

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 (X) —

(愛媛大院・理工) 宮崎隆文、日野照純

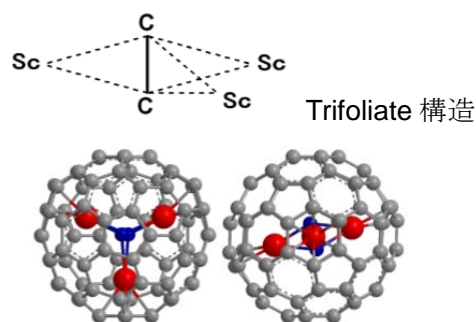
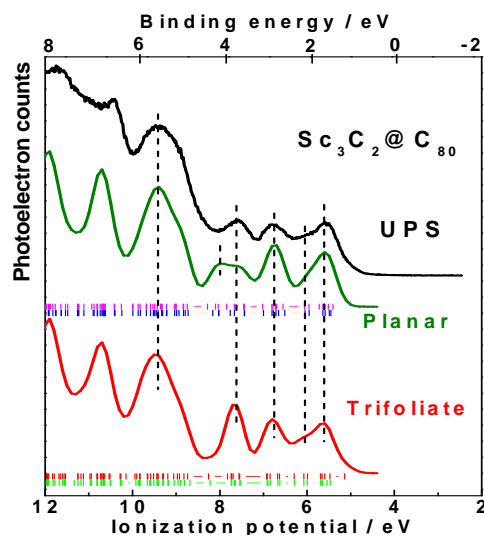
これまでに、我々はフラーレンケージ内に複数原子を取り込んだ内包フラーレンの紫外光電子スペクトル (UPS) を示し、内包フラーレンの電子状態や内包原子からフラーレンケージへの電荷移動の様子などについて報告[1]してきた。本講演では I_h 対称の C_{80} ケージに Sc_3C_2 が内包されたフラーレンおよび Lu_2 や Lu_2C_2 が $C_{76} \sim C_{86}$ に内包されたフラーレンの UPS について報告する。さらに、これら内包フラーレンの密度汎関数 (DFT) による理論計算から得られたシュミレーションスペクトルと UPS を比較して内包クラスター構造や内包種の酸化状態について議論する。

[$Sc_3C_2@C_{80}$]

C_{80} に内包された Sc_3C_2 クラスターの構造として Planar 型と Trifoliolate 型が提案[2, 3]されていた。それぞれの構造を初期構造として DFT 計算により得られた最適化構造を図 1 に示す。構造最適化によっても初期の Planar 型および Trifoliolate 型の構造は保持された。

Trifoliolate 型に比べて Planar 型は生成エネルギーが 4.16 kcal/mol が高く、エネルギー的に $Sc_3C_2@C_{80}$ は Trifoliolate 型クラスターを内包していると考えられる。これら最適化構造を元にして得られたシュミレーションスペクトルと $h\nu = 30$ eV で測定された UPS を図 2 に示す。Trifoliolate 型のシュミレーションスペクトルが実測を良く再現している。この結果も内包クラスターの構造が Trifoliolate 型であることを示唆している。

この Trifoliolate 型クラスターの 3 つの Sc 原子は C_2 軸から見て 2 つの Sc 原子は等距離にあるが、他の Sc 原子は少し離れている。この原因として、 C_{80} ケージ内における Sc 原子の位置が等価でないことなどが考えられる。この C_2 軸と Sc 原子間距離の違いのためか、電荷密度解析を行うと C_2 軸から等距離にある Sc 原子と他の Sc 原子では電荷の違いが認められた。一方、 I_h-C_{80} と $Sc_3C_2@C_{80}$ の波動関数の比較により内包クラスターからケージへの 6 電子移

図 1. $Sc_3C_2@C_{80}$ の内包クラスターの最適構造図 2. $Sc_3C_2@C_{80}$ の UPS とシュミレーション SP

動が確認された。即ち、 $\text{Sc}_3\text{C}_2@\text{C}_{80}$ の電子配置は $(\text{Sc}_3)^{6+}\text{Sc}^{2+}(\text{C}_2)^{2-}\text{C}_{80}^{6-}$ であると思われる。
〔 Lu_2 内包フラーレン〕

