

第7章 単層カーボンナノチューブの生成とメカニズム

丸山 茂夫 (まるやま しげお)

東京大学 大学院 工学系研究科 機械工学専攻

助教授・工学博士

〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1

TEL: 03-5841-6421 TEL&FAX: 03-5800-6983

E-MAIL: maruyama@photon.t.u-tokyo.ac.jp

はじめに

一般にカーボンナノチューブというと、1991年に NEC の飯島¹⁾によって発見された筒状の炭素原子が入れ子になった多層カーボンナノチューブ(Multi-Walled Carbon Nanotube, MWNT) (図 1(c)) を意味する場合も多く、その当時は、多層であることが本質的で MWNT の形態であるからこそ安定に生成できるとも考えられていた。ところが、その後再び飯島ら²⁾によって単層カーボンナノチューブ(Single-Walled Carbon Nanotube, SWNT) (図 1 (a,b)) が発見されるとともに、Smalley ら³⁾によるレーザーオープン法やアーク放電法⁴⁾による選択的 SWNT 多量合成法が報告されて、固体材料とも巨大分子とも考えられる SWNT こそが本質的かつ基本的なカーボンナノチューブとして、その幾何学形状に基づく様々に特異な物性が検討されている⁵⁻⁷⁾。SWNT は、従来から工業材料として用いられてきた炭素繊維(Carbon fiber)の究極の形であり、究極の物性をもつと考えられる。その直径と巻き方の幾何学形状がカイラル指数 (n, m) によってユニークに決定され⁵⁾、カイラル指数によって金属や半導体になるなどの、電氣的、機械的、化学的に特異な物性が理論的に予測されかつ実験的に支持され、ナノ電子材料、複合材料、化学プローブ、燃料電池などの触媒担持、ガス吸収、電気化学的ガス吸蔵などへの広範な応用が期待されている。

現在では、個々の SWNT の幾何学形状まで STM^{8,9)}や共鳴顕微ラマン¹⁰⁾によって測定できるようになり、レーザーオープン法やアーク放電法に加えて、炭化水素、一酸化炭素やアルコールを炭素原料とした触媒 CVD (Catalytic Chemical Vapor Deposition, CCVD) によって、

より大量で安価な合成が可能となりつつある¹¹⁻¹⁹⁾。本章ではレーザーオープン法、アーク放電法と CCVD 法による SWNT 生成の現状と SWNT の生成メカニズムについて概説する。

1. レーザーオープン法・アーク放電法による生成

Smalley ら³⁾が始めて SWNT の多量合成に成功したレーザーオープン法は、現在でも、最も欠陥が少ない SWNT が生成できる手法として用いられている。典型的な実験装置の一例を図 2 に示す。電気炉を貫く石英管のなかに金属触媒を添加した黒鉛材料をおき、これを 1200°C 程度に加熱し、500 Torr 程度のアルゴンガスをゆっくりと流しながらパルスレーザーを集光させて炭素材料を蒸発させるという極めて簡単な原理である。この装置はもともとフラーレンや金属内包フラーレンの高効率合成のために設計されたものであり、これらの合成法の違いは、原料となる炭素材料に 1 at. %程度の金属触媒を加えるか否かのみである。純粋な黒鉛材料を用いればフラーレンが生成され、La や Sc などの遷移金属を加えれば金属内包フラーレンが相当量生成され、Ni/Co などの金属を加えると SWNT が生成される。

図 3 にレーザーオープン法を用いて生成された SWNT の TEM (透過型電子顕微鏡) 像を示す。この場合は、Ni/Co をそれぞれ 0.6 at. %添加した黒鉛材料を用いて、電気炉温度 1130°C、アルゴンガス圧力 600 Torr、流量 50sccm とし、Nd:YAG レーザーの基本波(1064nm) 130mJ/pulse と 2 倍波(532nm) 150mJ/pulse を分離せずに 1mm 程度に集光し 10Hz で 30 分ほど照射した後に、Mo ロッドに付着したものをエタノールで分散させて観察したものである。直径約 1.2nm の SWNT が 50 本から 100 本程度の束 (バンドル) となっている様子が観察される。

レーザーオープン法では、生成物中の SWNT の収率を 60%近くまで高効率合成することが可能であるが³⁾、それでもアモルファスカーボン、炭素ナノ粒子、フラーレン、金属微粒子が相当量含まれる。これらを取り除くためには、450°C程度の大気中で酸化させる処理や過酸化水素、硝酸、塩酸、硫酸などと超音波分散濾過を組み合わせた処理などの精製方法が色々と工夫されている。一例として、図 4 にレーザーオープン法で生成した SWNT の精製²⁰⁾の様子を SEM 写真で比較して示す。これらの処理によって 90%程度までの純度の SWNT が得られるが、SWNT 自体へのダメージが新たな問題として生じる。今後はこのダメージをさけて精製の収率をあげる方法がさらに必要とされている。

アーク放電法⁴⁾の場合も、フラーレン生成用の装置がそのまま用いられている。真空容器内を 500 Torr 程度のヘリウムガスで満たして、その中で対向する炭素電極間にアーク放電を起こさせる方法である。この場合も純粋な炭素電極を用いればフラーレンが合成され、Ni/Y などの金属を数 at. %加えると SWNT が生成される。なお、最初に飯島¹⁾が発見した MWNT

は、純粋な炭素を用いたフラーレン生成条件で陰極の堆積物中に生成されたものであった。

レーザーオープン法とアーク放電法の最大の差異は、炭素や触媒を蒸発させる加熱がパルス状であるか定常的であるかにあり、フラーレン生成でも SWNT 生成でも、パルスレーザー法では電気炉による高温加熱が必須で、アルゴンを緩衝ガスとするのが最適であり、一方アーク放電では補助的な保温は必要なく、ヘリウムが最適な緩衝ガスである。また、パルス幅の長い高出力 CO₂ レーザーを用いるとアーク放電に近い条件²¹⁾、パルスアーク放電²²⁾を用いるとレーザーオープン法と同様な条件が最適となる。

2. 単層ナノチューブの共鳴ラマン散乱

SWNT のキャラクタリゼーション法としては、電顕観察に加えて、図 5 に測定例を示した共鳴ラマン分光が極めて有力である²³⁾。ラマンピークの同定に関しても固体材料の分光というよりは分子分光に近い理論との対応や構造の解析が可能である²⁴⁾。図 5 の 1590cm⁻¹ 付近に見られるラマンピークはグラファイト由来の G バンド（炭素原子の 6 角格子内振動による）であり、SWNT の場合には筒状に閉じた構造をとるためにゾーンフォールディングによって様々なモードに分裂する^{5,24)}。また、1350cm⁻¹ 付近に見られるブロードなピークは D バンドと呼ばれ、アモルファスカーボンなどのダングリングボンドをもつ炭素原子によるものである。SWNT に特徴的なのが 150~300 cm⁻¹ 付近に見られるピークであり、チューブ直径が全対称的に伸縮する振動モード A_{1g} に対応し、そのシフト量はおよそナノチューブの直径に反比例する。つまり、SWNT の直径 d_t (nm) とラマンシフト ν (cm⁻¹) とのほぼ反比例の関係式から SWNT の直径を見積もることが出来る。最初に提案された²⁵⁾、d_t = 223.75/ν、SWNTs がバンドルとなることによるブルーシフトを陽的に表現した関係式²⁶⁾ d_t = 232/(ν-6.5) や TEM, X 線回折や単独の SWNT の顕微ラマン分光などによる検証でよく合うといわれている関係式¹⁰⁾ d_t = 248/ν が知られているが、現実的な SWNT の直径 0.7 nm ~ 1.9 nm 程度の範囲内では、それぞれの差異はさほど大きくない。本章では最後の関係式を用いる。

実験的に観察されるのは共鳴ラマン散乱である。SWNT の電子状態密度関数(eDOS)は、グラファイト 1 枚の 2 次元分散関係

$$E_{g2D} = \gamma_0 \sqrt{1 + 4 \cos \frac{\sqrt{3}k_x a}{2} \cos \frac{k_y a}{2} + 4 \cos^2 \frac{k_y a}{2}}$$

（重なり積分を無視して π バンドと π* バンドが対称となる線形近似をしたもの、γ₀ : 最近接炭素の相互作用、a = √3 a_{c-c} : 格子定数、k_x, k_y : 波数ベクトルの x, y 方向成分）を基礎として、SWNT の幾何学構造となるための周方向の周期境界条件と軸方向の周期性を考えることで見積もられ、図 6 に示すように、周方向の周期境界条件に起因する van Hove 特異点と呼ばれ

