<u>卒業論文</u>

<u>単層カーボンナノチューブの近赤外蛍光分光</u>

による構造測定

<u>1 - 63 ページ完</u>

<u>平成 16 年 2 月 6 日提出</u>

指導教官 丸山茂夫助教授

20193 林田恵範

目次

第1章 序論

- 1.1 カーボンナノチューブとは
- 1.2SWNT の構造表示法
 - 1.2.1 カイラルベクトル
 - 1.2.2 格子ベクトル
- 1.3SWNT の生成方法
 - 1.3.1 アーク放電法
 - 1.3.2 レーザーオーブン法
 - 1.3.3 触媒 CVD 法
 - 1.3.4HiPco 法
 - 1.3.5 アルコール CCVD 法
- 1.4 単層カーボンナノチューブの電子状態
 - 1.4.1 グラフェンシートの電子状態
 - 1.4.2SWNT の電子状態
 - 1.4.3SWNT の電子状態密度
- 1.5 研究の目的

第2章 分析方法

- 2.1 吸収分光分析法
 - 2.1.1 原理
 - 2.1.2 吸光度
 - 2.1.3 測定装置
 - 2.1.4 炭層カーボンナノチューブの光吸収スペクトル
- 2.2 蛍光分光分析法
 - 2.2.1 原理
 - 2.2.2 測定装置

2.2.3 スペクトルの補正

- 2.3 ラマン分光法
 - 2.3.1 原理
 - 2.3.2 測定装置
 - 2.3.3 単層カーボンナノチューブのラマンスペクトル

第3章 実験と結果

3.1 実験方法

- 3.1.1SWNT の蛍光の原理
- 3.1.2 測定サンプルの作成方法
- 3.1.3 蛍光測定と3次元マップの作成
- 3.1.4 蛍光ピークのカイラル指数へのアサインメント
- 3.1.5 カイラリティ分布図
- 3.2 実験条件
 - 3.2.1NaDDBS 濃度
 - 3.2.2 遠心力
- 3.3SDS による分散
- 3.4 アルコール CCVD サンプルの蛍光スペクトル
 - 3.4.1 アルコール CCVD サンプルの蛍光測定
 - 3.4.2 光吸収スペクトルとの比較
 - 3.4.3 ラマンスペクトルとの比較
- 3.5SWNT のセレクション

3.6Filter 法

第4章 考察

- 4.1 カイラリティの偏り
- 4.2SDS によるセレクション

4.2.1SWNT の密度

4.2.2SDS による SWNT のセレクション

4.3Filter 法

第5章 結論

5.1 結論

5.2 今後の課題

<u>謝辞</u>

<u>蛍光スペクトルの補正関数</u>

参考文献

第1章 序論

1.1 カーボンナノチューブとは

カーボンナノチューブは、1991年に飯島によりアーク放電法でフラーレンを合成する研究の過 程で、黒鉛をアーク放電で蒸発させた後の陰極の堆積物中から発見された[1].その構造は、グラ ファイトの一層(いわゆるグラフェンシート)を円筒状に丸めた形状をしており、炭素の壁が一 層である単層カーボンナノチューブ(single-walled carbon nanotube, SWNT)と、多層のもの (Multi-Walled carbon nanotube, MWNT)に大別される.初めに発見されたのは、中空の筒が入れ 子状に重なった構造をしているMWNTであり、さらに1993年に金属微粒子を混合した炭素電極を 用いたアーク放電実験により、SWNTが発見された[2].Fig.1.1に各種カーボンナノチューブとフ ラーレンの模式図を示す.SWNTは直径が1nm程度、長さが数μm程度と非常に細長くそして小さ い.このサイズは従来の炭素繊維よりも相当に細く、究極の炭素繊維であるとも考えられるが、 その幾何構造に基づいた炭素繊維やMWNTにはないSWNTならではの特異な性質を持つことから、 SWNTは現在非常に多くの応用が期待されている.例えば、その構造的特徴に加えてグラフェン シートの巻き方によって電気的性質が変化し金属もしくは半導体となることや、非常に機械的強 度や熱伝導性が大きいといった特異な物性を生かして、電子素子、平面型ディスプレーなどのた 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、導伝 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[3].



