

単層カーボンナノチューブへの欠陥ドーピングで生じる 励起子発光の環境応答性とセンシング技術への応用 展開

新留, 嘉彬

<https://hdl.handle.net/2324/6787557>

出版情報：九州大学, 2022, 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

単層カーボンナノチューブへの欠陥ドーピングで生じる

励起子発光の環境応答性と

センシング技術への応用展開

令和4年11月

新留 嘉彬

目次

1 章 序論.....	3
1-1. はじめに	3
1-2. SWCNT の構造	3
1-3. SWCNT の電子構造と光学特性.....	4
1-4. SWCNT における多体効果と励起子効果.....	5
1-5. SWCNT の PL に対する環境効果.....	8
1-6. SWCNT が示す PL のバイオセンシング応用.....	15
1-6-1. スクリーニングによるポリマー被覆構造最適化.....	16
1-6-2. 被覆分子への生体分子認識部位の導入.....	17
1-7. 局所化学修飾による SWCNT の PL 特性向上.....	19
1-8. ドープサイト構造に応じた If-SWCNT の PL 特性変化.....	20
1-8-1. 修飾分子の電子的作用に基づく PL エネルギー変化	20
1-8-2. チューブの修飾構造に応じた大幅な PL エネルギー変化.....	22
1-8. If-SWCNT の励起子物性.....	25
1-8-1. If-SWCNT における励起子脱トラップ現象.....	25
1-8-2. If-SWCNT の励起子緩和ダイナミクス評価	26
1-8-3. シュタルク効果測定による励起子双極子モーメントの評価	28
1-8-4. 化学修飾もたらず励起子拡散の違いに基づく If-SWCNT のセンシング機能変化	30
1-9. 本研究の目的	32
参考文献	34
2 章 有機溶媒が形成する周囲誘電環境変化に基づく If-SWCNT の PL ソルバトクロミズム.....	38
2-1. 序.....	38
2-2. 実験	39
2-2-1. 使用試薬.....	39
2-2-2. 使用機器.....	40
2-2-3. アリール修飾 If-SWCNT/SDBS の合成.....	40
2-2-4. 有機溶媒注入法によるアリール修飾 If-SWCNT/SDBS への有機溶媒環境形成.....	41
2-2-5. If-SWCNT-NO ₂ の DFT シミュレーションによる電子密度分布計算	42
2-3. 結果と考察	42
2-4. 2 章のまとめ	55
参考文献	55
3 章 If-SWCNT のドープサイト構造と PL ソルバトクミックシフトに基づく励起子物性の評価	58
3-1. 序.....	58

3-2. 実験.....	59
3-2-1. 使用試薬.....	59
3-2-2. 使用機器.....	60
3-2-3. ビスアリアル修飾 If-SWCNT (If-SWCNT- <i>bA</i>) の合成.....	60
3-2-4. 酸素ドーブ If-SWCNT (If-SWCNT-O) の合成.....	60
3-2-5. 有機溶媒注入法による If-SWCNT- <i>bA</i> と If-SWCNT-O への有機溶媒環境形成.....	60
3-2-6. 理論計算.....	61
3-3. 結果と考察.....	61
3-3-1. If-SWCNT- <i>bA</i> の PL ソルバトクロミズム.....	61
3-3-2. If-SWCNT-O の PL ソルバトクロミズム.....	73
3-4. 3章のまとめ.....	82
参考文献.....	83
4 章 アビジニン-ビオチン相互作用を基にした If-SWCNT へのアビジニタンパク質吸着による PL 特性変化の検証.....	87
4-1. 序.....	87
4-2. 実験.....	88
4-2-1. 使用試薬.....	88
4-2-2. 使用機器.....	89
4-2-3. If-SWCNT- <i>b</i> の合成とポリマーラッピング.....	89
4-2-4. If-SWCNT- <i>b</i> /Na-CMC のフィルム化と溶媒変化を基にした環境応答性評価.....	89
4-2-5. ビオチン修飾 If-SWCNT へのアビジニタンパク質吸着実験.....	90
4-2-6. ビオチン修飾 If-SWCNT のフィルムデバイス化と SAV 検出評価.....	91
4-3. 結果と考察.....	91
4-3-1. ビオチン修飾 If-SWCNT の合成とポリマーラッピング.....	91
4-3-2. If-SWCNT- <i>b</i> /Na-CMC のフィルム化と溶媒変化を基にした環境応答性評価.....	93
4-3-3. ビオチン修飾 If-SWCNT へのアビジニタンパク質吸着実験.....	95
4-4. 4章のまとめ.....	106
参考文献.....	107
5 章 結語.....	110
参考文献.....	112
謝辞.....	113

1 章 序論

1-1. はじめに

半導体性の単層カーボンナノチューブ (SWCNT) は、直径が約 1 nm、長さ 100~1000 nm 程度の理想的な 1 次元構造を持つナノカーボン材料であり、近赤外領域 (700 -2500 nm) における光吸収や発光 (フォトルミネッセンス:PL) を示す。この近赤外 PL は、光退色しにくく、生体透過性が高く、光散乱されにくい特徴を有するため、半導体性 SWCNT は、生体イメージング¹やバイオセンサー²、単一発光素子³などの近赤外光学アプリケーションへの展開が進められている。半導体性 SWCNT では、その極限的な 1 次元ナノ構造中に、電子やホールが閉じ込められる結果、これらのキャリア同士のクーロン相互作用が通常バルク半導体と比較して、10 倍以上強くなる特徴がある^{4,5}。そのため、PL 機構では電子とホールが強く結びついた励起子の遷移が支配的となり、励起子は 1 次元チューブ構造中を拡散し、その緩和プロセスが PL 特性に多大な影響をもたらしている。したがって、励起子物性の理解と制御が SWCNT の光物理現象の理解と機能化に向けて重要である。本論文では、拡散励起子を効率良く PL 生成に変換できる材料である局所化学修飾 SWCNT に着目し、未修飾 SWCNT とは異なった励起子物性の評価とその特徴を活かした新しいバイオセンシング技術の開発を行った。

それに先立ち本章では、まず SWCNT の構造と電子・光学特性の基礎を解説した。その後、SWCNT の光学特性を特徴づけているキャリア間の相互作用と励起子効果について解説した。その後、SWCNT の PL 特性に対する周囲環境効果とそれを基にした SWCNT のバイオセンシング応用について説明した。最後に、局所化学修飾 SWCNT の PL 特性とその励起子物性について解説し、本研究の構成を示した。

1-2. SWCNT の構造

SWCNT の構造はカイラリティ (もしくはヘリシティとも呼ばれる) によって分類され、グラフェンの展開図に対する巻き方を示すカイラル指数: (n, m) によって一義的に決めることができる^{6,7}。カイラル指数 (n, m) は、Fig. 1-1 に示すように SWCNT の展開図において原点 (基準点) とどの点を重ねるように巻くかによって定義される。SWCNT は、そのカイラル指数 (n, m) によって、アームチェア型 ($n = m \neq 0$) とジグザグ型 ($n \neq 0, m=0$)、カイラル型 ($n \neq m \neq 0$) の 3 つのタイプに分類される。特に SWCNT は $\text{mod}(n-m, 3) = 0$ の時、バンドギャップを持たない金属性を示し、 $\text{mod}(n-m, 3) = 1$ or 2 の時、バンドギャップを持つ半導体性となる。つまり、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、カイラル型は $n-m$ 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。

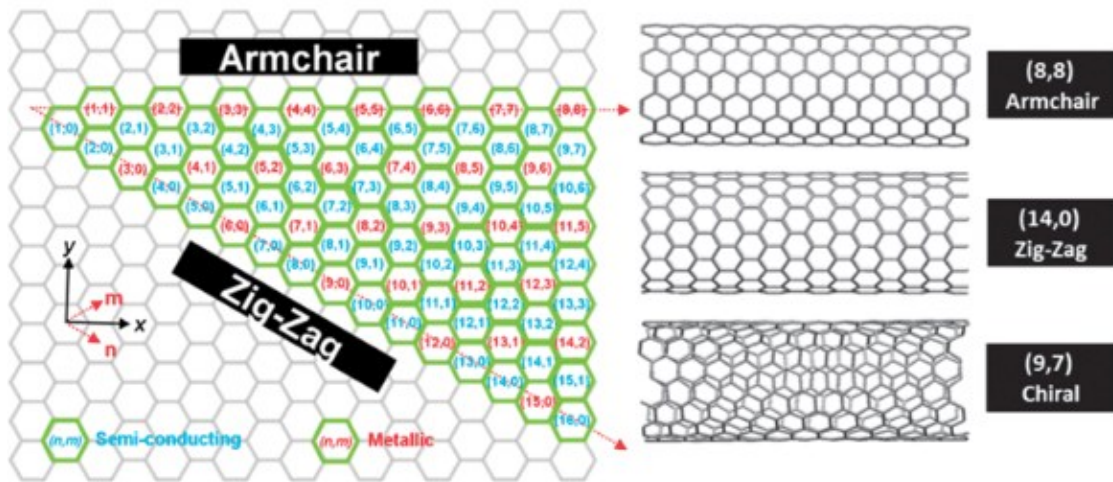


Fig. 1-1 SWCNT chirality map and examples of (n, m) chiral vectors that give rise to armchair, zig-zag and chiral nanotube structures with metallic or semiconducting electronic characters. The figures were taken from ref. 7.

1-3. SWCNT の電子構造と光学特性

SWCNT の電子構造と光学特性について説明する。Fig. 1-2 に、金属性と半導体性 SWCNT の電子構造を示す。各 SWCNT はその 1 次元構造に由来した価電子帯と伝導帯に van Hove 特異点 ($v_1, v_2, \dots, c_1, c_2, \dots$) と呼ばれる電子状態密度が発散した点を有する特徴があり、SWCNT における光吸収やフォトルミネッセンス (PL) における光学遷移は、この van Hove 特異点間における遷移に基づいている⁶。特に半導体性 SWCNT では、 E_{22} (S_{22}) 以上の光吸収することで、バンドギャップエネルギーである E_{11} (S_{11}) の PL が観測される。このような光吸収と PL の光学遷移は、SWCNT のアスペクト比 (~ 1000) の高い 1 次元構造に由来して強い偏光依存性を示す。光の偏光が SWCNT に平行な場合、フェルミ準位に対称な van Hove 特異点間のエネルギー間 ($E_{11}, E_{22}, \dots, M_{11}, \dots$) で強い光吸収が起こる⁸。一方で、光の偏光が SWCNT に垂直な場合の光吸収 (E_{12} や E_{21} に対応) に関しては、その遷移が反電場効果により抑制される⁸。したがって、SWCNT の光学遷移は、長軸方向の遷移が支配的となっている。

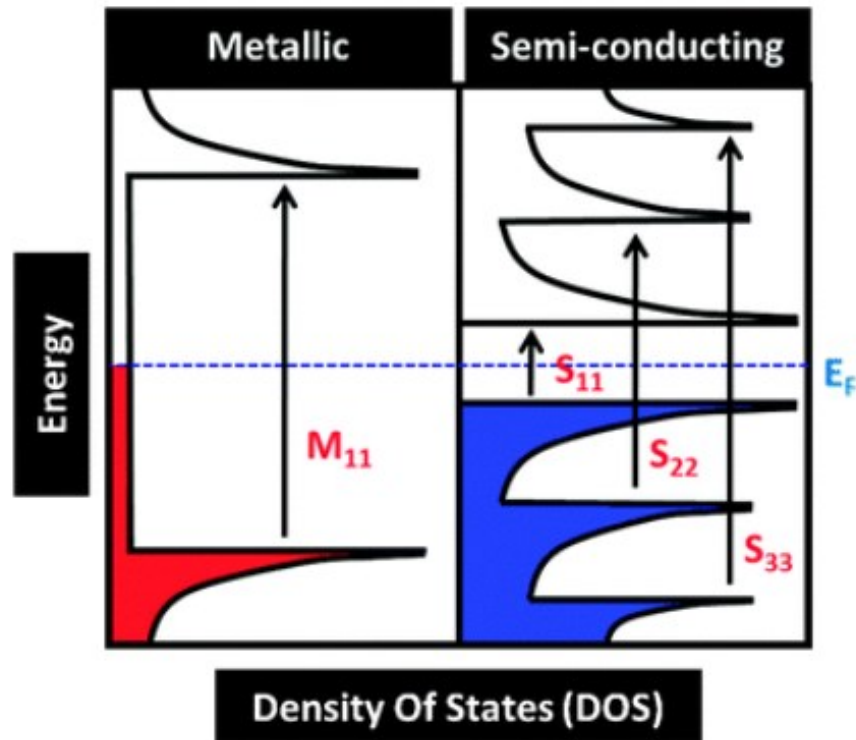


Fig. 1-2 Schematic electronic density states of SWCNTs with metallic features (a) and semiconducting features (b). The figures were taken from ref. 7.

1-4. SWCNT における多体効果と励起子効果

本論文では、半導体性 SWCNT の PL を研究対象とするため、以降は半導体性 SWCNT を SWCNT と表記する。SWCNT では原子一層からなる厚さ 1 nm 程しかないチューブ構造に由来してクーロン相互作用の遮蔽が弱く、さらに、電子やホールキャリアがその構造体中に閉じ込められる (量子閉じ込め効果)。このため、SWCNT では、1 電子近似では記述できないキャリア間の相互作用の効果 (多体効果) が光学特性に顕著に現れる特徴がある^{4,9}。特に、SWCNT では励起電子とホールが引き合うクーロン相互作用 (励起子束縛エネルギー) で結びつくことで形成される励起子が室温で安定に存在でき、励起子形成に由来する光学遷移が支配的となっている。

キャリア間の多体効果的な相互作用のため、SWCNT では実験で観測される光学バンドギャップ (=励起子エネルギー) が、理論計算で得られるバンドギャップよりも高エネルギー側にずれることが知られている⁹。多体効果的な相互作用エネルギーは、大きく分けて電子間反発相互作用 (自己相関) エネルギー (Σ) と励起子束縛エネルギー (E_b) があり、これらがエネルギー上昇に寄与する。具体的には、一電子近似のバンド計算で得られるバンドギャップ (E_{sp}) に対して、電子間反発相互作用エネルギー分だけ上昇し、励起子束縛エネルギー分だけ減少するために、実験で得られる励起子エネルギー ($E_{exciton}$) が ($\Sigma - E_b$) だけ大きくなる。このバンドギャップのエネルギー

一上昇に寄与するエネルギー分 ($\Sigma - E_b$) を多体相互作用エネルギー ($E_{m-b} = \Sigma - E_b$) として定義する。Fig. 1-3 には、 $E_{exciton}$ と、 E_{sp} 、 Σ 、 E_b 、 E_{m-b} の関係を示しており、(1-1) 式が成立する。

$$E_{exciton} = E_{sp} + \Sigma - E_b = E_{sp} - E_{m-b} \quad (1-1)$$

この E_{m-b} は、ナノチューブ内部における 2 次元的な短距離成分のクーロン相互作用に相当するとされている^{10,11}。なぜならば Σ は、1 次元的な長距離のクーロン相互作用: Σ_1 (ナノチューブ直径より大きな範囲における相互作用) と 2 次元的な短距離成分のクーロン相互作用 Σ_s (ナノチューブ直径よりも小さな範囲における相互作用) に分離でき、 Σ_1 が同じく長距離のクーロン相互作用エネルギーである E_b と打ち消しあう結果、 E_{m-b} は Σ_s と同程度になるためである。このように SWCNT では、完全な 1 次元構造でなく、内側に空間を持つチューブ状の疑似的な 1 次元構造であるために、チューブ内部のキャリアの相互作用が励起子エネルギーに大きな影響を与えている。

SWCNT の励起子は励起子束縛エネルギー: E_b が数 100 meV と大きく、これは室温の熱エネルギー (26 meV 程度) よりも十分に大きいので、室温において安定に存在できるという特徴がある⁴。このため、SWCNT の PL や光吸収は、バンド端遷移ではなく励起子遷移が支配的となり、励起子のふるまいが SWCNT の光学特性を決定づけている。一方で、典型的な半導体では、電子とホールの E_b が数 meV 程度と室温の熱エネルギーよりも小さいために室温で励起子は解離するので、光学スペクトルには現れない¹²。また、 E_b は励起子サイズ (電子とホールの距離、もしくは励起子ボア半径と呼ばれる。) と相関があり、直径 1 nm 程度の SWCNT では、励起子のサイズは、2 nm 程度になるとされている^{4,13}。以上の安定性により、励起子は SWCNT の長軸方向に沿って拡散可能となる。その拡散距離としては、界面活性剤ミセルによって水溶液中に可溶化された SWCNT で 100 nm 程度¹⁴、溝中に架橋された SWCNT で約 600 nm 程度¹⁵ 移動可能であると報告されている。

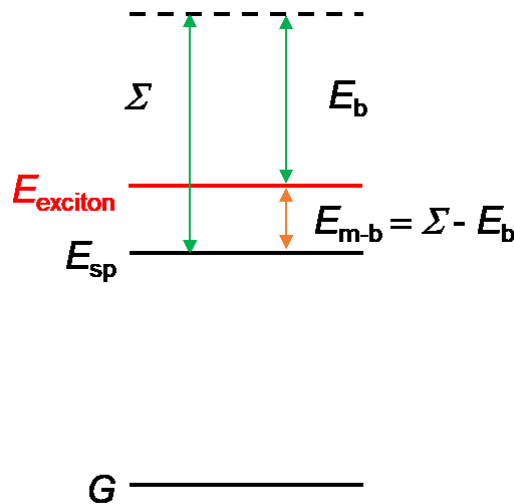


Fig. 1-3 Schematic diagram of the many-body interaction energies of SWCNTs. G , E_{sp} , $E_{exciton}$, Σ , E_b , and E_{m-b} are ground state energy, single-particle state energy, exciton energy, electron-electron repulsive self-energy, exciton binding energy, and many-body interaction energy, respectively.

SWCNT の励起子準位は SWCNT の運動量空間には K と K' というエネルギー的に等価な二種類のバンド端 (バレー) における 4 種類の電子遷移と 4 種類のスピン自由度 (一重項状態スピン 1 つと三重項状態スピン 3 つ) をかけ合わせた結果、 $4 \times 4 = 16$ 個の状態が存在する (Fig. 1-4 (a))^{8,16}。K 点の伝導帯の電子と K 点の価電子帯にホールからなる励起子を KK、K' 点の伝導帯の電子と K' 点の価電子帯のホールからなる励起子を K'K'、K 点の伝導帯の電子と K' 点の価電子帯のホールからなる励起子を KK'、K' 点の伝導帯の電子と K 点の価電子帯のホールからなる励起子を K'K と呼ぶ。さらに、KK と K'K' の励起子は結合することによって、エネルギー的に低い結合性 (KK- K'K' (+)) と高い反結合性 (KK-K'K' (-)) の二つのエネルギー準位に分裂する。(Fig. 1-4 (b)) しかし、そのうち光学的に許容である励起子はスピン一重項かつ KK- K'K' (-) の遷移のみである。それ以外の準位に存在する励起子は光学的に禁制 (暗励起子) となり、通常の光学測定で観測されるのは光学的に許容な準位に存在する励起子 (明励起子) のみである。特に、光学許容な KK- K'K' (-) 準位に対して数 meV 低い位置に、光学禁制な KK- K'K' (+) 準位が存在する¹⁶。したがって、明励起子から暗励起子への遷移が起こりやすいことが SWCNT の PL 量子収率が低い要因の一つとなっている。

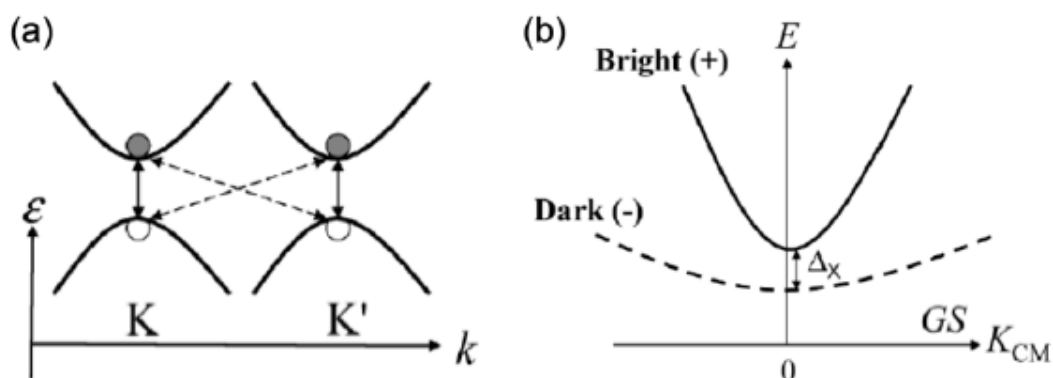


Fig. 1-4 Schematic energy diagram for spin-singlet excitons in SWCNTs. (a): four possible electron-hole configurations— direct (KK&K'K', solid) and indirect (KK'&K'K, dashed). (b): two lowest singlet exciton states— bonding and antibonding combinations of the KK& K K' direct excitons, “bright” and “dark”, respectively, with splitting energy Δx . Indirect excitons, not shown, lie at higher energies and are degenerate and optically inactive. These figures were taken from ref. 16.

以上の説明を包括することで SWCNT の PL 量子収率は、これらの励起子の性質から説明できる。その 3 つのプロセスを以下に列挙する。それらは、(1) 励起子の非発光性欠陥への衝突¹⁷ や (2) 励起子-励起子衝突による非輻射緩和¹⁸、(3) 発光性準位にある励起子がより低エネルギーの非発光性の暗励起子準位に移動すること¹⁶、である。以上により、SWCNT はその PL 量子収率が 1 %未満¹⁷ と低くなる課題があり、これらの克服が SWCNT の光学アプリケーションに向けて求められていた。

1-5. SWCNT の PL に対する環境効果

前節において、SWCNT では、キャリア同士のクーロン相互作用が顕著となることで、これらが PL や吸収といった光学特性に顕著な影響を与えていることを解説した。このキャリア同士の相互作用は、チューブ界面における分子の極性に応じて敏感に変化するため、SWCNT の光吸収や PL は、可溶化剤（界面活性剤やポリマーなど）と溶媒分子で構成されるごく近傍環境（マイクロ環境）に応じて大きく遷移エネルギーが変化する特徴を示す⁴。Fig. 1-5 は、マイクロ環境の概要図を示す。本節では SWCNT が示す PL へのマイクロ環境効果を検証した研究を紹介する。

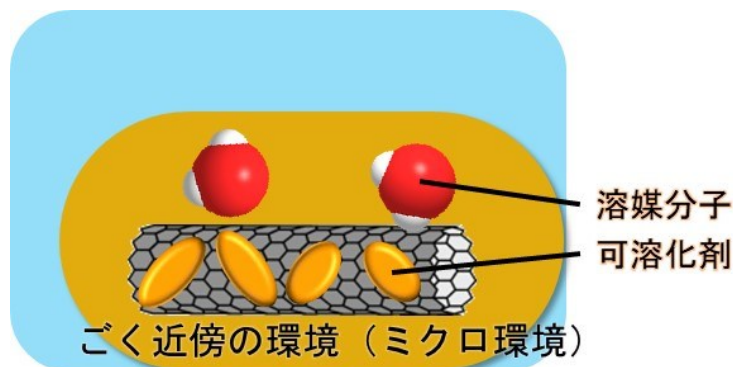


Fig. 1-5 Schematics of a microenvironment around the SWCNT.

大野らは周期的な溝に SWCNT を架橋させ、種々の有機溶媒の蒸気にさらすことで SWCNT 周りに溶媒環境を形成し、それに伴う PL のエネルギーシフト（ソルバトロミズム）を評価した¹⁹。その結果、SWCNT の E_{11} PL のエネルギーは、誘電率 (k_{env}) が増加すると 50 meV 程度までレッドシフトする挙動が観測された。これは誘電率が増加した際、励起子束縛エネルギー (E_b) の減少量よりも電子間反発の相互作用エネルギー (Σ) の減少量が大きくなることで、これら二つのエネルギーの総和（多体相互作用エネルギー: E_{m-b}) が減少する。その結果、励起子エネルギー ($E_{exciton}$) が小さくなるためと考察している (Fig. 1-6)。ここでは、SWCNT の直径が小さくなるとシフト値が大きくなる傾向が示された。このように、励起子 PL のソルバトロミックシフトは、SWCNT の構造に強く依存する結果となった。さらに丸山らは Bethe-Salpeter 方程式により励起子エネルギーを計算し、励起子に対する誘電率を、ナノチューブの誘電率と溶媒環境の誘電率の線形近似から算出するモデルに基づく理論計算を行った²⁰。Fig. 1-7 には実験と理論計算で得られた PL エネルギーシフトを示しており、両者のシフト値はおおむね良い一致を示した。一方で、誘電率 1.9 の hexane において、実験で得られるエネルギーシフト量が理論計算よりも大きくなる結果が得られた。これは、ナノチューブ界面近傍において hexane 分子の双極子モーメントがキャリア間のクーロン相互作用を打ち消すように強く配向したために、チューブ界面近傍におけるマイクロ環境の誘電率がバルクの誘電率 (1.9) よりも大きくなったためと考えられる。つまり、SWCNT のソルバトロミズムを説明するにあたり、マクロな極性パラメーターである誘電率では不十分であり、ナノチューブ界面における有機溶媒の分子的なふるまいを考慮することの重要性が示されている。以上より、周囲媒体の誘電遮蔽効果により、その PL が低エネルギー（長波長）シフトすることが明らかとなった。

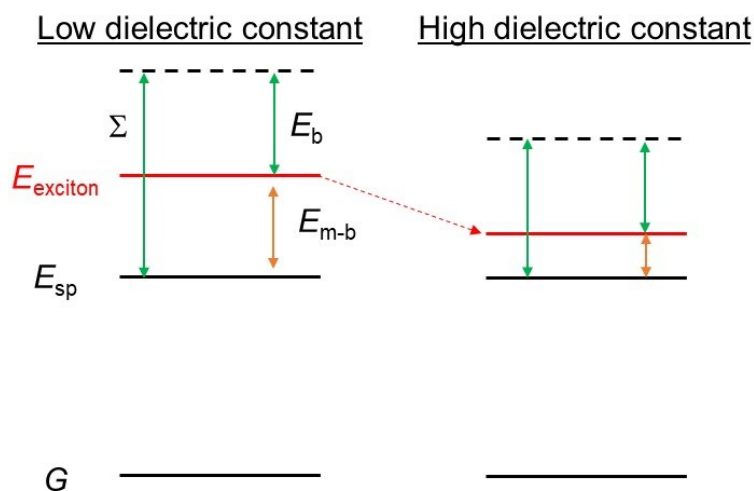


Fig. 1-6 Schematic diagram for tuning of the many-body interaction energies with different dielectric environments. G , E_{sp} , $E_{exciton}$, Σ , and E_b are ground state energy, single-particle state energy, exciton energy, electron-electron repulsive self-energy, exciton binding energy, respectively.

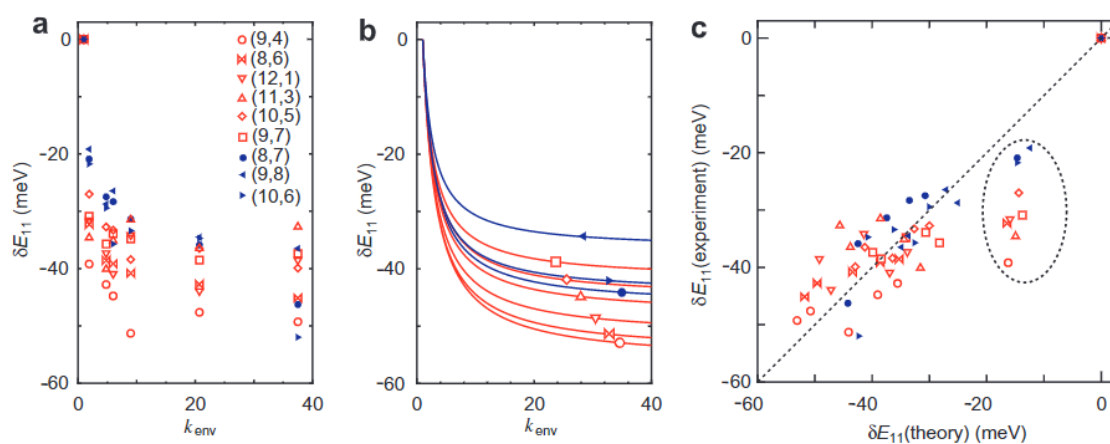


Fig. 1-7 Plots of E_{11} transition energy shifts (δE_{11}) as a function of dielectric constant (k_{env}): (a) experimental values, for (n, m) with symbols; (b) calculated results in solid curves with the same symbols. (c) Two-dimensional plots of δE_{11} (experiment) and δE_{11} (theory), with a dotted line indicating equality. Data enclosed in the dotted ellipse represent those for $k_{env} = 1.9$ (hexane). These figures were taken from ref. 20.

Strano らは、古典的な分子のソルバクロミズム理論に対して、SWCNT の励起子効果を取り入れることで半経験的なソルバクロミズムの解析モデルを提案した²¹。これは、先述の大野らや丸山らが多体相互作用に対する誘電遮蔽効果を焦点にあてているのに対し、SWCNT に生じた励起子の極性 (分極率や双極子モーメント) と溶媒分子の相互作用に着目した点で異なっている。彼らは、SWCNT を可溶化剤のドデシル硫酸ナトリウム (SDS) やコール酸ナトリウム (SC)、DNA で被覆し

た際の誘電環境変化に伴う E_{ii} 遷移 ($i = 1, 2$) のエネルギーシフトの解析モデル構築に取り組んだ。Fig. 1-8 (a) には、空気環境中と SDS ミセル被覆環境における SWCNT の E_{11} PL と E_{22} 励起のエネルギー差を直径 (d) でプロットした図を示しており、 E_{11} と E_{22} のエネルギーシフトは、直径が細くなるほど大きくなった。Strano らは、この直径依存な遷移エネルギーシフトを説明するために、分子のソルバトクロミズム理論で使用される (1-2) 式を適用することを提案した。 $f(\epsilon)-f(\eta^2) = 2(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1) - 2(\eta^2 - 1)/(2\eta^2 + 1)$ (ϵ と η は、溶媒の誘電率と屈折率) は溶媒配向分極パラメーターであり、溶質に対する溶媒の双極子モーメントの作用を表し、 L は変動係数、 $\Delta\alpha$ は基底状態と励起状態間の分極率変化、 R は SWCNT の半径である。この式では、(永久) 双極子モーメントを持たない SWCNT では、溶媒の双極子モーメントが SWCNT の分極率が高い励起状態と相互作用することで、励起状態をエネルギー的に安定化させることに基づいている。

$$\Delta E_{ii} = -L \frac{\Delta\alpha_{ii}}{R^3} [f(\epsilon) - f(\eta^2)] \quad (1-2)$$

さらに、SWCNT では、基底状態と励起状態の分極率変化は、励起子の長軸方向の分極率に等しくなると仮定した。すると、励起子分極率は、ナノチューブ直径 (R) とエネルギーギャップ (E_{ii}) の累乗に比例すると考えられる。((1-3) 式)

$$\Delta\alpha \sim \alpha_{ii,||} = k R^a E_{ii}^b \quad (1-3)$$

k は比例係数であり、 a と b は、任意の整数である。これらを総合的に踏まえた結果、 $a=1$ と $b=-2$ の時、実験結果に対して良いフィッティングが得られることが分かり (Fig. 1-8 (b))、半経験的なソルバトクロミズムのモデル式である (1-4) 式と (1-5) 式が求められた。

$$(E_{ii})^2 \Delta E_{ii} = -L \frac{k}{R^4} [f(\epsilon) - f(\eta^2)] = \frac{C}{R^4} \quad (1-4)$$

$$C = -Lk [f(\epsilon) - f(\eta^2)] \quad (1-5)$$

$(E_{ii})^2 \Delta E_{ii}$ と $1/R^4$ のプロットにおける近似直線の傾き C は、大きくなるにつれて高い誘電環境 (大きな $f(\epsilon)-f(\eta^2)$) が形成されていることを意味するため、SWCNT の界面状態解析に有用である。水中においてポリマー被覆した SWCNT のマイクロ環境は、ポリマーと水で構成されている。したがって、ポリマーと水の屈折率 (η) が同程度であるため、マイクロ環境の実質的な誘電率 (ϵ_{eff}) を水の誘電率 ($\epsilon_{\text{water}} = 88$) とポリマーの誘電率 ($\epsilon_p = 2\sim 6$ 程度) の足し合わせと見なすことで ($\epsilon_{\text{eff}} = \alpha \epsilon_p + (1-\alpha) \epsilon_{\text{water}}$)、 C 値の違いからポリマー被覆した SWCNT において、水に対する相対的なポリマーの被覆割合 (α) を求めることができる。Strano ら^{22,23} や Kruss ら²⁴ は、以上の解析モデルを用いて、SWCNT を様々なポリマーで被覆した際の α を評価した。このように、SWCNT のソルバトクロミックシフト解析が、原子間力顕微鏡や走査電子顕微鏡などで直接評価することが困難な SWCNT の分子レベルの界面状態を知る有効な評価手法となっている。

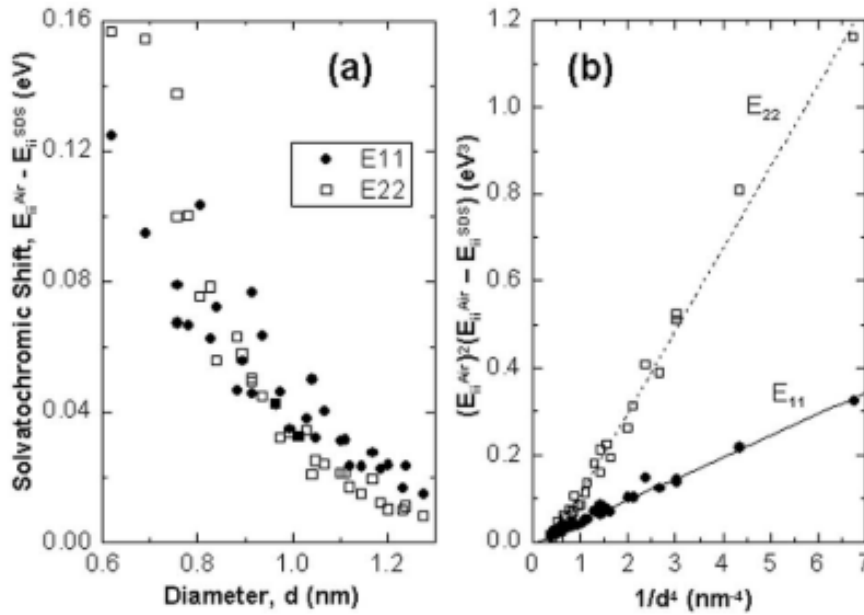


Fig. 1-8 Solvatochromic shifts calculated with the PL energies of SWCNT in the ϵ -1matrix and SDS encapsulation ($E_{ii}^{\text{air}} - E_{ii}^{\text{SDS}}$). (a) A plot of the energy shift as a function of SWCNT diameter, showing a monotonic decreasing trend with increasing diameter. (b) The proposed linear scaling with slopes of 0.050 and 0.188 eV^3nm^4 is shown to be valid for E_{11} and E_{22} transitions. These figures were taken from ref. 21.

Ziegerらは、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (SDBS) ミセルで SWCNT を可溶化させ、ミセル疎水空間に種々の水と非混和な有機溶媒を注入させることで、有機溶媒のマイクロ環境を形成させた (Fig. 1-9)²⁵。これにより、孤立分散状態を維持した SWCNT に対して種々の有機溶媒環境を形成し、溶媒極性と E_{11} PL シフトの相関性評価を行なうことが可能になる。大野らの報告¹⁹と同様に溶媒の誘電率増加に伴い、SWCNT の空気環境を基準とした溶媒注入による PL エネルギーシフト (ΔE_{11}) が減少する傾向が観測された (Fig. 1-10 (a))。さらに、溶媒分極率との相互作用を反映する溶媒誘起分極パラメーター: $f(\eta^2)$ で ΔE_{11} をプロットした結果、誘電率でプロットした場合よりも、PL エネルギーに対する良好な線形関係が得られた (Fig. 1-10 (b))。SWCNT の励起子は双極子モーメントをもたないので、 $f(\eta^2)$ に対する PL エネルギーシフトは、励起子分極率と溶媒分極率の相互作用に基づく (1-6) 式で表される。

$$\Delta E_{11} = -C \frac{\Delta\alpha_{11}}{\beta\gamma a^3} f(\eta^2) \quad (1-6)$$

ここで、 C は変動係数、 ΔE_{11} は基底状態と励起状態における分極率変化 (=励起子分極率)、 β は SWCNT の形状因子、 γ は体積 a^3 に関連したパラメーターである。 ΔE_{11} と $f(\eta^2)$ の間に誘電率よりも良好な相関関係が得られたのは、用いた有機溶媒が非極性であるため (誘電率 < 10)、SWCNT の励起子と溶媒分子の間において分極率一分極率間の分散力に基づく相互作用が強く働くため

だと考察している。さらに、有機溶媒注入操作を施した SDS 可溶化 SWCNT において、中性子小角散乱測定により、SWCNT 周りにシェル層の形成が確認され、このシェル層は注入した有機溶媒の層であると考えられる²⁶。これより、界面活性剤ミセルで可溶化した SWCNT 水溶液に対して有機溶媒と混合させる手法で、簡便にマイクロな有機溶媒環境を形成可能であることが示された。Ziegler らと同じように非極性な有機溶媒で SWCNT のソルバトクロミズムを検証した研究として、Loi らは、toluene 溶媒中に poly(9,9-di-n-octylfluorenyl-2,7-diyl) (PFO) で可溶化した SWCNT 溶液を非極性溶媒 (誘電率 < 10) に混合することで、周囲環境変化を導き PL 特性変化を評価した²⁷。その結果、大野らや Ziegler らの報告と同様に SWCNT の PL エネルギーが溶媒誘電率に対して減少することとそのシフト量はチューブ直径が大きくなるにつれて大きくなることが分かった (真空環境と比較してシフト量は最大約 100 meV)。以上より、SWCNT の PL は非極性溶媒環境においても、溶媒の極性パラメーターの増大に伴いエネルギー減少する挙動が確かめられた。一方で、溶媒パラメーターの選択が PL シフトの解析に重要であることが明らかとなった。Ziegler らは、PL エネルギーシフトを解析する溶媒パラメーターには、誘電率ではなく誘起分極パラメーターが適していると主張した²⁵。加えて、Strano らが用いた配向分極パラメーターは、Suppan のソルバトクロミズムの総説によると Ziegler らが用いたような非極性溶媒系でのソルバトクロミックシフトの解析において最適でないと考えられることから²⁸、SWCNT のソルバトクロミズム検証では、使用する溶媒などの実験条件に応じて、最適なパラメーターを選定することが不可欠であると分かった。

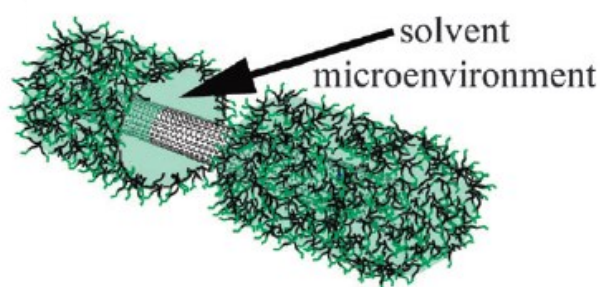


Fig. 1-9 Schematic of the nonpolar solvent microenvironments formed around SWCNTs. The cut-out section shows the solvent layer encases the nanotube, providing an approach to systematically alter the environment surrounding SWCNTs. The figure was taken from ref. 25.

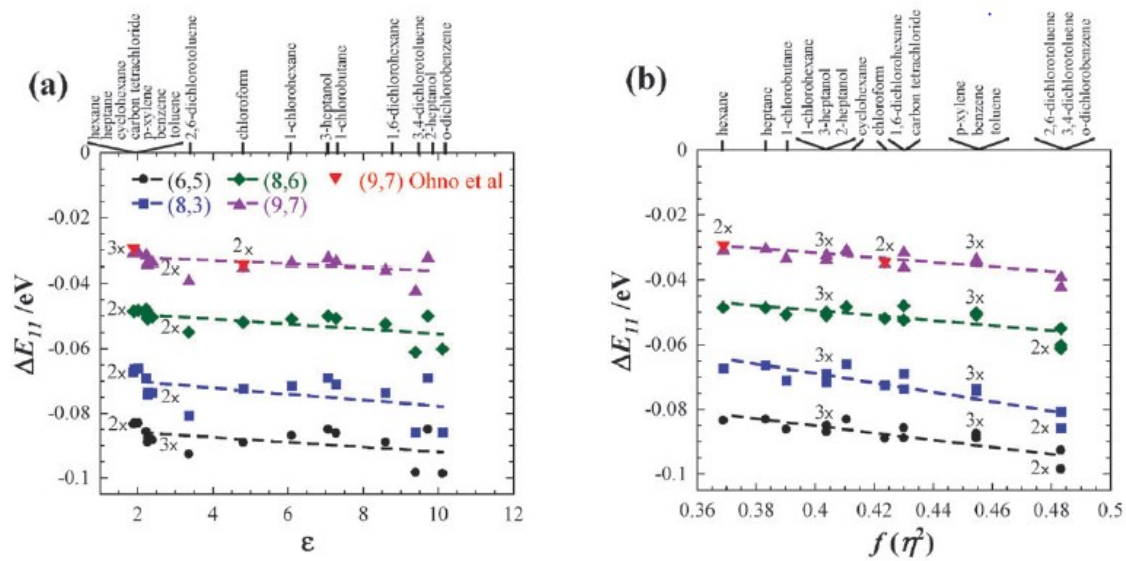


Fig. 1-10 Solvatochromic shifts of various (n,m) SWCNT types in non-polar solvents as a function of (a) dielectric constant (ϵ) and (b) solvent induction polarization, $f(\eta^2)$. These figures were taken from ref. 25.

これまで説明した有機溶媒を用いたソルバトクロミズムの検証では使用する溶媒の誘電率は、40未満にとどまっておき、SWCNT のソルバトクロミズムの解明において、より高極性な水中環境 (誘電率 \sim 80) を含む広い誘電環境変化を対象とした検証が行われてこなかった。Blackburn らは、ポリマー [poly[2,6-1,5-bis(3-propoxysulfonicacidsodiumsalt)naphthylene]ethynylene (PNES)] を用いて SWCNT を幅広く誘電率が異なる溶媒 (33 (methanol) – 80 (D_2O)) に可溶化させ、PL 特性変化を評価した²⁹。Fig. 1-11 (a) に、可溶化した溶媒毎の SWCNT の PL 量子収率 (Φ_{PL}) を溶媒誘電率でプロットした図を示す。 Φ_{PL} は、誘電率が小さい溶媒 (methanol や DMSO) では高くなり、誘電率が高い溶媒 (9:1 $D_2O/N,N$ -Dimethylformamide (DMF) と D_2O) では低くなる結果が得られた。これは、励起子の電子とホールとのクーロン相互作用が誘電遮蔽効果によって弱められることで、励起子の輻射緩和過程が抑制されるためだと考察している。さらに、 Φ_{PL} を溶媒の求電子性の指標であるアクセプター数でプロットしたところ (Fig. 1-11 (b))、アクセプター数の増加に伴い量子収率は単調に減少する結果が得られた。特に、アクセプター数は、誘電率よりも Φ_{PL} に対して良い相関を示した。これは、励起子への誘電遮蔽効果よりも、アクセプター性の高い溶媒分子が SWCNT の電子密度が減少した励起子のクエンチサイトサイトを形成したことが強く影響しているためと考えられる。Fig. 1-12 (a) には、真空中の E_{11} エネルギーの 3 乗をかけた E_{11} PL エネルギーシフト ($\Delta E_{11}(E_{11}^{vac})^3$) を直径の-5 乗 (d^{-5}) でプロットしたグラフを示す。 $\Delta E_{11}(E_{11}^{vac})^2$ と (d^{-5}) に直線関係が見られ、この関係性は (1-7) 式で表される。

$$(E_{ii})^3 \Delta E_{ii} = -D[f(\epsilon) - f(\eta^2)] \frac{1}{d^5} \quad (1-7)$$

ここで傾きは、溶媒の $f(\epsilon)-f(\eta^2)$ と係数 D の積で表される。用いた溶媒に応じて近似直線の傾きが

異なる結果が得られた。この傾きの違いは、 $f(\epsilon)-f(\eta^2)$ のみでは説明できず、 D 値の違いが影響していることが分かった。Fig. 1-12 (b) に示すように、 D 値と Hansen の溶解パラメーターの分散項との間に単調減少の相関関係が得られたため、SWCNT のソルバトクロミックシフトには、溶媒の配向分極作用 ($f(\epsilon)-f(\eta^2)$) の違いだけでなく、溶媒和の違いも作用していることが明らかとなった。

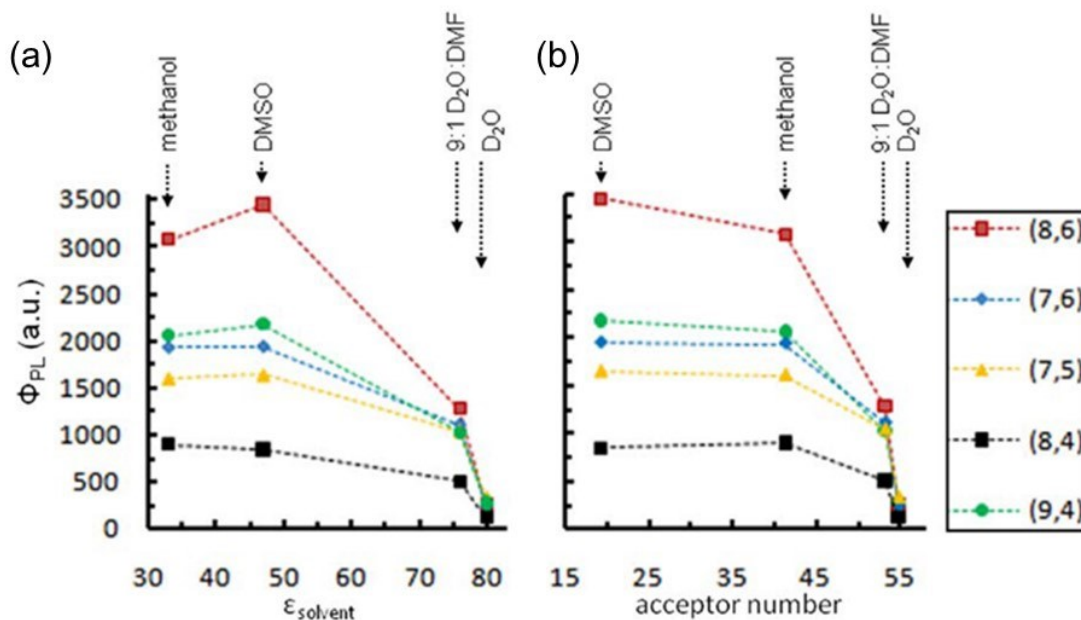


Fig. 1-11 Relative SWCNT PL quantum yields (Φ_{PL}) of (8,6), (7,6), (7,5), (8,4), and (9,4) tubes plotted as a function of the solvent dielectric constant (a) and solvent acceptor number (b). Dashed lines in both plots are guides for the eye. These figures were taken from ref. 29.

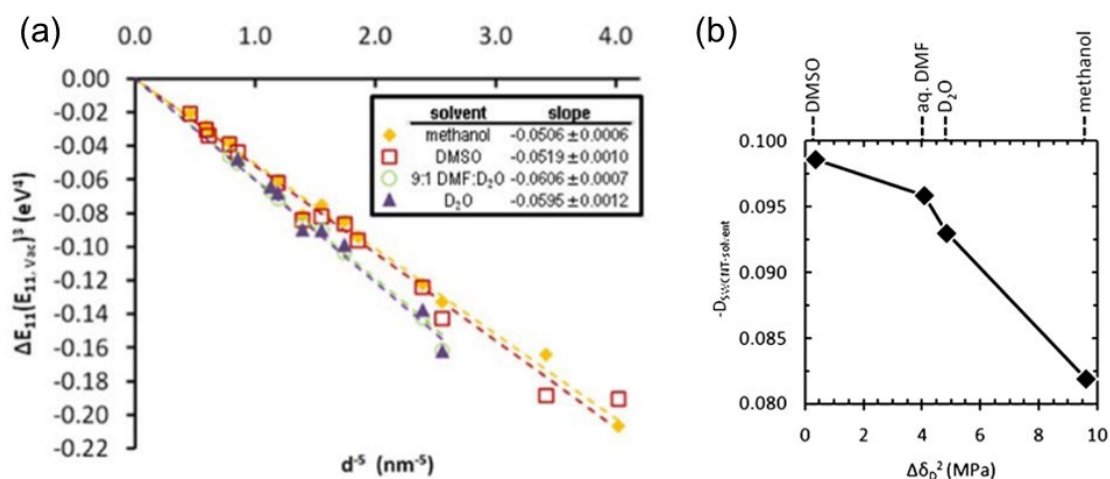


Fig. 1-12 (a) Solvent-dependent bathochromic shifts of the SWCNT E_{11} emission energies. (b) Dependence of D on $\Delta\delta_D^2$ (differences of dispersive Hansen solubility parameters between SWCNTs and solvents). These figures were taken from ref. 29.

