

3D01

カーボンナノチューブ内部での複数チオフェンオリゴマーの配向に関する計算化学的研究

(京工織大) 山下裕生, 湯村尚史, 小林久芳

Computational Study of Orientation of a Few Thiophene Oligomers in Carbon Nanotube

(Kyoto Institute of Technology) Hiroki Yamashita, Takashi Yumura, Hisayoshi Kobayashi

[緒言] カーボンナノチューブはグラフェンシートを円筒状にした新規炭素材料で、直径数ナノメートル程度の細孔を有する。このナノ細孔にはさまざまな分子を詰め込むことが可能であり、それを利用してナノチューブ内部に様々な機能を付与することが期待される。最近、チオフェンオリゴマーをナノチューブ内部に取り込んだ複合材料が特異な発光特性を示すという実験報告がなされている [1]。この機能発現にはチオフェンオリゴマーの分子配向が重要な役割を演じるものと考えられる。チオフェンオリゴマーそれ自体の分子配向に関してはヘリングボーン型やパイスタッキング型が知られているものの、制限された空間での分子配向に関しては分かっていない。特に、チューブ直径がチオフェンオリゴマーの積層構造にどのような影響を与えるかに興味を持たれる。そこで本研究では、ナノチューブ内部でのチオフェンオリゴマーの分子配向に関する知見を得るために密度汎関数法計算を行った。

[計算方法] ナノチューブホスト-チオフェンゲストにおいては、ホスト-ゲスト間、およびゲスト-ゲスト間に弱い π - π 相互作用が働くものと考えられる。従って遠距離力を考慮した密度汎関数法 (B97D) 計算を実行することで、 n 個 ($1 \leq n \leq 3$) のチオフェンオリゴマーのナノチューブ内部での挙動に関する知見を得た。この汎関数は Grimme によって提案された分散力補正を含んでいる [2]。今回用いたチオフェンオリゴマーは m 個 ($m=2, 3$) の五員環を有しその端はメチル基で終端されている (以下 mT と略記)。ナノチューブホストとして 11.3 (13.3) Å の直径を持つ水素終端アームチェア (8,8) ((10,10)) チューブを考えた。この有限長モデル (長さ; 22.1 Å) ではそれぞれ 304 および 380 個の炭素原子を含んでおり、無限長チューブに匹敵する小さな HOMO-LUMO ギャップを有する。チオフェン内包チューブ (以下 $n \times mT@(l, l)$ と略す) の構造を最適化するために基底関数としてチオフェン部分には 6-31G** 基底, チューブ部分には 3-21G 基底を使用した。

[結果・考察] 一つの 3T オリゴマーがチューブに内包されたときの最適化構造を図 1 に示す。この図よりチオフェンゲストは、チューブの中心よりも表面に近寄っている方が安定であることが分かった。この傾向はチューブ直径やチオフェン鎖長には依存しない。ここで (8,8) チューブと (10,10) チューブとオリゴマー間での安定化エネルギーを見積もったところ、 $1 \times 3T@(8,8)$ および $1 \times 3T@(10,10)$ の場合、それぞれ 38.0 および 30.3 kcal/mol であった [3]。

複数のチオフェンオリゴマーをチューブ内部に内包させた場合も同様の検討を行った (図 2). この場合, チューブ直径に依存してチオフェンゲストの配向が大きく異なることが分かった. 直径 11.3 Å を有するチューブの場合, チオフェンオリゴマーはパイスタッキング型に配向する. この時の鎖間距離は 3.8 ~ 3.9 Å 程で, 二つのオリゴマーの間には十分な鎖

間相互作用 (6.9 kcal/mol) が働き安定化する. 一方, 直径 13.3 Å を有するチューブの場合, 鎖間に有意な相互作用は働かなかった. 今回得られた二つの最適化構造はエネルギー的にほぼ等価なもの, チオフェンゲストの配向は大きく異なっていた. 一つ目の配向は, 二つのオリゴマーそれぞれがチューブ壁に近寄ったものであり, もう一つは二つのオリゴマーが互いに垂直に配向したものである. これらの配向は今までに観測されたものとは異なっており, 複数チオフェンゲストは制限された空間において特異な配向をとることが分かった. 同様の現象は三量体を内包したチューブでも確認できる.

以上の計算結果は, チューブ内部でのチオフェンオリゴマーの配向を決定するうえで, チューブ直径が重要な役割を演じることを示している. つまり, ある程度内部空間に余裕がある場合, チューブホストとチオフェンゲストとの安定化エネルギーを最大にするようにゲストを配列するものの, 内部空間に余裕がない場合, ホストとゲストとの相互作用と隣接するゲストとの鎖間相互作用のバランスでゲストの配向が決定されるものと考えられる. 以上の知見から, チオフェン内包チューブの発光特性の制御においてチューブの大きさが重要になることが予測される.

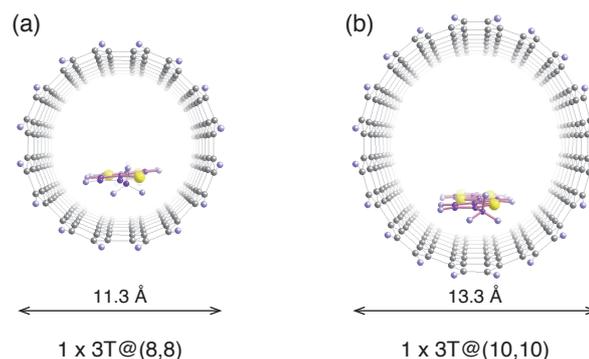


図 1. 一つのチオフェンオリゴマーがナノチューブに内包されたときの最適化構造.

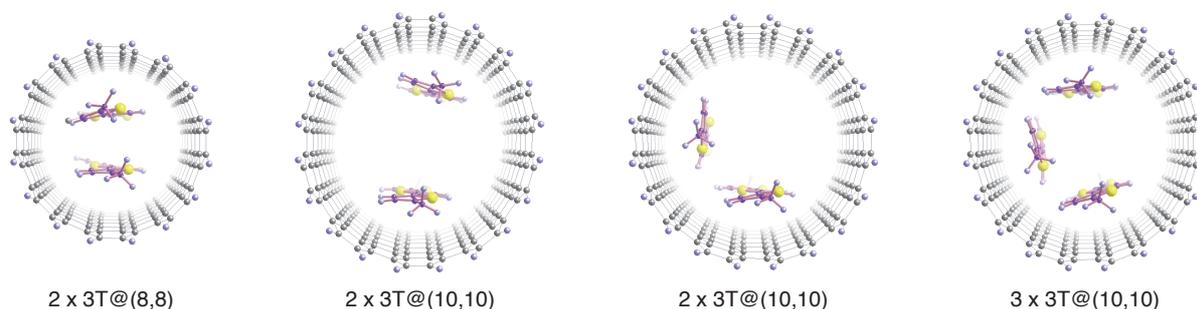


図 2. 複数のチオフェンオリゴマーがナノチューブに内包されたときの最適化構造.

[参考文献]

- [1] (a) Loi, M. A. et al. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 1635. (b) Gao, J. et al. *Small* **2011**, *7*, 1807. (c) Alvarez, L. et al. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 11898.
 [2] (a) Grimme, S. *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787 (b) Grimme, S. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 03108.
 [3] Yamashita, H.; Yumura, T. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 9681.

気相化学蒸着法によるカーボンナノチューブ合成過程の 質量分析

(広島大工) 中原大輔、富永隆嗣、井上修平、松村幸彦

Mass spectroscopy of CVD process of CNT

(Hiroshima University) Daisuke Nakahara, Takashi Tomie,
Shuhei Inoue, Yukihiro Matsumura

1. 緒言

CVD 法によるカーボンナノチューブ(CNT)合成は、低コスト、大量合成が可能などという理由から合成に関しては主流となっている。現在生成メカニズムに関する研究が進められる中で、いくつかの生成機構モデルが提案されており、全てのモデルで触媒金属に炭素が固溶し、それらの炭素が析出することによって CNT の生成に繋がるといった点でおおよそ一致している。しかし CVD 法による CNT 合成は原料ガスの分解現象と核生成が複雑に絡み合っているため明らかとなっていない。Nozaki ら⁽¹⁾は質量分析装置を用いることで、プラズマ CVD において炭素源としてメタンを用いた場合の反応経路を示している。Nozaki らは CNT 合成時、触媒表面において C_2H_6 が生成し、これらの C_2H_6 が触媒表面に吸着し、CNT の核生成に繋がると提案している。また Zhong ら⁽²⁾も同様にメタンガスを原料とするプラズマ CVD において、 CH_4 から C_2H_2 が生成し、このアセチレンが CNTs 生成の可否を左右することを示している。いずれの反応経路においてもメタンが直接金属触媒表面に吸着し、CNTs の核生成に繋がるというよりはメタンが重合してある程度大きな分子となり、それらが反応物質として作用している点で一致している。また近年の研究では、原料ガスとしてアルコールを用いたアルコール CVD、一酸化炭素を用いた HiPco 法や、原料中に微量の水を混合させる super growth 法 (SG 法)により SWCNT の大量合成が可能になった。このことから合成中の O や H もしくは OH が重要な役割を果たしていることが推測される。そこで本研究では熱 CVD において、炭素源としてメタンとエタノールを用い、実際の合成過程において反応場から直接反応分子を超高真空中に抜き取り、質量分析装置による測定を行うことによって、ナノチューブ合成時の反応物質を調査した。