る鋭いピーク（発散）が現れる⁶⁾。ちなみに、カイラル指数(n,m)の(n-m)/3が整数であると金属で、それ以外は半導体となることが良く知られている²⁷⁾。正確にはアームチェア n=m だけが金属で、(n-m)/3が整数かつ n≠m の場合はゼロバンドギャップ半導体となる²⁸⁾。電子状態密度の鋭いピークのため、伝導帯と価電子帯の特異点同士のエネルギーギャップ(図6の E₁₁, E₂₂ など)と共鳴する励起光によって極めて選択的な共鳴ラマンが得られる。利用した励起光との共鳴条件が SWNT の直径とカイラル指数に強く依存することになり、すべてのカイラル指数の SWNT に対して、ナノチューブ直径を横軸に、エネルギーギャップを縦軸にプロットした Kataura プロット²⁹⁾が共鳴ラマン散乱の解釈の上で非常に便利である。図7は、 $\gamma_0 = 2.9\text{eV}$, $a_{cc} = 0.144\text{ nm}$ とした場合³⁰⁾の kataura プロットである。著者の Web ページに(40,40)までの全てのカイラリティに対する1次元電子状態密度とズームすることでカイラリティの確認が可能な Kataura プロットを掲載している³¹⁾。なお、図5(a)のラマン散乱スペクトルではほとんど半導体 SWNT のみが観察されており、図5(b)ではより細かい金属 SWNT によるピーク (240~300cm⁻¹)と金属 SWNT の束に特有の Breit-Wigner-Fano (BWF)と呼ばれる^{23,29)}ピークが観察されている。

3. 触媒 CVD による生成

レーザーオープン法やアーク放電法よりも大量かつ安価に SWNT を生成することができる可能性があることから、近年、CCVD 法による単層ナノチューブの生成方法が注目されている。MWNT については、気相成長炭素繊維 (VGCF, Vapor-grown carbon fiber)の製法として実用化された方法の拡張で、フェロセンなどを熱分解して得られる金属微粒子を触媒としたベンゼンの水素雰囲気下での熱分解 (1000°C~1300°C) による大量合成法³²⁾とともに、シリコン基板上での鉄触媒によるエチレンの分解を用いて方向とサイズを揃えた生成法などが実現しているが³³⁾、SWNT については CCVD による生成は難しかった。

ところが Dai ら¹¹⁾が、CO を炭素源とした触媒反応によって SWNT も生成できることを示唆し、その後、メタン、エチレン、アセチレン、ベンゼンなどの炭化水素の触媒分解による SWNT 生成が精力的に試みられている¹²⁻¹⁶⁾。ここで、SWNT 生成のキーとなるのは触媒の微粒子化であり、アルミナ、シリカ、MgO やゼオライトに Fe/Co, Ni/Co, Mo などの金属や合金を担持させ、これらの粉末を用いることで数 nm 程度の金属微粒子が実現できており、炭素源とこれらの触媒の組み合わせによって、相当に高い純度の SWNT 生成が可能となってきた¹⁴⁻¹⁸⁾。

著者らは、Fe/Co をゼオライトに担持する方法³⁴⁾の CCVD において新たにアルコールを炭素源として用いることで、極めて純度の高い SWNT を比較的低温で生成可能なことを明らか

としている¹⁹⁾。炭素供給源としてエタノールを用い、電気炉温度 800℃、実験時間 10 分間の条件で作成した試料の TEM 写真を図 8 に示す。直径およそ 1nm の SWNT がバンドルになった状態で存在しており、アモルファスカーボン、MWNT やナノパーティクルなどの副生成物が存在しないことがわかる。図 9 は同様の条件で生成した試料を比較的低倍率で全体を見渡した SEM 写真である。約 300nm 程度のゼオライト粒子を蜘蛛の巣状に取り囲むように太さ約 10nm 程度の SWNTs バンドルが形成され、それ以外の副生成物が存在しないことがわかる。従来知られているいずれの方法においても精製過程なしでこのような純粋な SWNTs を生成することはできておらず、アルコールを炭素源とする CCVD が極めて有用な方法であることがわかる。

図 10 にエタノールを用いて電気炉温度を 600-900℃に変えて生成した試料のラマンスペクトルを、レーザーオープン法によって生成した試料と比較して示す。1590 cm^{-1} 付近の G バンドと 1350 cm^{-1} 付近の D バンドの比、G/D 比から試料中のアモルファスカーボンに対する SWNTs のおおよその収率が予測できる。600℃の生成試料は相当 G/D 比が低いが、それ以外の 700-900℃での生成試料は高い G/D 比を示し、良質な SWNTs であることが分かる。ここで、TEM 観察によって、アモルファスカーボンがほとんど観察されていない 700-900℃の場合においても小さいながら D バンドシグナルが認められるのは、恐らくゼオライト表面に付着したアモルファスカーボンによると考えられる。図 10 (A) に 150~350 cm^{-1} 付近のブリッジングモードの拡大図を示す。600℃から 900℃と温度が高くなるにつれて全体のピークの分布が低いラマンシフト側に移行しており、直径の太い SWNT が生成されていることがわかる。本手法によって従来の CO や炭化水素を炭素源に用いた CCVD 法と比較して低温・高純度 SWNTs 生成が可能となったのは、炭素源が有酸素分子のため、触媒反応で放出される OH ラジカルが、比較的低温においても SWNTs 高純度生成の妨げとなるダングリングボンドを有するアモルファスなどの炭素を効率的に除去するためと考えられる。このような低温条件での SWNTs 生成が可能となったことで、配線済みのシリコン基板上への単層ナノチューブの直接合成なども容易に可能となると考えられる。

一方、VGCF と同様に、フェロセンや $\text{Fe}(\text{CO})_5$ などの有機金属液体や金属酸化物固体の溶液を反応路に気体状にして直接導入する方法でも、良質の SWNT が生成されている。特に、HiPco と呼ばれる、高温・高圧条件下における CO の不均化反応 $\text{CO} + \text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$ を用いた SWNT 生成法は、1000℃の高温で行うことでアモルファスカーボンをほとんど含まない SWNT 生成が可能であり^{17,18)}、現在 CO の圧力を 100 気圧まで高めて反応速度を向上させたプロセスでの量産の準備が進められている³⁵⁾。

4. 単層カーボンナノチューブの生成メカニズム

SWNT の生成メカニズムの解明は、理論的に極めて興味深いとともに、大量・高純度かつ直径やカイラリティまでも制御した SWNT 生成に向けて、非常に重要である。主にレーザーオープン法やアーク放電法による SWNT 生成実験によって、直径制御とメカニズム解明に向けた様々な知見が得られている。たとえば、レーザーオープン法による SWNT の直径分布は、触媒金属を Ni/Co から Rh/Pd にかえると 1.2nm から 0.8nm 程度に細くなる³⁶⁾。また、オープン温度を高くすると太くなる²⁵⁾。さらに、レーザー蒸発のプルーム発光や散乱の高速ビデオ測定によって微粒子の分布の時間発展などが測定されており³⁷⁻³⁹⁾、これらの実験結果に基づいて様々な SWNT 成長機構モデルが提案されている。

レーザーオープン法による SWNT 生成に関して最初に提案された Smalley ら³⁾の「スクーターモデル」では、1 個あるいは数個の金属原子が SWNT の成長先端を閉じさせないように化学吸着した状態で、炭素原子間を動き回り、炭素原子の付加とアニール（構造安定化）を補助するという成長メカニズムであった。その後 Smalley ら³⁹⁾は、スクーターモデルは SWNT の成長に先立つ炭素クラスター核の生成段階に適用可能であるが、定常的な SWNT 成長段階では SWNT の直径程度の金属あるいは金属・炭素混合クラスターが先端に付着して、炭素原子の付加を受け持つとしている。

一方、Yudasaka ら⁴⁰⁾は、様々な合金の触媒を用いたレーザーオープン法による生成実験や CO₂ レーザーによる生成実験などの結果を、合金や炭素の相図と詳細に比較し、金属触媒と炭素とが溶融した状態からその冷却過程で金属微粒子結晶の核生成がおこり、それを核として炭素が析出する過程で SWNT が生成するとした「金属粒子モデル」を提案している。

また、Kataura ら³⁶⁾は、フラーレン類の生成条件と SWNT の生成条件がほぼ同じであることと高次フラーレンのサイズ分布と SWNT の直径分布が強く相関することから、まずフラーレンの前駆体が金属微粒子に付着することで初期核が生成されると考える「フラーレンキャップモデル」を提案している。