このように SWCNT の PL エネルギーは、誘電環境の違いに応じて鋭敏に変化することが明らかとなってきている。一方で、SWCNT が示す PL エネルギー変化を説明するために、使用する溶媒をはじめとした実験系の違いに応じて多様な溶媒パラメーター（誘電率や配向分極パラメーター、誘起分極パラメーター、ハンセンの溶解パラメーターなど）が提示されており、周囲環境が励起子エネルギーに与える作用については統一的な理解にはいたっていない。これを理解するために、筆者は周囲環境を構成する分子の化学構造に着目し、その分子的なふるまいを理解することが重要と考えた。宮内によると SWCNT のソルバトクロミックシフトでは、ナノチューブ内部における短距離成分の多体相互作用の変化が支配的であることを述べている⁴。つまり、SWCNT の PL エネルギーシフトでは、バルクの環境の極性はほぼ影響しないと見なせるために、チューブのごく近傍にいる溶媒分子がもたらす分子レベルでのナノチューブとの相互作用を考慮することが重要になる。そして、溶媒と溶質の分子的な相互作用は、4 種類に分割できることを Suppan は、ソルバトクロミズムの総説で主張した²⁸。したがって、用いた溶媒分子の構造をもとナノチューブとの相互作用を分子レベルで理解し、4 種の相互作用がそれぞれどの程度寄与するかを考慮してモデル構築と検証を行うことが励起子と溶媒の相互作用を詳細に理解するのに重要となるだろう。

1-6. SWCNT が示す PL のバイオセンシング応用

SWCNT が示す PL ($> 900 \text{ nm}$) は、近赤外領域に位置し、この波長域は高い生体透過性を示すかつ生体分子・組織由来の自家蛍光が抑制されるため、SWCNT は近赤外センシングプローブとしての利用に注目が集まっている²。このセンシングにおける PL 特性変化の駆動力は、ターゲット分子の結合に伴い周囲環境が変化することである²。つまり、前節で説明したように、電子やホールの相互作用が極めて強くはたらく一次元ナノチューブ中においては励起子のエネルギーや緩和過程がマイクロ環境変化の影響を強く受けるため、その PL 特性（波長や強度）が敏感に変化する点を利用する⁴。ターゲット分子の吸着を PL 特性変化として検出するセンシングプローブ開発には、ターゲット分子を SWCNT 界面への選択的な吸着を導く系の構築が不可欠であり、現在まで SWCNT を被覆する可溶化分子の設計に基づいて行われてきた。その設計のアプローチは大きく二つに分けられる。それは、(a) スクリーニングによるポリマー被覆構造最適化 (Screening) と (b) 被覆分子への生体分子認識部位の導入 (Rational design) である (Fig. 1-13)。前者では、複数の可溶化ポリマーで SWCNT を被覆し、ターゲット分子に吸着するものをスクリーニングして見つけるものである。後者は可溶化剤に対して分子認識部位を導入し、ターゲット分子の吸着を導く手法である。以降、それぞれについて説明する。

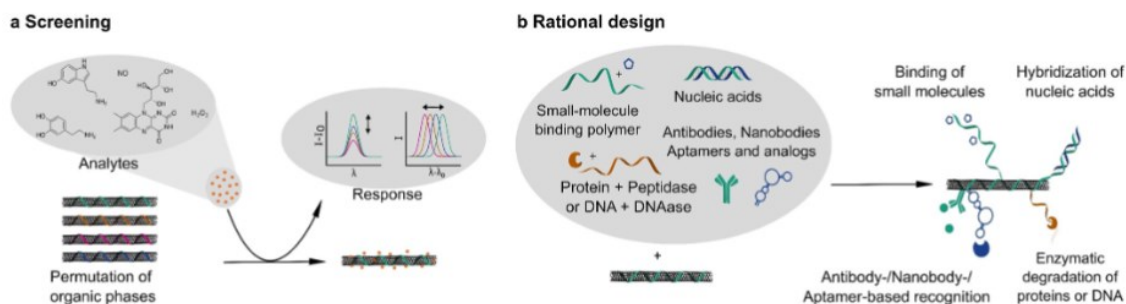


Fig. 1-13 Concepts for the design of SWCNT-based NIR sensors. (a) Screening of different corona phases identifies biopolymer/SWCNT conjugates with the desired analyte response. (b) Rational concepts use known recognition motifs and assemble them on the SWCNT surface. These figures were taken from ref. 2.

1-6-1. スクリーニングによるポリマー被覆構造最適化

Strano らは、ナノチューブへの吸着に寄与する疎水部と溶媒側に露出する親水部で構成されるヘテロポリマーで SWCNT を可溶化し、そのナノチューブ表面に生じたわずかな空間で分子認識を行う機構 (コロナフェイズ分子認識: CoPhMoRe) を提唱している (Fig. 1-14 (a))³⁰。例えば、Fig. 1-14 (b) に示すヘテロポリマー (BA-PhO-DeX) で被覆した SWCNT に対して、種々の生体分子を添加し、その PL 特性変化を検証した。その結果、リボフラビンを添加させた場合のみ、PL 波長のブルーシフトが観測された (~10 nm)。これは、BA-PhO-DeX で被覆することによりナノチューブ表面に生じた空間に対して、リボフラビンが選択的に入り込み、吸着できたためだと考察されている。現在まで SWCNT とポリマー構造の多種多様な組み合わせを基に、タンパク質²³ やインスリン²²、ドーパミン³¹、コロナウイルスのスパイクタンパク質³² などの様々な有用な生体分子の検出を達成している。

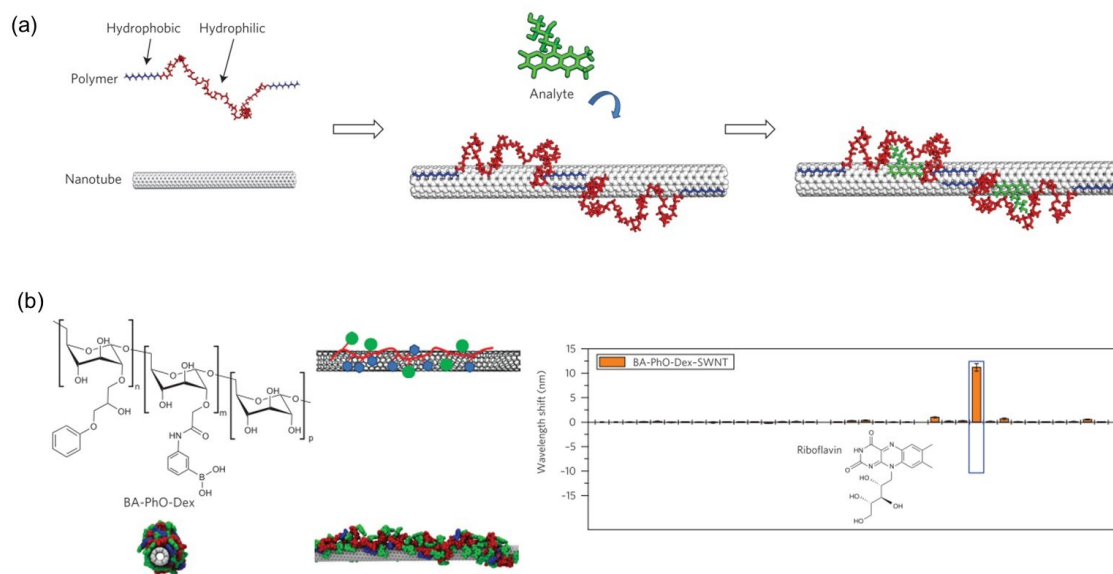


Fig. 1-14 (a) The schematic of the concept of CoPhMoRe. (b) BA-PhO-DeX coated SWCNT enables selective recognition of riboflavin *via* a selective wavelength shift on exposure to 100 mM riboflavin. These figures were taken from ref. 30.

1-6-2. 被覆分子への生体分子認識部位の導入

分子認識部位を可溶化剤に導入するアプローチ（もしくは分子認識する分子そのもので可溶化する）では、あらかじめターゲット分子と結合することが分かっている構造が SWCNT に非共有結合的に導入される。そこで用いられる生体系の相互作用として、抗体認識³³や DNA ハイブリダイゼーション^{34,35}、DNA アプタマーの生体分子認識^{36,37}、酵素反応³⁸の利用が報告されている。

Srano らは、SWCNT 上での DNA の相補的ハイブリダイゼーションを利用した DNA 検出を報告した³⁴。SWCNT を DNA (5'-TAG CTA TGG AAT TCC TCG TAG GCA-3') で被覆を行い、相補的ハイブリダイゼーションする相補的 DNA (cDNA、5'-GCC TAC GAG GAA TTC CAT AGC T-3') を添加した。その結果、 E_{11} PL はピーク 2 meV のレッドシフトを示した。これは、SWCNT 周囲での高い誘電環境の形成を示しており、SWCNT 界面における相補的ハイブリダイゼーションによって高い誘電率の水分子と接触する領域の増加したためと考察される。一方で、相補的ハイブリダイゼーションをしない DNA では、PL シフトが観測されず、本材料が特定の塩基配列の DNA を検出できるナノプローブとなることが示された。このような相補的ハイブリダイゼーションを基に、SWCNT を用いた *in vivo* における microRNA 検出が達成された。Heller らは、Fig. 1-15 (a) に示すようにチューブ表面に強く結合する塩基配列と microRNA とハイブリダイゼーションする塩基配列をもつ DNA で被覆した SWCNT (SWCNT/GTmir-19) を作製した。これによりハイブリダイゼーションにより特定の microRNA (mir-19 RNA) を検出する SWCNT プローブを得た³⁵。さらに、本材料を用いた生体内の mir-RNA 検出を検証した。透析膜に封入した SWCNT/GTmir-19 をマウスの体内に埋め込み、mir-19 RNA の溶液をマウスの腹腔内に注射し、レーザー励起し体内からの PL 測定を行った。

Fig. 1-15 (b) のように mir-19 RNA 溶液を添加したマウスから、バッファのみを添加したマウスやハイブリダイズしない配列の RNA (R23) を添加したマウスと比較して、統計的に優位な差として 2 nm 程度ブルーシフトした PL が観測された。これにより、SWCNT/GTmir-19 が生体内部の mir-19 RNA センサーとして機能することが示された。

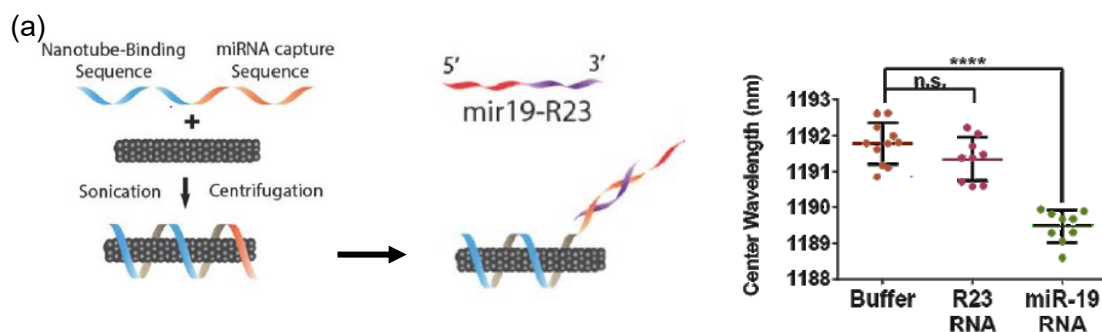


Fig. 1-15 (a) Construction scheme of the miRNA sensor complex consisting of a single DNA oligonucleotide containing a nanotube-binding sequence (blue) and miRNA capture sequence (orange) which is non-covalently bound to the carbon nanotube surface and hybridize with miRNA (red and purple). (b) Response of the implanted sensor device to miR-19 RNA within the live mouse. These figures were taken from ref. 35.

このように可溶化剤の分子構造デザインによって SWCNT 表面にターゲット分子が特異的に吸着するシステムが構築されてきており、その設計によって高感度かつ迅速な生体分子検出が実現できる³⁹。例えば、Hellerらは、SWCNT にカルボキシ基を有するポリカルボジイミドポリマーで被覆することで、標的タンパク質を少量含む微量アルブミン尿 (30-300 mg/L) を、わずか数分で識別・検出する技術を報告した⁴⁰。このような SWCNT センサーは、ポイントオブケアデバイスとしての利用が期待されている。加えて SWCNT の近赤外 PL が高い生体透過性を示し、生体分子・組織由来の自家蛍光の影響をうけにくいことを活かして、生体深部のターゲット分子をリアルタイムで追跡可能な体内埋め込み型センサー⁴¹としての応用が進められている。以上より、SWCNT は従来にならぬ高機能なセンシングプローブとなりうるため、医療やバイオ分野における実装が期待されている。しかし、このプローブ開発において、SWCNT の安定分散を確保したうえで可溶剤への機能導入を行うことが必要条件であり、分子設計には大きな制約がある。また、SWCNT のセンシングは、SWCNT におけるキャリア間の多体相互作用や励起子拡散といった励起子の性質を基にしている。つまり、SWCNT の励起子物性を制御することができれば、ターゲット分子との積極的な相互作用を導くことなどにより、PL シグナル変化が大きな高感度なバイオセンシングプローブ作製が期待できる。しかし、基本的に SWCNT の励起子物性は、SWCNT のカイラリティや長さに固定されていることから、新たな SWCNT の励起子制御技術開発が急務の課題となっていた。

1-7. 局所化学修飾による SWCNT の PL 特性向上

SWCNT では、ごく少量の化学修飾により欠陥をドープすることで、励起子エネルギー変化と励起子拡散の制御により、その PL 特性を大幅に向上できることが明らかとなってきた⁴²⁻⁴⁷。オゾンを用いた酸化反応やアリールジアゾニウム塩との反応を用いた化学修飾反応によって sp^2 炭素からなる半導体性結晶構造中に化学修飾によって sp^3 炭素などが欠陥としてドープされることで、部分的にチューブ構造の対称性が壊れ、縮退していた highest occupied molecular orbital (HOMO) と lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) の準位の分裂が部分的に生じる結果、バンドギャップが狭まったドープサイトがチューブ中に形成される^{48, 49}。そして、このドープサイトに 1 次元チューブ中を拡散する励起子がトラップされ、局在化した状態から発光を放つ⁵⁰。このプロセスにより、(1) 励起子の拡散に起因する非発光性欠陥への衝突の抑制や (2) 励起子-励起子衝突の抑制、(3) E_{11} の暗励起子準位よりもエネルギー的に安定な E_{11}^* 準位の形成による、暗励起子由来の非輻射緩和の抑制がなされる。以上の機構により、局所化学修飾 SWCNT (lf-SWCNT) は、未修飾 SWCNT が示す PL (E_{11}) よりレッドシフトし、20 倍程度^{50, 51} 量子収率の向上した新規 PL (E_{11}^*) を示す (Fig. 1-16)。lf-SWCNT を合成するための化学修飾反応や修飾分子の多様性から、本材料は分子化学的なアプローチで従来カイラリティにより限定されていた SWCNT の励起子 PL 特性を向上・変調できる新材料として期待されており^{44, 45}、生体深部における高分解能バイオイメージング^{52, 53} や高効率な単一発光素子開発⁵⁴ をはじめとした応用技術開発が進められている。

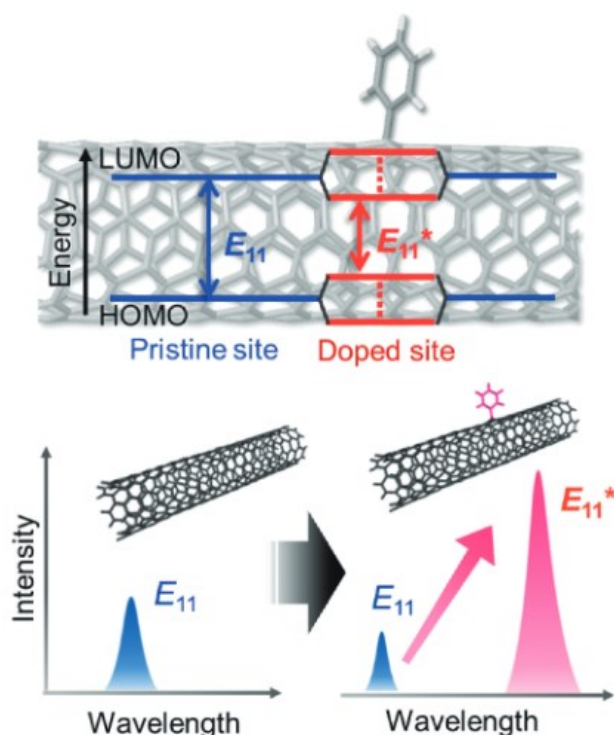


Fig. 1-16 Schematic diagram of the E_{11}^* transition state generation based on HOMO and LUMO shifts induced by functionalization-induced symmetry breaking of the tube structure. The figure was taken from ref. 45.

1-8. ドープサイト構造に応じた If-SWCNT の PL 特性変化

If-SWCNT では、ドープサイトの分子レベルの化学構造が PL 波長 (=励起子エネルギー) を決定づける重要な要素となっている^{44, 45}。ここでは、そのようなドープサイト構造に応じた E_{11}^* PL エネルギー変化を検証した研究について紹介する。励起子エネルギーに変化を与えるドープサイトの構造因子として、(1) 修飾分子の構造 と (2) チューブの修飾構造に分けることができ (Fig. 1-17)、以下にそれぞれについて説明する。

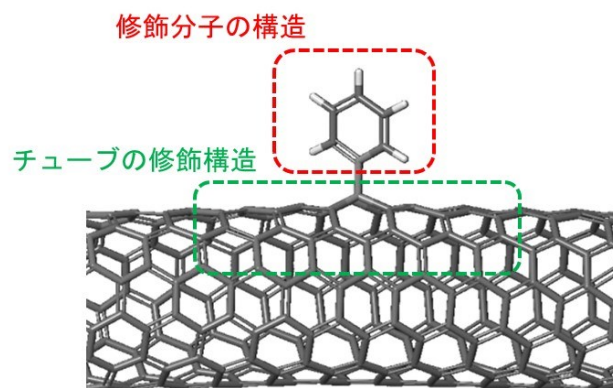


Fig. 1-17 Schematic diagram of the doped sites.

1-8-1. 修飾分子の電子的作用に基づく PL エネルギー変化

If-SWCNT は、修飾分子の構造を変化させると、その電子的性質の違いによって、励起子エネルギーが変化する特徴がある。例えば、パラ位に置換基の異なるアリアルを修飾した If-SWCNT は、Fig. 1-18 に示すように E_{11} PL を基準とした E_{11}^* PL エネルギーシフト値が、置換基の電子求引性/供与性を表すパラメーターである Hammett の置換基定数増加に対して、線形的に減少する傾向を示す (最大変化量 35 meV)⁵¹。また、還元アルキル化により、部分的にフッ素化したアルキル基を修飾した If-SWCNT においても、修飾したアルキル基の Taft 値 (電子求引/供与性の指標) が大きくなると E_{11}^* PL エネルギーが線形的に減少すると確認されている⁵⁵。中嶋らはこのような修飾分子の電子的特性に応じた PL エネルギー変化を評価するために、その場 PL 分光電気化学により、置換基の異なるアリアル修飾 If-SWCNT (置換基: OCH₃ と H, Br, NO₂) におけるドープサイトの HOMO と LUMO のエネルギー準位を評価した⁴⁹。その結果、(6, 5) アリアル修飾 If-SWCNT において、Hammett の置換基定数が大きくなるにつれて、LUMO はほぼ一定 (-0.400 ~ -0.398 V vs. Ag/AgCl) な一方で、HOMO は電子エネルギー的に上昇する傾向 (0.577 ~ 0.592 V vs. Ag/AgCl) が得られた。以上のように、If-SWCNT では修飾分子の電子的特性に応じて E_{11}^* PL エネルギーが変化することが明らかとなってきた。一方で、これらの置換基構造の違いとドープサイトの局在化励起子の物性の関連性は検証されていない現状があり、 E_{11}^* PL エネルギー変化のメカニズム理解のためにも重要な課題となっている。

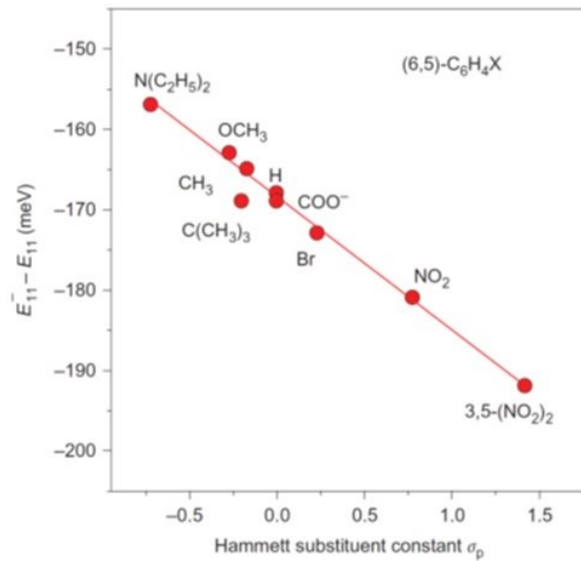


Fig. 1-18 E_{11}^* peaks shifts in comparison with E_{11} PL of aryl modified If-SWCNTs showing liner correlation with Hammett substituent constant. The figure was taken from ref. 51.

以上のような電子的特性をもとに変化する E_{11}^* PL を利用した PL 波長変調技術が報告されている。例えば、白木らはフェニルボロン酸を修飾した If-SWCNT において、フェニルボロン酸の糖 (D-フルクトース) の分子認識に基づいて E_{11}^* PL 波長が約 14 nm シフトすることを報告した (Fig. 1-19)⁵⁶。他にもアミノ基のプロトン化⁵⁷ やアザクラウンエーテルの金属カチオン包摂⁵⁸、アルデヒドに対するイミン結合の形成/解離⁵⁹ を利用した E_{11}^* PL 波長変調技術が報告されている。

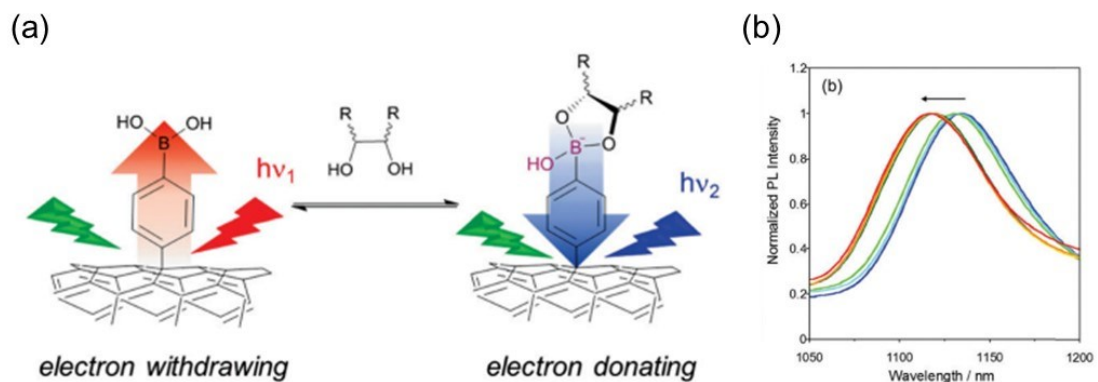


Fig. 1-19 (a) Schematic diagram of the concept of the molecular recognition approach using phenylboronic acid modified If-SWCNTs. (b) PL spectral changes of the E_{11}^* PL by D-fructose addition to the If-SWCNTs. [D-Fructose] = 0 (blue), 1.3 (lime), 3.8 (dark green), 8.8 (ocher), 14 (orange) and 19 (red) mM, $\lambda_{ex} = 570$ nm. These figures were taken from ref. 56.

以上のことから、修飾分子の構造変化に基づく電子的作用が、ドープサイトの励起子エネルギー

一を変調できることが分かり、分子認識などを利用した修飾分子の構造変換を基にした PL 波長変調技術開発が行われてきた。しかしながら、分子構造の違いによりエネルギーシフト幅は数 10 meV にとどまっており、さらなる PL 波長領域拡張の手法が望まれている。

1-8-2. チューブの修飾構造に応じた大幅な PL エネルギー変化

If-SWCNT ではチューブ上に連結される修飾分子を変化させた場合と比較して、チューブの修飾構造を変化させた場合、より大幅な PL エネルギー変化が生じることが明らかとなっている。SWCNT へのオゾンの酸化反応によって得られる酸素ドーピング If-SWCNT (If-SWCNT-O) では、エーテルとエポキシ型の酸素ドーピング構造が形成される。これらのエーテル型ドーピングサイトとエポキシ型ドーピングサイトは、酸素周りの炭素の混成がそれぞれ sp^2 と sp^3 と異なり、セルロース誘導体被覆 If-SWCNT-O において 1153 nm と 1273 nm の異なる波長位置に E_{11}^* PL が観測される^{48, 60} (Fig. 1-20)。中嶋らによって、If-SWCNT-O に対するその場 PL 分光電気化学測定により、HOMO と LUMO のギャップがエーテル型ドーピングサイト > エポキシ型ドーピングサイトで狭まることが確認されている⁴⁸。大淵らは、エポキシドーピングサイトがより減少したバンドギャップを有する理由として、エポキシドーピング構造形成において未修飾 SWCNT の HOMO の波動関数の節に対して、二つの sp^3 炭素が跨ぐように導入されることで、より大きな π 電子の不均衡を導くためだと考察している⁶¹。

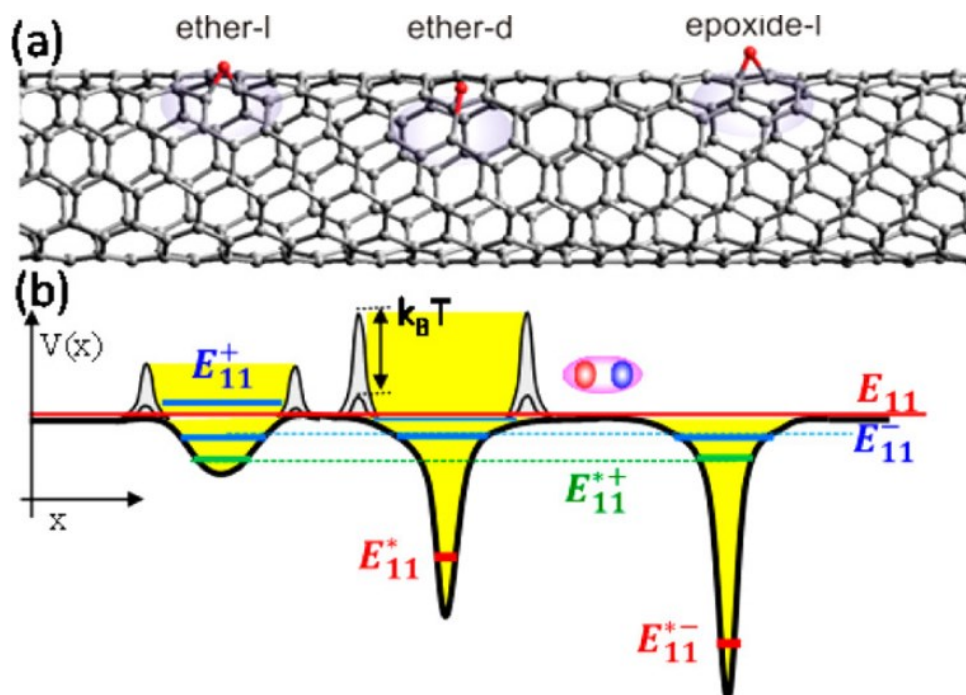


Fig. 1-20 (a) Oxygen-doped (6, 5) SWCNT forming ether- and epoxide-type oxygen adducts. (b) Corresponding exciton energy profiles. Free exciton state of the intrinsic part with energy E_{11} is represented by the red line. These figures were taken from ref. 60.

酸素ドーピング If-SWCNT では、長波長 PL (~1250 nm) が観測されているが、これはオゾンなどの

酸化反応によって、エーテル構造と同時に偶発的に形成されたエポキシ構造の PL に由来する。白木らは、化学修飾に用いる反応試薬の分子構造に基づいて、チューブの修飾構造設計を行い、エポキシ型ドーパースイトと同程度の波長位置をもつ長波長性 PL の創出を達成した。1分子中にアリールジアゾニウム基を2つ有する修飾分子 (ビスアリールジアゾニウム塩) を合成し、SWCNT へ局所化学修飾を行った^{62, 63} (Fig. 1-21)。その結果、典型的なドーパースイトが示す E_{11}^* PL と比較して、さらに 100 nm 以上もレッドシフトした新たにピーク (E_{11}^{2*}) を観測した。 p 位連結ビスジアゾニウム塩のメチレン鎖長を炭素数 3 から 9 に変化させた場合、 E_{11}^{2*} は 1261 nm から 1247 nm に最大 14 nm ブルーシフトした。さらに、メチレン鎖の連結部位をパラ位からメタ位に変換すると、 E_{11}^{2*} PL のメチレン鎖を 3 から 9 に変化させた際のブルーシフト量が大きくなる結果が得られた (1261 nm – 1237 nm)⁶³。これらは、二つのドーパースイトした sp^3 炭素欠陥の相対位置制御に基づき、ドーパースイトの励起子エネルギーが変調可能であると示している。また、前田らは、ジブromoアルカンなどを用いた還元的アルキル化によって SWCNT への二点化学修飾を行ったところ、白木らの報告^{62, 63} と同様に ~1250 nm にドーパースイト由来のピークが現れた^{64, 65}。以上より、近接二点の化学修飾によるチューブ修飾構造設計が If-SWCNT の PL 波長制御に有用であることが明らかとなった。

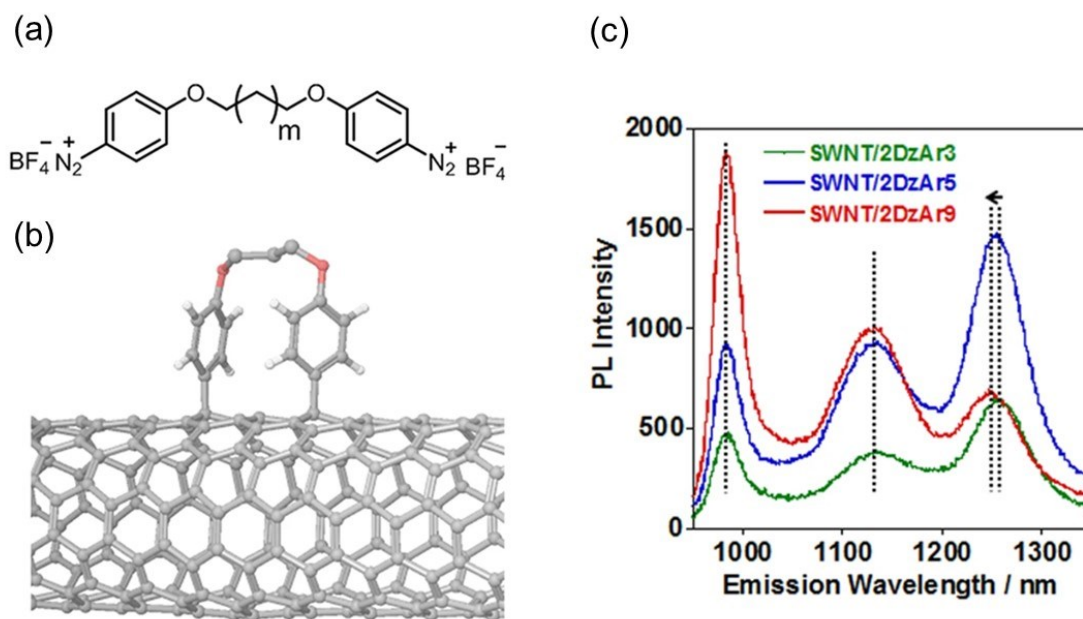


Fig. 1-21 (a) Molecular structure of bisaryldiazonium compound. (b) Image of bisaryl modified If-SWCNTs (If-SWCNTs-*bA*). (c) PL spectra of If-SWCNT-*bA*. These figures were taken from ref. 62.

SWCNT への二点修飾に関連する報告として、Heらは理論計算から1つのジアゾニウム基を有する一点修飾のアリールジアゾニウム塩を用いた場合も SWCNT の反応において、アリール基がラジカル的に SWCNT に修飾した後、チューブ上にラジカルが生成し、それにより近傍の炭素に水素等が逐次的に付加した二点修飾構造の違いによって PL エネルギー変化が起こることを報告した⁶⁶。Fig. 1-22 (a) と (b) に修飾したアリール基に対する水素の相対位置とアリール修飾 SWCNT

の 3D モデルを示す。また、Fig. 1-22 (c) には時間依存密度汎関数法理論 (TD-DFT) 計算から算出した各相対位置における PL スペクトルを示す。水素が Para L30 に位置しているときは 1000 nm、Para L90 に位置しているときは 1350 nm、Para L-30 に位置しているときは 1400 nm 付近の発光が予想された。このように、2 つの修飾点の相対位置の違いによって多様な発光ピークが予測された。実際に、低温下における一本の単一 If-SWCNT の PL 測定において、1200 ~ 1400 nm にかけて PL ピークを示すチューブの存在が確認されており、二点化学修飾における二点目の相対的な付加位置の違いによって、大幅な PL 波長変化が導けることが分かった。

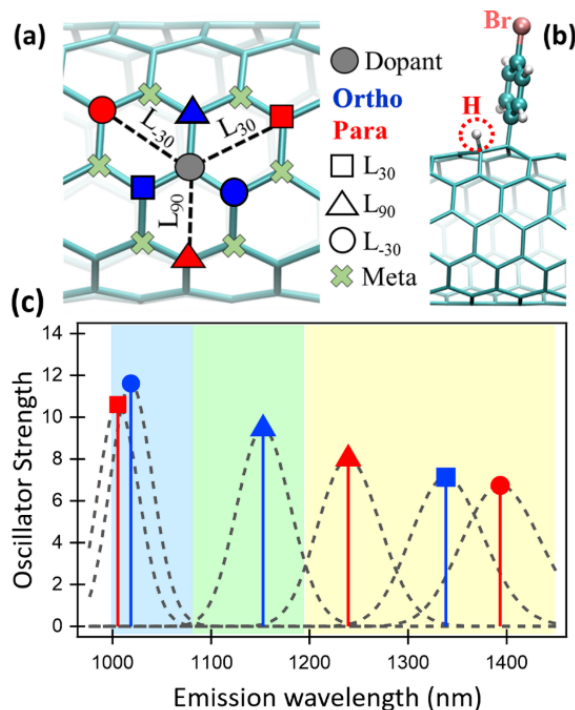


Fig. 1-22 (a) Top view of a (6, 5) SWCNT, showing an aryl defect site (gray circle) and locations of allowed (circle, triangle, square) and forbidden (cross) sites for capture of hydrogen. Hydrogen capture sites immediately next to the dopants (blue) are marked Ortho and those at 3-carbon atoms away (red) are marked Para. Three Ortho and Para sites are further classified according to their bonding orientations marked as L30 (square), L90 (triangle), and L-30 (circle). (b) Side view of a (6, 5) nanotube, a bound 4-bromobenzene group, and a hydrogen atom. (c) Plot showing oscillator strength and emission wavelength of the lowest emissive state of ParaL30, OrthoL-30, OrthoL90, ParaL90, OrthoL30, and ParaL-30 transitions for (6, 5) functionalized with 4-bromobenzene. Ortho and Para transitions are plotted in blue and red, respectively. The three different bond angles of 30, -30, and 90° are marked in the same way as in (a). Dashed Gaussian curves show the inhomogeneous distribution expected for each transition. Based on these inhomogeneous distributions, blue band (1000–1080 nm) is tentatively assigned for the ParaL30 and OrthoL-30 transitions, the green band (1080–1190 nm) for the OrthoL90, and the yellow band (>1190 nm) for ParaL90, OrthoL30, and ParaL-30 transitions, respectively. These figures were taken from ref. 66.

1-8. If-SWCNT の励起子物性

If-SWCNT では修飾構造の変化に基づく励起子エネルギー変化のみならず、ドープサイトに局在化した励起子の物性についても検討が行われている。本節では PL 分光分析をもとに励起子物性を評価した研究を紹介する。

1-8-1. If-SWCNT における励起子脱トラップ現象

宮内らはアリアル修飾 If-SWCNT および酸素ドープ If-SWCNT に対して E_{11}^* 遷移エネルギーに対応する 1100~1200 nm の光をレーザー照射すると 950~1100 nm の E_{11} PL (アップコンバージョン PL) が観測されることを見出した⁶⁷。 E_{11} 準位と E_{11}^* 準位の励起子エネルギーの差は、少なくとも 130 meV あり、室温のエネルギーよりもはるかに大きい。このため、アップコンバージョン PL のメカニズムは、ドープサイトにトラップされた励起子が SWCNT のフォノンによってエネルギーを受け取り未修飾サイトに遷移するためと考察されている。この現象を励起子の脱トラップという。

Wang らは、温度可変 PL スペクトルにより励起子の脱トラップエネルギー ($\Delta E_{\text{thermal}}$) を算出した⁶⁸。まず、アリアル基修飾 If-SWCNT の PL スペクトル測定を 5 - 85 °C の範囲で測定すると、温度の上昇に伴い PL 強度が低下し、その減少率は E_{11} よりも E_{11}^* の方が大きい結果が得られた。(Fig. 1-23 (a)) これは温度の上昇により SWCNT の格子振動が激しくなり励起子の脱トラップが起こりやすくなったためと考えられる。続いて、 E_{11} と E_{11}^* をそれぞれ始状態と終状態として、van't Hoff の (1-8) 式を適用した。 $(I_{11}$ と I_{11}^* は E_{11} と E_{11}^* PL のピーク強度、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度を示す、 A は任意定数)。

$$\ln \left(\frac{I_{11}}{I_{11}^*} \right) = - \frac{\Delta E_{\text{thermal}}}{kT} + A \quad (1-8)$$

Fig. 1-23 (b) には、van't Hoff プロットを示しており、(1-8) 式より近似曲線の傾きが $\Delta E_{\text{thermal}}$ として定義される。この $\Delta E_{\text{thermal}}$ は、修飾密度が増加するにつれて 134 から 35 meV に減少する結果が得られている。この要因としては、修飾密度が高くなるほどドープサイト間のカップリングが強くなり、ドープサイト間で励起子が非局在化することによりフォノンとの相互作用が小さくなったためと考察している。

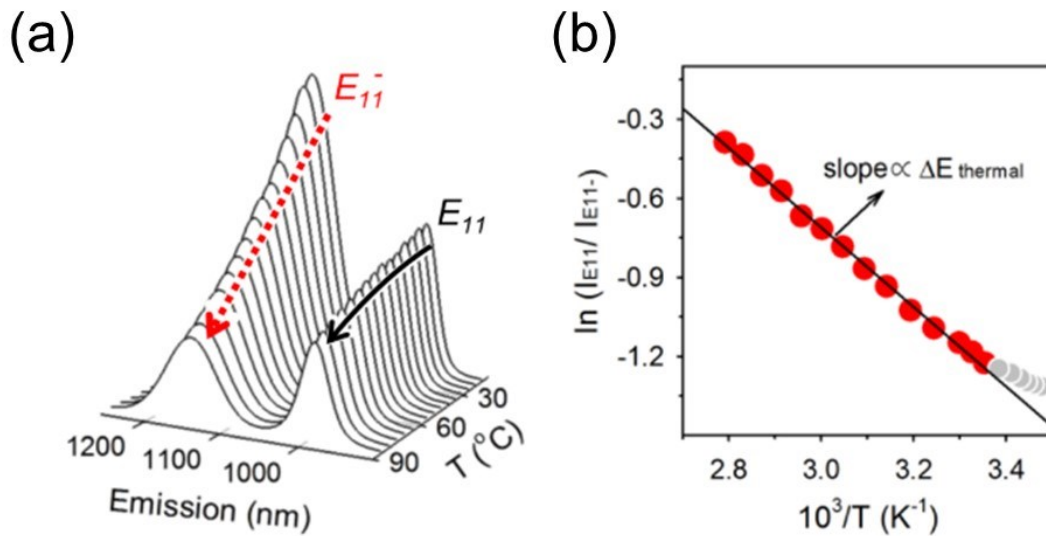


Fig. 1-23 (a) PL spectra of (6, 5)-nitroaryl modified 1f-SWCNT-at increasing temperatures with 5 °C increments. (b) The van 't Hoff plot as derived from the PL spectra in (a). These figures were taken from ref. 68.

1-8-2. 1f-SWCNT の励起子緩和ダイナミクス評価

PL 寿命測定は、SWCNT の励起状態 (励起子) のダイナミクスに関する情報が得られる有効な分析手法である。Doornらは、 E_{11}^* PL 寿命測定から 1f-SWCNT における励起子の緩和ダイナミクスを評価した (Fig. 1-24)⁶⁹。その結果、局在励起子が示す E_{11}^* PL の寿命は、拡散励起子が示す E_{11} PL と比較して 5-10 倍ほど大きくなることが分かったカイラリティ毎の 1f-SWCNT が示す E_{11}^* PL の寿命を比較したところ、 E_{11}^* PL エネルギーが大きくなるほど (直径が細くなるほど)、 E_{11}^* PL 寿命が増加する明確な相関性が得られた。彼らはドープサイトのバンドギャップが大きくなるほど、マルチフォノンデケイ (MPD) に必要なフォノンの数が必要になり、非輻射緩和過程が抑制されるためと説明している。この MPD は局在化励起子に特有の緩和過程であり、拡散励起子では欠陥への衝突といった拡散性に基づく失活があるため観測が困難とされる。また、1f-SWCNT における励起子の拡散ダイナミクスに関して、高強度の励起光条件において、ドープサイトでは緩和レートの遅い局在励起子状態の飽和が起こりやすくなるために、励起強度に対する E_{11}^* PL 強度の非線形性が E_{11} PL 強度よりも顕著になると報告された⁷⁰。

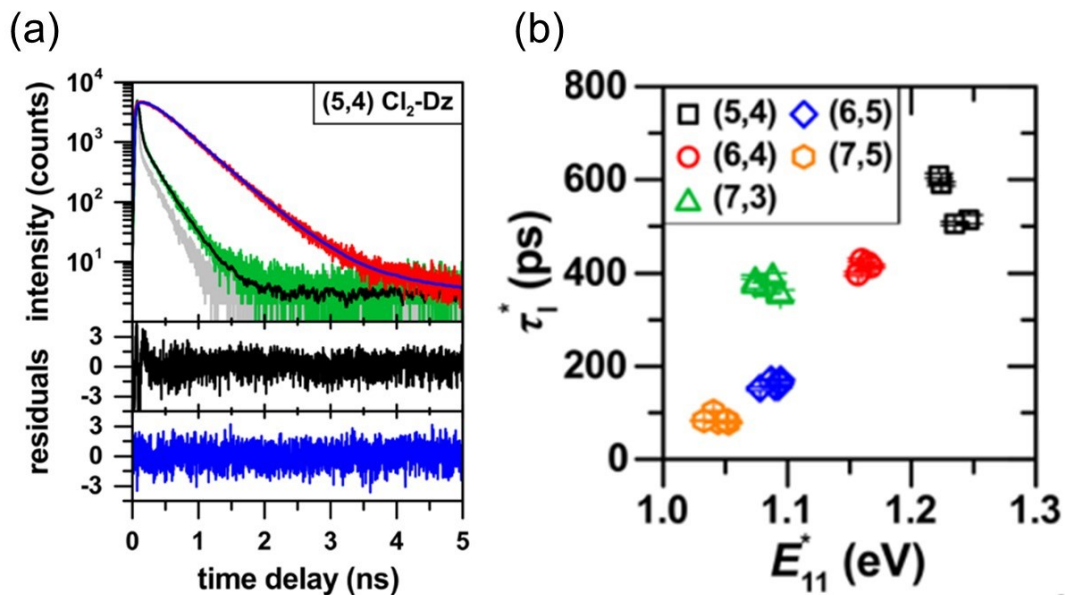


Fig. 1-24 (a) PL decay of (5, 4) lf-SWCNTs after pulsed excitation at the second excitonic resonance ($E_{22} = 490$ nm), filtered for the E_{11} transition (green solid line) and the E_{11}^* transition (red solid line). (b) Long lifetime components τ_1^* from the E_{11}^* PL decay, plotted as a function of E_{11}^* emission energy. These figures were taken from ref. 69.

さらには、Doornらは局在励起子緩和ダイナミクスに対する溶媒効果を検討した⁷¹。ここでは、メキシアリアル修飾 lf-SWCNT (lf-SWCNT-OCH₃) に対して[arylene]ethynylene polymer で被覆し、溶媒中に可溶化し PL 寿命測定を行った。その結果、 E_{11}^* PL 寿命を短寿命成分 (τ_s) と長寿命成分 (τ_l) に分けた際の τ_l が約 100 ~ 350 ps で大きく変化した (Fig. 1-25)。これはドーパサイトの局在励起子では、MPDに加えて局在励起子から溶媒の振動モードへのエネルギー移動である Electronic to vibrational energy transfer (EVET) が積極的に起こるためである。Fig.1-26 には、今まで明らかとなった局在励起子の緩和ダイナミクスをまとめており、これらの緩和ダイナミクスを基にした検証により、lf-SWCNT における励起子物性の特異性が示されている。

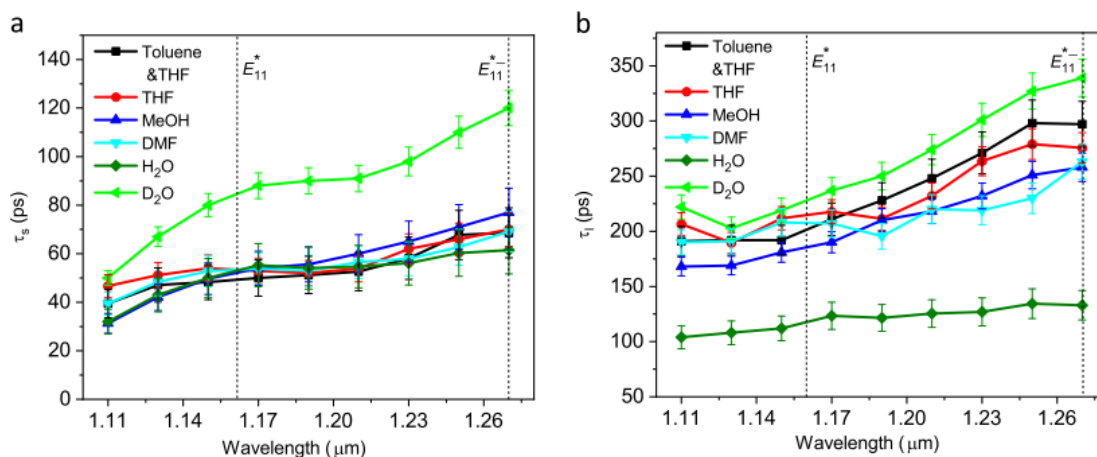


Fig. 1-25 (a) Short (τ_s) and (b) long (τ_l) PL lifetime components for E_{11}^* PL decay as a function of wavelength for lf-SWCNTs in six different solvent systems. Data points are shown as symbols, with line added as a guide to the eye. All excited-state dynamical data examine solvent-dispersed 4-methoxybenzene-functionalized (6, 5) SWCNT solubilized by [arylene]ethynylene polymer. These figures were taken from ref. 71.