Fig1.1 CG images of fullerenes and carbon nanotubes.

1.2 SWNTの構造表示法

1.2.1 カイラルベクトル

SWNT はグラフェンシートを筒状に巻いた構造をしているが、その太さや巻き方は様々であり、 螺旋的に巻かれたものもあればそうでないものもある。そういった様々な SWNT の構造をカイラ ルベクトル (n,m) というものを用いて表示する.nとmは整数であり、この2つの数を指定す ることで全てのグラフェンシートの巻き方を指定することが出来る.グラフェンシートの炭素原 子の六員環構造を Fig.1.2 に示す.今、点A、点Bを重ねるようにグラファイトシートを巻くとす ると、2 次元六角格子の基本並進ベクトル $a_1 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, \frac{1}{2}a\right), a_2 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, -\frac{1}{2}a\right)$ を用いて、カイラル ベクトル(chiral vector) C_h が、

$$\boldsymbol{C}_{h} = n\boldsymbol{a}_{1} + m\boldsymbol{a}_{2} \equiv (n,m) \tag{1.1}$$

と表現できる.



Fig.1.2 The unrolled honeycomb lattice of a SWNT (10,5).

この時得られた単層カーボンナノチューブの巻き方(カイラリティ)を(n,m)と表現する.このカ イラリティで単層カーボンナノチューブの構造は一義的に決定する.この(n,m)を用いて SWNT の 直径 *d*, 及び, カイラル角 を表現すると,

$$d_t = \frac{a\sqrt{n^2 + nm + m^2}}{\pi} \tag{1.2}$$

$$\theta = \tan^{-1}\left(-\frac{\sqrt{3}m}{2n+m}\right) \qquad \left(\left|\theta\right| \le \frac{\pi}{6}\right) \tag{1.3}$$

と表せる . (但し , $a = |a_1| = |a_2| = \sqrt{3}a_{C-C} = \sqrt{3} \times 1.42$)

カイラリティが (n,0)(=0°)の時をジグザグ型 (zigzag), (n,n)(=30°)の時をアー ムチェア型 (armchair), その他の場合をカイラル型 (chiral) チューブと呼ぶ. Fig. 1.3 に 3 つのカ イラリティの異なる単層カーボンナノチューブの構造を示す.



Fig.1.3 Three chirality types of SWNTs.

格子ベクトル(lattice vector) Tとは, SWNTの軸方向の基本並進ベクトルである.このベクト ルは SWNT 自体の電子構造を決定するものではないが, SWNT を一次系としてとらえ, その物性 を議論する場合に重要である.格子ベクトルTは,

$$T = \frac{\{(2m+n)a_1 - (2n+m)a_2\}}{d_p}$$
(1.4)

但し, *d_R* は n と m の最大公約数 *d* を用いて

$$d_{R} = \begin{cases} d & \text{if } (n-m) \text{ is mutiple of } 3d \\ 3d & \text{if } (n-m) \text{ is not mutiple of } 3d \end{cases}$$
(1.5)

と表される.

格子ベクトルTとカイラルベクトル C_h との関係は

$$\left|\boldsymbol{T}\right| = \frac{\sqrt{3}}{d_R} \left|\boldsymbol{C}_h\right| \tag{1.6}$$

となる.

つまり, Fig1.3 で示されたアームチェア型の(10,10)の場合は d_R =3d=30, ジグザグ型の(10,0)の場合は d_R =d=10,カイラル型の(10,5)場合では d_R =d=5 となり,*T*の大きさはそれぞれ $\sqrt{3}a_{c-c}$, $3a_{c-c}$, $3\sqrt{7}a_{c-c}$ となる.つまり,(n,m)の組み合わせにより,チューブ軸方向の周期性が異なってくる.