なお、CCVD 法における SWNT の生成に関しては、Smalley ら¹¹⁾が提案した、ヤムルカ（ユダヤ教徒がかぶる縁なしの小さな帽子）メカニズムが有名である。これによると、金属微粒子の表面での触媒反応で生成した炭素原子が微粒子の表面を覆うようにグラファイト構造体（ヤムルカ）を作ると考える。もし金属微粒子が大きければヤムルカ構造の下に小さなヤムルカが形成されるが、ヤムルカがだんだんと小さくなりその湾曲歪みエネルギーが大きくなるとヤムルカの縁に炭素が拡散（表面あるいはバルクを通して）してナノチューブとして成長するとの成長機構である。したがって、最初の微粒子が小さければ SWNT となる。

これらのいずれのモデルにおいても、定常成長段階では SWNT の成長部にその直径程度の

金属微粒子（あるいは金属・炭素混合微粒子）が付着し、この微粒子から表面拡散（あるいは析出）した炭素が SWNT の成長に使われるという点でおおよそ一致している。金属微粒子（あるいは金属・炭素混合微粒子）に固定した座標で観察すると根本から成長する (root growth) と考えられ、すでに完成した SWNT 部分に固定した座標で観察すると金属クラスターが SWNT 先端に付着して成長している (tip growth) と考えられるが、本質的には同じことである。ただし、この定常成長段階にいたる初期プロセスはそれぞれのモデルで相当に異なっている。

著者らは、従来のクラスタービーム実験やフラーレン生成実験などの経験から、レーザーオープン法やアーク放電法による加熱によって炭素原子は一旦気体状態となっていると考え、気体状態からの冷却過程で起こるクラスタリングの分子動力学法シミュレーションを試みている (図 11)⁴¹⁾。炭素原子のみであればフラーレンとして閉じた構造となる⁴²⁾が、1~2 個の Ni 原子の混入によってそれが妨げられて、反応性の高い状態のクラスターとなっている。なお、図 11 の結果は蒸発から 6ns 後の様子であるが、衝突頻度を高くする時間圧縮を用いているため⁴³⁾現実の系での数 100 μ s の時間スケールに対応すると考えられる。

従来の生成メカニズムと関係した実験の多くは触媒、雰囲気温度、レーザー条件、アーク放電条件などを変えた実験における最終的な生成物の観察からなり、現実に生成段階での情報を測定することは極めて困難であった。そこで、著者らは、FT-ICR (フーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴) 質量分析装置⁴⁴⁾を用いたレーザー蒸発・超音速膨張クラスタービーム実験によるクラスターの分析を行っている。これらの実験は、レーザーオープン法やアーク放電法で用いるのと同じ Ni/Co 添加黒鉛や Ni/Y 添加黒鉛を蒸発させて生成するクラスターを観察するものであるが、当然、実際の生成方法での条件とは相当に異なり、残念ながら直接の比較はできない。ただし、フラーレンや金属内包フラーレンの生成に関しては、それらの最初の発見がレーザー蒸発クラスタービーム実験⁴⁵⁾であったことからわかるように極めて重要な指針を示してきた。Ni/Co 添加黒鉛を用いた実験では、黒鉛のみを用いた実験と似たクラスターが生成されるが、1 個から数個の Ni や Co が炭素クラスターに付着したような傾向は得られた。例として図 12 に Ni/Co 添加黒鉛をレーザー蒸発させて生成されるクラスターの負イオン質量スペクトルを示す⁴⁶⁾。これらの構造についても超伝導の強力な磁場の中にトラップしたクラスターの NO との反応実験などから検討し、金属内包となる La, Y, Sc などと明らかに違ってクラスター表面に金属原子が配位していることがわかっている。これらの実験結果は図 11 に示すようなクラスター構造と大筋で対応するものとなっている。また、負イオンクラスターの観察により、通常黒鉛からは、決して観察されない C₁₀₀~C₂₀₀ 程度のサイズレンジでのクラスターが観察されているが、Rh-Pd 金属を添加するとこの質量範囲が

C₆₀~C₁₀₀ 程度に変化する。これらのクラスター分布は生成される SWNT の直径分布と直接対応するような結果である。

さて、その後のこれらのクラスター同士の反応の進行をさらに分子動力学法で検討した結果が図 13 である。このシミュレーションにおいては、図 11 の場合よりもさらに大きな時間圧縮をしており、シミュレーション時間では図 11 から 4.5ns 後であるが、現実の時間スケールでは数 ms に対応すると予想される。このため、クラスター構造のアニーリングは全く追いついていないが、アスペクト比の大きい構造となり、金属原子は、SWNT の胴体のように 6 員環のみで構成された部分は好まず両端などの不安定な部分に集まりだしている。

おわりに

単層カーボンナノチューブの生成法について、レーザーオープン法、アーク放電法と CCVD 法についての現状の概要と生成メカニズムについて述べてきたが、この分野の発展は非常に早く、数年の後には大量かつ安価な SWNT 生成が可能となり、カイラル指数で決まる幾何学形状でさえ制御された SWNT の生成も夢ではないと思われる。

ここで紹介した実験とシミュレーションは、東京大学の河野正道博士（現産総研）、渋谷靖君、小島亮祐君、千足昇平君、宮内雄平君によるものであり、深く感謝します。

参考文献

- 1) S. Iijima, *Nature*, **354**, 56 (1991).
- 2) S. Iijima and T. Ichihara, *Nature*, **363**, 603 (1993).
- 3) A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tománek, J. E. Fischer and R. E. Smalley, *Science*, **273**, 483 (1996).
- 4) C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. L. de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee and J. E. Fisher, *Nature*, **388**, 756 (1997).
- 5) M. S. Dresselhaus and G. Dresselhaus, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press (1996).
- 6) R. Saito, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press (1998).
- 7) 齋藤弥八・板東俊治, *カーボンナノチューブの基礎*, コロナ社 (1998).
- 8) J. W. G. Wildöer, L. C. Venema, A. G. Rinzler, R. E. Smalley and C. Dekker, *Nature*, **391**, 59 (1998).

- 9) T. W. Odom, J-L. Huang, P. Kim and C. M. Lieber, *Nature*, **391**, 62 (1998).
- 10) A. Jorio, R. Saito, J. H. Hafner, C. M. Lieber, M. Hunter, T. McClure, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 1118 (2001).
- 11) H. Dai, A. G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert and R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **260**, 471 (1996).
- 12) J. H. Hafner, M. J. Bronikowski, B. R. Azamian, P. Nikolaev, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, K. A. Smith and R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **296**, 195 (1998).
- 13) H.M. Cheng, F. Li, X. Sun, S.D.M. Brown, M.A. Pimenta, A. Marucci, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, *Chem. Phys. Lett.* **289**, 602 (1998).
- 14) Y. Li, W. Kim, Y. Zhang, M. Rolandi, D. Wang and H. Dai, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 11424 (2001).
- 15) J.-F. Colomer, J.-M. Benoit, C. Stephan, S. Lefrant, G. Van Tendeloo and J. B. Nagy, *Chem. Phys. Lett.*, **345**, 11 (2001).
- 16) S. Tang, Z. Zhong, Z. Xiong, L. Sun, L. Liu, J. Lin, Z. X. Shen and K. L. Tan, *Chem. Phys. Lett.*, **350**, 19 (2001).
- 17) P. Nikolaev, M. J. Bronikowski, R. K. Bradley, F. Rohmund, D. T. Colbert, K. A. Smith and R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **313**, 91 (1999).
- 18) M. J. Bronikowski, P. A. Willis, D. T. Colbert, K. A. Smith and R. E. Smalley, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **19**, 1800 (2001).
- 19) S. Maruyama, R. Kojima, S. Chiashi, Y. Miyauchi and M. Kohno, in preparation.
- 20) H. Kataura, Y. Maniwa, T. Kodama, K. Kikuchi, K. Hirahara, K. Suenaga, S. Iijima, S. Suzuki, Y. Achiba and W. Krätschmer, *Synth. Met.*, **121**, 1195 (2001).
- 21) F. Kokai, K. Takahashi, D. Kasuya, T. Ichihashi, M. Yudasaka and S. Iijima, *Chem. Phys. Lett.* **332**, 449 (2000).
- 22) T. Sugai, H. Omote, S. Bandow, N. Tanaka and H. Shinohara, *J. Chem. Phys.*, **112**, 6000 (2000).
- 23) A. M. Rao, E. Richter, S. Bandow, B. Chase, P. C. Eklund, K. A. Williams, S. Fang, K. R. Subbaswamy, M. Menon, A. Thess, R. E. Smalley, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus, *Science*, **275**, 187 (1997).
- 24) M. S. Dresselhaus and P. C. Eklund, *Adv. Phys.*, **49**, 705 (2000).
- 25) S. Bandow, S. Asaka, Y. Saito, A.M. Rao, L. Grigorian, E., Richter and P.C. Eklund, *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 3779 (1998).
- 26) L. Alvarez, A. Righi, T. Guillard, S. Rols, E. Anglaret, D. Laplaze and J-L. Sauvajol, *Chem. Phys. Lett.*, **136**, 186 (2000).