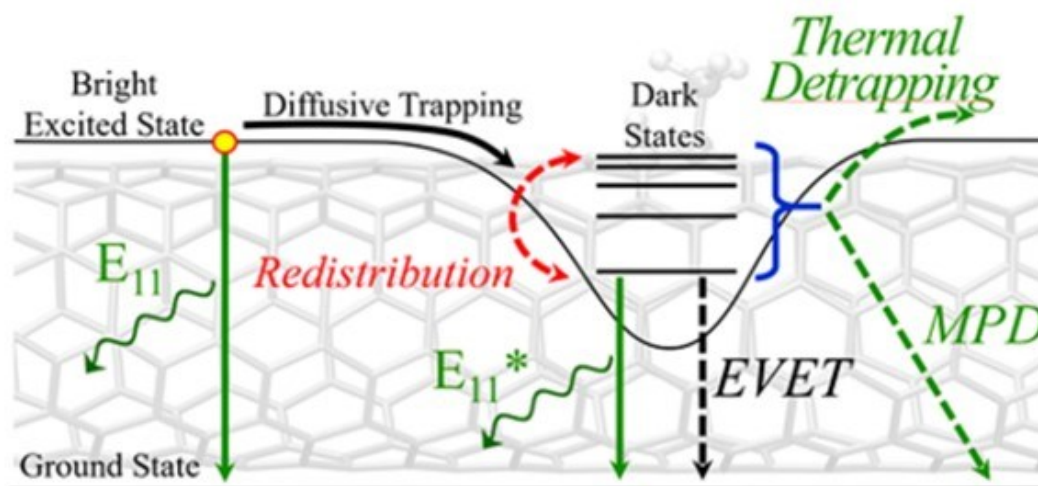


Fig. 1-26 (a) Depiction of relaxation processes of excitons in lf-SWCNTs. Initial band-edge exciton may emit light (E_{11}) or is diffusively trapped at a doped site. Possible defect-state relaxation pathways include population redistribution between bright emitting and dark states (red dashed arrow), radiative relaxation to emit a photon from the E_{11}^* defect state (green vertical arrow), and nonradiative processes (depicted as dashed arrows) including multiphonon decay (MPD), electronic-to-vibrational energy transfer to solvent (EVET), and thermal detrapping to regenerate the band-edge exciton. These figures were taken from ref. 71.

1-8-3. シュタルク効果測定による励起子双極子モーメントの評価

シュタルク効果とは、半導体などに電場を印加すると、価電子帯と伝導他帯のエネルギー的な

変化が起こり、遷移エネルギーがシフトする現象をさす。半導体ナノ材料では、このエネルギーシフト量の大きさが、励起子の双極子モーメントと分極率の大きさに依存するために、励起子物性評価の方法の一つとなっている^{72, 73}。Högele らは、酸素ドーブ If-SWCNT を電界効果トランジスタ (FET) のデバイスに組み込み、極低温条件で、直径方向に電場を印加した際の単一ナノチューブにおける PL エネルギーシフトを評価した⁷⁴。4 K の極低温化において、酸素ドーブ If-SWCNT から~1.35 eV と~1.4 eV にピークが観測され、それぞれ酸素ドーブサイトの局在励起子 (X^*) の PL と部分的な誘電環境の違いによって形成される安定なエネルギー準位に局在化した励起子 (X) の PL に帰属した。いずれも励起子 PL エネルギーはゲート電圧に対して、線形的なシフト挙動を示した (Fig. 1-27)。この結果に対して電場 (F) とエネルギーシフト (ΔE) の関係式 ($\Delta E = -p F$) をフィッティングすることで、励起子の双極子モーメント (p) を算出したところ、 X^* と X の双極子モーメントは、-0.26 と 0.36 eÅ を示した。また、双極子モーメントの値はチューブ毎にばらつきがあり、最も大きな値で 0.7 eÅ となり、電子とホールとの距離が SWCNT 直径の 10 % に相当するほど大きくなることが明らかとなった。また、シミュレーションにおいて、酸素ドーブサイト (エーテル型) の遷移エネルギーは、直径方向の印加電場に対して線形的にシフトする結果が得られ、双極子モーメントの発現が確かめられている。以上より、If-SWCNT の局在励起子は、双極子モーメントを有することによる、周囲の電場に対する特異な応答性が示された。しかし、本測定が極低温でという限定された条件下で行われているために拡散励起子との比較がされていないことやドーブサイト構造との相関が未検証なことから、化学修飾 (ドーブ) によってもたらされる励起子双極子モーメント変化は明らかになっていない課題がある。

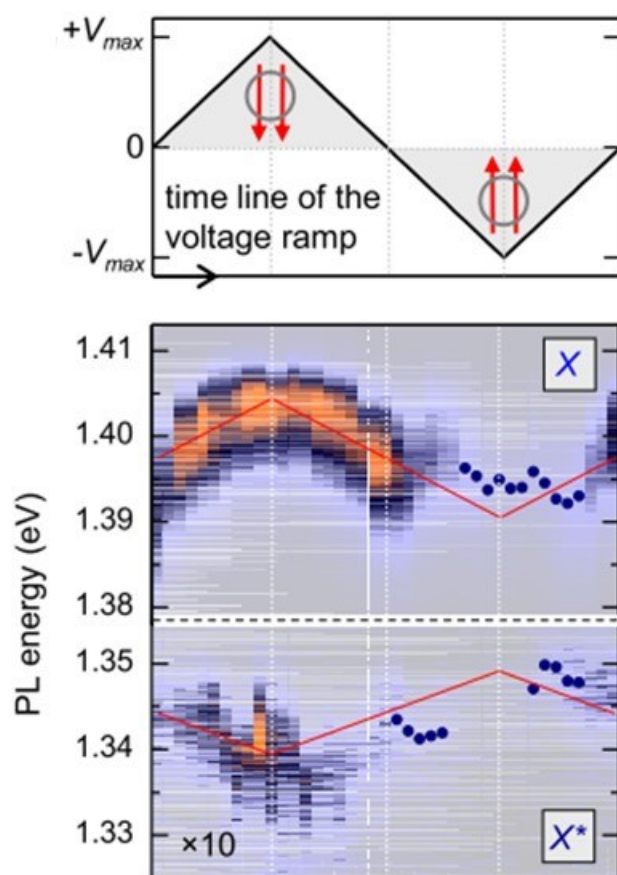


Fig. 1-27 The transverse electric field dependent PL energy shifts of X and X^* of oxygen doped SWCNTs. The red solid lines are linear fits to the dispersion with slopes determined by the corresponding permanent dipole moments. These figures were taken from ref. 74.

1-8-4. 化学修飾もたらず励起子拡散の違いに基づく If-SWCNT のセンシング機能変化

以上に示したように If-SWCNT では、励起子緩和プロセス等の違いから未修飾 SWCNT とは異なる励起子現象が明らかとなっており、バイオセンシング分野への展開が期待できる。Krusz らは、化学修飾が SWCNT における励起子拡散プロセスを変化させた結果、神経伝達物質であるドーパミンの吸着に対する PL 強度の応答性変化を示した。ニトロアリアル修飾 If-SWCNT に対して、(GT)₁₀ 配列の ssDNA を被覆し、溶液中でドーパミンを添加した際の PL スペクトル変化を評価した⁷⁵。その結果、ドーパミン添加により未修飾 SWCNT の E_{11} PL は、250 %の強度増加を示した一方で、If-SWCNT の E_{11} PL と E_{11}^* PL は、35 %と 50 %の減少を示すという、逆方向のシグナル応答を示す結果が得られた (Fig. 1-28 (a) と (b))。これらの PL シグナル変化は、モンテカルロシミュレーションから、ドーパミンの吸着によって、 E_{11} 明励起子準位からの非輻射過程 (k_{nr}) が減少すると同時に、 E_{11}^* 準位からの非輻射過程 (k_{nr}^*) と励起子拡散係数が上昇するモデルによって最もよく説明できることが示された (Fig. 1-28 (c))。以上より、If-SWCNT への化学修飾によって励起子の緩和プロセスや拡散性を変化させることで、シグナル応答の仕方を変えられることが明らかとなった。

未修飾 SWCNT では、基本的には励起子の緩和過程はカイラリティや長さに固定されており、その制御は困難であった。このため、様々な化学修飾反応によって励起子の拡散性の違いを導ける lf-SWCNT の利用は、励起子の制御に基づくバイオセンシングの新しい高機能化のアプローチになると期待できる。

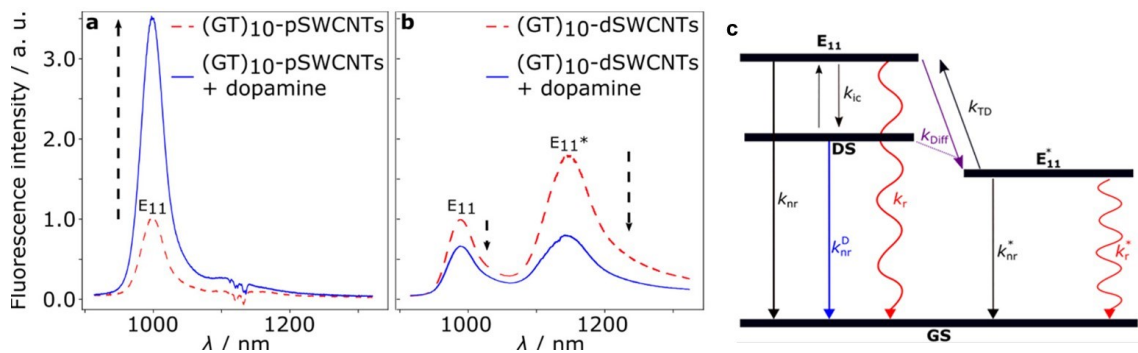


Fig. 1-28 Quantum defects change the fluorescence response of SWCNTs to dopamine. (a) PL spectra before and after the addition of dopamine (100 μM) to pristine SWCNTs. (pSWCNTs) (b) Same for lf-SWCNTs (dSWCNTs). (c) Energetic states (simplified) and transitions for dSWCNTs. E_{11} and E_{11}^* indicates the bright state for pristine sites and the doped sites, DS is the dark state, and GS is the ground state. These figures were taken from ref. 75.

1-9. 本研究の目的

SWCNT では、その直径約 1 nm の 1 次元ナノ構造が、クーロン相互作用の遮蔽が弱いために、電子とホールキャリア同士における多体効果的な相互作用が極めて強くなる特異な空間となっている。この相互作用によって、電子とホールが強く結びついた励起子により光学遷移過程が支配された結果、励起子エネルギーの理論的なバンドギャップに対するエネルギー的はずれや励起子の拡散挙動や再結合の過程が PL 量子収率を極めて低くする (< 1 %) といった PL 特性に多大な影響をもたらされている。このため、励起子物性の理解と制御技術開発が SWCNT の PL の機能化における鍵となっていた。このような背景のもと、SWCNT への局所化学修飾に基づき励起子準位とチューブ中の励起子拡散を制御する手法によって、PL 量子収率を大幅に向上できることが報告された。化学修飾によってナノチューブ中に励起子エネルギー準位が数 100 meV 低い欠陥ドープサイトが局所的に形成される結果、拡散励起子がこのサイトにトラップされて局在化した状態から発光を示す。この機構によって、SWCNT の低い PL 量子収率の原因 (非発光性欠陥への衝突や励起子-励起子衝突、 E_{11} 明励起子の暗励起子準位への遷移) が克服されることで、If-SWCNT は、1000 nm 以上の波長領域に未修飾 SWCNT よりも 20 倍程度高輝度な E_{11}^* PL を示す。 E_{11}^* PL は、ドープサイトの化学構造によって PL 波長が変化する特徴も有することから、If-SWCNT は、分子化学的に PL 特性変調ができる魅力的な近赤外発光ナノ材料となっている。

しかし、ドープサイトにトラップされた励起子の物性に対しては、その理解が十分に進んでいない現状がある。局在励起子の脱トラップ挙動解析や励起子緩和ダイナミクス評価などから、局在励起子が緩和するプロセス (脱トラップ過程や MPD、EVET) が理解されてきている現状はあるものの、トラップされた励起子が緩和する前の励起子の状態は明らかにされていない。ドープサイトの励起子双極子モーメントに関しては、If-SWCNT の線形的なシュタルクシフトから、その存在が示されているが、本測定が極低温 (4K) という条件下で行われているために未修飾サイトの双極子モーメントとの違いが不明確であり、化学修飾に基づく物性変化は評価できていない。加えて、If-SWCNT は修飾分子構造・化学反応の多様性からドープサイトは種々の構造をとりうるが、それらと励起子物性の相関の比較は未検討である。以上の励起子の双極子モーメントや分極率の側面からの励起子物性の理解は、分子設計を基にした If-SWCNT の環境応答の高感度化と輻射プロセスの理解に基づくさらなる高輝度化につながると期待でき、重要な課題である。

また筆者は、本研究により明らかとなる局在励起子の環境応答性をバイオセンシングに応用することを考えた。現在まで、SWCNT のバイオセンシングでは、高い生体透過性を有する近赤外 PL の特性変化を利用したインスリンやドーパミン、核酸分子など様々な生体分子の検出が報告されており、医療やバイオ分野での実装に期待が集まっている。これらの SWCNT のセンシングプローブは、(a) スクリーニングによるポリマー被覆構造最適化と (b) 被覆分子への生体分子認識部位の導入という可溶化剤の構造を基に設計されている。しかし、未修飾 SWCNT では、PL シグナル変化の起源となる要素である励起子の拡散性や分極率などは、基本的には SWCNT のカイラリティ

や長さ固定されていたために、その変調や制御が困難であり、未検討の要素となっていた。一方で、lf-SWCNT は、励起子の拡散性といった性質を制御できる材料であり、励起子の環境応答性の違いを利用したバイオセンシングプローブ開発が期待できる。Kruss らは、チューブへの化学修飾による励起子緩和プロセス変化に基づき、ドーパミン吸着に対する PL 強度シグナルの変調を示した。一方で、我々の研究は、lf-SWCNT の局在励起子は、拡散励起子と異なる分極率や双極子モーメントを有することで、大きな E_{11} * PL シフトを示すことを明らかにした。そこで、この局在励起子と生体分子の積極的な相互作用を誘起することで、従来系と異なるセンシング機構が構築できると考えた。これは、未修飾 SWCNT のセンシングにおいて、励起子は拡散しているため、標的分子と 1 対 1 で相互作用することはできなかったのとは対照的である。加えて、 E_{11} * PL エネルギーシフトの機構は、局在励起子に対する周囲分子の極性（誘起分極パラメーター等）の違いで記述できる知見が得られてきている。この知見を利用することで、(1) 生体分子の構造の違いを極性の違いから識別する機能や (2) 生体分子の吸着前後における極性パラメーター値が大きくなるような系の構築によるセンサーの高感度化といった今まで検討されてこなかったアプローチによる SWCNT センサーの高機能化が実現できると考えた。

以上を踏まえて本論文では、lf-SWCNT におけるソルバトクロミズム解析による励起子物性の評価と明らかとなった励起子物性を基にしたセンシング機構開発に取り組んだ (Fig. 1-29)。SWCNT は、界面近傍で生じる溶媒分子と励起子の相互作用の強さが、ソルバトクロミックシフトとして観測される特徴がある。筆者は、このソルバトクロミズム現象に着目し、溶媒分子の系統的な違いを基にドーパサイトの局在励起子の物性評価に利用することを着想した (2 章)。また、未修飾 SWCNT のソルバトクロミズム研究では、SWCNT と溶媒の分子的な相互作用を反映した新しい解析モデル構築が課題となっていた。そこで、筆者らは溶媒分子の化学構造と SWCNT と溶媒のそれぞれの極性（双極子モーメントと分極率）に着目し、ナノチューブと溶媒の分子的な相互作用を考慮した励起子物性評価のための新規解析モデルを提案した。そして、この解析モデルを異なるドーパサイト構造をもつ lf-SWCNT に対して適用することで、PL ソルバトクロミズムの化学構造依存性から励起子物性の詳細な理解に取り組んだ (3 章)。続いて、2 と 3 章より、環境応答性発現の場となっていることが示されたドーパサイトの領域を用いた新規なバイオセンシング技術開発を検討した (4 章)。ここでは、lf-SWCNT の励起子の局在化領域の広さ (数 nm)⁶⁶ から考えて、タンパク質といったマクロ生体分子の吸着をマイクロ環境変化から読み出す認識サイトとして利用することを考えた。筆者らはドーパサイト周囲にマクロ生体分子を選択的に吸着させるシステムを構築することで、局在励起子に対してマイクロ環境変化を特異的に誘起することを基に PL シグナル応答増強とタンパク質構造の識別ができる高機能バイオプローブ材料の新たな設計指針の構築を行った。

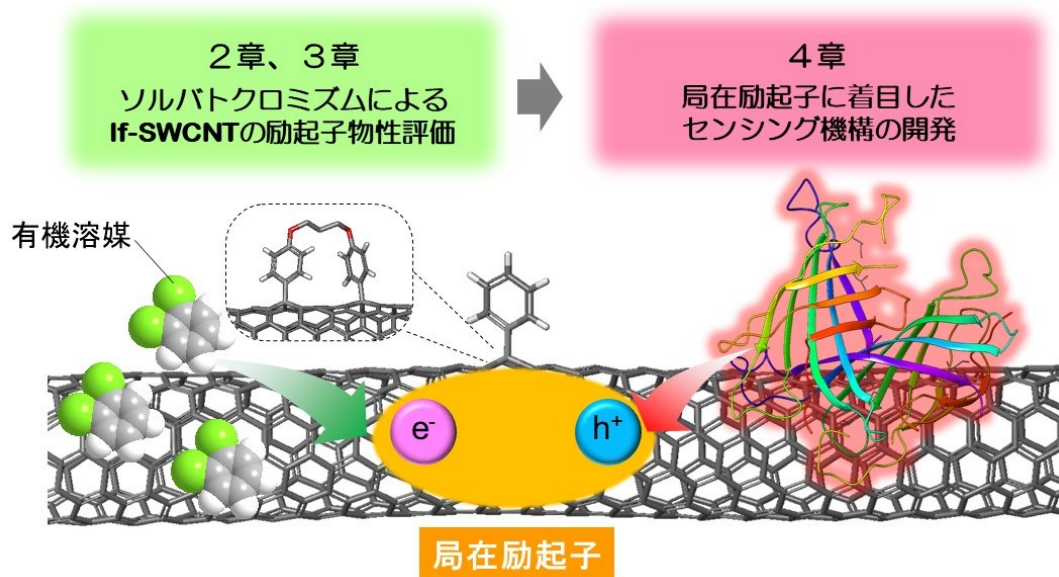


Fig. 1-29 Schematic of this study.

参考文献

1. J. Pan, F. Li and J. H. Choi, *J. Mater. Chem. B*, 2017, **5**, 6511-6522.
2. J. Ackermann, J. T. Metternich, S. Herbertz and S. Kruss, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2022, **61**, e202112372.
3. W. Walden-Newman, I. Sarpkaya and S. Strauf, *Nano Lett.*, 2012, **12**, 1934-1941.
4. Y. Miyauchi, *J. Mater. Chem. C*, 2013, **1**, 6499-6521.
5. T. Ando, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 2005, **74**, 777-817.
6. 齋藤理一郎、篠原久典, *カーボンナノチューブの基礎と応用*, 培風館, 2004.
7. S. A. Hodge, M. K. Bayazit, K. S. Coleman and M. S. Shaffer, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 4409-4429.
8. 安藤恒也、中西毅, *カーボンナノチューブと量子効果*, 岩波書店, 2007.
9. T. Ando, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1997, **66**, 1066-1073.
10. Y. Miyauchi, Z. Zhang, M. Takekoshi, Y. Tomio, H. Suzuura, V. Perebeinos, V. V. Deshpande, C. Lu, S. Berciaud, P. Kim, J. Hone and T. F. Heinz, *Phys. Rev. B*, 2015, **92**, 205407.
11. C. L. Kane and E. J. Mele, *Phys. Rev. Lett.*, 2004, **93**, 197402.
12. L. C. Andreani and A. Pasquarello, *Phys. Rev. B*, 1990, **42**, 8928-8938.
13. L. Lüer, S. Hoseinkhani, D. Polli, J. Crochet, T. Hertel and G. Lanzani, *Nat. Phys.*, 2009, **5**, 54-58.
14. L. Cognet, D. A. Tsyboulski, J.-D. R. Rocha, C. D. Doyle, J. M. Tour and R. B. Weisman, *Science*, 2007, **316**, 1465-1468.
15. S. Moritsubo, T. Murai, T. Shimada, Y. Murakami, S. Chiashi, S. Maruyama and Y. Kato, *Phys.*

- Rev. Lett.*, 2010, **104**, 247402.
16. A. Srivastava, H. Htoon, V. I. Klimov and J. Kono, *Phys. Rev. Lett.*, 2008, **101**, 087402.
 17. T. Hertel, S. Himmelein, T. Ackermann, D. Stich and J. Crochet, *ACS Nano*, 2010, **4**, 7161-7168.
 18. K. Matsuda, T. Inoue, Y. Murakami, S. Maruyama and Y. Kanemitsu, *Phys. Rev. B*, 2008, **77**, 033406.
 19. Y. Ohno, S. Iwasaki, Y. Murakami, S. Kishimoto, S. Maruyama and T. Mizutani, *Phys. Status Solidi B*, 2007, **244**, 4002-4005.
 20. Y. Miyauchi, R. Saito, K. Sato, Y. Ohno, S. Iwasaki, T. Mizutani, J. Jiang and S. Maruyama, *Chem. Phys. Lett.*, 2007, **442**, 394-399.
 21. J. H. Choi and M. S. Strano, *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90**, 223114.
 22. G. Bisker, N. A. Bakh, M. A. Lee, J. Ahn, M. Park, E. B. O'Connell, N. M. Iverson and M. S. Strano, *ACS Sens.*, 2018, **3**, 367-377.
 23. G. Bisker, J. Dong, H. D. Park, N. M. Iverson, J. Ahn, J. T. Nelson, M. P. Landry, S. Kruss and M. S. Strano, *Nat. Commun.*, 2016, **7**, 10241.
 24. E. Polo and S. Kruss, *J. Phys. Chem. C*, 2016, **120**, 3061-3070.
 25. C. A. Silvera-Batista, R. K. Wang, P. Weinberg and K. J. Ziegler, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 6990-6998.
 26. C. A. Silvera-Batista and K. J. Ziegler, *Langmuir*, 2011, **27**, 11372-11380.
 27. J. Gao, W. Gomulya and M. A. Loi, *Chem. Phys.*, 2013, **413**, 35-38.
 28. P. Suppan, *J. Photochem. Photobiol. A*, 1990, **50**, 293-330.
 29. B. A. Larsen, P. Deria, J. M. Holt, I. N. Stanton, M. J. Heben, M. J. Therien and J. L. Blackburn, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 12485-12491.
 30. J. Q. Zhang, M. P. Landry, P. W. Barone, J. H. Kim, S. C. Lin, Z. W. Ulissi, D. H. Lin, B. Mu, A. A. Boghossian, A. J. Hilmer, A. Rwei, A. C. Hinckley, S. Kruss, M. A. Shandell, N. Nair, S. Blake, F. Sen, S. Sen, R. G. Croy, D. Y. Li, K. Yum, J. H. Ahn, H. Jin, D. A. Heller, J. M. Essigmann, D. Blankschtein and M. S. Strano, *Nat. Nanotechnol.*, 2013, **8**, 959-968.
 31. S. Kruss, M. P. Landry, E. Vander Ende, B. M. A. Lima, N. F. Reuel, J. Zhang, J. Nelson, B. Mu, A. Hilmer and M. Strano, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 713-724.
 32. S.-Y. Cho, X. Jin, X. Gong, S. Yang, J. Cui and M. S. Strano, *Anal. Chem.*, 2021, **93**, 14685-14693.
 33. R. M. Williams, C. Lee and D. A. Heller, *ACS Sens.*, 2018, **3**, 1838-1845.
 34. E. S. Jeng, A. E. Moll, A. C. Roy, J. B. Gastala and M. S. Strano, *Nano Lett.*, 2006, **6**, 371-375.
 35. J. D. Harvey, P. V. Jena, H. A. Baker, G. H. Zerze, R. M. Williams, T. V. Galassi, D. Roxbury, J. Mittal and D. A. Heller, *Nat. Biomed. Eng.*, 2017, **1**, 0041.
 36. T.-G. Cha, B. A. Baker, M. D. Sauffer, J. Salgado, D. Jaroch, J. L. Rickus, D. M. Porterfield and J. H. Choi, *ACS Nano*, 2011, **5**, 4236-4244.

37. K. Lee, A. Nojoomi, J. Jeon, C. Y. Lee and K. Yum, *ACS Appl. Nano Mater.*, 2018, **1**, 5327-5336.
38. P. W. Barone, S. Baik, D. A. Heller and M. S. Strano, *Nat. Mater.*, 2005, **4**, 86-92.
39. J. Zhang, S. Kruss, A. J. Hilmer, S. Shimizu, Z. Schmois, F. De La Cruz, P. W. Barone, N. F. Reuel, D. A. Heller and M. S. Strano, *Adv. Healthcare Mater.*, 2014, **3**, 412-423.
40. J. Budhathoki-Uprety, J. Shah, J. A. Korsen, A. E. Wayne, T. V. Galassi, J. R. Cohen, J. D. Harvey, P. V. Jena, L. V. Ramanathan, E. A. Jaimes and D. A. Heller, *Nat. Commun.*, 2019, **10**, 3605.
41. G. Bisker, N. M. Iverson, J. Ahn and M. S. Strano, *Adv. Healthcare Mater.*, 2015, **4**, 87-97.
42. A. H. Brozena, M. Kim, L. R. Powell and Y. Wang, *Nat. Rev. Chem.*, 2019, **3**, 375-392.
43. B. J. Gifford, S. Kilina, H. Htoon, S. K. Doorn and S. Tretiak, *Acc. Chem. Res.*, 2020, **53**, 1791-1801.
44. T. Shiraki, Y. Miyauchi, K. Matsuda and N. Nakashima, *Acc. Chem. Res.*, 2020, **53**, 1846-1859.
45. T. Shiraki, *Chem. Lett.*, 2021, **50**, 397-404.
46. D. Janas, *Mater. Horiz.*, 2020, **7**, 2860-2881.
47. J. Zaumseil, *Adv. Optical Mater.*, 2021, **10**, 2101576.
48. T. Shiraishi, G. Juhász, T. Shiraki, N. Akizuki, Y. Miyauchi, K. Matsuda and N. Nakashima, *J. Phys. Chem. C*, 2015, **120**, 15632-15639.
49. T. Shiraishi, T. Shiraki and N. Nakashima, *Nanoscale*, 2017, **9**, 16900-16907.
50. Y. Miyauchi, M. Iwamura, S. Mouri, T. Kawazoe, M. Ohtsu and K. Matsuda, *Nat. Photonics*, 2013, **7**, 715-719.
51. Y. Piao, B. Meany, L. R. Powell, N. Valley, H. Kwon, G. C. Schatz and Y. Wang, *Nat. Chem.*, 2013, **5**, 840-845.
52. Y. Iizumi, M. Yudasaka, J. Kim, H. Sakakita, T. Takeuchi and T. Okazaki, *Sci. Rep.*, 2018, **8**, 6272.
53. T. Takeuchi, Y. Iizumi, M. Yudasaka, S. Kizaka-Kondoh and T. Okazaki, *Bioconjugate Chem.*, 2019, **30**, 1323-1330.
54. X. Ma, N. F. Hartmann, J. K. Baldwin, S. K. Doorn and H. Htoon, *Nat. Nanotechnol.*, 2015, **10**, 671-675.
55. H. Kwon, A. Furmanchuk, M. Kim, B. Meany, Y. Guo, G. C. Schatz and Y. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 6878-6885.
56. T. Shiraki, H. Onitsuka, T. Shiraishi and N. Nakashima, *Chem. Commun.*, 2016, **52**, 12972-12975.
57. H. Kwon, M. Kim, B. Meany, Y. Piao, L. R. Powell and Y. Wang, *J. Phys. Chem. C*, 2015, **119**, 3733-3739.
58. H. Onitsuka, T. Fujigaya, N. Nakashima and T. Shiraki, *Chem. Eur. J.*, 2018, **24**, 9393-9398.
59. T. Shiraki, T. Shiga, T. Shiraishi, H. Onitsuka, N. Nakashima and T. Fujigaya, *Chem. Eur. J.*, 2018, **24**, 19162-19165.
60. X. Ma, L. Adamska, H. Yamaguchi, S. E. Yalcin, S. Tretiak, S. K. Doorn and H. Htoon, *ACS*

- Nano*, 2014, **8**, 10782-10789.
61. M. Ohfuchi and Y. Miyamoto, *Carbon*, 2017, **114**, 418-423.
 62. T. Shiraki, T. Shiraishi, G. Juhász and N. Nakashima, *Sci. Rep.*, 2016, **6**, 28393.
 63. T. Shiraki, B. Yu, T. Shiraishi, T. Shiga and T. Fujigaya, *Chem. Lett.*, 2019, **48**, 791-794.
 64. Y. Maeda, S. Minami, Y. Takehana, J.-S. Dang, S. Aota, K. Matsuda, Y. Miyauchi, M. Yamada, M. Suzuki, R.-S. Zhao, X. Zhao and S. Nagase, *Nanoscale*, 2016, **8**, 16916-16921.
 65. Y. Maeda, K. Kuroda, H. Tambo, H. Murakoshi, Y. Konno, M. Yamada, P. Zhao, X. Zhao, S. Nagase and M. Ehara, *RSC Adv.*, 2019, **9**, 13998-14003.
 66. X. He, B. J. Gifford, N. F. Hartmann, R. Ihly, X. Ma, S. V. Kilina, Y. Luo, K. Shayan, S. Strauf, J. L. Blackburn, S. Tretiak, S. K. Doorn and H. Htoon, *ACS Nano*, 2017, **11**, 10785-10796.
 67. N. Akizuki, S. Aota, S. Mouri, K. Matsuda and Y. Miyauchi, *Nat. Commun.*, 2015, **6**, 8920.
 68. M. Kim, L. Adamska, N. F. Hartmann, H. Kwon, J. Liu, K. A. Velizhanin, Y. Piao, L. R. Powell, B. Meany, S. K. Doorn, S. Tretiak and Y. Wang, *J. Phys. Chem. C*, 2016, **120**, 11268-11276.
 69. N. F. Hartmann, K. A. Velizhanin, E. H. Haroz, M. Kim, X. Ma, Y. Wang, H. Htoon and S. K. Doorn, *ACS Nano*, 2016, **10**, 8355-8365.
 70. M. Iwamura, N. Akizuki, Y. Miyauchi, S. Mouri, J. Shaver, Z. Gao, L. Cognet, B. Lounis and K. Matsuda, *ACS Nano*, 2014, **8**, 11254-11260.
 71. X. He, K. A. Velizhanin, G. Bullard, Y. Bai, J.-H. Olivier, N. F. Hartmann, B. J. Gifford, S. Kilina, S. Tretiak, H. Htoon, M. J. Therin and S. K. Doorn, *ACS Nano*, 2018, **12**, 8060-8070.
 72. S. A. Empedocles and M. G. Bawendi, *Science*, 1997, **278**, 2114-2117.
 73. M. Yoshida, Y. Kumamoto, A. Ishii, A. Yokoyama and Y. K. Kato, *Appl. Phys. Lett.*, 2014, **105**, 161104.
 74. J. T. Glückert, L. Adamska, W. Schinner, M. S. Hofmann, S. K. Doorn, S. Tretiak and A. Högele, *Phys. Rev. B*, 2018, **98**, 195413.
 75. A. Spreinat, M. M. Dohmen, J. Lüttgens, N. Herrmann, L. F. Klepzig, R. Nißler, S. Weber, F. A. Mann, J. Lauth and S. Kruss, *J. Phys. Chem. C*, 2021, **125**, 18341-18351.

2章 有機溶媒が形成する周囲誘電環境変化に基づく If-SWCNT の PL ソルバトクロミズム

2-1. 序

SWCNT は、1 次元ナノ構造体 (直径~1 nm) を有し、その特異なナノ構造に由来してクーロン相互作用の遮蔽が弱く、非常に強い電子やホールキャリア間の多体効果的な相互作用が生じる^{1,2}。そのため、SWCNT において励起電子とホールの相互束縛状態である励起子 (束縛エネルギー~数 100 meV) は室温で安定に存在でき、フォトルミネッセンス (PL) 特性を決定づけている。近年、この励起子 PL の発光特性を向上する手法として、SWCNT へのごく少量の化学修飾を行う局所化学修飾技術が報告された³⁻⁸。本技術により合成される局所化学修飾 SWCNT (If-SWCNT) は、未修飾 SWCNT が示す元々の PL (E_{11}) と比較して、高輝度 (既報の最大値 28 倍⁹) かつ数 100 meV レッドシフトした新規 PL (E_{11}^*) が観測される。この E_{11}^* PL では、SWCNT の半導体性の sp^2 炭素からなる結晶構造に sp^3 炭素などが欠陥としてドーピングされることで、バンドギャップの狭まったドーピングサイトが局所的に形成され^{10,11}、ここに 1 次元チューブ構造中を拡散する励起子がトラップされて、その局在励起子が再結合する機構に基づいている¹²。

これまで If-SWCNT では励起子脱トラップ解析¹³や励起子緩和ダイナミクス^{14,15}などにより、ドーピングサイトにトラップされた局在励起子の物性評価がなされ、 E_{11} PL を生じるチューブ上の拡散励起子との物性の違いが検証されてきた。そのような中、所属研究グループにおいて、フェニルボロン酸修飾 If-SWCNT (If-SWCNT-PB) の可溶化剤をドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (SDBS) からコール酸ナトリウム (SC) へと交換反応を行った際に、ドーピングサイトが示す E_{11}^* PL が 10 meV のブルーシフトを示し、未修飾サイトの E_{11} PL (3 meV) よりも大きくシフトするという特異な現象を偶然発見した (Fig. 2-1)。つまり、SWCNT の周囲環境に対するマイクロ環境応答性が、ドーピングサイトにおいて未修飾サイトよりも顕著となる可能性が示唆された。SWCNT の PL に対する周囲の誘電環境の影響については、大野ら¹⁶や Ziegler ら¹⁷によって周囲環境の極性増大 (溶媒の誘電率や誘起分極パラメーターの増大) につれて、キャリア間の多体相互作用が減少し、PL エネルギーが減少すると報告されている。一方 If-SWCNT において、ドーピングサイトが示す E_{11}^* PL に対する環境効果への検証した例は過去になく、局在励起子の物性の特異性を明らかにできるのではと考えた。そこで、誘電環境変化に対する系統的な検証を行う系の構築によって、If-SWCNT の励起子物性理解を検討するこ

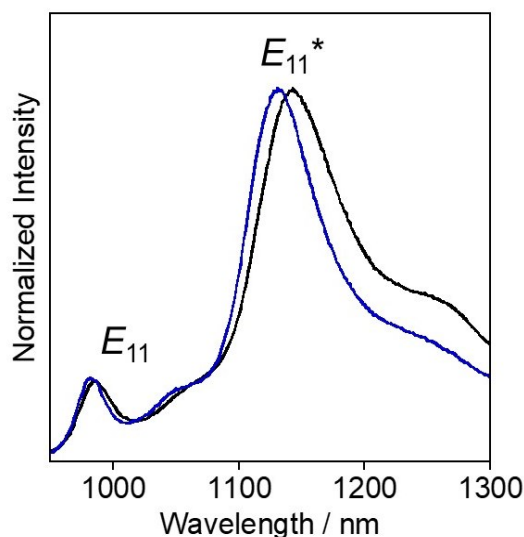


Fig. 2-1. PL spectra of If-SWCNTs-PB coated with SDBS (black) and SC (blue). $\lambda_{ex}=570$ nm

とした。

今回、周囲環境変化に対する PL シフトを利用した If-SWCNT のドープサイトの物性評価と特異性の検証を目的とした。SWCNT の周囲環境は可溶化剤や溶媒により構成されるが、本研究では溶媒環境に応じて PL エネルギーが変化する現象 (ソルバトクロミズム) を利用した。ここでは、未修飾 SWCNT のソルバトクロミズム検証において実績のある有機溶媒注入法^{17, 18}を利用する。本手法を利用することで、界面活性剤で被覆されることで水中に可溶化しているアリール基修飾 If-SWCNT において界面活性剤ミセルとナノチューブ表面が形成する疎水界面に種々の有機溶媒を注入することで様々な誘電環境の有機溶媒層を導入できる。これによって、孤立分散状態の If-SWCNT 界面に対して、系統的な環境効果の検証と解析が可能になると考えた (Fig. 2-2)。さらに本解析においては、溶媒の分子的な特徴に着目するという独自の観点から、従来ナノチューブのソルバトクロミズム研究では行われていなかった有機溶媒分子の化学構造による分類 (芳香族と脂肪族) を行うことや化学修飾したアリール基の置換基構造の変化 (E_{11}^* PL の波長が変化) による影響の検証をもとに分析を行い、アリール修飾 If-SWCNT におけるドープサイトの励起子物性評価を実施した。

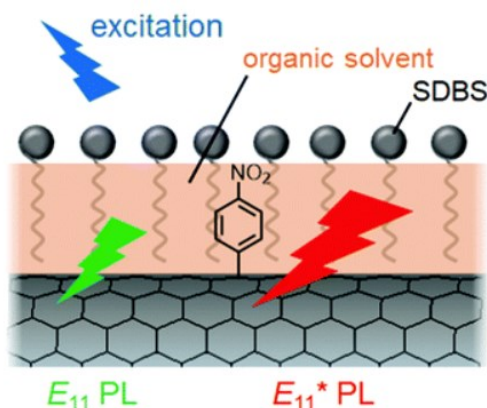


Fig. 2-2 Schematic of the study.

2-2. 実験

2-2-1. 使用試薬

- Single-walled carbon nanotube (SWCNT) (CoMoCAT, (6,5) rich) (Aldrich)
- D₂O (Cambridge Isotope)
- Sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS) (TCI)
- 4-Nitrobenzenediazonium tetrafluoroborate (TCI)
- 4-Methoxybenzenediazonium tetrafluoroborate (TCI)
- 4-Bromobenzenediazonium tetrafluoroborate (TCI)
- Carbon tetrachloride (TCI)
- Chloroform (TCI)

• 1-Chlorobutane	(TCI)
• <i>m</i> -Xylene	(TCI)
• <i>o</i> -Xylene	(TCI)
• 2,6-Dichlorotoluene	(TCI)
• 3,4-Dichlorotoluene	(TCI)
• <i>o</i> -Dichlorobenzene (oDCB)	(TCI)
• Hexane	(Kishida Chemical)
• Heptane	(Kishida Chemical)
• Cyclohexane	(Kishida Chemical)
• Benzene	(Kishida Chemical)
• 1-Chlorohexane	(Wako)
• 1-Dichlorohexane	(Wako)
• Toluene	(Wako)

2-2-2. 使用機器

• バス型超音波照射装置:BRANSON CPX5510 H-J	(Yamato)
• プローブ型超音波照射装置:UD-200	(TOMY)
• 分離用小型超遠心機:himac CS100 GXL	(日立工機株式会社)
• 近赤外蛍光分光光度計:FluorologR-3	(堀場製作所)
• 紫外可視近赤外吸収分光光度計:V-670	(日本分光)

2-2-3. アリール修飾 If-SWCNT/SDBS の合成

既報¹¹を基に If-SWCNT-NO₂を合成した。まず、界面活性剤 SDBS を用いて SWCNT を重水中に可溶化するため、50 mL スクリュー管に、(6, 5) SWCNT (直径: 0.757 nm)¹⁹ を豊富に含む SWCNT の粉末 (10 mg) と 0.20 wt% SDBS 重水溶液 (20 mL) に加え、バス型超音波照射装置で 1 h およびプローブ型超音波照射装置で 0.5 h 超音波照射した。その後、 1.5×10^5 g で 4 h 超遠心分離を行い、上澄み (上部約 8 割) を回収することで、SDBS ミセルで可溶化させた SWCNT (SWCNT/SDBS) 溶液を得た。調製した溶液の SWCNT 濃度が一定になるよう、980 nm における (6, 5) の E_{11} 吸光度が 0.2 になるように希釈し、4-Nitrobenzenediazonium tetrafluoroborate 重水溶液を添加濃度が 20 μ M になるように添加することでニトロアリール修飾 If-SWCNT (If-SWCNT-NO₂) を合成した。メキシアリール修飾 If-SWCNT (If-SWCNT-OCH₃) とメチルアリール修飾 If-SWCNT (If-SWCNT-CH₃)、ブロモアリール修飾 If-SWCNT (If-SWCNT-Br) は、それぞれ 4-Methoxybenzenediazonium tetrafluoroborate と 4-Bromobenzenediazonium tetrafluoroborate、4-Methylbenzenediazonium tetrafluoroborate²⁰を用いて同様の手法で合成した。

2-2-4. 有機溶媒注入法によるアリアル修飾 lf-SWCNT/SDBS への有機溶媒環境形成

有機溶媒注入法は Ziegler らの報告¹⁷に従い実施した。具体的には、6 mL スクリュー管に lf-SWCNT-NO₂ (もしくは lf-SWCNT-OCH₃ か lf-SWCNT-CH₃、lf-SWCNT-Br) /SDBS 溶液 1.5 mL を加え、その後水と非混和な各有機溶媒を 1.5 mL 加えた。このサンプルを 2000 rpm, 1.0 min ボルテックスにより攪拌した。この操作により SDBS と lf-SWCNT に形成される界面の疎水空間に水と非混和な有機溶媒を注入している。明確な相分離が生じるよう一晩静置後、水層を蛍光セルに回収し PL スペクトル測定と UV/Vis/NIR 吸収スペクトル測定を行った (Fig. 2-3)。また、得られた PL スペクトルの各 PL ピークは Voigt 関数を用いてピーク分離解析を行った。用いた有機溶媒の誘電率と屈折率、誘起分極パラメーター、配向分極パラメーターを Table 2-1 に示す。

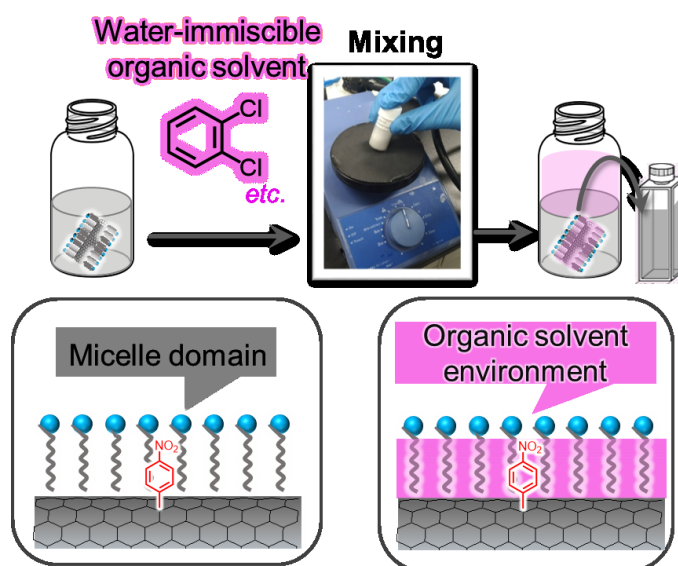


Fig. 2-3 Schematic of the experimental procedure of the organic solvent injection method for PL solvatochromism evaluations of the solubilized lf-SWCNTs-NO₂/SDBS.

Table 2-1 Properties of the used solvents for this study.

	Dielectric constant: $\epsilon^{17, 21}$	Refractive index: $\eta^{17, 21}$	Induction polarity parameter: $f(\eta^2)$	Orientation polarity parameter: $f(\epsilon)-f(\eta^2)$
Hexane	1.89	1.37	0.369	0.003
Heptane	1.92	1.39	0.383	-0.003
Cyclohexane	2.02	1.43	0.411	-0.006
Carbon tetrachloride	2.23	1.46	0.430	0.021
Chloroform	4.81	1.45	0.424	0.294
1-Chlorohexane	6.1	1.42	0.404	0.369
1-Chlorobutane	7.28	1.40	0.390	0.417
1,6-Dichlorohexane	8.6	1.46	0.430	0.405
Benzene	2.28	1.50	0.455	0.006
Toluene	2.39	1.50	0.455	0.026
<i>o</i> -Xylene	2.56	1.50	0.455	0.055
<i>m</i> -Xylene	2.36	1.50	0.455	0.021
2,6-Dichlorotoluene	3.36	1.55	0.483	0.128
3,4-Dichlorotoluene	9.39	1.55	0.483	0.365
<i>o</i> DCB	10.12	1.55	0.483	0.376

2-2-5. If-SWCNT-NO₂ の DFT シミュレーションによる電子密度分布計算

p-ニトロアリアル基を修飾した 1 ユニットセルの (6, 5) SWCNT に対して Schrodinger Materials Science Suite 2016-2 パッケージに含まれる Jaguar の 6-31G*の基底セットと gradient-corrected functional (PBE) を用いて基底状態の構造最適化を行った²²。ここでは、構造を電氣的に中性にすることとバンドギャップへの影響を減らすために、SWCNT 末端は水素でキャップした。*p*-ニトロアリアル基は SWCNT の中央に配置し、ラジカルの発生を避けるためにアリアル基近傍に水素を配置した。以上の構造モデルをもちいて、最高占有分子軌道 (HOMO) と最低非占有分子軌道 (LUMO) における電子密度分布を計算した。

2-3. 結果と考察

有機溶媒環境を If-SWCNT-NO₂ 周りに形成するために、15 種類の有機溶媒 (hexane と heptane、cyclohexane、carbon tetrachloride、chloroform、1-chlorohexane、1-chlorobutane、1,6-dichlorohexane、benzene、toluene、*m*-xylene、*o*-xylene、2,6-dichlorotoluene、3,4-dichlorotoluene、*o*-dichlorobenzene (*o*DCB)) を用いた。まず、溶媒注入実験の条件最適化を行った。Table 2-2 に示

す条件 (entry 1-5) でボルテックス攪拌速度と時間を変えて If-SWCNT-NO₂/SDBS への *o*DCB 注入実験を行った。Fig. 2-4 (a) に各条件で処理した If-SWCNT-NO₂ の吸収スペクトルを示す。*o*DCB 注入操作前の If-SWCNT-NO₂ において、979 nm にピークが観測された。これは (6, 5) SWCNT の E₁₁ 遷移に帰属される¹⁹。この E₁₁ ピークは各 *o*DCB 注入操作により 12 meV 程度のレッドシフトをいずれの場合も示した。このシフトは *o*DCB の形成によってナノチューブ周りが界面活性剤 SDBS の脂肪鎖環境からより高い誘電環境への変化が示唆され、SDBS ミセル空間に *o*DCB が注入されたものと考えられる。各条件 (entry 1~5) での比較を行うと、E₁₁ ピークシフト量は同程度であった (< 1 meV)。また、PL スペクトル測定においても PL ピークの同様なレッドシフトが観測され、条件を変えた場合においてもシフト値は変化しないことが分かった (Fig. 2-4 (b))。すなわち、吸収と PL の測定結果から、今回の entry 1~5 の条件の範囲内では同様の *o*DCB 環境形成ができることが明らかとなった。吸収と PL スペクトルで観測されたピークのレッドシフトは、Ziegler らの未修飾 SWCNT/SDBS への *o*DCB 注入実験の結果^{17, 18}と同様であったため、これらの条件において Ziegler らが形成させた有機溶媒環境を同様に作ることができ、If-SWCNT 周りに十分な有機溶媒を注入できることが分かった。一方、別の界面活性剤であるドデシル硫酸ナトリウム (SDS) で可溶化した SWCNT を用いて溶媒注入実験を行った場合は、チューブ上での部分的な溶媒ドメイン形成といった不均一な溶媒環境形成のために²³、PL シフトよりも PL 強度の消光や増強が顕著に起こると報告されている¹⁸。これより SDS よりもナノチューブ界面に密に被覆する SDBS の使用が²⁴、有機溶媒注入による均一な有機溶媒環境形成ができるため、ソルバトクロミズム検証において有用である。また、ボルテックス攪拌後に溶媒注入した If-SWCNT-NO₂ が存在する水層を大気開放して放置した場合、5 日間の時間を経て PL ピークのブルーシフトと強度増加が見られた (Fig. 2-5)。これは、界面に注入された *o*DCB が時間経過とともに揮発し、If-SWCNT 周りの状態が元々の SDBS ミセル環境に戻っていくためと考察される。加えて、この結果より溶媒注入後において If-SWCNT-NO₂ の分散状態が維持されていることが分かった。一方で、回収した水層を直ちに蓋付き蛍光セルに加えて PL スペクトル測定を行った場合には、PL スペクトルの時間変化は観測されず、溶媒がナノチューブ界面から抜けていくことを抑制できることが明らかとなった。このため、以後の実験では二層分離後に水層を回収後、速やかに蓋付き蛍光セルに移して吸収と PL スペクトル測定を行った。本研究では、以上の溶媒がナノチューブ界面に最大限注入できるように最適化した実験条件で、If-SWCNT が示すソルバトクロミズムの検証を行った。

Table 2-2 List of the examined conditions for mixing If-SWCNTs-NO₂ with *o*DCB (entries 1-5)

	Entry 1	Entry 2	Entry 3	Entry 4	Entry 5
Time / s	30	60	120	30	30
Vortex speed/rpm	2000	2000	2000	2200	2500

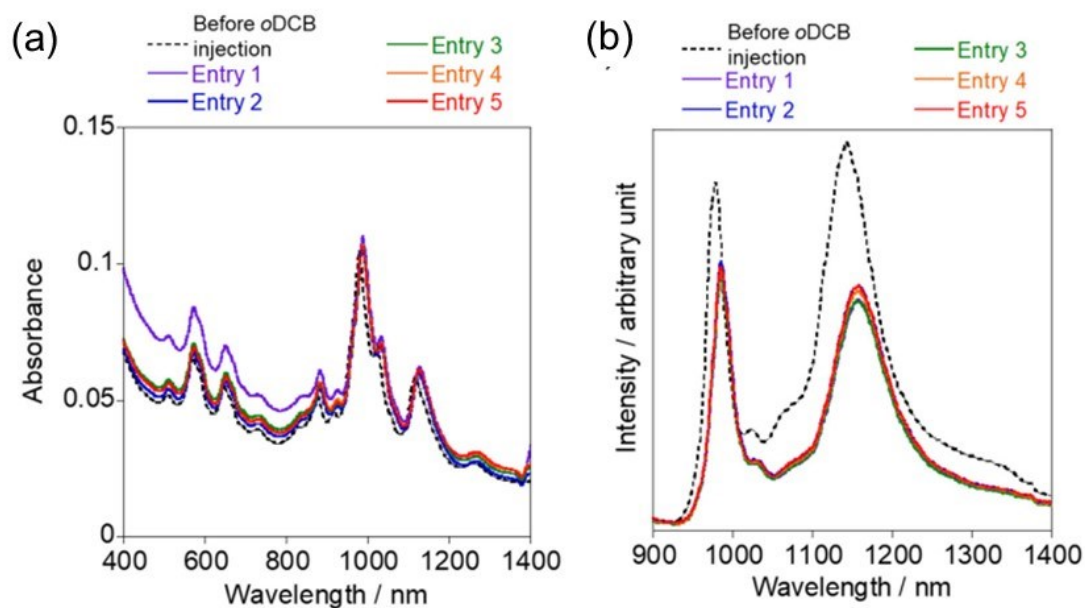


Fig. 2-4 (a) Vis/NIR absorption and (b) PL spectra of the If-SWCNTs-NO₂/SDBS before and after oDCB injection using entry 1-5 conditions. $\lambda_{\text{ex}} = 570$ nm.

