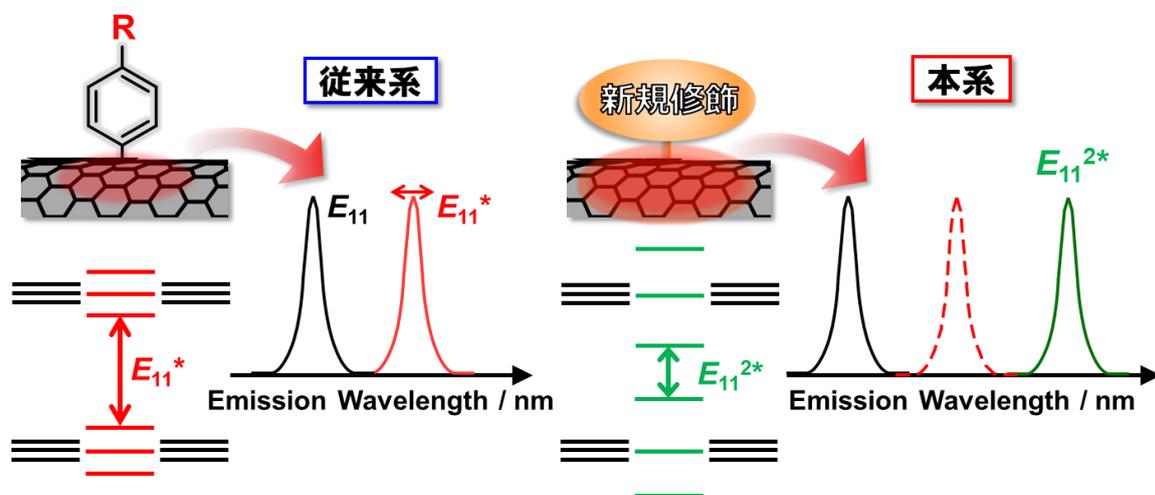
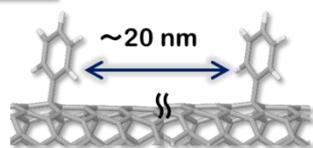


Figure 4-78. Schematic illustration for creation of new PL properties to the SWNTs.

今回は新規修飾構造として、修飾サイトにおける修飾基の数に注目した。従来までは励起子トラップのために如何に修飾サイトを孤立させるかに注目されていたが、本系では修飾サイトを孤立させたい一方で、そのサイト中の修飾基の数を増やすことを目指した (Figure 4-79)。そこで、修飾サイト中で2つ修飾が

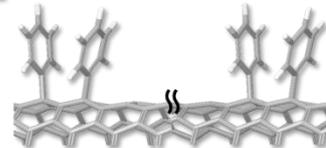
近接した修飾構造に注目した。実際に2つの修飾が近接することにより、SWNTの物性が変化することを示唆する報告<sup>5,6</sup>も存在するため、この戦略は理にかなっていると考

**従来系** …… 単点修飾構造



孤立した修飾基が点在

**本系** …… 多点修飾構造



密な修飾基が点在

Figure 4-79. Schematic illustration for (left) locally-isolated modification and (right) locally-dense modification.

えられる。

用いる修飾構造として、修飾基の数の制御が容易なアリール基を選択した。従来まではモノジアゾニウム (1Dz) による局所化学修飾によって孤立した修飾構造を形成する。1Dz の修飾濃度を増加させることで、部分的に 2 つのアリール基が近接した修飾構造の形成が可能と考えられる。しかし、修飾濃度を増加させると SWNT の $\pi$ 共役系が壊れ、光学特性が失われてしまう。そのため、今回は修飾濃度が低濃度条件で 2 つのアリール基が近接した修飾構造を選択的に形成出来るように、SWNT と反応する部位であるジアゾニウム基をリンカーにより繋いだ二官能基修飾分子 (ビスジアゾニウム: 2Dz) を設計し、SWNT への修飾を行う (Figure 4-80)。さらに 2 つのアリール基が近接した修飾構造形成に基づく、電子準位変化を引き起こし新規発光特性の開拓を目指した。今回はリンカーのアルキル鎖が  $n=1$  の Ar3、 $n=3$  の Ar5、 $n=7$  の Ar9 をそれぞれ合成し、SWNT に修飾することでアルキル鎖長依存性があるか検討した。

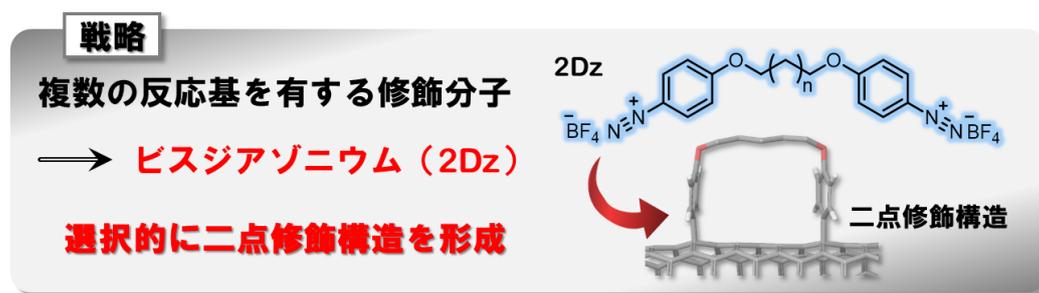


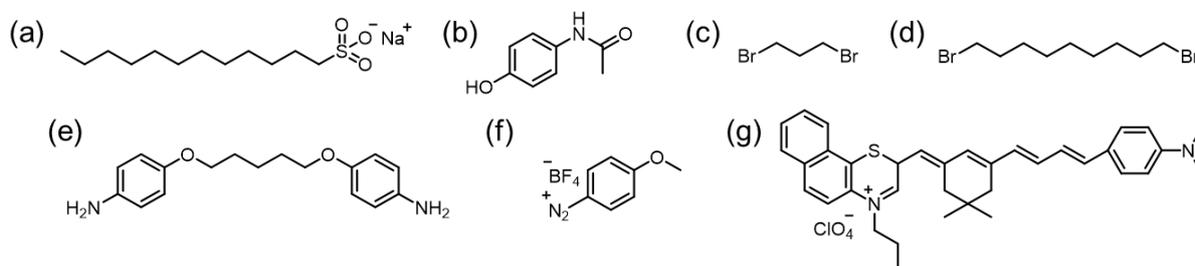
Figure 4-80. Schematic illustration for locally-functionalized SWNTs using bisdiazonium compound, 2Dz.

まずは 2 つのアリール基が近接した修飾構造が SWNT の電子準位変化に有効なのか、理論計算を基に検証を行う。その後、用いる 2Dz に関しては新規化合物であるため、その合成を試みる。合成した 2Dz を SWNT に局所化学修飾し、その発光特性や経時時間観察により発光メカニズムや反応メカニズムを調べた。また量子収率についても評価し、新たな局所化学修飾 SWNT がどの程度有効なのか調べた<sup>7)</sup>。

## 4-2. 実験

### 4-2-1. 使用試薬

- SWNT ((6, 5) Rich CoMoCat) (SWEnt)
- Sodium dodecyl sulfate (SDS) (SIGMA-ALDRICH)
- Deuterium oxide (D<sub>2</sub>O) (Cambridge Isotope Laboratories)
- Tetrafluoroboric acid (HBF<sub>4</sub>) (48% in H<sub>2</sub>O) (SIGMA-ALDRICH)
- 4-Hydroxyacetanilide (東京化成)
- 1,3-Dibromopropane (東京化成)
- 1,9-Dibromononan (東京化成)
- Potassium hydroxide (キシダ化学)
- Sodium hydride (NaH) (Wako)
- Sodium nitrite (NaNO<sub>2</sub>) (Wako)
- 1,5-Bis(4-aminophenoxy)pentane (Angene)
- 4-Methoxybenzenediazonium tetrafluoroborate (1Dz) (SIGMA-ALDRICH)
- Stryryl 13 (Exciton)



**Figure 4-81.** Chemical structure of (a) SDS, (b) 4-Hydroxyacetanilide, (c) 1,3-Dibromopropane, (d) 1,9-Dibromononan, (e) 1,5-Bis(4-aminophenoxy)pentane, (f) 1Dz, and (g) Stryryl 13.

### 4-2-2. 使用機器

- 卓上送風式恒温器 : MD-100 (ヨネザワ)
- 超音波照射装置 (バス型) : BRANSON5510 (Yamato)
- 超音波照射装置 (プローブ型) : UD-200 (TOMY)
- 分離用小型超遠心機 : himac CS100 GXL (日立工機株式会社)
- 紫外可視近赤外分光光度計 : V-670ST (日本分光)
- 蛍光分光用光源ユニット (堀場製作所)
- 蛍光分光用試料室ユニット : Nano Log (堀場製作所)
- 蛍光分光用蛍光側分光器 : TRIAX320 (堀場製作所)
- 蛍光分光用検出器 : Symphony (堀場製作所)
- レーザーラマン顕微鏡 : RAMANtouch (Nanophoton)
- NMR : BRUKER AVANCE series 300 MHz (Bruker)
- HR-ESI-TOF / MS : Micro TOF (Bruker)

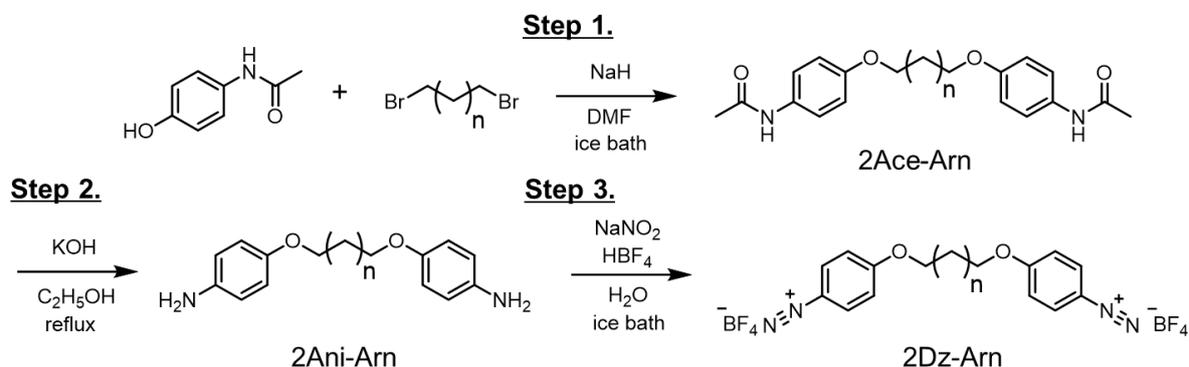
### 4-2-3. 多点修飾構造の理論計算によるバンドギャップ予測

Density Functional based Tight Binding (DFTB) 法により、理論計算を行った。DFTB+ program (ver 1.2)を使用し、タイトバインディング近似の Slater-Koster パラメータ<sup>8</sup>を利用した。SWNT の 3D モデルとしては繰り返し単位の最小を 4 nm とし、最大 100 nm の長さに設定した。

2 つのアリール基を SWNT の修飾した構造の電子状態を調べるために、1 つのアリール基を固定し、2 つ目のアリール基が修飾するサイトを 12 か所選択した。

### 4-2-4. 新規修飾分子ビスジアゾニウム (2Dz) の合成

$\alpha,\omega$ -ビスジアゾニウム分子 (2Dz-Arn) の合成は、ヒドロキシアミドから以下の **Figure 4-82** に示す 3 ステップ (Step 1 : ジアセトアニリド (2Ace-Arn) の合成 (ウィリアムソン合成)、Step 2 : ジアミン (2Ani-Arn) の合成 (アミドの加水分解)、Step 3 : 2Dz-Arn の合成 (ジアミンのジアゾ化)) で行った。Step 1 と Step 2 の報告は複数あるため<sup>9-10</sup> それらを参考に行った。続いて Step 3 は関連文献<sup>1</sup>を参考に行った。また中心のアルキル鎖が C5 では $\alpha,\omega$ -ビスアミンが市販されていたため、それを用いて Step 3 のみを行った。



**Figure 4-82.** Synthesis of 2Dz-Arn. Steps 1, 2 and 3 were the synthesis of 2Ace-Arn, 2Ani-Arn and 2Dz-Arn, respectively.

#### 4-2-4-1. Step 1. 2Ace-Arn の合成

25 mL の二口フラスコに NaH 240 mg (10 mmol)、脱水 DMF 5.0 mL を加え、N<sub>2</sub>脱気を行い氷浴で冷却しながら攪拌した。さらに 13.5 mL のスクリー管に 4-Hydroxyacetanilide 1.52 g (10 mmol)、脱水 DMF 5.0 mL を加え、4-Hydroxyacetanilide 溶液を作製した。上記の二口フラスコに 4-Hydroxyacetanilide 溶液、さらに 1,3-Dibromopropane 0.51 mL (5.0 mmol) もしくは 1,9-Dibromononane 1.01 mL (5.0 mmol) をそれぞれシリンジで添加した。8 時間冷却と攪拌を続け、減圧ろ過によりろ液を回収した。ろ液に MilliQ 水を添加することで目的物を再沈殿させ、減圧ろ過によりろ物を回収した。1,9-Dibromononane を用いたときの生成物である 2Ace-Ar9 に対してシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒 : CH<sub>3</sub>OH/CHCl<sub>3</sub> (1:9)) を行い、目的物を回収した。回収物に対して減圧乾燥 (50 °C + 五酸化二リン) を行った。得られた生成物について、2Ace-Ar3 は白色粉末であり、収量 650 mg (収率 38%)、2Ace-Ar9 は白色粉末であり、収量 952 mg (収率 44%) であった。得られた生成物に対して <sup>1</sup>H-NMR 測定、HR-ESI-MS 測定を行った。

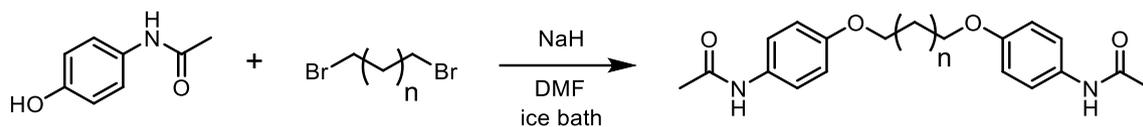


Figure 4-83. Synthesis of 2Ace-Arn.

