

4B09

種々の分子を内包したことによるカーボンナノチューブバンド構造変化

(産総研ナノチューブ応用*, JST さきがけ**, 筑波大院数理物質科学***)

○岡崎俊也*^{**,***}, 大窪清吾*, 鄭淳吉*, 岡田晋^{***}, 飯島澄男*

【序】我々はこれまで C_{60} 分子を内包することによる単層カーボンナノチューブ (SWCNT) のバンド構造変化を発光励起 (PLE) 法によって詳細に調べ、報告してきた¹。この PLE 測定の結果から、フラーレンを内包できる最低チューブ直径は 1.25 nm であることが明らかとなった。一般に、フラーレン内包 SWCNT (ナノピーポッド) 合成にはレーザー蒸発 (PLV) 法で合成された SWCNT が用いられてきたが、アーク放電法で合成された SWCNT はよりナノピーポッド合成に適すと考えられる。なぜならば、arc-SWCNT の直径は一般に 1.3 nm 以上あり、直径分布が比較的均一だからだ。しかし、これまで arc-SWCNT をナノピーポッド合成にもちいるには大きな問題があった。アモルファスカーボンなどの不純物が多く含まれており、分子内包収率が低いのである。そこで我々はアルカリおよび酸処理をおこなうことによって劇的に arc-SWCNT の純度および内包収率を向上させることに成功した。その結果、ナノピーポッドバンド構造変化メカニズムの詳細に迫ることができたので報告する。

【結果と考察】図 1 には、精製処理を施した arc-SWCNT をもちいた C_{60} ナノピーポッドの写真と透過型電子顕微鏡 (TEM) 像を示す。図 1(b) の TEM 像から高収率で C_{60} が内包されていることがわかる。また Arc-SWCNT は比較的簡便に多量の試料を合成できるため、ナノピーポッドの多量合成に適しているという利点をもつ (図 1(a))。

図 2 には arc-SWCNT とそれを用いて合成した C_{60} ナノピーポッドの PLE マップを示す。PLE パターンが全体的に変化しているのは高収率で C_{60} が内包されていることの証拠である。図中に示した点線は同じ $2n + m$ 値 (n, m はカイラル指数) を持つ SWCNTs およびナノピーポッドからの PL ピークをつないだもので、ファミリーパターンと呼ばれている。このファミリーパターンを参考にして、観測された各 PL ピークを図中に示した個々の SWCNT へと同定した。

観測された光学的バンドギャップ変化を詳しく調べるために、PLV-ナノピーポッド (文献 1) および arc-ナノピーポッド (図 2) の励起エネルギーおよび発光エネルギーのシフト値 (ΔE_{11} , ΔE_{22}) をチューブ直径に対してプロットした (図 3)。これをみると、 ΔE_{11} および ΔE_{22} のチューブ直径依存性はタイプ I と II で異なっていることがわかる。ここでタイプ I とは $\text{mod}(2n+m, 3) = 1$ を満たす SWCNT を指し、タイプ II とは $\text{mod}(2n+m, 3) = 2$ を満たす SWCNTs を指す。例えば、直径が大きくなるに従ってタイ