Lu 内包フラーレンのUPSの全てに Lu の $4f_{7/2}$ と $4f_{5/2}$ 準位の2つのピークが観測[4]されており、それらピーク位置を表1に示す。これらのピーク位置は LuCl_3 のもの[5]に近いことから内包された Lu はほぼ+3価であると考えられる。注目すべきことは、これらのピーク位置のケージサイズ依存性であり、ケージサイズが大きくなるにつれて $4f$ ピークは高結合エネルギー側にシフトする。これはケージサイズが大きくなると Lu 上の電子が減少することを意味しているので、単に Lu 原子からケージに電子を与えるだけでなく、内包 Lu 原子とケージ間に相互作用が存在していることを示唆している。また、同じケージに Lu_2 だけが内包されたフラーレンと Lu_2C_2 が内包されたフラーレン(C_{80} 、 C_{82} 、 C_{84})を比較してみると、 C_2 を内包しているフラーレンの方が $\text{Lu}4f$ ピークは低結合エネルギー側に観測される。これは C_2 が存在することにより Lu からの電子移動量が減少することを意味している。この現象は Lu 原子と C_2 間にも単なる電子移動以外の相互作用が存在していることを示唆している。図3には Lu_2C_2 を内包したフラーレンのDFT計算により求められた最適化構造を示す。内包された Lu_2C_2 の形状は C_{84} では平面構造(178°)をとっているが、ケージが小さくなるにつれて $\text{Lu}-\text{C}_2-\text{Lu}$ が折りたたまれた(C_{82} : 127° 、 C_{80} : 118°)構造になっている。この内包構造が変化する事も $\text{Lu}4f$ のピーク位置がケージサイズとともに変化する理由かもしれない。

表1. Lu 内包 C_{76} 、 C_{80} 、 C_{82} 、 C_{84} 、 C_{86} フラーレンの Lu の $4f_{7/2}$ と $4f_{5/2}$ 準位 ($h\nu = 40 \text{ eV}$)

$\text{C}_{2v}(*D_{2d})$	E_{onset}	$\text{Lu}4f_{7/2}$	$\text{Lu}4f_{5/2}$
$\text{Lu}_2@\text{C}_{76}$	0.8	9.5	10.5
$\text{Lu}_2@\text{C}_{80}$	0.6	9.6	10.9
$\text{Lu}_2\text{C}_2@\text{C}_{80}$	0.7	9.5	10.6
$\text{Lu}_2@\text{C}_{82}$	0.6	9.7	11.1
$\text{Lu}_2\text{C}_2@\text{C}_{82}$	0.9	9.4	10.8
$\text{Lu}_2@\text{C}_{84}$	0.7	9.6	11.1
$*\text{Lu}_2\text{C}_2@\text{C}_{84}$	1.0	9.2	10.7
$\text{Lu}_2@\text{C}_{86}$	1.0	10.0	11.4
Lu Metal	-	7.5	8.9
LuCl_3	-	9.3	10.7

a) $\text{Lu}_2\text{C}_2@\text{C}_{80}$ 、b) $\text{Lu}_2\text{C}_2@\text{C}_{82}$ 、c) $*\text{Lu}_2\text{C}_2@\text{C}_{84}$



図3. Lu_2C_2 内包フラーレンの内包クラスター構造

[1] 宮崎 他, 分子科学討論会2012, 3D08 ; [2] K. Tan et al., JPC A 2006, 110, 1171, [3] Nishibori et al., JPC B 2006, 110, 19215, [4] T. Miyazaki, et al., CPL, 555 (2013) 222, [5] H. Huang, et al, 61, JPCS (2000) 1105

3C02

カーボンナノチューブ成長におけるカイラリティ依存性のメカニズム

(首都大院・理工) 阿知波洋次、兒玉健、橋本健朗、城丸春夫

Why is a near armchair structure so favorable in carbon nanotube growth?

(Tokyo Metropolitan University) Yohji Achiba, Takeshi, Kodama, Kenro Hashimoto,
Haruo Shiromaru

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精緻に利用するには、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。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研究において、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、実験、理論両面から特定カイラリティチューブの選択的SWNT生成のメカニズムを議論する。

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 Rh_1/Pd_x $x=2.0-0.1$ 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行った。

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($Rh_{1.0}Pd_x$ $x=0-2.0$)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