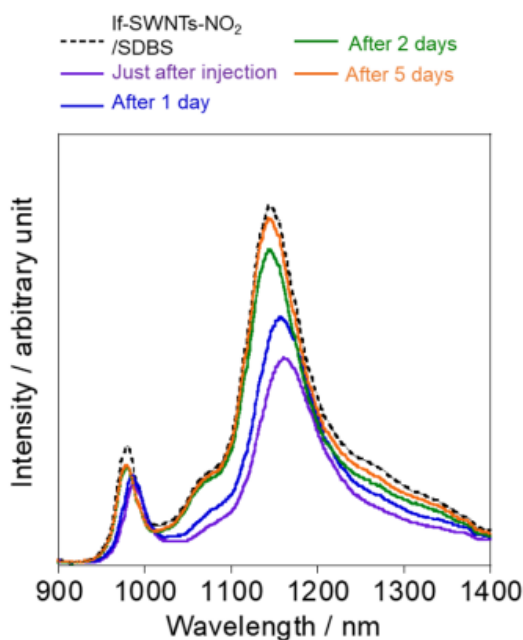


Fig. 2-5 PL spectra of If-SWCNTs-NO₂/SDBS before and after injection of oDCB, in which the oDCB-injected sample solution was stored in an unsealed cell and its PL spectral change was monitored. After 5 days, the PL peak wavelengths and intensities were almost recovered to the original values of If-SWCNT-NO₂/SDBS. $\lambda_{\text{ex}} = 570$ nm.

Fig. 2-6 に、15 種の有機溶媒注入操作前後の If-SWCNT-NO₂/SDBS の PL スペクトルを示す。各ピーク波長と SDBS 環境からのピークシフト値を Table 2-3 にまとめた。これらから示されるように今回用いた有機溶媒注入によって、 E_{11} PL と E_{11}^* PL はピークのレッドシフトを示した (E_{11} PL : 977.1-986.9 nm、 E_{11}^* PL: 1143-1161 nm)。Vis/NIR 吸収スペクトルにおいても、 E_{11} の吸収ピークにおいても有機溶媒注入による同様なレッドシフトが観測された (Fig. 2-7)。PL と吸収で類似の応答性を示した結果は、SWCNT の剛直な構造によって、励起状態と基底状態でコンホメーションがほぼ変化しないために、 E_{11} 遷移における励起状態と基底状態で溶媒と同程度に相互作用したためと考えられる。^{25, 26} If-SWCNT では既報⁹にあるように化学修飾量がわずかであるため、 E_{11}^* 遷移に基づく吸収帯は観測されないと報告されており、今回の系でも同様に E_{11}^* 吸収は観測されなかった。よって、 E_{11}^* PL を示す局在励起子の評価には、PL 測定が有効な手段となる。ここで観測された PL レッドシフトは、溶媒極性により電子間反発相互作用エネルギーが励起子束縛エネルギーよりも大きく減少したため、それらの差分が励起子エネルギーを減少する方向に働いたものと考えられる^{16, 27}。PL 強度に関しては、溶媒の誘電率が大きくなるにつれて、 E_{11}^* PL 強度は減少する傾向を示した。これは、誘電遮蔽効果によって励起子の非輻射緩和過程割合が増加したこと²⁸や局在励起子の溶媒の振動モードへのエネルギー移動 (Electronic to vibrational energy transfer: EVET) がその要因として考えられる¹⁵。

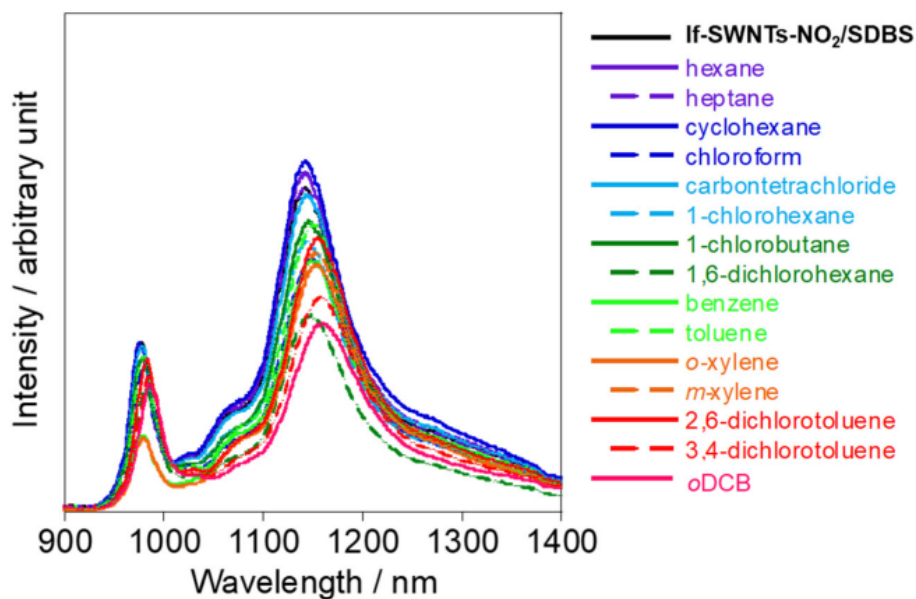


Fig. 2-6 PL spectra of If-SWCNTs-NO₂/SDBS before and after injection of each organic solvent. λ_{ex} = 570 nm.

Table 2-3 Peak wavelengths of E_{11} PL and E_{11}^* PL (λ_{11} and λ_{11}^*) of lf-SWCNT-NO₂/SDBS treated with organic solvents and their energy shifts.

	λ_{11} / nm	ΔE_{11} / meV	λ_{11}^* / nm	ΔE_{11}^* / meV
lf-SWCNTs-NO ₂ /SDBS	978.1	–	1143	–
hexane	977.1	1	1143	0
heptane	977.3	1	1143	0
cyclohexane	977.0	1	1143	0
carbon tetrachloride	978.8	-1	1145	-2
chloroform	981.2	-4	1150	-7
1-chlorohexane	979.3	-2	1145	-2
1-chlorobutane	979.4	-2	1147	-4
1,6-dichlorohexane	982.5	-6	1149	-5
benzene	979.4	-2	1150	-7
toluene	980.4	-3	1151	-8
<i>o</i> -xylene	980.7	-3	1154	-10
<i>m</i> -xylene	980.3	-3	1154	-10
2,6-dichlorotoluene	983.4	-7	1156	-12
3,4-dichlorotoluene	986.0	-10	1159	-15
<i>o</i> DCB	986.9	-11	1161	-16

The energy shifts of E_{11} PL and E_{11}^* PL (ΔE_{11} and ΔE_{11}^*) were calculated using the following equation.

$$\Delta E = hc \left(\frac{1}{\lambda_{\text{organic solvent}}} - \frac{1}{\lambda_{\text{SDBS}}} \right)$$

h : Plank constant, c : light velocity, λ : λ_{11} or λ_{11}^* subscription of “organic solvent” and “SDBS” corresponds to the injected organic solvent and the SDBS micelle coated states (before injection), respectively.

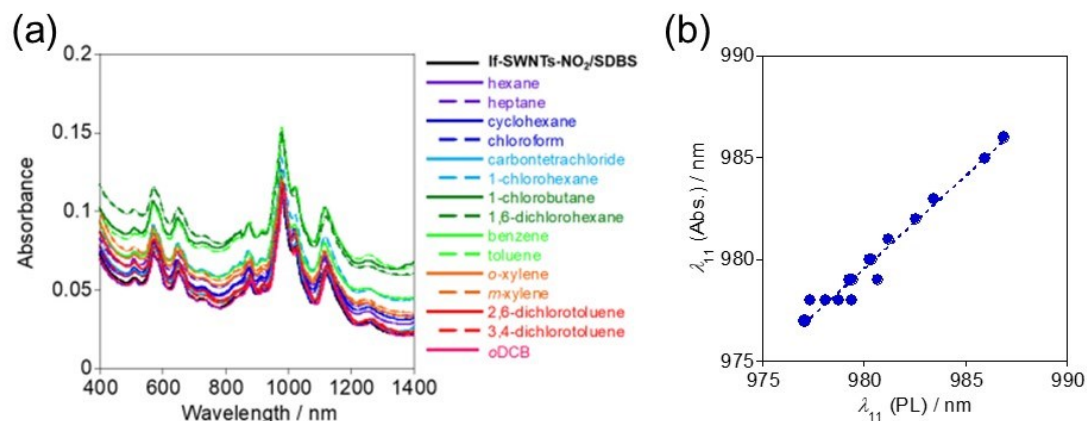


Fig. 2-7 (a) Vis/NIR absorption spectra of If-SWCNTs-NO₂/SDBS before and after injection of each organic solvent. $\lambda_{ex} = 570$ nm. (b) Plots of E_{11} absorption peak wavelength ($\lambda_{11}(PL)$) against E_{11} PL peak wavelength ($\lambda_{11}(Abs.)$).

ここから、溶媒特性に基づく If-SWCNT-NO₂ の PL シフト解析について議論する。はじめに、大野ら¹⁶と丸山ら²⁷の報告と同様に誘電率: ϵ を用いた解析を行った。Fig. 2-8 に、SDBS ミセル環境を基準とした溶媒注入による If-SWCNT-NO₂ の E_{11} PL と E_{11}^* PL のエネルギーシフト (ΔE_{11} と ΔE_{11}^*) を溶媒の ϵ でプロットした図を示す。 ϵ と ΔE_{11} 、 ΔE_{11}^* の間には、明瞭な相関関係は見られなかった。これは、今回用いた水と混和な有機溶媒は誘電率が小さいために、溶質への作用は溶媒の双極子モーメントよりも分極率が主となるが、誘電率では溶媒分極率を表現できなかった結果と考えられる。そこで、溶媒の分極率の溶質に対する分極作用を表すパラメーターである溶媒の誘起分極パラメーター: $f(\eta^2) = 2(\eta^2 - 1)/(2\eta^2 + 1)$ (η : 屈折率)²⁹を用いた解析¹⁷を Ziegler らの先行研究と同様に実施した。Fig. 2-9 に、 ΔE_{11} と ΔE_{11}^* を溶媒の $f(\eta^2)$ でプロットした図を示す。 ΔE_{11} は、 $f(\eta^2)$ が増加するほど減少する傾向を示し、この挙動は未修飾 SWCNT を用いた先行研究¹⁷と一致した。これは If-SWCNT の未修飾サイトの励起子は未修飾 SWCNT と同じ励起子物性を有することを示しており、If-SWCNT では化学修飾量がわずかであるために、ドーブサイト以外への影響は小さいと考えられる。また、 ΔE_{11}^* についても、 $f(\eta^2)$ が増加するにつれて減少する挙動が観測された、特に $f(\eta^2) > 0.455$ の領域においては ΔE_{11}^* が ΔE_{11} よりも大きな変化量を示す傾向が見受けられた。この結果は、ドーブサイトでは同様の有機溶媒環境において未修飾サイトよりも高い環境応答性が現れる可能性を示唆するものである。しかし、本解析手法では同じ $f(\eta^2)$ を示す異なる種類の溶媒を用いた場合に、異なる ΔE_{11}^* と ΔE_{11} の値が得られており (例えば、benzene と *o*-xylene、*m*-xylene ではどれも $f(\eta^2) = 0.455$ となる)、本解析法においても明確な相関性を検証するに至らなかった。

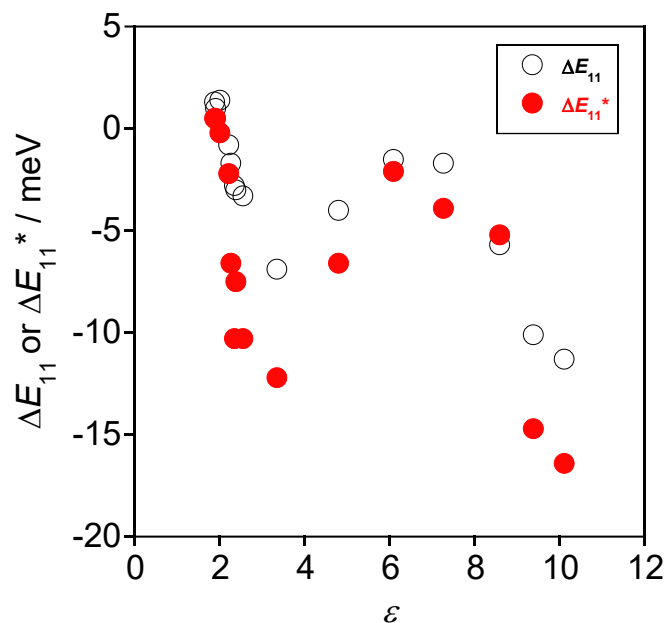


Fig. 2-8 Plots of ΔE_{11} and ΔE_{11}^* for 1f-SWCNTs-NO₂ as a function of ϵ .

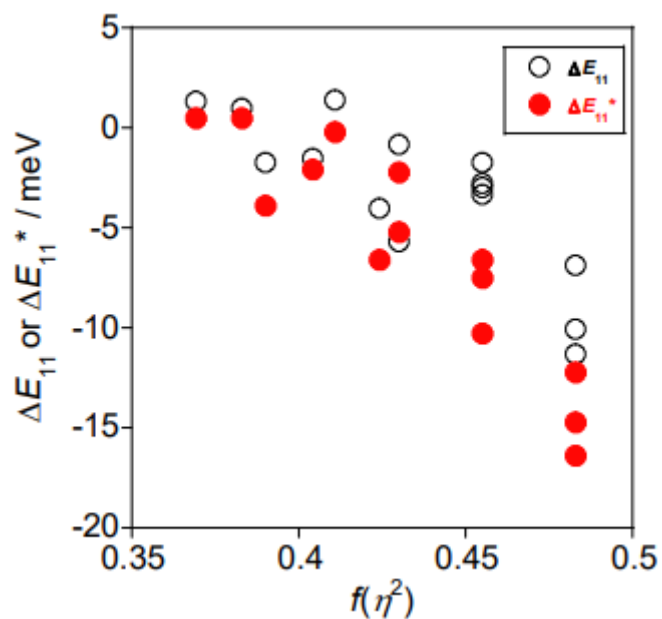


Fig. 2-9 Plots of ΔE_{11} and ΔE_{11}^* for 1f-SWCNTs-NO₂ as a function of $f(\eta^2)$.

そこで、従来から使われているパラメーターに限定することなく、より広く溶媒の極性パラメーターを検証し、相関関係の有無の議論を進めることとした。Suppan の総説²⁹で述べられているように、分子のソルバトクロミズム解析においては、極性パラメーターである溶媒の誘起分極パラメーター $f(\eta^2)$ と配向分極パラメーター: $f(\epsilon)-f(\eta^2) = 2(\epsilon-1)/(2\epsilon+1) - 2(\eta^2-1)/(2\eta^2+1)$ が蛍光や吸収のシフト

の解析に用いられている。前者は溶媒の分極率を、後者は溶媒の双極子モーメントの溶質に対する分子的な作用を表す。Table 2-1 に示すように、同じ $f(\eta^2)$ 値を示す溶媒でも $f(\epsilon)-f(\eta^2)$ 値は異なる値を示すことから、 $f(\epsilon)-f(\eta^2)$ を用いることにより今回使用した有機溶媒の物性の違いを反映させた解析が可能になると考えた。以上の極性パラメーターの選定に加えて、分子構造の違いによる分類も採用した。この理由として、巨大な π 共役系を有する SWCNT と分子の相互作用は、芳香族分子と脂肪族分子で相互作用の様式 (π - π 相互作用など) が異なることが考えられる³⁰。以上の考えから、(a) 芳香族溶媒系と (b) 脂肪族溶媒系に分類し、有機溶媒注入を行った lf-SWCNT-NO₂ の ΔE_{11} と ΔE_{11}^* を $f(\epsilon)-f(\eta^2)$ に対してプロットした (Fig. 2-10)。芳香族溶媒の場合、 ΔE_{11}^* と ΔE_{11} が $f(\epsilon)-f(\eta^2)$ に対して線形的に減少する明瞭な関係性が観測された。一方で、脂肪族溶媒では、 ΔE_{11} と ΔE_{11}^* の大きさは、いずれも 7 meV 以内に留まり、 $f(\epsilon)-f(\eta^2)$ に対する相関性は小さかった。これは SDBS ミセルのアルキル鎖が形成する周囲環境が脂肪族溶媒環境と構造的に類似しているため、溶媒の違いに対する依存性は小さく、シフト値もある範囲内に留まったと考えられる。

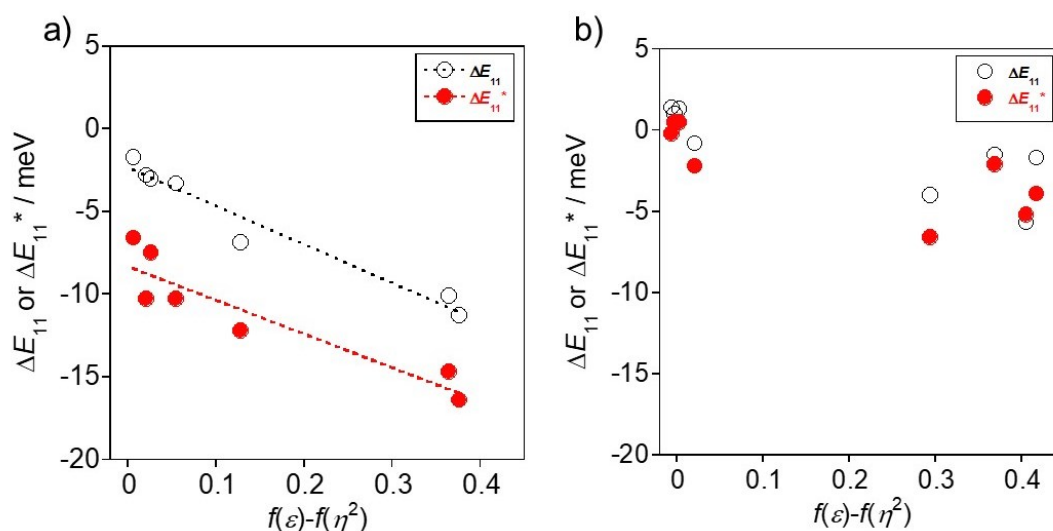


Fig. 2-10 Plots of ΔE_{11} and ΔE_{11}^* for lf-SWCNTs-NO₂ as a function of $f(\epsilon)-f(\eta^2)$ using (a) aromatic and (b) aliphatic solvents. The dotted lines were obtained by a linear approximation method ($R^2 > 0.9$).

以上より、芳香族溶媒系の結果に関してさらなる検証を行った。ここでは、下記の二点の特徴に着目した。(1) $f(\epsilon)-f(\eta^2)$ に対する ΔE_{11} と ΔE_{11}^* の各傾きはほぼ同一であった (ΔE_{11} : -23.2 meV、 ΔE_{11}^* : -20.3 meV)。傾きが同一ということは、用いる芳香族溶媒を変えた際に生じる配向分極の変化量に対して、 ΔE_{11} と ΔE_{11}^* ともに同程度の変化が表れている、つまり配向分極の違いによる作用が未修飾サイトとドープサイトではほぼ同じなことを示唆している。(2) ΔE_{11}^* の絶対値が常に ΔE_{11} の絶対値よりも 6 meV 程度大きな値となった。これは、同一の溶媒を用いた場合において、 ΔE_{11}^* が常に ΔE_{11} よりも大きなシフト値を示すことを意味しており、ドープサイトが未修飾サイトよりも芳香族溶媒と強く相互作用することを示唆している。ドープサイトと未修飾サイトの電子状態の違いを検証するため、DFT 計算によって HOMO と LUMO の電子分布を計算した。その結果を Fig. 2-11 に示

す。If-SWCNT-NO₂のアリール結合部位近傍においてHOMOとLUMOのいずれの場合もドーブサイト周囲の電子密度が高くなっており、電子が強く局在化することが明らかとなった。If-SWCNTのドーブサイトにおける類似の電子の局在化の計算結果は、他グループからも得られている^{31, 32}。光学遷移に関与する電子のフロンティア軌道は励起子の軌道と関連づけて考えると、この結果は励起子がドーブサイトに局在化して存在することを示している。これ以外にも、Högeleらはシュタルクシフト(電場印加によるPLエネルギーシフト)の測定を行い、If-SWCNTにおいて局在化した励起子が双極子モーメントを有する結果を示した($< 1 \text{ eÅ}$)³³。以上の結果を総合して考えると、ドーブサイトでは励起子の局在化が起きており、局在化にともなう大きな双極子モーメントの形成が起きる結果、芳香族溶媒との双極子モーメントを介した相互作用が強まり、 E_{11} PLよりも E_{11}^* PLにおいて大きなエネルギーシフトが生じたと考えられる。よって、If-SWCNTのドーブサイトでは、励起子の局在化に伴い、未修飾サイトの拡散励起子とは異なる状態が誘導されることが分かった。また、Suppanらは、 $f(\epsilon)-f(\eta^2)$ ではなく $f(\epsilon) = 2(\epsilon-1)/(2\epsilon+1)$ に対して、有機小分子の溶媒配向分極によるソルバトクロミズムの解析を行っており³⁴、Fig. 2-12には、芳香族溶媒と脂肪族溶媒に分けて、 ΔE_{11} と ΔE_{11}^* を $f(\epsilon)$ に対してプロットした図を示す。芳香族溶媒では、 $f(\epsilon)$ に対して、 ΔE_{11} と ΔE_{11}^* が線形的に減少し、脂肪族溶媒では、 $f(\epsilon)$ に対して ΔE_{11} と ΔE_{11}^* に対して明確な相関性を示さないという $f(\epsilon)-f(\eta^2)$ を用いた解析結果と同様の結果となった。しかし $f(\epsilon)$ では、その関数に溶媒の分極作用である配向分極と誘起分極をどちらも含むため²⁹、これらの作用を分けて議論できない問題がある。そこで本論文では溶媒の配向分極作用をより正確に表すことのできる $f(\epsilon)-f(\eta^2)$ を用いた解析を基に議論する。

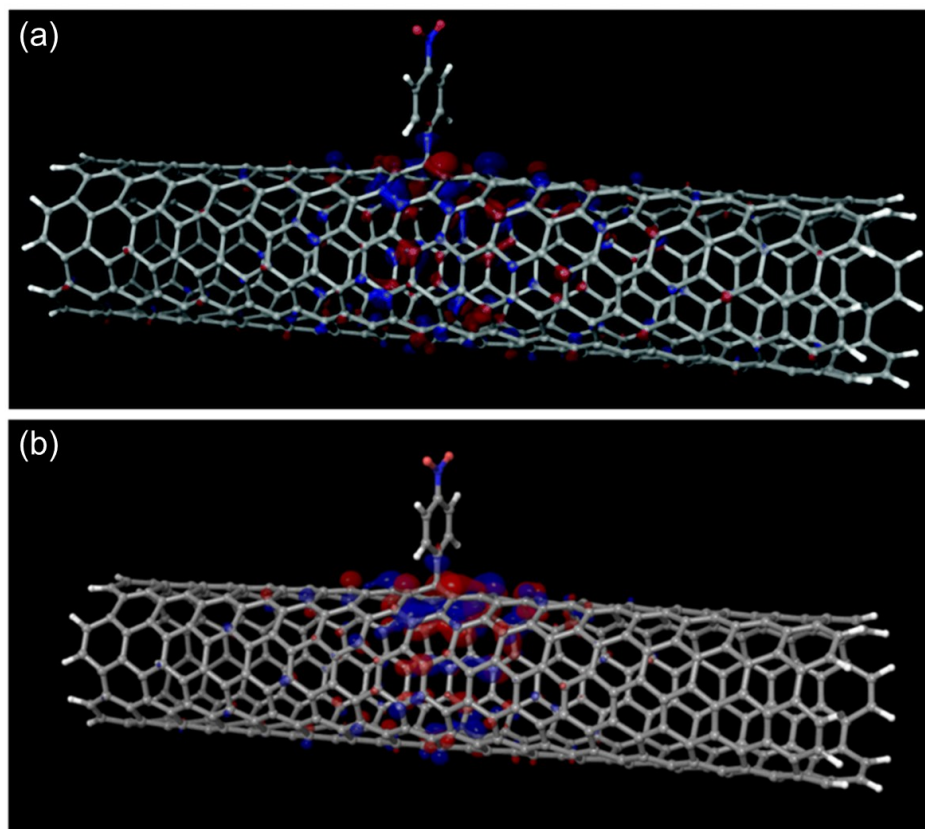


Fig. 2-11 Optimized structures and superimposed electron density in the (a) HOMO and (b) LUMO levels of the 1f-SWCNTs-NO₂.

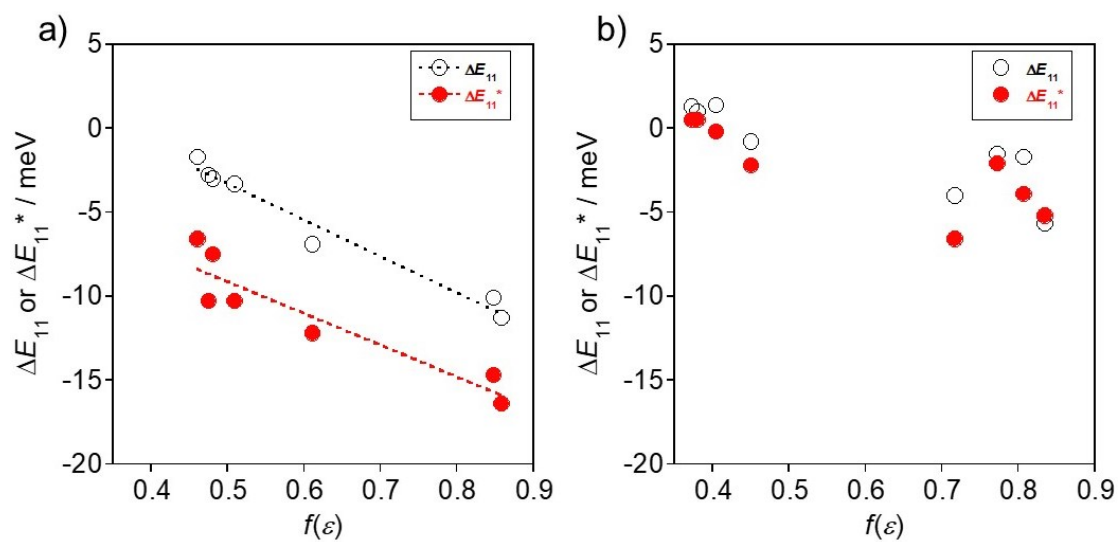


Fig. 2-12 Plots of ΔE_{11} and ΔE_{11}^* for 1f-SWCNTs-NO₂ as a function of $f(\epsilon)$ for (a) aromatic and (b) aliphatic solvents. The dotted lines were obtained by a linear approximation method ($R^2 > 0.9$).

アリール修飾 1f-SWCNT では、アリールの置換基構造に応じて、 E_{11}^* PL ピークが変化することが

知られており、電子吸引力を示すハメットの置換基定数の大きな置換基が導入されることで光学バンドギャップが減少するといった電子構造変化が現れる^{9, 11}。一方で、それら置換基構造の違いとドーパサイトに局在化した励起子の物性変化との検証は行われていない。この未解明の課題を解決することは、波長変化のメカニズム解明や機能化（分子認識^{35, 36}や外部刺激³⁷による波長変換など）の観点からも重要である。そこで本実験において、lf-SWCNTのアリール基の置換基をメキシ (-OCH₃) とメチル (-CH₃)、ブロモ (-Br) に変えた際の PL ソルバトクロミズムを評価し、置換基構造の違いと励起子物性との関係を検証した。Fig. 2-13 に、lf-SWCNT-OCH₃と-CH₃、-Br の PL スペクトルを示しており、それぞれ E_{11}^* PL ピーク波長は、1127 nm と 1126 nm、1141 nm であった。 E_{11} 準位に対する E_{11}^* 準位のエネルギー深さ: $\Delta E_{\text{depth}} (= E_{11} - E_{11}^*)$ は、OCH₃ (165 meV) < CH₃ (166 meV) < Br (179 meV) < NO₂ (183 meV) の順序で大きくなり、既報^{9, 11}の通りハメット置換基定数³⁸増加に伴い大きくなる結果が得られた。Fig. 2-14 に、各 lf-SWCNT の ΔE_{11}^* と ΔE_{11} について $f(\epsilon)-f(\eta^2)$ に対するプロットを示す。各ピーク波長とエネルギー変化量は Table 2-4 にまとめた。Fig. 2-14 のプロットに示されるように、今回用いた lf-SWCNT ではアリール置換基の違いに関わらずいずれも、 $f(\epsilon)-f(\eta^2)$ に対する ΔE_{11}^* の傾きは同一となり、 ΔE_{11} と比べたシフト量も同一となることが分かった。つまり、lf-SWCNT で観測された ΔE_{11}^* と $f(\epsilon)-f(\eta^2)$ の直線的な相関性はアリール置換基の違いによらず観測された。一方で、lf-SWCNT における置換基構造の違いによる明瞭なバンドギャップ変化とは異なり、 $f(\epsilon)-f(\eta^2)$ 変化に対する ΔE_{11}^* の変化量や傾きについては置換基による明確な差異は見られなかった。以上の結果をまとめて考察すると、(1) E_{11}^* PL のソルバトロミックシフトは、修飾した分子と溶媒との相互作用ではなく、ドーパサイトと溶媒の直接的な相互作用に基づくことと (2) lf-SWCNT のドーパサイトにおける励起子は、 E_{11}^* 準位において局在化の程度や双極子モーメント変化が同程度となったために、ドーパサイトと溶媒との相互作用の度合いに差異が生じなかったことが理由と考えられる。以上より、lf-SWCNT 中の励起子は、低い励起子準位 (E_{11}^*) でのトラップによる局在化という現象だけでなく、局在化にともなう励起子の双極子モーメント変化などの励起子自体の物性変化が生じ、それによって周囲環境との相互作用状態の変化が誘導されることが分かった。

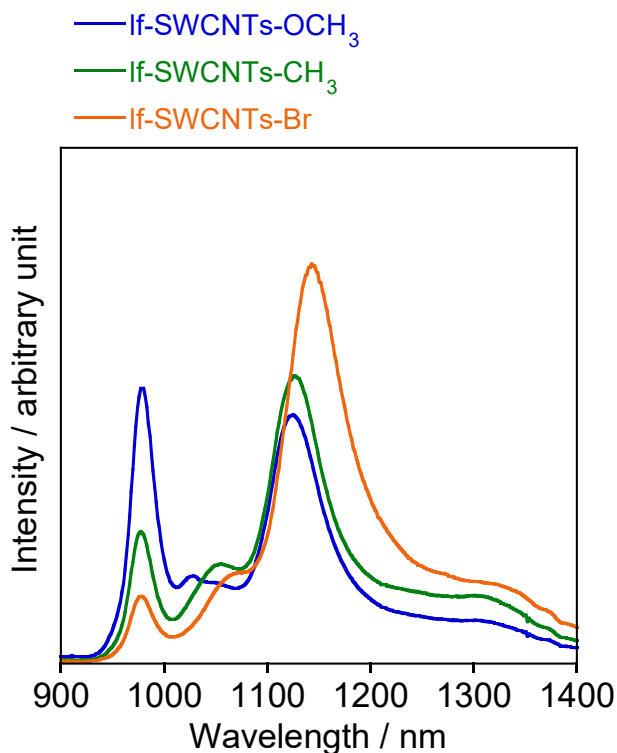


Fig. 2-13 PL spectra of If-SWCNTs-OCH₃/SDBS, If-SWCNTs-CH₃/SDBS, and If-SWCNTs-Br/SDBS. $\lambda_{\text{ex}} = 570$ nm.

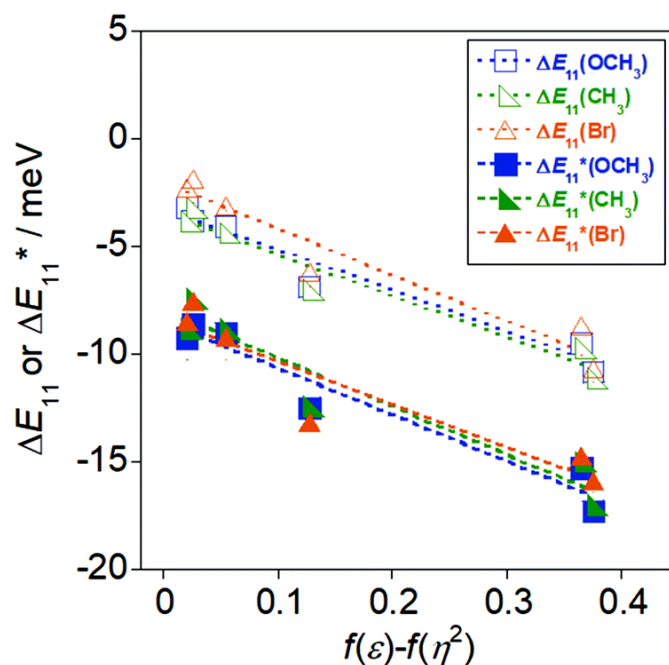


Fig. 2-14 Plots of ΔE_{11} and ΔE_{11}^* as a function of $f(\varepsilon)-f(\eta^2)$ for If-SWCNTs-OCH₃, -CH₃, and -Br that were treated by injection of aromatic solvents. The dotted lines were obtained by a linear approximation method ($R^2 > 0.9$).

Table 2-4 Peak wavelengths of E_{11} PL and E_{11}^* PL (λ_{11} and λ_{11}^*) of (a) If-SWCNTs-OCH₃/SDBS, (b) If-SWCNTs-CH₃/SDBS, and (c) If-SWCNTs-Br/SDBS treated with organic solvents. The energy shifts of ΔE_{11} and ΔE_{11}^* were calculated using the same equation shown in Table 2-2.

a)

	λ_{11} / nm	ΔE_{11} / meV	λ_{11}^* / nm	ΔE_{11}^* / meV
If-SWCNTs-OCH ₃ /SDBS	979.7	–	1127	–
toluene	982.7	-4	1135	-9
<i>o</i> -xylene	982.9	-4	1136	-9
<i>m</i> -xylene	982.2	-3	1136	-9
2,6-dichlorotoluene	985.1	-7	1139	-12
3,4-dichlorotoluene	987.1	-9	1142	-15
<i>o</i> DCB	988.2	-11	1145	-17

b)

	λ_{11} / nm	ΔE_{11} / meV	λ_{11}^* / nm	ΔE_{11}^* / meV
If-SWCNTs-CH ₃ /SDBS	978.2	–	1126	–
toluene	980.7	-3	1134	-7
<i>o</i> -xylene	981.6	-4	1135	-9
<i>m</i> -xylene	981.2	-4	1135	-9
2,6-dichlorotoluene	983.7	-7	1139	-12
3,4-dichlorotoluene	985.7	-10	1142	-15
<i>o</i> DCB	986.8	-11	1144	-17

c)

	λ_{11} / nm	ΔE_{11} / meV	λ_{11}^* / nm	ΔE_{11}^* / meV
If-SWCNTs-Br/SDBS	979.4	–	1141	–
toluene	981.8	-3	1148	-7
<i>o</i> -xylene	982.6	-4	1150	-9
<i>m</i> -xylene	982.2	-4	1149	-8
2,6-dichlorotoluene	984.9	-7	1154	-12
3,4-dichlorotoluene	986.6	-9	1155	-14
<i>o</i> DCB	987.6	-11	1157	-16

2-4. 2 章のまとめ

本章では偶然の発見により観測された If-SWCNT の界面活性剤交換による顕著な E_{11}^* PL シフトから着想を得て、If-SWCNT が示す E_{11}^* PL のソルバトクロミズム評価と特異性の検証に取り組んだ。そのために、If-SWCNT-NO₂/SDBS のミセル疎水空間に 15 種類の脂肪族と芳香族からなる有機溶媒を注入し、様々な極性の有機溶媒環境を形成させる手法によって系統的な検証を行った。従来の解析法を参考に ΔE_{11} と ΔE_{11}^* を ϵ と $f(\eta^2)$ でプロットしたが、明確な相関性は得られず E_{11} PL と E_{11}^* PL のソルバトクロミックシフト挙動の違いを議論できなかったことから、新たに溶媒の分子的特性により焦点を当てた解析法を開発した。ここでは特に、SWCNT と強く π - π 相互作用する芳香族溶媒の $f(\epsilon)$ - $f(\eta^2)$ に対する ΔE_{11}^* のプロットから、 ΔE_{11}^* と $f(\epsilon)$ - $f(\eta^2)$ の直線的な相関性と、 ΔE_{11} よりも ΔE_{11}^* が常に大きな値を示す (= 大きな波長シフト) を明らかにした。以上の結果と、シミュレーション結果ならびに既報をもとに、ドーブサイトでは励起子の局在化が起こり、この励起子が大きな双極子モーメントを有するために、芳香族溶媒分子と強く相互作用することを明らかにした。また、If-SWCNT のアリアル置換基を -NO₂ から -OCH₃ と -CH₃、-Br に変えた結果、既報の通りバンドギャップ変化は観測された一方、 $f(\epsilon)$ - $f(\eta^2)$ に対する ΔE_{11}^* のシフト挙動には変化は生じず、同等の応答性を示すことが分かった。この結果から、If-SWCNT と溶媒との相互作用においては、溶媒分子の相互作用は修飾分子よりもドーブサイトへの直接的な寄与が支配的である知見が得られた。また、Doorn らは、局在励起子緩和ダイナミクスに対する溶媒効果を検討するために、4-メトキシアリアル修飾 If-SWCNT (If-SWCNT-OCH₃) に対して [arylene]ethynylene polymer で被覆し、6 種の溶媒中 (H₂O と D₂O、methanol、dimethylformamide、tetrahydrofuran、toluene (80%)/ tetrahydrofuran (20%) の混合溶媒) に可溶化し、PL 寿命測定を行った¹⁵。その結果、 E_{11}^* PL 寿命は溶媒に応じて大きく変化することが明らかとなり (PL 寿命を短寿命成分と長寿命成分に分けた際、長寿命成分が約 100 ~350 ps で大きく変化した)、これはドーブサイトでは励起子が局在化することで、非発光性欠陥衝突などによる非輻射緩和過程が抑制された結果、局在励起子から溶媒の振動モードへのエネルギー移動である EVET が積極的に起こるためである。我々が示した PL エネルギー変化のみならず、緩和ダイナミクスにおいても溶媒効果を基にした検証により、拡散励起子とは異なる局在励起子の物性の特異性が示されている。

以上のようにアリアル修飾 If-SWCNT では、ドーブサイトにおいて局在化した励起子の物性変動が起き、それによって溶媒環境変化に対する敏感な E_{11}^* PL エネルギーシフトが生じることが明らかとなった。これらの結果は、If-SWCNT のドーブサイト構造設計と励起子物性制御の可能性を示唆するものであり、化学修飾にもとづくナノ材料の励起子制御が実現されるものと期待される

参考文献

1. Y. Miyauchi, *J. Mater. Chem. C*, 2013, **1**, 6499-6521.
2. T. Ando, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 2005, **74**, 777-817.
3. A. H. Brozena, M. Kim, L. R. Powell and Y. Wang, *Nat. Rev. Chem.*, 2019, **3**, 375-392.
4. B. J. Gifford, S. Kilina, H. Htoon, S. K. Doorn and S. Tretiak, *Acc. Chem. Res.*, 2020, **53**, 1791-

- 1801.
5. T. Shiraki, Y. Miyauchi, K. Matsuda and N. Nakashima, *Acc. Chem. Res.*, 2020, **53**, 1846-1859.
 6. T. Shiraki, *Chem. Lett.*, 2021, **50**, 397-404.
 7. D. Janas, *Mater. Horiz.*, 2020, **7**, 2860-2881.
 8. J. Zaumseil, *Adv. Optical Mater.*, 2021, **10**, 2101576.
 9. Y. Piao, B. Meany, L. R. Powell, N. Valley, H. Kwon, G. C. Schatz and Y. Wang, *Nat. Chem.*, 2013, **5**, 840-845.
 10. T. Shiraishi, G. Juhász, T. Shiraki, N. Akizuki, Y. Miyauchi, K. Matsuda and N. Nakashima, *J. Phys. Chem. C*, 2015, **120**, 15632-15639.
 11. T. Shiraishi, T. Shiraki and N. Nakashima, *Nanoscale*, 2017, **9**, 16900-16907.
 12. Y. Miyauchi, M. Iwamura, S. Mouri, T. Kawazoe, M. Ohtsu and K. Matsuda, *Nat. Photonics*, 2013, **7**, 715-719.
 13. M. Kim, L. Adamska, N. F. Hartmann, H. Kwon, J. Liu, K. A. Velizhanin, Y. Piao, L. R. Powell, B. Meany, S. K. Doorn, S. Tretiak and Y. Wang, *J. Phys. Chem. C*, 2016, **120**, 11268-11276.
 14. N. F. Hartmann, K. A. Velizhanin, E. H. Haroz, M. Kim, X. Ma, Y. Wang, H. Htoon and S. K. Doorn, *ACS Nano*, 2016, **10**, 8355-8365.
 15. X. He, K. A. Velizhanin, G. Bullard, Y. Bai, J.-H. Olivier, N. F. Hartmann, B. J. Gifford, S. Kilina, S. Tretiak, H. Htoon, M. J. Therin and S. K. Doorn, *ACS Nano*, 2018, **12**, 8060-8070.
 16. Y. Ohno, S. Iwasaki, Y. Murakami, S. Kishimoto, S. Maruyama and T. Mizutani, *Phys. Status Solidi B*, 2007, **244**, 4002-4005.
 17. C. A. Silvera-Batista, R. K. Wang, P. Weinberg and K. J. Ziegler, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 6990-6998.
 18. R. K. Wang, W.-C. Chen, D. K. Campos and K. J. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 16330-16337.
 19. R. B. Weisman and S. M. Bachilo, *Nano Lett.*, 2003, **3**, 1235-1238.
 20. T. Shiraki, S. Uchimura, T. Shiraishi, H. Onitsuka and N. Nakashima, *Chem. Commun.*, 2017, **53**, 12544-12547.
 21. D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 84th edition*.
 22. A. D. Bochevarov, E. Harder, T. F. Hughes, J. R. Greenwood, D. A. Braden, D. M. Philipp, D. Rinaldo, M. D. Halls, J. Zhang and R. A. Friesner, *Int. J. Quantum Chem*, 2013, **113**, 2110-2142.
 23. C. A. Silvera-Batista and K. J. Ziegler, *Langmuir*, 2011, **27**, 11372-11380.
 24. T. Shiraki, T. Shiraishi, G. Juhász and N. Nakashima, *Sci. Rep.*, 2016, **6**, 28393.
 25. F. J. Berger, J. Luttgens, T. Nowack, T. Kutsch, S. Lindenthal, L. Kistner, C. C. Muller, L. M. Bongartz, V. A. Lumsargis, Y. Zakharko and J. Zaumseil, *ACS Nano*, 2019, **13**, 9259-9269.
 26. M. Jones, C. Engtrakul, W. K. Metzger, R. J. Ellingson, A. J. Nozik, M. J. Heben and G. Rumbles, *Phys. Rev. B*, 2005, **71**, 115426.

27. Y. Miyauchi, R. Saito, K. Sato, Y. Ohno, S. Iwasaki, T. Mizutani, J. Jiang and S. Maruyama, *Chem. Phys. Lett.*, 2007, **442**, 394-399.
28. B. A. Larsen, P. Deria, J. M. Holt, I. N. Stanton, M. J. Heben, M. J. Therien and J. L. Blackburn, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 12485-12491.
29. P. Suppan, *J. Photochem. Photobiol. A*, 1990, **50**, 293-330.
30. W. Chen, L. Duan and D. Zhu, *Environ. Sci. Technol.*, 2007, **41**, 8295-8300.
31. H. Kwon, A. Furmanchuk, M. Kim, B. Meany, Y. Guo, G. C. Schatz and Y. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 6878-6885.
32. B. J. Gifford, S. Kilina, H. Htoon, S. K. Doorn and S. Tretiak, *J. Phys. Chem. C*, 2018, **122**, 1828-1838.
33. J. T. Glückert, L. Adamska, W. Schinner, M. S. Hofmann, S. K. Doorn, S. Tretiak and A. Högele, *Phys. Rev. B*, 2018, **98**, 195413.
34. N. Ghoneim and P. Suppan, *Spectrochim. Acta, Part A*, 1995, **51**, 1043-1050.
35. T. Shiraki, H. Onitsuka, T. Shiraishi and N. Nakashima, *Chem. Commun.*, 2016, **52**, 12972-12975.
36. H. Onitsuka, T. Fujigaya, N. Nakashima and T. Shiraki, *Chem. Eur. J.*, 2018, **24**, 9393-9398.
37. Y. Nakagawa, B. Yu, Y. Niidome, K. Hayashi, A. Staykov, M. Yamada, T. Nakashima, T. Kawai, T. Fujigaya and T. Shiraki, *J. Phys. Chem. C*, 2022, **126**, 10478-10486.
38. C. Hansch, A. Leo and R. W. Taft, *Chem. Rev.*, 1991, **91**, 165-195.