2. 実験

前処理された触媒はまず電気炉中の石英管の中央部に設置され、装置内に Ar/H_2 を供給しながら反応温度まで昇温する。装置内の温度が反応温度に達して 30 分間放置した後、内部のガスを排気し、一定の流量で炭素源と Ar の混合ガスを導入し、石英管の中で触媒と反応させた。反応後のガスの一部を $500 \mu m$ のピンホール 2 つを介して超高真空中に導入し、質量分析装置による分析を行った。CNT 合成はメタン CVD、アルコール CVD でそれぞれ最適条件で行った。またアルコール CVD に関しては、 $500^\circ C \sim 1100^\circ C$ で実験を行った。

3. 結果・考察

メタン CVD での CNT 合成時において、触媒と熱によるメタンの分解の様子を調べるために、合成時($700^\circ C$)と室温で同様の混合ガスを導入した場合の結果を比較した。結果は紙面の都合上割愛するが室温と $700^\circ C$ を比較すると、合成過程ではメタンが減少し、水素が増加していることが確認できる。このことから、最終的にメタンが減少した分、別の炭化水素が生成し、残った水素原子が H_2 として生成したことが確認できる。また CNT 生成過程で(26), (28), (32), (44)のピークが見られた。この結果から CNT 合成時におけるメタンの分解過程でアセチレン(26)とエチレン(28)の生成が確認出来る。このことから CNT 合成過程においてメタン分子が触媒表面に吸着し、CNT の核生成が始まるというよりは、触媒表面において $2CH_4 \rightarrow C_2H_4 + H_2$, $2CH_4 \rightarrow C_2H_2 + 2H_2$ または

$C_2H_4 \rightarrow C_2H_2 + H_2$ のような反応が前段階としてあり、その後二重、三重結合を持つ炭化水素が触媒表面に吸着し、CNT の核生成に繋がるということを示唆している。

次にアルコール CVD に関しては、それぞれの反応温度のマススペクトルを室温のもので差分化したものを触媒の有無で比較した。生成下限界(500 °C)、最適温度(800 °C)、生成上限界(1000 °C)での結果を図 1 に示す。エタノールの分解による主な生成物は水(18)、アセチレン(26)、エチレン(28)であり、触媒の有無で比較すると触媒の添加によって水とエチレンの生成量が増加していることが分かる。触媒のエタノールの分解を促進する効果は 500 °C と 800 °C で大きく見られ、1000 °C では両者にそこまで大きな差は見られない。このことからエタノールは触媒を添加しなくても 1000 °C 以上の温度ではほぼ完全に分解されると考えられる。この結果からメタン CVD 同様にアルコール CVD でもアセチレンとエチレンが反応物質として生成し、触媒表面に吸着し CNT の核生成に繋がるものだと推測出来る。また水分子が熱プロセス中に合成されており、この水分子によって触媒活性が維持されるために、アルコール CVD で高純度の CNT が生成するものだと考えられる。

反応温度と CNT の純度を示す G/D 比と水、アセチレン、エチレンの生成量の関係を図 2 に示す。800 °C 以下の反応温度では水、アセチレン、エチレンの生成量の増加に伴い、G/D 比は向上しているが、これらの物質の生成量は増加傾向にあるにも関わらず、800 °C を超えると G/D 比は急激に低下しており、1000 °C 以上では CNT の生成すら起きていないことが分かる。図 2 より 1000 °C 以上の高温域において特に新たな物質が生成されているわけではなく、反応物質の生成量は増加傾向にあることから、エタノールの分解現象はむしろ好ましい方向に進んでいることが分かる。このことから CNT 生成の問題点はこれまで考えられているようなエタノールの過分解や過度の重合ではない。既往の研究で Shibuta & Suzuki⁽³⁾ は本研究で触媒として用いている Fe ナノ粒子の融点を理論により求めている。その結果から予測すると、直径 2 nm の Fe 粒子の融点はおよそ 900 °C となり SWCNT の生成が起こらなくなる温度に相当する。このことから高温域では微粒子が融解することで触媒に溶け込んだ炭素原子が析出することが出来なくなり、核生成に至らない。また触媒粒径がシンタリングによって大きくなることで安定すると、多層カーボンナノチューブの生成に繋がると考えられる。

4. 結言

本実験では熱 CVD 法による CNT 合成過程でのメタン、エタノールの分解による組成の変化を調べるために、実際の合成時に反応場から直接分子を抜き取り質量分析装置による解析を行った。この結果から CNT 合成時の反応物質としてメタン CVD、アルコール CVD 共にアセチレンとエチレンの生成が確認出来た。高温域での SWCNT 合成は原料ガスの過分解が原因ではなく触媒粒子の融解が原因であることが推測された。

参考文献

- (1) T. Nozaki, K. Okazaki, *Plasma Process. Polym.*, **5** (2008) 300.
- (2) G. Zhong, S. Hofmann, *J. Phys. Chem.*, **133** (2009) 17321.
- (3) Y. Shibuta, T. Suzuki, *J. Chem. Phys.*, **129** (2008) 144102.

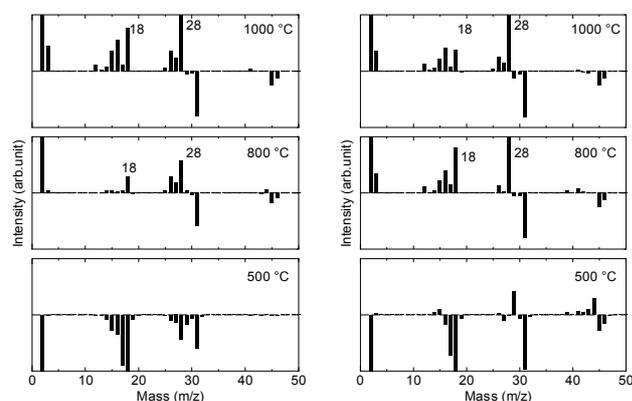


Fig. 2 Mass spectra obtained at alcohol CVD

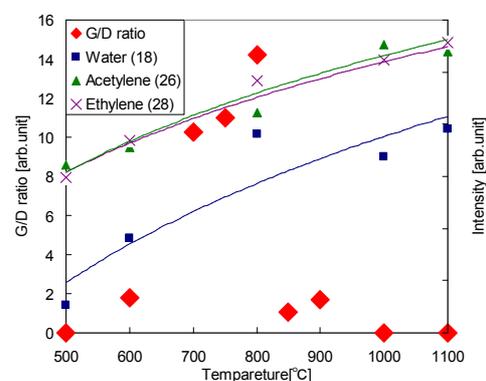


Fig. 3 Relation between G/D ratio and amount of reaction products

アルコキシフラーレンの選択的合成†

(東邦大院理¹, Bruker AXS²) 内山幸也¹, 森山広思^{*1}, 与座健治²

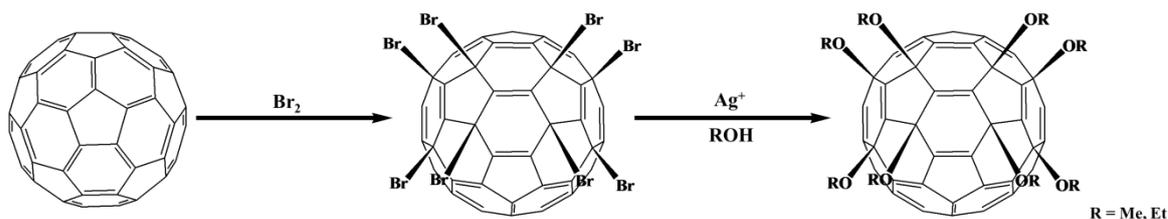
Selective synthesis of alkoxyfullerene†

(Toho Univ.¹, Bruker AXS²) Kouya Uchiyama¹, Hiroshi Moriyama^{*1}, Kenji Yoza²

【緒言】分子内に多数の有機基を有するフラーレン誘導体は、それらがフラーレン骨格由来の性質に加えて、有機基由来の性質も強く有するために、フラーレンが本来持ち得ない様々な性質を有する魅力的な化合物である。しかしながら、多付加体を合成する際に、有機基がフラーレン分子内の様々な位置に付加し、多くの付加位置異性体を生じてしまうという問題がある。そのため、多付加フラーレン誘導体の選択的合成はいまだ困難な課題となっている。その問題を解決し、多付加体を合成する手法の一つとして、これまでハロゲン化フラーレンの置換反応が研究されてきた。ハロゲン化フラーレンの中には、 $C_{60}Cl_6$ のように付加位置異性体を含まない単一の物質として得られているものがあり、それらは比較的弱い炭素-ハロゲン結合を有するため、求核剤によってハロゲン部位の置換反応を受ける。それにより、ハロゲン化フラーレンの付加形態を保持したまま、付加位置異性体を含まない、新たな多付加体の合成が可能である。そこで本研究では、臭素化フラーレン $C_{60}Br_8$ ¹⁾の置換反応に着目した。 $C_{60}Br_8$ は1992年にBirkettらによって初めて報告されたフラーレン誘導体であり、容易に単一の生成物として得ることができるため、前駆体物質として有望であると考えられる。しかし、その一方で、有機溶媒への極めて低い溶解性のために、 $C_{60}Br_8$ の臭素部位の選択的な置換反応の報告はこれまでない。 $C_{60}Br_8$ の置換反応の確立は新たな多付加体合成法となり得るものであり、有望なフラーレン誘導体の合成法であると考えられる。

本研究ではアルコールによる $C_{60}Br_8$ の置換反応により、アルコキシフラーレン $C_{60}(OR)_8$ の合成を検討した。現在報告されているほとんどのアルコキシフラーレンはハロゲン化フラーレンの置換反応によって合成されているが、選択的な合成は非常に困難なフラーレン誘導体である。また、近年ではアルコキシ基は有機薄膜太陽電池の *n* 型半導体材料として用いるフラーレン誘導体の有機基としても研究されており²⁾、アルコキシフラーレンの研究は材料科学の観点から重要な研究分野であると考えられる。

【実験】以下のスキームに従い、 $C_{60}(OR)_8$ の合成を試みた。



Scheme 1.