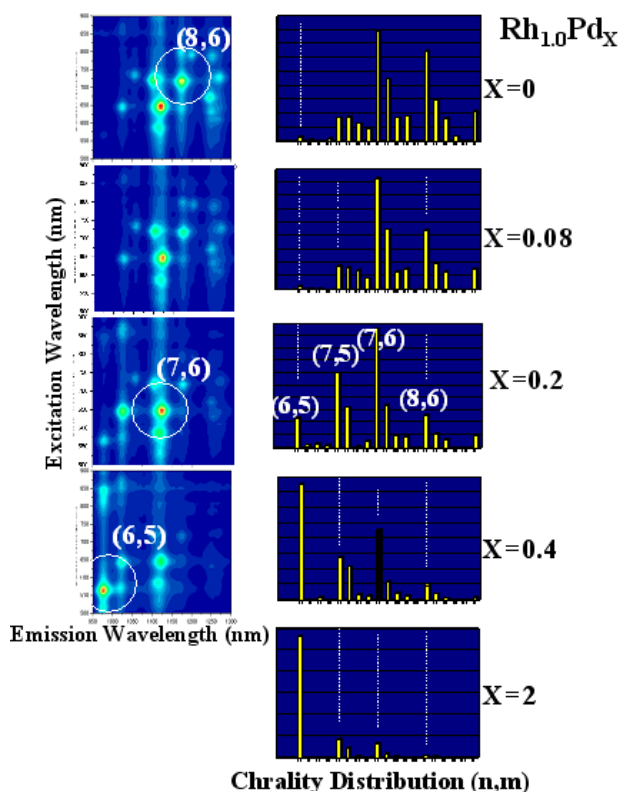
SWNT の生成においては、975°Cの温度下においては、チューブの生成は、(7,6)、(8,6)を中心に分布しているのに対し、Pd の添加量の増加に伴い、同一の温度条件下でも生成するチューブのカイラリティ分布は次第に直径が細く、より near armchair 構造に近い方へシフトしていく様子がわかる。

理論的考察

(6,5)チューブ生成に代表される”near armchair”構造の成長が優勢である理由は何であろうか。実験的に得られる特定カイラリティチューブの強度は一般的に、1)チューブ本数、2)チューブの長さの2つの要因の積から成り立っている。2要因のうち、チューブの本数を決める因子は、さらに、チューブ成長の初期前駆体であるフラレン半球構造の数に直接関連し、その後、成長して実測されるチューブのカイラリティ自体は、初期に生成するフラレン半球構造のカイラリティにより一義的に支配される（この考察は、“長い一本のチューブのカイラリティは、常に同一のものであり、途中でカイラリティは変化しない。”という実験結果にもとづいている。）。一方、チューブの長さは、チューブのカイラリティごとの成長速度で決定される。したがって、実験的に観測される最終的なチューブのカイラリティ分布は、初期フラレン半球構造のカイラリティ分布（半球構造の5/6異性体数に対応）とカイラリティごとの成長速度の積で決定されることになる。

ナノチューブのカイラリティ形成に決定的な役割を行うであろうフラレン半球構造におけるカイラリティ分布は何によって決定されるのであろうか。もし、この段階でフラレン半球構造の熱力学的安定性がカイラリティ分布を支配するのであれば、計算機化学の知見により答えが見いだせるはずである。本研究における予備的な結果によれば、フラレン半球構造の安定化におけるカイラリティ依存性は、炭素原子数 40-50 程度ではその差はきわめて小さく、チューブ状に成長するごとに、徐々に”near armchair”構造が安定になっていく。一方、チューブの長さを決定する因子であるカイラリティごとの成長速度はどうであろうか。本研究では(5,5)と(6,5)の2種類の異なったカイラリティチューブについて B3LYP/6-31G レベルで原子数 30-100 程度の成長経路を考察したので報告する。

謝辞：蛍光測定に当たって、産総研岡崎俊哉博士に感謝いたします。



カーボンナノチューブからグラフェンナノリボンへ

Transforming Carbon Nanotubes into Graphene Nanoribbons

¹崔 大憲、¹北浦 良、¹宮田 耕充、²東 康男、²真島 豊、¹篠原 久典
Daeheon Choi¹, Ryo Kitaura¹, Yasumitsu Miyata¹, Azuma Yasuo², Yutaka Majima²,
and Hisanori Shinohara*¹

¹名古屋大学理学研究科、²東京工業大学応用セラミックス研究所

¹Graduate School of Science, Nagoya University,

²Materials and Structures Laboratory, Tokyo Institute of Technology

464-8602 名古屋市千種区不老町、noris@nagoya-u.jp

Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8602, Japan, noris@nagoya-u.ac.jp

Abstract

We have fabricated flattened carbon nanotubes, Graphene nanoribbon (GNR), using solution-phase extraction of inner tubes from large-diameter multi-wall CNTs (MWNTs). Arc-grown MWNTs were first oxidized in air at 700°C to remove impurities and etch the surface of MWNTs. The extraction of inner tubes was carried out by vigorous dispersion of MWNTS in H₂O with 1% sodium cholate hydrate (SC). After ultracentrifugation, the obtained supernatant solution contains many flattened CNTs, and we found that approximately 80% of MWCNTs provide flattened CNTs of high quality and purity.

