

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 :

氏 名 : 新留 嘉彬

論 文 名 : 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

区 分 : 甲

論 文 内 容 の 要 旨

単層カーボンナノチューブ (Single-walled carbon nanotube: SWCNT) は、直径約 1 nm、長さ 100 ~ 1000 nm 程度の筒状構造を有するナノ材料である。本材料では、そのナノ空間において電子やホールの強い閉じ込め効果が働くため、キャリア間のクーロン相互作用が強く生じる。この作用により、半導体性の SWCNT では光励起により生じた励起子 (電子とホールの束縛状態) が室温で安定に存在でき、チューブ中の 1 次元的な拡散を経て再結合する過程により近赤外フォトルミネッセンス (PL) が観測される。近年、SWCNT の半導体性 sp^2 炭素ネットワーク構造に対して少量の化学修飾を行い、局所的に sp^3 炭素などの欠陥ドーピングをすることで、より低エネルギーの欠陥準位を有する励起子発光サイトを形成できることが分かってきた。この手法で合成された局所化学修飾 SWCNT (If-SWCNT) では、チューブ中を一次元的に拡散する励起子がこの発光サイト (ドーピングサイト) に捕捉されて局在化し輻射緩和する過程により、1000 nm 以上の波長域に高輝度な欠陥 PL ($E_{11}^* \text{ PL}$) が生じる。このように If-SWCNT では励起子挙動の制御による発光機能向上が可能となってきた。一方で、PL 特性を決定づける励起子がドーピングサイトでの局在化後に示す励起子物性については、緩和ダイナミクス測定などの一部の評価に留まっている。よって、局在励起子の本質的な理解とさらなる応用展開の実現のためには、新たな観点からの励起子評価技術の開拓とその知見を基にした応用技術の開発が求められていた。

本論文では If-SWCNT のドーピングサイトに捕捉された局在励起子を対象として、物性評価とその特徴に基づく新しい近赤外光センシング技術の開拓を行うことを目的とした。SWCNT では、励起子はワニエ型となり大きな分極率を有するために、近傍の誘電環境の影響を受けやすく、溶媒の違いに応じた PL エネルギー (波長) 変化 (ソルバトクロミズム) が観測される。2 と 3 章では、このソルバトクロミズム現象に着目し、If-SWCNT が示す $E_{11}^* \text{ PL}$ のソルバトクロミズム挙動を解析することで、If-SWCNT の局在励起子の物性評価に取り組んだ。4 章では、本解析により明らかとなった局在励起子物性の特徴を利用した If-SWCNT の環境応答性を基本原理とするバイオセンシング技術の開発を行った。5 章には、本論文の結語と展望を述べた。以下に各章の概要を示す。

2 章では If-SWCNT 周囲に有機溶媒からなる種々の誘電環境を形成することで、 $E_{11}^* \text{ PL}$ が示すソルバトクロミズムを解析した。ここではアリアル基修飾した If-SWCNT を用い、従来使用されてきた溶媒極性パラメーター (誘電率など) に対しエネルギー変化をプロットしたが、明瞭な相関は示されなかった。そこで、本解析では溶媒分子の構造と物性を基にミクロな観点で PL シフトを評価する考えから、溶媒の構造による分類 (脂肪族と芳香族) や極性パラメーターの選定を実施した。

その結果、 E_{11}^* PL は、芳香族溶媒の配向分極パラメーターに対し線形的なエネルギー減少を示し、その絶対値が常に未修飾チューブで観測される PL よりも大きくなることを見出した。これはドーブサイトに局在化した励起子の持つ双極子モーメントが芳香族溶媒との強い相互作用に寄与したためと考えられ、If-SWCNT における励起子状態変化と周囲環境に対する高い応答性の発現が明らかとなった。3 章では、ドーブサイトの分子レベルでの構造の違いがもたらす局在励起子への作用を検証した。ここでは、同一の波長域に PL を示す近接二点のアリール基修飾により合成した If-SWCNT とオゾン酸化により酸素原子をドーブした If-SWCNT を対象とした。これらの比較から、ドーブサイト構造が異なることで溶媒の配向分極パラメーターに対する PL シフト挙動に明確な差が観測された。ここで観測された PL シフトの解析を、励起子ならびに溶媒分子がそれぞれ持つ双極子モーメントと分極率の各成分間の相互作用を考慮した解析モデルを構築することで行った。その結果、ドーブサイト構造の違いに応じて励起子の局在化度合いが変化することと、それに伴う励起子の双極子モーメントや分極率の変化が生じることが示された。以上より、If-SWCNT では PL として観測される励起子エネルギーが類似であっても、ドーブサイトの化学構造の違いに基づき局在励起子物性を変調できることを明らかにした。4 章では、If-SWCNT の局在励起子が示す特異な環境応答性を利用して、マクロなサイズを持つタンパク質の吸着を環境変化の駆動力とした新たなバイオセンシング機構を開拓した。ここでは、特異的かつ強固な結合を形成可能なアビジン-ビオチン相互作用を利用したシステムを構築する考えから、ビオチン分子をドーブサイト構造上に導入した If-SWCNT を合成し、種々のアビジンタンパク質 (アビジンとニュートラアビジン、ストレプトアビジン) をドーブサイトに吸着させた際の PL 特性変化を評価した。その結果、観測される E_{11}^* PL のエネルギーシフト値は、用いたアビジンタンパク質の違いにより変化した。すなわちタンパク質構造の違いを識別可能なセンシングシステムを構築できうることを示した。さらに、If-SWCNT をフィルム化した固体デバイスの開発により、検出シグナルを溶液系と比較して 3 倍以上増大させることに成功し、高感度センサーデバイス開発につながる知見を得た。5 章には、本論文の結語と開拓した新規な知見に基づく展望を述べた。

本研究では、PL ソルバトクロミズム解析を If-SWCNT に対して行う手法に基づいて局在励起子物性評価技術を構築し、ドーブサイトに局在化した励起子が未修飾 SWCNT 中の励起子とは異なる物性を有することを明らかにした。また、If-SWCNT の局在励起子が示す特異な環境応答性を利用して新たなバイオセンシング機構を開拓することにも成功した。今後の展望として、本知見を基に局在励起子の本質的な理解が達成されるとともに、励起子物性を If-SWCNT の分子レベルの構造設計に基づいて任意に制御する技術が確立されることで、量子通信技術などに利用可能な励起子ナノ材料の創製や病気の早期診断を可能にする高感度センシング材料の開発がなされ、未来社会における新医療や新産業創出へ貢献することが期待される。

〔作成要領〕

1. 用紙はA4判上質紙を使用すること。
2. 原則として、文字サイズ10.5ポイントとする。
3. 左右2センチ，上下2.5センチ程度をあげ，ページ数は記入しないこと。
4. 要旨は2,000字程度にまとめること。
(英文の場合は，2ページ以内にまとめること。)
5. 図表・図式等は随意に使用のこと。
6. ワードプロ浄書すること（手書きする場合は楷書体）。
この様式で提出された書類は，「九州大学博士学位論文内容の要旨及び審査結果の要旨」
の原稿として写真印刷するので，鮮明な原稿をクリップ止めで提出すること。