

「ナノチューブの基礎と応用」

第8章 単層ナノチューブの生成機構と分子シミュレーション

丸山茂夫

カーボンナノチューブの構造がどのようなメカニズムで自己組織的に生成するかという問題は、理論的に極めて興味深いとともに、カーボンナノチューブの応用に向けた大量・高純度合成や将来の直径やカイラリティまでも制御した合成のためにも極めて重要である。とくに、**単層カーボンナノチューブ (Single-Walled Carbon Nanotubes, SWNTs)**は、その直径と巻き方によって金属や半導体になるなどの電気的特性、極めて強靱な機械的特性、ダイヤモンドを超える熱伝導特性などが期待され、例えば、FET などの電子素子、平面型ディスプレイなどのための電界放出電子源、光学素子、走査型プローブ顕微鏡の探針、熱伝導素子、高強度材料、導電性複合材料などとして利用するための応用研究が活発に行われている。強度材料や導電性複合材料などへの応用に向けては、SWNT を**大量にかつ高純度**に合成する必要がある、一方、半導体素子としての応用に向けては半導体ナノチューブの選択的合成が望まれるし、バンドギャップを一定にするためには最低限 SWNT の直径の制御、正確には**カイラリティ制御**をした合成が望まれる。このような、合成方法の開発には、生成機構の解明が必須となる。本章では、実験的な事実から提案されている主な生成モデルを紹介するとともに、**計算機シミュレーション**による SWNT 生成機構解明に向けたアプローチについて紹介する。

8.1 生成機構モデル

フラーレンを生成するために用いられてきたレーザーオープン法やアーク放電法において(2章参照)、数%程度の触媒金属を加えることで、SWNT が選択的に合成できるメカニズムに関しては、様々な **SWNT 成長機構モデル**が提案されてきている。また、最近の触媒CVD法による SWNT 合成においては、1~2 nm 程度の金属微粒子の存在の重要性が明らかとなってきている。従来の生成方法と関係した生成モデルを整理するとともに、触媒金属の存在が明らかとなってきている実験も紹介する。

8.1.1 レーザーオープン法やアーク放電法における生成機構

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¹⁾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。一方、湯田坂ら²⁾は、15 章に詳細に述べるように、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熔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、片浦ら³⁾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、まずフラーレン状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。

8.1.2 CVD 法における生成機構

CVD 法における SWNT の生成に関しては、Smalley ら⁴⁾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。

その後の、様々な触媒金属による SWNT 合成条件の検討が進むとともに、1～2nm の触媒金属をあらかじめ準備することで高純度の SWNT が生成できることが明らかとなり（次節参照）、すくなくとも SWNT の定常成長段階では 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はほぼ確実と考えられる。

以前から MWNT の合成においては、ナノチューブの先端にその直径程度の触媒金属微粒子が観察される場合と先端が多層のフラーレンキャップ構造で閉じている場合とが観察されており、成長過程のナノチューブの先端に触媒金属微粒子があるとする「先端成長(tip growth)モデル」と、バルクな触媒金属あるいは触媒金属微粒子が基板などに固定されておりこれを根元としてナノチューブが成長するとする「根元成長(root growth)モデル」が議論されてきた。SWNT の場合には、典型的なチューブ長が $1\mu\text{m}$ 程度であり、数 nm の微粒の TEM 観察を行うのが容易ではないが、MWNT と同様に、先端成長の場合と根元成長の場合の両方がある。ただし、金属微粒子が炭素含有分子の分解とナノチューブ壁面のグラファイト構造をつくる役割をなすとする、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「根元成長」とみえ、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「先端成長」と考えられ、本質的には同じことである。金属微粒子と基板との結合の強さに依存して、金属微粒子が基板から離れるか、基板上にとどまるかの差でしかない。さらに、HiPco 法のように触媒が浮遊している条件（2.3 節参照）では「先端成長」と「根元成長」はまったく同じになる。