- 27) R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus, *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 2204 (1992).
- 28) M. Ouyang, J.-L. Huang, C. L. Cheung and C. M. Lieber, *Science*, **292**, 702 (2001).
- 29) H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezu, S. Suzuki, Y. Ohtsuka and Y. Achiba, *Synth. Metals*, **103**, 2555 (1999).
- 30) R. Saito, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B*, **61**, 2981 (2000).
- 31) S. Maruyama, <http://www.photon.t.u-tokyo.ac.jp/~maruyama/kataura/kataura.html>.
- 32) M. Endo, K. Takeuchi, K. Kobori, K. Takahashi, H. W. Kroto and A. Sarkar, *Carbon*, **33**, 873 (1995).
- 33) S. Fan, M. G. Chapline, N. R. Franklin, T. W. Tombler, A. M. Cassell and H. Dai, *Science*, **283**, 512 (1999).
- 34) K. Mukhopadhyay, A. Koshio, T. Sugai, N. Tanaka, H. Shinohara, Z. Konya and J. B. Nagy, *Chem. Phys. Lett.*, **303**, 117, (1999).
- 35) R. E. Smalley, private communication.
- 36) H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, Y. Ohtsuka, R. Sen, S. Suzuki and Y. Achiba, *Carbon*, **38**, 1691 (2000).
- 37) F. Kokai, K. Takahashi, M. Yudasaka and S. Iijima, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 6777 (2000).
- 38) R. Sen, Y. Ohtsuka, T. Ishigaki, D. Kasuya, S. Suzuki, H. Kataura and Y. Achiba, *Chem. Phys. Lett.* **332**, 467 (2000).
- 39) C. D. Scott, S. Arepalli, P. Nikolaev and R. E. Smalley, *Appl. Phys. A*, **72**, 573 (2001).
- 40) M. Yudasaka, R. Yamada, N. Sensui, T. Wilkins, T. Ichihashi and S. Iijima, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 6224 (1999).
- 41) S. Maruyama and Y. Shibuta, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, in press (2002).
- 42) Y. Yamaguchi and S. Maruyama, *Chem. Phys. Lett.*, **286**, 336 (1998).
- 43) S. Maruyama and Y. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.*, **286**, 343 (1998).
- 44) S. Maruyama, L. R. Anderson and R. E. Smalley, *Rev. Sci. Instrum.*, **61**, 3686 (1990).
- 45) H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley, *Nature*, **318**, 162 (1985).
- 46) S. Maruyama, *Perspectives of Fullerene Nanotechnology*, Ed. E. Osawa, Kluwer Academic Publishers, (2002), 131.

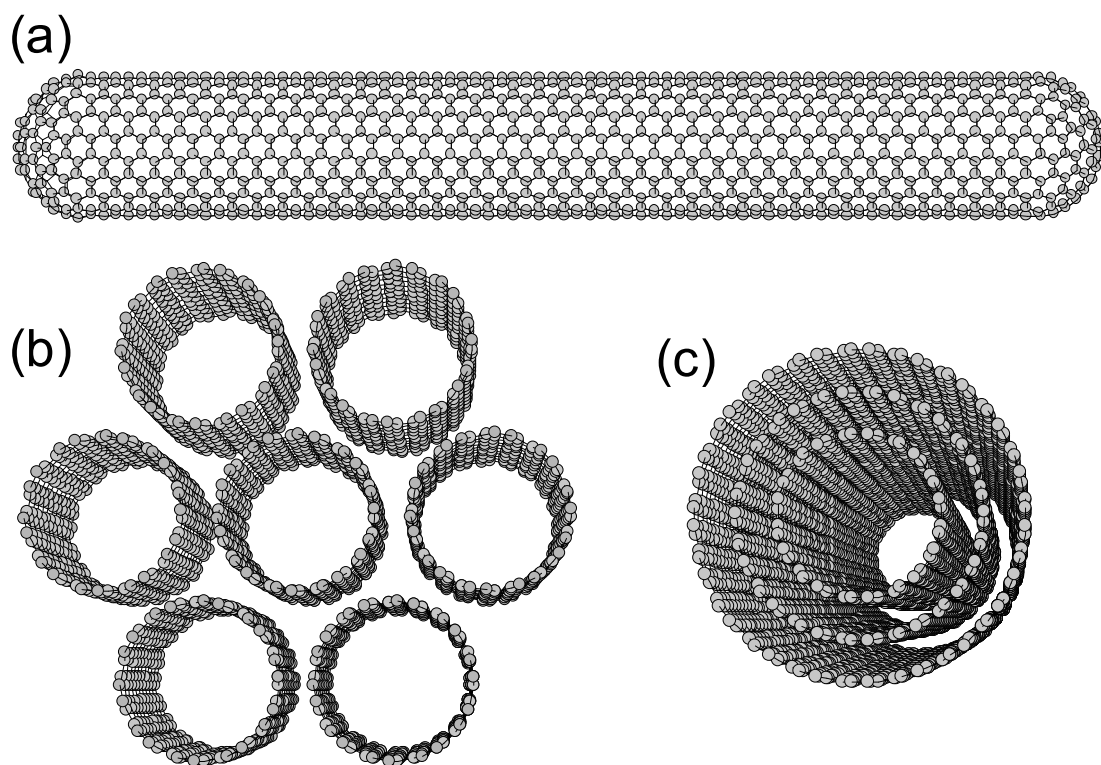


図1 カーボンナノチューブの幾何構造. (a) カイラル指数(10,10)の単層ナノチューブ, 両端は I_h の C_{240} の半分ずつで閉じたもの. (b)単層ナノチューブの束, $7 \times (10,10)$. (c)多層ナノチューブ, $(10,10)@(15,15)@(20,20)$.