【結果と考察】 $C_{60}Br_8$ のアルコールによる置換反応により、アルコキシフラーレン $C_{60}(OMe)_8$ および $C_{60}(OEt)_8$ を合成し、 1H および ^{13}C NMR スペクトル、紫外可視吸収スペクトルによって同定した。 $C_{60}(OMe)_8$ と $C_{60}(OEt)_8$ の ^{13}C NMR スペクトルでは、ともにフラーレン骨格に由来する 17 本の吸収が観測され、有機基の吸収と合計し、 $C_{60}(OMe)_8$ では 19 本 (Fig. 1)、 $C_{60}(OEt)_8$ では 21 本の吸収が観測された。これは、 C_{2v} 対称性から予想されるスペクトルと一致している。

また、 $C_{60}(OMe)_8$ では良質な単結晶が得られたため、単結晶 X 線構造解析に成功し、 $C_{60}(OMe)_8$ は確かに $C_{60}Br_8$ の付加形態を保持していることが明らかになった。(Fig. 2) $C_{60}(OMe)_8$ と $C_{60}(OEt)_8$ の紫外可視吸収スペクトルは 239.5 nm に極大吸収を持ち、ほぼ一致したスペクトルを与えた。フラーレン誘導体の紫外可視吸収スペクトルはその付加形態に大きく依存することで知られており、このことから $C_{60}(OEt)_8$ は $C_{60}(OMe)_8$ と同じ付加形態、すなわち $C_{60}Br_8$ と同様の付加形態を示唆している。 $C_{60}Br_8$ と同様の付加形態を有するフラーレン誘導体はこれまでに $C_{60}Me_8$ ³⁾を除いて報告されておらず、 $C_{60}(OMe)_8$ と $C_{60}(OEt)_8$ は構造的にも非常に興味深いフラーレン誘導体である。

以上のことから、本研究は $C_{60}Br_8$ の置換反応による付加位置選択的な多付加体の合成により、新規アルコキシフラーレン $C_{60}(OR)_8$ ($R = Me, Et$) の合成に初めて成功した。

【参考文献】

- 1) P. R. Birkett, P. B. Hitchcock, H.W. Kroto, R. Taylor, D. R. M. Walton, *Nature* **1992**, 357, 479–481.
- 2) Z. Xiao, Y. Matsuo, I. Soga, E. Nakamura, *Chem. Mater.* **2012**, 24, 2572–2582.
- 3) H. Al-Matar, A. K. Abdul-Sada, A. G. Avent, P. W. Fowler, P. B. Hitchcock, K. M. Rogers, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **2002**, 2, 53–58.

† This work was supported by a MEXT-Supported Program for the Strategic Research Foundation at Private Universities.

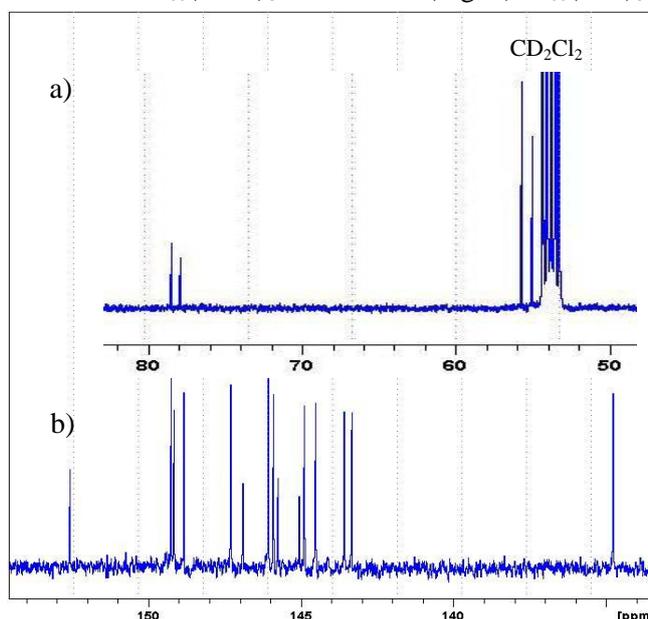


Fig. 1. ^{13}C NMR spectra of $C_{60}(OMe)_8$. (a) Higher magnetic field b) Lower magnetic field)

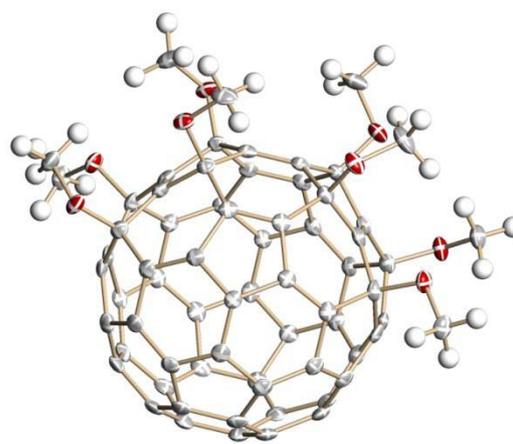


Fig. 2. Crystal structure of $C_{60}(OMe)_8$.

3D04

カーボンナノチューブの選択的成長シナリオ

(首都大院・理工¹、産総研²) 阿知波洋次¹、井上亮人¹、児玉拓也¹、児玉健¹、橋本健朗¹、城丸春夫¹、岡崎俊也²

Chirality Selective Growth Process of Carbon Nanotubes

(Tokyo Metropolitan University¹, AIST²) Yohji Achiba¹, Akihito Inoue¹, Takuya Kodama¹, Takeshi, Kodama¹, Kenro Hashimoto¹, Haruo Shiromaru¹, Toshiya Okazaki²

はじめに

単層カーボンナノチューブ(SWNT)の大きな特徴は、6員環の配列が生み出すカイラリティにある。とりわけ1本ごとのSWNT電子物性は、チューブ構造を構成する壁面の6員環ネットワークが作り出すカイラリティにより、決定される。チューブ構造をこうしたカイラリティの違いにより大別すれば、金属型、半導体型に分別され、半導体型はさらにカイラリティの違いにより、半導体ギャップエネルギーが変化する。したがって、SWNTの一本ごとに異なる電子物性を最もファインに利用するには、カイラリティごとのSWNTの分別が必要不可欠となる。カイラリティごとのSWNTの分別には、1)化学的分離法により単離する、2)特定のカイラリティチューブを選択的に作成する、の2通りの手法がある。このうち、1)の化学的分離手法は、過去数年間で急速に進歩し、多段階のステップを踏めば、単一カイラリティチューブの単離も可能な状態になっている。さらに、化学的に単離された半導体型単一カイラリティチューブを用いた電子デバイスとしての特性も実験的に明らかにされ、優れたトランジスター機能をしめしている。一方、2)の手法におけるアプローチにおいては、特定のカイラリティ(n,m)をもつSWNTの選択的生成機構やその作成法の解明は、未だなされておらず、SWNT分野において、もっとも重要な、解決すべき問題となっている。本講演では、SWNTの成長機構に視点を置きながら、選択的SWNT作成法の可能性を議論する。

実験

SWNTの作成の実験はすべてレーザー蒸発法を用いて行った。レーザー蒸発法では、ナノチューブの材料となる原子状炭素数を一定にして、チューブ成長時の温度、圧力、触媒金属の混合比等、種々の実験パラメーターを変化させることが可能である。本研究では、温度 650-1250°C 25°C刻み、圧力 25-800torr 50torr刻み、金属触媒比 Rh₁/Pd_x x=2.0-0 0.1刻み、の各条件下でSWNTの作成を行った。生成したSWNTは一定条件のもと、界面活性剤SDBSを用いて水溶液中に分散させ、その吸収スペクトル、発光スペクトル測定により、SWNT生成量の半定量分析を行い、カイラリティ分布の評価をした。

結果と考察

金属触媒として Rh あるいは Rh/Pd、2 元金属触媒を用いて SWNT の作成を行い、反応温度、混合触媒比の効果を検討した。図 1 には電気炉温度 975°C 下で Rh に対する Pd 混合比 ($\text{Rh}_{1.0}\text{Pd}_x$ $x=0-2.0$) を変化させながら SWNT を作成し、カイラリティ分布がどのように変化するか発光スペクトルの解析から得られた結果の一部を示す。