3 章 If-SWCNT のドーピングサイト構造と PL ソルバトクロミックシフトに基づく励起子物性の評価

3-1. 序

If-SWCNT では、ドーピングサイト構造が、 E_{11}^* PL の波長 (=励起子エネルギー) を大きく変化させること (1100~1300 nm) が明らかとなっている¹。しかし、ドーピングサイトに局在化した励起子の物性は、多くが未解明であり、任意の励起子エネルギーや励起子拡散挙動の制御をはじめとしたさらなる機能発現のために物性の詳細な理解を可能にする評価技術の開発が求められている。その中、2章では、ニトロアリアル修飾 If-SWCNT (If-SWCNT-NO₂) に対して、種々の有機溶媒を用いて溶媒環境を形成させ、PL ソルバトクロミズム挙動からドーピングサイトにトラップされた局在励起子の物性変化を示した。ここでは、独自に溶媒配向分極パラメーターを選出し、芳香族と脂肪族の分子構造による分類を基に PL シフトの解析を実施した。その結果、ドーピングサイトの局在励起子が示す E_{11}^* PL において、未修飾サイトの拡散励起子が示す E_{11} PL よりも 6 meV 程度の大きなエネルギーシフトが観測され、励起子物性の変化を示した。また、アリアル基の p 位の置換基の構造が異なった際の PL ソルバトクロミズムを評価した場合には、置換基毎の E_{11}^* PL のソルバトクロミックシフトに差は確認されず、アリアル基の置換基構造の違いは局在励起子の物性変調の要因にならないことが分かった。一方で、ドーピングサイト上のアリアル基の分子構造 (置換基構造など) ではなく、チューブの修飾構造が If-SWCNT の波長の大幅な変化 (100 nm 程度) を導けることが知られている。二つのアリアルジアゾニウム塩をメチレンリンカーで繋いだビスアリアルジアゾニウム塩を用いて合成されるビスアリアル修飾 If-SWCNT (If-SWCNT-*bA*) では、近接して二つの sp^3 炭素がドーピングされたサイト (近接アリアル修飾サイト: Ar_{prox} サイト) が形成される (Fig. 3-1)。 Ar_{prox} サイトは E_{11}^{2*} PL (~1250 nm) を示し、単一アリアル修飾サイト (Ar_{mono} サイト) が示す E_{11}^* PL より大きくレッドシフトしている^{2,3}。また、オゾンを使った酸化反応を利用して SWCNT に化学修飾を行った酸素ドーピング If-SWCNT (If-SWCNT-O) では、 sp^2 炭素型のエーテル型と sp^3 炭素型のエポキシ型の修飾構造が異なるドーピングサイト (エーテル型ドーピングサイト: O_{ether} サイトとエポキシ型ドーピングサイト: O_{epox} サイト) が形成され、それぞれ E_{11}^{*a} PL (~1150 nm) と E_{11}^{*b} PL (~1250 nm) を示し、それぞれ波長が大きく異なる^{4,6}。このようにチューブの修飾構造変化によって顕著な PL 波長変化が起こり、これはチューブの修飾構造変化が SWCNT の結晶構造や対称性に対して比較的大きな摂動を与えることが要因であると考えられる。よって、これらの材料の違いを比較することで、局在励起子の励起子物性の違いやその特性解明につながると考えた。

そこで本研究では、PL ソルバトクロミズム解析を If-SWCNT-*bA* と If-SWCNT-O に対して実施することで、修飾構造と励起子物性の関連性を評価することを目的とした。

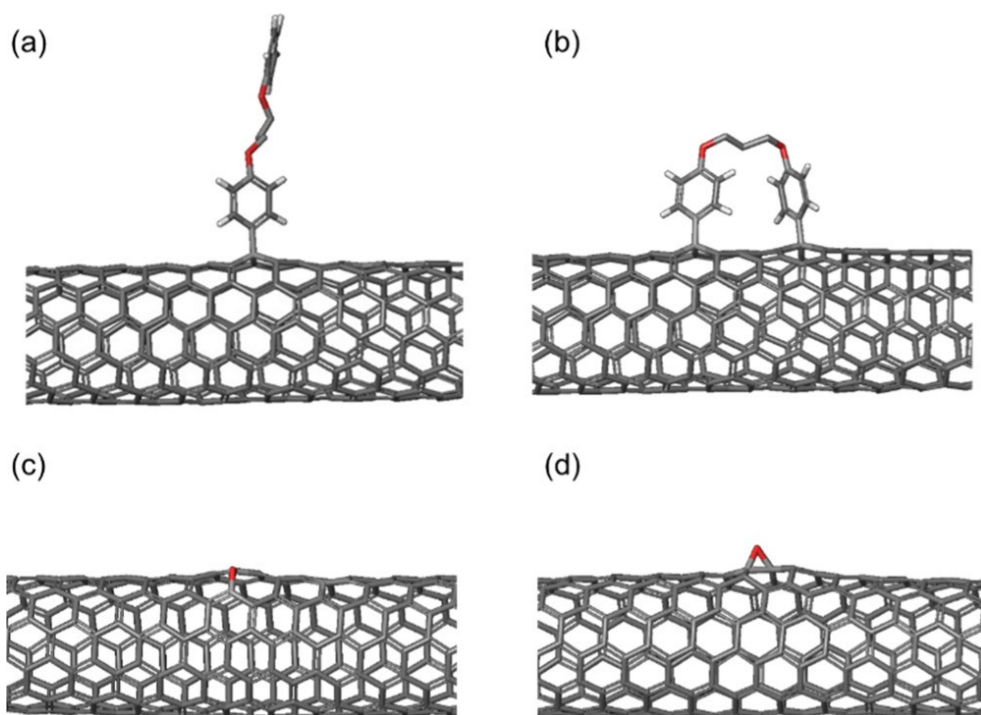


Fig. 3-1 Structural images of (a) monoaryl-doped (Ar_{mono}) sites and (b) proximal aryl-doped (Ar_{prox}) sites for If-SWCNTs-*bA* and (c) ether- and (d) epoxide-type doped (O_{ether} and O_{epox} , respectively) sites for If-SWCNTs-O, in which an oxygen atom was depicted with red color.

3-2. 実験

3-2-1. 使用試薬

• Single-walled carbon nanotubes (SWCNT) (CoMoCAT, (6,5)-rich)	(Aldrich)
• Sodium dodecyl sulfate (SDS)	(Aldrich)
• D ₂ O	(Cambridge Isotope)
• Sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS)	(TCI)
• 2,6-Dichlorotoluene	(TCI)
• 3,4-Dichlorotoluene	(TCI)
• <i>o</i> -Dichlorobenzene (<i>o</i> DCB)	(TCI)
• 1-Chlorohexance	(TCI)
• Toluene	(Wako)
• <i>o</i> -Xylene	(Wako)
• <i>m</i> -Xylene	(Wako)
• Hexane	(Wako)
• Carbon tetrachloride	(Wako)
• Chloroform	(Wako)

•1-Chlorobutane (Wako)

3-2-2. 使用機器

- バス型超音波照射装置:BRANSON CPX5510 H-J (Yamato)
- プローブ型超音波照射装置:UD-200 (TOMY)
- 分離用小型超遠心機:himac CS100 GXL (日立工機株式会社)
- 近赤外蛍光分光光度計:FluorologR-3 (堀場製作所)
- 紫外可視近赤外吸収分光光度計:V-670 (日本分光)
- オゾン発生器:ED-OG-R4BW (エコデザイン社)

3-2-3. ビスアリアル修飾 If-SWCNT (If-SWCNT-*bA*) の合成

If-SWCNT-*bA* は、既報^{2,3}に基づき合成した。0.20 wt% SDS 重水溶液に可溶化した SWCNT に対して、メチレン鎖長が 3 のビスアリアルジアンモニウム塩 (*bA*, Fig. 3-2) の重水溶液 (0.50 μg/mL) を等量混合し、遮光下で 6 日間静置することで局所化学修飾を施した。このような SDS ミセル被覆 If-SWCNT-*bA* を If-SWCNT-*bA*/SDS と記載する。有機溶媒注入実験においてチューブの安定分散を保つために^{7,8}、1.0 wt% SDBS 重水溶液を等量添加することで、熱力学的なプロセスにより SDS から SDBS への可溶化剤交換を行った⁹。

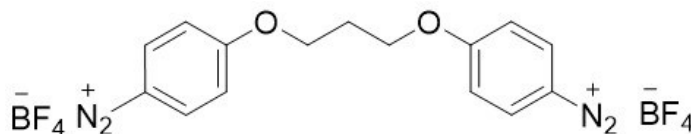


Fig. 3-2 Chemical structure of *bA*.

3-2-4. 酸素ドーピング If-SWCNT (If-SWCNT-O) の合成

If-SWCNT-O は、既報⁴のオゾンを用いた酸化反応により合成した。酸素ガスからオゾン発生装置 (オゾン発生条件 圧力:0.1 MPa、流量:150 mL/min、電流:2 A) よりオゾンを発生させ重水にバブリングすることでオゾン処理溶液を作製した。SWCNT/SDBS 重水溶液 20.0 mL に対し、オゾン処理溶液 15.0 mL と重水 5.0 mL を加えた。その後デスクランプで 18 h 光照射行うことで If-SWCNT-O を作製した。

3-2-5. 有機溶媒注入法による If-SWCNT-*bA* と If-SWCNT-O への有機溶媒環境形成

If-SWCNT 周囲のマイクロな有機溶媒環境形成は、既報^{7,8}を基に 2 章にて最適化した条件により行った。6 mL スクリュー管に If-SWCNT-*bA* (もしくは If-SWCNT-O) /SDBS 溶液 1.5 mL を加え、その後 11 種類の水と非混和な有機溶媒 (hexane, carbon tetrachloride, chloroform, 1-chlorohexane, 1-chlorobutane, toluene, *m*-xylene, *o*-xylene, 2,6-dichlorotoluene, 3,4-dichlorotoluene, *o*DCB) のいずれかを 1.5 mL 加えた後、2000 rpm、1.0 min ボルテックスにより攪拌した。この操作により SDBS とナノチューブの界面の疎水空間に有機溶媒層が形成される^{7,8}。一晩静置後、水層を蓋付き蛍光

セルに回収し PL スペクトル測定と UV/Vis/NIR 吸収スペクトル測定を行った。また、得られた PL スペクトルは各ピークの重なりを考慮するために Voigt 関数を用いてピーク分離解析を行った (Fig. 3-3)。

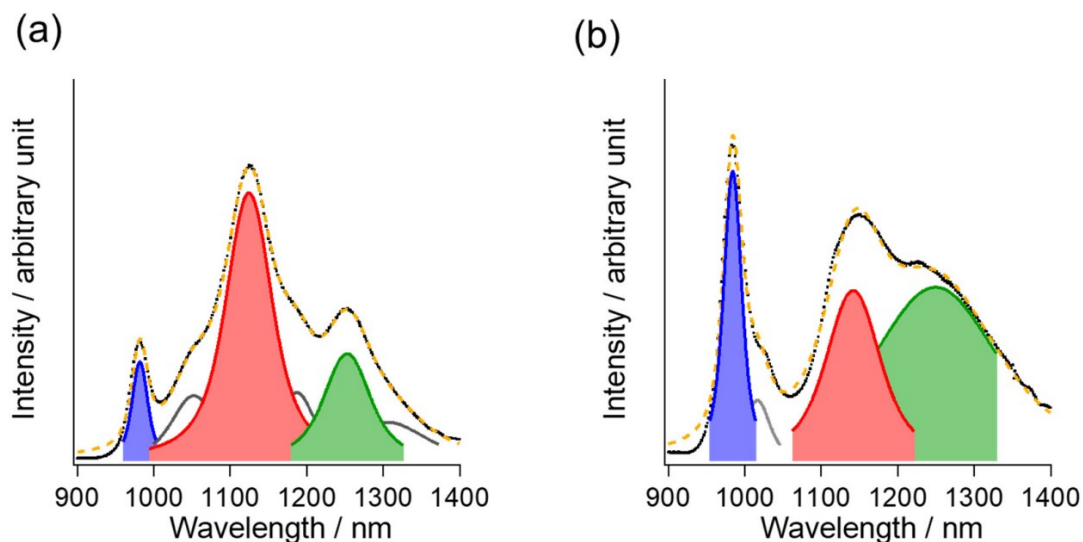


Fig. 3-3 Deconvoluted PL spectra of If-SWCNTs-*bA*/SDBS (a) and If-SWCNTs-*O*/SDBS (b). The black dotted lines represent experimental spectra and the orange dashed lines represent ensemble spectra composed of the deconvoluted ones. All spectra were deconvoluted in a similar way.

3-2-6. 理論計算

長さ約 4 nm の (6, 5) SWCNT に末端を水素キャッピングしたモデルを使用した。ユニットセルの形状、エネルギー、電子構造の計算には、SCC-density functional tight binding (DFTB) 法¹⁰を用い、DFTB+ プログラム (ver. 19.1)¹¹ と "mio" Slater-Koster set¹⁰ により行った。DFTB は半経験的手法であり、SWCNT の電子準位計算を行った実績がある¹²。本計算法の精度は、最小限の基底セットを用いた純粋な DFT 計算と同等か、それ以上である¹³。収束基準 5 meV で構造最適化を行った。電子的収束基準は SCF サイクルにおいて 0.27 eV であった。混合パラメーターを 0.2 として Broyden 混合を適用した。また、最低 50 の電子励起は、GBSA 陰溶媒モデルと SCM-ADF パッケージ^{14,15} に実装された Casida 形式¹⁶ による時間依存 DFTB を用いて計算した。溶媒効果は、トルエン環境、クロロホルム環境、真空環境でのモデルの時間依存 DFTB 計算結果のピーク波長の差から算出した。

3-3. 結果と考察

3-3-1. If-SWCNT-*bA* の PL ソルバトクロミズム

Fig. 3-4 (a) に、SDS 被覆および SDBS 被覆後の If-SWCNT-*bA* の吸収スペクトルを示す。980

nm 付近のピークは、(6, 5) SWCNT の E_{11} 遷移に帰属される¹⁷。If-SWCNT-*bA*/SDBS が示す E_{11} 吸収ピークは、If-SWCNT-*bA*/SDS と比較して 10 meV ブルーシフトした。これは、SDBS ミセルが SDS ミセルよりも SWCNT に対して密にパッキングし、低い誘電環境が形成されたためと考えられる⁹。また、PL スペクトルにおいても、PL ピークのブルーシフトが観測されたことから、誘電環境の変化を示す結果が同様に得られた (Fig. 3-4 (b))。以上の吸収スペクトルと PL スペクトル変化の結果は、白木らの透析膜を用いた SDS から SDBS への置換の結果²と同様であった。したがって、今回の界面活性剤交換処理により If-SWCNT-*bA* を SDBS ミセルで被覆できたと考えた。Fig. 3-5 に、有機溶媒注入前後の If-SWCNT-*bA*/SDBS の PL スペクトルを示す。If-SWCNT-*bA*/SDBS において、982.1 と 1125、1253 nm にピークが観測され、それぞれ (6, 5) If-SWCNT-*bA* の E_{11} PL と E_{11}^* PL、 E_{11}^{2*} PL に帰属される (Fig. 3-6)^{2,3}。 E_{11} PL と E_{11}^* PL は、それぞれ未修飾サイトと $A_{r_{mono}}$ サイトからの発光に帰属される。この $A_{r_{mono}}$ サイトは、*bA* における二つのアリールジアゾニウム基のうち、片側だけが反応したときに形成されたモノアリール修飾構造と考えられる²。 E_{11}^{2*} PL は *bA* の二つ修飾によって生じた近接アリール修飾構造からなる $A_{r_{prox}}$ サイトの輻射遷移に帰属される^{2,3}。この長波長発光の E_{11}^{2*} PL は、*bA* による化学修飾が $A_{r_{prox}}$ サイトのチューブ構造の対称性の破れを大きく誘起し、HOMO と LUMO のエネルギーシフトが起こり、 $A_{r_{mono}}$ サイトと比較してより狭いエネルギーギャップを形成したためと考えられる¹⁸。注入した溶媒の誘電率が高まるほど、 E_{11} PL と E_{11}^* PL、 E_{11}^{2*} PL の強度が低下する傾向が見られた (Fig. 3-5)。これは、励起子再結合過程に対する誘電遮蔽効果¹⁹や溶媒分子の Electronic to vibrational energy transfer (EVET)²⁰ により励起子の非輻射緩和過程が促進されたためと考えられ、類似の挙動は、2 章のニトロアリール修飾 If-SWCNT (If-SWCNT-NO₂) においても観測された²¹。また、Vis/NIR 吸収スペクトルでは、983.5 nm に (6, 5) SWCNT の E_{11} 遷移に帰属される吸収ピークが観測された。 E_{11}^* と E_{11}^{2*} 遷移に帰属される吸収は観測されず (Fig. 3-7)、これは既報と同様に化学修飾量がわずかなためである²。

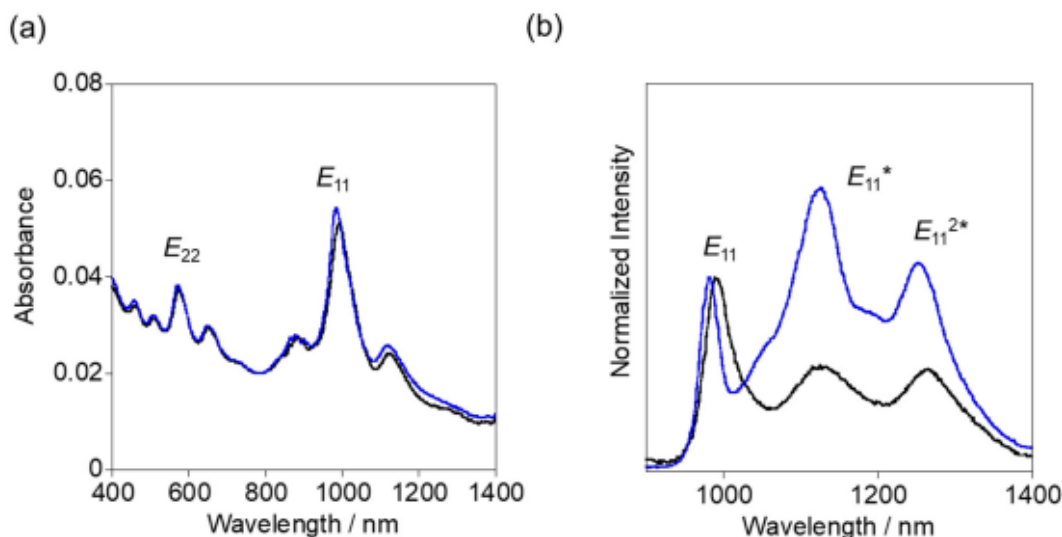


Fig. 3-4 (a) Vis/NIR absorption and (b) normalized PL spectra of If-SWCNTs-*bA*/SDS (black line) and /SDBS (blue line).

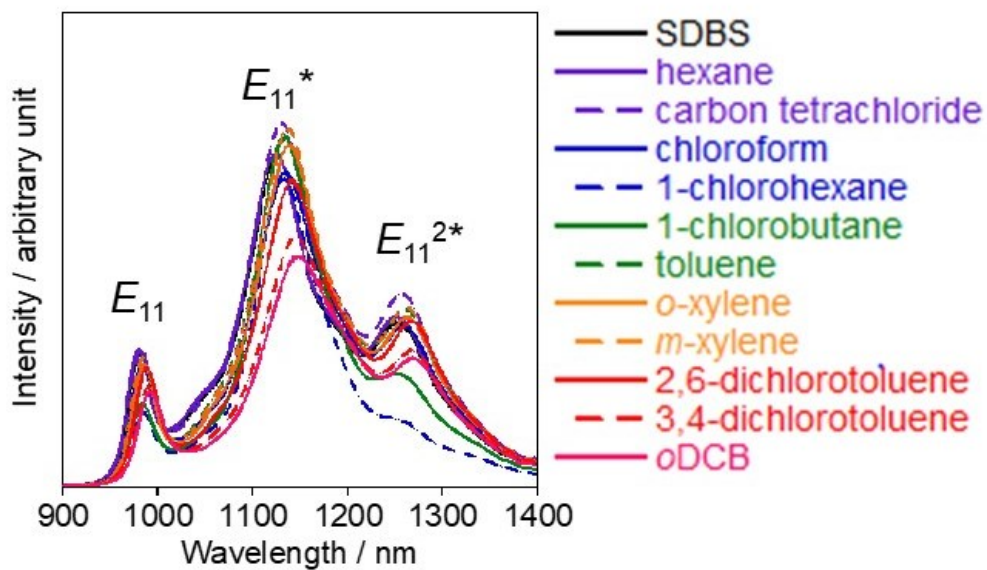


Fig. 3-5 PL spectra of If-SWCNTs-*bA* before (“SDBS”) and after organic solvent injection, $\lambda_{ex} = 570$ nm.

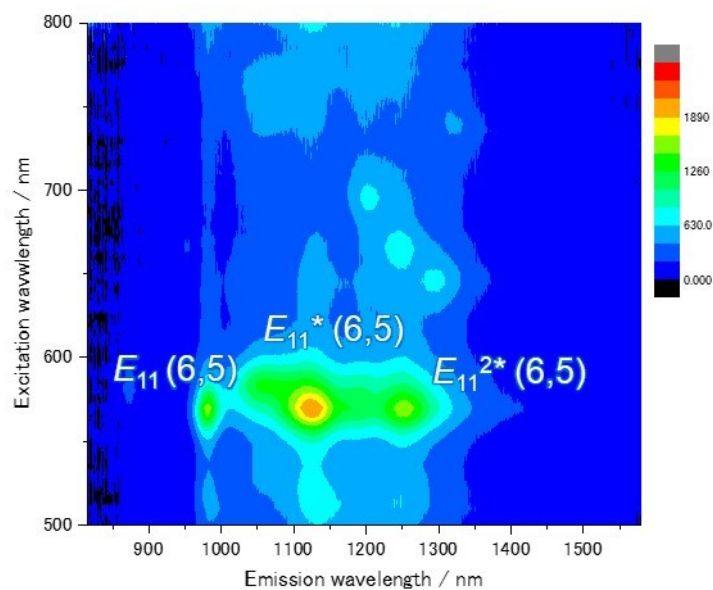


Fig. 3-6 PL map of If-SWCNTs-*bA*/SDBS.

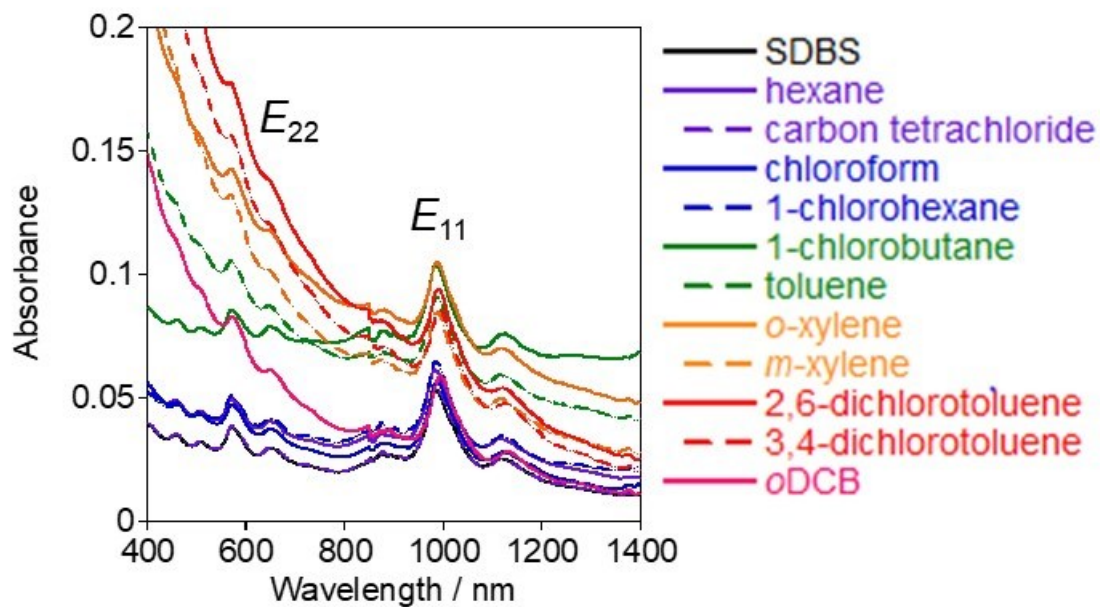


Fig. 3-7 Vis/NIR absorption spectra of 1f-SWCNTs-*bA* before (“SDBS”) and after organic solvent injection.

Table 3-1 Peak wavelengths (λ) and energy shifts (ΔE) of E_{11} PL, E_{11}^* PL, and E_{11}^{2*} PL of If-SWCNTs-*bA*/SDBS treated with organic solvents.

	λ_{11} / nm	ΔE_{11} / meV	λ_{11}^* / nm	ΔE_{11}^* / meV	λ_{11}^{2*} / nm	ΔE_{11}^{2*} / meV
If-SWCNTs- <i>bA</i> /SDBS	982.1	-	1125	-	1253	-
hexane	980.7	2	1124	1	1252	1
carbon tetrachloride	983.3	-2	1129	-4	1257	-3
chloroform	985.0	-4	1132	-7	1260	-5
1-chlorohexane	985.1	-4	1130	-5	1255	-1
1-chlorobutane	984.8	-3	1131	-6	1257	-3
toluene	985.0	-4	1134	-9	1261	-6
<i>o</i> -xylene	986.2	-5	1137	-12	1263	-8
<i>m</i> -xylene	985.4	-4	1136	-10	1262	-7
2,6-dichlorotoluene	989.2	-9	1140	-14	1267	-11
3,4-dichlorotoluene	992.3	-13	1143	-17	1269	-12
<i>o</i> DCB	993.3	-14	1144	-19	1270	-13

The energy shifts of ΔE_{11} , ΔE_{11}^* , and ΔE_{11}^{2*} were calculated using the following equation

$$\Delta E = hc \left(\frac{1}{\lambda_{\text{organic solvent}}} - \frac{1}{\lambda_{\text{SDBS}}} \right) \quad (3-1)$$

h : Plank constant, c : light velocity, λ : λ_{11} or λ_{11}^* subscription of “organic solvent” and “SDBS” corresponds to the injected organic solvent and the SDBS micelle coated states (before injection), respectively.

11 種類の有機溶媒注入の結果、 E_{11} PL と E_{11}^* PL、 E_{11}^{2*} PL はいずれもレッドシフトを示し、その波長位置は用いた溶媒極性に応じて変化した (E_{11} PL: 980.7-993.3 nm、 E_{11}^* PL: 1124-1144 nm、 E_{11}^{2*} PL: 1252-1270 nm) (Table 3-1)。このような PL のレッドシフトは、各サイトにおいて溶媒の極性によって電子間反発相互作用エネルギーが励起子束縛エネルギーよりも大きく減少したために光学バンドギャップの狭帯域化が起きたためだと考えられる²²。ここで、2 章と同様に芳香族と脂肪族に有機溶媒を分類することで、溶媒分子の性質や相互作用に基づく解析を行った²¹。Fig. 3-8 には、SDBS ミセル被覆環境を基準とした際の E_{11} PL と E_{11}^* PL、 E_{11}^{2*} PL のエネルギーシフト (ΔE_{11} と ΔE_{11}^* 、 ΔE_{11}^{2*}) を芳香族溶媒の配向分極パラメーター: $f(\epsilon)-f(\eta^2) = 2(\epsilon-1)/(2\epsilon+1) - 2(\eta^2-1)/(2\eta^2+1)$ ²³ に対してプロットした図を示す。ここで、 ϵ と η はそれぞれ溶媒の誘電率と屈折率である。 ΔE_{11} と ΔE_{11}^* 、 ΔE_{11}^{2*} は $f(\epsilon)-f(\eta^2)$ に対して直線的に減少した。従来、マクロな極性パラメーターである ϵ が SWCNT のソルバトクロミックシフトの解析に用いられてきた^{22, 24, 25}。一方で、ミクロな極性パラメーターである $f(\epsilon)-f(\eta^2)$ ^{19, 26, 27} と誘起分極パラメーター: $f(\eta^2) = 2(\eta^2-1)/(2\eta^2+1)$ ⁷ は、溶質分子に対する溶媒分子の永久双極子モーメントや分極率の作用を分けて記述できる特徴がある²³。従って、 $f(\epsilon)-f(\eta^2)$ を用いてエネルギーシフトの解析を行うことで、溶媒の双極子モーメントとナノチューブの極性の分子的な相互作用を議論することが可能になる^{19, 26}。If-SWCNT-*bA* の PL と吸収スペ

クトルにおける ΔE_{11} は、 $f(\varepsilon)-f(\eta^2)$ に対する同様な線形的減少挙動を示し、そのエネルギー差は 1 meV 以内に留まった (Fig. 3-9)。これは、 E_{11} 遷移がバンド端の遷移であり、励起状態と遷移状態におけるコンホメーション変化がわずかであるためと考えられる²⁸。また、脂肪族溶媒の結果に着目すると (Fig. 3-10)、 ΔE_{11} と ΔE_{11}^* 、 ΔE_{11}^{2*} のシフト量はいずれに 7 meV 以内に留まった。これは、脂肪族溶媒が SDBS ミセルと類似の脂肪族性の誘電環境を形成したためだと考えられる。よって、芳香族溶媒の系において、PL の大きなエネルギーシフトならびに ΔE_{11} と ΔE_{11}^* 、 ΔE_{11}^{2*} の $f(\varepsilon)-f(\eta^2)$ に対する線形な減少挙動が得られることが分かった。

ここから、エネルギーシフトの $f(\varepsilon)-f(\eta^2)$ に対する線形近似を基に、その傾きや絶対値 (切片) の差から定量的な議論を行う。最初に解析モデルの構築を行った。まず、溶媒分子の極性を、双極子モーメントと分極率に分け、それぞれ $f(\varepsilon)-f(\eta^2)$ と $f(\eta^2)$ で表現した²³。続いて、光学遷移に伴う溶質 (If-SWCNT) の極性変化に関しても、光学遷移過程における (a) 双極子モーメント変化 ($\Delta\mu$) と (b) 分極率変化 ($\Delta\alpha$) の二種類に分けた^{23, 29}。特に $\Delta\alpha$ については、Strano らは、未修飾 SWCNT の励起状態-基底状態間の分極率変化が長軸方向の励起子分極率に近似できることを提唱しており²⁶、双極子モーメント変化も同様に励起子双極子モーメントと見なせると考えた。励起子分極率に関して、SWCNT の励起子は、ワニエ型励起子 (結晶構造中に電子とホールが広がる) と見なされ³⁰、ナノ結晶中のワニエ型励起子は、有機分子のフレンケル型励起子 (電子とホールが分子中に強く束縛される) と比較して分極率が 1000 倍ほど大きくなることが知られており、外部電場に対する大きな PL シフト (シュタルクシフト) が観測される³¹。加えて、ナノ半導体の欠陥サイトでは、その双極子モーメントに基づくシュタルクシフトが観測される³²。したがって、If-SWCNT の局在励起子への溶媒からの摂動を説明するには、励起子の双極子モーメントと分極率の二つの要素を考慮する必要があると考えた。Strano らは、未修飾 SWCNT のエネルギーシフト (ΔE) が SWCNT の励起子分極率と溶媒の双極子モーメントとの相互作用から、(3-2) 式で表せることを提唱した²⁶。

$$\Delta E = -L_1 \frac{\Delta\alpha}{R^3} \Delta[f(\varepsilon) - f(\eta^2)] \quad (3-2)$$

ここで L_1 は、変動係数、 $\Delta\alpha$ は基底状態と励起状態間の分極率変化=励起子分極率であり、 R は SWCNT の半径である。しかし、(3-2) 式は、4 種類あるソルバトクロミズムの相互作用²³のうち、溶媒の永久双極子モーメントと溶質の分極率変化の相互作用のみしか考慮していない。そこで、ソルバトクロミックシフトを (1) 溶媒双極子モーメント-励起子双極子モーメントの項と (2) 溶媒双極子モーメント-励起子分極率の項、(3) 溶媒分極率-励起子双極子モーメントの項、(4) 溶媒分極率-励起子分極率の項の線形近似で表すことを考えた。ただし、(1) の項は、If-SWCNT が示す PL の緩和時間 (~100 ps) が短いこと^{20, 25, 33}と有機溶媒分子がチューブ表面で強く吸着する^{34, 35} ために、溶媒は If-SWCNT の双極子モーメント変化に対して十分な配向分極ができないと考えられるため、今回観測されたエネルギー変化に寄与しないと考えた。ここで、 L_2 は変動係数であり、 $\Delta\mu^2$ は、永久双極子モーメントの二乗変化 (励起子双極子モーメントの二乗に比例する ($\Delta\mu^2 \propto (\Delta\mu)^2$) である。すると、Fig. 3-8 の近似曲線は、(3-3) 式で説明でき、その切片 (A) は、(3-4) 式で表現され

る。

$$\Delta E = -L_1 \frac{\Delta\alpha}{R^3} \Delta[f(\varepsilon) - f(\eta^2)] + A \quad (3-3)$$

$$A = -\frac{1}{R^3} \left(L_2 \Delta\alpha + \frac{\Delta\mu^2}{2} \right) \Delta f(\eta^2) \quad (3-4)$$

ΔE_{11} と ΔE_{11}^* の $f(\varepsilon)-f(\eta^2)$ に対する近似直線の傾きは、それぞれ -26.9 ± 2.8 と -22.0 ± 3.2 meV となった。これらの値は、2 章の lf-SWCNT-NO₂ の値とほぼ同じであった (ΔE_{11} : -23.2 ± 2.2 meV、 ΔE_{11}^* : -20.3 ± 3.8 meV)。ここで変動係数 (L_1 と L_2) は溶媒固有の値と見なせること^{7, 19, 36}と各発光サイトは同一の (6, 5) ナノチューブ中に存在することから、各発光サイトで L_1 と R は同値と考えられる。よって、 ΔE_{11} と ΔE_{11}^* の $f(\varepsilon)-f(\eta^2)$ に対する傾きはほぼ同値であったことから、(3-3) 式より未修飾サイトと Ar_{mono} サイトの励起子分極率 ($\Delta\alpha$) は同程度と結論づけられる。また、シフト量の絶対値に着目すると、 ΔE_{11}^* の絶対値は常に ΔE_{11} のものよりも常に 5 meV 程度大きくなった。このシフトは、(3-4) 式より励起子分極率はほぼ同値であるため、可変となる $\Delta\mu^2$ が絶対値に違いをもたらしたと考えられる。DFT 計算によると、 Ar_{mono} サイトにおける電子の局在化と双極子モーメントの発現 (~ 0.6 Debye) が示されている³⁷。従って、 Ar_{mono} サイトにおいても大きな励起子双極子モーメントが発現すると考えられ、これにより芳香族性溶媒分子と強く相互作用することで、 E_{11}^* PL の大きなシフトが観測されたと考えられる。この E_{11}^* PL シフトの結果は、2 章の単一アリアル修飾 lf-SWCNT の結果²¹ とよく一致し、lf-SWCNT-*bA* の E_{11}^* PL が単一のアリアル修飾サイト由来の発光に帰属できることを示唆している。

続いて、 Ar_{prox} が示した ΔE_{11}^{2*} の結果について説明する。 ΔE_{11}^{2*} の $f(\varepsilon)-f(\eta^2)$ に対する傾きは、 -16.6 ± 3.3 meV であり、 ΔE_{11} のものよりも小さかった。この結果は溶媒の配向分極作用が Ar_{prox} で小さいことを意味し、(3-3) 式より傾きは、励起子分極率を示すため、 Ar_{prox} において励起子分極率が小さくなったと示唆される。シフト量の絶対値に着目すると、 ΔE_{11}^{2*} は ΔE_{11} と ΔE_{11}^* の中間の値を示した。このことは、(3-4) 式より、 Ar_{prox} サイトでは、 Ar_{mono} サイトと比較して、励起子の双極子モーメントや励起子分極率が小さくなったことが考えられる。我々は、 Ar_{prox} サイトにおいて、励起子が強く局在化することで、後者の励起子分極率が減少したためと考えた。Flügge の第一原理によると励起子をトラップするエネルギーの深さが深いほど、励起子はその領域に強く局在化するとされている³⁸。従って、より低エネルギーの E_{11}^{2*} PL を示す Ar_{prox} サイトでは、 Ar_{mono} サイトや未修飾サイトと比較して励起子が強く局在化すると考えられる。そして、 Ar_{prox} サイトにおいて電子とホールが広がりが抑制されることで、励起子分極率が減少し、溶媒との相互作用が弱まったと考えられる³¹。以上より lf-SWCNT の局在励起子の環境応答性は、ドーパサイト構造に基づいて変わることが明らかとなった。

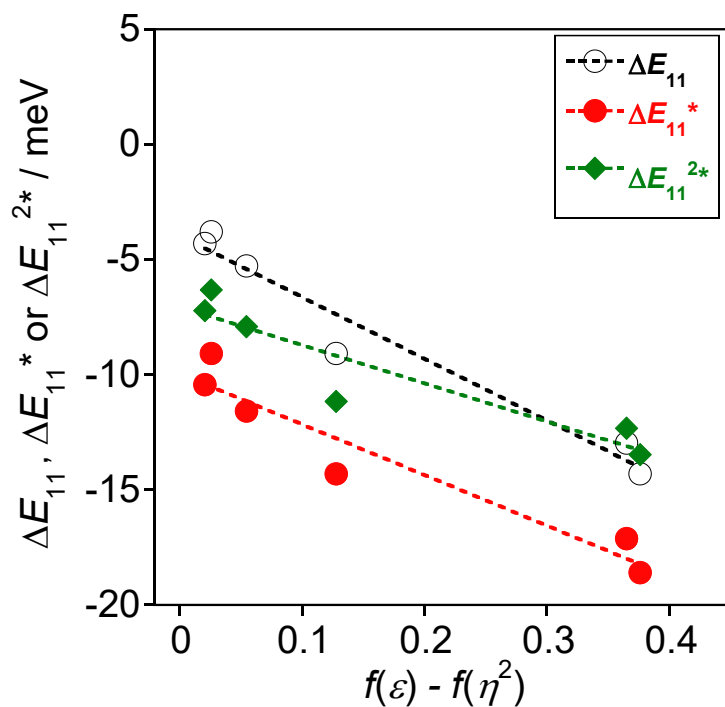


Fig. 3-8 Plots of ΔE_{11} , ΔE_{11}^* , and ΔE_{11}^{2*} for lf-SWCNTs-*bA* as a function of $f(\epsilon)-f(\eta^2)$ for aromatic solvents. The dotted lines were obtained by a linear approximation method.

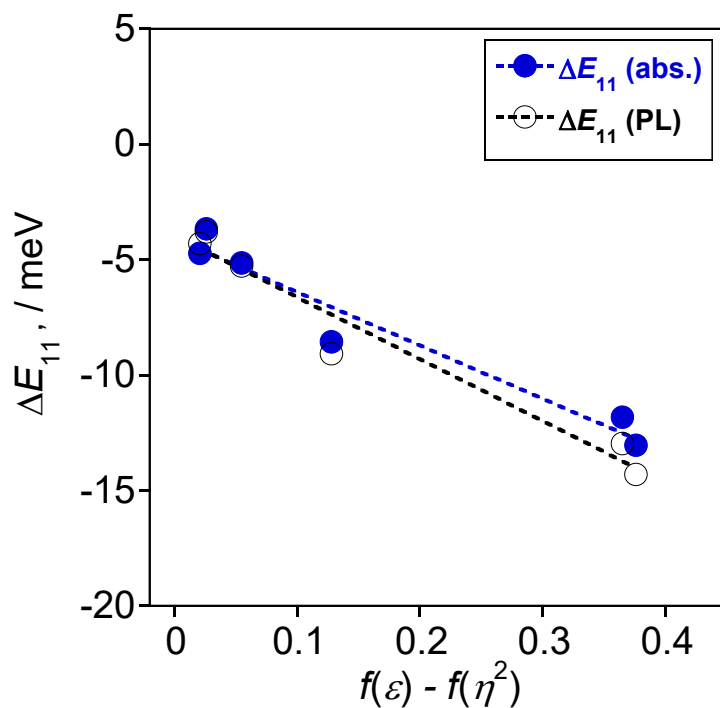


Fig. 3-9 Plots of ΔE_{11} for absorption and PL from lf-SWCNTs-*bA*, as a function of $f(\epsilon)-f(\eta^2)$ for aromatic solvent microenvironments.

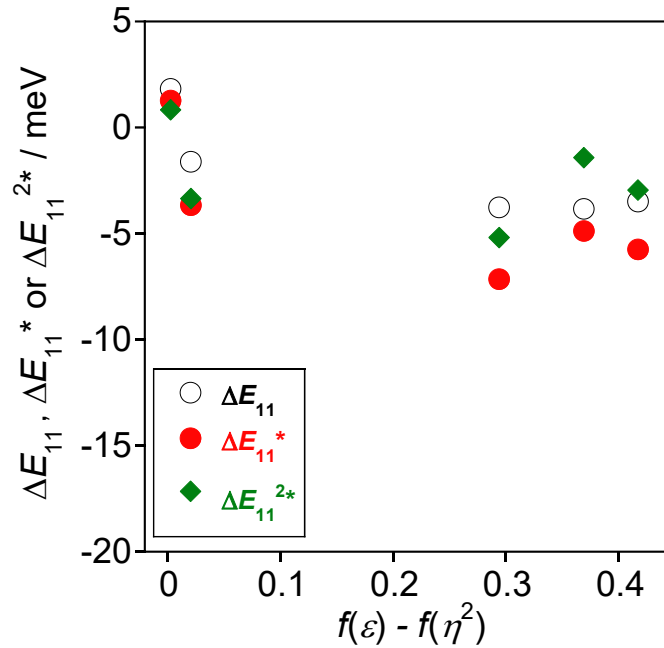


Fig. 3-10 Plots of ΔE_{11} , ΔE_{11}^* , and ΔE_{11}^{2*} for If-SWCNTs-*bA* as a function of $f(\epsilon)-f(\eta^2)$ for aliphatic solvents.

If-SWCNT-*bA* では、ビスアリールジアンモニウム塩のメチレンリンカーの鎖長が長くなると、 E_{11}^{2*} PL ピークがブルーシフトすることが報告されている²。これは、二つの sp^3 炭素欠陥が距離をとって配置されるようになると、ナノチューブの結晶構造に対するドープ作用が弱まり、 Ar_{prox} サイトにおけるバンドギャップの狭帯域化の効果が小さくなるためと考えられる。このメチレン鎖長が E_{11}^{2*} PL のソルバトクロミズムに与える作用を評価するために、メチレン鎖が 5 と 9 のビスアリールジアンモニウム塩 (*b5A* と *b9A*) を用いて If-SWCNT-*b5A* と If-SWCNT-*b9A* を合成し (Fig. 3-11)、If-SWCNT-*bA* と同様に、If-SWCNT-*b5A* と If-SWCNT-*b9A* に toluene と 2,6-dichlorotoluene, *o*DCB を注入し、PL スペクトル測定より評価した。If-SWCNT-*b5A*/SDBS と If-SWCNT-*b9A*/SDBS は、それぞれ 1248 nm と 1133 nm に E_{11}^{2*} PL に帰属されるピークを示した。ここでは、メチレンリンカー鎖の長さに応じて E_{11}^{2*} PL がブルーシフトする関係性が得られ、既報²と一致した。Fig. 3-12 に、If-SWCNT-*b5A* と If-SWCNT-*b9A* の ΔE_{11} と ΔE_{11}^* 、 ΔE_{11}^{2*} を $f(\epsilon)-f(\eta^2)$ に対してプロットした図を示す。If-SWCNT-*b5A* では、 ΔE_{11}^{2*} は ΔE_{11} と ΔE_{11}^* の中間の値を示し、If-SWCNT-*bA* と同様の結果となった。一方、If-SWCNT-*b9A* では、 ΔE_{11}^{2*} は ΔE_{11}^* と同じようなシフト値を示した。これらの結果より、*bA* と *b5A* はフレキシブルなメチレンリンカーによって、類似の間隔で二つの sp^3 炭素をドープしていると考えられる。一方、鎖長のより長い *b9A* では *bA* や *b5A* よりも距離をとって二つの sp^3 炭素が形成されたドープ構造をとることで、励起子の局在化範囲に空間的な広がりが生じる作用により、 Ar_{mono} サイトと同じ程度の励起子分極率や双極子モーメントを有したと考えられる。

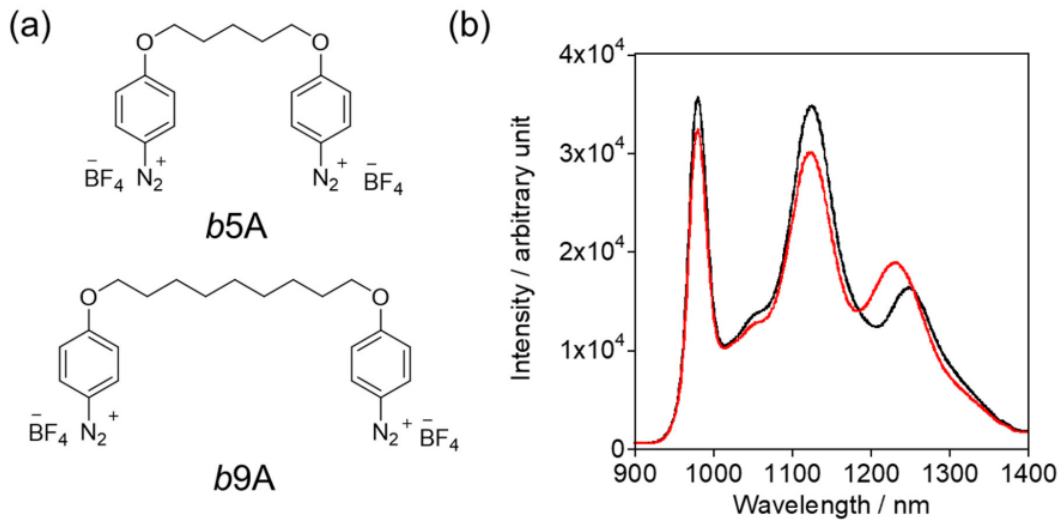


Fig. 3-11 (a) Chemical structures *b5A* and *b9A* and (b) PL spectra of lf-SWCNTs-*b5A* (black) and -*b9A* (red), $\lambda_{\text{ex}} = 570$ nm.

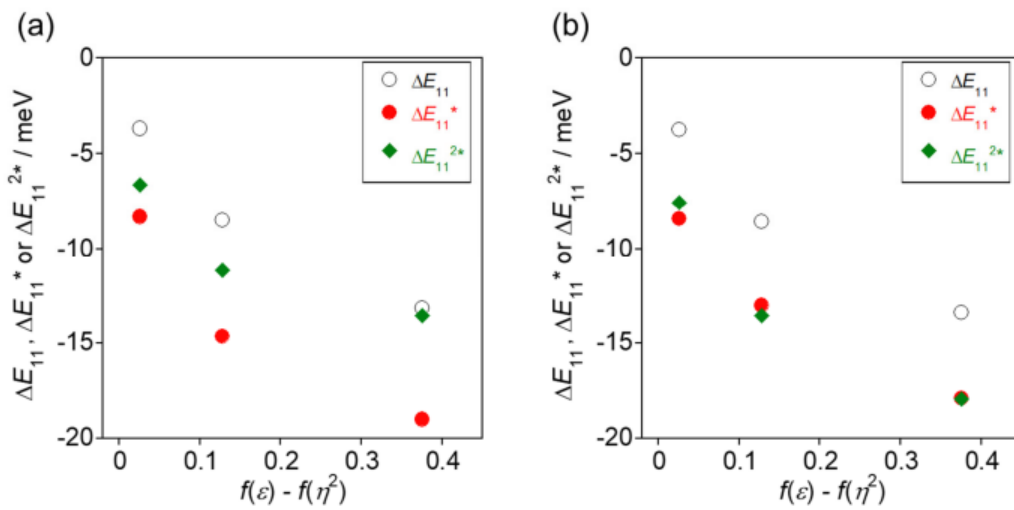


Fig. 3-12 Plots of ΔE_{11} , ΔE_{11}^* , and ΔE_{11}^{2*} as a function of $f(\epsilon)-f(\eta^2)$ for (a) lf-SWCNTs-*b5A* and (b) lf-SWCNTs-*b9A*.

lf-SWCNT-*bA* における欠陥ドーピング濃度が E_{11}^{2*} PL のソルバトクロミックシフトに与える影響を評価した。*bA* 濃度を変えて局所化学修飾を行うことで (0.125~0.5 $\mu\text{g/mL}$)、欠陥ドーピング濃度の異なる lf-SWCNT-*bA* を合成した (Fig.-3-13 (a))。 *bA* 濃度増加に伴い、 E_{11} PL を基準とした時の E_{11}^* PL と E_{11}^{2*} PL の相対強度が増加したことから、*bA* 濃度に応じて欠陥ドーピング量の増加が確かめられた。そして、toluene と 2,6-dichlorotoluene、*o*DCB の注入実験を行い、PL スペクトルを評価した。 Fig. 3-13 (b)-(d) には、各欠陥ドーピング濃度の lf-SWCNT-*bA* の ΔE_{11} と ΔE_{11}^* 、 ΔE_{11}^{2*} を $f(\epsilon)-f(\eta^2)$ に対して

プロットした図を示す。いずれも ΔE_{11}^{2*} 値は、 ΔE_{11} と ΔE_{11}^* の中間の値を示し、ドーパ濃度に依らずほぼ一致した。この結果より、If-SWCNT-*bA* のソルバクロミックシフトにおいて、欠陥ドーパ密度の影響はわずかであることが考えられる。

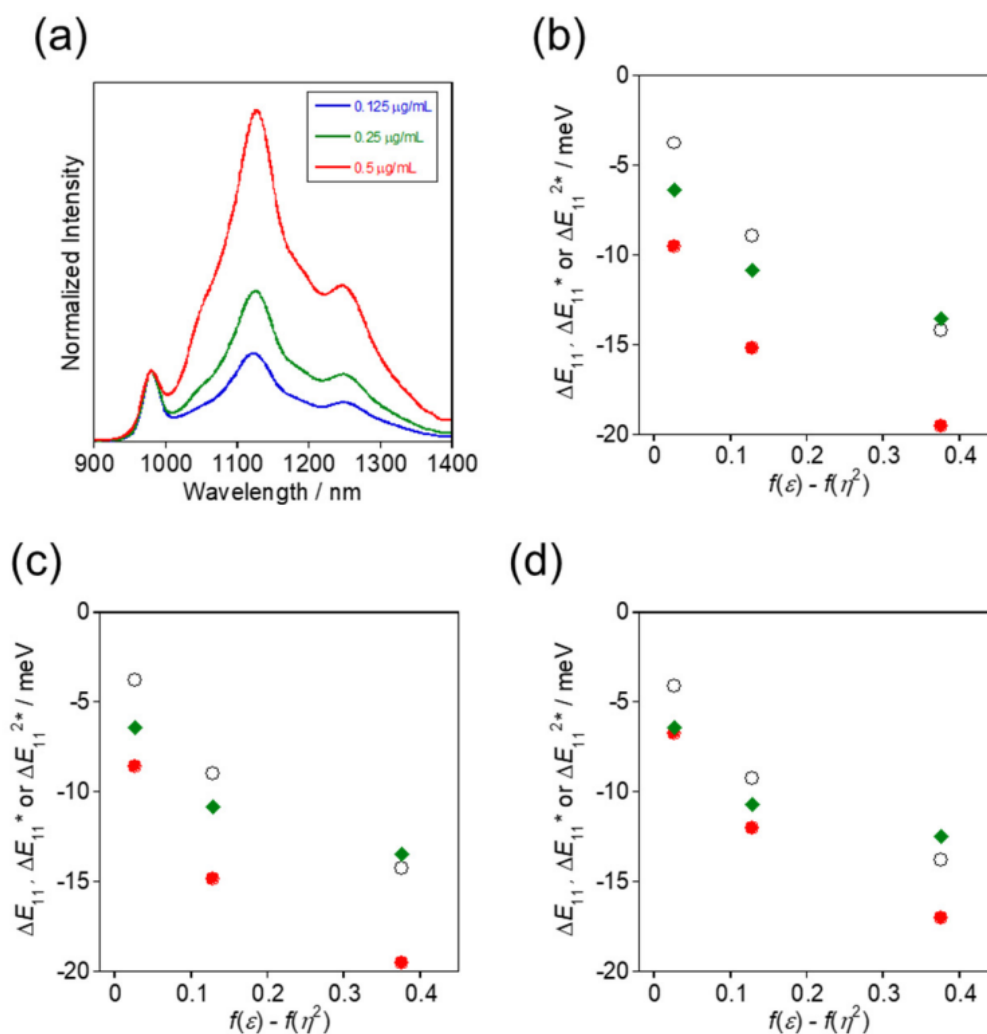


Fig. 3-13 (a) PL spectra of If-SWCNTs-*bA*/SDBS, which are synthesized by the reaction with different concentrations of *bA* ($[bA] = 0.125, 0.25,$ and $0.5 \mu\text{g/mL}$). These spectra were normalized based on the E_{11} PL intensities. (b-d) Plots of ΔE_{11} (black), ΔE_{11}^* (red), and ΔE_{11}^{2*} (green) as a function of $f(\varepsilon) - f(\eta^2)$ for If-SWCNTs-*bA* synthesized using $[bA] =$ (b) $0.125 \mu\text{g/mL}$, (c) $0.25 \mu\text{g/mL}$, and (d) $0.50 \mu\text{g/mL}$.

