- [131] -

氏名(本籍) 飯泉陽子(茨城県)

学位の種類 博 士(理 学)

学位記番号 博 甲 第 6006 号

学位授与年月日 平成 24 年 3 月 23 日

学位授与の要件 学位規則第4条第1項該当

審 查 研 究 科 数理物質科学研究科

学位論文題目 Production and Spectroscopic Characterization of Single-Walled

Carbon Nanotubes Encapsulating Molecules

(分子内包単層カーボンナノチューブの創製と分光法によるキャラクタリ

ゼーション)

筑波大学教授 主 査 理学博士 赤 阪 健 副 查 筑波大学准教授 (連携大学院) 博士 (理学) 岡崎俊也 副 査 筑波大学教授 理学博士 新井達郎 副 査 筑波大学教授 理学博士 大塩寛紀

論文の内容の要旨

分子や原子をドーピングすることによって材料の電子状態を制御することは、材料科学の典型的手法であり、基礎、応用の両面で極めて重要である。単層カーボンナノチューブ(SWCNTs)は、グラフェンシートを円筒状にした構造をもつナノ材料で、内部に空間を有している。その空間内には様々な分子や原子を内包することが可能である。

本博士論文は、新規に分子を内包させた、分子内包 SWCNTs(Xn@SWCNTs)を高効率に合成する手法を確立し、内包分子の配列構造や内包 SWCNTs 電子構造を明らかにしたものである。

アザフラーレン内包単層カーボンナノチューブの合成と電子構造の解明

通常 SWCNTs は、p 型の電子輸送特性を示す。一方、フラーレン内包 SWCNTs の電子輸送特性は、ドープするフラーレンの種類によって、その特性が変化する。アザフラーレン(C_{59} N)は通常ダイマーを形成する分子で、これを内包した SWCNTs($(C_{59}$ N) $_n$ @SWCNTs)は、n 型の電子輸送特性を示すことが報告された。しかし、その詳細は明らかにされていなかった。

そこで、 $(C_{59}N)_n$ @SWCNTs において、内包されたアザフラーレンが SWCNTs の電子状態に及ぼす影響を調べ、n型の由来を解明した。分光学的手法による解析により、 $C_{59}N$ が SWCNTs に与える影響は、SWCNTs への機械的ひずみと π - π 相互作用であり、 $(C_{59}N)_n$ @SWCNTs の輸送特性は p 型のまま変化しないことが示唆された。しかし、 $C_{59}N$ モノマーラジカルを内包した SWCNTs において、密度汎関数理論(DFT)を用いて第一原理計算を行ったところ、電界を印加した場合、 $C_{59}N$ モノマーラジカルの半占軌道(SOMO)に電子が注入され、クーロン反発によって SOMO が高エネルギーシフトすることがわかった。つまり、n型の電子輸送特性を示す原因は、 $C_{59}N$ モノマーラジカルの SOMO 準位に存在する電子がキャリアとなるためであることが明らかとなった。

単層カーボンナノチューブ内に形成された一次元コロネン積層構造

芳香族炭化水素のコロネン $(C_{24}H_{12})$ は、対称性の良い非極性の分子で、平面状に π 電子が広がっている

ため、 π 電子相互作用によって積層構造を形成しやすい。そのため、SWCNTs を鋳型とした、自己組織的コロネン集合体の合成が期待される。そこで、コロネン分子を SWCNTs に内包させた coronenes@SWCNTs を合成し、その内包構造を明らかにし、SWCNTs と内包コロネン間相互作用について検討した。

コロネン分子は容易に SWCNTs に内包され、SWCNTs 内で一次元の層状構造体を形成することがわかった。コロネン分子は、三次元結晶中のコロネン分子とは異なる配列構造をとっていることがわかった。この傾向は DFT 計算によっても再現され、コロネン集合体は、SWCNTs の芳香環と、コロネン周縁の水素原子との間に働く CH- π 相互作用によって SWCNTs 内に保持され、コロネン分子間における π - π 相互作用によって、一次元の集合体を形成していると解釈できた。また、光励起発光(PL)測定によって、ピーク位置の変化から、内包コロネン分子が SWCNTs に与える影響は、SWCNTs への機械的ひずみと引力相互作用で解釈可能であった。

お椀型分子内包単層カーボンナノチューブの合成と内包構造

コラヌレン($C_{20}H_{10}$)やスマネン($C_{21}H_{12}$)は、お椀状の構造をしている分子である。コロネンと同様、大きな π 平面を持つため、SWCNTs 内部において π - π 相互作用によって積層構造を形成すると期待できる。そこで、お椀型分子スマネンとコラヌレンを内包した SWCNTs(corannulenes@SWCNTs, sumanenes@SWCNTs)を合成し、SWCNTs 内での内包構造と、SWCNTs との相互作用を調べた。

コラヌレン分子、スマネン分子ともに SWCNTs 内に収率良く内包された。PL 測定によって、SWCNTs 中のコラヌレンは SWCNTs 内で特定の構造はとらず、ランダムに内包され、SWCNTs 周りの誘電率を変化させていることがわかった。一方、sumanenes@SWCNTs では、SWCNTs のバンドギャップの変化に直径依存性があった。これは、内部のスマネン分子がある一定の構造をとり、SWCNTs と相互作用しているためである。

ペリレン内包単層カーボンナノチューブの合成とイメージングプローブへの応用

SWCNTs は、医療分野において、ナノキャリアとして応用することが注目されている。SWCNTs が非常に 安定した構造で、容易に表面修飾することができるという性質は、イメージングプローブとして様々な機能 を付与し、展開するうえで非常に有利である。そこで、perylenes@SWCNTs を合成したうえで、その光学特性を解明し、SWCNTs をナノキャリアとしたイメージングプローブへ展開した。

SWCNTs 内のペリレン分子は、主に二量体を形成しランダムに内包されていた。この perylenes@SWCNTs は、ペリレン二量体由来のエキシマー発光示した。これをイメージングプローブに応用するため、葉酸修飾 Phospholipid-Poly (ethylene glycol) (FA-PL-PEG) でラッピングされた perylenes@SWCNTs (FA-PEG-perylenes@SWCNTs) を合成した。これをがん細胞に添加したところ、がん細胞は FA-PEG-perylenes@SWCNTs を取り込み、ペリレン由来の蛍光を示した。このことから、SWCNTs は、ナノキャリアとしてイメージングプローブに応用可能であることを実証した。

審査の結果の要旨

本研究は、種々の分子を内包させた、分子内包 SWCNTs を高効率に合成する手法を確立し、内包分子の配列構造や内包 SWCNTs の電子構造を明らかにしたものである。特に、SWCNTs を鋳型とした 1 次元分子ナノ構造の形成を実証したことは、簡便かつ精密なナノ構造合成技術として今後の展開が非常に期待される。また、内包分子による SWCNTs 電子状態変化については、種々の分光法によって詳細かつ系統的に調べており、新たな SWCNTs ハイブリット材料設計に重要な知見を与えている。これら物質合成から物性評価にまで渡る広範な研究結果は、ナノ炭素材料科学の基礎および応用の分野において新しい研究領域を切り開くものであり、高く評価できる。

平成24年2月14日、数理物質科学研究科学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士 (理学) の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。