8.1.3 固体基板上的触媒金属微粒子からの SWNT 直接合成

MWNT については、シリコン基板上に鉄触媒やニッケル触媒を配置し、メタン、エチレンなどの炭化水素を用いた CVD によって、方向とサイズを揃えた生成法などが実現しているが、SWNT については平滑な基板上的触媒金属からの CCVD による生成は難しかった。これは、SWNT を生成するのに適当な数 nm の触媒金属を平滑な基板表面に担持できたとしても、通常の合成条件である 900°C 以上の高温での CVD 環境下では、金属ナノ粒子のモビリティと反応性が極めて高く、金属触媒同士のシタリングや基板原子との反応（例えばシリサイド形成）が起こってしまう。最近では、アルコールを用いた CVD 法^{5,6)}によって最低 550°C 程度の低温での CVD が可能となり、図 8.1 に示すようなイメージで、 $1\sim 2\text{ nm}$ の金属微粒子を基板上に保持し、そこから SWNT を合成することが可能となっている⁷⁾。図 8.1(b)には、石英基板を Mo と Co がそれぞれ 0.01 wt% のエタノール溶液にディップコートし、電気炉温度 800°C 、10 Torr

のエタノールを用いて CVD を行ったサンプルの SEM 像を示す. 大量の SWNT バンドルがマット状に生成していることがわかる.

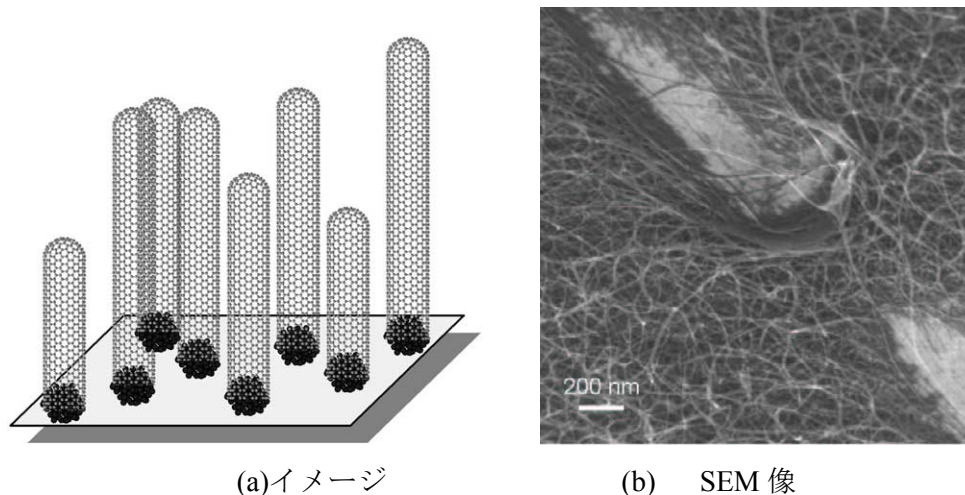


図 8.1 基板上への直接合成 (a) 平滑基板への 1.5nm 程度の金属の保持と SWNT 生成のイメージ, (b) アルコール CCVD 法によって石英基板上に生成した SWNT 膜の SEM 像⁷⁾. 機械的なキズをつけることによって, 絡み合ったバンドルが膜状になっていることがわかる.

8.2 分子シミュレーション

カーボンナノチューブの生成メカニズムは多くの場合実験的な検討から考察されてきており, 理論的あるいは分子シミュレーションによる検討は生成モデルの極めて限られた部分の検証などに使われてきた場合が多い. 例えば, 触媒金属と炭素の混合試料をレーザーで蒸発させ, その結果生成される構造までを直接に分子レベルからシミュレーションができれば, 生成メカニズムの解明などは飛躍的に進むと考えられるが, 金属を含む系での化学反応を正確に記述しかつ実時間でミリ秒や秒のオーダーにわたる時間変化を現実的に計算することは現在のところ不可能である.

分子シミュレーション手法は, 電子構造をどのレベルまで正確に計算するかによっておおざっぱに下記のように分類できる. 電子の波動関数を時間依存の問題として解く時間依存密度汎関数法とこれに原子核の動力学を加えた第一原理計算 (第 13 章参照) から始まり, 定常の電子状態を正確に計算する分子

軌道法や密度汎関数法, カー・パリネロ法としてよく知られるように定常の密度汎関数法に分子・原子の動力学を含めた手法, 局所近似の密度汎関数法 (LDA), 電子の重なり積分を経験的パラメータで与えてしまう方法 (化学では Huckel 近似, 物理では Tight-binding 法と呼ばれる), このレベルでの電子状態計算と分子動力学を加えたタイトバインディング分子動力学法, 電子状態の計算は行わずに原子間相互作用をポテンシャルとして与えてしまう古典分子動力学法などがある. 順に原理的な電子状態の正確さが劣るようになるが, 計算負荷が軽くなり, 取り扱える**原子数**と**時間スケール**が大きくなる.