また ,カイラルベクトル C_h と格子ベクトルTで囲まれる単層カーボンナノチューブの 1 次元基本セル内に含まれる炭素原子数 2 N は

$$2N = 2\frac{\left|\boldsymbol{C}_{h} \times \boldsymbol{T}\right|}{\left|\boldsymbol{a}_{1} \times \boldsymbol{a}_{2}\right|} \tag{1.7}$$

となる.

1.3 SWNT の生成方法

現在,SWNT の生成方法として,アーク放電法,レーザーオーブン法,触媒 CVD (Catalytic Chemical Vapor Deposition)法の三つが主として用いられている.その中で,SWNT の工業的な大量合成を目指す場合にスケールアップの容易性を考慮すると,最も有望と考えられる方法は触媒 CVD 法であると言える.以下に,アーク放電法,レーザーオーブン法,触媒 CVD 法,さらに HiPco法,アルコール CCVD 法それぞれの特徴を示す.

1.3.1 アーク放電法

Fig.1.4 にアーク放電装置の例を示す.アーク放電法では,真空ポンプにより空気をのぞいた真 空チャンバーに数 10 から数 100Torr の He ガスを封入して,その不活性ガス雰囲気中で2 本の黒 鉛電極を軽く接触,あるいは 1~2 mm程度離した状態でアーク放電を行うことで,カーボンナノ チュープを生成する.アーク放電により蒸発した炭素のおよそ半分は気相で凝縮し,真空チャン バー内壁にすすとなって付着する(チャンバー煤).そのすすの中には 10~15%程度フラーレンが 含まれ,残りの炭素蒸気は陰極先端に凝縮して炭素質の固い堆積物(陰極煤)を形成する.この堆積 物中にカーボンナノチューブが成長する.SWNTを得るためには,SWNTの成長を促す触媒金属 を含んだ炭素棒を電極(直流アークの場合,陽極)に使用しなければならない.アーク放電法では, レーザーオープン法よりは多くの SWNT 収量が得られるものの,アーク放電を用いるという性質 上,スケールアップは難しく,工業的大量合成には適さないと考えられる.



Fig.1.4 Schematic of experimental apparatus of arc-discharge technique.

1.3.2 レーザーオープン法

Fig.1.5 に,レーザーオープン法で用いられる実験装置の概略を示す.Smalley らが始めて 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 を合成 できる手法の一つとして用いられている.電気炉を貫く石英管のなかに Ni/Co などの金属触媒を 添加した黒鉛材料をおき,これを 1200 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. この手法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 可能であり,現時点では最も高品質の SWNT を生成できる手法である.これは,成長過程の SWNT が成長過程で長時間,高温領域にいることが出来るからだと考えられている.しかし,レーザー を用いる手法であるためスケールアップは難く,大量合成には向かない.



Fig1.5 Schematic of experimental apparatus of laser-oven technique.

1.3.3 触媒 CVD 法

一般的な触媒 CVD(chemical vapor deposition)法では,鉄やコバルトなどの触媒金属微粒子を加熱した反応炉中(典型的には900~1000)に何らかの方法でとどめ,そこにメタンなどの原料ガスと Ar などのキャリアガスの混合ガスを流すことで触媒と原料ガスを反応させてカーボンナノチューブを生成する.特に SWNT は金属触媒を微粒子状にしないと生成できないため,金属を

微粒子状にして保つために様々な方法が考案されているが,一般的には何らかの担体(ゼオライト、MgO、アルミナなど)上に触媒金属を微粒子状態で担持(担体上に金属微粒子をのせること) するという方法が用いられている.また,最近では気化させた触媒金属化合物と原料ガス、キャ リアガスを同時に反応炉に流し込むことで SWNT を生成するという方法も考案されている.この 方法だと触媒担体が必要ないため連続的な SWNT 生成が可能であるが,生成した SWNT には数多 くの触媒金属微粒子が付着しているので,それを精製によって除去する必要がある.