#### 4-2-4-2. Step 2. 2Ani-Arn の合成

25 mL の二口フラスコに合成した 2Ace-Ar3 513 mg (1.5 mmol) もしくは 2Ace-Ar9 10 mg (0.235 mmol)、エタノール 15 mL もしくは 2 mL をそれぞれ加えた。室温で攪拌させ、KOH 水溶液を 6.0 mL もしくは 860  $\mu$ L それぞれ加え、8 時間還流 (120  $^{\circ}$ C) を行った。MilliQ 水を加えることで目的物を再沈殿させ、減圧ろ過でろ物を回収した。回収物に対して減圧乾燥 (50  $^{\circ}$ C + 五酸化二リン) を行った。得られた生成物について、2Ani-Ar3 は薄黄色粉末であり、収量 305 mg (収率 78%)、2Ani-Ar9 は薄黄色粉末であり、収量 65 mg (収率 81%) であった。得られた生成物に対して  $^1$ H-NMR 測定、ESI-MS 測定を行った。

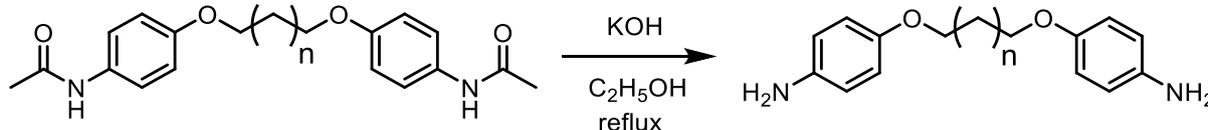


Figure 4-84. Synthesis of 2Ani-Arn.

#### 4-2-4-3. Step 3. 2Dz-Arn の合成

5 mL の二口フラスコに MilliQ 水 600  $\mu$ L、Tetrafluoroboric acid 水溶液を 520  $\mu$ L (Ar3、Ar5) もしくは 720  $\mu$ L (Ar9) を加え、氷浴で冷却し攪拌した。2Ani を 0.12 mmol (Ar3: 30.9 mg、Ar5: 34.4 mg、Ar9: 41.1 mg) を加え、 $N_2$  脱気を行った。氷浴下で添加した 2Ani が溶解するまで攪拌を続けた。Sodium nitrite 33 mg (0.48 mmol) を 400  $\mu$ L の MilliQ 水で溶解させ、反応溶液に添加した。約 20 分後に生成した固体を減圧ろ過し、ジエチルエーテルで洗浄した。得られた固体を室温で減圧乾燥し、 $^1$ H/ $^{19}$ F/ $^{13}$ C-NMR 測定、ESI-MS 測定、元素分析を行った。得られた生成物について、2Dz-Ar3 は薄赤色粉末であり、収量 43 mg (収率 79%)、2Dz-Ar5 は薄紫色粉末であり、収量 57 mg (収率 98%)、2Dz-Ar9 は薄赤色粉末であり、収量 45 mg (収率 69%) であった。得られた生成物に対して  $^1$ H-NMR 測定、HR-ESI-MS 測定を行った。

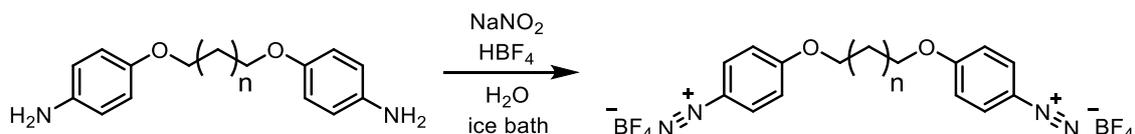


Figure 4-85. Synthesis of 2Dz-Arn.

#### 4-2-5. SWNT の分散

CoMoCAT SWNT と SDS をそれぞれるつぼに入れ、恒温器を用いて 120 °C で 2 時間加熱した。50 mL のスクリー管に SWNT 10 mg と 2 wt% SDS 重水溶液 20 mL をそれぞれ加え、バス型の超音波照射装置で 1 時間超音波を照射後、プローブ型の超音波照射装置 (46 W) で 30 分間超音波を照射し SWNT を分散させた。さらに 147000 ×g で 4 時間遠心分離 (アングルローター) し、上澄みを回収した。その後重水のみで 10 倍希釈することで、0.2 wt% SDS による SWNT 分散溶液を得た。SWNT の分散状態を調べるために、吸収・PL 測定を行った。

##### 吸収測定条件

光路長 : 1.0 cm、参照 : Air、ベースライン : 重水、測定温度 : 298 K、波長範囲 : 200 ~ 1600 nm、データ取り込み間隔 : 1.0 nm、バンド幅 : 2.0 nm (UV, vis) , 8.0 nm (NIR)、レスポンス : Medium、走査速度 : 400 nm/min

##### PL 測定条件

光路 : FF、スリット幅 : 励起/発光側ともに 10 nm、Grating : 100、発光中心波長 : 1200 nm、シグナル : S1c/R1c、ダーク補正あり、積算時間 : 5 s

#### 4-2-6. 2Dz による局所化学修飾

1Dz を 0~3.2 μM、4-3-3 節で合成した 2Dz-Arn を 0~1.6 μM の濃度で溶解させた重水溶液をそれぞれ作製した。これらの溶液 1 mL を希釈後の SWNT 溶液 1 mL に加え、軽く振り混ぜた後遮光して 10 日間静置することで局所修飾した SWNT を作製した。コントロールとして希釈後の SWNT 溶液 1 mL に重水のみを 1 mL 加え、同様の条件で作製した (pristine SWNT)。得られた pristine SWNT、Dz-SWNT の吸収・ラマン・PL 測定を行った。

##### 吸収測定条件

光路長 : 1.0 cm、参照 : Air、ベースライン : 重水、測定温度 : 298 K、波長範囲 : 200 ~ 1600 nm、データ取り込み間隔 : 1.0 nm、バンド幅 : 2.0 nm (UV, vis) , 8.0 nm (NIR)、レスポンス : Medium、走査速度 : 400 nm/min

##### PL 測定条件

光路 : FF、スリット幅 : 励起/発光側ともに 10 nm、Grating : 100、発光中心波長 : 1200 nm、シグナル : S1c/R1c、ダーク補正あり、積算時間 : 5 s

##### ラマン測定条件

レーザー波長 : 532 nm、スリット幅 : 50 μm、回折格子 : 600 gr/mm、平均回数 : 10 回、サンプル状態 : 溶液、測定中心 : 1200 cm<sup>-1</sup>

#### 4-2-7. 2Dz 修飾時の経時変化観察

蓋つきの 1 cm セルに 1.5 mL の SWNT 溶液及び 2Dz-Arn 0.5  $\mu$ M 含んだ重水溶液 1.5 mL を加え、軽く振り交ぜたのち、一定時間静置後に PL 測定を行った。

##### PL 測定条件

光路：FF、スリット幅：励起/発光側ともに 10 nm、Grating：100、発光中心波長：1200 nm、シグナル：S1c、ダーク補正あり、積算時間：5 s

#### 4-2-8. 透析処理による 2Dz-SWNT の精製

前章で作製した 2DzAr5-SWNT/0.2 wt% SDS 重水溶液 500  $\mu$ L を分画分子量 10000 の透析膜に入れた。透析膜を 0.2 wt% SDBS 重水溶液 80 mL 中に浸し、2 日間攪拌した。透析終了後、SWNT 溶液を回収し、吸収と PL 測定（透析 1 回目）を行った。測定後、透析溶液を入れ替えて再度透析を 2 日間行い、吸収と PL 測定（透析 2 回目）を行った。

##### PL 測定条件

光路：RA、スリット幅：励起/発光側ともに 10 nm、Grating：100、発光中心波長：1200 nm、シグナル：S1c、ダーク補正あり、積算時間：5 s

#### 4-2-9. 精製した 2Dz-SWNT の量子収率評価

Styryl 13 を 50  $\mu$ g/mL の濃度でメタノール溶液中に溶かした。その後、吸収スペクトル、PL 測定を行った。その後、得られたデータを解析することで量子収率を求めた。

##### PL 測定条件

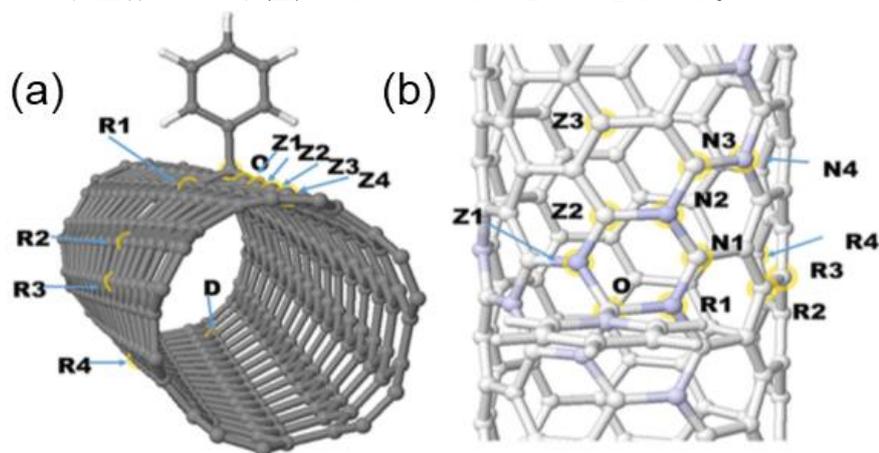
光路：RA、スリット幅：励起/発光側ともに 10 nm、Grating：100、発光中心波長：1200 nm、シグナル：S1c、ダーク補正あり、積算時間：5 s

### 4.3 結果・考察

#### 4.3-1. 多点修飾構造の理論計算によるバンドギャップ予測

我々のコンセプトを証明するために、Density Functional Tight Binding (DFTB) 法を用いて理論計算を行った。過去に、局所化学修飾 SWNT において、少なくとも 20 nm 間に 1 つの修飾基が存在することが実験的に調べられている<sup>1,11</sup>。SWNT が 1 つのアリール基の修飾により  $sp^3$  結合が形成されたとき、Singly Occupied Molecular Orbital (SOMO) が形成され、修飾サイトにラジカルが形成する。2 つの  $sp^3$  結合サイトが形成されたとき、2 つの電子準位が形成された結果、電子的な相互作用が存在しない場合、HOMO-LUMO 間のギャップは 0 に近くなる。DFTB 法の場合、短距離での修飾サイト間の電子的な相互作用を示す位置は少なくなることが予想される。

2 つのアリール基が修飾された SWNT のモデル構造を Figure 4-86 に示す。1 つ目のアリール基を O に位置し、2 つ目のアリール基について、O と同軸方向の炭素を Z1~Z4、直径周りの炭素を R1~R4、R1 から同軸方向の炭素を N1~N4 とし、それぞれ HOMO 間の LUMO ギャップについて計算を行った。得ら



**Figure 4-86.** Calculated model structures showing (left) the relative position of the modified sites and position of modified sites near O (right). The spin density around O in a single doped site is indicated by shades blue. These figures are taken from ref. 7.

れた結果を Table 4-7 に示す。この結果から、Z1 (0.94 eV)、R1 (0.95 eV)、R3 (0.58 eV)、N2 (0.95 eV)、N4 (0.74 eV) を除き、他の地点ではエネルギーギャップが 0.03 eV 以下となっていることがわかる。未修飾の(6,5)SWNT については 0.95 eV であることが同計算から得られたため、R3 と N4 に関しては -0.37 eV と -0.21 eV の変化がそれぞれ観測された。このことは 0.1 eV 以上の差が見られたことから、 $E_{11}^*$  よりもさらにバンドギャップの小さい発光が観測される可能性があることを示している。

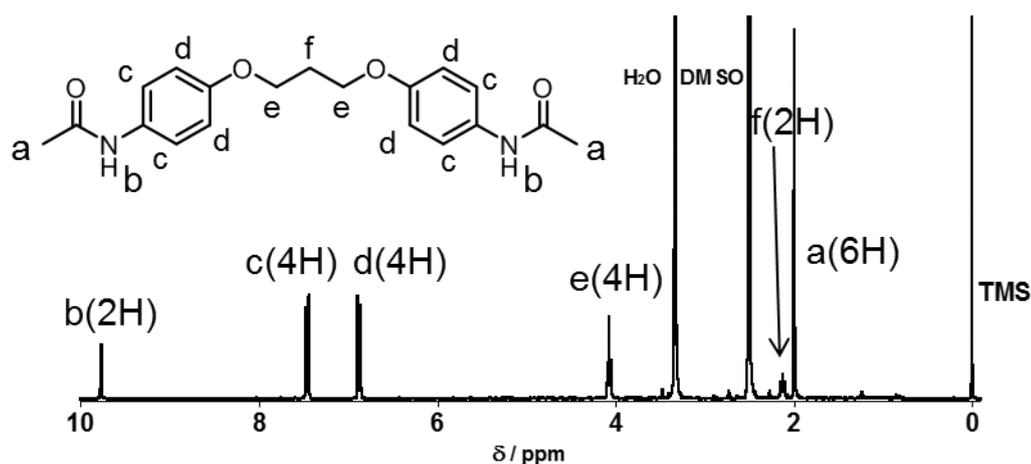
**Table 4-7.** Calculated properties of the doped geometries. HOMO-LUMO gap, spin-density for single doped geometris and stability compared to the modified site. This table is figure is taken from ref. 7.

