

## 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。