カーボンナノチューブの生成メカニズム解明に関しても, 様々な生成モデルの検証の立場から様々なレベルでの分子シミュレーションが行われてきているが, 化学反応プロセスを再現するために電子状態を正確に計算しようとする と取り扱える原子数と時間スケールがあまりに小さすぎるというジレンマがある. 本章では, **古典分子動力学法**によるシミュレーションについて概説する.

8.2.1 原子間ポテンシャル

フラーレンやナノチューブの古典分子動力学法シミュレーションにおいて, 炭素原子間の結合を表す多体ポテンシャルとしては, 以下に示す Brenner ポテンシャル⁸⁾がもっぱら使われている. 系全体のポテンシャルは各原子間の結合エネルギーの総和により次のように表される.

$$E_b = \sum_i \sum_{j(i>j)} [V_R(r_{ij}) - B_{ij}^* V_A(r_{ij})] \quad (1)$$

ここで以下に示される $V_R(r)$, $V_A(r)$ はそれぞれカットオフ関数 $f(r)$ を含む Morse 型の反発力項, 引力項である.

$$V_R(r) = f(r) \frac{D_c}{S-1} \exp\{-\beta\sqrt{2S}(r-R_c)\} \quad (2)$$

$$V_A(r) = f(r) \frac{D_c S}{S-1} \exp\{-\beta\sqrt{2/S}(r-R_c)\} \quad (3)$$

$$f(r) = \begin{cases} 1 & (r < R_1) \\ \frac{1}{2} \left(1 + \cos \frac{r-R_1}{R_2-R_1} \pi \right) & (R_1 < r < R_2) \\ 0 & (r > R_2) \end{cases} \quad (4)$$

B^*_{ij} は結合 $i-j$ と隣り合う結合 $i-k$ との角度 θ_{ijk} の関数で結合状態を表すように引力項の係数となっている。

$$B^*_{ij} = \frac{B_{ij} + B_{ji}}{2} \quad (5)$$

$$B_{ij} = \left(1 + \sum_{k(\neq i,j)} [G_C(\theta_{ijk}) f(r_{ik})] \right)^{-\delta} \quad (6)$$

$$G_C(\theta) = a_0 \left(1 + \frac{c_0^2}{d_0^2} - \frac{c_0^2}{d_0^2 + (1 + \cos \theta)^2} \right) \quad (7)$$

ポテンシャルパラメータは、Table 8.1 に示した。

Table 8.1. Parameters for Brenner potential

D_e (eV)	S	β (1/Å)	R_e (Å)	R_1 (Å)
6.325	1.29	1.5	1.315	1.7
R_2 (Å)	δ	a_0	c_0	d_0
2.0	0.80469	0.011304	19	2.5

触媒金属の効果を直接に計算するためには、炭素—金属原子間、金属—金属原子間のポテンシャルが必要になるが、これらに関しては、Brennerポテンシャルのように確立したものはない。本章では、金属内包フラーレン生成過程の分子動力学法シミュレーションのために構築された下記のポテンシャル⁹⁾を用いた計算結果を示す。炭素—金属原子間に関してはBrennerポテンシャルと同じ形であるが、Morse型引力項の係数は、金属原子の炭素配位数の情報を含む関数として表現している。また、金属—金属原子間に関しても式(1)と同様に2項に分離して定式化しているが、ここでは B_{ij}^* を使う代わりに、結合エネルギー D_e と平衡原子間距離 R_e を金属配位数 N^M_{ij} の関数として表現している。

8.2.2 レーザーオープン法・アーク放電法による生成の分子シミュレーション

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と金属原子はいったん気体状態となっていると仮定し、その後の冷却過程の分子シミュレーションを示す。この仮定に関しては、炭素や金属の微粒子が飛び出すとの議論があるが、従来のレーザー蒸発法のクラスタービーム実験などの結果からも、いったんは気体状態となると考えるのが一般的である。全方向に周期境界

条件を施した一辺 585 Å の立方体のセルに 2500 個の炭素原子と 25 個の Ni 原子をランダムに配置し、制御温度 3000 K でクラスタリング過程のシミュレーションを行った結果を図 8.2 に示す. 数個の Ni を持つ炭素数 100 前後からなる 3 次元ランダムケージ構造を持つクラスターが多く観察された. 全く同一のシミュレーションで金属原子を入れなければ、多数のフラーレン構造が観察されるのに対して、1%程度の金属がまんべんなく分散した形となる. ここで、図 8.2 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. この計算で得られた一つのクラスター（例えば NiC₆₀）を取り出し、長時間アニールしてみると、Ni 原子は約 1~10 ns の間隔でほぼ等確率に炭素ケージの内側と外側を出入りし、その度にダングリングボンドを持つ炭素が生じる. このような共有結合的な性質を示す Ni 原子の存在はフラーレンとして閉じた構造になるのを妨げて反応性の高い状態のクラスター状態を維持させる役割をもつ.