	D	Z1	Z2	Z3	Z4	R1	R2	R3	R4	N1	N2	N3	N4
<b>HOMO-LUMO gap (eV)</b>	0.00	0.94	0.03	0.02	0.02	0.95	0.01	0.58	0.00	0.01	0.95	0.01	0.74
<b>Spin density</b>	0.00	0.12	-0.02	0.00	0.00	0.13	-0.01	0.02	0.00	-0.02	0.11	-0.01	0.04
<b>Energy (kcal/mol)</b>	0.00	-29.2	-0.95	-0.02	0.69	-27.4	4.72	-12.0	0.28	5.52	-27.4	2.33	-15.2

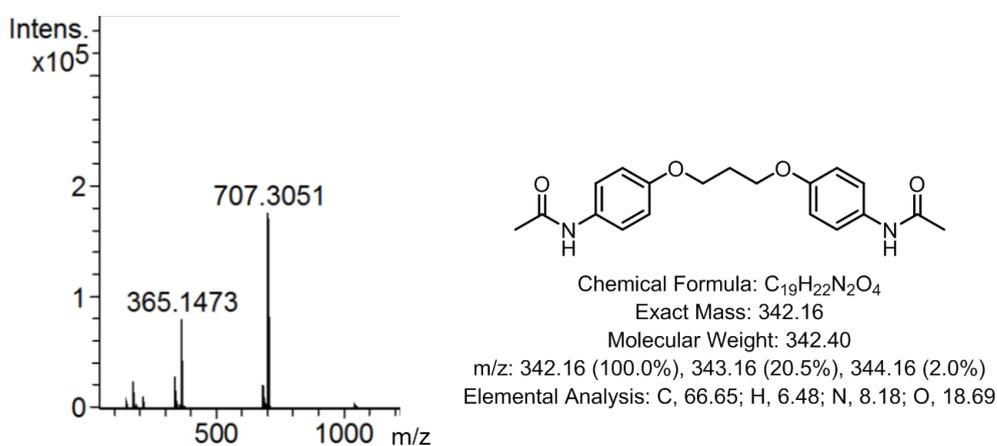
## 4-3-2. 新規修飾分子 2Dz の合成

### 4-3-2-1. Step 1. 2Ace の合成

生成物は白色粉末 (Ar3 : S1、Ar9 : S2) として得られた。S1 の  $^1\text{H NMR}$  の測定結果を **Figure 4-87** に示す。S1 の  $^1\text{H NMR}$  スペクトルから目的物と推定されるピークが確認され、積分値もほぼ一致した。HR-ESI-MS (positive mode) の測定結果を **Figure 4-88** に示す。このスペクトルから 365.15 m/z に  $\text{Na}^+$ によりイオン化した 2Ace-Ar3 (Exact Mass : 365.15 m/z)、707.31 m/z には二量化し、 $\text{Na}^+$ によりイオン化した 2Ace-Ar3 が確認された。よって S1 は目的物である 2Ace-Ar3 と判断した。

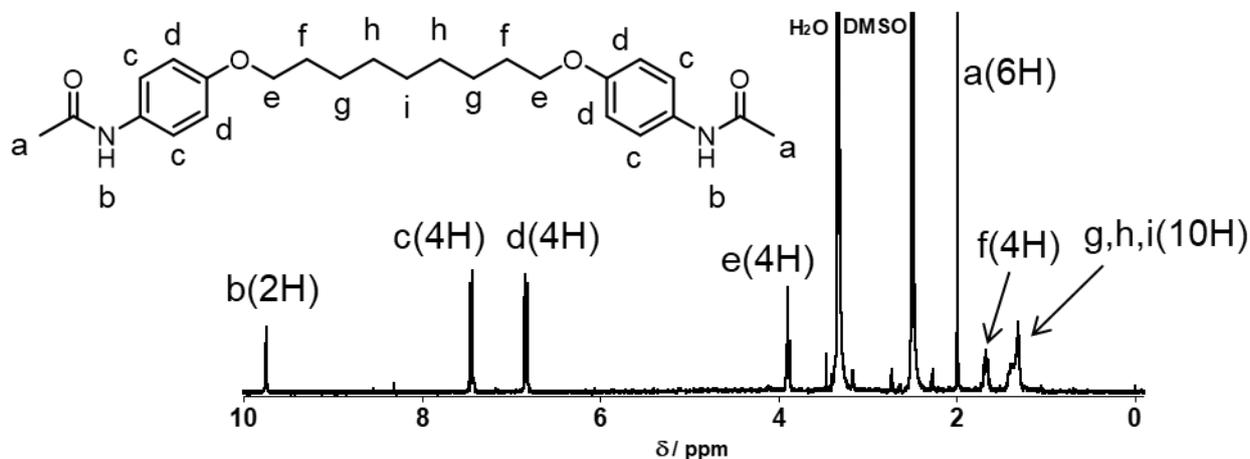


**Figure 4-87.**  $^1\text{H NMR}$  (300 MHz, DMSO- $d_6$ .  $\delta$  = 9.77 (s, 2H; 2NH), 7.46 (d,  $J$  = 9.1 Hz, 4H; Ar), 6.87 (d,  $J$  = 9.1 Hz, 4H; Ar), 4.06 (t,  $J$  = 6.3 Hz, 4H; 2OCH<sub>2</sub>), 2.12 (quintet,  $J$  = 6.4 Hz, 2H; OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.99 ppm (s, 6H, 2CH<sub>3</sub>) spectrum of S1.

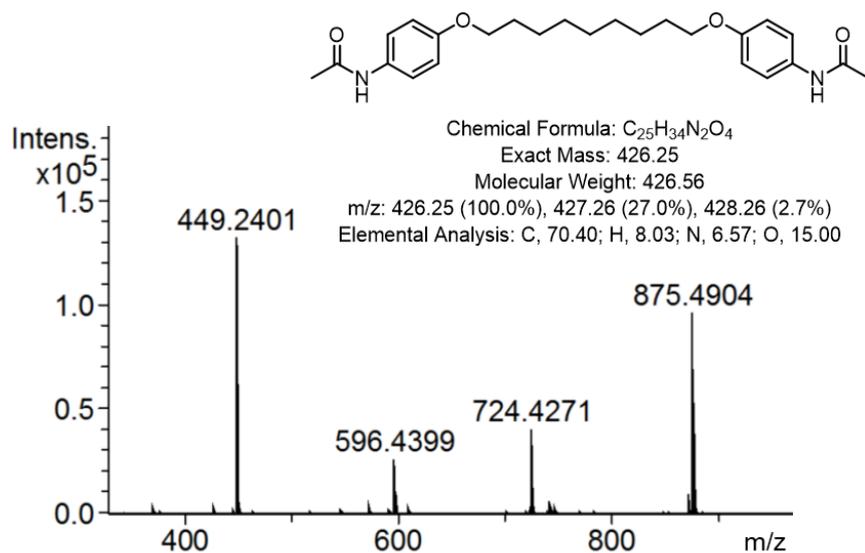


**Figure 4-88.** HR-ESI-MS spectrum of S1.  $m/z$  calcd for  $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{NaO}_4^+$ : 365.1472 [ $M$ ] +  $\text{Na}^+$ ; found: 365.1477

S2の<sup>1</sup>H NMRの測定結果を **Figure 4-90** に示す。S2の<sup>1</sup>H NMRスペクトルから目的物と推定されるピークが確認され、積分値もほぼ一致した。ESI-MS (positive mode) の測定結果を **Figure 4-89** に示す。このスペクトルから 449.24 m/z に Na<sup>+</sup>によりイオン化した 2Ace-Ar9 (Exact Mass : 449.24 m/z)、875.49 m/z には二量化し、Na<sup>+</sup>によりイオン化した 2Ace-Ar9 が観測出来た。よって S2 は目的物である 2Ace-Ar9 と判断した。



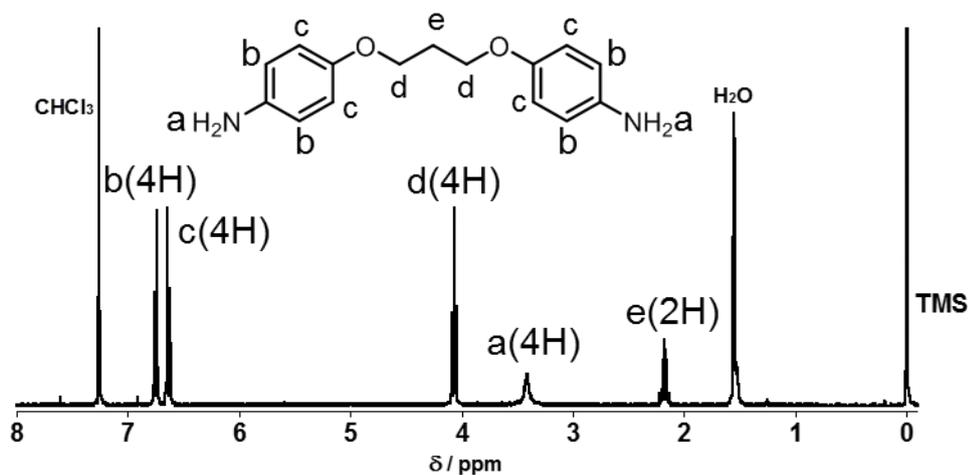
**Figure 4-90.** <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>: δ = 8.35 (d, *J* = 9.6 Hz, 4H; Ar), 7.30 (d, *J* = 9.6 Hz, 4H; Ar), 4.26 (t, *J* = 6.0 Hz, 4H; 2OCH<sub>2</sub>), 1.74 (quintet, *J* = 6.9 Hz, 4H; OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.30 – 1.50 ppm (m, 10H, 5CH<sub>2</sub>)) spectrum of S2.



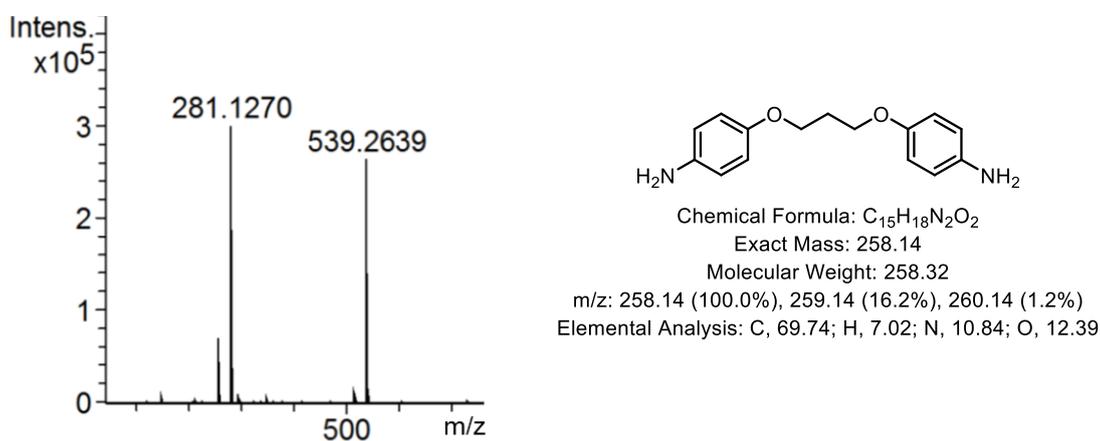
**Figure 4-89.** HR-ESI-MS spectrum of S2. *m/z* calcd for C<sub>25</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>NaO<sub>4</sub><sup>+</sup>: 449.2411 [*M*] + Na<sup>+</sup>; found: 449.2401

#### 4-3-2-2. Step 2. 2Ani の合成

生成物は薄黄色の固体 (Ar3 : S3、Ar9 : S4) として得られた。S3 の  $^1\text{H-NMR}$  の測定結果を **Figure 4-91** に示す。S3 の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルから目的物と帰属できるピークが確認され、積分値もほぼ一致した。ESI-MS (positive mode) の測定結果を **Figure 4-92** に示す。このスペクトルから 281.13 m/z に  $\text{Na}^+$ によりイオン化した 2Ani-Ar3 (Exact Mass : 281.13 m/z)、539.26 m/z には二量化し、 $\text{Na}^+$ によりイオン化した 2Ani-Ar3 が観測出来た。よって S3 は目的物である 2Ani-Ar3 と判断した。

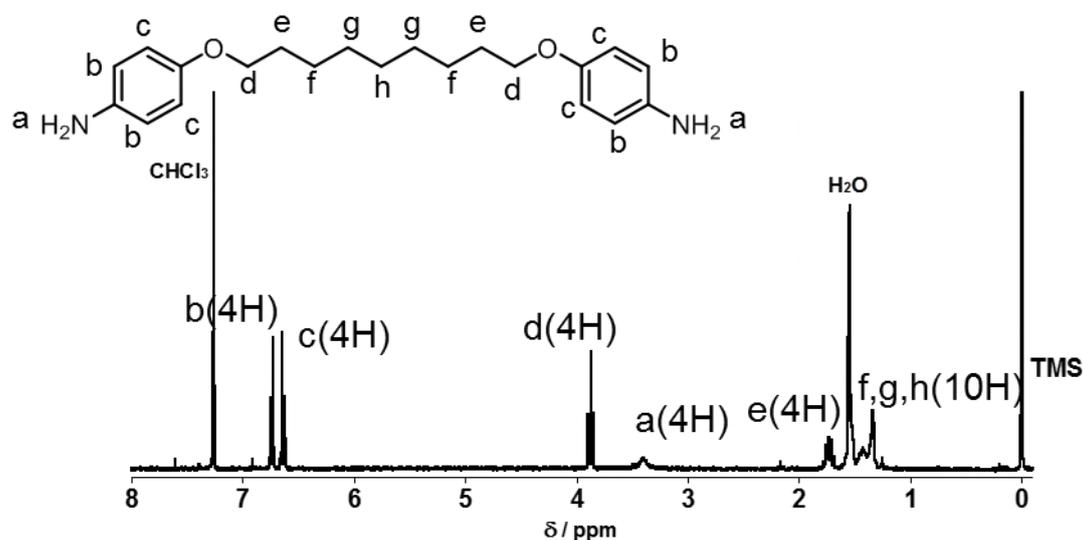


**Figure 4-91.**  $^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta = 6.75$  (d,  $J = 8.9$  Hz, 4H; Ar), 6.63 (d,  $J = 8.9$  Hz, 4H; Ar), 4.07 (t,  $J = 6.2$  Hz, 4H;  $2\text{OCH}_2$ ), 3.41 (brs, 4H;  $2\text{NH}_2$ ), 2.18 ppm (quintet,  $J = 6.2$  Hz, 2H;  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ )) spectrum of S3.