図 1. Arc-SWCNT を用いて合成した C_{60} ナノピーポッドの (a) 写真と (b) TEM 像。

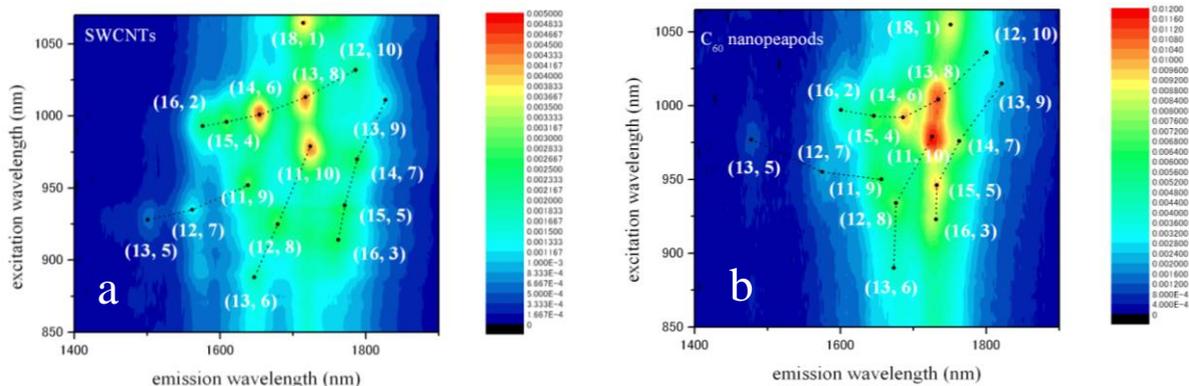


図 2. (a) arc-SWCNT から得られた PLE マップ. (b) C_{60} ナノピーポッドの PLE マップ.

プ I の ΔE_{11} は指数関数的に減少し、タイプ II の ΔE_{11} は増加している。一方、タイプ I チューブの ΔE_{22} は直径が増加するにつれて増加し、タイプ II の ΔE_{22} は逆の傾向を示している。

ΔE_{11} , ΔE_{22} における、このような強い“ $2n+m$ ”ファミリータイプ依存性や直径依存性は、歪みによるバンドギャップ変化として説明することができる。つまり、直径の小さい領域におけるナノピーポッドのバンドギャップ変化は内包された C_{60} が SWCNTs に内側からストレスを与えることによる。

チューブ直径が大きくなるに従って C_{60} 内包による SWCNT の歪みはなくなり、 ΔE_{11} と ΔE_{22} の値はゼロに近づくと考えられる。理論計算によると 1.3 nm 以上の直径があれば C_{60} 内包による変形は起こらない。このような直径の大きな領域でのバンドギャップ変化は C_{60} の π 軌道と SWCNT の電子軌道との相互作用で説明される。つまり、SWCNT と C_{60} の π 軌道が混成することにより、SWCNT 上の波動関数が広がる。このことにより SWCNT の共鳴積分が大きくなる。これは実質 C-C 結合長が縮んだことと同じ効果を与え、バンドギャップ変化からはあたかも直径が小さくなったように見える。実際、同機構によるバンドギャップ変化は 20 meV 程度と見積もられており、実験結果と矛盾ない。

当日は他の有機分子を内包した場合の結果を加え、SWCNT バンドギャップ変化の一般的メカニズムを議論する予定である。

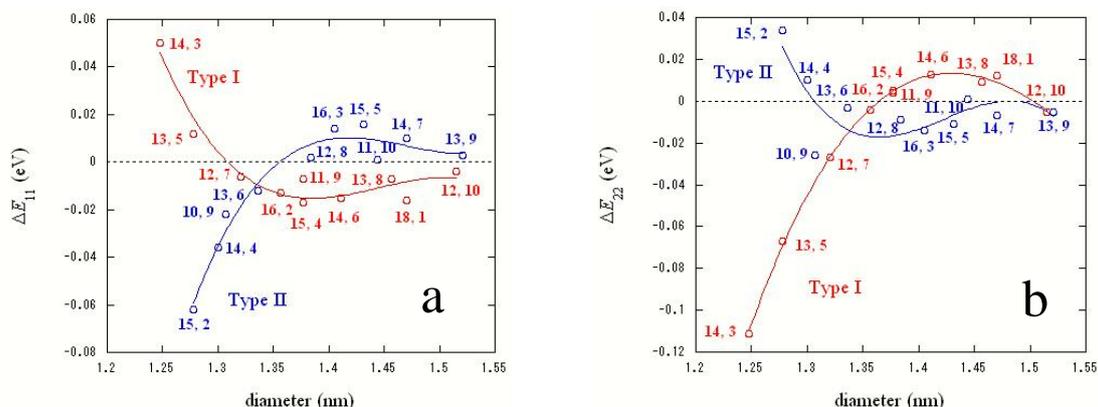


図 3. (a) C_{60} 内包による SWCNT 発光エネルギー変化の直径依存性. (b) 励起エネルギー変化の直径依存性.

¹ T. Okazaki, S. Okubo, T. Nakanishi, S.-K. Joung, T. Saito, M. Otani, S. Okada, S. Bandow and S. Iijima, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 4122 (2008).