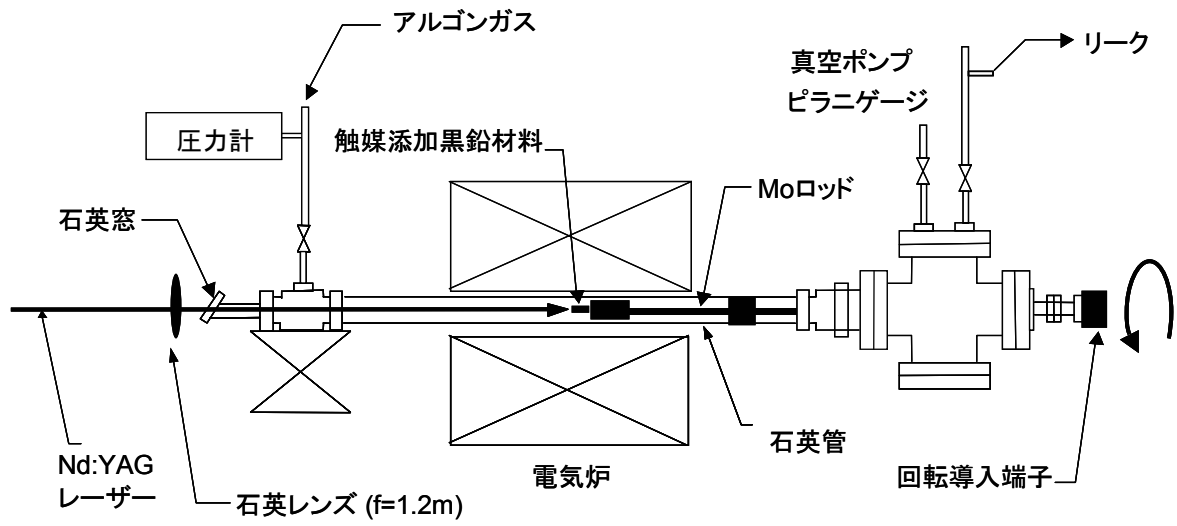


図 2 レーザーオープン SWNT 生成装置

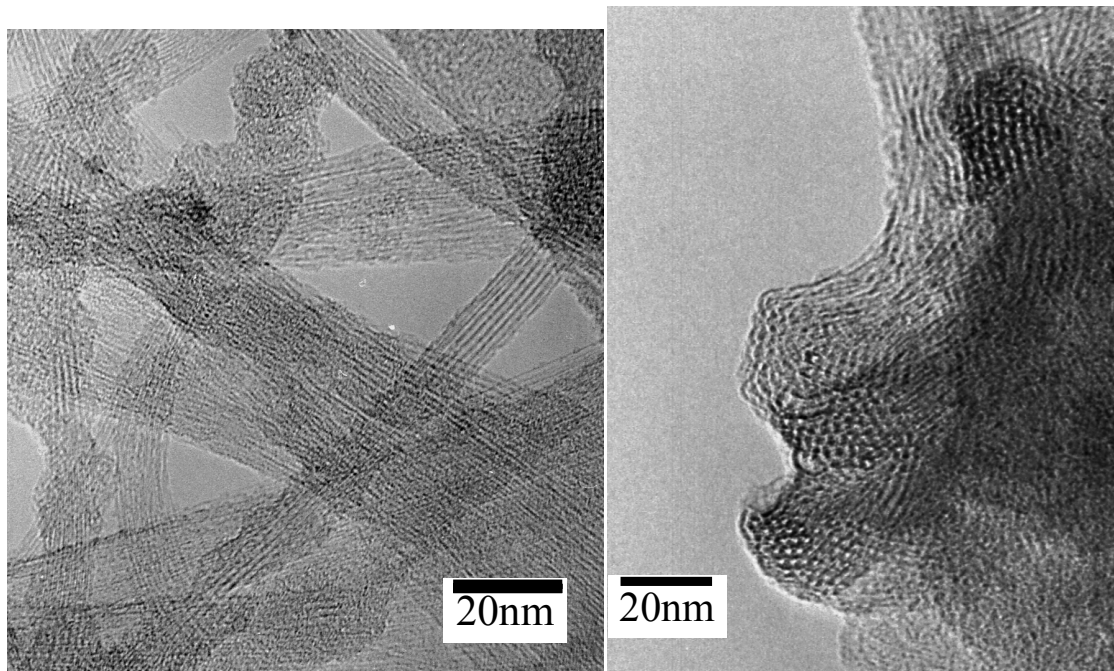


図3 レーザーオープン法によって生成された SWNT の TEM (透過型電子顕微鏡) 像.

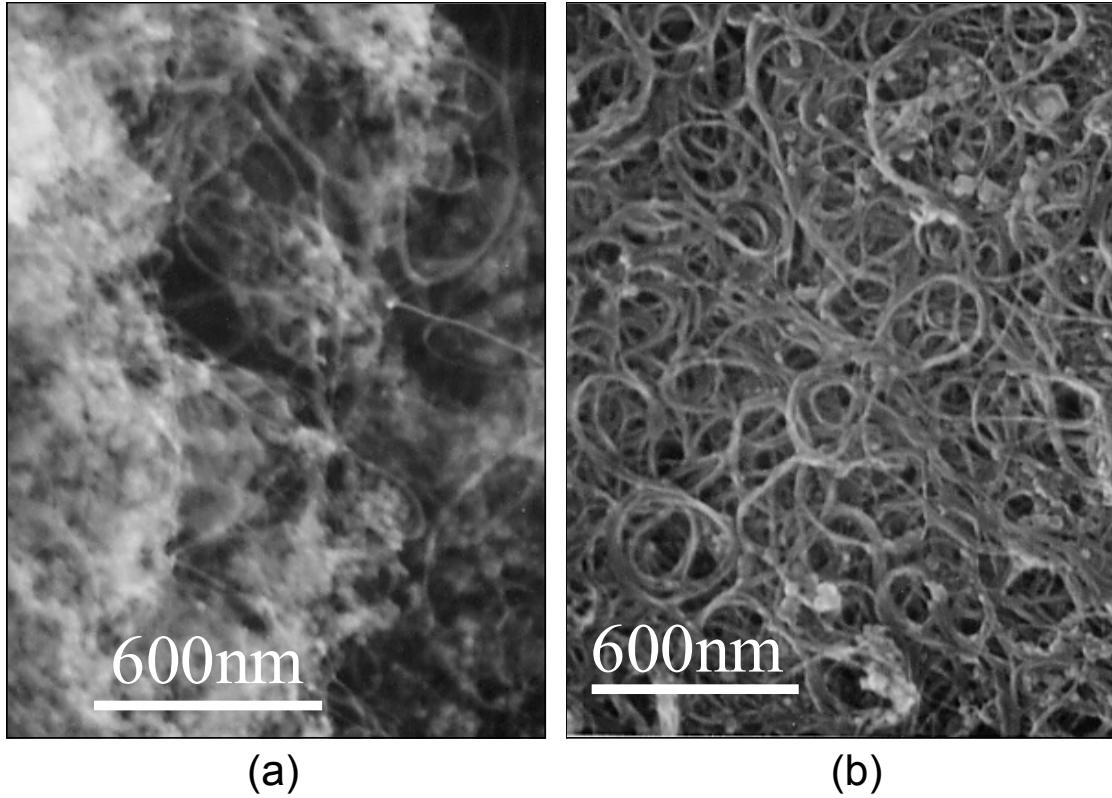


図4 レーザーオープン法で生成したSWNTのSEM(走査型電子顕微鏡)像。(a)生成直後、ぼんやりした部分はアモルファスカーボン、線状に見えるのがSWNTの束。(b)100°Cの過酸化水素水(H₂O₂) (15%)で5時間精製したもの。アモルファスカーボンはほぼ除去されているとともに、束が太くなっている。

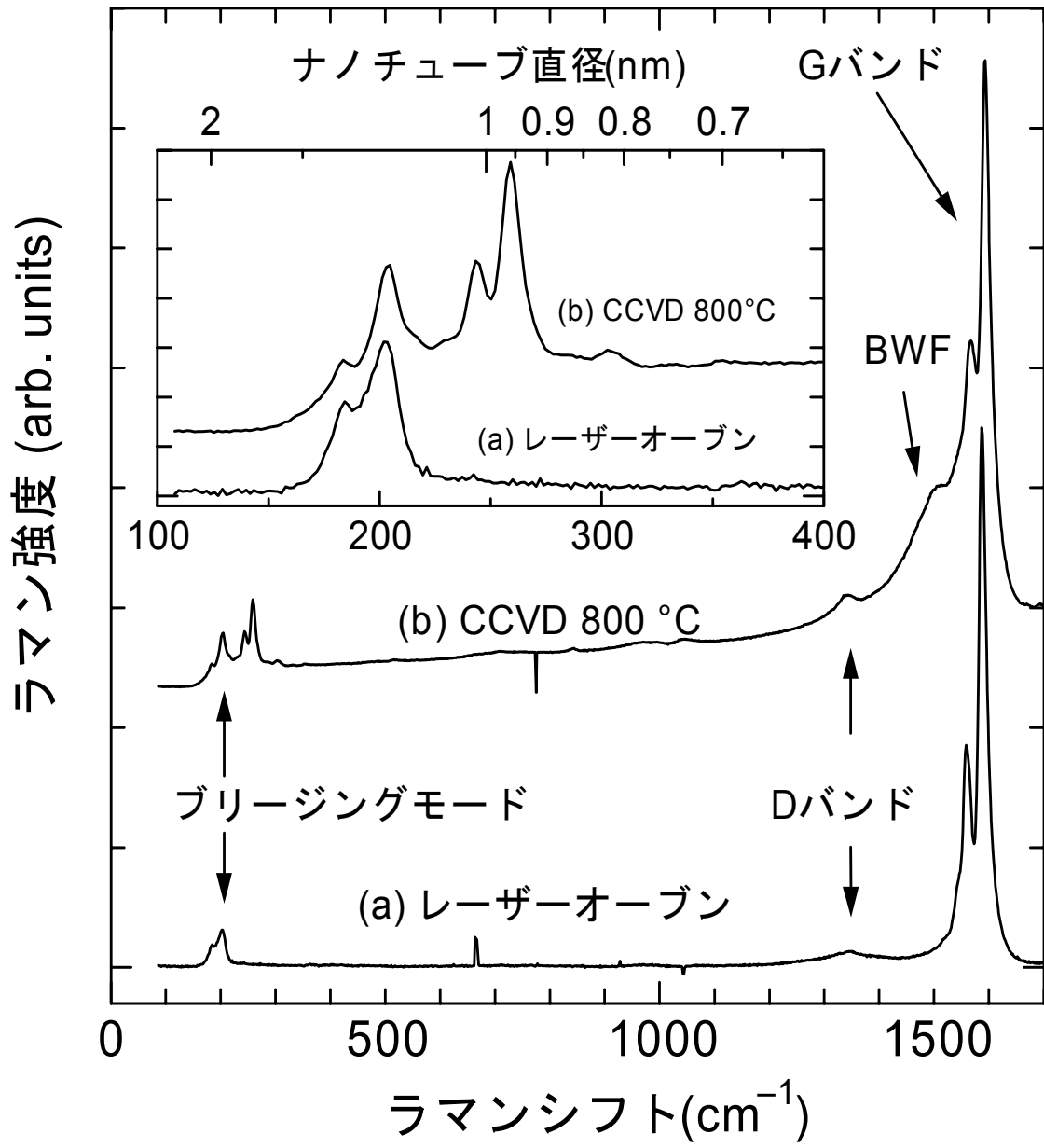


図5 SWNTの共鳴ラマン散乱(励起波長488nm). (a)レーザーオーブン法. (b)CCVD法.

