九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

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：

（別紙様式 2）

氏　　名　：白石　智也

論 文 名　：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

区　　分　：甲

論　文　内　容　の　要　旨

単層カーボンナノチューブ（Single-Walled Carbon Nanotube : SWNT）は、直径 1 nm 程度の円筒構造を持つナノ材料である。SWNT の興味深い特性の一つとして、バイオや通信分野において有用な近赤外発光（700~1400 nm）を示すことが知られている。しかし、その発光波長は SWNT の直径に依存しているため、有機分子のように構造を設計して目的に応じた光特性を得ることは難しい。また SWNT は励起子発光であり、構造の 1 次元性から 1%以下と低い量子収率を有している。一方、SWNT に極少量の化学修飾基を導入すること（局所化学修飾）で、本来示す発光 E_{11} とは異なる発光 E_{11}*を生成することが発見された。通常、化学修飾基の導入は SWNT のπ共役構造を壊し発光特性を消失させるが、局所化学修飾では修飾量を制限すること（SWNT の炭素原子 2000 個に対して約 1 個の修飾）により、修飾部が新たな発光サイトとして機能し E_{11}*を生成することができる（図 1）。E_{11}*の特徴として①E_{11} よりも長波長域に発光を示すこと、②量子収率を 20 倍以上も向上させること、③修飾構造の違いで発光波長が変化することが挙げられる。これらの特徴は SWNT を発光材料として利用する上で大きなブレイクスルーとなることが期待されている。本論文では局所化学修飾 SWNT の基礎的知見を得ることや、その知見を活かして新たな発光特性を開拓することを趣旨としている。第 2 章、第 3 章では発光特性の基となる電子準位（HOMO・LUMO）について独自の測定技術を用いて評価し、修飾構造の違いが SWNT の電子準位に与える影響について解明した。第 4 章では SWNT の修飾構造を従来系から大きく変えることで E_{11}*よりもさらに長波長域に新たな発光が得られることを示した。以下に各章の概略を示す。

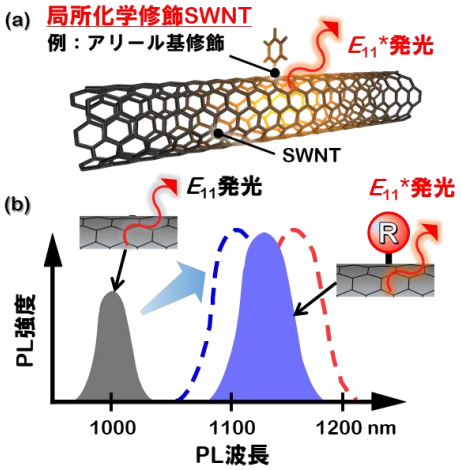

図 1. (a)局所化学修飾 SWNT の概略図、(b)SWNT と局所化学修飾 SWNT の発光スペクトルの概略図.

第 2 章では、酸化欠陥を導入した酸素ドープ SWNT の電子準位について実験的に評価した。通常の測定法では、ナノサイズの SWNT 上にわずかに存在する修飾サイトの電子構造を捉えることはできないが、蛍光測定と電気化学的操作を組み合わせることによって未修飾サイトと修飾サイトを区別して電子準位を決定することに成功した。この手法は酸化もしくは還元により SWNT の蛍光が消光する性質（図 2(a)）を利用しており、電位操作しながら未修飾サイト（E_{11}）と修飾サイト由来の蛍光（E_{11}*）をそれぞれ追跡することで電子準位の評価を可能にした。その結果、修飾サイトでは SWNT の HOMO･LUMO がバンドギャップの狭まる方向にそれぞれシフトすることがわか

った（図 2(b)）。通常 SWNT は連なったπ共役構造から HOMO・LUMO が連続し縮退した電子構造を形成している。局所化学修飾によって、修飾部分では SWNT の構造対称性が壊れるために電子構造の縮退が解かれ、狭まったバンドギャップの発光サイトが形成されると考えられる。このことは理論計算とも良い一致を示し、修飾サイトが励起子トラップサイトとして機能することをさらに裏付ける結果となった。