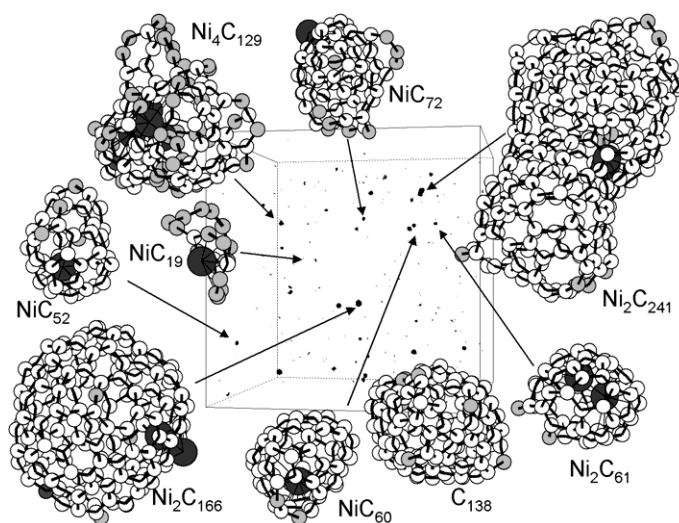


図 8.2 炭素原子 2500 個, Ni 原子 25 個の混合気体からスタートした分子動力学法によるクラスター生成のスナップショット(3000K, 6ns)¹⁰. 大きい黒丸は Ni 原子, 白丸は配位数 3 の炭素原子, 灰色の丸はダングリングボンドを持つ炭素原子を示す.

このようなシミュレーションによって予測される前駆体構造の妥当性を検証するためには、実際にナノチューブ合成実験における前駆体クラスターを観

察する必要があるが、実際は極めて困難である。そこで、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であったことを考えると、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分析が参考になる。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り、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炭素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も得られる。また、NO との反応実験などから炭素クラスター表面に金属原子が配位していることが予想されている。

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 8.3 である。このシミュレーションにおいては、図 8.2 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 8.2 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。シミュレーションとして扱える時間スケールとしてすでに限界に近く、金属原子が比較的大きなクラスターまで成長して、SWNT を安定的に成長させるまでの計算は現在の計算機の能力では困難と思われる。

図 8.3 のような時間を加速したシミュレーションでのクラスター構造の**アニーリングプロセス**を検討した例を図 8.4 に示す。図 8.3 で 8 ns の時点で観察されるクラスターを取り出し、さらなる衝突がない場合の構造変化を計算したものである。図 8.4 に示すように、2000 K でのアニーリング計算では、不完全チューブ状構造のくびれがなくなり、グラファイト構造の乱れが修復されて、あたかもナノチューブ構造へと構造変化を進めていくかのように観察される。一方、2500 K でのシミュレーションでは、全体として丸まった巨大フラーレンへと構造変化が進んでいくかのように見える。