E_{11}^{2*} PL ($\sim 1250 \text{ nm}$) と類似のピーク波長位置を示す PL として、単一アリアル修飾 If-SWCNT に形成される L_{30} 型構造のドーパサイトが示す E_{11}^* PL が報告されている^{37,39,40}。Doornらは、4-メトキシアリアル修飾 If-SWCNT (If-SWCNT-OCH₃) に対して[arylene]ethynylene polymer で被覆し、6種の溶媒 (H₂O と D₂O, methanol, dimethylformamide (DMF), tetrahydrofuran (THF), toluene

(80%)/THF (20%) の混合溶媒) に可溶化し、PL スペクトル測定より評価した (Fig. 3-14)²⁰。1000 nm と 1150 nm、1280 nm 付近のピークはそれぞれ未修飾サイト由来の E_{11} PL と L_{90} 型ドープサイト由来の E_{11}^* PL、 L_{30} 型ドープサイト由来の E_{11}^* PL にそれぞれ帰属されている。 E_{11} PL と E_{11}^* PL、 E_{11}^* PL の最大エネルギーシフト量は、それぞれ 6 meV と 13 meV、2 meV となった。 E_{11} PL と E_{11}^* PL のシフト値の差は 7 meV となり、この差は芳香族性溶媒注入による If-SWCNT-*bA* や If-SWCNT-NO₂ の E_{11} PL と E_{11}^* PL のシフトにおけるエネルギー差に相当する。重要なポイントとして、 E_{11}^* PL ピーク変化量は最大 2 meV となり、 E_{11} PL や E_{11}^* PL と比較して小さくなった。このような E_{11}^* PL よりもエネルギーシフト量が減少した点は、If-SWCNT-*bA* の E_{11}^{2*} PL と類似している。励起子の局在化度合いを見積もるために、Doorn らは If-SWCNT の発光に寄与する natural transition orbital (NTO) における電子とホール波動関数の局在化度合いを計算した。³⁹ その結果、 E_{11}^* PL (もしくは E_{11}^* PL) と E_{11} PL のエネルギー差は、励起子の局在化度合いに相関しており、ドープサイトの PL が低エネルギー (長波長) ほど、励起子の局在化が強くなることが予想される。したがって、 L_{30} 型ドープサイトでは励起子が強く局在化し^{37, 39}、励起子分極率が小さくなったために、周囲の誘電環境変化に対する PL エネルギーのシフトが減少したと考えられる³¹。加えて、 L_{30} 型ドープサイトでは、 L_{90} 型ドープサイトよりも遷移双極子モーメントが減少していることから (L_{30} : 36.2 D と L_{90} : 38.7 D)²⁰、光学遷移過程における電荷移動が少なくなり、溶媒との相互作用が弱まった結果シフト量が少なくなったことも考えられ、我々の得た結果を支持するものである²³。このように Doorn らの報告や我々の結果から、長波長側にピークを示す E_{11}^* PL と E_{11}^{2*} PL 発光性ドープサイトでは、励起子の局在化に伴う分極率減少が起こり、ソルバトクロミックシフト量が減少することが明らかとなった。

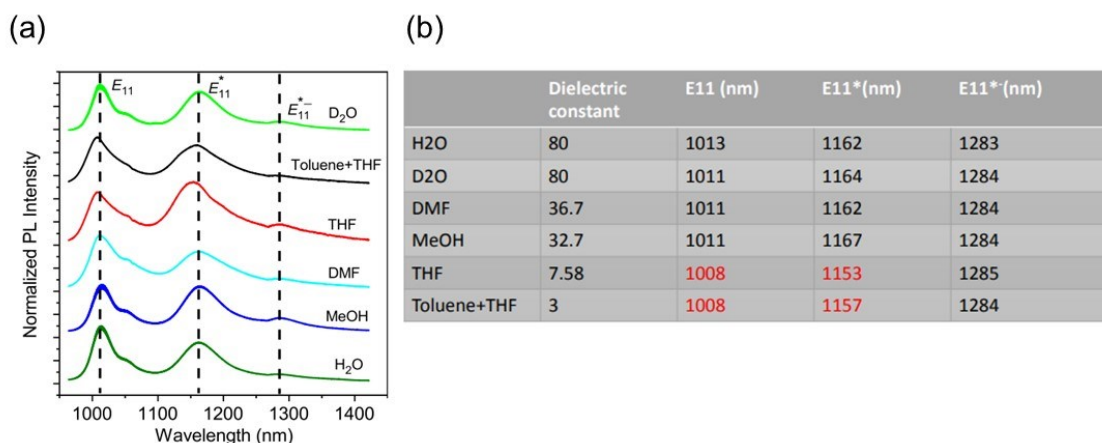


Fig. 3-14 (a) Ensemble PL spectra of If-SWCNTs-OCH₃ coated with [arylene]ethynylene polymer solubilized in six solvents [H₂O, D₂O, methanol, dimethylformamide (DMF), tetrahydrofuran (THF), and a mixture of toluene (80%)/THF (20%)]. (b) Solvent dielectric constant and peak PL wavelengths for E_{11} PL, E_{11}^* , and E_{11}^{2*} PL. The figure and the table were taken from ref. 20.

3-3-2. If-SWCNT-O の PL ソルバトクロミズム

Fig. 3-15 に、有機溶媒注入前後の If-SWCNT-O/SDBS の PL スペクトルを示す。If-SWCNT-O/SDBS では 984.6 と 1142、1250 nm に 3 つの PL ピークが観測され、それぞれ (6, 5) カイラリティの If-SWCNT-O における E_{11} と E_{11}^{*a} 、 E_{11}^{*b} 遷移に基づく PL に帰属される (Fig. 3-16)⁴⁻⁶。 E_{11}^{*a} と E_{11}^{*b} PL は酸素原子に結合した欠陥炭素上にそれぞれ sp^2 と sp^3 の混成を持つ O_{ether} と O_{epox} サイトの光学遷移に基づいている。 If-SWCNT-O/SDBS への有機溶媒注入により、 E_{11} と E_{11}^{*a} 、 E_{11}^{*b} PL は、それぞれ 983.7-991.5, 1141-1157, 1247-1255 nm の範囲でのレッドシフトを示した (Table 3-2)。前節で議論したように、観測されたレッドシフトは主に溶媒効果の影響を受けた If-SWCNT-O における励起子束縛エネルギーと電子間反発相互作用エネルギーに対する溶媒の誘電遮蔽に基づくと考えられる。

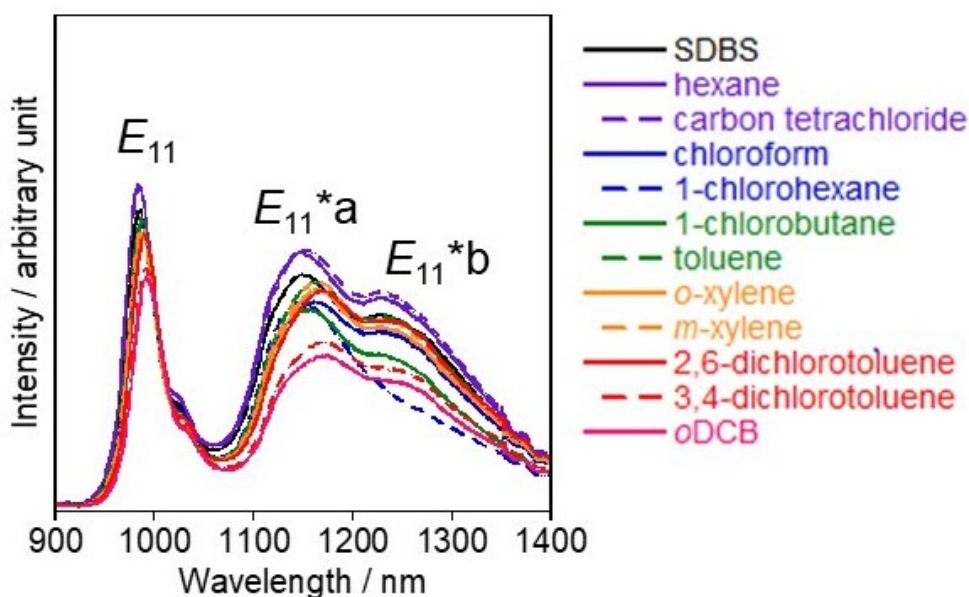


Fig. 3-15 PL spectra of If-SWCNTs-O before (“SDBS”) and after organic solvent injection, $\lambda_{\text{ex}} = 570$ nm.

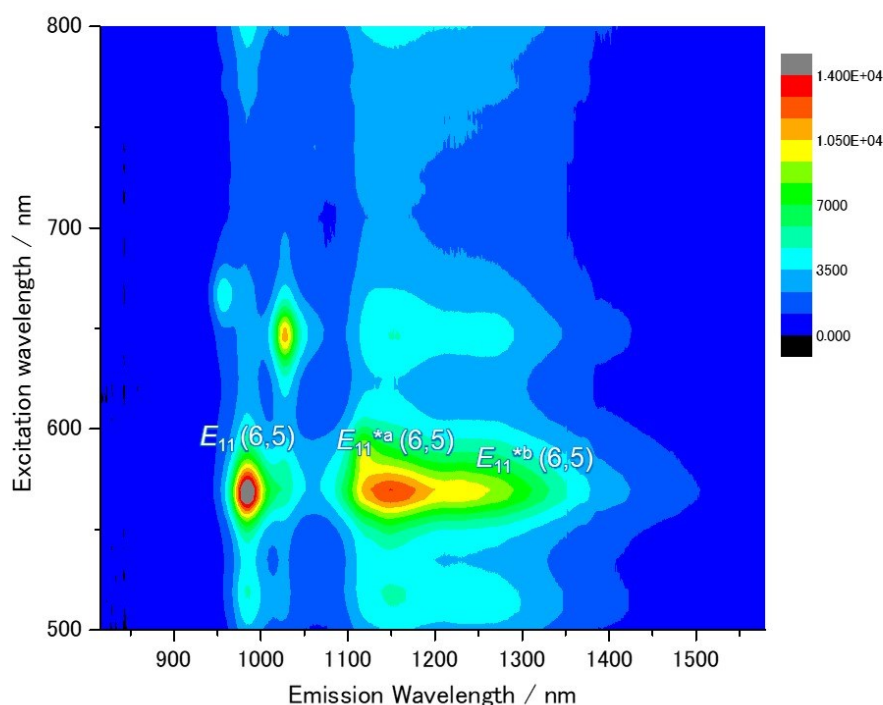


Fig. 3-16 PL map of lf-SWCNTs-O/SDBS

Table 3-2 Peak wavelengths (λ) and energy shifts (ΔE) of E_{11} PL, E_{11}^{*a} PL, and E_{11}^{*b} PL of lf-SWCNTs-O/SDBS treated with organic solvents.

	λ_{11} / nm	ΔE_{11} / meV	λ_{11}^{*a} / nm	ΔE_{11}^{*a} / meV	λ_{11}^{*b} / nm	ΔE_{11}^{*b} / meV
lf-SWCNTs-O/SDBS	984.6	-	1142	-	1250	-
hexane	983.7	1	1141	1	1247	2
carbon tetrachloride	984.6	0	1144	-2	1249	1
chloroform	987.7	-4	1148	-6	1249	0
1-chlorohexane	987.9	-4	1148	-6	1252	-2
1-chlorobutane	986.8	-3	1146	-4	1248	2
toluene	986.5	-2	1151	-9	1252	-2
<i>o</i> -xylene	987.3	-3	1153	-11	1254	-3
<i>m</i> -xylene	986.9	-3	1153	-10	1254	-3
2,6-dichlorotoluene	989.1	-6	1156	-13	1254	-4
3,4-dichlorotoluene	991.4	-9	1157	-14	1255	-4
<i>o</i> DCB	991.5	-9	1156	-13	1254	-4

Fig. 3-17 は、芳香族溶媒に対する E_{11} と E_{11}^{*a} 、 E_{11}^{*b} PL エネルギーシフト (ΔE_{11} と ΔE_{11}^{*a} 、 ΔE_{11}^{*b}) を $f(e)-f(\eta^2)$ に対してプロットした図である。 ΔE_{11} と ΔE_{11}^{*a} 、 ΔE_{11}^{*b} は $f(e)-f(\eta^2)$ が大きくなるにつれ減少する傾向が確認された。一方、脂肪族溶媒環境では、 ΔE_{11} と ΔE_{11}^{*a} 、 ΔE_{11}^{*b} のすべてのシフト値が 6 meV 以内であった (Fig. 3-18)。これは、脂肪族溶媒が SDBS ミセル被覆と類似な環境を形成するためと考えられ、lf-SWCNT-*bA* の結果と同様であった。Vis/NIR 吸収スペクト

ルにおいて、有機溶媒注入に伴い PL とほぼ同値の ΔE_{11} 変化が観測され、この挙動は If-SWCNT-*bA* と一致した (Fig. 3-19)。

まず、 ΔE_{11}^{*a} について説明する。Fig. 3-17 において、If-SWCNT-O の ΔE_{11}^{*a} の傾きは -10.9 ± 3.1 meV であり、 ΔE_{11} (-16.7 ± 1.6 meV) と差はわずかであった。O_{ether} サイトと Ar_{mono} サイトの PL ピークはほぼ同じ波長 (~1150 nm) に現れるが、欠陥炭素の混成状態がそれぞれ sp² と sp³ で異なり、PL ブリンキング挙動⁴¹ や励起子脱トラップエネルギー⁴² が異なることが報告されている。 ΔE_{11} と ΔE_{11}^{*a} の傾きの差に着目すると、If-SWCNT-O は、6 meV であり、If-SWCNT-*bA* における ΔE_{11} と ΔE_{11}^{*a} の傾きの差 (5 meV) と同等であることから、(3-3) 式を基に考えると励起子局在化による励起子分極率 ($\Delta\alpha$) 変化は、Ar_{mono} と O_{ether} は同程度であると考えられる。また、 ΔE_{11}^{*a} の大きさは、常に ΔE_{11} の大きさよりも 6 meV 大きいことがわかった。O_{ether} サイトでは、DFT 計算により電子の局在化が確認され⁵、未修飾サイトと比較して双極子モーメントの増大が予想される。さらに、シュタルク効果測定により、O_{ether} サイトでの励起子双極子モーメントが示されている⁴³。したがって、(3-4) 式より $\Delta\mu^2$ が大きくなる、つまり励起子双極子モーメントと芳香族溶媒の分極率の相互作用がシフト量を増加させるため、エネルギーシフト値の大きさが ΔE_{11} よりも大きくなったと考えられる。また、If-SWCNT-O の ΔE_{11}^{*a} と If-SWCNT-*bA* の ΔE_{11}^{*a} のそれぞれの ΔE_{11} との差はそれぞれ 6 と 5 meV であったことから、O_{ether} サイトと Ar_{mono} サイトにおいて励起子双極子モーメント ($\Delta\mu$) 変化が同程度であることが考えられる。

続いて、 ΔE_{11}^{*b} について説明する。 ΔE_{11}^{*b} の傾き値は -3.9 ± 1.4 meV であり、 ΔE_{11}^{*b} の絶対値は常に 4 meV 以内であり、If-SWCNT-O の ΔE_{11}^{*a} および ΔE_{11} とは大きく異なっていた。(3-3) 式と (3-4) 式をもとに考えると O_{ether} サイトや未修飾サイトと比較して、励起子分極率が減少していることが考えられる。加えて、DFT 計算によると O_{ether} サイトや未修飾サイトと比較して、O_{epox} サイトで励起子はより強く局在化していることが予想されている⁵。したがって、O_{epox} サイトにおける励起子の極めて強い局在化に伴い励起子分極率が低下した結果、 E_{11}^{*b} PL が誘電環境変化への低い鋭敏性を示したと考えられる。

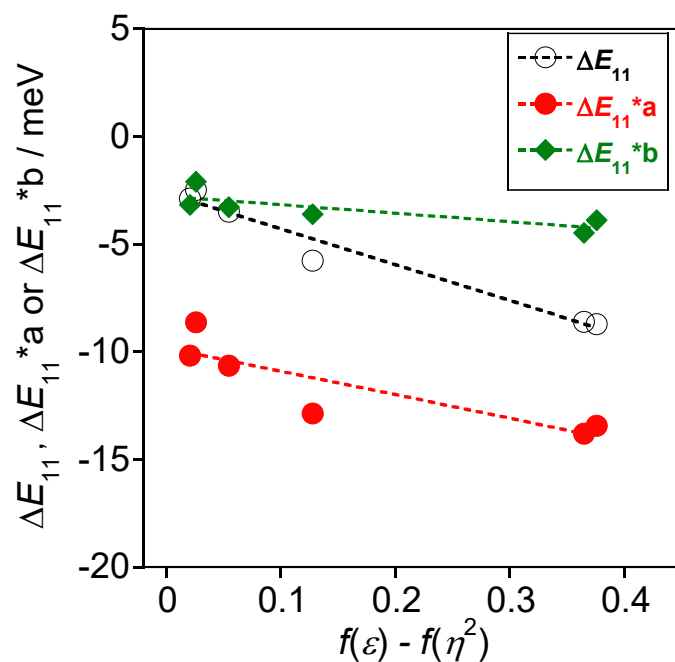


Fig. 3-17 Plots of ΔE_{11} , ΔE_{11}^{*a} , and ΔE_{11}^{*b} for lf-SWCNTs-O as a function of $f(\varepsilon) - f(\eta^2)$ for aromatic solvents. The dotted lines were obtained by a linear approximation method.

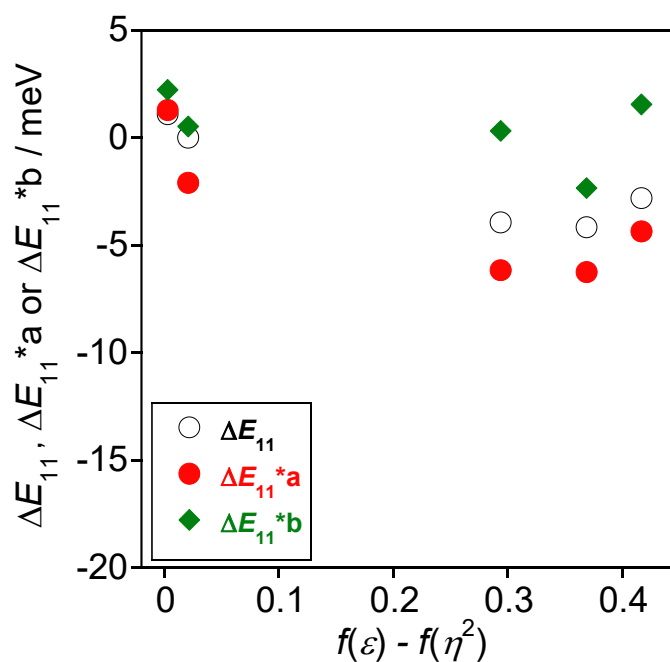


Fig. 3-18 Plots of ΔE_{11} , ΔE_{11}^{*a} , and ΔE_{11}^{*b} for lf-SWCNTs-O as a function of $f(\varepsilon) - f(\eta^2)$ for aliphatic solvents.

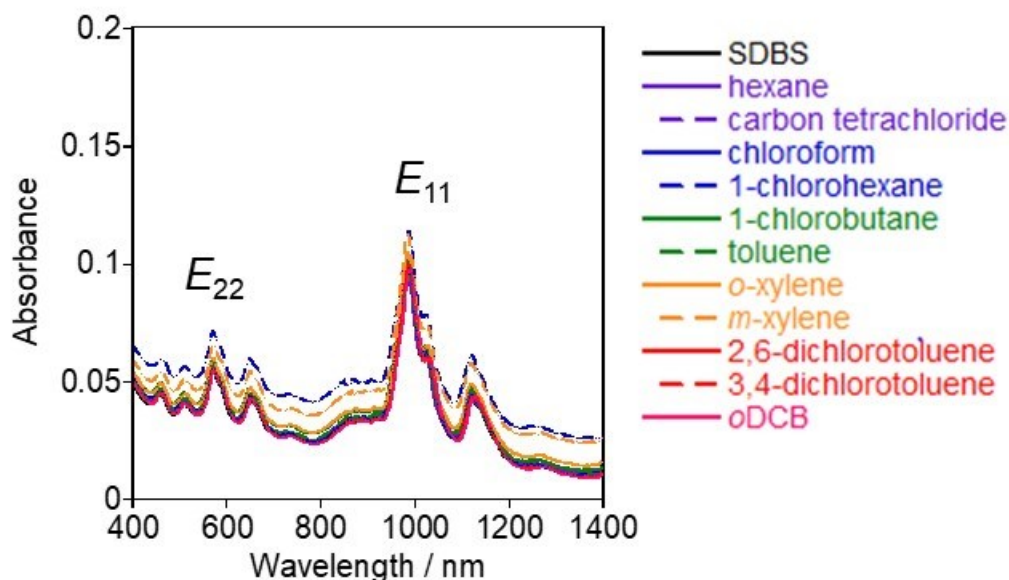


Fig. 3-19 Vis/NIR absorption spectra of lf-SWCNTs-O before (“SDBS”) and after organic solvent injection.

最後に、長波長発光性 PL である lf-SWCNT-O の E_{11}^{*b} PL (1250 nm) と lf-SWCNT-*bA* (1253 nm) の E_{11}^{*2} PL のソルバトクロミック挙動を比較した。O_{epox} サイトと Ar_{prox} サイトはどちらも近接した sp³ 炭素の欠陥を構造中に有する。しかし ΔE_{11}^{*b} は ΔE_{11}^{*2} と比較して、傾きとシフト量の絶対値が小さくなっており、これらは各ドープサイトにおける励起子物性の違いを示している。lf-SWCNT-O と lf-SWCNT-*bA* のソルバトクロミックシフトの違いを議論するために、カイラリティ (6, 5) の各 lf-SWCNT の DFTB 法を用いた計算により、真空から溶媒 (toluene と chloroform) への環境変化によるピークシフトを検証した。Fig. 3-20 と 3-21、3-22 には、O_{epox} サイトと Ar_{mono} サイト、Ar_{prox} サイトの予想される吸収スペクトルを示す。さらに、この計算から得られた最もエネルギーの低い 2 つの光学許容な遷移のエネルギーに対して、真空から有機溶媒 (toluene と chloroform) への環境変化によるピークシフトを算出した (Fig. 3-23)。Ar_{mono} (H1-6) と Ar_{prox} (C1, C3, C6) のピークのシフト量は、O_{epox} サイトの計算結果や実験値よりもはるかに小さく、本現象を説明できないことが分かった。この要因として本計算手法では、低次元材料において顕著なキャリア間の多体効果的なクーロン相互作用を十分に考慮できないために、励起子効果を反映できていないからと考えられる。また、O_{epox} サイトでは炭素よりも電気陰性な酸素原子のドープにより、Ar_{mono} サイトや Ar_{prox} サイトと比較してより大きな双極子モーメントが得られており、溶媒分子との相互作用が強まることで、 E_{11}^{*b} PL のソルバトクロミックシフトが大きくなる可能性が予想される (Table 3-3)。しかし、実験で得られたシフトとは一致しなかった。このような計算と実験結果の不一致は、キャリア間のクーロン相互作用が強力になる SWCNT のような低次元材料では、環境効果を議論するためには励起子効果を考慮することの重要性を示している。

したがって、ソルバトクロミズムを理解する上で各ドープサイトでの励起子効果を考える必要があ

ると考え、ドーパサイトの化学構造の違いが励起子状態に影響すると予想した。ここでは、特に導入された2つの sp^3 炭素欠陥の異なる間隔と励起子状態について新たに考慮することとした。 O_{epox} サイトでは、二つの sp^3 炭素は、1つのベンゼン環内で近接して配置されている。同一のベンゼン環内での二つの sp^3 炭素の配置は、 L_{30} 構造のドーパサイトを持つ E_{11}^* PL (1283 nm in H_2O) を示す If-SWCNT にも見られ、溶媒の変化で最大 2 meV の僅かなシフト量を示した。このような小さなシフト値は、 O_{epox} サイトからの E_{11}^* PL の観測と同様であった。一方で、If-SWCNT-*bA* は *bA* 分子のフレキシブルなメチレンリンカーによって、 Ar_{prox} サイトにおける2つの sp^3 炭素は比較的距離をとって配置することができる。この間隔の違いによって、If-SWCNT-*bA* の Ar_{prox} サイトでは、空間的な広がりをもつために、励起子の局在性が低下し、分極率が大きくなったと考えられる。加えて、 Ar_{prox} サイトでは、 O_{epox} サイトとの酸素原子の配置やチューブ構造の歪といった他の構造の違いによっても励起子の局在化度合いが異なると予想され、これらも Ar_{prox} サイトの比較的大きな励起子分極率の要因に含まれると考えられる。また、If-SWCNT-*b9A* が示した E_{11}^{2*} PL のソルバトクロミックシフトが *bA* や *b5A* の場合よりも Ar_{mono} サイトの E_{11}^* PL に類似した結果は、 Ar_{prox} サイトでの励起子非局在化による分極率の増加によるものと考えられ、本提案の一般性を支持している。さらに、Wangらは、If-SWCNT の Ar_{mono} サイトのような単一アリアル修飾サイトと比較して、 Ar_{prox} サイトのような近接したアリアル基を持つドーパサイトでは、二つの sp^3 炭素間における励起子非局在化が誘起されることを示唆している⁴²。したがって、 E_{11}^{*b} と E_{11}^{2*} PL で観測されたソルバトクロミックエネルギーシフト挙動の違いは、ドーパサイトの分子レベルの構造の違いによって励起子の局在化が異なるためだと思われる。以上より、If-SWCNT では、ドーパサイト構造の分子設計によって、励起子物性を制御できる可能性が示された。

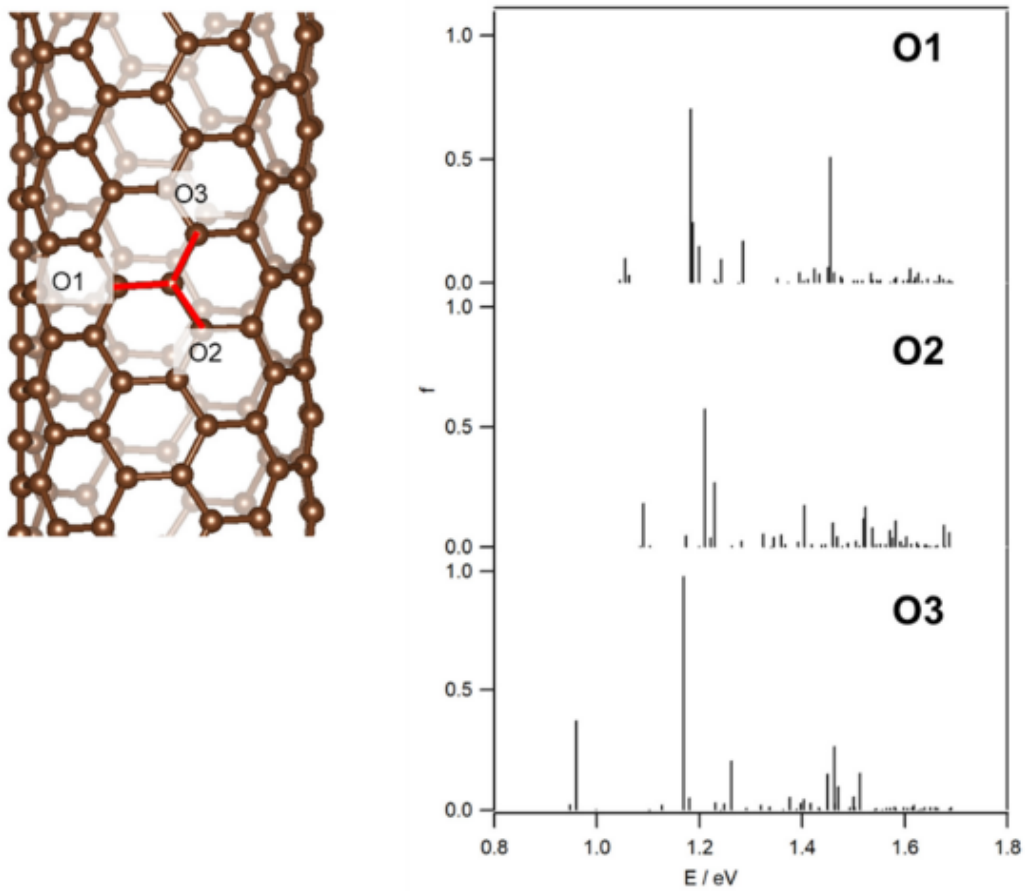


Fig. 3-20 Calculated models for the O_{epox} sites of 1f-SWCNTs-O and their absorption intensities (f). The second sp^3 carbon to form the O_{epox} sites was placed at the O1, O2, or O3 position.

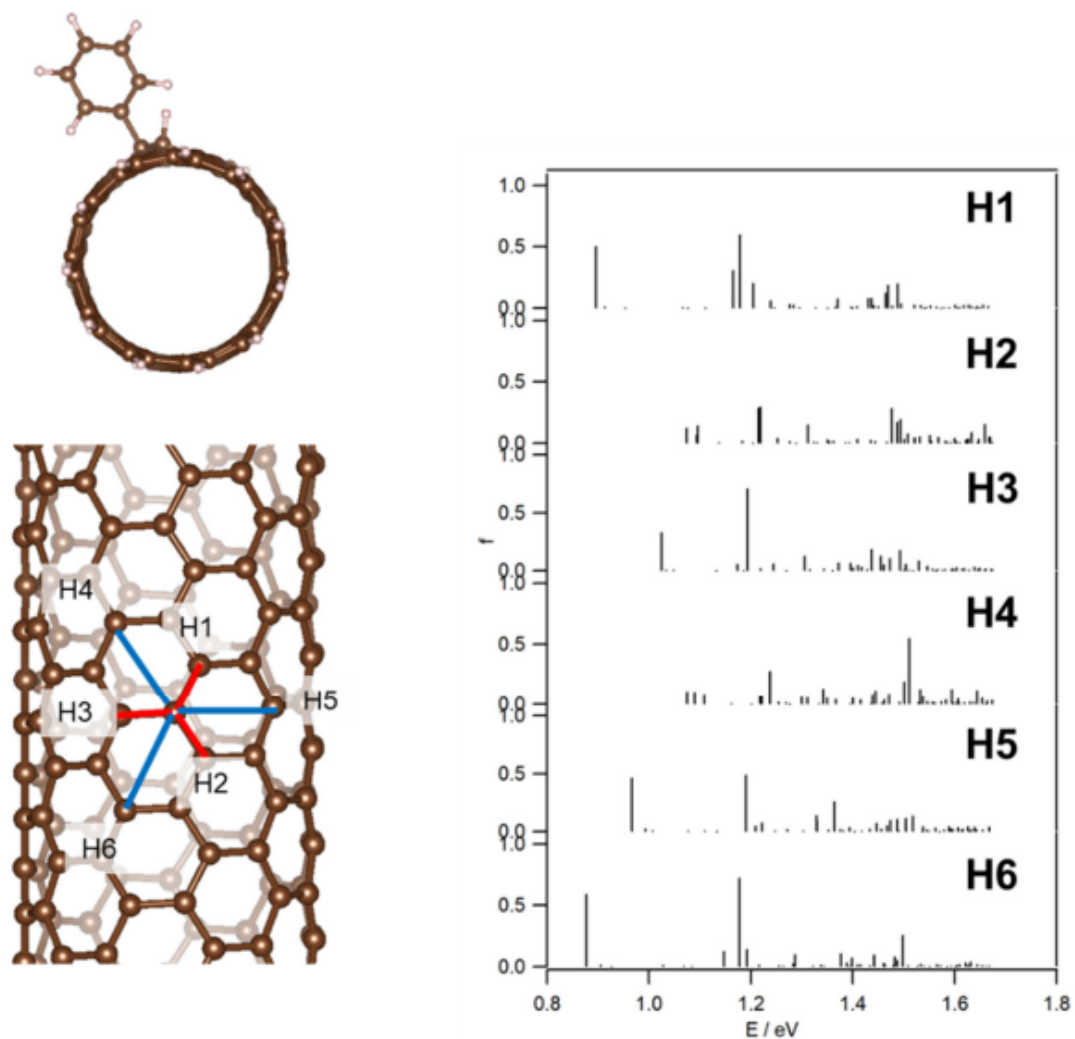


Fig. 3-21 Calculated models of the Ar_{mono} sites of 1f-SWCNTs and their absorption intensities (f). Positions H1 to H6 were modeled as sites for hydrogen atom attachment, to eliminate the radical feature arising from the single aryl attachment.

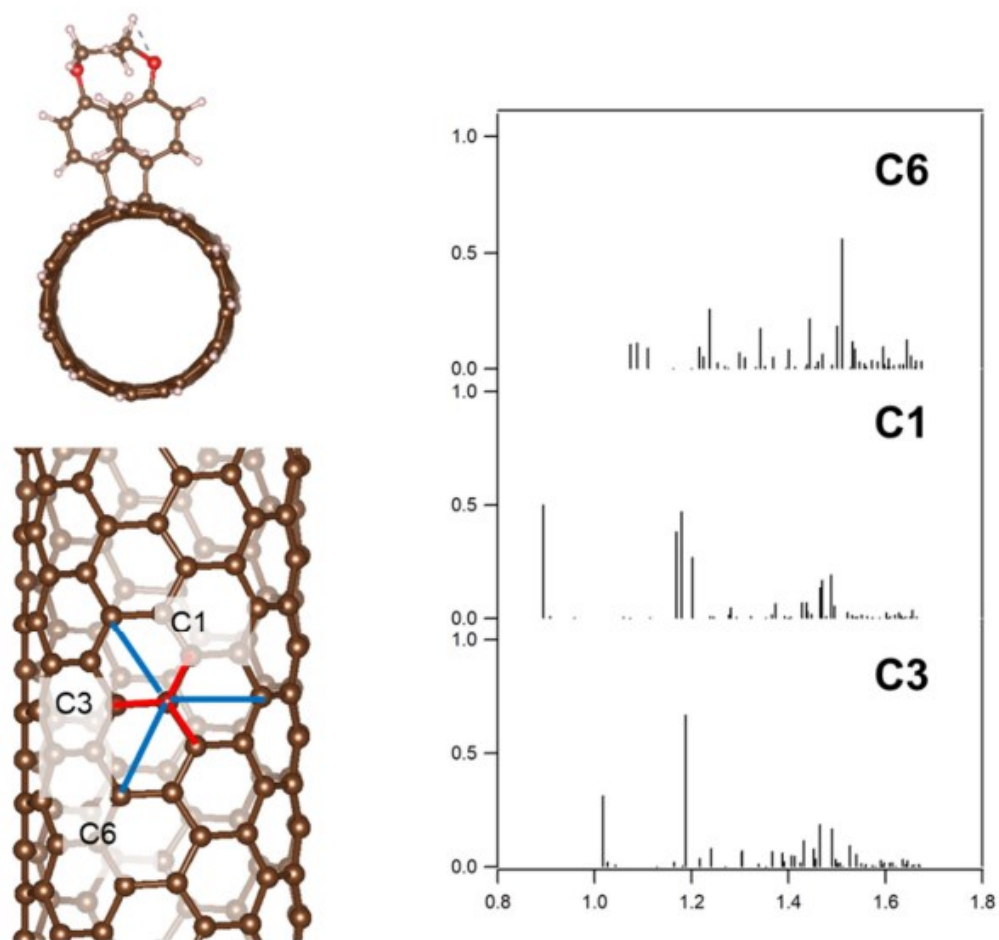


Fig. 3-22 Calculated models of the Ar_{prox} sites of 1f-SWCNTs and their absorption intensities (f). Calculations were performed with the second aryl group attached at positions C1- C6.

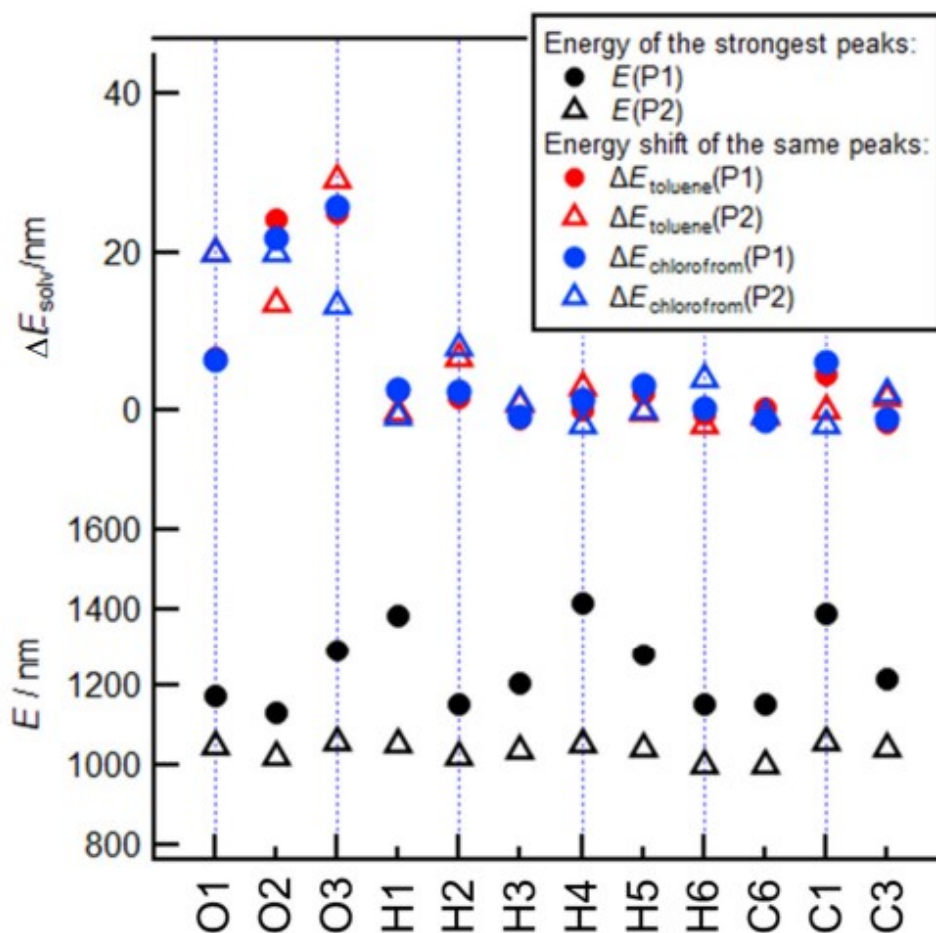


Fig. 3-23 Energy of the two most intense transitions for each doped tube (bottom) and the calculated solvent effect (top) for the models shown in figs. 3-20, 3-21, 3-22. The solvent effect is defined as the peak difference between the tube in solvent (toluene and chloroform) and the tube in vacuum.

Table 3-3 List of the calculated dipole moments (absolute value in Debye) of each doped site structure.

	O1	O2	O3			
O_{epox}	1.02	2.2	2.25			
	H1	H2	H3	H4	H5	H6
Ar_{mono}	0.47	0.49	0.53	0.57	0.46	0.56
	C1	C2	C3	C4	C5	C6
Ar_{prox}	0.69	n.a.	0.72	n.a.	n.a.	0.98

3-4. 3章のまとめ

本章では、分子レベルでドーパサイト構造が異なる 1f-SWCNT に対して、PL ソルバトクロミズム

分析をもとに、局在励起子の物性評価を行った。If-SWCNT-*bA* の $A_{r_{prox}}$ サイトが示す E_{11}^{2*} PL (~1250 nm) のソルバトクロミズム評価では、 ΔE_{11}^{2*} は、 ΔE_{11} や ΔE_{11}^* と比較して、溶媒の $f(\epsilon)$ - $f(\eta^2)$ に対する弱い依存性 (小さな傾き) を示した。これは、 $A_{r_{prox}}$ サイトでは、励起子分極率が減少し、溶媒の双極子モーメントとの相互作用が減少したためと考えられる。エネルギーシフトの絶対値に着目すると、 ΔE_{11}^{2*} は、 ΔE_{11} と ΔE_{11}^* の中間の置を示した。これより、 $A_{r_{prox}}$ サイトでは、 $A_{r_{mono}}$ サイトと比較して、励起子の分極率や双極子モーメントが減少することで、芳香族溶媒の分極率との相互作用が小さくなったと示唆される。 $A_{r_{mono}}$ サイトでは、励起子局在化による溶媒との強い相互作用が発現したが、 $A_{r_{prox}}$ サイトではさらに小さな励起子エネルギーを有することから、励起子が強く局在化することで、励起子分極率が減少し誘電環境変化に対する応答性が減少したと考えられる。

E_{11}^{2*} PL と類似の波長にピークを示す If-SWCNT-O における O_{epox} サイトの ΔE_{11}^{*b} は、周囲の有機溶媒環境変化に対して、わずかなエネルギーシフトしか示さない特異な挙動を示した (< 4 meV)。一方で、 O_{ether} サイトが示した ΔE_{11}^{*a} は、 $A_{r_{mono}}$ サイトの ΔE_{11}^* と類似のシフト挙動変化を示し、ドーピング炭素の混成の違い (sp^2 と sp^3) に関わらず、励起子物性変化の違いは見られなかった。このような長波長発光 (~1250 nm) を示す O_{epox} サイトを $A_{r_{prox}}$ サイトのソルバトクロミックシフトを比較したところ、 E_{11}^{2*} PL が E_{11}^{*b} PL よりも常にシフト量が小さい結果となった。この要因としては、ドーピングした二つの sp^3 炭素間距離が大きくなることで励起子局在化度合いが弱まり、励起子分極率が大きくなるためだと考察した。 O_{epox} サイトで同一ベンゼン環上にしか二つの sp^3 炭素が配置できないが、 $A_{r_{prox}}$ サイトでは、メチレンリンカーの長さだけ、二つ sp^3 炭素が距離をとって配置することができる。よって、 $A_{r_{prox}}$ サイトでは、励起子の広がりが大きくなり、誘電環境変化への応答性が増加したと考えられる。

さらに最近我々は、アジド化合物を用いた[2+1]付加環化反応によって合成された If-SWCNT の E_{11}^* PL に対して本ソルバトクロミズム分析を行った⁴⁴。ここでは、このアジド修飾 If-SWCNT では、ドーピングサイトでの励起子の局在化が弱いため、ドーピングサイトが未修飾サイトと同等な励起子双極子モーメントを持つことを明らかにした。このように、本ソルバトクロミズム解析は新規 If-SWCNT の励起子物性評価法として有効である。

既存の If-SWCNT の物性解析手法としては緩和ダイナミクス測定があり、 E_{11}^* PL 寿命変化から励起子の局在化やそれに伴う緩和プロセス変化 (MPD や EVET) が明らかにされてきた^{20, 33}。しかし、トラップされて局在化した励起子の状態やドーピングサイト構造との相関性については未検討の課題であった。我々はドーピングサイト構造の異なる If-SWCNT のソルバトクロミズム解析を通じて、その化学構造に応じた双極子モーメントと分極率の変化から、局在励起子の状態が変わる知見を示した。これより If-SWCNT では、分子レベルの構造設計のアプローチが、PL 波長のみならずナノ物性を変調・制御するのに強力なツールとなりうることが示された。

参考文献

1. T. Shiraki, Y. Miyauchi, K. Matsuda and N. Nakashima, *Acc. Chem. Res.*, 2020, **53**, 1846-1859.
2. T. Shiraki, T. Shiraishi, G. Juhász and N. Nakashima, *Sci. Rep.*, 2016, **6**, 28393.