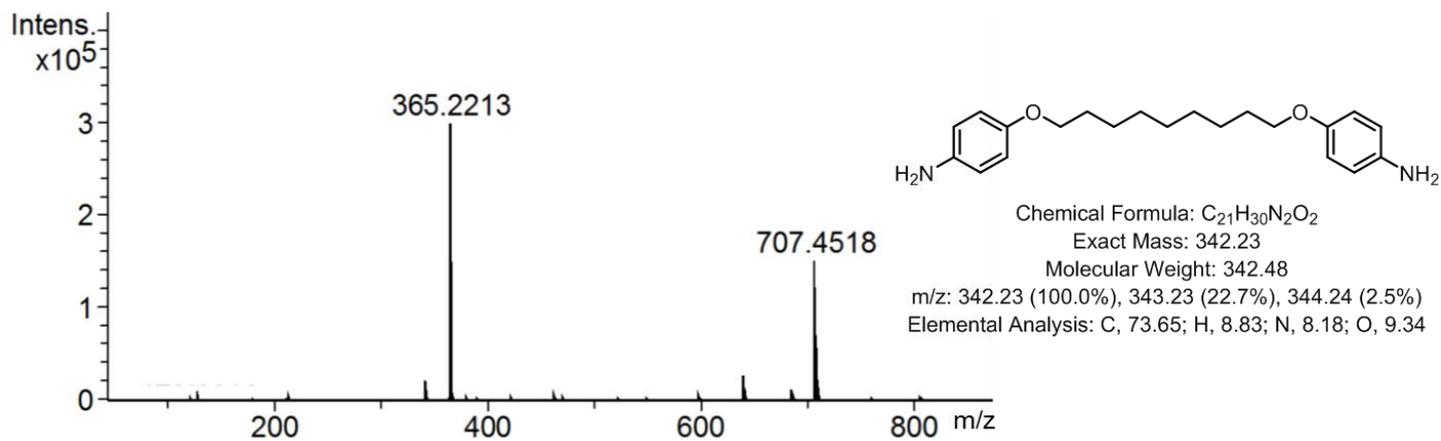


**Figure 4-92.** HR-ESI-MS spectrum of S3.  $m/z$  calcd for  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{NaO}_2^+$ : 281.1260  
 $[M] + \text{Na}^+$ ; found: 281.1257

S4の<sup>1</sup>H-NMRの測定結果を **Figure 4-93** に示す。S4の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルから目的物と帰属されるピークが確認され、積分値もほぼ一致した。ESI-MS (positive mode) の測定結果を **Figure 4-94** に示す。365.22 m/z にNa<sup>+</sup>によりイオン化した2Ani-Ar9 (Exact Mass : 365.22 m/z)、707.45 m/z には二量化し、Na<sup>+</sup>によりイオン化した2Ani-Ar9が観測出来た。よってS4は目的物である2Ani-Ar9と判断した。



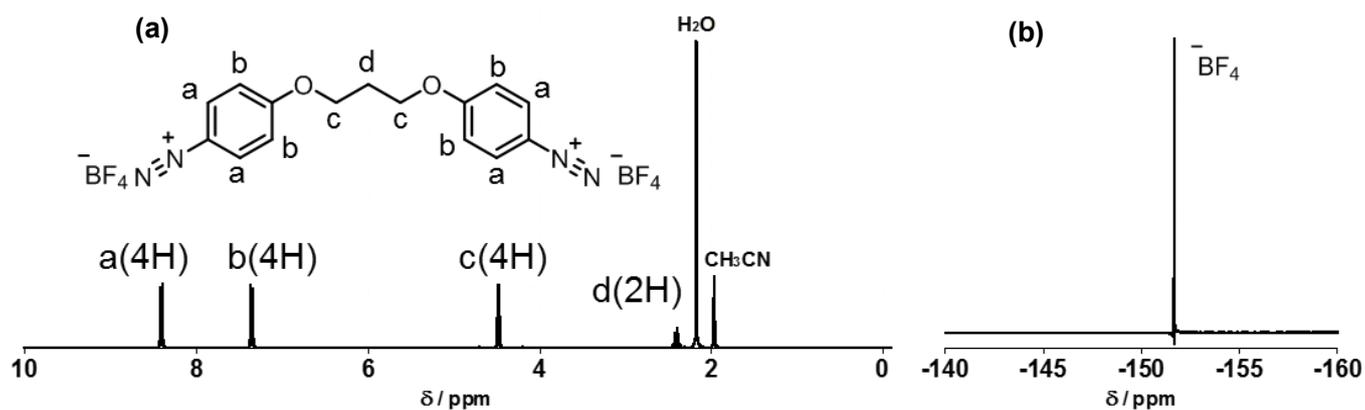
**Figure 4-93.** <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>: δ = 8.35 (d, *J* = 9.6 Hz, 4H; Ar), 7.30 (d, *J* = 9.6 Hz, 4H; Ar), 4.26 (t, *J* = 6.0 Hz, 4H; 2OCH<sub>2</sub>), 1.74 (quintet, *J* = 6.9 Hz, 4H; OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.30 – 1.50 ppm (m, 10H, 5CH<sub>2</sub>)) spectrum of S4.



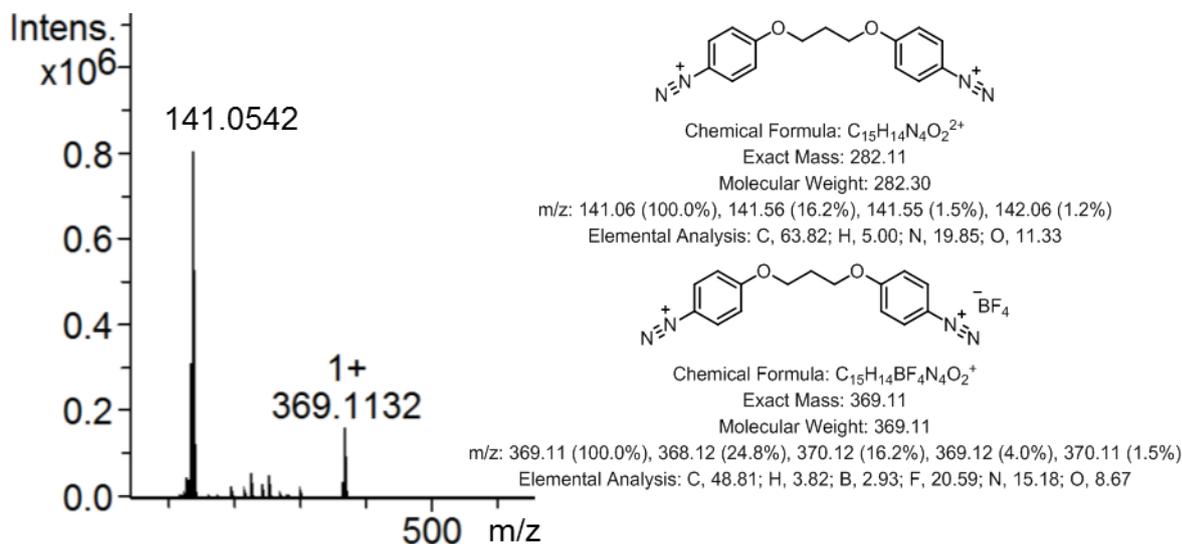
**Figure 4-94.** HR-ESI-MS spectrum of S4. *m/z* calcd for C<sub>21</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>NaO<sub>2</sub><sup>+</sup>: 365.2199 [*M*] + Na<sup>+</sup>; found: 365.2213

### 4-3-2-3. Step 3. 2Dz の合成

生成物は薄赤色の固体 (Ar3 : S5、Ar9 : S7)、薄紫色の個体 (Ar5 : S6) として得られた。S5 の  $^1\text{H}$  NMR の測定結果を **Figure 4-95(a)**に、また  $^{19}\text{F}$  NMR の測定結果を **Figure 4-95(b)**に示す。S5 の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルから目的物と帰属できるピークが確認され、積分値もほぼ一致した。 $^{19}\text{F}$  NMR スペクトルからは  $\text{BF}_4^-$ を表すピークが観察された。また ESI-MS (positive mode) の測定結果を **Figure 4-96**に示す。このスペクトルから 141.05 m/z に 2 つの  $\text{BF}_4^-$ が抜けた 2 価の 2Dz-Ar3 (Exact Mass : 281.11 m/z)、369.11 m/z には 1 つの  $\text{BF}_4^-$ が抜けた 1 価の 2Dz-Ar3 (Exact Mass : 369.11 m/z) がそれぞれ観測出来た。以上より、S5 は目的物である 2Dz-Ar3 と判断した。

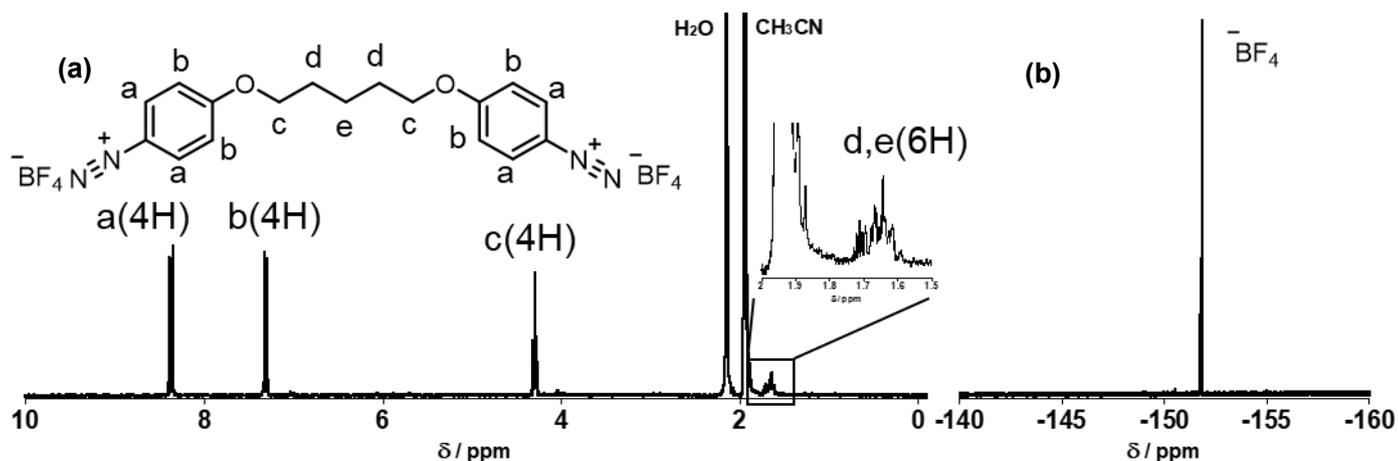


**Figure 4-95.** (a)  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ :  $\delta = 8.38$  (d,  $J = 9.5$  Hz, 4H; Ar), 7.31 (d,  $J = 9.5$  Hz, 4H; Ar), 4.48 (t,  $J = 6.0$  Hz, 4H;  $2\text{OCH}_2$ ), 2.40 ppm (quintet,  $J = 6.0$  Hz, 2H;  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ) and (b)  $^{19}\text{F}$  NMR (282 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ :  $\delta = -151.71$  ppm) spectra of S5.

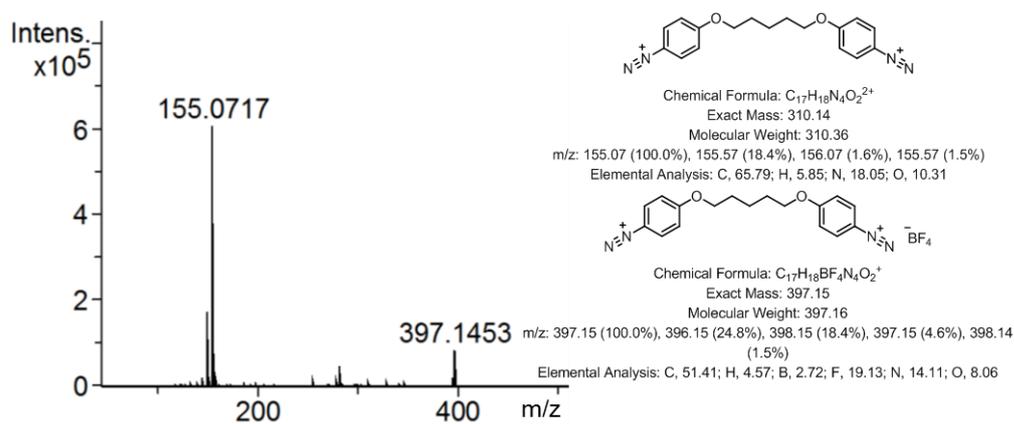


**Figure 4-96.** HR-ESI-MS spectrum of S5.  $m/z$  calcd for  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2^{2+}$ : 141.0559 [ $M$ ] $^{2+}$  ( $-2\text{BF}_4^-$ ); found: 141.0542

S6 の  $^1\text{H}$  NMR の測定結果を **Figure 4-97(a)**に、 $^{19}\text{F}$  NMR の測定結果を **Figure 4-97(b)**に示す。S6 の  $^1\text{H}$  NMR のスペクトルから目的物と帰属できるピークが確認され、積分値もほぼ一致した。 $^{19}\text{F}$  NMR スペクトルからは  $\text{BF}_4^-$ を表すピークが観察された。ESI-MS (positive mode) の測定結果を **Figure 4-98** に示す。このスペクトルから 155.07 m/z には 2 つの  $\text{BF}_4^-$ が抜けた 2 価の 2Dz-Ar5 (Exact Mass : 310.14 m/z)、397.15 m/z には 1 つの  $\text{BF}_4^-$ が抜けた 1 価の 2Dz-Ar5 (Exact Mass : 397.15 m/z) がそれぞれ観測出来た。以上より、S6 は目的物である 2Dz-Ar5 と判断した。

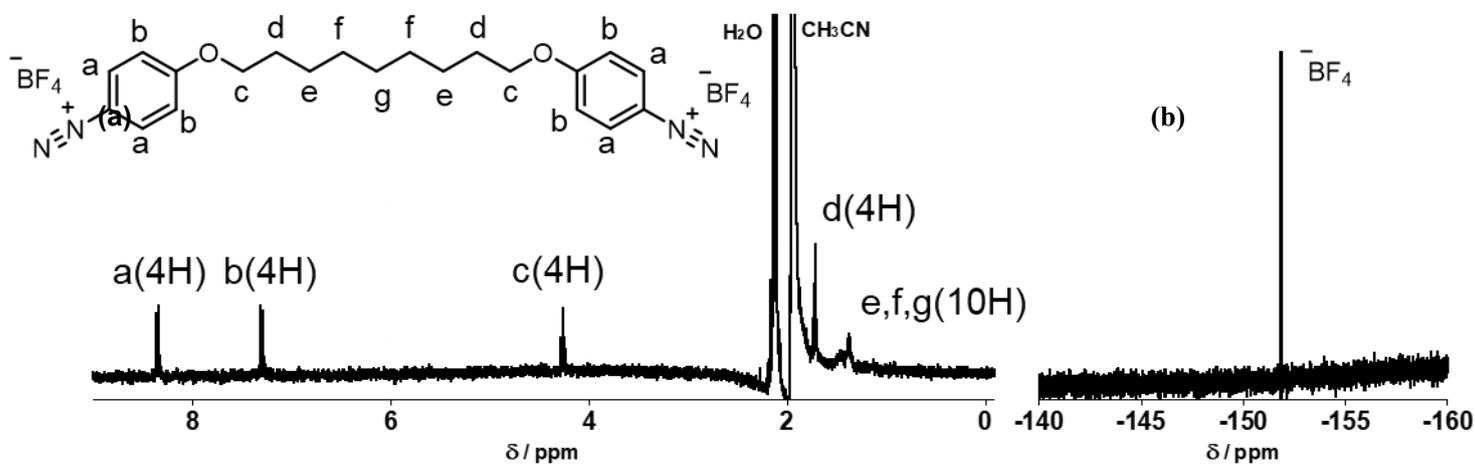


**Figure 4-97.** (a)  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ :  $\delta = 8.37$  (d,  $J = 9.6$  Hz, 4H; Ar),  $7.33$  (d,  $J = 9.6$  Hz, 4H; Ar),  $4.30$  (t,  $J = 6.4$  Hz, 4H;  $2\text{OCH}_2$ ),  $1.60 - 1.75$  ppm (m, 6H;  $3\text{CH}_2$ ) and (b)  $^{19}\text{F}$  NMR (282 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ :  $\delta = -151.80$  ppm) spectra of S6.