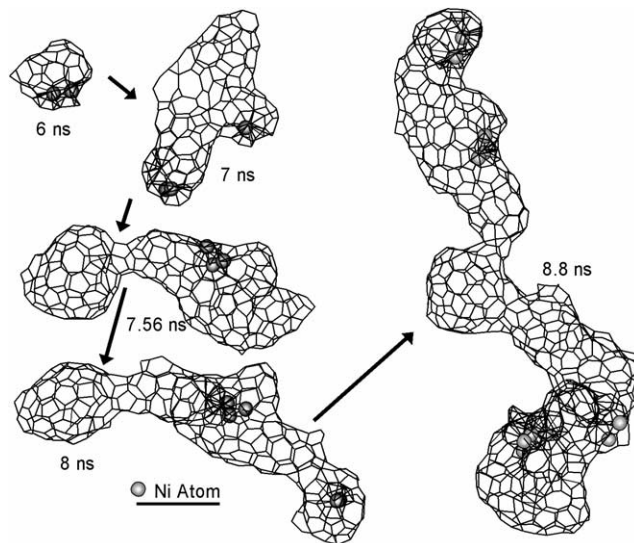


図 8.3 分子動力学法によりシミュレーションをさらに進めて得られた不完全ナノチューブ¹⁰⁾

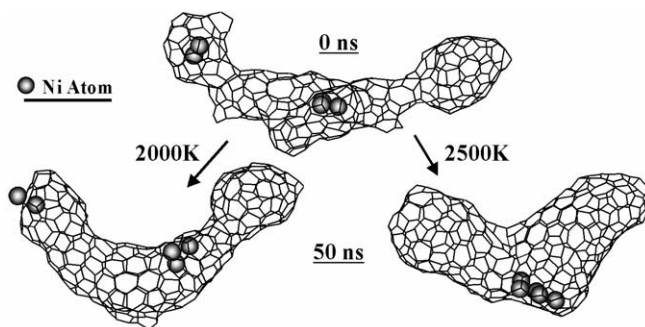


図 8.4 分子動力学法による不完全ナノチューブのアニーリングプロセス¹⁰⁾

8.2.3 触媒 CVD 生成の分子シミュレーション

図 8.5 に触媒 CVD における SWNT 生成過程の分子動力学法シミュレーションの一例を示す。炭化水素やアルコール等の炭素源分子が、1~2 nm 程度の触媒金属表面で分解し、炭素原子を供給すると考える。気相での炭素は炭化水素やアルコールと考えて、炭素原子間の van der Waals ポテンシャルを仮定するが、金属触媒と接した場合には即座に解離して炭素原子を供給すると仮定して、炭素が金属クラスター表面に到達したときには、炭素原子間の共有結合のポテンシャルおよび炭素原子と金属原子とのポテンシャルを採用する。図 8.5 の初期段階ではすべての炭素が触媒表面から取り込まれ、金属炭素クラスター内に六員環構造を形成して金属炭素固溶体となった。金属原子数の約 2 倍の炭素が取り込まれたところで飽和し(図 8.5 (a)), 続いて炭素が表面に析出する。その際、触媒の曲率に沿った小さなキャップ構造が出現したり(図 8.5 (b)), 結晶化した

部分の縁から析出したりした(図 8.5 (c)). グラファイト構造が触媒表面を覆うにつれて、触媒に取り込まれる炭素の割合が減少するが、触媒表面が残っている間は、炭素が吸収され続ける。やがて析出した炭素同士が結合し(図 8.5 (d)), 触媒表面から浮いた**キャップ構造**となった(図 8.5 (e)), さらに炭素が取り込まれると、キャップ構造が次第に持ち上げられ(図 8.5 (f)), SWNT の成長がスタートした。

図 8.5 の場合には、直径およそ 1.3 nm の金属クラスターを最初に準備した場合の計算であり、キャップ構造の直径が触媒金属の直径にほぼ一致した。一方、これより一回り大きな金属クラスター(Ni₂₅₆, 直径およそ 1.6 nm)を用いた場合の同様な計算結果を図 8.6 に示す。この場合には、炭素が取り込まれてほぼ飽和した金属・炭素混合クラスターが**多面体的な構造**を示し(20ns), 多面体の面は、Ni の fcc (111)面に近い構造となっている。ここで、炭素が取り込まれる以前の Ni クラスターは高温かつくらすたーであるために fcc の結晶構造をとっておらず、この多面体構造は炭素のグラファイト構造の骨格が主要因でできたものであることがわかる。その後、主に多面体の辺の部分からグラファイト構造の炭素がクラスター表面と垂直方向に**析出**してきて、これらの一部が金属表面をまたぐ形で閉じてキャップ構造が形成された。このレベルの分子シミュレーションの場合には、シミュレーション結果を直接信じることはできないが、キャップ構造形成プロセスについて検討する上でのアイデアを提供してくれると考えられる。

図 8.5(h)を拡大して炭素原子を**ダングリングボンド**の有無に応じて色分けしたものを図 8.7 に示す。一見して明らかなように上方でナノチューブ**キャップ**構造として閉じた部分の炭素原子はダングリングボンドをもたずに、他の部分から析出してきたグラファイト構造の先端の炭素がもつばらダングリングボンドをもつことがわかる。このことから、**アルコール CCVD 法**^{5,6)}によって従来の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原因が以下のように考察できる。アルコール CCVD においては、金属触媒上でアルコール分子が解離してできる**酸素原子**が、同じく金属触媒上の炭素原子と反応して一酸化炭素あるいは二酸化炭素として脱離する反応がおけると想像できる。この場合に、金属触媒上で一旦もとのアルコールの炭素と酸素の結合が切れて、酸素原子が任意の炭素原子と反応すると考えると、ダ