3. T. Shiraki, B. Yu, T. Shiraishi, T. Shiga and T. Fujigaya, *Chem. Lett.*, 2019, **48**, 791-794.
4. T. Shiraishi, G. Juhász, T. Shiraki, N. Akizuki, Y. Miyauchi, K. Matsuda and N. Nakashima, *J. Phys. Chem. C*, 2015, **120**, 15632-15639.
5. X. Ma, L. Adamska, H. Yamaguchi, S. E. Yalcin, S. Tretiak, S. K. Doorn and H. Htoon, *ACS Nano*, 2014, **8**, 10782-10789.
6. M. Ohfuchi and Y. Miyamoto, *Carbon*, 2017, **114**, 418-423.
7. C. A. Silvera-Batista, R. K. Wang, P. Weinberg and K. J. Ziegler, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 6990-6998.
8. R. K. Wang, W.-C. Chen, D. K. Campos and K. J. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 16330-16337.
9. H. Oh, J. Sim and S.-Y. Ju, *Langmuir*, 2013, **29**, 11154-11162.
10. M. Elstner, D. Porezag, G. Jungnickel, J. Elsner, M. Haugk, T. Frauenheim, S. Suhai and G. Seifert, *Phys. Rev. B*, 1998, **58**, 7260.
11. B. Aradi, B. Hourahine and T. Frauenheim, *J. Phys. Chem. A*, 2007, **111**, 5678-5684.
12. Y. Hirana, G. Juhasz, Y. Miyauchi, S. Mouri, K. Matsuda and N. Nakashima, *Sci. Rep.*, 2013, **3**, 2959.
13. B. Hourahine, B. Aradi, V. Blum, F. Bonafé, A. Buccheri, C. Camacho, C. Cevallos, M. Y. Deshaye, T. Dumitrică, A. Dominguez, S. Ehlert, M. Elstner, T. van der Heide, J. Hermann, S. Irle, J. J. Kranz, C. Köhler, T. Kowalczyk, T. Kubař, I. S. Lee, V. Lutsker, R. J. Maurer, S. K. Min, I. Mitchell, C. Negre, T. A. Niehaus, A. M. N. Niklasson, A. J. Page, A. Pecchia, G. Penazzi, M. P. Persson, J. Řezáč, C. G. Sánchez, M. Sternberg, M. Stöhr, F. Stuckenberg, A. Tkatchenko, V. W. z. Yu and T. Frauenheim, *J. Chem. Phys.*, 2020, **152**, 124101.
14. *AMS DFTB2019.3 and DFTB2020, Software for Chemistry & Materials B.V. (SCM), Theoretical Chemistry*, Vrije Universiteit: Amsterdam, The Netherlands, 2020.
15. R. Ruger, E. Van Lenthe, Y. Lu, J. Frenzel, T. Heine and L. Visscher, *J. Chem. Theory. Comput.*, 2015, **11**, 157-167.
16. T. A. Niehaus, *Thermochem. J. Mol. Struct.*, 2009, **914**, 38-49.
17. R. B. Weisman and S. M. Bachilo, *Nano Lett.*, 2003, **3**, 1235-1238.
18. T. Shiraishi, T. Shiraki and N. Nakashima, *Nanoscale*, 2017, **9**, 16900-16907.
19. B. A. Larsen, P. Deria, J. M. Holt, I. N. Stanton, M. J. Heben, M. J. Therien and J. L. Blackburn, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 12485-12491.
20. X. He, K. A. Velizhanin, G. Bullard, Y. Bai, J.-H. Olivier, N. F. Hartmann, B. J. Gifford, S. Kilina, S. Tretiak, H. Htoon, M. J. Therin and S. K. Doorn, *ACS Nano*, 2018, **12**, 8060-8070.
21. T. Shiraki, Y. Niidome, F. Toshimitsu, T. Shiraishi, T. Shiga, B. Yu and T. Fujigaya, *Chem. Commun.*, 2019 **55**, 3662-3655.
22. Y. Ohno, S. Iwasaki, Y. Murakami, S. Kishimoto, S. Maruyama and T. Mizutani, *Phys. Status*

- Solids B*, 2007, **244**, 4002-4005.
23. P. Suppan, *J. Photochem. Photobiol. A*, 1990, **50**, 293-330.
 24. Y. Miyauchi, R. Saito, K. Sato, Y. Ohno, S. Iwasaki, T. Mizutani, J. Jiang and S. Maruyama, *Chem. Phys. Lett.*, 2007, **442**, 394-399.
 25. O. Kiowski, S. Lebedkin, F. Hennrich, S. Malik, H. Rösner, K. Arnold, C. Sürgers and M. M. Kappes, *Phys. Rev. B*, 2007, **75**, 075421.
 26. J. H. Choi and M. S. Strano, *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90**, 223114.
 27. J. Gao, W. Gomulya and M. A. Loi, *Chem. Phys.*, 2013, **413**, 35-38.
 28. F. J. Berger, J. Luttgens, T. Nowack, T. Kutsch, S. Lindenthal, L. Kistner, C. C. Muller, L. M. Bongartz, V. A. Lumsargis, Y. Zakharko and J. Zaumseil, *ACS Nano*, 2019, **13**, 9259-9269.
 29. J. Catalán, *J. Phys. Chem. B*, 2009, **113**, 5951-5960.
 30. L. Lüer, S. Hoseinkhani, D. Polli, J. Crochet, T. Hertel and G. Lanzani, *Nat. Phys.*, 2009, **5**, 54-58.
 31. S. A. Empedocles and M. G. Bawendi, *Science*, 1997, **278**, 2114-2117.
 32. Y. Xia, Q. Li, J. Kim, W. Bao, C. Gong, S. Yang, Y. Wang and X. Zhang, *Nano Lett.*, 2019, **19**, 7100-7105.
 33. N. F. Hartmann, K. A. Velizhanin, E. H. Haroz, M. Kim, X. Ma, Y. Wang, H. Htoon and S. K. Doorn, *ACS Nano*, 2016, **10**, 8355-8365.
 34. W. Chen, L. Duan and D. Zhu, *Environ. Sci. Technol.*, 2007, **41**, 8295-8300.
 35. J. Yoo, H. Ozawa, T. Fujigaya and N. Nakashima, *Nanoscale*, 2011, **3**, 2517-2522.
 36. M. E. Baur and M. Nicol, *J. Chem. Phys.*, 1966, **44**, 3337-3343.
 37. B. J. Gifford, S. Kilina, H. Htoon, S. K. Doorn and S. Tretiak, *J. Phys. Chem. C*, 2018, **122**, 1828-1838.
 38. B. J. Gifford, X. He, M. Kim, H. Kwon, A. Saha, A. E. Sifain, Y. Wang, H. Htoon, S. Kilina, S. K. Doorn and S. Tretiak, *Chem. Mater.*, 2019, **31**, 6950-6961.
 39. X. He, B. J. Gifford, N. F. Hartmann, R. Ihly, X. Ma, S. V. Kilina, Y. Luo, K. Shayan, S. Strauf, J. L. Blackburn, S. Tretiak, S. K. Doorn and H. Htoon, *ACS Nano*, 2017, **11**, 10785-10796.
 40. B. J. Gifford, S. Kilina, H. Htoon, S. K. Doorn and S. Tretiak, *Acc. Chem. Res.*, 2020, **53**, 1791-1801.
 41. N. F. Hartmann, S. E. Yalcin, L. Adamska, E. H. Haroz, X. Ma, S. Tretiak, H. Htoon and S. K. Doorn, *Nanoscale*, 2015, **7**, 20521-20530.
 42. M. Kim, L. Adamska, N. F. Hartmann, H. Kwon, J. Liu, K. A. Velizhanin, Y. Piao, L. R. Powell, B. Meany, S. K. Doorn, S. Tretiak and Y. Wang, *J. Phys. Chem. C*, 2016, **120**, 11268-11276.
 43. J. T. Glückert, L. Adamska, W. Schinner, M. S. Hofmann, S. K. Doorn, S. Tretiak and A. Högele, *Phys. Rev. B*, 2018, **98**, 195413.
 44. K. Hayashi, Y. Niidome, T. Shiga, B. Yu, Y. Nakagawa, D. Janas, T. Fujigaya and T. Shiraki,

Chem. Commun., 2022, **58**, 11422-11425.

4 章 アビジン-ビオチン相互作用を基にした If-SWCNT へのアビジンタンパク質吸着による PL 特性変化の検証

4-1. 序

SWCNT が示す PL は、近赤外領域に位置し、この波長域は高い生体透過性を示すかつ生体分子・組織由来の自家蛍光が抑制されるため、SWCNT は近赤外センシングプローブとしての利用に注目が集まっている¹。現在まで、SWCNT のセンシングは、SWCNT の可溶化剤を用いて生体分子認識能を付与することで行われてきた。例えば Strano らは、疎水性や親水性のユニット持つヘテロポリマーなどで SWCNT を被覆してナノチューブ上に特定の分子が結合できる空間を作ることで様々な生体分子 (リボフラビン²やドーパミン³、インスリン⁴など) の特異吸着による PL 特性変化から検出を行うコロナフェイズ分子認識 (CoPhMoRe) を提唱している。CoPhMoRe 以外の系としては、可溶化剤にあらかじめ分子認識部位を化学的に導入したものが、DNA ハイブリダイゼーション⁵、抗体認識⁶や DNA アプタマーの結合⁷が報告されている。しかし、これらのセンシングでは、SWCNT の安定分散を確保したうえでの機能導入を行うことが必要条件であり、分子設計には大きな制約がある。以上のセンシングにおける PL 特性変化の駆動力は、ターゲット分子の結合に伴い周囲環境が変化することである¹。つまり、電子やホールの多体相互作用が極めて強くはたらく一次元ナノチューブ中においては励起子のエネルギーや緩和過程が周囲の環境変化の影響を強く受けるため、その PL 特性 (波長や強度) が敏感に変化する点を利用する⁸。

2、3 章より著者らは、 E_{11} * PL を示す If-SWCNT において、ドーパサイトにおける励起子の局在化により未修飾 SWCNT よりも誘電環境変化に対する鋭敏なエネルギー変化を示すことを明らかにした。今回、この特異な環境応答性発現の鍵となるドーパサイトの励起子の局在化領域 (数 nm)⁹ をセンシングのためのターゲット分子に対する応答性発現の場としての利用を考案した。つまり、従来 If-SWCNT で行われてきた分子認識による修飾分子の化学構造変換に基づく機構^{10, 11}ではなく、広がりを持った本領域への生体分子の特異吸着と敏感な環境応答性を使った新たな E_{11} * PL のセンシング機構を提案する。この機構の構築にあたり、修飾分子に生体分子認識部位の導入により、タンパク質のような比較的大きなサイズをもち空間的なひろがり構築できるマクロ生体分子の吸着を導き、これをドーパサイト周囲の誘電環境変化に利用する。本章ではその原理確認のためのモデルタンパク質としてアビジンタンパク質に着目し、ビオチン分子とアビジン-ビオチン相互作用 (解離定数: $K_d \sim 10^{-15}$ M) を利用する¹²。ビオチン構造を修飾分子に導入したビオチン修飾 If-SWCNT (If-SWCNT-b) を合成し、3 種類の構造と物理化学的性質の異なるアビジンタンパク質 [ニュートラアビジン (NAV) とストレプトアビジン (SAV)、アビジン (AV)] をドーパサイトに結合させた。¹²そして、各タンパク質が吸着することで生じるドーパサイト周囲の環境変化に応答して起こる E_{11} * PL エネルギー変化を検証した (Fig. 4-1)。

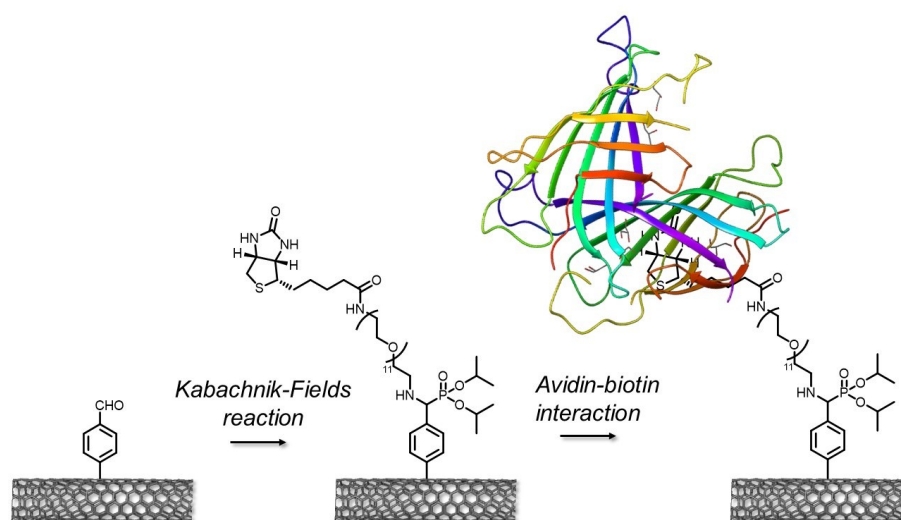


Fig. 4-1 Schematics of this study. Biotin groups were covalently immobilized on 1f-SWCNT-b and avidin binding induced specific spectral shifts in NIR PL from this material.

4-2. 実験

4-2-1. 使用試薬

- Single-walled carbon nanotubes (SWCNT) (CoMoCAT, (6,5)-rich) (Aldrich)
- Carboxymethyl cellulose sodium salt (Na-CMC) (Aldrich)
- 20 wt% poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDDA) solution (Aldrich)
- Acetonitrile (AN) (Aldrich)
- D₂O (Aldrich)
- Bovine serum albumin (BSA) (Aldrich)
- 2-propanol (IPA) (Aldrich)
- NH₂-PEG₁₁-biotin (TCI)
- Diisopropyl phosphite (DIPP) (TCI)
- 4-Methoxybenzenediazonium tetrafluoroborate (TCI)
- 3-Aminopropyltriethoxysilane (APTES) (TCI)
- Sodium dodecylbenzenesulfonate (SDBS) (TCI)
- Methanol (Dojindo Laboratories)
- *N,N*-dimethylformamide (DMF) (Dojindo Laboratories)
- Ethanol (EtOH) (Wako)
- Tetrahydrofuran (THF) (Wako)
- NaOH (Wako)

- Neutravidin (NAV) (Wako)
- Streptavidin (SAV) (Wako)
- Avidin (AV) (Wako)
- Fetal bovine serum (FBS) (Gibco (thermofisher))

4-2-2. 使用機器

- 近赤外蛍光分光光度計:FluorologR-3 (堀場製作所)
- バス型超音波照射装置:BRANSON CPX5510 H-J (Yamato)
- プローブ型超音波照射装置:UD-200 (TOMY)
- 分離用小型超遠心機:himac CS100 GXL (日立工機株式会社)
- 遠心分離機:KN-70 (KUBOTA)
- 凍結乾燥機:FDU-1200 (EYELA)

4-2-3. If-SWCNT-b の合成とポリマーラッピング

既報¹³をもとにアルデヒド修飾 If-SWCNT (If-SWCNT-CHO) を合成した。まず、SWCNT 粉末を 0.20 wt% の SDBS 重水溶液に加えて、超音波照射 (バス型超音波照射装置で 1 h とプローブ型超音波照射装置: 0.5 h) と超遠心分離 (1.5×10^5 g, 4 h) により上澄みを回収することで SWCNT を可溶化させた。可溶化 SWCNT の長さは、およそ 500 nm¹⁴ でありアビジンの大きさ (数 nm 程度¹⁵) に比べてはるかに大きく、本系では長さの影響を無視できると考えた。調製した溶液の SWCNT 濃度が一定になるよう、980 nm における (6, 5) の E_{11} 吸光度が 0.2 になるように希釈した。この溶液に 45 μ M の添加濃度となるよう 4-formylbenzene diazonium tetrafluoroborate (CHO-Dz)¹³ 重水溶液を等量添加することで、局所化学修飾を行い If-SWCNT-CHO を得た。続いて、If-SWCNT-CHO 溶液 (4.5 mL) に、NH₂-PEG₁₁-biotin (5 mM, 500 μ L) と DIPP (22.5 μ L) を添加して、一日間室温で静置することで、カバチニクフィールズ (KF) 反応によるビオチンの後修飾を行った。Na-CMC 被覆操作として、メタノール誘導置換法を用いた¹⁶。具体的には、10 mg/mL の Na-CMC 水溶液を If-SWCNT-b/SDBS 溶液 (NaOH を用いて pH > 7 に調整) に加えて、40 v/v% になるまでメタノールを少しずつ添加することで、If-SWCNT-b への Na-CMC 被覆を行った。その後、フリーの Na-CMC と SDBS、メタノール、未反応物を限外ろ過により除去した。その後、If-SWCNT-b/Na-CMC を超遠心分離 (6.0×10^5 g, 1 h) により沈殿させ、上澄みを除去し、水に再分散させた。最後に、凍結乾燥により水を除去し、D₂O に再分散させた。PL スペクトル測定より評価を行った。

4-2-4. If-SWCNT-b/Na-CMC のフィルム化と溶媒変化を基にした環境応答性評価

If-SWCNT-b フィルムをポリイオンコンプレックス形成により作製した¹⁷。50 μ L の If-SWCNT-b/Na-CMC 溶液を石英基板にキャストし、100 °C で加熱することで溶媒を除去し If-SWCNT-b フィルムを得た。ここに、20 μ L の PDDA 水溶液を塗布し、ポリイオンコンプレックスを形成させた。その

後、過剰の PDDA を水でリンスすることで除き、lf-SWCNT-b/Na-CMC/PDDA フィルム基板を得た。作製した基板を各溶媒 (H₂O と D₂O, EtOH, THF, DMF, DMSO) を加えた蛍光セルに浸漬することで、それぞれの溶媒環境下における PL スペクトルを測定した。この測定の際、lf-SWCNT-b フィルムは蛍光セルの前面に張り付けて、front-face (FF) モードにて測定することで溶媒による PL の吸収を抑えている (Fig. 4-2)¹⁸。用いた溶媒の屈折率と誘起分極パラメーターを Table 4-1 に示す。

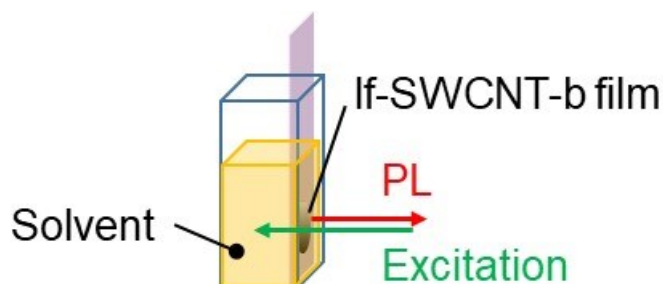


Fig. 4-2 Schematic description of the setup for the analysis of PL microenvironment response of lf-SWCNTs-b/Na-CMC.

Table 4-1 Properties of the used solvents for this study.

	Refractive index: $n^{19, 20}$	Induction polarity parameter: $f(\eta^2)$
D ₂ O	1.328	0.338
H ₂ O	1.333	0.341
EtOH	1.361	0.362
AN	1.344	0.350
THF	1.405	0.394
DMF	1.431	0.411
DMSO	1.479	0.442

4-2-5. ビオチン修飾 lf-SWCNT へのアビジンタンパク質吸着実験

各タンパク質 (NAV と SAV, AV) の母液 (溶媒: 重水) を調製し、この溶液と lf-SWCNT-b/Na-CMC 溶液、重水の割合を変えて混合することでタンパク質濃度の異なった各種溶液を調製した。測定サンプルは、タンパク質の吸着が平衡に達するまで、25 °C で 24 時間静置したものを用いた。PL スペクトル測定を行い、得られたスペクトルは、ローレンツ関数を用いたピーク分離により、ピークシフトを評価した (Fig. 4-3)。

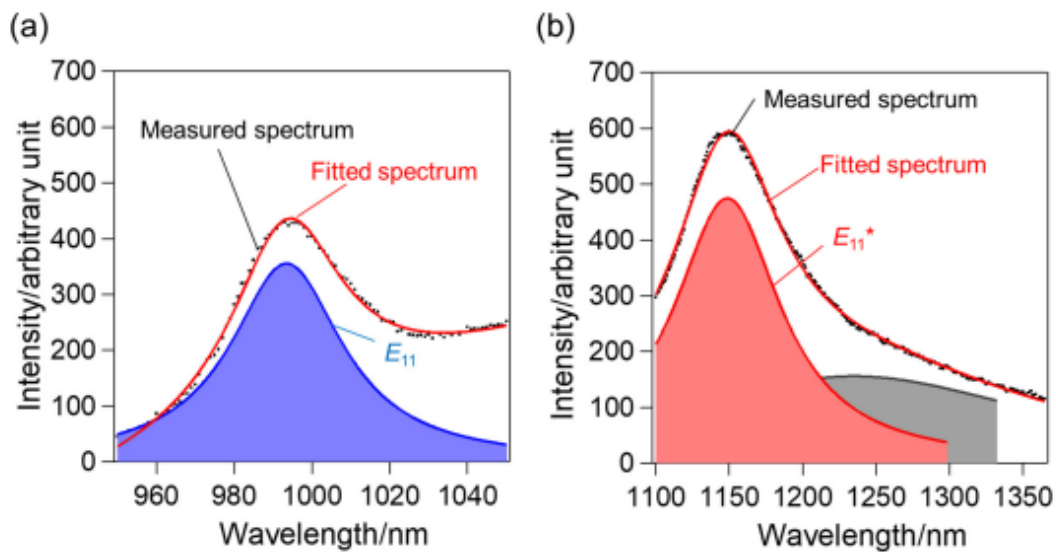


Fig. 4-3 Deconvoluted PL spectra of If-SWCNT-b/Na-CMC in D₂O solutions for (a) E_{11} PL and (b) E_{11}^* PL.

4-2-6. ビオチン修飾 If-SWCNT のフィルムデバイス化と SAV 検出評価

石英基板 (表面を親水性処理済み) を APTES の IPA 溶液 (10 mg/mL) 中で、1 h 攪拌することで、基板表面のアミノ基修飾を行った²¹。水で洗浄、乾燥させた後に、20 μ L の If-SWCNT-b/Na-CMC をキャストし、40 $^{\circ}$ C で加熱することで、溶媒を除去して If-SWCNT-b フィルムを得た。その後、基板表面のアミノ基へのタンパク質の非特異吸着ならびに基板上でチューブの拡散を抑制するために、この基板を Na-CMC 水溶液 (2 mg/mL) に 1 h 浸すことで、If-SWCNT-b/Na-CMC が吸着していないアミン表面を Na-CMC で覆った^{21,22}。作製した If-SWCNT-b フィルムを SAV 水溶液 (10、100、1000 nM) に浸し、少量の水で洗浄して乾燥させたのち PL スペクトルを測定した。

4-3. 結果と考察

4-3-1. ビオチン修飾 If-SWCNT の合成とポリマーラッピング

If-SWCNT-b は、If-SWCNT-CHO のアルデヒド基と NH₂-PEG₁₁-biotin、DIPP のカバチニックフィールズ (KF) 反応により合成した¹³。Fig. 4-4 に、KF 反応前後の If-SWCNT-CHO の PL スペクトルを示す。KF 反応前の If-SWCNT-CHO において 980 nm と 1139 nm にピークが観測された。これらは、それぞれ (6, 5) If-SWCNT-CHO の未修飾サイト由来の E_{11} PL とドープサイト由来の E_{11}^* PL に帰属される¹³ (Fig. 4-5)。NH₂-PEG₁₁-biotin と DIPP 添加後、 E_{11}^* PL は、1136 nm にブルーシフトした。以前の研究から KF 反応の進行は、KF 反応前後の E_{11}^* PL と E_{11} PL のエネルギー差 ($\Delta E_{\text{depth}} = E_{11} - E_{11}^*$) で追跡できること分かっている¹³。ここで、 ΔE_{depth} を使用する理由は、 E_{11}^* PL シフトにおける物理吸着の影響を E_{11} PL シフトを差し引くことで、ドープサイト上での化学反応を追跡するためである。その結果、 ΔE_{depth} は、NH₂-PEG₁₁-biotin と DIPP 添加により 177 mV から 173

meV へと減少した。Wang らによって ΔE_{depth} は、置換基の電子求引性に対して大きくなると報告されている²³。今回の ΔE_{depth} の減少は、電子求引性のアルデヒド基から電子供与性の α -アミノホスホネート構造への変化と方向性が一致したことから、KF 反応の進行が確認された¹³。また、NH₂-PEG₁₁-biotin のみを If-SWCNT-CHO に添加した際、 ΔE_{depth} は 169 meV となり DIPP を添加した場合と比較して値が小さくなった。ここでの変化はイミン結合形成に由来すると考えられ、シフト値が KF 反応時とは異なることが明らかとなった。以上より、ビオチン基をドーブサイト上に導入した If-SWCNT-b を合成できたと判断した。

以後のタンパク質吸着実験を行うに当たり、SDBS はタンパク質を変性させる作用があるため²⁴、アビジン吸着実験に向けて SDBS から Na-CMC への可溶化分子交換を行った。Na-CMC は、高い生体親和性とナノチューブの安定な可溶化が行える実績がある²⁵。Na-CMC への交換は、メタノール誘導置換法¹⁶により行った。Fig. 4-6 に、Na-CMC 交換前後の If-SWCNT-b の PL スペクトルを示しており、Na-CMC 置換により E_{11} PL と E_{11}^* PL のレッドシフトが観測された。これは、チューブ上で密にパッキングする SDBS から、相対的に疎なラッピング状態にある Na-CMC への被覆環境変化によって、重水分子がより接近できるようになったことで高い誘電環境が形成されたためと考えられる^{26,27}。Na-CMC は約 30 nm の間隔でナノチューブにゆるく被覆していることが原子間力顕微鏡観察により確認されており²⁸、チューブ表面が露出した領域へのアビジンタンパク質吸着が環境変化による PL シフトを誘起すると考えられる。以降、このようにして得られた Na-CMC で被覆された If-SWCNT-b は、If-SWCNT-b/Na-CMC と表記する。

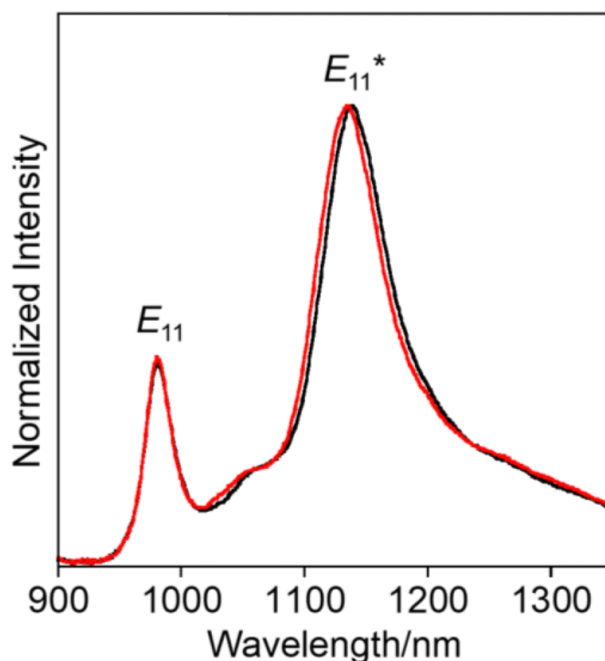


Fig. 4-4 Normalized PL spectra of If-SWCNTs-CHO before (black) and after (red) the addition of NH₂-PEG₁₁-biotin and DIPP. $\lambda_{\text{ex}} = 570$ nm.

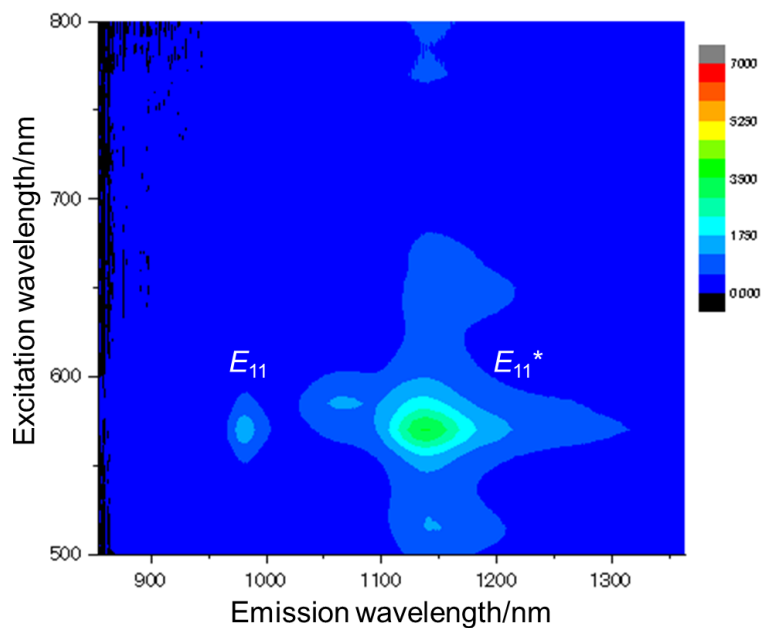


Fig. 4-5 PL mapping of the synthesized If-SWCNTs-CHO solubilized by SDBS in D₂O.

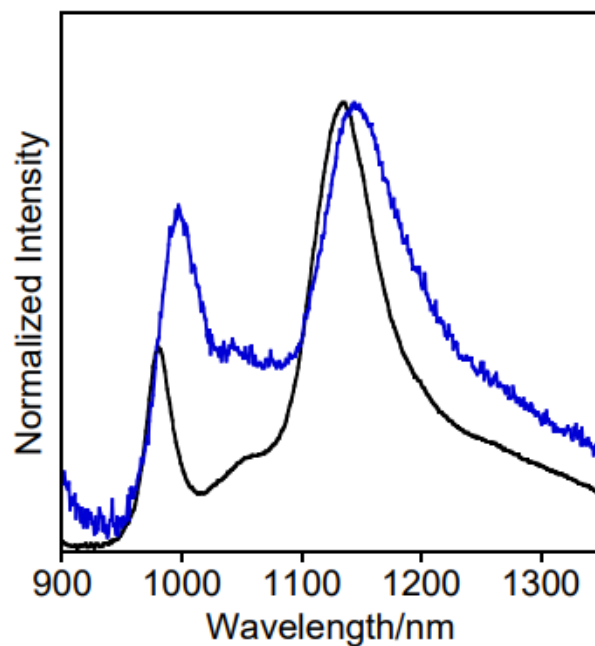


Fig. 4-6 Normalized PL spectra of If-SWCNTs-b solubilized by SDBS (black) and Na-CMC (blue) in D₂O. λ_{ex} = 570 nm.

4-3-2. If-SWCNT-b/Na-CMC のフィルム化と溶媒変化を基にした環境応答性評価

タンパク質吸着による If-SWCNT-b/Na-CMC の PL エネルギーシフトを議論するために、まず If-SWCNT-b/Na-CMC が示す E_{11}^* PL の誘電環境変化に対する応答性の基礎評価を行った。ここで

は、孤立分散状態を保ったナノチューブを使って様々な溶媒環境下での評価を実現するために、石英基板上に poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDDA) とのポリオンコンプレックス形成により溶媒に不溶な If-SWCNT-b フィルムを作製した¹⁷。実際に、中嶋らは indium–tin–oxide (ITO) 基板上に SWCNT/Na-CMC を PDDA との複合化により固定化を行い、その場 PL 分光電気化学測定によって電解質を含む種々の有機溶媒中における SWCNT の酸化電位と還元電位を求めることに成功している。¹⁷ 本研究では、If-SWCNT-b/Na-CMC/PDDA フィルムを 7 種の溶媒 (H₂O と D₂O、EtOH、THF、AN、DMF、DMSO) に浸して、PL スペクトルを測定した (Fig. 4-7)。If-SWCNT-b の E₁₁* PL と E₁₁ PL は、D₂O から THF への変化でそれぞれ 7.2 meV と 6.3 meV のレッドシフトを示した。これは、溶媒極性 (分極率や双極子モーメント) の増加が局在励起子と拡散励起子をそれぞれエネルギー的に安定化したためと考えられる²⁹。系統的な解析のために、E₁₁* PL エネルギーを溶媒の誘起分極パラメーター: $f(\eta^2) = 2(\eta^2-1)/(2\eta^2+1)$ (η : 屈折率)^{30,31} でプロットした。Fig. 4-8 (a) に示すように、E₁₁* PL エネルギーは、 $f(\eta^2)$ に対して減少する傾向にあることが分かった。E₁₁ PL においても同様な傾向が観測された (Fig. 4-8 (b))。 $f(\eta^2)$ が溶媒の分極率の作用の大きさを表すため、 $f(\eta^2)$ に対して E₁₁* PL と E₁₁ PL がレッドシフトした結果は、溶媒の分極率が主に局在励起子と拡散励起子の分極率や双極子モーメントに作用したためと考えられる。²⁹ このように、If-SWCNT-b/Na-CMC の E₁₁* PL エネルギーは、周囲環境の $f(\eta^2)$ に依存して変化するため、環境応答プローブとしての機能を有することが明らかとなった。このような $f(\eta^2)$ に対してシフトする環境応答性は、2 章で説明したように SDBS で被覆されたニトロアリアル修飾 If-SWCNT においても観測されており、If-SWCNT は環境応答プローブとしての有用性が高いと考えられる。[ここではナノチューブと SDBS ミセルの疎水空間に水と非混和な有機溶媒 (toluene や o-dichlorobenzene など) を注入することで有機溶媒環境を形成している。]³²

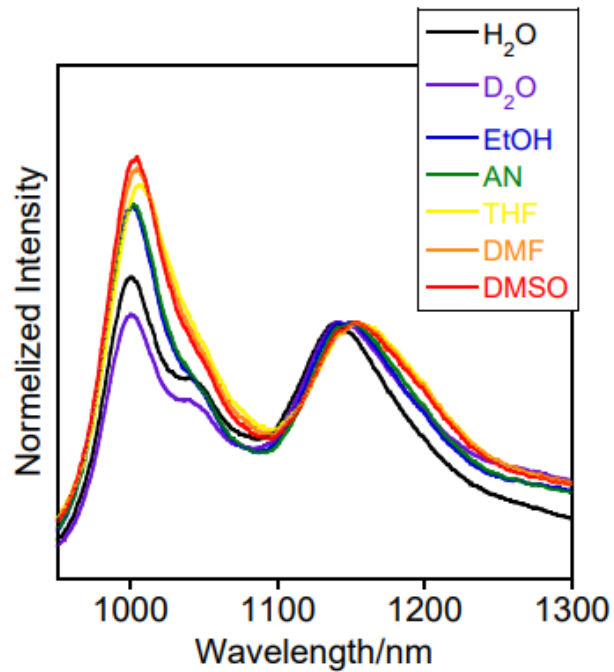


Fig. 4-7 Normalized PL spectra of If-SWCNTs-b/Na-CMC/PDDA immobilized on quartz substrates, which were immersed in each solvent. $\lambda_{\text{ex}} = 580 \text{ nm}$.

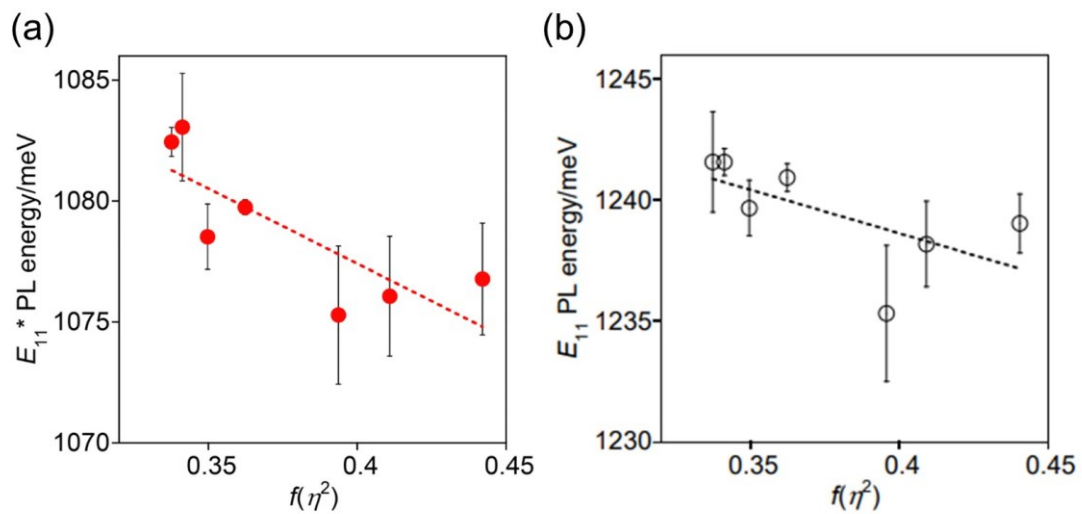


Fig. 4-8 Plot of the E_{11}^* PL (a) and E_{11} PL (b) energy of If-SWCNTs-b against $f(r^2)$. The dotted lines were obtained by linear approximation methods. Error bars are standard deviations of technical triplicates.

4-3-3. ビオチン修飾 If-SWCNT へのアビジンタンパク質吸着実験

まず If-SWCNT-b/Na-CMC への NAV 吸着実験を行った。NAV は、AV を脱グリコシル化した分子量が 60,000 の弱塩基性のタンパク質である¹²。現在まで、NAV-ビオチンのペアは、その結合

の高い親和性と安定性からナノ材料^{33,34}やナノ構造体^{35,36}のバイオセンシングの研究において使用された実績がある。NAV 溶液を 1000 nM まで濃度変化させて If-SWCNT-b と混合した結果、 E_{11}^* PL と E_{11} PL はそれぞれ 2.8 meV と 1.8 meV のレッドシフトを示した (Fig. 4-9)。今回、混合後 24 h 後のスペクトルを測定しているが、これは平衡吸着に達するのに十分な時間を確保するためである (Fig. 4-10)。 E_{11}^* と E_{11} PL の強度については、NAV の混合により約 30 % の増加を示した (Fig. 4-11)。これは、NAV の If-SWCNT-b への吸着によって、チューブ近傍が NAV でおおわれることで周囲の重水分子割合が減少したことにより周囲の静的誘電率が減少したこと³⁷や PL クエンチの要因となる溶媒からナノチューブへのホールドープが抑制された³⁸ためだと考えられる。Fig. 4-12 に、NAV 混合に伴う E_{11}^* PL と E_{11} PL のエネルギーシフト (ΔE_{11}^* と ΔE_{11}) を NAV 濃度でプロットした図を示す。 ΔE_{11}^* と ΔE_{11} の減少は、 E_{11}^* PL と E_{11} PL が NAV 添加によってレッドシフトしたことを示しており、その減少度合いは NAV 濃度に応じて大きくなり 250 nM でほぼ飽和に達した。

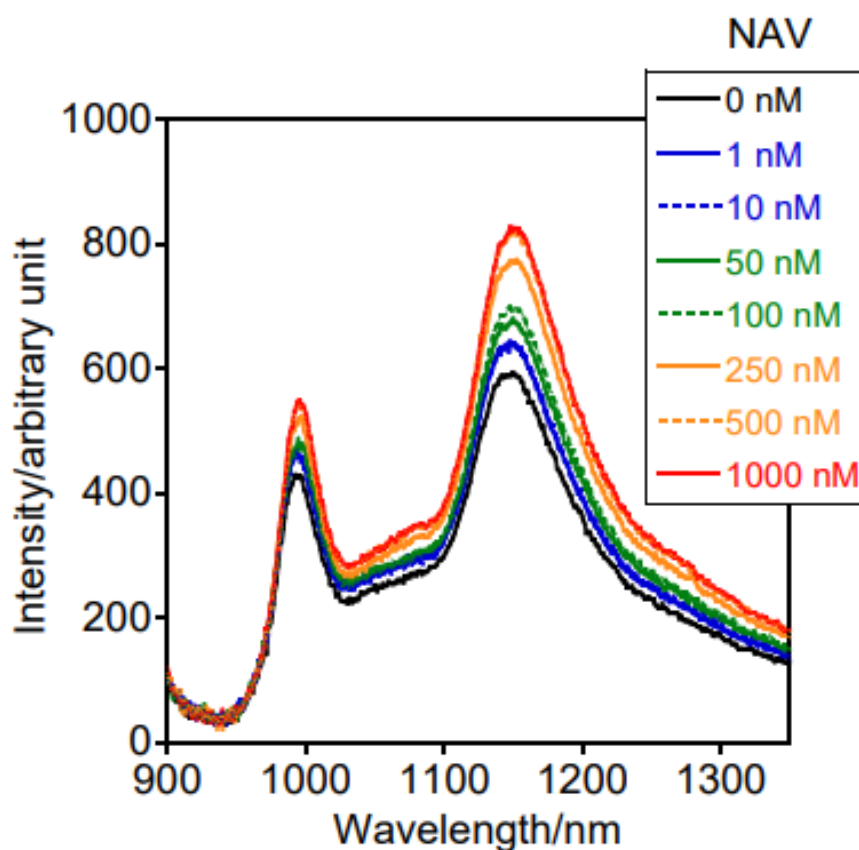


Fig. 4-9 PL spectra of If-SWCNTs-b after adding NAV. $\lambda_{ex} = 580$ nm.

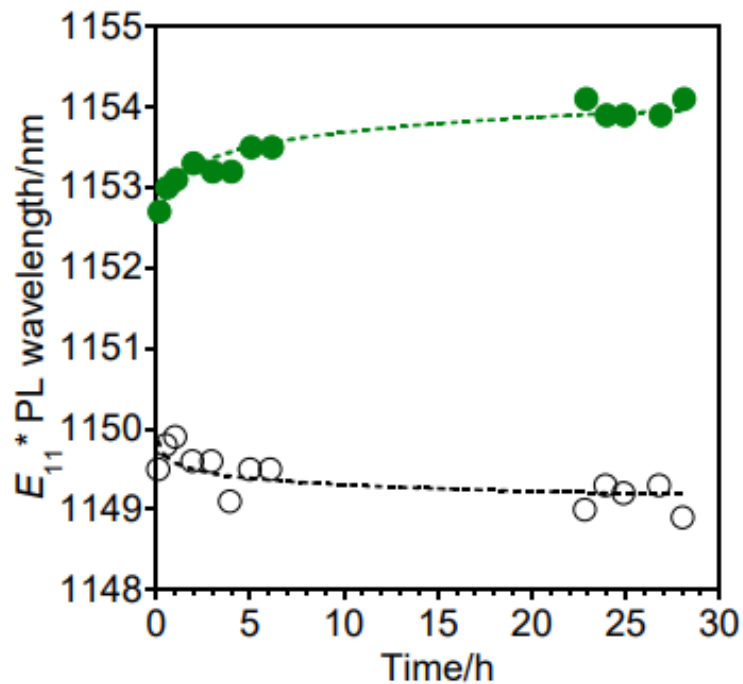


Fig. 4-10 Time-dependent wavelength changes in the E_{11}^* PL for If-SWCNTs-b without (–, black) and with (+, green) NAV.

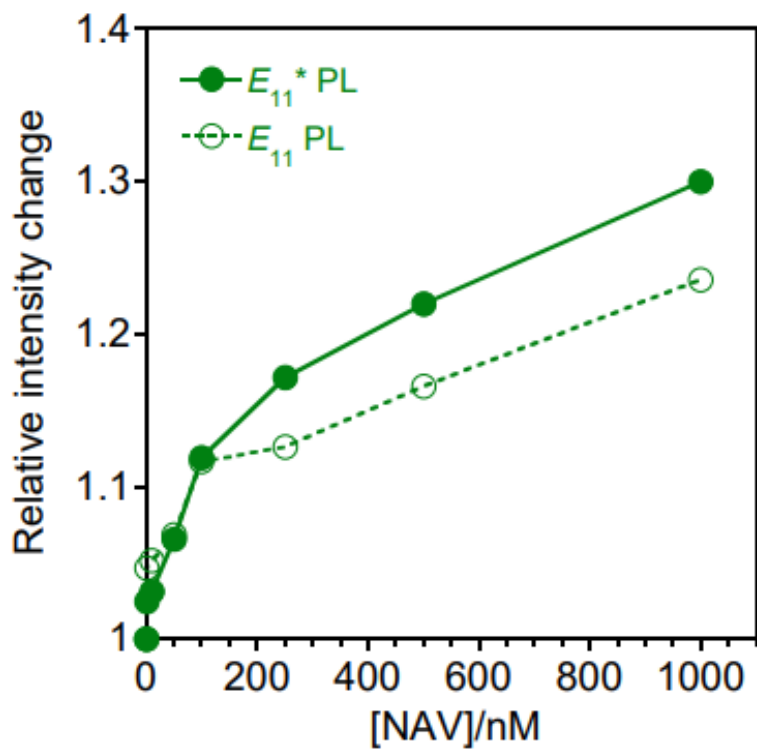


Fig. 4-11 Plot of the relative intensity changes of E_{11}^* PL and E_{11} PL against NAV concentrations.

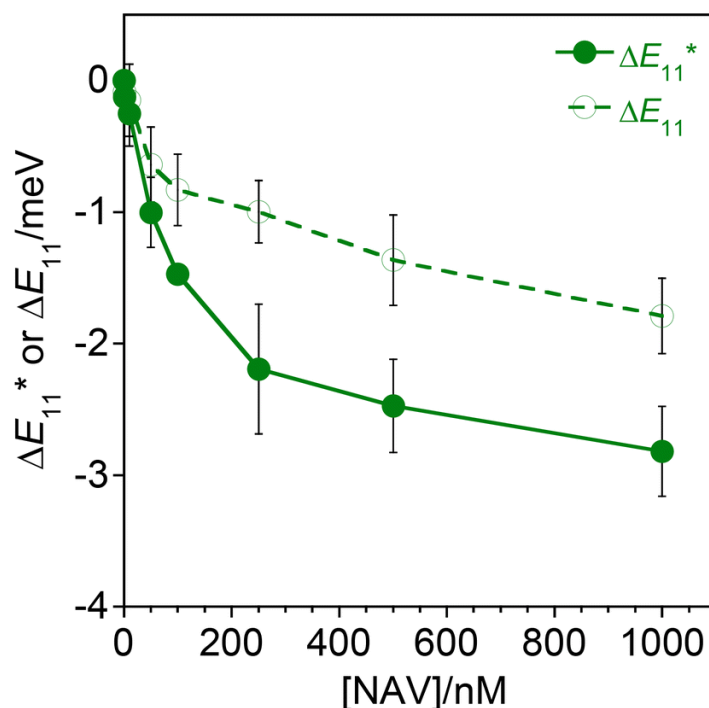


Fig. 4-12 ΔE_{11}^* and ΔE_{11} of lf-SWCNTs-b as a function of the NAV concentration. Error bars are standard deviations of technical triplicates.

ΔE_{11}^* と ΔE_{11} がNAV吸着により減少した理由として、重水の $f(\eta^2)$ は0338 ($\eta=1.328$)、タンパク質の $f(\eta^2)$ は ~ 0.51 ($\eta \sim 1.6$ ^{39,40})と算出されることから、各サイト周囲の $f(\eta^2)$ が増加したことに由来すると考えられる。また、 ΔE_{11}^* と ΔE_{11} の絶対値 ($|\Delta E_{11}^*|$ と $|\Delta E_{11}|$)に着目すると、 $|\Delta E_{11}^*|$ は $|\Delta E_{11}|$ よりも大きくなった。これは、未修飾サイトよりもビオチンドープサイトに対してNAVの吸着がより優位に起きていることを示唆している。lf-SWCNT-bに対するNAV吸着を解離定数 (K_d)に基づく評価を行うため、noncooperative saturation single-site specific binding kineticsのモデル式： $\Delta E = \Delta E_{\max} * [P] / (K_d + [P])$ ^{6,41,42}でのフィッティングにより K_d を算出した。ここで、 ΔE_{\max} は最大エネルギーシフト値、 $[P]$ はタンパク質濃度である。その結果、 ΔE_{11}^* のみかけの K_d は、106.2 nMとなった。この値は、PEG化ビオチンの既報値 K_d (=1-10 nM)⁴³よりも大きかった。今回の E_{11}^* PL変化は、(1) アビジン-ビオチン結合の形成と(2) それに続くアビジンタンパク質のナノチューブ上への吸着の二段階のステップが関与するため、上記の結果はNa-CMC被覆によって、(1) アビジン-ビオチン結合そのものが弱まった、もしくは(2) ビオチンに結合した後のNAVのナノチューブ上への吸着が弱まったためと考えられる。(1)の要素に関して、lf-SWCNT-bの3Dモデルよりビオチン基はチューブ表面から離れていることから(Fig. 4-13)、アビジン-ビオチン結合の抑制が今回の K_d 値に影響したとは考えにくい。従って、今回の見かけの K_d 値は、(2)の要素によって、Na-CMC被覆によってNAVの吸着が疎外された結果と考えられる。

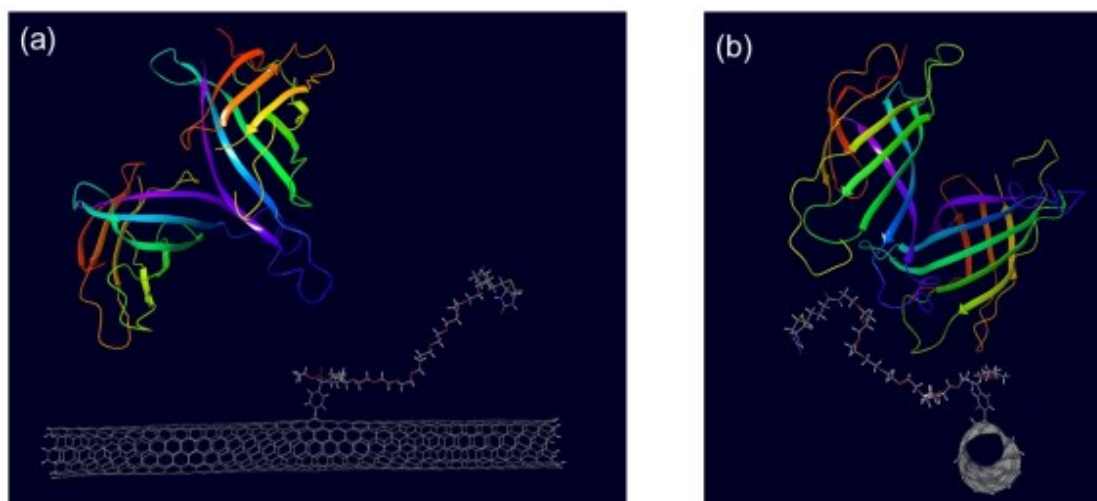


Fig. 4-13. Three-dimensional modeling images of If-SWCNT-b and AV (PDB:1VYO): (a) a front view and (b) a side view.