Rh 単体触媒における SWNT の生成においては、975°C の温度下においては、チューブの生成は、(7,6)、(8,6) を中心に分布しているのに対し、Pd の添加量の増加に伴い、同一の温度条件下でも生成するチューブのカイラリティ分布は次第に直径が細く、より near armchair 構造に近い方へシフトしていく様子がわかる。たとえば、(n,m) において $n+m=12$ ファミリーである (7,5)、(8,4)、(10,2)、(11,1) で比較すると、Pd 増加に伴い、(10,2)、(11,1) 等の near zigzag 構造の生成が急速に減少していく。この傾向は $n+m=11$ ファミリーでより顕著になり、Pd 添加量が最大の混合比において、ほぼ (6,5) チューブのみの SWNT 生成になる。図 2 には、(6,5) チューブの生成の選択性が最大になるよう調整した温度、圧力、混合比の条件のもとで作成した SWNT の吸収スペクトルを示す。図から明らかなように、生成したチューブの 90% 以上は、(6,5) チューブのみから構成され、きわめて高い選択的チューブ合成条件であることがわかる。

(6,5) チューブ生成における高い選択性はカーボンナノチューブの生成機構の解明と直結したきわめて興味深い事柄であり、発表では (6,5) チューブの成長反応の特異性と触媒金属の役割について議論する。

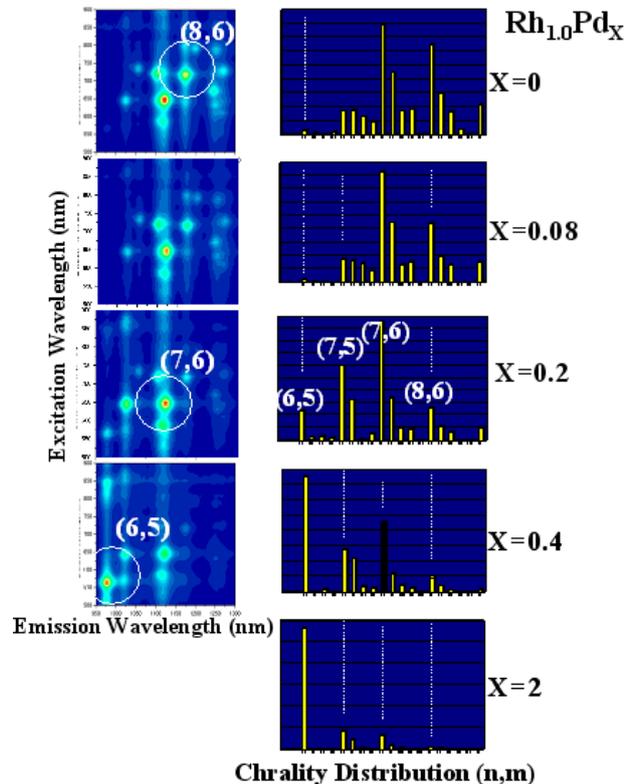


図 1. SWNT のカイラリティ分布に及ぼす Pd 添加効果

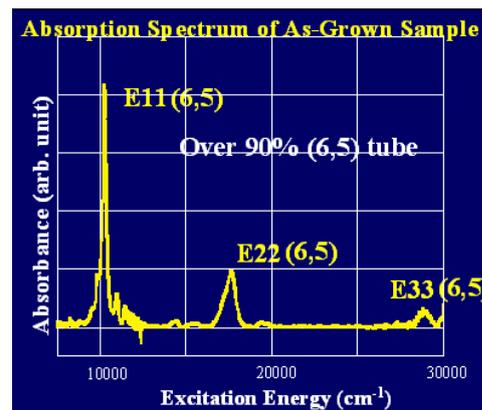


図 2. (6,5) チューブ生成最適条件下で作成した SWNT の吸収スペクトル

高強度フェムト秒レーザーを用いた溶液内反応による 新奇炭素クラスターの生成 (2)

(首都大学東京) 兒玉健、藤野竜也、城丸春夫、阿知波洋次

Synthesis of novel carbon clusters in liquid phase by irradiation of intense femtosecond laser pulses (II)

(Tokyo Metropolitan Univ.) Takeshi Kodama, Tatsuya Fujino,
Haruo Shiromaru, Yohji Achiba

【はじめに】

通常、フラーレンは、アーク放電法・レーザー蒸発法・燃焼法といった気相中での反応によって合成されるが、これらの方法で合成され、凝縮相において安定に単離される空のフラーレンは、五-六員環ネットワーク構造が閉じるために必要な 12 個の五員環全てが隣り合っていない、いわゆる、孤立五員環則 (Isolated Pentagon Rule: IPR) を満たす構造を持つ。

これまでに我々のグループは、フェムト秒(fs)レーザーの高尖頭出力(高電場強度)を利用した溶液内反応として、 C_{70} フラーレンの溶液に高強度 fs レーザーを照射することで C_2 解離を誘起し、新奇炭素クラスターを生成することを目的とした実験を行ってきた[1]。 C_{70} トルエン溶液に fs レーザーを照射したところ黒色沈殿が生成し、得られた沈殿の質量スペクトル測定の結果、 C_{68} や C_{66} に対応するピークが観測された。これらが溶液中に安定に溶けず、沈殿となってしまったのは、 C_{68} や C_{66} には IPR を満たす構造が幾何学的に存在し得ず、non-IPR 構造であるためと考えられた。

ところで、 C_{76} と C_{78} には IPR 構造を持ったケージが存在する。従って、 C_{78} に fs レーザーを照射し、 C_2 解離を誘起すれば、安定な IPR 構造を持った C_{76} が生成する可能性がある。また、実験的に得られている C_{78} には主たる IPR 構造異性体が 3 種類存在する。出発 C_{78} の構造が異なることによって、 C_2 解離によって得られる C_{76} の構造に違いがでるかどうかに興味を持たれる。

本研究では、異性体を分離した C_{78} のトルエン溶液に高強度 fs レーザーを照射することで C_2 解離を誘起し、安定な C_{76} が得られるかどうかを調べることを目的とした。また、 C_2 解離のほかにも、レーザー照射によって C_{78} 異性体間で相互変換が起こるかどうかに注目した。

【実験方法】

fs レーザーにはスペクトラフィジクス社 Tsunami(中心波長:800 nm、パルス幅:100 fs、繰り返し周波数:1 kHz)を用いた。平均パワーは 900 mW であった。光路長 5 cm、幅 1 cm のガラスセルを対象とするフラーレンのトルエン溶液を入れ、焦点距離 4 cm のレンズで集光した。長さ 2-3 cm のフィラメント(fs レーザーの自己収束によって生成する光束)が発生した。

C_{78} には、主たる構造異性体が 3 種類存在し、それぞれ対称性等を用いて区別されている ($C_{78}(D_3-1)$ 、 $C_{78}(C_{2v}-2)$ 、 $C_{78}(C_{2v}-3)$) [2]。高速液体クロマトグラフィー (HPLC) で精製を行ったが、3 種類を完全に分けることは難しく、今回は $C_{78}(D_3-1)$ と $C_{78}(C_{2v}-2)$ の混合物 (以下、 $C_{78}(1,2)$ と略記) と $C_{78}(C_{2v}-3)$ (以下、 $C_{78}(3)$ と略記) の二つに分けたものを対象とした。照射溶液のトルエンには分光分析用を用いた。照射生成物については、HPLC 分析 (カラム: COSMOSIL Buckyprep 4.6 mmI.D. × 250 mm、溶離液:トルエン、流速:1.0 ml/min、検出: UV 340 nm) を行った。

【結果】

図1に C_{60} 、 C_{70} 、 C_{76} 、 $C_{78}(1,2)$ 、 $C_{78}(3)$ の HPLC クロマトグラムを示す。それぞれ溶出時間が異なることから、fsレーザー照射によって出発物質と異なるフラレーンが生成した場合、検出することが可能である。

図2に $C_{78}(1,2)$ と $C_{78}(3)$ の照射前と10分間照射後の HPLC クロマトグラムを示す。比較のために C_{70} の場合もあわせて示した。それぞれのフラレーンの HPLC クロマトグラムにおいて、縦軸強度を直接比較することが可能である。比較の結果、次のようなことが分かった。

C_{76} が生成した場合、18分少し前にピークが見られるはずであるが(図1参照)、そのようなピークは見られなかった。このことから、今回照射対象とした C_{78} からの C_2 解離によって、IPR 構造を有する C_{76} は生成しないと考えられる。また、 C_{78} の構造異性体間で相互変換が起こっていることを示すピークも見られなかった。

$C_{78}(1,2)$ と $C_{78}(3)$ の10分照射後のクロマトグラムの8-9分頃にブロードなピークが見られるが、形状が出発異性体によって少し異なっている。ピークの位置的には C_{60} も存在している可能性があるが、詳細な分析はこれから行うところである。

10分間の照射によって、出発物質のフラレーンの強度が小さくなっていることが分かる。照射によって、 C_{78} の場合も、黒色沈殿が生じている。強度が小さくなった部分のいくらかが沈殿を形成したものと考えられる。沈殿の分析も今後行う予定である。