ングリングボンドを有する炭素原子を選択する確率が高くなる。このダングリ
 ングボンドをもつ炭素原子は、その後はアモルファスカーボンに成長すると考
 えられ、このような酸素原子による選択的な炭素の除去反応がアルコール
 CCVD が比較的低温で単層カーボンナノチューブを**選択的**に生成するメカ
 ズムと考えられる。

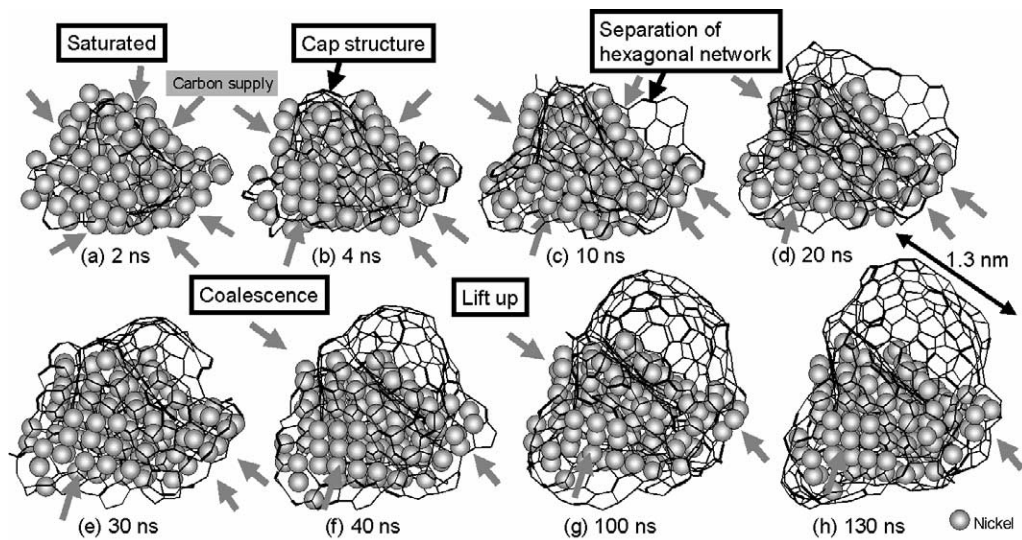


図 8.5 金属クラスター触媒による SWNT 生成の分子動力学法シミュレーション。グレーの丸が金属原子を表し、炭素は結合でのみ表現している¹¹⁾。(金属原子数 108, 温度 2500K)

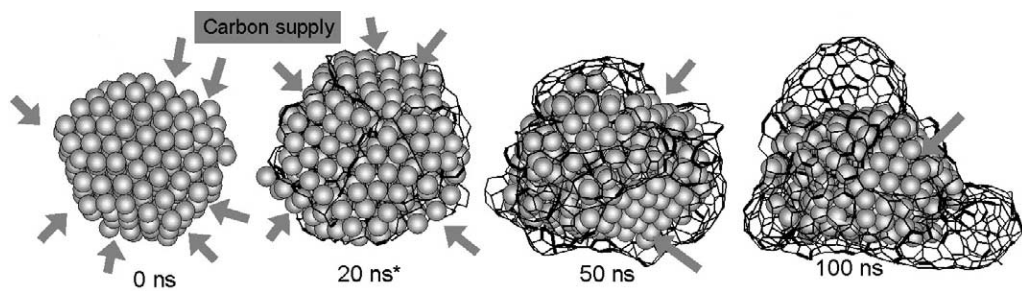


図 8.6 金属原子数 256 のクラスターからの SWNT キャップ構造の形成¹¹⁾

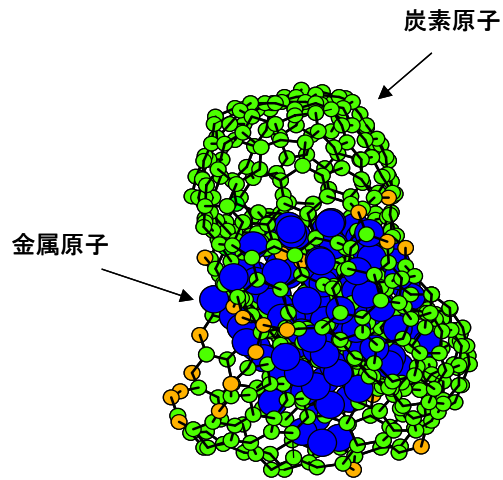


図 8.7 金属クラスターから生成する SWNT キャップ構造と炭素のダングリングボンド. 青：金属原子，緑：ダングリングボンドをもたない炭素原子，オレンジ：ダングリングボンドをもつ炭素原子

