

単層カーボンナノチューブは、グラフェンシートを巻いた円筒構造であり、擬一次元物質として、その電子構造に多くの関心がもたれている。その電子構造は巻き方次第で、周回の境界条件により、金属型から半導体型に変化する一方、カイラル指数で定義されるカイラル度により、半導体型でも、その電子構造が大きく変化することが知られている。したがって、ナノチューブの電子構造のカイラル度依存性を利用して、FET やナノセンサー等の電子デバイスとして応用展開する際、理想的には単一のカイラル指数をもつカーボンナノチューブの作製とその利用が必要となる。

一方、フラレンは5員環、6員環のカーボンネットワークが完全に閉じた0次元物質であり、5員環を12個、残りを6員環でネットワーク形成をすることにより、閉じたネットワークが完成する。5員環と6員環の配列には原子数にも依存するが、組み合わせの自由度があり、その結果、サイズは同一でも5, 6員環の配列の異なった構造異性体の存在が許される。当然、配列の異なったフラレン構造異性体は、原子数は同一でも、その電子状態は大きく変化する。したがって、極端な例として、たとえば、空のフラレンと、金属原子を単数あるいは、複数内包した金属内包フラレンでは、サイズは同一でも5, 6員環の配列が全く異なった異性体構造が選択的に生成する。これは、“かご”に内包された金属原子から炭素ネットワーク上へ電子が移動し、その結果、炭素原子数は同一でも、異なったネットワークが安定化するからである。

5員環だけでフラレン構造を作成すれば、正12面体の最小のフラレン $C_{20}$ ができるが、その時、5員環数を6個にとどめて、炭素ネットワークを形成すると、お椀型の $C_{15}$ 半球構造ができる。この5員環6個だけのお椀構造は、5員環の配列の組み合わせの違いにより、3種類の構造異性体を有する。これら3種類の構造異性体は、当然、円周上に異なった3種類のエッジ構造を有する。ついで、お椀構造の5員環の配列を保ったまま、6員環を積み上げていけば、(3,3)、(4,2)、(5,0)に指数付けされるナノチューブ構造になる。こうした3種類のナノチューブ構造はそれぞれ、armchair, chiral, zigzag構造と呼ばれている。すべてのカーボンナノチューブは、大別すれば、この3種類の構造のどれかに帰属される。 $C_{60}$ 分子から5, 6員環の配列を維持したままお椀構造を作成し、チューブ構造にすれば、 $C_{15}$ の場合と同じカイラル構造が発生するが、この場合には、チューブ径は大幅に増大し、ナノチューブとしては、(5,5)、(8,2)、(9,0)に指数

付けされる。

さらに、ここでは、 $C_{60}$ フラレンを $C_5$ 回転対称軸を保ったままお椀構造にした、(5,5)カイラリティのエッジ構造と、 $C_3$ 回転対称軸をもつ(9,0)カイラリティのエッジ構造、これら両者におけるチューブ成長の相違を考える。(5,5)カイラリティのエッジ構造は5個のアームだけからなる構造であり、炭素原子を20個加えることによりチューブは成長し、構造は完全にもとに戻る。一方、(9,0)カイラリティのエッジ構造は、9個のジグザグの山をもつ構造であり、18個の炭素原子を円周上に加えると、やはりチューブは伸びて、構造は戻る。ここで、チューブ成長の炭素供給が $C_1$ と $C_2$ に限られるとしたら、それぞれのチューブの成長はどのような相違があるであろうか。(9,0)チューブを一段成長させるためには、9枚の新たな6員環を作る必要がある。そのためには、はじめに3個の $C_1$ で1個の6員環を作り、ついで、 $C_2$ を連続して7個加え、最後に、 $C_1$ を加えると完成する。一方、(5,5)チューブでは、 $C_2$ だけを連続して10個加えると終了する。ただし、途中段階の $C_2$ が5個加わったところで、円周が完全にアームだけで満たされるエッジ構造を経験する。つまり、成長の原子過程というミクロな視点で見れば、(9,0)チューブと(5,5)チューブの成長には大きな差異があることになる。

(5,5)チューブの直径やカイラリティ構造にきわめて類似しているが、成長の観点からは異なったチューブとして、(6,5)構造があげられる。(6,5)カイラリティのお椀構造における5個の5員環と近接の6員環の配列は、(5,5)と同一であるが、1つの5員環が6員環を挟んで、わずかに(5,5)からずれている。その結果、(6,5)のエッジ構造は5個のアームと1個のジグザグの山から成っている。カイラル構造の特徴として、チューブ側面の6員環の配列は螺旋構造になる。また、この螺旋構造が故に、チューブとしての構造を完全に再現するためには、200原子を超える炭素数を加える必要がある。しかし、(6,5)チューブの成長付近の構造をローカルにみれば、 $C_2$ をエッジ構造に加えるたびごとに6員環1個が増え、もとのローカルエッジ構造は再現される。 $C_2$ を供給し続ければ、チューブは成長点付近の構造を保ったまま、無限に伸びる。

ここまで述べた事柄は、一部を除いてすべて、紙の上に描いた想像上の絵空事である。実際のカーボンナノチューブの成長はどのようなのだろうか。ここからが本講演の本題である。我々の研究グループでは、フラレンの構造異性体の選択的成長やカーボンナノチューブのカイラリティ制御の実験的研究を20年間進めてきた。研究の最大の目標は、炭素ナノ構造体の成長シナリオを完全に理解し、単一構造のフラレンや単一カイラリティのカーボンナノチューブだけを作成する手法の開発にある。また、天まで届く無限の長さをもつ単一カイラリティのナノチューブを作ることである。講演では最近の成果を紹介する。