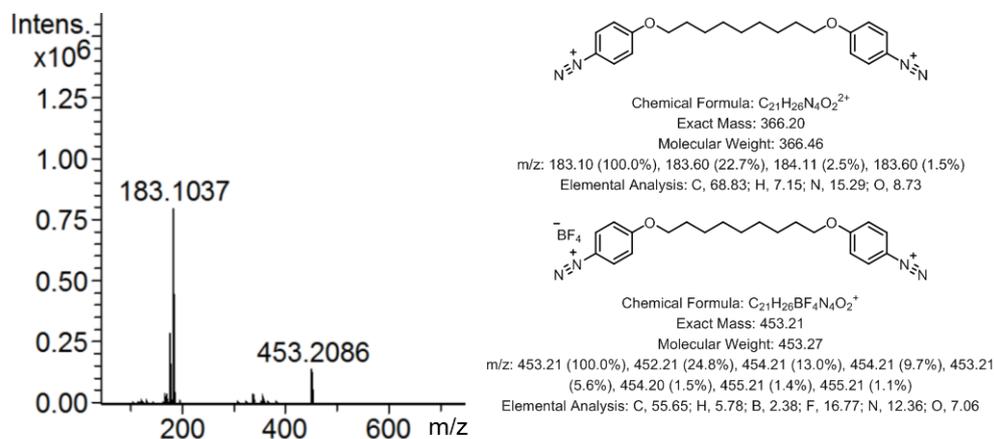


**Figure 4-98.** HR-ESI-MS spectrum of S6.  $m/z$  calcd for  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2^{2+}$ : 155.0715 [ $M$ ] $^{2+}$  ( $-2\text{BF}_4^-$ ); found: 155.0717

S7の $^1\text{H}$  NMRの測定結果を **Figure 4-99(a)**に、 $^{19}\text{F}$  NMRの測定結果を **Figure 4-99(b)**に示す。S7の $^1\text{H}$  NMRのスペクトルから目的物と帰属できるピークが確認され、積分値もほぼ一致した。 $^{19}\text{F}$  NMRからは $\text{BF}_4^-$ を表すピークが観察された。ESI-MS (positive mode) の測定結果を **Figure 4-100**に示す。183.10 m/zには2つの $\text{BF}_4^-$ が抜けた2価の2Dz-Ar9 (Exact Mass : 366.20 m/z)、453.21 m/zには1つの $\text{BF}_4^-$ が抜けた1価の2Dz-Ar9 (Exact Mass : 453.21 m/z) が観測出来た。以上より、S7は目的物である2Dz-Ar9と判断した。

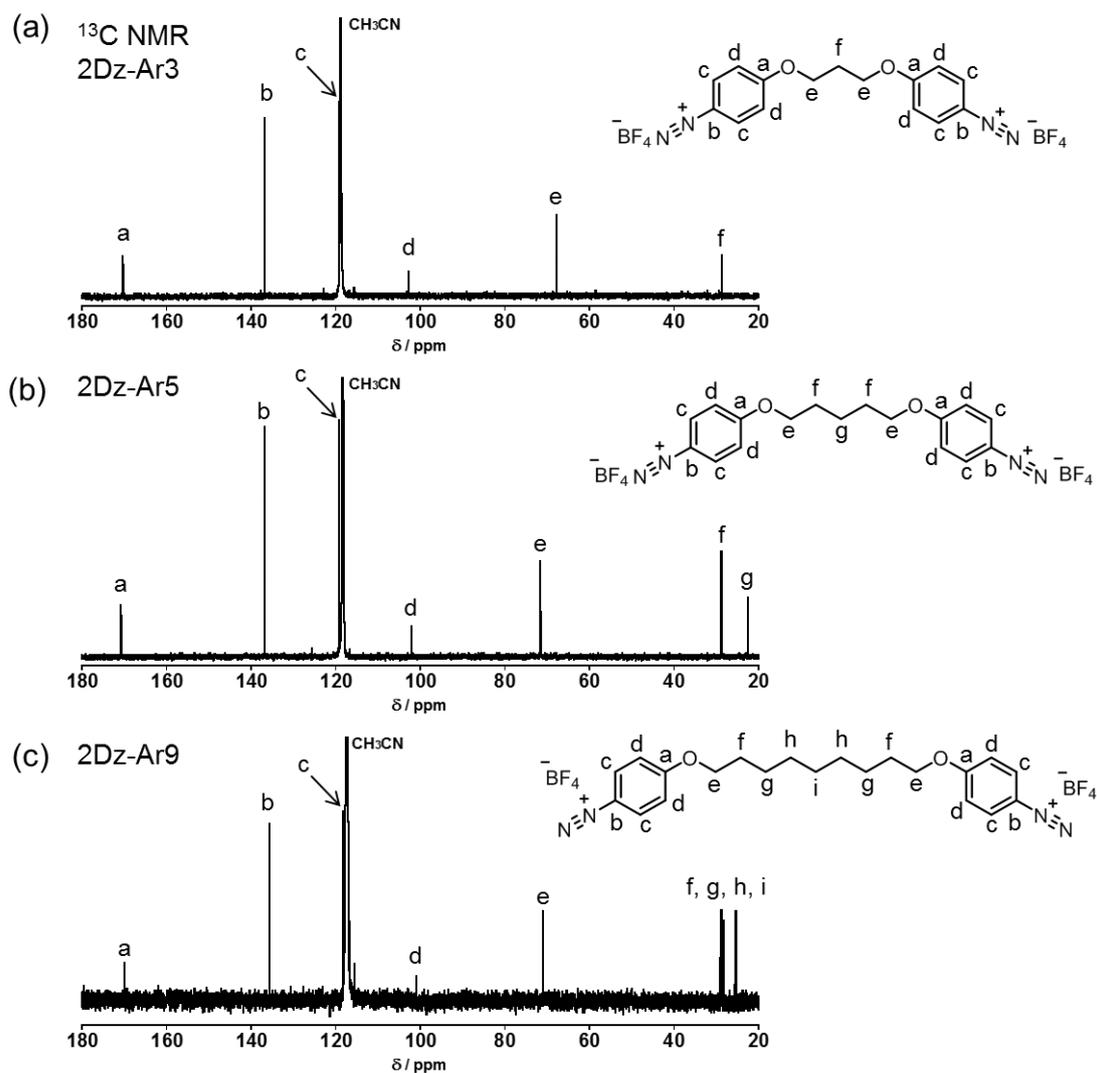


**Figure 4-99.** (a)  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ :  $\delta = 8.37$  (d,  $J = 9.6$  Hz, 4H; Ar), 7.33 (d,  $J = 9.6$  Hz, 4H; Ar), 4.30 (t,  $J = 6.4$  Hz, 4H;  $2\text{OCH}_2$ ), 1.73 (quintet,  $J = 6.4$  Hz, 4H;  $2\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.60 – 1.75 ppm (m, 6H;  $3\text{CH}_2$ ) and (b)  $^{19}\text{F}$  NMR (282 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ :  $\delta = -151.86$  ppm) spectra of S7



**Figure 4-100.** HR-ESI-MS spectrum of S7  $m/z$  calcd for  $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_2^{2+}$ : 183.1028  $[M]^{2+}$  ( $-2\text{BF}_4^-$ ); found: 183.1037

今後使用する 2Dz に対してさらに詳細な評価のために  $^{13}\text{C}$  NMR (Figure 4-101) と元素分析 (Table 4-8) を行った。 $^{13}\text{C}$  NMR や元素分析の測定結果から 2Dz が合成できていると判断した。



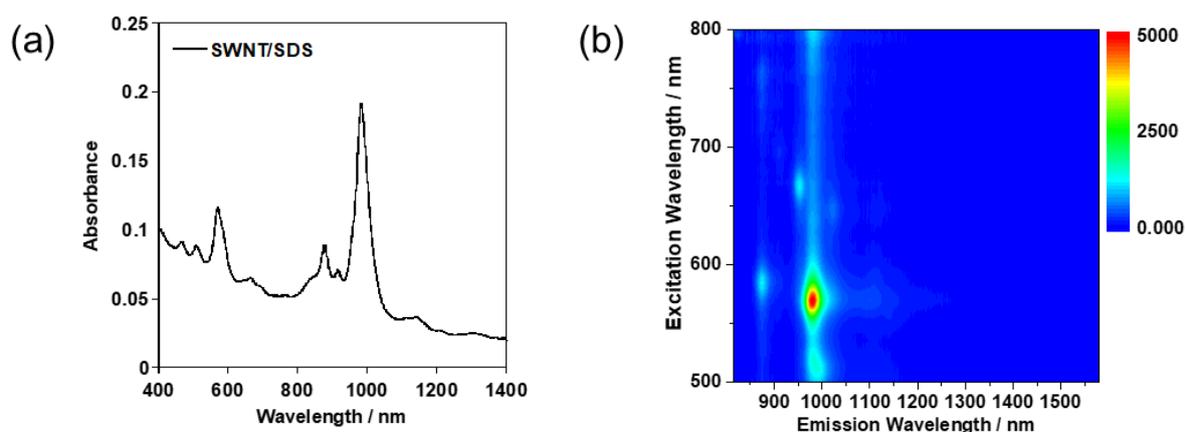
**Figure 4-101.**  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of (a) 2Dz-Ar3, (b) 2Dz-Ar5 and (c) 2Dz-Ar9 (75 MHz, CD<sub>3</sub>CN: (a)  $\delta$  = 170.34, 136.81, 119.17, 102.79, 67.87, 28.73 ppm, (b)  $\delta$  = 170.81, 136.75, 119.19, 102.20, 71.54, 28.83, 22.63 ppm and (c)  $\delta$  = 169.93, 135.73, 118.20, 101.01, 70.86, 29.10, 28.87, 28.27, 25.34 ppm).

**Table 4-8.** Elemental analysis of 2Dz-Ar3, 2Dz-Ar5 and 2Dz-Ar9.

2Dz-Ar3	H	C	N	2Dz-Ar5	H	C	N	2Dz-Ar9	H	C	N
Found (%)	3.03	38.65	12.10	Found (%)	3.65	39.51	10.50	Found (%)	4.96	44.60	8.57
Calcd. (%)	3.10	39.52	12.69	Calcd. (%)	3.75	42.19	11.58	Calcd. (%)	4.85	46.70	10.37

### 4-3-3. SWNT の分散

得られた吸収スペクトルと PL 2D マッピングを **Figure 4-102** に示す。吸収スペクトルから、990 nm 付近に(6,5)SWNT の  $E_{11}$ 、570 nm 付近に  $E_{22}$  のバンドギャップに相当するシャープな光吸収ピークが観測された。また 2D PL マッピングからは孤立分散の SWNT に由来する複数のカイラリティのピークが観察された。SDBS で SWNT を分散させた 2-3-1 と同様に高分散の SWNT 分散溶液が得られた。

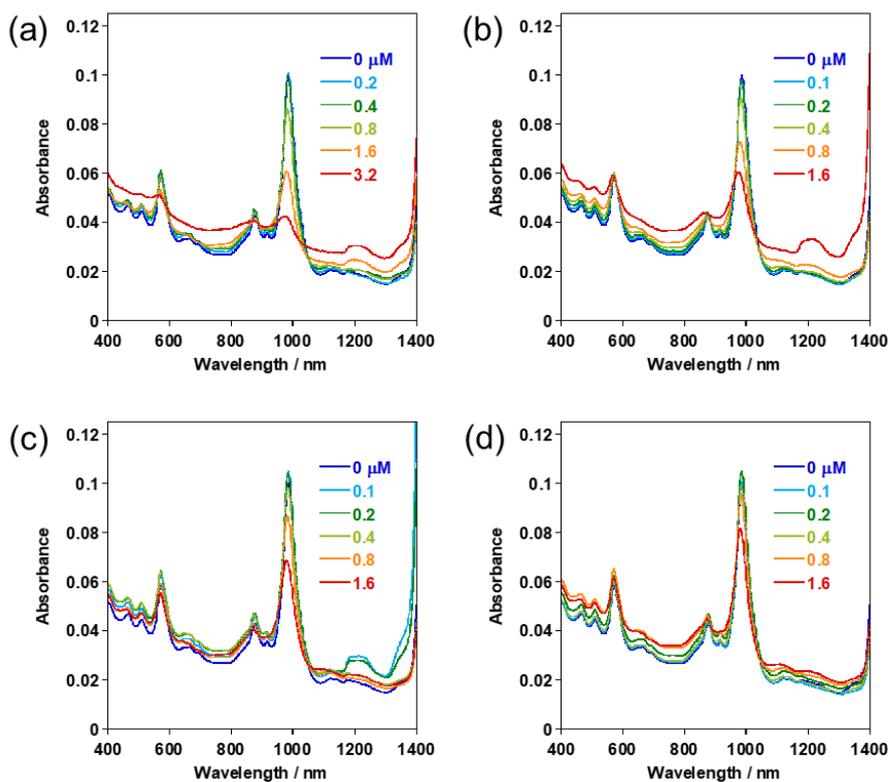


**Figure 4-102.** (a) Absorption spectrum and (b) PL 2D mapping of the SWNTs dissolved in SDS solutions.

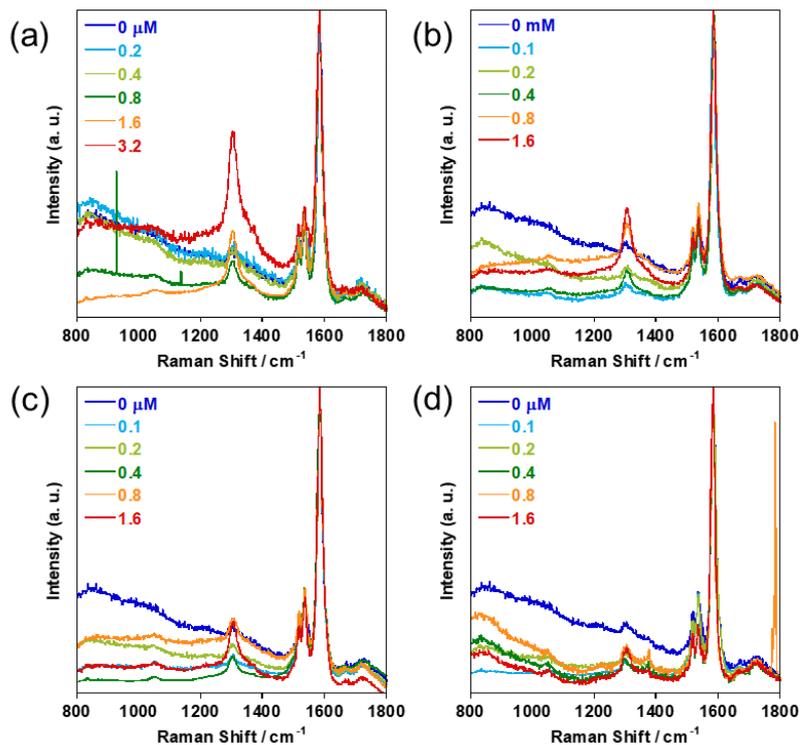
### 4-3-4. 2Dz による局所化学修飾

以後 2Dz を 2DzAr $n$  ( $n$  はメチレン基の数) と表記する。得られた吸収スペクトルを **Figure 4-103** に、ラマンスペクトルを **Figure 4-104** に示す。Dz 添加濃度を増加させるに従って、吸収スペクトルにおいて SWNT 固有の吸収がブリーチングしていること、ラマンスペクトルにおいて SWNT の  $sp^3$  結合に由来する D バンド (1300  $cm^{-1}$  付近) の強度が増加していることがわかる。これは Dz 添加濃度の増加につれて、SWNT への修飾量が増えていることを示している。このことについて、修飾する分子ごとの変化を調べるために添加するジアゾニウム基に対して、吸収スペクトルにおける  $E_{11}$  (985 nm) の吸光度の変化及びラマンスペクトルにおける G/D 比 (G バンドと D バンドの面積比) の変化を **Figure 4-105** に示す。それぞれ Dz 添加量増加に対して、1Dz、2DzAr3、2DzAr5、2DzAr9 の順で SWNT の吸収がブリーチングしており、また D/G 比が減少していることから、SWNT に対する反応性は 1Dz > 2DzAr3 > 2DzAr5 > 2DzAr9 となっていると考えられる。つまり、1 分子内に 2 つのジアゾニウム基が存在する 2Dz は両方のジアゾニウム基が完全には反応性しにくくなっていることを示している。またメチレン鎖長が長い 2Dz ほど反応性が下がっていることもわかった。