参考文献

- 1) 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, R. E. Smalley, *Science*, **273**, 483 (1996).
- 2) M. Yudasaka, R. Yamada, N. Sensui, T. Wilkins, T. Ichihashi, S. Iijima, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 6224 (1999).
- 3) H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, Y. Ohtsuka, R. Sen, S. Suzuki, Y. Achiba, *Carbon*, **38**, 1691 (2000).
- 4) H. Dai, A. G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **260**, 471 (1996).
- 5) S. Maruyama, R. Kojima, Y. Miyauchi, S. Chiashi, M. Kohno, *Chem. Phys. Lett.*, **360**, 229 (2002).
- 6) Y. Murakami, Y. Miyauchi, S. Chiashi, S. Maruyama, *Chem. Phys. Lett.*, **374**, 53 (2003).
- 7) Y. Murakami, Y. Miyauchi, S. Chiashi, S. Maruyama, *Chem. Phys. Lett.*, **377**, 49 (2003).
- 8) D. W. Brenner, *Phys. Rev. B* **42** (1990) 9458.
- 9) Y. Yamaguchi, S. Maruyama, *Europ. Phys. J. D*, **9**, 385 (1999).

10) S. Maruyama, Y. Shibuta, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. 387, 87-92 (2002).

11) Y. Shibuta, S. Maruyama, *Chem. Phys. Lett.*, 382, 381 (2003).

---囲み記事---

赤外蛍光分光によるカイラリティ分布測定と生成機構

最近発表された近赤外蛍光分光法^{K1)}によって、SWNT のカイラリティ分布の測定の可能性が示されている。この測定によって、アルコール CCVD 法によって生成したサンプルと HiPco サンプルを比較した結果を図 K.1, K.2 に示す^{K2)}。生成直後のサンプルをカップ・ホーン型の超音波分散で界面活性剤 (SDS 1%) を加えた D₂O 溶液に分散させ、遠心分離 (20,627g × 24h) の上澄みの孤立した SWNTs が多いサンプルを近赤外蛍光分光 (Horiba JY SPEX Fluorolog-311) で分析した。近赤外蛍光分光においては、Xe ランプ光源の光を励起用モノクロメータで分光することで単色励起光として 500nm から 900nm の範囲でスキャンし、蛍光は検出用モノクロメータで分光して、900nm から 1300nm の範囲を液体窒素冷却 InGaAs 検出器で計測した。励起側/発光側ともにスリット幅 10nm, 測定ステップを 5nm, 積分時間は 2 秒である。

励起波長をスキャンして近赤外蛍光スペクトルを測定し、励起波長と発光波長の関数として蛍光強度をプロットした蛍光 3 次元マップを図 K.1 に示す。蛍光 3 次元マップにおけるピーク位置は Weisman らの報告^{K1)}と完全に一致し、彼らのアサインによるカイラリティを図 K.1 に加えている。ACCVD 法による SWNTs のピークは明らかに HiPco の場合と比べて少なく、(6,5), (7,5) に対応するピークが卓越しており、カイラリティが選択的に生成できていると考えられる。図 K.2 には直径とカイラル角でつくる平面に図 K.1 における各ピークの高さが面積となる円でプロットしてカイラリティ分布を表現した。HiPco の分布はカイラル角に対して一様であるが、ACCVD の結果は、アームチェアー側 (カイラル角が 30 度に近い側) に分布する傾向がある。

レーザーオープン法による SWNT の多量合成が可能になった当初は、(10,10) をはじめとしてアームチェアーに近い SWNT が卓越して生成されていると信じられていたが、その後の孤立ナノチューブのマイクロラマンによるカイラリティ決定の結果などから、(n, m) の分布に特別な選択則はないことが明らかになった。近赤外蛍光分光の結果から、「またアームチェアー？」との声が聞こえてきそうであるが、アームチェアーが選択的となるのは直径が 0.9 nm 以下の細かい SWNT に限られているようである。図 K.1, K.2 には CVD 温度 650°C で合成した ACCVD の結果を載せたが、より高温で合成したサンプルやメタノール