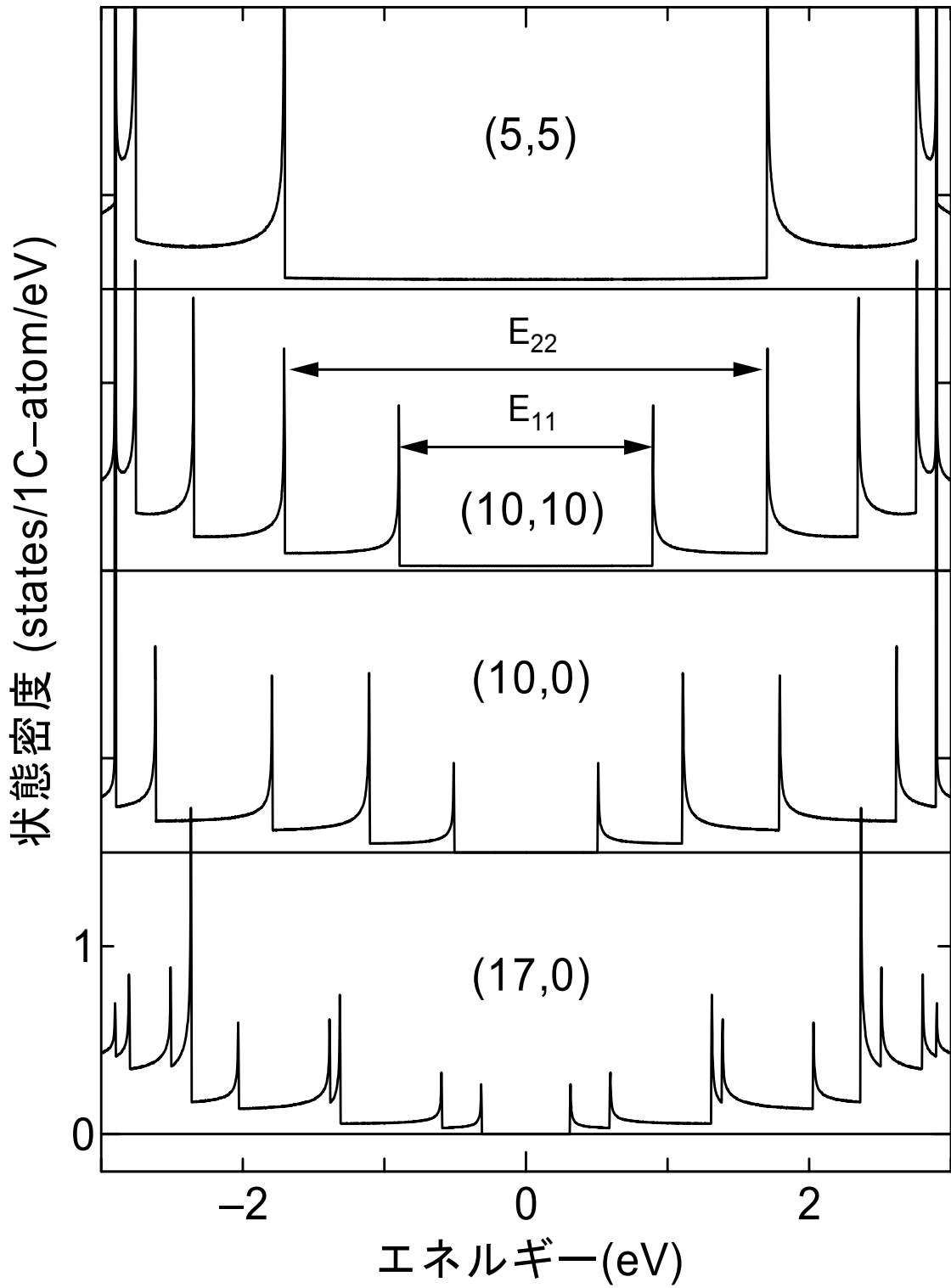


図6 単層ナノチューブの一次元電子状態密度の例.

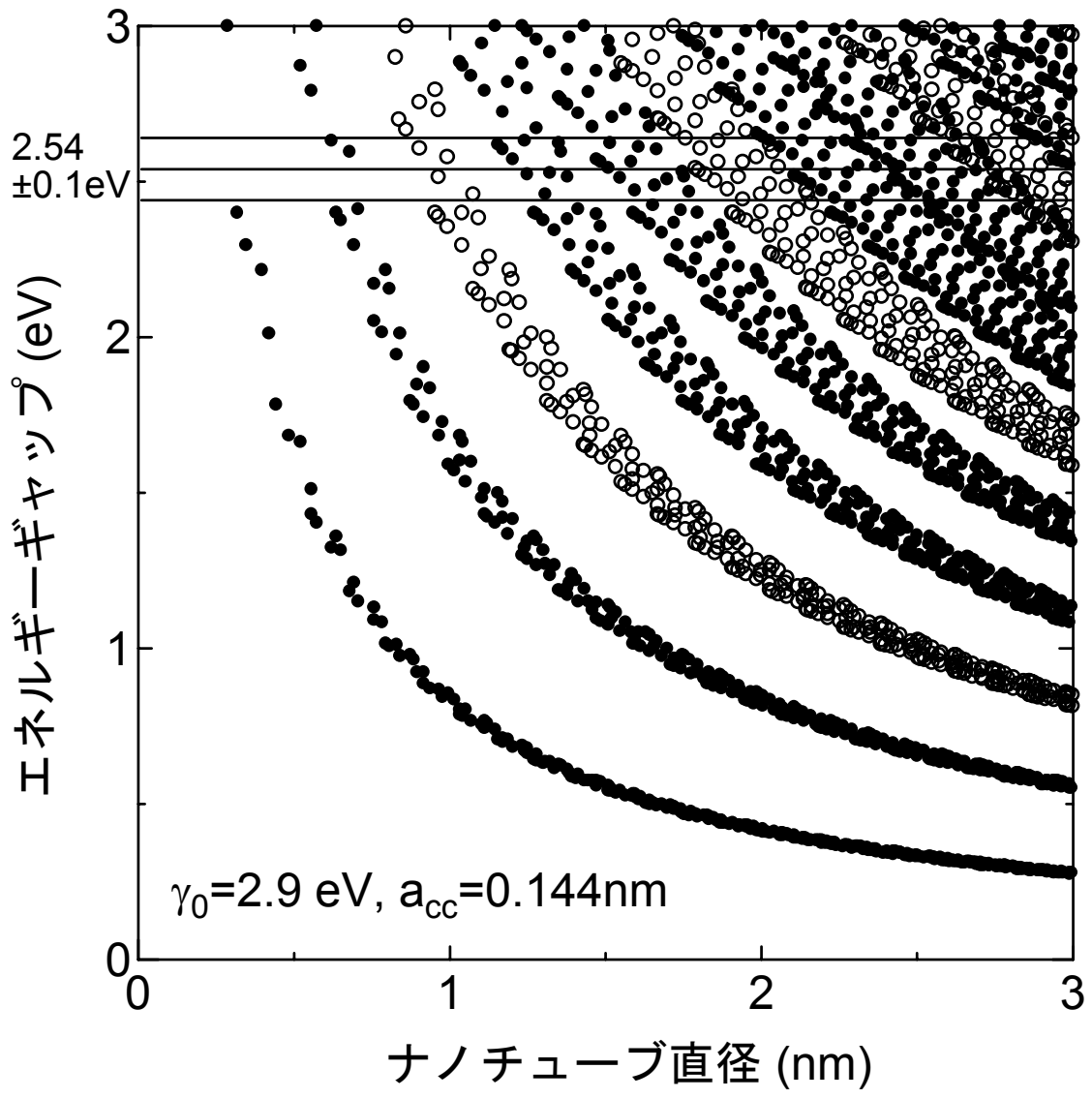


図7 励起エネルギーと共鳴するナノチューブ (Kataura プロット). 黒丸は半導体ナノチューブ, 白丸は金属ナノチューブ.