1. Introduction

The graphene nanoribbon(GNR) is one of the most promising candidates for the fabrication of nano-electronic devices such as thin-film transistors of very high-mobility [1,2]. Lithographic and chemical methods have been used to produce GNRs from few layers graphene and unzipping of carbon nanotubes(CNTs). However, only few amounts of GNRs have so far been produced by using previous methods which entail structure defects on GNRs. Here, we report a novel high-yield fabrication method of another type of GNRs: fully flattened CNTs [2,3] using solution-phase extraction of inner tubes from large-diameter multi-wall CNTs (MWNTs).

2. Results and Discussion

Our previous study [4] shows that inner CNTs can be efficiently extracted from double-wall CNTs by vigorous sonication with water containing surfactants. Here, we have applied this method to extract 1-3 layers CNTs of large diameter from arc-grown MWNTs for the fabrication of fully flattened CNTs due to its high purity and crystallinity. Solution-phase process was carried out according to the previously reported procedures [2,4]. The obtained solution contains many GNRs, and we found that approximately 80% of MWCNTs provide GNRs of high quality and purity.

Figure 1 shows typical low-magnification TEM images of fully flattened CNTs extracted, which clearly show GNR structure with a ribbon width of typically 40nm. The magnified image shows a cross sectional view of a triple layer barbell-like structure, indicating that CNTs are flattened to form GNRs. To the best of our knowledge, this is obviously the first TEM image that clearly shows cross-section of flattened CNTs (GNR). Figure 1 (c) is a typical AFM image and height distribution of GNR corresponding to 4 layer GNRs.

3. Summary

We have succeeded to fabricate GNRs using solution-phase extraction of inner tubes from large-diameter MWNTs. The obtained solution contains many GNRs with approximately 80% yield. Investigation of FET characteristics and detailed structural characterization using TEM are currently underway.

4. References

- [1] T. Shimizu et.al., Nature Nanotech. **6** 45-50 (2011)
- [2] D.H.Choi et al., Sci. Rep. **3**, 1617 (2013).
- [3] N. Chopra *et al.* Nature. **377**, 135 (1995).
- [4] Y. Miyata et.al., ACSNano. **4** 5807 (2010)

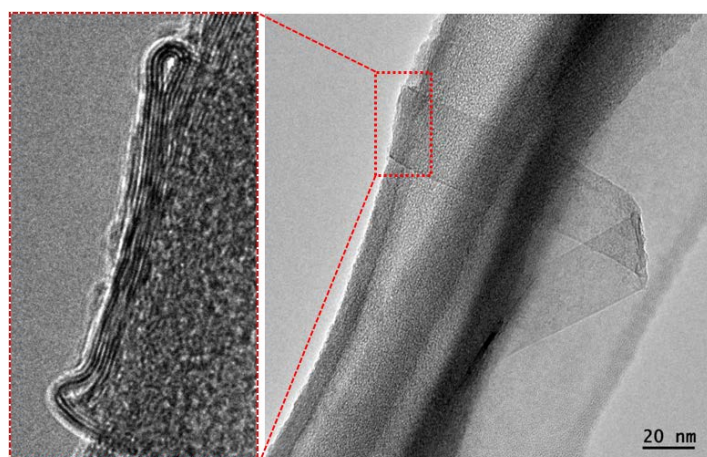


Figure 1. TEM images of flattened CNTs: GNRs

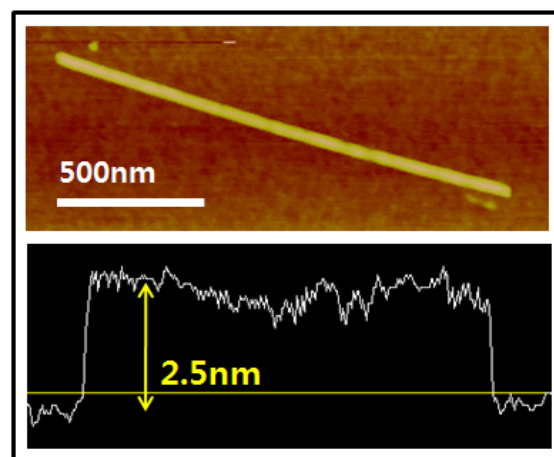


Figure 2. AFM image of flattened CNTs