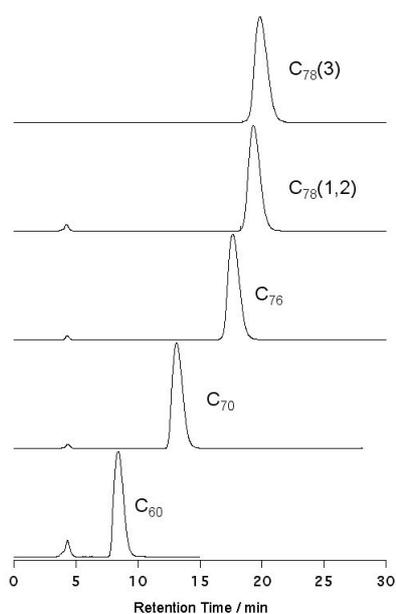


図1. 各種フラレーンの HPLC クロマトグラム

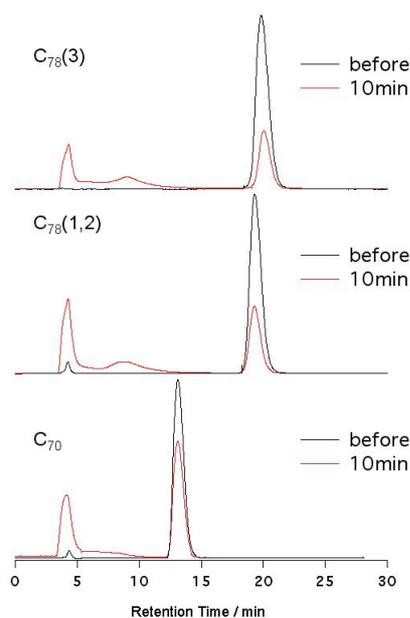


図2. $C_{78}(1,2)$ 、 $C_{78}(3)$ 、 C_{70} の照射前、および、10分間照射後の HPLC クロマトグラム

【参考文献】

1. 兒玉健ら, 第4回分子科学討論会 2010, 4D12(2010).
2. P.W. Fowler and D.E. Manolopoulos, "An Atlas of Fullerenes" Clarendon Press, Oxford (1995).

磁場中での石炭ピッチからの炭素物質創製における結晶子の配向挙動

Orientation behavior of crystallite at preparation of carbon material
from coal tar pitch under magnetic fields(信州大理) 浜崎亜富, 関沼佑哉, 坂口あゆみ, 尾関寿美男(Shinshu University) Atom Hamasaki, Yuya Sekinuma, Ayumi Sakaguchi, Sumio Ozeki

【序】炭素物質は集合形態の多様性から黒鉛、カーボンナノチューブ(CNT)、ガラス状カーボンなどの様々な構造が存在し、鉛筆や活性炭、乾電池や脱臭剤、さらにはロケットの耐熱材にいたる幅広い用途に使われている。近年、技術開発の進展に伴い高性能炭素繊維、生体用バイオカーボンなど新しい炭素材料が次々に開発されており、炭素物質はわれわれの現在および未来において、極めて重要な物質の一つである。炭素物質調製は、一般的に 700~3000 K という高温下で六角網面を成長させて行う。炭素物質の骨格構造の成長過程で核化などの成長初期状態や温度、雰囲気などを厳密に制御しなければ、高純度なものを再現性良く得ることは難しく、材料としての機能性を向上させる際の要点である。炭素材料として利用されるものの多くは、 SP^2 混成軌道で形成された平面状の六角網目構造を持つが、炭素六角網面の成長や積層状態の制御が可能となれば、純度や機能性をより高い精度で追求できることになる。活性炭など我々の日常生活にかかわるのみならず、航空、宇宙産業に至るまで、多方面での可能性が広がり、基礎研究としても興味深い。

磁場中で弱磁性分子がもつ磁気エネルギーは熱エネルギーと比較してはるかに小さいが、磁気配向エネルギーは分子数に依存するので、液晶や高分子などの集合体や巨大分子を磁気配向させる。黒鉛に代表される炭素材料は多環芳香環を持つため大きな磁気異方性を持ち、特にピッチ系原料からの活性炭の生成過程で発生する炭素六角網面が積層してできる結晶子のドメインは、磁場への感受性が非常に高い。ピッチのような軽質油分を含む炭素原料を用いた場合、一般に 700~800 K 付近まで加熱を行うとメソフェーズが出現すると言われ、この過程に 1 T 以下の磁場を印加すると異方的な分子配列の発現が複屈折などを通して観測される [1]。これが磁気配向であるとされるが、現在までに磁場効果の磁場強度依存性や発現条件など、メカニズムを含めて詳細な報告はない。磁気配向は磁場強度の 2 乗に比例して起こるが、当時は磁場強度が充分でなかったことが理由にあると思われる。磁場で炭素の可能性をより広げることは理論的には十分に可能といえ、その実現のため、ピッチの加熱処理過程における磁場効果について詳細に検討した。

【実験】独自に作成した電気炉(出力 1500 W, 電気炉長 600 mm, 炉の有効径 30 mm)を 10 T 級超電導磁石(Sumitomo Heavy Industries Ltd., HF-10-100VHT-4)に取り付け、ガスライン、排気システム、および制御器を配置して、実験に使用した。炭素物質の調製は、炉内に設置した外径 28 mm, 内径 23 mm の石英製反応管内に試料を載せたアルミナボートを挿入して行った。反応管の両端はガスラインと排気システムに接続されており、雰囲気を調整できるようにした。炭素原料にはメソフェーズを発生させやすいピッチ系炭素である、軟化点約 553 K の石炭ピッチ(株)アドール提供)を用いた。加熱処理は以下の 3 種類のパターンで行った。

- ① 573 K の反応管に挿入 → すぐに 4 K/min の速度で 773 K まで昇温 → 773 K で 2 時間保持 → 4 K/min の速度で 773 K まで昇温 → 973 K で 1 時間保持 (全過程に磁場印加)
- ② 553 K の反応管に挿入 → そのまま 2 時間保持 (全過程に磁場印加)
- ③ 553 K の反応管に挿入し、2 時間保持 → 4 °C/min で 973 K まで昇温 (磁場印加)

→ 973 K で 2 時間保持 (磁場印加)

553 K での加熱処理のみ大気中で行い, 他の処理過程は全て窒素雰囲気下で行った。各過程において加熱処理後に試料をサンプリングし, X 線回折測定による構造解析を行った。

【結果・考察】10 T の磁場を印加しながら①の昇温パターンで調製して得られた炭素物質の (002) 面の X 線回折ピーク強度は, 0 T で調製したものと比較して 20% 近く増加した。(Figure 1) 一方, ②および③の昇温パターンで加熱処理した場合には, 磁場効果は確認できなかった。原料の軟化点付近における酸素を含む雰囲気 (一般には空気) 中での加熱処理は, 特に活性炭調製では不融化处理として知られ, 活性炭のミクロな細孔を発現させるために有効とされる。結晶子同士を酸素架橋して流動性と結晶子成長を抑制する効果がある。一方, 軟化点以上の高温の領域では炭素六角網面の広がりや積層構造の成長を促進する, 炭素化と呼ばれる過程である。①では不融化をせずに炭素化を行ったので, 六角網面同士の酸素による架橋構造の構築が行われず, さらに, 773 K で温度保持を行いながら熱処理を行ったため, メソフェーズにおけるドメインの配向を促進させることができたと考えられる。一方, ②の処理において不融化過程への磁場効果を評価したが, この温度領域ではメソフェーズではないため配向が起こらなかったと推察される。また, ③では不融化を十分に行ったため, ドメインが束縛されて, メソフェーズにおいても配向することが不可能となったか, あるいは軽質油分が喪失してメソフェーズが発現しなかったことが示唆される。

①の処理パターンで調製した炭素物質の(002)面のX線回折強度の磁場依存性を Figure 2 に示す。1 T 以上で回折強度は大きく増加し, 6 T 以上で飽和に至ることがわかった。一方, X 線回折測定から評価した結晶子の大きさより結晶子一つあたりの磁化率の異方性を求め, 磁気配向エネルギーを計算したところ, 10 T で 34 kJmol^{-1} であった。これは室温 (298 K) での熱エネルギーと比較しても相当小さい値であり, 熱による分子運動を磁気配向で制御することは不可能と予想出来る。Figure 2 中には, 複数の結晶子が協調的に配向する時のオーダーパラメータの磁場依存性を実線で示す。協調的に動く結晶子数を 4000 とした場合, 6 T を超える強磁場領域では完全配向 (配向度 1) に近づくので, 実験結果と一致する。本実験結果は液晶状ドメインの協調的な配向を示唆するものであり, 炭素物質の磁気配向効果を得るには流動層に磁場を印加する事が必要条件であることがわかった。

[1] Yamada, Y.; Shiraishi, M.; Furuta, T.; Yamakawa, T. *Tanso* **1985**, *122*, 124-127.