で合成したサンプルで、直径分布がより太い SWNT にずれると、アームチェア
 アーの選択制はなくなるようである。現在のところ、ナノチューブのキャップ
 構造の選択肢が直径の減少とともに急激に少なくなり、アームチェアに近い
 ナノチューブ構造に対応するキャップ構造がより安定であるためこのような
 結果となったと考えている。いずれにしても、このような実験事実も生成メカ
 ニズムと関係して極めて興味深い。

文献

- K1) S. M. Bachilo, M. S. Strano, C. Kittrell, R. H. Hauge, R. E. Smalley, R. B.
 Weisman, *Science*, **298**, 2361 (2002).
 K2) S. Maruyama, Y. Miyauchi, Y. Murakami, S. Chiashi, *New Journal of Physics*, **5**,
 149.1 (2003).

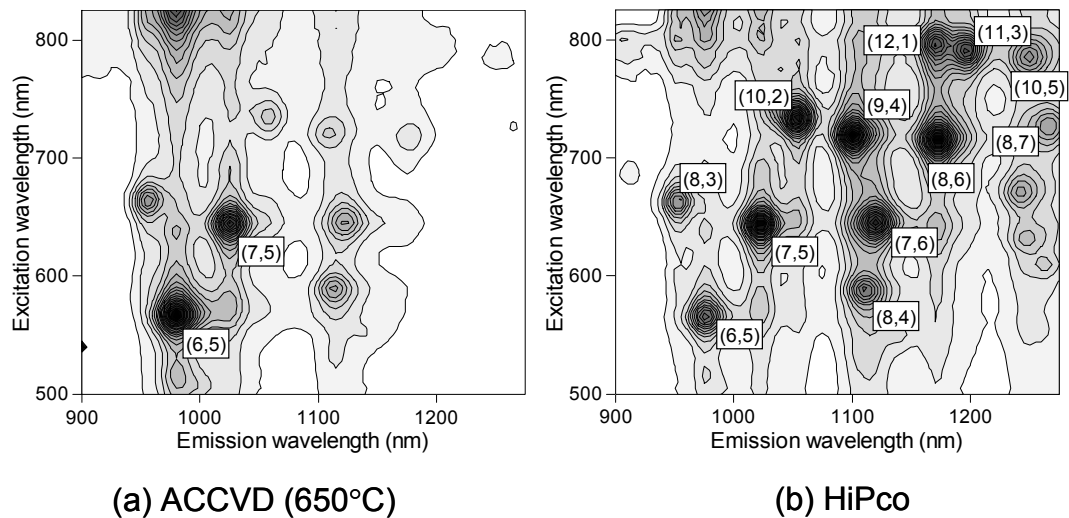
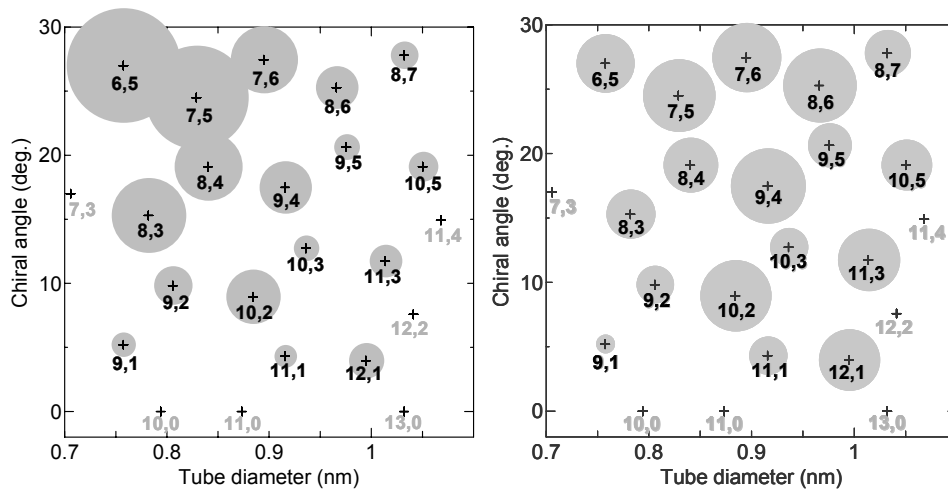


図 K.1 近赤外蛍光分光の3次元マップ



(a) ACCVD (650°C)

(b) HiPco

図 K.2 近赤外蛍光分光によるカイラリティ分布計測