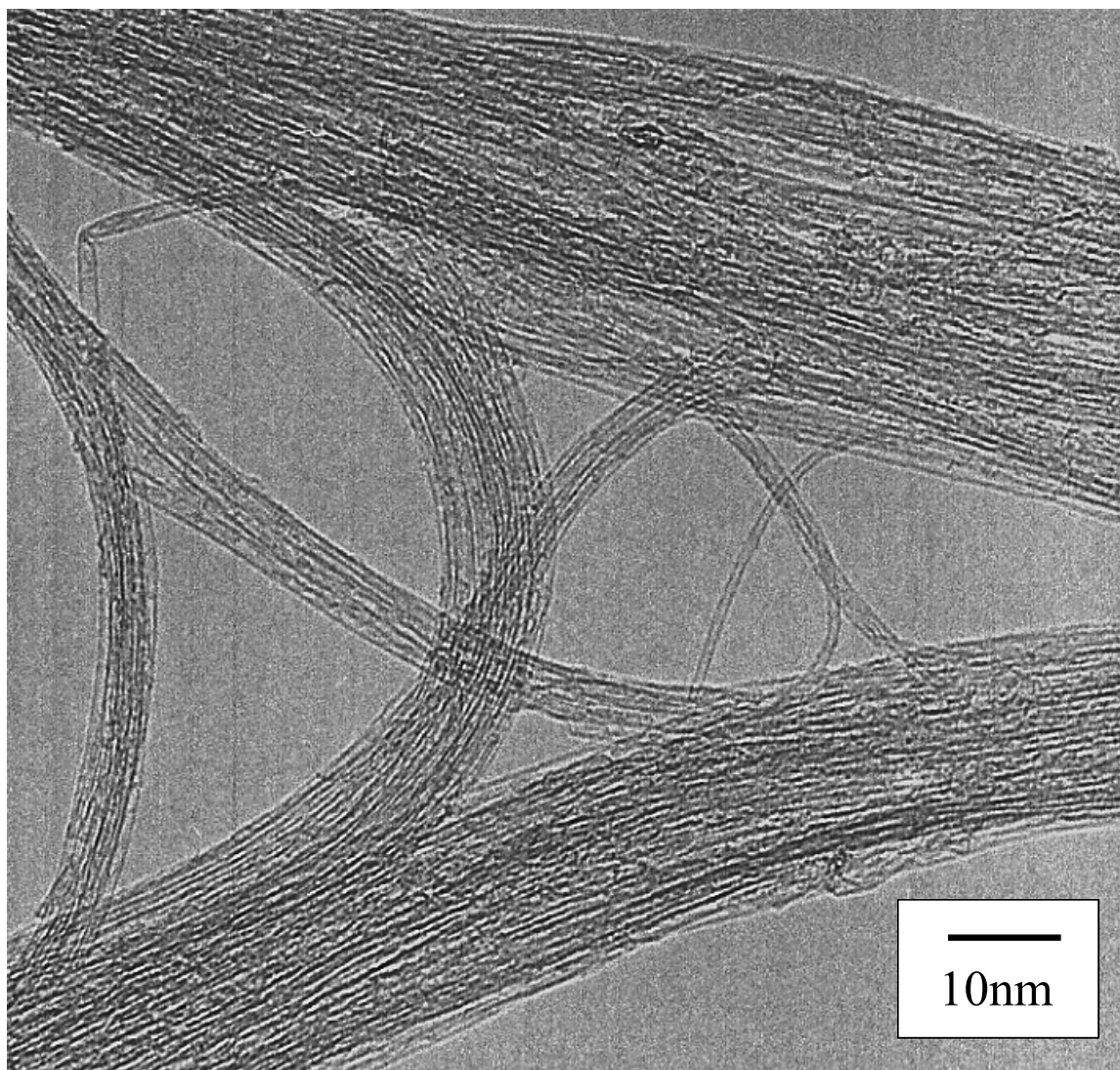


図 8 アルコール CCVD 法によって生成した直後の単層ナノチューブの TEM 像.

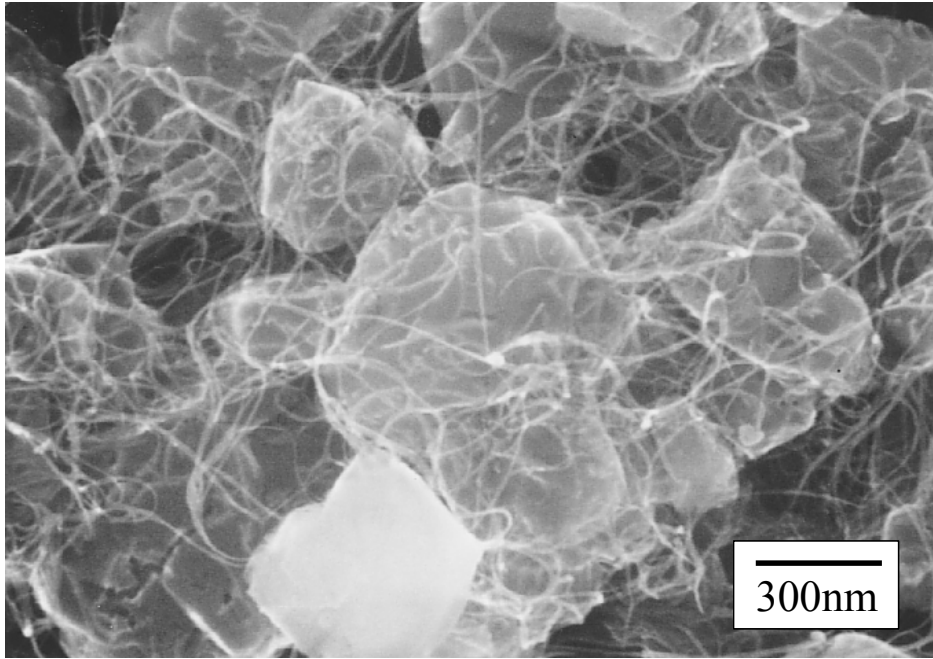


図9 アルコール CCVD 法によって生成された SWNT の SEM 像. ゼオライトの粒子間を結ぶように見えるのが SWNT のバンドル.