触媒 CVD 法の利点として, レーザーオーブン法やアーク放電法に比べて, 比較的スケールアップしやすいと言う点が挙げられる.しかし, 生成された SWNT の質の面ではまだ他の生成法には 及ばず,また未精製の状態では生成した煤の中には MWNT や触媒金属, アモルファスカーボンな ども SWNT とともに存在する場合が多い.

1.3.4 HiPco法

Fig.1.6 に, HiPco 法で用いられている SWNT 合成装置の概略を示す.HiPco 法はライス大学の グループにより開発された SWNT 合成法であり,SWNT の炭素源として一酸化炭素(CO),金属 触媒供給源としてFe(CO)5を用いてそれを1000 以上の高温高圧条件で不均化反応CO+CO C+ CO2 によって SWNT を合成する.この方法の特徴として,原料ガスの反応炉内への投入方法が挙 げられる.HiPco 法では反応器内に水冷式の原料ガス注入器を用いて原料ガスの温度を低く保っ たまま反応容器内で急激に加熱することで,ほとんどアモルファスカーボンの生成を伴わない SWNT の合成を実現した.HiPco 法で合成された SWNT は現在市販されているが,その価格は1 グラムで数万円のレベルであり更なる収率の増加と低価格化に向けて研究が進められている.ま た,HiPco 法で合成された SWNT には Fe 触媒の微粒子が大量に付着しており,それらの除去が難 しいという問題点もある.



Fig.1.6 Layout of CO flow-tube reactor of HiPco process [4]

Fig.1.7 に,アルコール CCVD 法に用いる実験装置の一例を示す.触媒を石英ボートにのせて石 英管(直径 27mm)に入れ,電気炉の中央部に挿入し,アルゴンガスを流量 200 sccm 以上に保っ て流しながら,電気炉温度を設定反応温度まで昇温し,その後いったん真空にして,10分程度ア ルコール蒸気を一定圧力で導入する.触媒金属はゼオライトに担持させて微粒子化する方法に関 しては Shinohara らの方法[5,6]を用いた.具体的には,触媒金属(Fe / Co 担体重量比各 2.5 %) を多孔質材料である USY ゼオライト(HSZ-390HUA)上に微粒子状に分散させるため,酢酸鉄() (CH₃COO)₂Fe 及び酢酸コバルト4水和物(CH₃COO)₂Co-4H₂Oを USY ゼオライトとともにエタノー ル(ゼオライト1g に対して 40 ml)中で 10 分間超音波分散させたのち,80 の乾燥器中で1時 間乾燥し,再び 10 分間超音波分散し,80 の乾燥器中で24時間以上乾燥させる.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.その理由は,炭素源が有酸素分子であるため,触媒反応で放出される O 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.



Fig.1.7 Experimental apparatus of alcohol CCVD technique

1.4 単層カーボンナノチューブの電子状態

SWNT の電子状態は, SWNT の電子デバイス応用にとって重要であるばかりでなく, SWNT の共鳴ラマン分光,吸光分光,蛍光分光などの分光測定におけるスペクトルの解釈などに関連し ても非常に重要である.ここでは,電子のみを扱う Tight-Binding 法に基づく,カイラリティ(n,m)のチューブの電子状態について説明する[7].