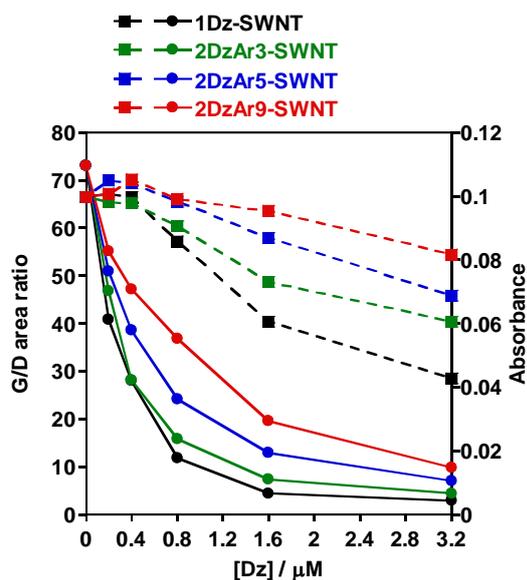
また吸収スペクトルを見ると、Dz 添加濃度の増加につれて SWNT の  $E_{11}$  ピーク (985 nm) がわずかに短波長シフトしていることがわかる。これは Dz の添加によって、アニオン性界面活性剤である SDS と SWNT の吸着構造がイオンの反発によって変化しているため<sup>12</sup>と考えられる。



**Figure 4-103.** Absorption spectra of Dz-SWNTs dissolved in SDS solutions in the absence and presence of (a) 1Dz, (b) 2DzAr3, (c) 2DzAr5 and (d) 2DzAr9. The optical path is 1 cm.

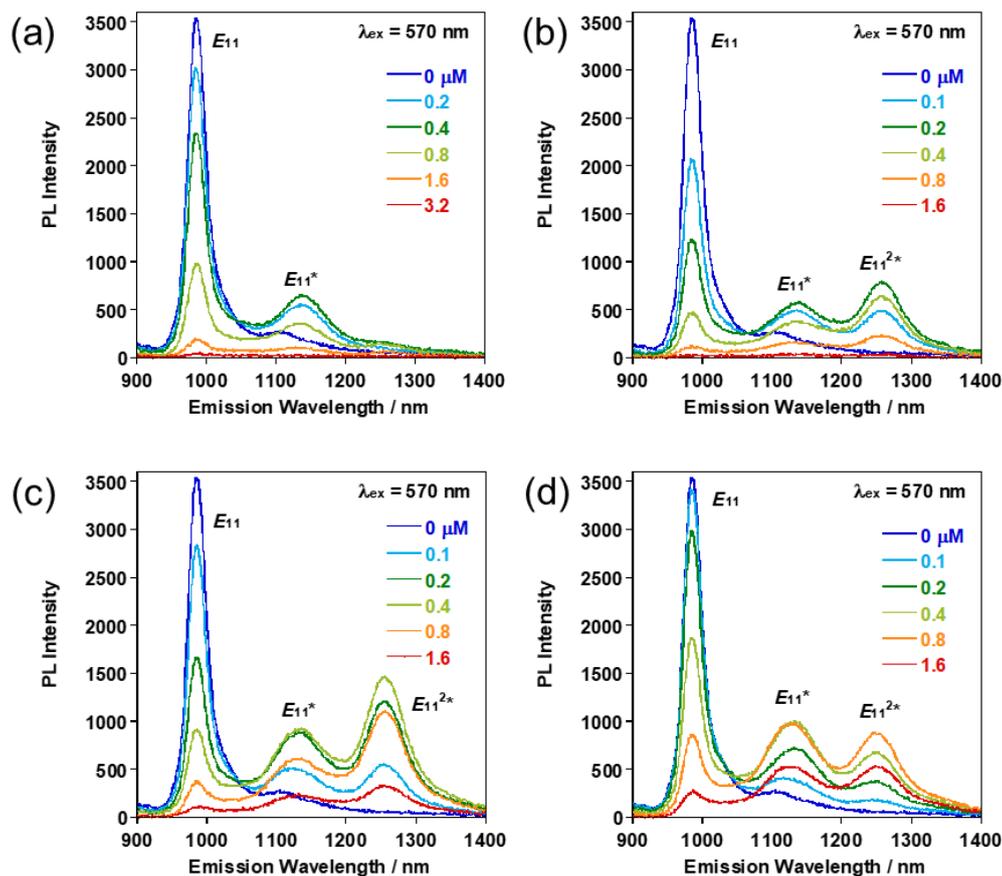


**Figure 4-104.** Raman spectra of Dz-SWNTs dissolved in SDS solutions in the absence and presence of (a) 1Dz, (b) 2DzAr3, (c) 2DzAr5 and (d) 2DzAr9. The laser light with 532 nm was utilized for excitation was irradiated to the D<sub>2</sub>O dispersion samples.

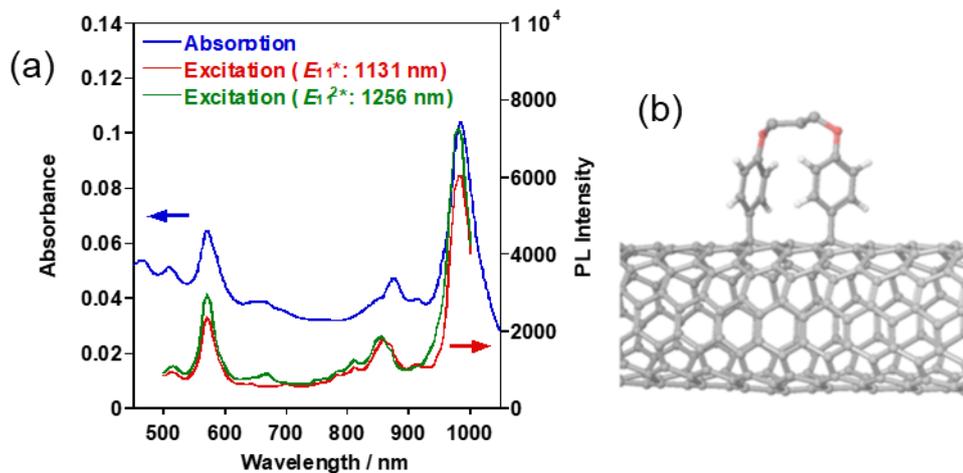


**Figure 4-105.** (solid lines) G/D area ratios of Dz-SWNTs. The laser light with 532 nm was utilized for excitation and was irradiated to the D<sub>2</sub>O dispersion samples. (dash lines) Absorbance of Dz-SWNTs (985 nm).

得られた PL スペクトル(励起波長 570 nm)を **Figure 4-106** に示す。1Dz 添加時(**Figure 4-106(a)**)には従来の報告と同様に SWNT 固有の発光  $E_{11}$  よりも長波長側に局所化学修飾に由来する  $E_{11}^*$  ピークが観測された。しかしながら、従来系<sup>1</sup>とは異なり得られた  $E_{11}^*$  の強度はかなり低いことがわかる。この原因として、本系は複数のカイラリティの混在した状態であることが考えられるが明確な原因は不明である。一方で、2Dz を添加すること (**Figure 4-106(b)-(d)**) で  $E_{11}^*$  よりもさらに長波長領域 (1250 nm 付近) に新たな発光ピーク ( $E_{11}^{2*}$  と定義) が得られた。 $E_{11}^{2*}$  はどのメチレン鎖長の 2Dz 添加時においても観測されたことから、2Dz 添加時に選択的に生成することがわかる。 $E_{11}^{2*}$  発光の由来を調べるために、その励起スペクトルと吸収スペクトルの比較を行った (**Figure 4-107(a)**)。  $E_{11}^*$  及び  $E_{11}^{2*}$  の励起スペクトルそれぞれが (6,5)SWNT の  $E_{11}$  (984 nm) と  $E_{22}$  (570 nm) に由来する吸収と同等の波長にピークを示すことから、それぞれの発光は SWNT 励起により生成する発光であることがわかる。 $E_{11}^*$  と  $E_{11}^{2*}$  が同様の発光経路であることから、 $E_{11}^{2*}$  は従来系とは異なる修飾構造の局所化学修飾に由来すると考えられる。これらの結果から、我々は  $E_{11}^{2*}$  が 2 つのアリール基が近接した修飾構造 (**Figure 4-107(b)**) に由来する発光であることを提案する。2 つのアリール基が近接することで、1 つのアリール基が修飾される構造よりも SWNT の構造対称性を壊し、縮退した SWNT の電子構造をより強く分裂させる。その結果、より狭まったバンドギャップを形成したと考えられる。

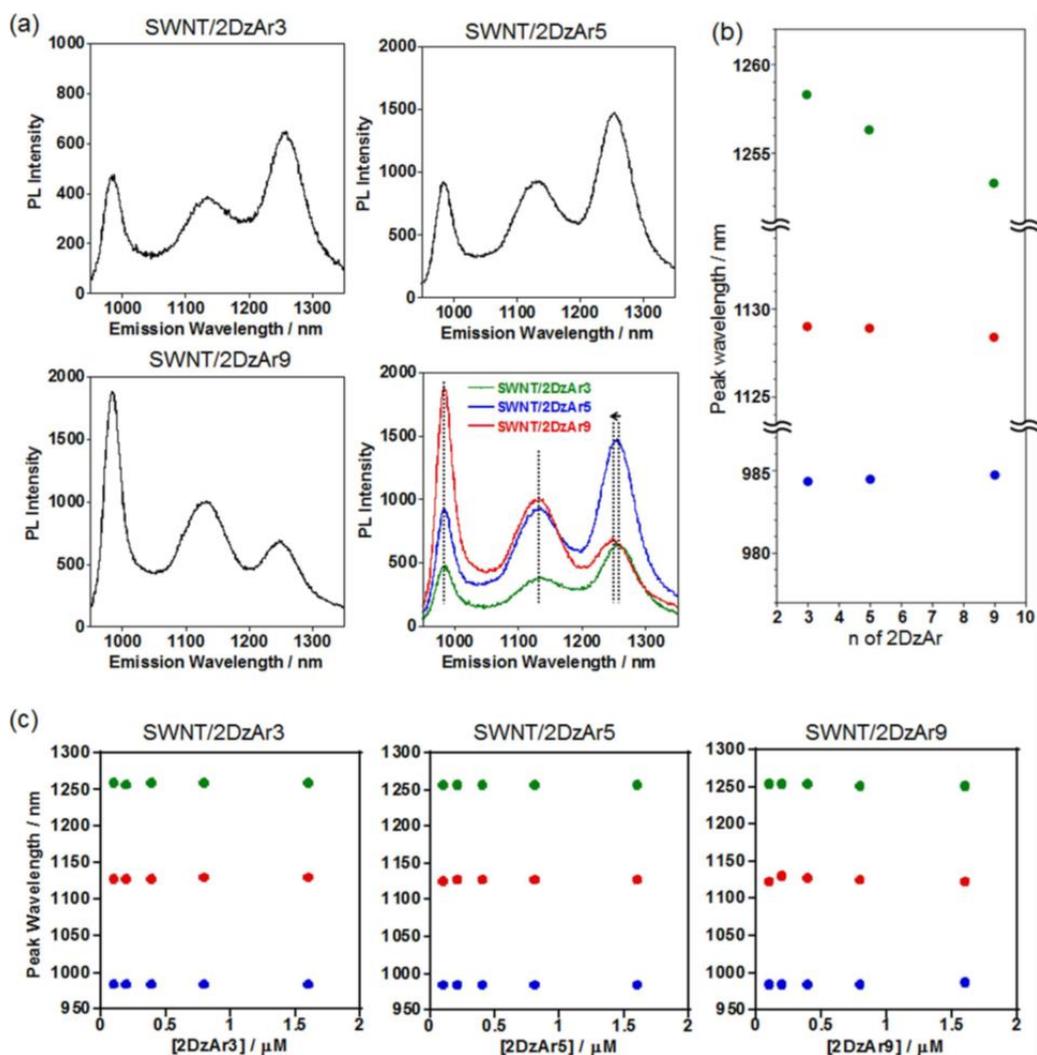


**Figure 4-106.** PL spectra of Dz-SWNTs dissolved in SDS solutions in the absence and presence of (a) 1Dz, (b) 2DzAr3, (c) 2DzAr5 and (d) 2DzAr9. Excitation wavelength is 570 nm.