NAV の If-SWCNT-b への選択的な吸着を評価するために、ビオチン基を持たないメキシアール修飾 If-SWCNT (If-SWCNT-OCH₃) を用いた比較実験を行った。Fig. 4-14 に示すように、 $|\Delta E_{11}^*|$ は $|\Delta E_{11}|$ と類似の値を示し、ドーピングサイトは未修飾サイトと同様の応答性を示すにとどまった。この傾向は If-SWCNT-b の結果とは異なり、If-SWCNT-OCH₃ ではドーピングサイト上への NAV 吸着は未修飾サイトと同程度であると考えられる。さらなるコントロール実験として、非特異吸着タンパク質モデルとして使用されるウシ血清アルブミン (BSA)⁴⁴ を用いて If-SWCNT-b へのタンパク質の非特異吸着実験を行った。BSA を If-SWCNT-b 溶液と混合したところ、 $|\Delta E_{11}^*|$ は、1.2 neV 未満となり K_d は 518.1 nM と算出された。(Fig. 4-15) これらの値は、NAV で得られた値 ($|\Delta E_{11}^*| = 2.8$ meV、 $K_d=106.2$ nM) と比較して、 $|\Delta E_{11}^*|$ は減少し、 K_d は増大する結果となった。以上の結果より If-SWCNT-b における E_{11}^* PL の変化量の増大は、アビジン-ビオチン相互作用を介したドーピングサイトへのより選択的な吸着を示していると考えられる。ウシ胎児血清 (FBS) 中において If-SWCNT-b への 1000 nM の NAV を混合させたところ、 $|\Delta E_{11}^*|$ は 0.5 meV となった (Fig. 4-16) 。この小さなシグナルは FBS 中の夾雑性タンパク質が NAV の吸着を疎外したため^{6, 45}、もしくは高いイオン強度環境のために Na-CMC が密な被覆状態を形成したためだと考えられる⁴⁶。これらの要素は、被覆ポリマーの分子設計⁴⁷や非特異吸着を抑制するための添加剤⁶によって克服できると考えられる。

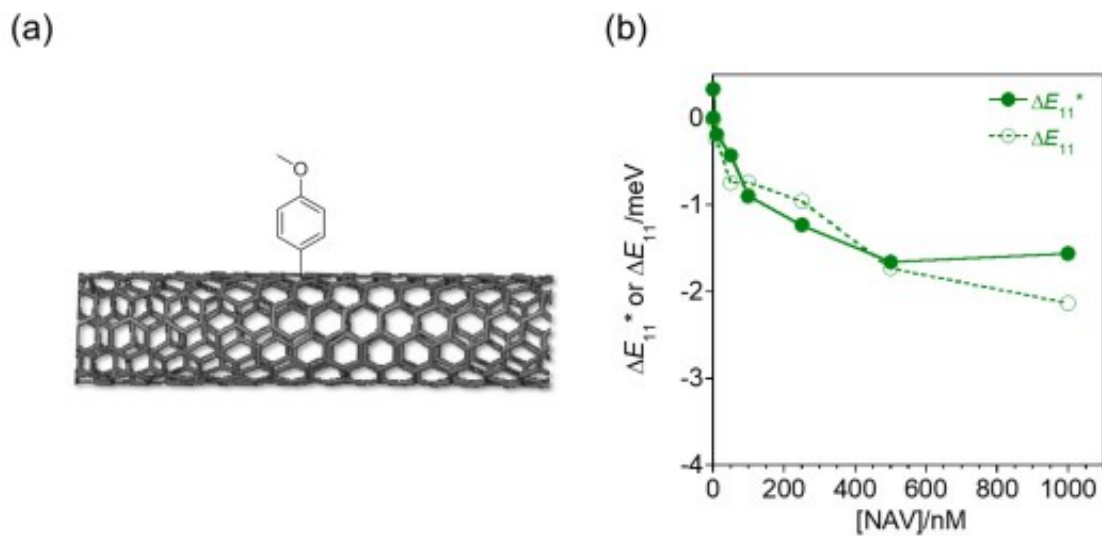


Fig. 4-14 Schematic image of 1f-SWCNTs-OCH₃. (b) Plots of ΔE_{11}^* and ΔE_{11} for 1f-SWCNT-OCH₃ conjugation with NAV.

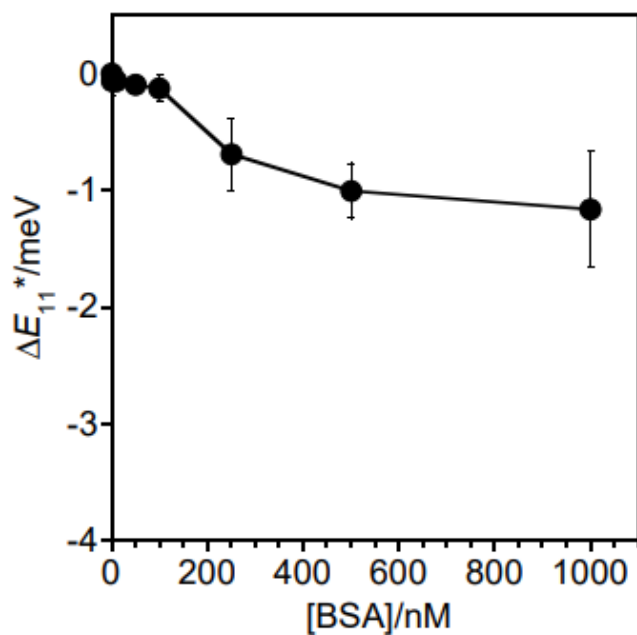


Fig. 4-15 Plots of the ΔE_{11}^* of 1f-SWCNTs-b as a function of the BSA concentration. Error bars are standard deviations of technical triplicates.

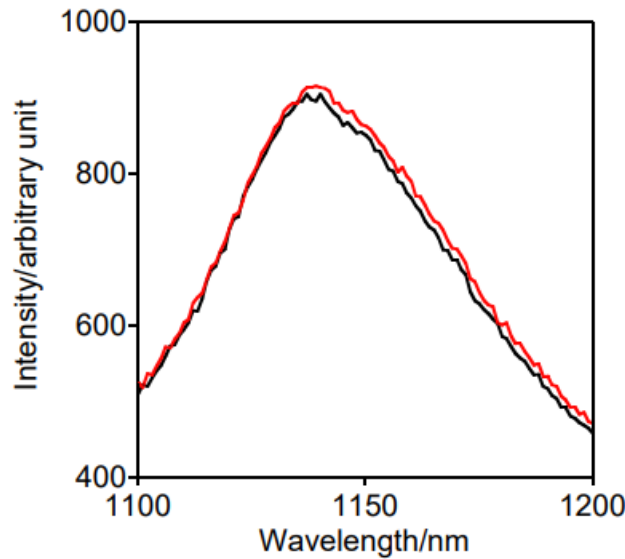


Fig. 4-16 PL spectra of If-SWCNTs-b/Na-CMC in 1 % FBS solutions without (black) and with (red) the NAV addition (1000 nM). $\lambda_{\text{ex}} = 580 \text{ nm}$.

続いて、アビジンタンパク質構造の違いによる If-SWCNT-b の PL 応答性を評価した。ここでは、NAV と異なるアミノ酸配列と物理化学的性質を有する他のアビジンタンパク質である SAV と AV¹² を用いて吸着実験を行った (Fig. 4-17)。SAV を If-SWCNT-b の結合させた結果、SAV 濃度に対して ΔE_{11}^* は減少し、最大減少量は -1.8 meV となった (Fig. 4-18)。NAV の結果と比較して、SAV の $|\Delta E_{11}^*|$ は約 1 meV 小さくなった。このエネルギーシフト値の違いは、SAV は NAV と同等なビオチンへの K_d (10^{-15} - 10^{-14} nM) を示すこと^{12, 48} からドープサイト上のビオチン構造への結合よりも、NAV と SAV がドープサイトに吸着することでそれらのアミノ酸配列ならびに部分的な 3 次構造の違いによって、異なるマイクロ環境が形成されたことに由来すると考えられる。PL シフトの違いを誘起したマイクロ環境の要素としては電荷の要素が考えられるが⁴⁹、SAV と NAV の等電点がほぼ等しいため (~ 5)⁵⁰、電荷の効果は同程度と考えられる。近年、平野らはアミノ酸の CNT に対する親和性の指標として、Aromaphilicity index を報告した⁵¹。この Aromaphilicity index をアミノ酸残基のモル屈折率³⁹ に対してプロットしたところ、Fig. 4-19 に示すように正の相関が認められたことから、CNT への高い親和性をもつアミノ酸が高い $f(\eta^2)$ のマイクロ環境をもたらすと分かった。タンパク質は、その構造中にナノカーボン表面への親和性が高い領域 (ホットスポット) を有し、その領域が SWCNT 表面に吸着すると考えられている⁵¹。SAV 吸着による If-SWCNT-b の ΔE_{11}^* における K_d 値は、 173.4 nM となり、NAV の K_d ($=106.2 \text{ nM}$) よりも大きくなったことから、NAV は、SAV と比較してチューブ表面に対して親和性がより高いホットスポットを有し、その領域がドープサイトに吸着した結果、高い $f(\eta^2)$ のマイクロ環境を形成することで大きな $|\Delta E_{11}^*|$ が観測されたと考えられる。

一方で、AV を吸着させた If-SWCNT-b は、 ΔE_{11}^* に対して直線的に減少し ($R^2=0.986$)、 ΔE_{11} と ΔE_{11}^* がほぼ同じ値となることが分かった (Fig. 4-20)。この結果は、AV が If-SWCNT-b に対して、

アビジン-ビオチン結合を介した特異結合が起こっていないことを示唆している。その要因として、今回の系では正に帯電した AV (等電点 ~ 10)¹² と負に帯電した可溶化分子の Na-CMC の間に静電相互作用が働き、それが主な非特異的な吸着の駆動力になっているためと考えられる⁵²。この結果は、If-SWCNT-b ではアビジンタンパク質との相互作用の違いが E_{11}^* PL 変化挙動に明確な違いが現れることを意味しており、環境の違いを高度に読み取るセンシング機能があると示している。以上のように、If-SWCNT-b は吸着したアビジンタンパク質の構造の違いに応じた E_{11}^* PL シフト挙動が起こることが明らかとなり、If-SWCNT がタンパク質構造の識別に利用できることが分かった。

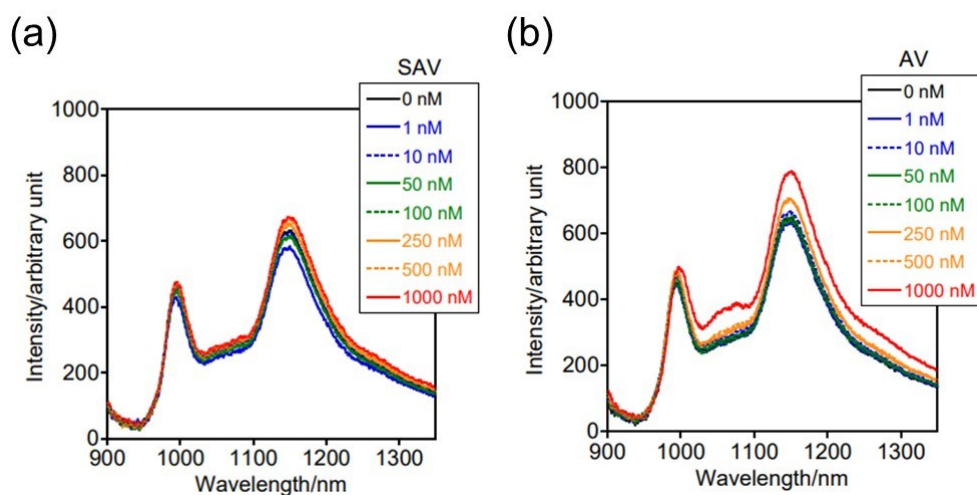


Fig. 4-17 PL spectra of If-SWCNTs-b after adding (a) SAV and (b) AV. $\lambda_{ex} = 580$ nm.

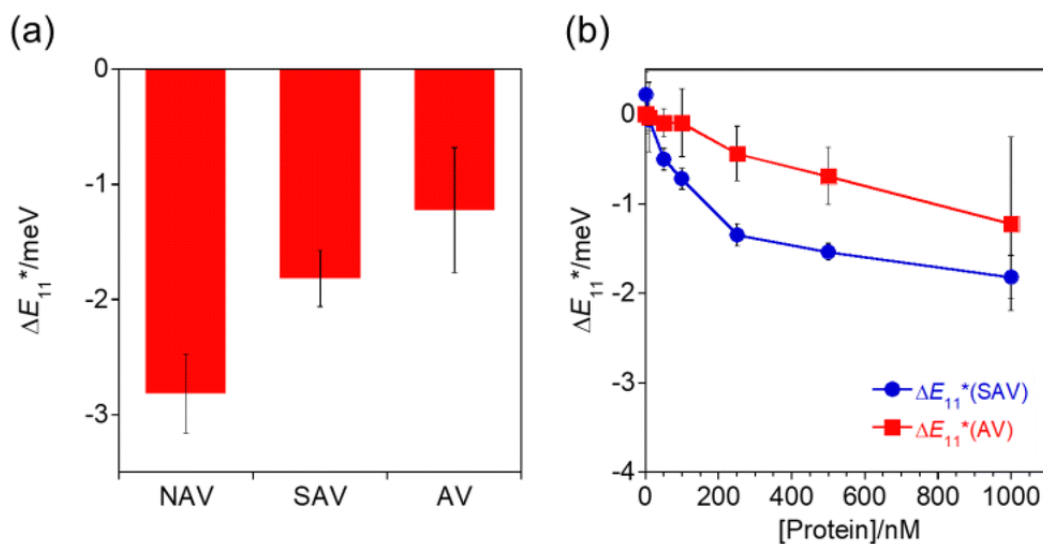


Fig. 4-18 (a) ΔE_{11}^* of the If-SWCNTs-b for NAV, AV, and SAV adsorptions. (Protein concentration = 1000 nM). (b) Plots of ΔE_{11}^* as a function of the SAV (blue) and AV (red) concentrations. Error bars are standard deviations of technical triplicates.

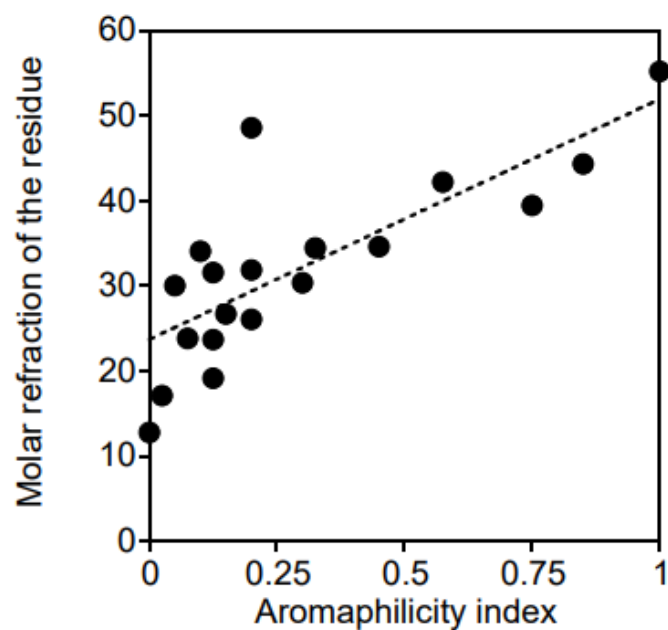


Fig. 4-19 Plot of the molar refraction of the residue against the aromaphilicity index of the amino acids. The dotted line was obtained by the linear approximation method ($R^2 = 0.617$). Numerical data were obtained from Refs. 39 and 51.

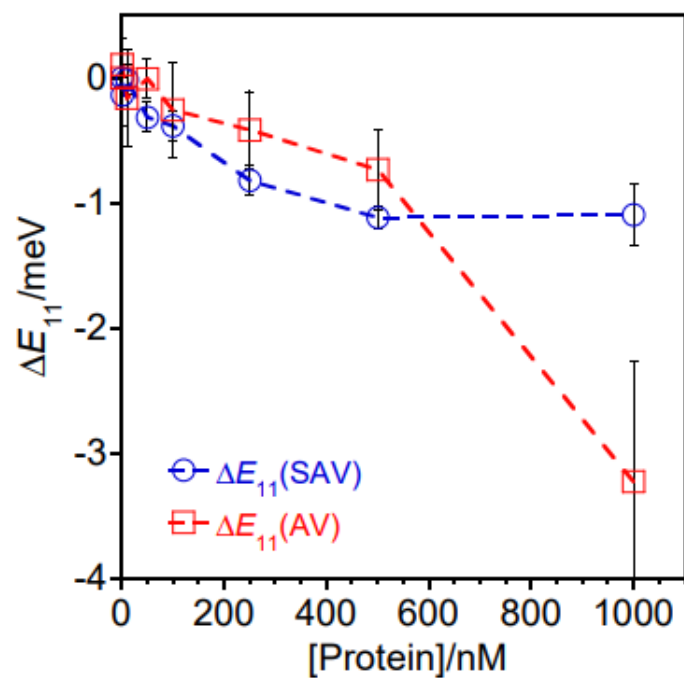


Fig. 4-20 ΔE_{11} of If-SWCNTs-b against the AV (red) and SAV (blue) concentrations. Error bars are standard deviations of technical triplicates.

以上までにおいて溶液系でのタンパク質吸着実験を行ってきたが、本材料を用いた近赤外センシングデバイス展開への方向性を示すために固体デバイス開発を考え⁵³、If-SWCNT-bのフィルム化とそれによるPLシグナル増強の検討を行った。ここでは、APTES処理した石英基板に対して、静電相互作用を用いてIf-SWCNT-b/Na-CMCを固定化した^{21,54}。SAVは、アビジン-ビオチンのフィルム系におけるセンシング研究において用いられた研究例があることから⁵⁵、ここではSAVをはじめに対象とした。If-SWCNT-bフィルムをSAV水溶液(10-1000 nM)に浸し、その後、基板を水で洗浄して、乾かしたのち、PLスペクトル測定を行った評価した。(Fig. 4-21) Fig. 4-22に、If-SWCNT-bフィルムが示す ΔE_{11}^* のSAV濃度に対する変化を示す。溶液系と同様に ΔE_{11}^* の値は、SAV濃度に対して減少する挙動が得られた。特にフィルム系では、 $|\Delta E_{11}^*|$ は最大で7.0 meVを示し、溶液系と比較して3倍以上増加して観測された。このシグナル増強は、(1) 空气中で測定したことでSAV吸着による $f(\eta^2)$ 変化量が大きくなったこと [$f(\eta^2) = 0$ ($\eta_{\text{Air}}=1$)]²¹ や(2) 脱水和によりIf-SWCNT-bとSAVの相互作用が増強したため⁵³だと考察される。また、NAVを用いた場合にも検出シグナルが1.9倍増大することが分かった。(Fig. 4-23) このように高感度なIf-SWCNTフィルムデバイスは、ポイントオブケアに向けたバイオメディカルセンサー⁵⁶としての可能性を有しており、If-SWCNTセンサー開発の可能性を大幅に拡張することに成功した。

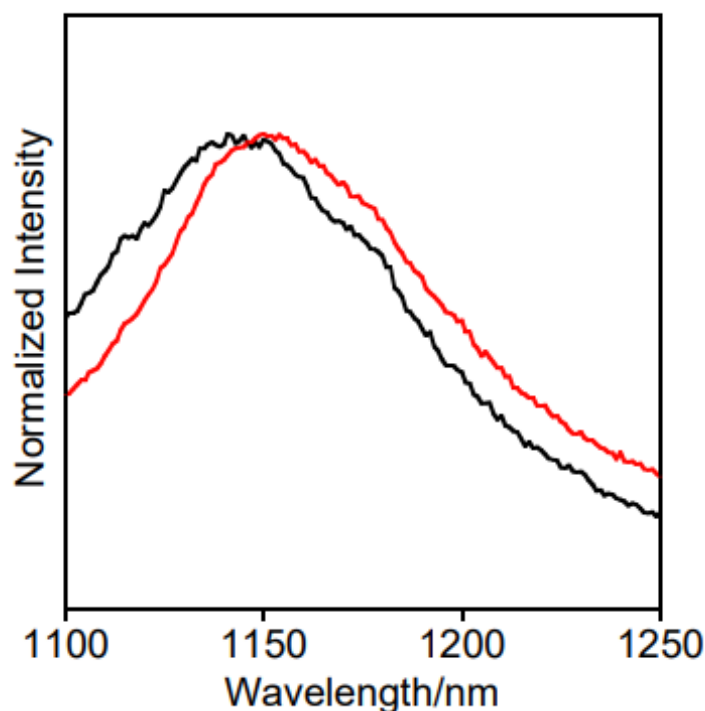


Fig. 4-21 Normalized PL spectra of If-SWCNTs-b/Na-CMC on the APTES-modified substrate before (black) and after (red) immersion in a 1000 nM SAV solution. $\lambda_{\text{ex}} = 580$ nm.

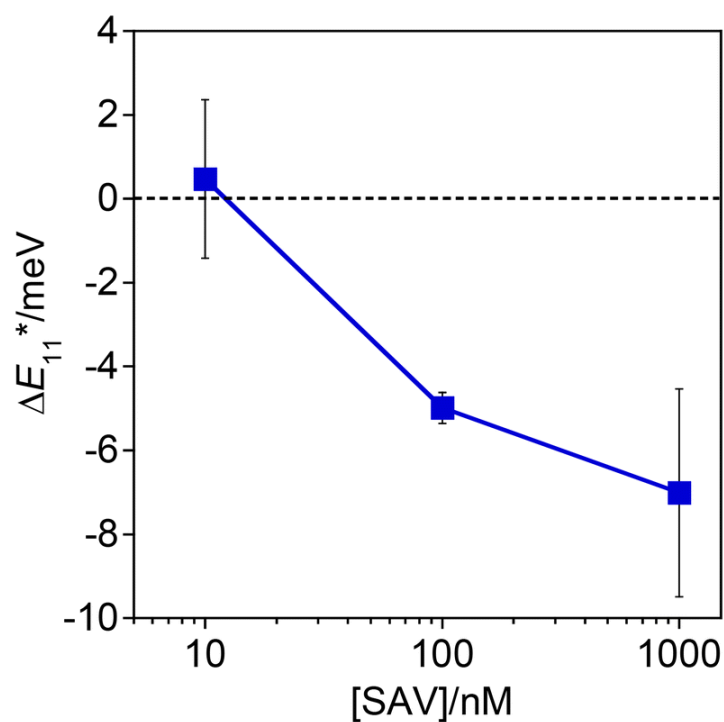


Fig. 4-22 ΔE_{11}^* of 1f-SWCNTs-b/Na-CMC films on the substrate, as a function of the SAV concentration. Error bars are standard deviations of technical triplicates.

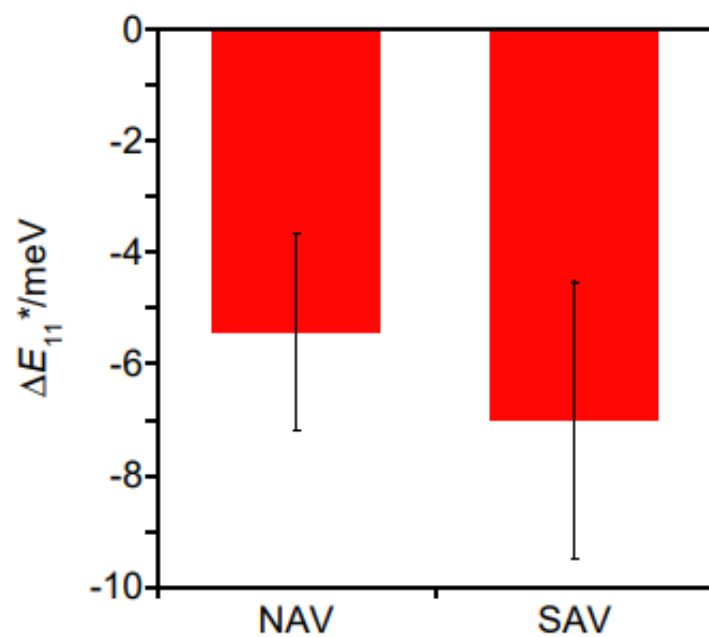


Fig. 4-23 ΔE_{11}^* of 1f-SWCNTs-b/Na-CMC on the substrate, after dipping in a NAV and SAV solution, where protein concentration is 1000 nM. Error bars are standard deviations of technical triplicates.

4-4. 4章のまとめ

本章ではビオチン基をドープサイト構造に有する If-SWCNT-b を If-SWCNT-CHO と NH₂-PEG₁₁-biotin、DIPP における KF 反応により合成し、生体適合性ポリマーである Na-CMC で表面被覆を行った。If-SWCNT-b/Na-CMC の環境応答性を評価するため、PDDA とのポリイオンコンプレックス形成によりフィルム化を行い、種々の溶媒に浸すことで、本材料が示す PL の周囲環境応答性評価を行った。これにより、 E_{11}^* PL エネルギー変化と周囲溶媒の $f(\eta^2)$ との相関関係が明らかとなった。

NAV を If-SWCNT-b に吸着させたところ、NAV 吸着に伴うビオチンドープサイト周囲の $f(\eta^2)$ 増加に由来する ΔE_{11}^* の減少が観測された。また、 $|\Delta E_{11}^*|$ が $|\Delta E_{11}|$ よりも大きな値を示し、NAV のビオチンドープサイトへの選択的な吸着が示された。また、SAV は、If-SWCNT-b に対して、NAV と比較して小さな $|\Delta E_{11}^*|$ を示した。これは、SAV がそのアミノ酸配列や 3 次構造の違いを反映して、比較的小さな $f(\eta^2)$ の周囲環境を形成したためだと考えられる。対照的に、AV を If-SWCNT-b に吸着させた際、 ΔE_{11}^* は ΔE_{11} と類似の変化挙動が見られ、ドープサイト特異的な吸着は見られなかった。これは、カチオン性表面の AV とアニオン性被覆分子である Na-CMC との間に非特異的な静電相互作用が生じることで、AV と If-SWCNT-b の特異的なアビジン-ビオチン結合が疎外されたためと考えられる。さらに、If-SWCNT-b のフィルムデバイス化により、検出シグナルが 3 倍以上大きくなることを明らかにした。以上のタンパク質認識は、If-SWCNT-b のビオチンドープサイトにおける局在励起子とアビジン-ビオチン相互作用によって吸着したアビジンタンパク質が形成するマイクロ環境の間の相互作用に基づいている。従来の SWCNT のバイオセンシングでは、ナノチューブ上に分子認識サイトを形成し (CoPhMoRe など)、生体分子の特異吸着による環境効果を基に行っている。しかし、励起子がチューブ全体で拡散しているために、生体分子が吸着した領域を特異的に認識しているわけではない。今回我々はドープサイト周囲にマクロ生体分子を吸着させるシステムを新たに構築することで、局在励起子に対してマイクロ環境変化を特異的に誘起することを基に大きな PL シフトの観測とタンパク質構造の識別を達成した。以上のように、If-SWCNT-b ではアビジンタンパク質の構造の違いを E_{11}^* PL シフトから識別できることが明らかとなり、この検出シグナルは If-SWCNT のフィルムデバイス化によって増強が可能であることを示した。

今回は生体分子系の相互作用モデルとしてアビジン-ビオチン相互作用を用いたが、生体分子の特異的な相互作用はいくつか報告されており、糖-レクチン結合⁵⁷ や Spy-catcher/Spy-tag のペア^{42, 58}、DNA アプタマーの生体分子認識⁷などを If-SWCNT に適用することで、汎用的な生体分子検出技術に展開できるだろう。また、If-SWCNT の応答性は、ドープサイト構造による励起子物性変調^{29, 59} やポリマー構造設計による生体分子との相互作用変化^{2, 47}を基にした増強も可能と考えられ、さらなる高機能化が期待できる。以上より If-SWCNT の E_{11}^* PL の環境応答性を基にした近赤外バイオセンサーが、バイオメディカル分野におけるタンパク質の検出や構造識別システムに発展することが望まれる。

参考文献

1. J. Ackermann, J. T. Metternich, S. Herbertz and S. Kruss, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2022, **61**, e202112372.
2. J. Q. Zhang, M. P. Landry, P. W. Barone, J. H. Kim, S. C. Lin, Z. W. Ulissi, D. H. Lin, B. Mu, A. A. Boghossian, A. J. Hilmer, A. Rwei, A. C. Hinckley, S. Kruss, M. A. Shandell, N. Nair, S. Blake, F. Sen, S. Sen, R. G. Croy, D. Y. Li, K. Yum, J. H. Ahn, H. Jin, D. A. Heller, J. M. Essigmann, D. Blankschtein and M. S. Strano, *Nat. Nanotechnol.*, 2013, **8**, 959-968.
3. S. Kruss, M. P. Landry, E. Vander Ende, B. M. A. Lima, N. F. Reuel, J. Zhang, J. Nelson, B. Mu, A. Hilmer and M. Strano, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 713-724.
4. G. Bisker, N. A. Bakh, M. A. Lee, J. Ahn, M. Park, E. B. O'Connell, N. M. Iverson and M. S. Strano, *ACS Sens.*, 2018, **3**, 367-377.
5. E. S. Jeng, A. E. Moll, A. C. Roy, J. B. Gastala and M. S. Strano, *Nano Lett.*, 2006, **6**, 371-375.
6. R. M. Williams, C. Lee and D. A. Heller, *ACS Sens.*, 2018, **3**, 1838-1845.
7. T.-G. Cha, B. A. Baker, M. D. Sauffer, J. Salgado, D. Jaroch, J. L. Rickus, D. M. Porterfield and J. H. Choi, *ACS Nano*, 2011, **5**, 4236-4244.
8. Y. Miyauchi, *J. Mater. Chem. C*, 2013, **1**, 6499-6521.
9. X. He, B. J. Gifford, N. F. Hartmann, R. Ihly, X. Ma, S. V. Kilina, Y. Luo, K. Shayan, S. Strauf, J. L. Blackburn, S. Tretiak, S. K. Doorn and H. Htoon, *ACS Nano*, 2017, **11**, 10785-10796.
10. T. Shiraki, H. Onitsuka, T. Shiraishi and N. Nakashima, *Chem. Commun.*, 2016, **52**, 12972-12975.
11. H. Onitsuka, T. Fujigaya, N. Nakashima and T. Shiraki, *Chem. Eur. J.*, 2018, **24**, 9393-9398.
12. A. Jain and K. Cheng, *J. Control. Release*, 2017, **245**, 27-40.
13. T. Shiraki, T. Shiga, T. Shiraishi, H. Onitsuka, N. Nakashima and T. Fujigaya, *Chem. Eur. J.*, 2018, **24**, 19162-19165.
14. B. Yu, S. Naka, H. Aoki, K. Kato, D. Yamashita, S. Fujii, Y. K. Kato, T. Fujigaya and T. Shiraki, *ACS Nano*, 2022, DOI: 10.1021/acsnano.2c09897.
15. L. Pugliese, A. Coda, M. Malcovati and M. Bolognesi, *J. Mol. Biol.*, 1993, **231**, 698-710.
16. J. P. Giraldo, M. P. Landry, S. Y. Kwak, R. M. Jain, M. H. Wong, N. M. Iverson, M. Ben-Naim and M. S. Strano, *Small*, 2015, **11**, 3973-3984.
17. Y. Hirana, Y. Tanaka, Y. Niidome and N. Nakashima, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 13072-13077.
18. L. Hong, F. Toshimitsu, Y. Niidome and N. Nakashima, *J. Mater. Chem. C*, 2014, **2**, 5223-5228.
19. H. Odhner and D. T. Jacobs, *J. Chem. Eng. Data*, 2012, **57**, 166-168.
20. D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 84th edition.
21. Y. Niidome, Y. Nakamura, K. Honda and N. Nakashima, *J. Photochem. Photobiol. A*, 2011, **221**, 204-208.
22. Y. Niidome, H. Takahashi, S. Urakawa, K. Nishioka and S. Yamada, *Chem. Lett.*, 2004, **33**, 454-455.

23. Y. Piao, B. Meany, L. R. Powell, N. Valley, H. Kwon, G. C. Schatz and Y. Wang, *Nat. Chem.*, 2013, **5**, 840-845.
24. G. M. D. Ferreira, G. M. D. Ferreira, Á. J. P. Agudelo, E. A. Hudson, A. C. dos Santos Pires and L. H. M. da Silva, *Int. J. Biol. Macromol.*, 2018, **117**, 1039-1049.
25. D. Miyashiro, R. Hamano and K. Umemura, *Nanomaterials*, 2020, **10**, 186.
26. T. Shiraishi, G. Juhász, T. Shiraki, N. Akizuki, Y. Miyauchi, K. Matsuda and N. Nakashima, *J. Phys. Chem. C*, 2015, **120**, 15632-15639.
27. T. Shiraishi, T. Shiraki and N. Nakashima, *Nanoscale*, 2017, **9**, 16900-16907.
28. R. Hamano, D. Miyashiro and K. Umemura, *Opt. Mater.*, 2020, **109**, 110386.
29. Y. Niidome, B. Yu, G. Juhász, T. Fujigaya and T. Shiraki, *J. Phys. Chem. C*, 2021, **125**, 12758-12766.
30. P. Suppan, *J. Photochem. Photobiol. A*, 1990, **50**, 293-330.
31. C. A. Silvera-Batista, R. K. Wang, P. Weinberg and K. J. Ziegler, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 6990-6998.
32. T. Shiraki, Y. Niidome, F. Toshimitsu, T. Shiraishi, T. Shiga, B. Yu and T. Fujigaya, *Chem. Commun.*, 2019 **55**, 3662-3655.
33. L. G. Lippert, J. T. Hallock, T. Dadosh, B. T. Diroll, C. B. Murray and Y. E. Goldman, *Bioconjugate Chem.*, 2016, **27**, 562-568.
34. I. Delfino, *Biophys. Chem.*, 2013, **177**, 7-13.
35. T. Rindzevicius, Y. Alaverdyan, A. Dahlin, F. Höök, D. S. Sutherland and M. Käll, *Nano Lett.*, 2005, **5**, 2335-2339.
36. E. M. Larsson, J. Alegret, M. Käll and D. S. Sutherland, *Nano Lett.*, 2007, **7**, 1256-1263.
37. B. A. Larsen, P. Deria, J. M. Holt, I. N. Stanton, M. J. Heben, M. J. Therien and J. L. Blackburn, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 12485-12491.
38. G. Dukovic, B. E. White, Z. Zhou, F. Wang, S. Jockusch, M. L. Steigerwald, T. F. Heinz, R. A. Friesner, N. J. Turro and L. E. Brus, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 15269-15276.
39. T. L. McMeekin, M. Wilensky and M. L. Groves, *Biochem. Biophys. Res. Commun*, 1962, **7**, 151-156.
40. N. Hooshmand, A. Thoutam, M. Anikovskiy, H. I. Labouta and M. El-Sayed, *J. Phys. Chem. C*, 2021, **125**, 24765-24776.
41. R. M. Williams, J. D. Harvey, J. Budhathoki-Uprety and D. A. Heller, *Nano Lett.*, 2020, **20**, 7287-7295.
42. W. Ma, A. Saccardo, D. Roccatano, D. Aboagye-Mensah, M. Alkaseem, M. Jewkes, F. Di Nezza, M. Baron, M. Soloviev and E. Ferrari, *Nat. Commun.*, 2018, **9**, 1489.
43. S. Ke, J. C. Wright and G. S. Kwon, *Bioconjugate Chem.*, 2007, **18**, 2109-2114.
44. B. E. Givens, E. Wilson and J. Fiegel, *Colloids Surf. B*, 2019, **179**, 374-381.

45. A. Pancaro, M. Szymonik, P. G. Georgiou, A. N. Baker, M. Walker, P. Adriaensens, J. Hendrix, M. I. Gibson and I. Nelissen, *Nanoscale*, 2021, **13**, 10837-10848.
46. D. P. Salem, X. Gong, A. T. Liu, V. B. Koman, J. Dong and M. S. Strano, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, **139**, 16791-16802.
47. E. Polo and S. Kruss, *J. Phys. Chem. C*, 2016, **120**, 3061-3070.
48. P. C. Weber, D. H. Ohlendorf, J. J. Wendoloski and F. R. Salemme, *Science*, 1989, **243**, 85-88.
49. D. Roxbury, P. V. Jena, Y. Shamay, C. P. Horoszko and D. A. Heller, *ACS Nano*, 2016, **10**, 499-506.
50. A. M. Münzer, W. Seo, G. J. Morgan, Z. P. Michael, Y. Zhao, K. Melzer, G. Scarpa and A. Star, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 17193-17199.
51. A. Hirano and T. Kameda, *ACS Appl. Nano Mater.*, 2021, **4**, 2486-2495.
52. T. Fujigaya, Y. Yamamoto, A. Kano, A. Maruyama and N. Nakashima, *Nanoscale*, 2011, **3**, 4352-4358.
53. J. Budhathoki-Uprety, J. Shah, J. A. Korsen, A. E. Wayne, T. V. Galassi, J. R. Cohen, J. D. Harvey, P. V. Jena, L. V. Ramanathan, E. A. Jaimes and D. A. Heller, *Nat. Commun.*, 2019, **10**, 3605.
54. L. Chio, J. T. Del Bonis-O'Donnell, M. A. Kline, J. H. Kim, I. R. McFarlane, R. N. Zuckermann and M. P. Landry, *Nano Lett.*, 2019, **19**, 7563-7572.
55. G. J. Nusz, S. M. Marinakos, A. C. Curry, A. Dahlin, F. Höök, A. Wax and A. Chilkoti, *Anal. Chem.*, 2008, **80**, 984-989.
56. M. Marschollek, M. Gietzelt, M. Schulze, M. Kohlmann, B. Song and K.-H. Wolf, *Healthc. Inform. Res.*, 2012, **18**, 97-104.
57. J. Shen, L. Zhang, L. Liu, B. Wang, J. Bai, C. Shen, Y. Chen, Q. Fan, S. Chen, W. Wu, X. Feng, L. Wang and W. Huang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, **11**, 40944-40950.
58. K. Minamihata, Y. Hamada, G. Kagawa, W. Ramadhan, A. Higuchi, K. Moriyama, R. Wakabayashi, M. Goto and N. Kamiya, *ACS Appl. Bio Mater.*, 2020, **3**, 7734-7742.
59. K. Hayashi, Y. Niidome, T. Shiga, B. Yu, Y. Nakagawa, D. Janas, T. Fujigaya and T. Shiraki, *Chem. Commun.*, 2022, **58**, 11422-11425.

5 章 結語

1 章では本研究の背景および目的について述べた。

2 章では If-SWCNT が示す E_{11}^* PL のソルバトクロミズム解析から、従来の未修飾 SWCNT とは異なるドーパースイトにおける励起子物性の違いを明らかにした¹。ここではアリアル基を修飾した If-SWCNT に対して様々な極性の有機溶媒環境を形成させて系統的な検証を行った。その結果、ドーパースイトの E_{11}^* PL は、溶媒の配向分極パラメーターに対して直線的なシフト挙動を示し、そのエネルギーシフト量が未修飾サイト由来の E_{11} PL のものよりも常に大きくなることが明らかとなった。これは、ドーパースイトでは励起子の局在化が起こり、局在励起子が大きな双極子モーメントを有するために、溶媒分子と強く相互作用することに基づいている。以上のように、If-SWCNT では、ドーパースイトにおいて局在化した励起子物性が変調し、それによって溶媒環境変化に対する敏感な E_{11}^* PL エネルギーシフトが生じることが明らかとなった。

3 章では、化学構造が異なるドーパースイトを持つ If-SWCNT であるビスアリアル修飾 If-SWCNT と酸素ドーパ If-SWCNT を対象として PL ソルバトクロミズムの検証を行い、溶媒環境変化に対する PL シフト挙動の違いからドーパースイト構造に応じた局在励起子の物性変化を明らかにした²。ビスアリアル修飾 If-SWCNT に形成された近接アリアル修飾サイトが示す E_{11}^{2*} PL (~1253 nm) は、単一アリアル修飾サイトの E_{11}^* PL (~1125 nm) と未修飾サイトの E_{11} PL (~980 nm) の中間程度のエネルギーシフト値を示した。また、酸素ドーパ If-SWCNT では、エポキシ型ドーパースイトの E_{11}^{*b} PL (~1250 nm) が、配向分極パラメーターに対するシフトをほぼ示さなかったことから周囲環境に対する応答性がほぼないという、エーテル型ドーパースイトの E_{11}^{*a} PL を含む他のどのドーパースイトの PL と比較しても異なるシフト挙動を示した。このようなドーパースイト構造に強く依存したソルバトクロミックシフトは、(1) ドーパースイトにおける励起子の局在化が双極子モーメントや分極率の変化を誘起し、(2) ドーパースイトの化学構造に応じて励起子の局在化度合いが変化するためと考えられる。以上のように、If-SWCNT ではドーパースイトの分子レベルの構造の違いに基づいて、局在励起子物性が変わることを示した。

4 章では、 E_{11}^* PL の環境応答性発現の場となっているドーパースイトの励起子の局在化領域に対して、マクロ生体分子 (タンパク質) が吸着することで生じるマイクロ環境変化を利用したバイオセンシング機構の構築を達成した³。ここではビオチン分子をドーパースイト構造に有するビオチン修飾 If-SWCNT に対して、アビジン-ビオチン相互作用を介してアビジンタンパク質をドーパースイトに吸着させた。ニュートラアビジンをドーパースイトへ吸着させたところ、ドーパースイト周囲での高い極性のマイクロ環境形成に基づく E_{11}^* PL の低エネルギーシフト (=長波長シフト) が観測された。また、ストレプトアビジンとアビジンを If-SWCNT-b に吸着させた結果、ニュートラアビジンとは異なる E_{11}^* PL シフト値が得られた。これは、各アビジンタンパク質構造 (アミノ酸配列や 3 次構造、電荷など) の違い

を反映して、ドーブサイト周囲に異なるマイクロ環境が形成されたためと考えられ、If-SWCNT では、PL シフト挙動の違いからタンパク質構造を識別できる知見を得た。さらに、If-SWCNT を用いた固体型近赤外バイオセンサー開発を目指して、ビオチン修飾 If-SWCNT をフィルムデバイス化したところ、溶液系と比較して検出シグナルが3倍以上大きくなることを明らかにした。以上より、ドーブサイトにおける局在励起子の環境応答性を基にした SWCNT の新しいセンシング機構の開拓を達成した。

本研究により、If-SWCNT が示す PL ソルバトクロミズムの解析に基づき、ドーブサイトの局在励起子が拡散励起子とは異なる双極子モーメントや分極率を有することが示され、化学修飾による励起子物性変化が明らかとなった。従来の If-SWCNT の物性研究では、主に局在励起子の緩和過程に関するものが主であったが、本研究により今まで詳細な検討がなされていなかったドーブサイトにトラップされた局在励起子の状態に関する知見を得ることができた。加えて、今まで励起子物性とドーブサイト構造の関連性は未検討であったが、筆者は励起子の双極子モーメントと分極率がドーブサイト構造に応じて大きく変化することを明らかにし、If-SWCNT では分子構造設計に基づき励起子物性の変調や制御が行えることを示した。また、アビジン-ビオチン相互作用を用いることで、タンパク質のドーブサイトへの選択的な吸着による局在励起子に対するマイクロ環境変化を基としたセンシング機構の構築を達成できた。従来系では、未修飾 SWCNT の励起子は拡散しているため、標的分子と1対1で相互作用することはできなかったが、本系では、ドーブサイトの励起子局在化領域への選択的なタンパク質への吸着に基づく大きな E_{11} * PLシフトを観測できた。さらに、局在励起子の E_{11} * PL がマイクロ環境の極性（誘起分極パラメーター等）の違いに応答するという知見から、(1) 吸着タンパク質の構造の違いをチューブ近傍環境の極性の違いから識別する機能や (2) フィルムデバイス化によるタンパク質吸着による大きな極性パラメーター変化量が起こる系の構築によるシグナル変化量増強といった、従来の SWCNT では検討されなかった SWCNT バイオプローブの新しい機能化のアプローチを示すことができた。

今後の展開として、ドーブサイトの励起子物性を分子レベルの構造設計に基づき変調する技術を確立することで、If-SWCNT の生命科学や医学、量子通信といった幅広い分野への応用が拡大していくと期待される。そのためには、励起子の双極子モーメントや分極率が大きくなるような構造要素をドーブサイトの分子設計に取り入れて、PL ソルバトクロミズム解析を行うことで、化学構造と励起子状態の関係性を詳細に比較検証していくことが必要だろう。特に、バイオセンシングの分野では励起子物性を制御することで、生体分子に対するより高い応答性を導き、従来の SWCNT では実現できなかった高感度なバイオプローブ開発への展開が望まれる。将来的には、本知見をもとに、SWCNT の励起子の機能を活かした病気の早期診断を可能にするバイオプローブ⁴ や機能性発光デバイス開発⁵ 等が行われることにより、バイオ/医療分野や新規産業創出への貢献が期待される。

参考文献

1. T. Shiraki, Y. Niidome, F. Toshimitsu, T. Shiraishi, T. Shiga, B. Yu and T. Fujigaya, *Chem. Commun.*, 2019 **55**, 3662-3655.
2. Y. Niidome, B. Yu, G. Juhasz, T. Fujigaya and T. Shiraki, *J. Phys. Chem. C*, 2021, **125**, 12758-12766.
3. Y. Niidome, R. Wakabayashi, G. Masahiro, T. Fujigaya and T. Shiraki, *Nanoscale*, 2022, **14**, 13090-13097.
4. M. Kim, C. Chen, P. Wang, J. J. Mulvey, Y. Yang, C. Wun, M. Antman-Passig, H. B. Luo, S. Cho, K. Long-Roche, L. V. Ramanathan, A. Jagota, M. Zheng, Y. Wang and D. A. Heller, *Nat Biomed Eng*, 2022, **6**, 267-275.
5. X. Ma, N. F. Hartmann, J. K. Baldwin, S. K. Doorn and H. Htoon, *Nat. Nanotechnol.*, 2015, **10**, 671-675.

謝辞

本研究の遂行および本論文の執筆にあたり、終始懇切なるご指導ご鞭撻を賜りました九州大学大学院工学研究院 白木智丈 准教授、藤ヶ谷剛彦 教授に心より感謝の意を表します。

本論文の執筆にあたり、有益なご助言を頂きました九州大学大学院工学研究院 君塚信夫 教授、後藤雅宏 教授に心より感謝の意を表します。

本研究を行うに当り、有用な御教示を頂きました加藤幸一郎 准教授、田中直樹 助教に心から感謝を申し上げます。

有用な御教示、御助言を頂きました九州大学大学院工学研究院 若林里衣 助教、東京工業大学大学院理学院化学系 Juhasz Gergely 特任准教授に心から感謝申し上げます。

ご指導いただきました藤本義隆 特任准教授、利光史行 特任助教、Kim ChaeRin 特任助教、中山麗 学術研究員、荒谷弘幸 技術職員、増子隆博 技術職員、柿田有理子 技術職員、本城恵美 技術職員に感謝いたします。

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、柴田琴乃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 Huang Wenxin 氏、白石智也氏、Weerathunga don Terrence dhammika 氏、金佳怜氏、Han Hoon 氏、Samindi Jayawickram 氏、鬼塚悠氏、韓自依氏、中島祐樹氏、大園啓太氏、西村加奈子氏、志賀為仁氏、永井薫子氏、松本昌修氏、Joy Euiji Choi 氏、吉原峻氏、山口凌平氏、藤原達矢氏、中川泰人氏、Borah Angana 氏、守田和樹氏、嘉陽奈々氏、中村賢拓氏、林啓太氏、石井大貴氏、青木榛花氏、Wu Dan 氏、濱野凌氏、Islam A B M Nazmul 氏、Phua Yin Kan 氏、赤峰麻衣氏、仲禎仁氏、浜砂碧氏、萬屋俊司氏、三浦拓人氏、Widjaja Isabella Adelyn 氏、安部千尋氏、齋藤里桜江氏、山口樹希氏、松本大夢氏、佐伯颯斗氏、東悠貴人氏、喜多亮介氏、島一輝氏、山本芽衣氏、西中間洋紀氏、Choi Beomgyu 氏に心より感謝致します。

苦楽を共にし、励ましあった研究室同期の余博達氏、本石祐輝氏に心より感謝致します。

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に心から感謝致します。

令和4年12月 新留嘉彬