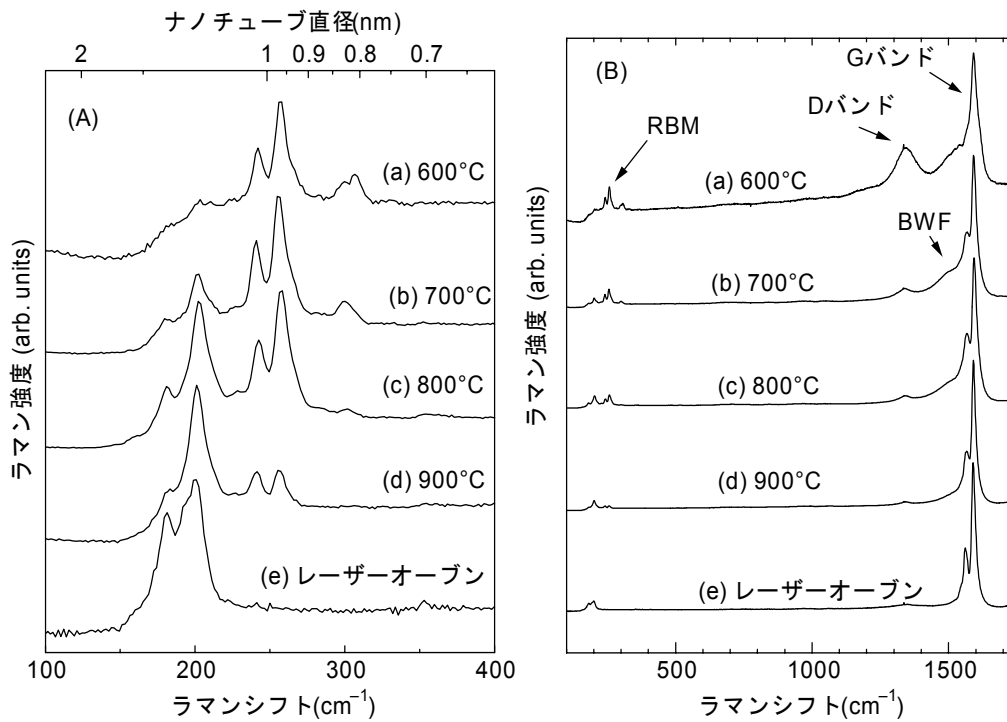


図 10 アルコール CCVD 法によって生成される SWNT の温度依存性. (A)ブリージングモード域の拡大図. (B)全体図

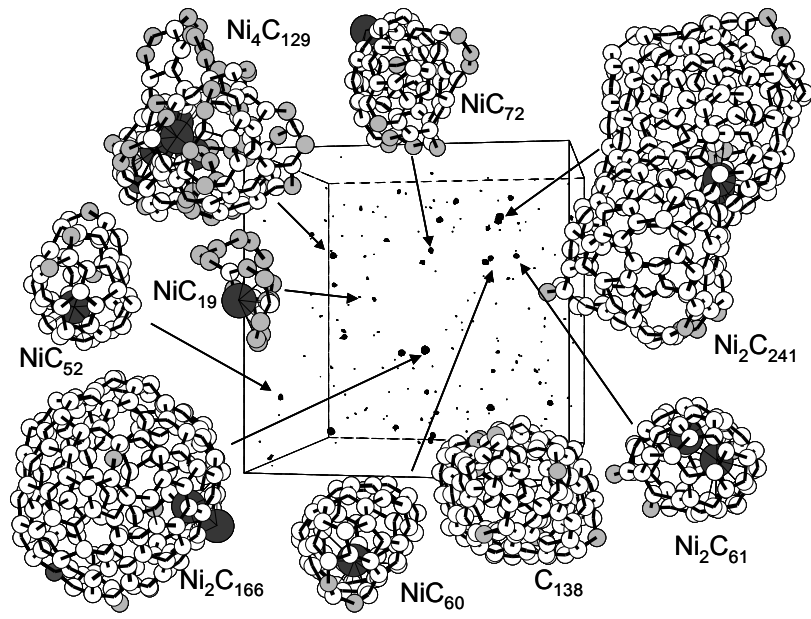


図 11 炭素原子 2500 個, Ni 原子 25 個の混合気体からスタートした分子動力学法によるクラスター生成のスナップショット(3000K, 6ns). 大きい黒丸は Ni 原子, 白丸は配位数 3 の炭素原子, 灰色の丸はダングリングボンドを持つ炭素原子を示す.

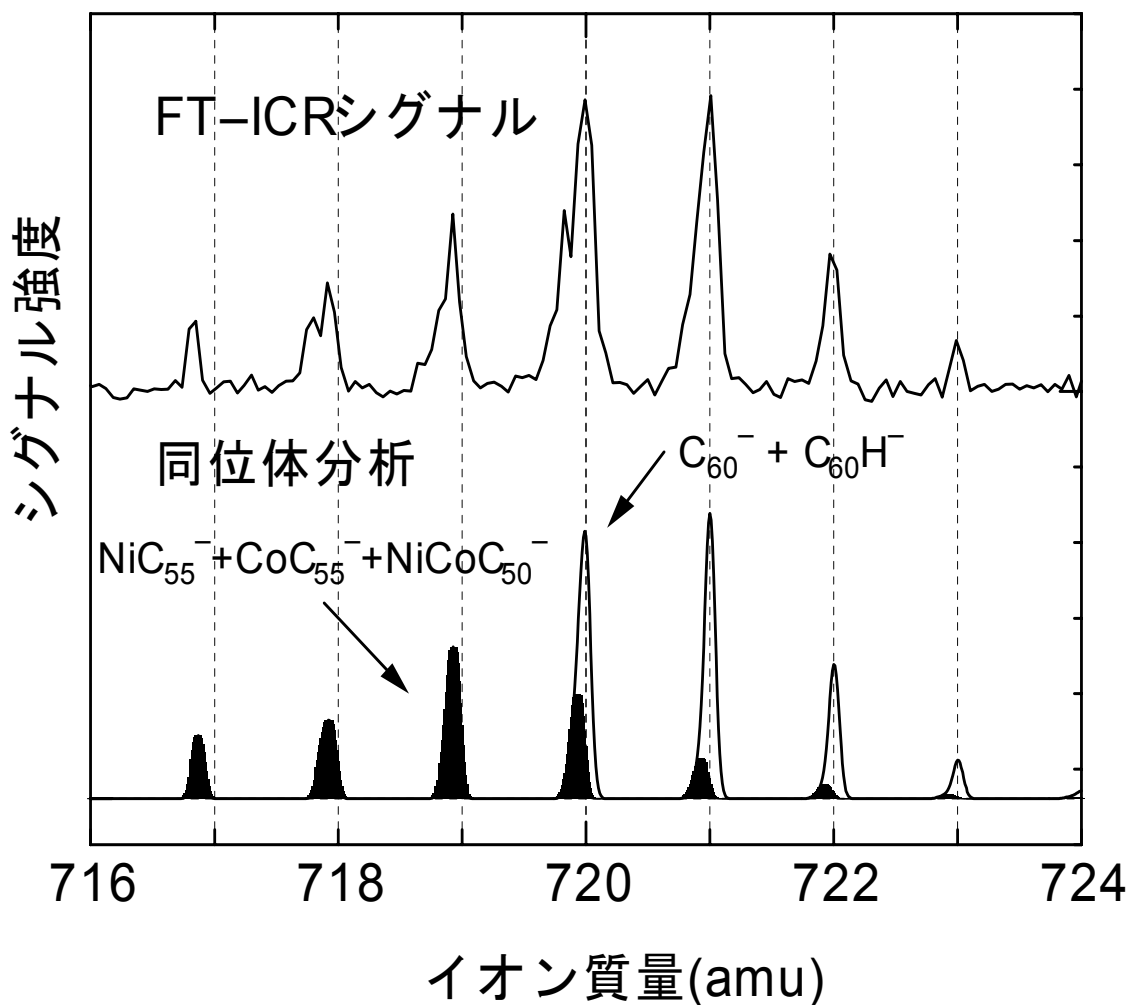


図 12 レーザーオープン法で用いたものと同じ Ni/Co 0.6 at % 添加黒鉛材料のレーザー蒸発によって生成される負イオンクラスターの FT-ICR (フーリエ変換イオンサイクロトン共鳴) 質量分析装置による測定例. C_{60} の近傍を拡大したもの (上段) と同位体分布の解析結果 (下段) を比較したもの. 炭素原子のみによる C_{60} , $C_{60}H$, $C_{55}Co$, $C_{55}Ni$, $C_{50}NiCo$ をそれぞれ 100%, 50%, 40%, 40%, 35% の割合で加えたもの.

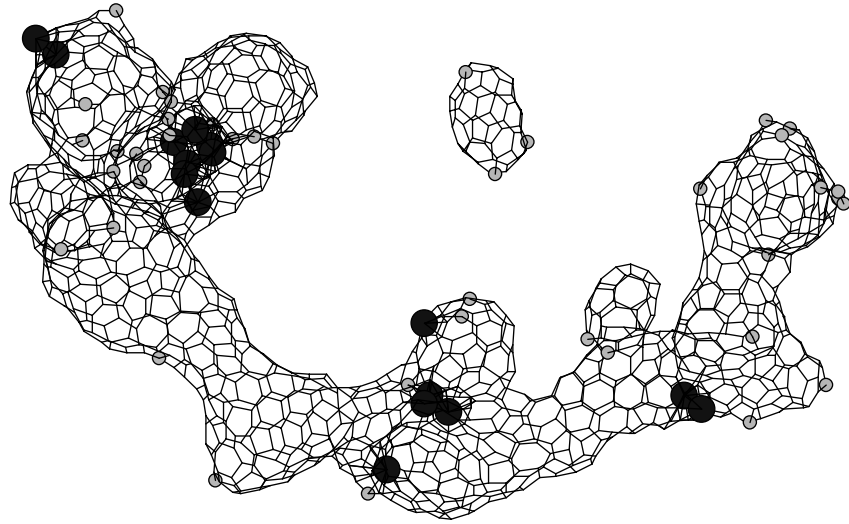


図 13 分子動力学法によりシミュレーションをさらに進めて得られた不完全ナノチューブ.