**Figure 4-107.** (a) Excitation spectra for  $E_{11}^{2*}$  (green) and  $E_{11}^*$  (red) and vis/NIR absorption spectrum (blue) of SWNT/2DzAr5 in  $D_2O$ . [2DzAr5] = 0.40  $\mu M$  was used for the chemical modification. (b) Schematic image of multipoint modification of SWNTs using 2DzAr3 to introduce proximal  $sp^3$  defects. These figures are taken from ref. 7.

また PL スペクトルから観測される  $E_{11}$ 、 $E_{11}^*$ 、 $E_{11}^{2*}$  ピークの発光波長について、修飾する 2Dz のメチレン鎖長毎に調べた結果を **Figure 4-108** に示す。 $E_{11}$  や  $E_{11}^*$  は 2Dz のメチレン鎖長毎に変化は見られないのに対して、 $E_{11}^{2*}$  はメチレン鎖長が長くなるにつれてブルーシフトしていることがわかる。これは、1 つのアリール基のみの修飾サイトに由来する  $E_{11}^*$  は 2Dz のメチレン鎖長に依存しないのに対して、2 つのアリール基が近接した修飾サイトに由来する  $E_{11}^{2*}$  は 2Dz のメチレン鎖長が変化するにつれて修飾構造がわずかに異なるためと考えられる。またメチレン鎖長が短い Dz ほど、2 つのアリール基がより近接する修飾構造を形成することで、SWNT の構造対称性を壊すはたらきが強くなり、バンドギャップの変化が大きくなる。その結果、メチレン鎖長が短い Dz ほど  $E_{11}^{2*}$  を長波長に生成すると考えられる。また Dz 添加濃度を変化させても各発光波長が変化しないこと (**Figure 4-108(c)**) から、 $E_{11}$  が未修飾サイト由来、 $E_{11}^*$  が 1 つのアリール基修飾サイト由来、 $E_{11}^{2*}$  が 2 つのアリール基が近接した修飾サイト由来であることを強く支持している。



**Figure 4-108.** PL spectra of SWNT/2DzAr<sub>n</sub> (n = 3, 5, 9) in D<sub>2</sub>O and their overlaid spectra, in which the observed peak shift for  $E_{11}^{2*}$  is denoted with an arrow. [2DzAr<sub>n</sub>] = 0.40 μM. (b) Peak wavelength shifts of  $E_{11}^{2*}$ ,  $E_{11}^*$ , and  $E_{11}$  for each SWNT/2DzAr<sub>n</sub> with respect to the methylene spacer lengths of 2DzAr<sub>n</sub>. (c) Peak wavelengths (blue:  $E_{11}$ , red:  $E_{11}^*$ , green:  $E_{11}^{2*}$ ) of each SWNT/2DzAr<sub>n</sub> sample as a function of the 2DzAr<sub>n</sub> concentrations in the reactions. These figures are taken from ref. 7.

2Dzを添加することで $E_{11}^{2*}$ の明確なピークを観測することが出来た。しかし1Dz添加時においても $E_{11}^{2*}$ の1250 nm 付近に弱いブロードなピークが見られた。Dz-SWNTの $E_{11}^{2*}$ のピーク面積を添加濃度に対してプロットすると (Figure 4-109)、添加濃度に相関があることが分かる。Dzの添加量に応じて $E_{11}^{2*}$ のピークが増大していることから、2つのアリアル基が近接した修飾構造由来であることを示唆している。また $E_{11}^{2*}$ は2Dz添加時において選択的に生成可能であり、 $2DzAr5 > 2DzAr3 > 2DzAr9 > 1Dz$ の順で生成されやすいことを示している。つまりメチレン鎖長が5つのとき、SWNT上に2つのアリアル基が近接した修飾構造の形成に最も有利であることがわかった。

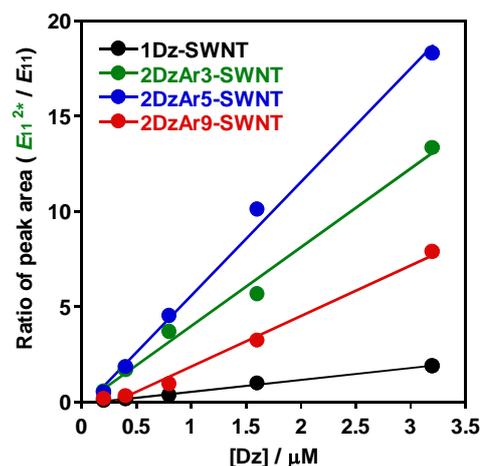
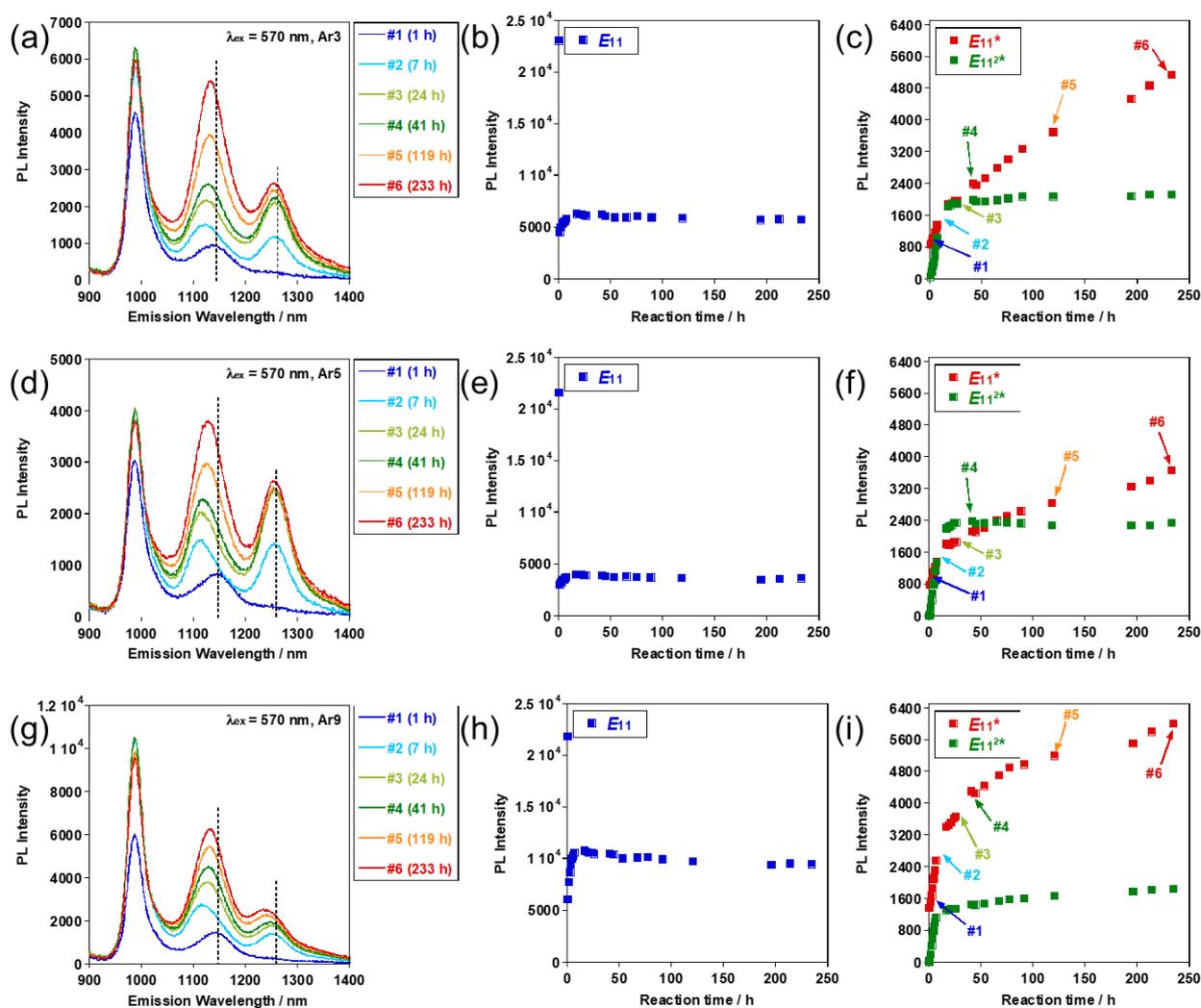


Figure 4-109. PL area ratios of  $E_{11}^{2*}$  to  $E_{11}$  as a function of the Dz concentrations for 1Dz, 2DzAr3, 2DzAr5 and 2DzAr9-SWNT.

#### 4-3-5. 2Dz 反応の経時変化観察

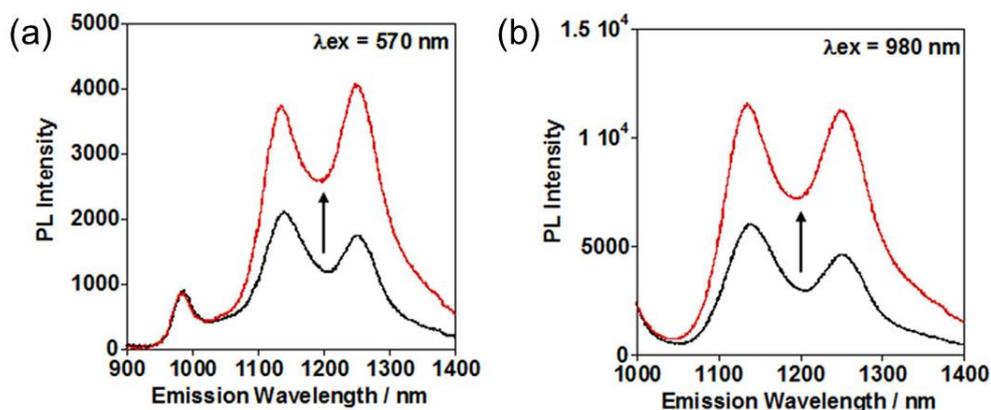
2Dz 添加後の PL スペクトルの経時変化について、Figure 4-110 にまとめる。Figure 4-110(a),(d),(g) には 2Dz 添加後に一定時間静置したサンプル PL スペクトルを、Figure 4-110(b),(e),(h) には  $E_{11}$  (988 nm) の PL 強度変化を、Figure 4-110(c),(f),(i) には  $E_{11}^*$  (1131 nm)、 $E_{11}^{2*}$  (1254 nm) の PL 強度変化をそれぞれ示している。 $E_{11}$  の PL 強度変化は、既報<sup>1</sup>と同様に Dz 添加直後に PL 強度が大きく減少し、その後ほとんど変化していないことがわかる。また  $E_{11}^*$  の PL 強度変化をみると、Dz 添加後から対数的に PL 強度が増加しており、200 時間以上経過しても PL 強度が増加し続けている。一方で  $E_{11}^{2*}$  の PL 強度変化をみると、24 時間程度で PL 強度の増加が止まっていることがわかる。Dz と SWNT の反応は接近した Dz が SWNT から電子を引き抜き、ラジカルとなった Dz が SWNT と反応するというスキームが提案されている<sup>13-14</sup>。そのため、2Dz と SWNT の反応も同様のスキームが考えられるが、 $E_{11}^*$  と  $E_{11}^{2*}$  の PL 強度変化から、2 つのジアゾニウム基が同時に SWNT に接近できた場合、二点が近接した修飾構造を形成できるが片方のジアゾニウム基が SWNT から離れた場合、別の SWNT と架橋するように修飾反応が進行すると考えられる。



**Figure 4-110.** Time dependence of PL spectra in the presence of (a) 2DzAr3, (d) 2DzAr5, and (g) 2DzAr9 under dark condition and PL intensity of (b), (e), and (h)  $E_{11}$  peak and (c), (f), and (i)  $E_{11}^*$  and  $E_{11}^{2*}$  peaks.

#### 4-3-6. 精製処理後の 2Dz-SWNT の評価及び量子収率の評価

2DzAr5 修飾 SWNT の透析処理前後の PL スペクトルを **Figure 4-111** に示す。透析処理後は  $E_{11}^*$  及び  $E_{11}^{2*}$  の PL 強度が増加していることがわかる。これは SDS から SDBS に置換されることで、SWNT への分散剤の吸着が強くなることによる SWNT の分散性の向上<sup>15</sup> や水分子との接触が少なくなったため<sup>16</sup> と考えられる。

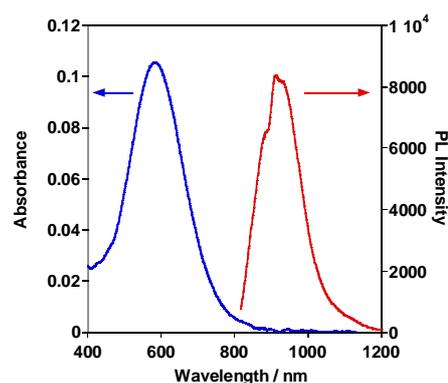


**Figure 4-111.** PL spectra of SWNT/2DzAr5 before (black) and after (red) dialysis against a 0.2 wt% SDBS (5.7 mM) solution: Excitation wavelength are (a) 570 nm and (b) 980 nm. These figures are taken from ref. 7.

SWNT の量子収率評価において最も良く利用されている蛍光色素 Styryl 13 (50 μg/mL、メタノール中に溶解) を用いて、2DzAr5 修飾 SWNT の量子収率評価を行った。Styryl 13 の吸収・PL スペクトルを **Figure 4-112** に示す。相対量子収率の求め方は以下の式から算出することが出来る。

$$\varphi_{SWNT} = \varphi_S \left( \frac{A_S}{A_{SWNT}} \right) \left( \frac{F_{SWNT}}{F_S} \right) \left( \frac{n_{SWNT}}{n_S} \right)^2$$

( $\varphi$  : 量子収率、 $A$  : 吸光度、 $F$  : PL スペクトルの面積、 $n$  : 溶媒屈折率)



**Figure 4-112.** Absorption (blue line) and PL (red line) spectra of Styryl 13.

上記の式から決定された 2DzAr5 修飾 SWNT の量子収率( $\phi$ )を **Table 4-9** に示す。未修飾の SWNT に関しては、過去の報告においても SC 中で分散させた SWNT が 0.5%程度の量子収率を示したこと<sup>17</sup>から、今回の結果は精度よく評価できていると考えられる。得られた結果から、2DzAr5 の局所化学修飾により 3 倍程度量子収率が向上しており、さらに精製処理を行うことで 6 倍程度量子収率が向上していることがわかった。過去の報告では、 $E_{11}$  に対して  $E_{11}^*$  の発光波長変化が大きい置換基ほど量子収率が向上し、最も発光波長変化を与える置換基 (3,5-(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) では量子収率が約 10 倍増加することが報告されている<sup>15</sup>。そのため、今回の  $E_{11}^{2*}$  は  $E_{11}^*$  よりも大きな発光波長変化が生じるため、過去の報告より量子収率の向上が生じると考えられる。しかし、今回の結果は、6 倍程度の向上だったので修飾条件の最適化をさらに行うことでより量子収率の向上が期待出来る。

**Table 4-9.** PL quantum yields ( $\phi$ ) of Styryl 13, pristine SWNTs and, 2DzAr5-modified SWNTs before and after purification.