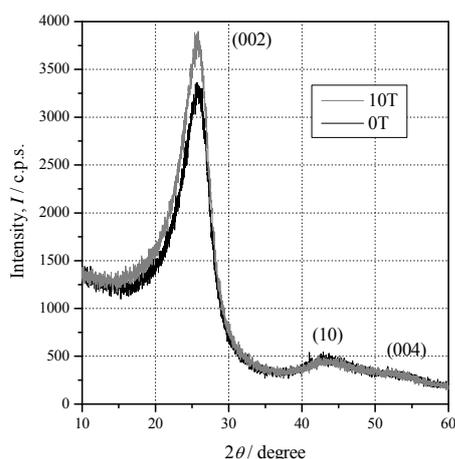


Figure 1. XRD patterns of prepared carbon materials made of coal pitch by temperature rising pattern ① in the absence (black line), presence (gray line) of the magnetic field of 10 T.

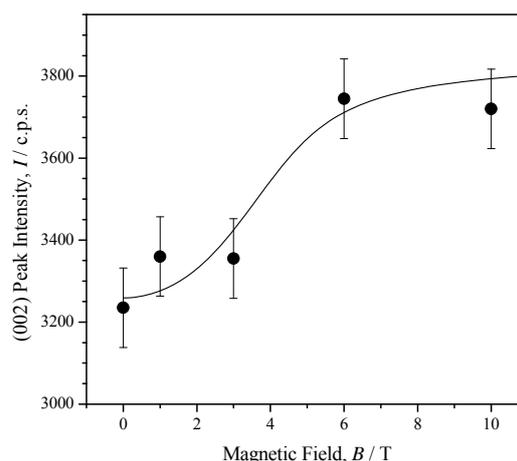


Figure 2. Magnetic fields dependence of a (002) diffraction peak intensity prepared by temperature rising pattern ①.

3D07

Oxidation-induced magnetism in Nano-graphite

(Department of Chemistry, Tokyo Institute of Technology¹, Ookayama, Meguro, Tokyo 152-8551, Japan, Denso Corporation², Nisshin, 470-0111, Japan) VATTAKATTURAMAKRISHNAN, Rajeevkumar¹; TAKAI, Kazuyuki¹; HAO, Si-Jia¹; HAYASHI, Hitoshi²; TAKASHIRO, Junichi¹, KANEKO, Satoshi¹, KIGUCHI, Manabu¹; ENOKI, Toshiaki^{1,*}

[Introduction]

The study of carbon nano-structures have received considerable reattention since the discovery of graphene in 2004. This rekindled the passion for intense research in this area. This is largely because of the unusual physical and chemical properties exhibited by these carbon nano-structures. The members of this family include fullerenes, carbon nanotubes and graphene. Compared to the closed shell counterparts, the open shell nanostructures such as nanographene shows unconventional electronic and magnetic properties. The edges of a nanographene sheet can be described in terms of armchair and zigzag edges. Nanographene sheets with edges terminated with armchair are similar to the closed shell counterparts such as fullerenes in terms of their magnetic properties whereas sheets terminated with zigzag edges show edge state magnetism due to the presence of nonbonding electrons of π origin. There are several attempts to bring in additional magnetic centers apart from the edge state spins. The first report in this direction is the ferromagnetism observed by the irradiation of highly oriented pyrolytic graphite with proton. Recently, it has been established that defects can induce magnetism in carbon nano-structures which also leads to edge state magnetism. The adjacent carbon atoms in a graphene sublattice carries opposite spins. When functional groups are connected to adjacent carbon atoms, equal number of carbon atoms are missing from different sublattices. This leads to a net zero magnetic moment. When alternate carbon atoms carry the functional groups, carbon atoms are removed from the same sublattice. This leads to a sublattice imbalance and a net nonzero magnetic moment. With graphene oxide as a target material, we varied the degree of oxidation in order to increase the number of defects. The robust nature of graphite towards conventional mild chemical reactions made us to select oxidation as the preferred method for introducing defects. The electronic and magnetic properties of nanographene oxide were investigated for activated carbon fibers (ACF), which consist of 3D disordered network of nanographite domains (stacked nanographene sheets).

[Experiment]

A series of nanographite oxide samples were prepared by modified Hummer's method using ACFs as the graphite precursor, varying the degree of oxidation (O/C) by changing KMnO_4/ACF ratio from 1 to 4. Nanographite oxide samples with $\text{O/C} > 0.6$ were dispersible in water whereas samples with $\text{O/C} < 0.6$ were insoluble. These samples were characterized by ESR, SQUID, NEXAFS and elemental analysis. The ESR measurements were done at room temperature using X-band spectrometer. The magnetic susceptibilities were measured with a SQUID magnetometer in the temperature range 2-300 K with an applied magnetic field of 1T. The magnetization measurements were done at 2K, 10K and 300K in the field range from 0 to 7T. Carbon K-edge NEXAFS measurements were done at the X-ray beam line BL-7A at Photon Factory-Institute of Materials Structure Science, KEK Tsukuba.

[Results and Discussion]

The NEXAFS spectrum of the pristine ACFs before oxidation is described in terms of the π^* conduction band contribution (285.7 eV) and the nonbonding edge state contribution (284.5 eV), the latter of which is positioned around the Fermi level. On the basis of the analysis with the deconvolution, the NEXAFS spectrum of the nanographite oxide revealed the presence of an additional state (oxidation induced state) (285.1 eV) near the Fermi level apart from the edge states. This oxidation-induced state is suggested to have nonbonding nature as it is positioned at the Fermi level. The intensity of the π^* peak of the conduction electrons decreased from 2.1 to 0.78 (the ratio of π^* peak intensity to edge jump intensity at 340 eV is taken as the intensity, see Fig.1a) upon increasing the degree of oxidation. This implies that the robust π network can be destroyed locally by employing modified Hummers method. The intensity of the edge state decreased from 0.62 to 0.16. The intensity of the oxidation-induced state increased from 0.0 to 0.34 as we increased the degree of oxidation. It should be noted that the contribution of the oxidation-induced state surpasses around $\text{O/C} = 0.3$.

The observed susceptibility is described in terms of Curie-Weiss type spin susceptibility χ_s with a negative Weiss temperature and the temperature independent orbital susceptibility χ_{orb} for all the samples having different oxygen contents. From the analysis of the susceptibility, as we move from O/C~0.04 to 0.6, the absolute value of χ_{orb} decreased from $8 \times 10^{-7} \text{ emu.g}^{-1}$ to $1 \times 10^{-7} \text{ emu.g}^{-1}$. This indicates that the extended π -electronic structure is destroyed successively as the oxidation proceeds, in good agreement with the NEXAFS results which indicates the decrease in the contribution of the π^* conduction band (Fig. 1a). The spin density (N_s) increased steeply from $0.4 \times 10^{20} \text{ g}^{-1}$ to $5 \times 10^{20} \text{ g}^{-1}$, which is more than ten time of that of pristine ACFs, and the absolute value of Weiss temperature decreased from 5 K to 2 K (Fig. 1c). Taking account of the presence of a crossover point, at which the major contribution of the magnetic nonbonding state is changed from the edge state to the oxidation-induced state, the steep increase in the spin concentration is caused by the creation of nonbonding states induced by oxidation, while the contribution of the edge state is declining (Fig. 1a). The decrease in the Weiss temperature upon oxidation is understood by that the edge state spins having itinerant nature are interacting with each other through conduction π -electron-mediated exchange interaction, whereas the localized spins of the oxidation-induced state are isolated and free from exchange interaction. This difference is observed in the ESR line width change upon oxidation (Fig. 1f). The peak to peak width (ΔH_{pp}) decreased from 2 mT to 0.7 mT as we move from O/C~ 0.04 to 0.6. This suggests that the edge-state spins coupled through exchange interaction are affected by spin fluctuations, in contrast to the negligible such effect in the spins of oxidation-induced state.

For the oxidized samples, the observed magnetization curves deviates from the behavior of noninteracting $S=1/2$, and has values larger than those expected from $S=1/2$ Brillouin curve in the low field range below ca.20000 Oe in Fig.2. This trend is emphasized upon the increase in the degree of oxidation. This suggests the presence of ferromagnetic interaction acting between localized spins of oxidation-induced nonbonding states. In the sample most highly oxidized O/C=0.6, the average strength of the ferromagnetic interaction is estimated as the coefficient of internal field, $\alpha=1.9 \times 10^3 \text{ Oe.emu}^{-1}.\text{g}$. It is considered that the spins strongly coupled through ferromagnetic interaction are free from the surrounding. Selective hydroxylation of benzenoid rings and unzipping of all-benzenoid nanographene sheets into oxygen-joined fragments are the possible candidates for the observed magnetism.

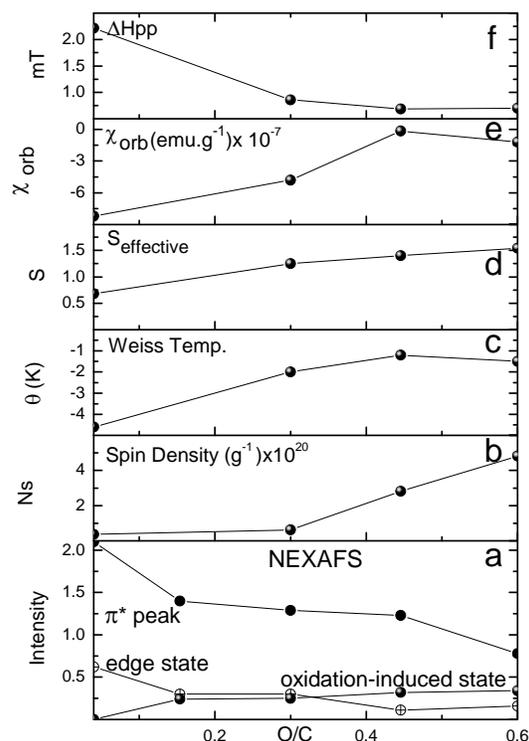


Figure 1. The variation of the edge state, oxidation-induced state, π^* peak, spin density, Weiss temperature, orbital susceptibility and peak to peak width (ΔH_{pp}) with O/C ratio.