第 3 章では、4 種類のパラ位置換基（-MeO、-H、-Br、-NO_2）を有するアリールジアゾニウム塩により局所化学修飾した SWNT に対して、第 2 章で行った測定をそれぞれ適用することで置換基の違いが SWNT の電子準位に与える影響について評価した。その結果、SWNT の HOMO のみが置換基の電子求引性が強くなるにつれて、負側にシフトしていくことがわかった。これはダイポールの導入による SWNT の HOMO・LUMO の不安定化の効果と電子求引基ほど SWNT のπ電子を非局在化させ、LUMO を安定化させる効果が相補的にはたらき、HOMO のみがシフトしたと考察している。

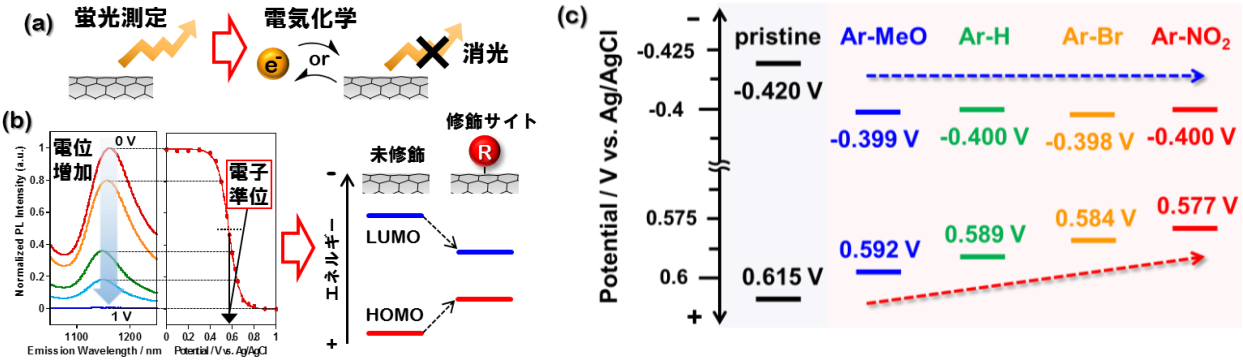

図 2. (a)局所化学修飾 SWNT の電子準位を決定する実験手法、(b)実験結果の概略図、(c)実験により決定されたアリールジアゾニウム塩により局所化学修飾した SWNT の置換基ごとの HOMO･LUMO

第 4 章では、これまでの知見から SWNT の構造対称性を大きく壊すような修飾構造が新たな発光特性を生成することを提案している。従来まで用いられていた単点の修飾構造とは全く異なる多点の修飾構造に注目した。そのような修飾構造を可能にするため SWNT との反応基（ジアゾニウム基）を有する多点修飾分子（2Dz；図 3(a)）を新規設計・合成し、SWNT へ修飾させた（図 3(b)）。その結果、従来の修飾分子（1Dz）では見られない新規発光 E_{11}^{2*}が生成し、従来系の E_{11}^{*}よりも 2 倍以上長波長化することがわかった（図 3(c)）。これは近接する修飾基の増える多点修飾系では単点修飾時よりも SWNT の構造対称性を強く壊し、縮退を強く解かれさらに狭まったバンドギャップ（E_{11}^{2*}）の発光サイトを生じさせたと考えられる。また、2Dz の反応基を繋ぐリンカーの長さによって発光波長がシフトすることも見出した。

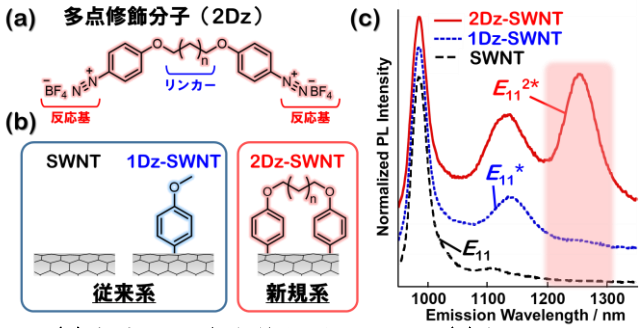

図 3. (a)合成した多点修飾分子 2Dz、(b)各 SWNT の修飾構造、(c)各 SWNT の蛍光スペクトル

第 2、3 章にて得られた知見により、局所化学修飾に対する理解がより一層進展するものと考えられる。また第 4 章は、修飾分子のデザインが SWNT の新たな可能性の開拓につながることを示し、SWNT 上に精密な修飾構造の形成する意義を示すことができた。本研究は、局所化学修飾 SWNT の基礎物性解明に大きく寄与し、新たな可能性を示す上で非常に重要であると考えられる。