	Styryl 13	pristine	Before purification	After purification
$\phi$	2% (ref.)	0.507%	1.70%	3.15%

#### 4-4. まとめ

2 つの反応基、ジアゾニウム基が連結したビスジアゾニウム (2Dz) を 3 ステップで合成した。このときに 2Dz を繋ぐアルキル鎖長が異なる 2DzAr3、2DzAr5、2DzAr9 をそれぞれ合成した。これらの化合物の同定は <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>19</sup>F NMR、HR-ESI-MS、FT-IR により行った。

合成した 2Dz とコントロールとして 1 つのジアゾニウム基を有するモノジアゾニウム (1Dz) を SWNT に対して局所化学修飾を行った。SDS 分散条件でアルキル鎖長の異なる 2Dz の局所化学修飾を行ったところ、アルキル鎖長によらず  $E_{11}^{2*}$  の生成が観察された。アルキル鎖長に応じて SWNT との反応性が異なり、アルキル鎖長が短いほど反応性が高いことが分かった。また  $E_{11}^{2*}$  波長のアルキル鎖長依存性を調べると、アルキル鎖長が短いほど長波長に生じることが分かった。 $E_{11}^{2*}$  波長のアルキル鎖長依存性は、2Dz のメチレン鎖長が変化するにつれて修飾構造がわずかに異なるためだと考えられる。これは修飾状態をより厳密に制御することで、さらに SWNT の発光特性を制御できることを示している。一方で、SDS 分散条件で得られる  $E_{11}^*$  や  $E_{11}^{2*}$  は PL 強度が弱いという問題が見られたが、透析処理によって界面活性剤を SDBS に置換するとすることで解決することが出来た。

化学修飾前の SWNT と比較して 2DzAr5 の修飾により局所化学修飾後は 6 倍程度、量子収率が向上していることがわかった。

## 参考文献

1. Piao, Y.; Meany, B.; Powell, L. R.; Valley, N.; Kwon, H.; Schatz, G. C.; Wang, Y., Brightening of Carbon Nanotube Photoluminescence through the Incorporation of sp<sup>3</sup> Defects. *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 840-845.
2. Kwon, H.; Kim, M.; Meany, B.; Piao, Y.; Powell, L. R.; Wang, Y., Optical Probing of Local pH and Temperature in Complex Fluids with Covalently Functionalized, Semiconducting Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 3733-3739.
3. Kwon, H.; Furmanchuk, A. o.; Kim, M.; Meany, B.; Guo, Y.; Schatz, G. C.; Wang, Y., Molecularly Tunable Fluorescent Quantum Defects. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 6878-6885.
4. Shiraki, T.; Onitsuka, H.; Shiraishi, T.; Nakashima, N., Near Infrared Photoluminescence Modulation of Single-Walled Carbon Nanotubes Based on a Molecular Recognition Approach. *Chem. Comm.* **2016**, *52*, 12972-12975.
5. Bouilly, D.; Janssen, J. L.; Cabana, J.; Cote, M.; Martel, R., Graft-Induced Midgap States in Functionalized Carbon Nanotubes. *ACS Nano* **2015**, *9*, 2626-34.
6. Kilina, S.; Ramirez, J.; Tretiak, S., Brightening of the Lowest Exciton in Carbon Nanotubes Via Chemical Functionalization. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 2306-2312.
7. Shiraki, T.; Shiraishi, T.; Juhász, G.; Nakashima, N., Emergence of New Red-Shifted Carbon Nanotube Photoluminescence Based on Proximal Doped-Site Design. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 28393.
8. Elstner, M.; Porezag, D.; Jungnickel, G.; Elsner, J.; Haugk, M.; Frauenheim, T.; Suhai, S.; Seifert, G., Self-Consistent-Charge Density-Functional Tight-Binding Method for Simulations of Complex Materials Properties. *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, 7260.
9. Bartulín, J.; Ramos, M.; Rivas, B., Polycondensation of Glyoxal with Aromatic Diamines. *Polym. Bull.* **1986**, *15*, 405-409.
10. Katritzky, A. R.; Girgis, A. S.; Slavov, S.; Tala, S. R.; Stoyanova-Slavova, I., Qsar Modeling, Synthesis and Bioassay of Diverse Leukemia Rpmi-8226 Cell Line Active Agents. *Eur. J. Med. Chem.* **2010**, *45*, 5183-99.
11. Ghosh, S.; Bachilo, S. M.; Simonette, R. A.; Beckingham, K. M.; Weisman, R. B., Oxygen Doping Modifies near-Infrared Band Gaps in Fluorescent Single-Walled Carbon Nanotubes. *Science* **2010**, *330*, 1656-9.
12. Strano, M. S.; Dyke, C. A.; Usrey, M. L.; Barone, P. W.; Allen, M. J.; Shan, H.; Kittrell, C.; Hauge, R. H.; Tour, J. M.; Smalley, R. E., Electronic Structure Control of Single-Walled Carbon Nanotube Functionalization. *Science* **2003**, *301*, 1519-1522.
13. Usrey, M. L.; Lippmann, E. S.; Strano, M. S., Evidence for a Two-Step Mechanism in Electronically Selective Single-Walled Carbon Nanotube Reactions. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16129-16135.
14. Schmidt, G.; Gallon, S.; Esnouf, S.; Bourgoin, J. P.; Chenevier, P., Mechanism of the Coupling of Diazonium to Single-Walled Carbon Nanotubes and Its Consequences. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 2101-10.
15. Carlson, L. J.; Maccagnano, S. E.; Zheng, M.; Silcox, J.; Krauss, T. D., Fluorescence Efficiency of Individual Carbon Nanotubes. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 3698-3703.
16. Duque, J. G.; Oudjedi, L.; Crochet, J. J.; Tretiak, S.; Lounis, B.; Doorn, S. K.; Cognet, L., Mechanism of Electrolyte-Induced Brightening in Single-Wall Carbon Nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 3379-3382.
17. Crochet, J.; Clemens, M.; Hertel, T., Quantum Yield Heterogeneities of Aqueous Single-Wall Carbon Nanotube Suspensions. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8058-8059.

## 第5章

### 結言

本研究では SWNT の発光特性に注目して、特に局所化学修飾した SWNT の修飾分子と発光特性の関係性を明らかにすることを旨とした。局所化学修飾とは修飾の数をごく少数に制限することであり、SWNT に顕著な発光特性変化を与えることが出来る。従来 SWNT に対して修飾を与えることは SWNT の $\pi$ 共役を壊すことに繋がり、修飾後は SWNT の光学特性を維持できないと考えられていた。しかし、修飾の数を制限することで SWNT の大部分は $\pi$ 共役を維持しているため、特異な光学特性を保持しつつ修飾部から新たな発光特性を産み出すことが可能となる。局所化学修飾後は、従来の SWNT 固有の発光  $E_{11}$  に加え、新規発光  $E_{11}^*$  を生成し、その生成に起因して発光量子効率の 20 倍近い向上が見られたことで、SWNT の発光を利用する応用を考える上で非常に強いメリットが存在する。しかしその特異な光学特性の変化について明らかになっていることは、あくまで現象のみでありその原理までは未だ不明な点が多い。原理を解明することで、局所化学修飾による SWNT の発光特性制御や拡張に繋げることが出来ると考えられる。本論文では 2 章では局所化学修飾 SWNT として酸素ドーピング SWNT を選択し、その電子準位を *in-situ* PL 分光電気化学測定法により決定した。3 章ではアリアル基修飾 SWNT を選択し、アリアル基の置換基というわずかな違いだけでも SWNT の電子準位に変化を与えるか調べた。また 4 章では局所の修飾構造と SWNT の発光特性の関係性を修飾分子設計による修飾構造制御により検証した。

2 章では、O-doped SWNT に対して実験的な電子準位の評価を目指して *in situ* PL 分光電気化学測定を行った。界面活性剤で分散させた SWNT に対しても、Na-CMC で置換することで *in situ* PL 分光電気化学測定が可能であることがわかった。印加電位に応じて変化する O-doped SWNT の  $E_{11}$  及び  $E_{11}^*$  をそれぞれ評価することで未修飾サイト及び酸素ドーピングサイトの電子準位を区別して決定することに成功した。その結果、酸素ドーピングサイトでは未修飾サイトと比較して、HOMO を負側に、LUMO を正側にシフト、つまりバンドギャップを狭める方向にそれぞれシフトさせることがわかった。また酸素ドーピング構造に応じて、それぞれ電子準位を変化していることもわかった。また Density Functional based Tight Binding (DFTB) 法による理論計算とも良い一致を示した。

3 章では化学構造の異なる局所修飾を与えた 4 種類の局所化学修飾 SWNT に対して *in-situ* PL 分光電気化学測定を行い、それらの電子準位を決定した。アリアル基を修飾した SWNT (Ar-X-SWNT) を用い、置換基 X にそれぞれ  $\text{NO}_2$ 、Br、H、MeO を選択した。Ar-X-SWNT は過去の文献に従い、SWNT 分散溶液に対してアリアルジアゾニウム塩 (Dz) を添加する手法で作製した。決定された 4 種類の Ar-X-SWNT の電子準位から、化学修飾により SWNT の HOMO は負側に、LUMO は正側にシフトすることがわかった。このことは 2 章でも見られた結果であり、局所的な修飾によって SWNT の構造対称性が壊れ、電子構造が分裂したためと考えられる。また修飾分子の置換基のハメット則置換基定数に応じて HOMO のみが選択的にシフトしていることが明らかとなった。これは強いダイポールの影響を与える電子求引性の置換基ほど HOMO、LUMO の不安定化を引き起こ

し、HOMO を負側に LUMO を正側にそれぞれシフトさせることに加え、電子的な作用により電子供与性の置換基は LUMO を負側にシフトさせるため、LUMO は置換基によらず一定になり、HOMO のみがシフトしているように見えたと考えられる。また化学修飾の効果を SWNT のカイラリティで比較すると、mod カイラリティで HOMO、LUMO の変化に差異があることが分かった。

4 章では局所の修飾構造に着目し、新規の修飾構造を SWNT 上に形成することで新たな発光特性が発現するか検証した。新規修飾構造として、本章では局所的に 2 つの修飾基が近接した構造を提案した。この構造を実現するために二官能基修飾分子（ビスジアゾニウム：2Dz）による選択的な 2 つのアリール基が近接した構造の作製を行った。操作としては、1 つのジアゾニウム基を有するモノジアゾニウム (1Dz) をコントロールとし、また中心のアルキル鎖長が異なる 2DzAr3、2DzAr5、2DzAr9 をそれぞれ新規合成し、SWNT に対して局所化学修飾を行った。その結果、2Dz を修飾した SWNT (2Dz-SWNT) のみ、2 つのアリール基が近接した構造に由来する新規発光ピーク  $E_{11}^{2*}$  の生成が観測された。アルキル鎖長の異なる 2Dz の局所化学修飾を行ったところ、いずれの場合も  $E_{11}^{2*}$  の生成が観察された。アルキル鎖長に応じて SWNT との反応性が異なり、アルキル鎖長が短いほど反応性が高いことが分かった。また  $E_{11}^{2*}$  波長のアルキル鎖長依存性を調べると、アルキル鎖長が短いほど長波長に生じることが分かった。これは修飾構造をより厳密に制御することで、さらに SWNT の発光特性を制御できることを示している。

本成果は、通常では本質的に変化させることができない SWNT の発光特性を、与える修飾構造だけで制御可能であることを示す結果となり、修飾構造を制御する意義を見出すことが出来た。今後、近接した修飾の数を増やすことによる新規発光特性の開拓や、修飾サイトの距離を制御することによる発光特性制御、多励起子状態の励起子分子といった新たな物理的な現象の観察など、多く展開が期待できる。これらの展開が将来のナノカーボンの高機能光材料の基礎として貢献できることを期待している。

## 謝辞

本研究を行うにあたりまして、終始懇切なる御指導を賜りました中嶋直敏教授、藤ヶ谷剛彦教授に厚く御礼を申し上げます。

有用な御教示、御助言を頂きました鹿児島大学大学院理工学研究科 新留康郎准教授、また直接御指導、御鞭撻を賜りました白木智丈准教授に心より感謝の意を表します。

本研究を行うに当り、御助言を頂きました京都大学エネルギー理工学研究所 松田一成教授、宮内雄平准教授、秋月直人氏及び東京工業大学大学院理学院化学系 Juhász Gergely Miklos 特任准教授に心から感謝を申し上げます。

ご指導いただきました利光史行学術研究員、福丸貴弘学術研究員、Kim Chaerin 学術研究員、学術研究員、Mohamed Reda Berber 学術研究員、Hong Liu 学術研究員、Jun Yang 学術研究員、廣渡和生技術職員、Inas Hazzaa Hamed Hafez 技術職員、柿田有理子技術職員、内山直行氏、柳裕之氏、今津直樹氏に感謝いたします。

研究生生活において、身近なお世話をしていただきました大坪友美氏、手塚由貴代氏、谷口裕子氏、草薙有紀氏、鬼山久美氏に心より感謝致します。

研究生生活におきまして、多大な御指導、御助言を頂きました当研究室の佐田貴生氏、新留頌一郎氏、Yang Zehui 氏、堤優介氏、濱崎祐樹氏、井上彩花氏、藤井政徳氏、藤川尚之氏、宮崎大悟氏、森田潤一氏、三枝裕典氏、齊藤千織氏、續明子氏、平田信介氏、Weerathunga Dun Terrence Dhammika 氏、石丸航氏、内田晃一郎氏、キムテミン氏、キムガヨン氏、金森亮太氏、Han Hoon 氏、Shi Yilei 氏、大園啓太氏、鬼塚悠氏、韓自依氏、中島祐樹氏、西村加奈子氏、Samindi Madhubha Jayawickrama 氏、松本雅通氏、永井薫子氏、志賀為人氏、Angana Borah 氏、吉原峻氏、新留嘉彬氏、余博達氏、本石祐輝氏、守田和樹氏、藤原達矢氏、山口凌平氏、中川泰人氏に心より感謝します。ありがとうございました。

苦楽を共にし、励ましあった研究室同期の Huang Wenxin 氏に感謝いたします。

最後になりましたが、これまで私を育て、温かく見守って下さった家族、知人、友人に心から感謝致します。

2019年1月 白石 智也