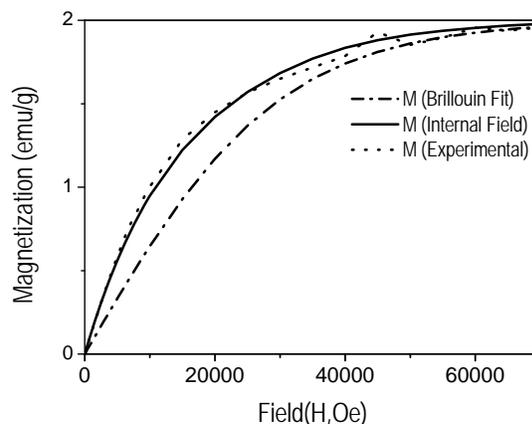


Figure 2. The black dots show the experimental magnetization data for nanographite oxide sample with O/C=0.6. The solid line shows the fit using ferromagnetic internal field of $\alpha=1.9 \times 10^3 \text{ Oe.emu}^{-1}.\text{g}$. The dashed line shows the fit with Brillouin function assuming $S=1/2$.

多核原子内包フラーレン

— 紫外光電子スペクトルと構造・電子状態 (IX) —

(愛媛大院・理工、分子研、名大院・理)

宮崎隆文、中西勇介、佐々木祐生、西 龍彦、小笠原直子、大北壮祐、太田知那、八木 創、
篠原久典、日野照純

我々はフラーレンケージ内に複数原子を取り込んだ内包フラーレンの紫外光電子スペクトル (UPS) の測定を行い、内包フラーレンの電子状態や内包原子からフラーレンケージへの電荷移動量などについて研究してきた。その結果、内包フラーレンの電子状態は内包される原子または原子団の種類には依存せず、主としてフラーレンケージの構造やケージへ移動した電荷量に依存するという経験則を見出した[1]。本講演では、 $Gd_3N@C_{80}$ と孤立五員環則を満たさない $Sc_3N@C_{68}$ とのUPSを示し、他のクラスター内包フラーレンのUPSと比較を行い、また、密度汎関数による理論計算から得られたシミュレーションスペクトルを用いて内包クラスター構造や内包種の酸化状態について議論する。

図1には $h\nu = 40\text{eV}$ における $Gd_3N@C_{80}$ と $M_3N@C_{80}$ ($M = Dy, Tm, Sc$) のUPS [2-4]を示す。 $Gd_3N@C_{80}$ のUPSも他の内包フラーレンと同様に励起光エネルギー変化に伴うピーク強度振動が観測された。また、5 eVより深い部分は他の内包フラーレンのUPSと非常に類似していることからフラーレン骨格を形成する σ 電子構造には大差がないと思われる。一方、 π 電子に由来する結合エネルギーが0~5 eVの範囲に観測される領域のスペクトルの形状は互いに異なっている。 $Gd_3N@C_{80}$ のOnsetは1.52 eVであり、他の内包フラーレンと比べてバンドギャップは大きい。 $M_3N@C_{80}$ ($M = Gd, Dy, Tm, Sc$) のUPSには、 E_F から6.0 eVの領域にA~Eの5つの構造が観測される。しかし、これらのピーク位置や相対強度に違いがある。 $Gd_3N@C_{80}$ と $Dy_3N@C_{80}$ のUPSは良く似ているが、 $Tm_3N@C_{80}$ や $Sc_3N@C_{80}$ のUPSとは明らかに異なる。X線構造解析や理論計算などは内包された Gd_3N と Dy_3N では三角錐型構造、 Tm_3N と Sc_3N では平面三角形[5]が示

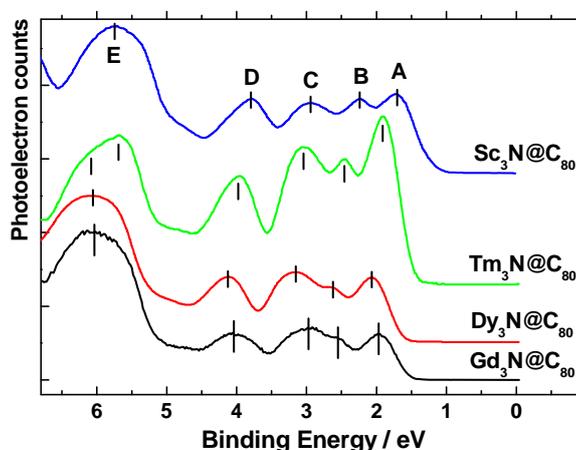


図1. $M_3N@C_{80}$ ($M = Sc, Tm, Dy, Gd$) のUPS

唆されている。内包された M_3N 構造の違いがフラーレンケージの π 電子構造に影響を与えている可能性がある。また、 $Gd_3N@C_{80}$ のXPS測定で、 $Gd\ 4d_{5/2}$ が143.5 eVに観測された。 Gd 金属と Gd_2O_3 の $Gd\ 4d_{5/2}$ はそれぞれ140.2 eVと143.2 eVであることから $Gd_3N@C_{80}$ 中の Gd の酸化状態は+3であると考えられる。

C_{76} 以上の高次フラーレンでは、その構造的な安定性からケージを構成する炭素五員環は互いに隣接しないという孤立五員環則 (IPR) が提唱されており、これまでに単離されたフラーレンはいずれも IPR を満足している。しかし、フラーレンケージ内に原子または原子団が内包されることにより生成エネルギーの低下が起こり、その結果、Non-IPR内包フラーレンの単離される事例[6]が報告されている。図2には40 eVの光励起による $Sc_3N@C_{68}$ のUPSとDFT計算によるシュミレーションスペクトル(SS)を示す。このSSはUPSを良く再現しているので、実際の $Sc_3N@C_{68}$ の構造はこの計算で得られた構造に近く、 Sc_3N は $Sc_3N@C_{80}$ と同様に平面構造であると考えられる。

$Sc_3N@C_{68}$ の $Sc\ 2p_{3/2}$ や $N\ 1s$ は、 $Sc_3N@C_{82}$ や $Sc_3N@C_{80}$ のものより低結合エネルギーシフトしており、 $Sc_3N@C_{68}$ の Sc_3N 上の電子密度が他よりも高いことを示している。 $Sc_3N@C_{80}$ のXASから Sc が+2.4価という報告[7]があることから、 $Sc_3N@C_{68}$ の Sc は+2.4価よりさらに小さいものと考えられる。また、 C_{68}^{6-} で計算して得られるSSは実測のUPSを良く再現しているので $(Sc_3N)^{6+}$ という電子配置が妥当と思われる。従って、 Sc は+2価となっている可能性が高い。

DFT計算で得られた $Sc_3N@C_{68}$ と空の C_{68} のフロンティア軌道を検討したところ、 $Sc_3N@C_{68}$ の方がHOMO-LUMOギャップが0.85 eVだけ C_{68} より大きくなった。 Sc_3N が内包されたことにより、エネルギーギャップが増加したことがNon-IPRの $Sc_3N@C_{68}$ が安定に存在している理由の1つと考えられる。

[参考文献] [1] 宮崎 他, 分子科学討論会 2011, 2B20 ; [2] H. Shiozawa et al., Phys. Rev. B 72, 195409 (2005) ; [3] X. Liu. et al., ibid. 72, 085407 (2005) ; [4] L. Alvarez et al., ibid, 66, 035107 (2002) ; [5] M. Krause et al., Chem. Phys. Chem., 5(2004) 1445 ; [6] M. M. Olmstead et al., Angew. Chem. Int. Ed., 42, 900 (2003) ; [7] T. Pichler et al., Phys. Rev. B 66, 035107 (2002).

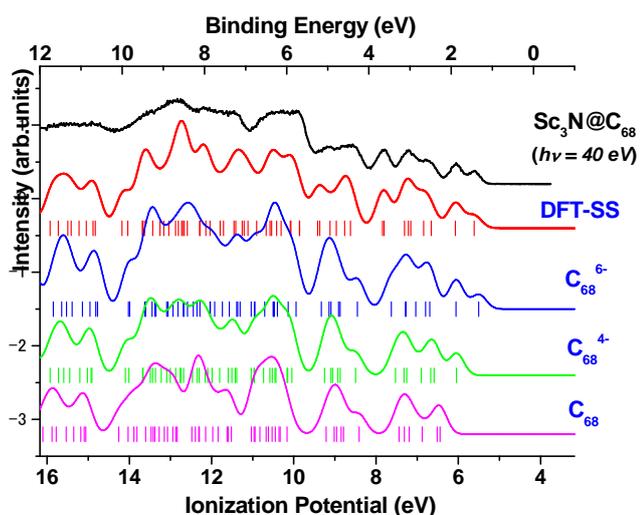


図2. $Sc_3N@C_{68}$ のUPSとシュミレーションSP

単層 CNT における遠赤外吸収特性機構の解明

(TASC¹, AIST²) 森本崇宏^{1,2}、鄭淳吉^{1,2}、岡崎俊也^{2,1}Mechanism of Far-Infrared Absorptions of Single-Walled Carbon Nanotubes
(TASC¹, AIST²) Takahiro Morimoto^{1,2}, Soon-Kil Joung^{1,2}, Toshiya Okazaki^{1,2}

カーボンナノチューブ (CNT) の光学特性は、特に低周波数帯である遠赤外 (FIR) からテラヘルツ (THz) 領域の広帯域に渡って、強い吸収特性を持つ事が以前より知られており [1]、その起源について、長い間議論が続いている。CNT はそのグラフェンシートを丸めた構造により、フェルミ面近傍において、歪みによる微細な電子構造の変化を受ける。ミニギャップと呼ばれるこの現象は、金属 CNT での STM 測定により、CNT 直径に強く依存する事が既に報告されており [2]、ちょうど FIR 領域に当たる数十 meV オーダーの大きさを持つ事から、前述の低周波数帯における吸収はミニギャップによるものであるとの主張がある [3]。一方、CNT の幾何構造、とくに長軸方向の長さに着目した議論もあり、それがアンテナ効果 [4,5] である。μm 長の CNT における基底プラズモンモードが、THz から FIR 領域に相当し、こちらは直径ではなく CNT 長さに依存するという大きな違いがある。しかし実際の測定においては、試料作製段階での超音波処理や熱・酸化処理により、CNT 試料の直径や長さ分布が変化することは広く知られており、同一試料での直径・長さ分布の変化と、FIR 吸収ピークの慎重な比較・検討が必要となる。

各測定試料は、異なる成長方法で作製された CNT それぞれについて、超音波処理時間の異なる分散液を調整し、それらを吸引濾過したのちに、高抵抗 Floating Zone (FZ) Si 基板上へ転写する事で作製した。それぞれの試料について、FT-IR、時間領域テラヘルツ分光 (THz-TDS)、Raman 分光、UV 吸収、AFM 測定を行う事で、同一試料における吸収特性変化・直径変化・長さ変化を一貫して測定している。用いた CNT の成長方法としては、アークプラズマジェット (APJ) 法・改良直噴熱分解合成 (e-DIPS) 法・スーパーグロース (SG) 法・HiPCo 法の試料を用いており、これらにおける長さ・直径分布は異なるが、FIR 吸収ピーク特性変化は成長方法によらず一定であった。

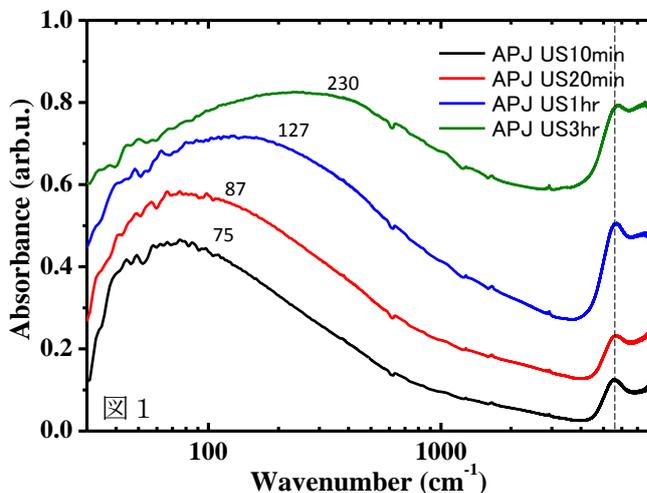
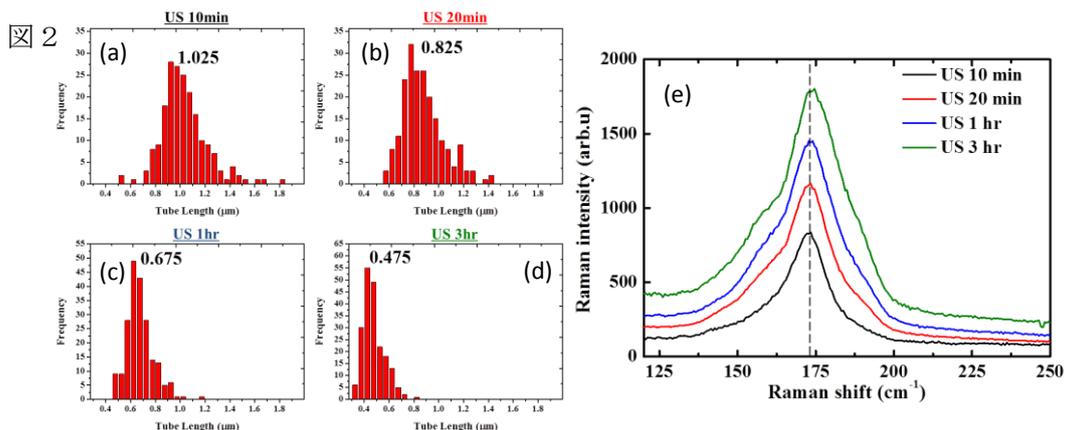
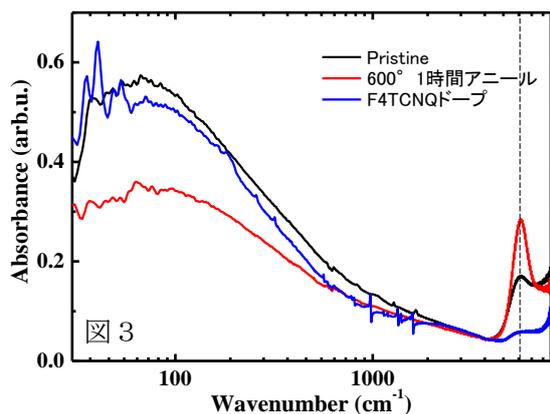


図 1 は、FT-IR・THz-TDS を用いて測定された、APJ 法 CNT の FIR 吸収スペクトルである。数 cm^{-1} ~ 1000cm^{-1} の低波数領域の広範囲にわたって、明瞭な吸収ピークが見られ、超音波処理時間を長くするにつれて、高波数側へとシフトしていることが分かる。また、高波数側 (6000cm^{-1} 付近) には半導体 CNT の S1 ピークも確認でき、そのピーク位置が不変であることから、直径分布も超音波処理で変化していない事が示唆される。



測定試料の長さ・直径分布をさらに詳細に調べるために、同一試料について AFM 測定と Raman 分光測定を行い、その結果を示したのが上図 2 である。(a)~(d) は各超音波処理時間における AFM 測定から求めた CNT 長さのヒストグラムである。初期には中央値で $1.0 \mu\text{m}$ 付近にあった長さ分布は、超音波処理による破断により徐々に短くなり、3 時間処理を行った試料では半分以下にまで短尺化されている。CNT 長さが短尺化される事で、アンテナ効果における基底プラズモンモードの共鳴周波数は、高波数側へシフトする事が予想されるが、図 1 での吸収ピークのシフトもこれと一致する結果となっている。また、図 2 (e) に示したのは、それぞれの試料での Raman 測定による RBM ピークである。励起波長 532nm で励起した RBM モードは、超音波処理後もほとんどシフトが起きておらず、先ほど示した FT-IR 測定での S1 ピークの位置の変化とも一致する。しかし、この Raman 測定の RBM ピークは、あくまで共鳴条件下での一部の CNT の RBM 変化であるため、念のため同一の試料について UV 吸収を用いた S1 ピーク位置の測定も同時に行っているが、こちらについても FT-IR・Raman 測定同様にピーク位置が変化していないことを確認している。これらの結果から FIR における CNT 吸収ピークは、試料の直径変化ではなく、CNT の長さ変化を反映したものである事が強く示唆される。



左図 3 に示したのは、APJ 試料の 600°C 1 時間アニール前後・F4TCNQ ドーピング前後それぞれの吸収特性変化である。アニールによる吸着分子の脱離により、S1 ピークは大きく回復した後、F4TCNQ による強いケミカルドーピング効果によって大きく減少する。この時 FIR における CNT 吸収ピークは、S1 ピークの減少とは反対に、大きく成長していることが分かる。これは、フェルミ面近傍におけるミニギャップ等の微細な電子構造ではなく、CNT 試料全体の導電率に強く依存していることを示唆しており、これまで述べた長さ依存するアンテナ効果であるとの解釈とも矛盾の無い結果となっている。

[1] A. Ugawa *et al.*, *PRB*, **60**, R11305, (1999). [2] Min Ouyang *et al.*, *Science*, **292**, 702, (2001). [3] C. L. Kane and E. J. Mele, *PRL*, **78**, 1932, (1997). [4] M. E. Itkis *et al.*, *Nano Lett.*, **2**, 155, (2002). [5] N. Akima *et al.*, *Adv Mater.* **18**, 1166, (2006). [6] T. Nakanishi and T. Ando, *JPSJ*, **78**, 114708, (2009).