1.4.1 グラフェンシートの電子状態

SWNT は,1.3 で説明したように,グラフェンシートを円筒状に丸めた構造をしている.従って, その電子状態はグラフェンシートの電子状態が,円筒状に丸められることによって生じる周期境 界条件によって変調されたものであると考えられる.そこでまずは,グラフェンシートの電子状 態について説明する.グラファイトの2次元エネルギー分散関係は,次の永年方程式から求めら れる.

$$det[H - ES] = 0 \tag{1.8}$$
但し,

$$H = \begin{pmatrix} \varepsilon_{2p} & -\gamma_0 f(k) \\ -\gamma_0 f(k)^* & \varepsilon_{2p} \end{pmatrix}$$
(1.9)

$$S = \begin{pmatrix} 1 & sf(k) \\ sf(k)^* & 1 \end{pmatrix}$$
(1.10)

ここで, $arepsilon_{2p}$ は炭素原子のクーロン積分であり, γ_0 は隣接炭素原子の 電子軌道間の共鳴積分である.f(k)は,

$$f(k) = e^{ik_x a/\sqrt{3}} + 2e^{-ik_x a/2\sqrt{3}} \cos\frac{k_y a}{2}$$
(1.11)

であり, $a = |a_1| = |a_2| = \sqrt{3}a_{C-C}$ である.これを解くと,グラファイトの π バンド及び π^* バンドのエネルギー分散関係 $E^{\pm}_{graphite}(\mathbf{k})$ は



Fig.1.8 The energy dispersion relations for 2D graphite with $_0 = 2.9 \text{ eV}$, s=0.129 and $_{2p}=0$ in the hexagonal Brillouin zone. A: contour plot. B: 3D diagram.

$$E_{graphite}^{\pm}(\boldsymbol{k}) = \frac{\varepsilon_{2p} \pm \gamma_0 \omega(\boldsymbol{k})}{1 \mp s \omega(\boldsymbol{k})}$$
(1.12)

と求まる.但し, $\omega(k)$ は

$$\omega(\mathbf{k}) = \sqrt{|f(\mathbf{k})|^2} = \sqrt{|\exp(ik_x a/\sqrt{3}) + 2\exp(-ik_x a/2\sqrt{3})\cos(k_y a/2)|^2}$$
(1.13)

である.ここで複号(±)は+が π^* バンド,-が π バンドに対応する.Fig.1.8に,ブリルアンゾ ーン内のグラフェンシートの2次元エネルギー分散 $E^{\pm}_{graphite}(\mathbf{k})$ を示す.

1.4.2 SWNT の電子状態

単層カーボンナノチューブにおいては, グラフェンシートが円筒状に巻かれたことにより出現



Fig. 1.9 Part of the expanded Brillouin zone of carbon nanotube.

する周期境界条件により,グラフェンシートの ブリルアンゾーン内の限られた波数ベクトル の波だけが存在を許されるようになる.どのよ うな波数ベクトルが許されるのかは SWNT の カイラリティごとに異なり,カイラリティによ って決まる許される電子の波の組み合わせが, 個々のカイラル指数(n,m)の SWNT の電子状 態を決定する.Fig.1.9 に,グラフェンシート のブリルアンゾーン(六角格子)と,SWNT のプリルアンゾーン(灰色の直線)を重ねて示 す.Fig.1.9 に示したのは逆格子空間であり, b $\mathcal{E} \boldsymbol{b}_2 \boldsymbol{b}_2$

$$\boldsymbol{b}_{1} = \left(\frac{1}{\sqrt{3}}, 1\right) \frac{2\pi}{a}, \boldsymbol{b}_{2} = \left(\frac{1}{\sqrt{3}}, -1\right) \frac{2\pi}{a}$$
(1.14)

で,定義される逆格子ベクトルである.Fig.1.9 に示したように,SWNT上の電子の波のとりうる 波数ベクトルは,ベクトル K₁と K₂によって,

で指定される灰色の直線で表されている N 本の直線上の波数ベクトルだけである.ここで, T は (1.4)に示した SWNT の基本並進ベクトルであり, N はユニットセル中の六角形の数である. K₁ と K₂は

$$\boldsymbol{K}_{1} = \{(2n+m)\boldsymbol{b}_{1} + (2m+n)\boldsymbol{b}_{2}\} / Nd_{R} \quad \boldsymbol{\mathcal{B}} \boldsymbol{\mathcal{U}} \quad \boldsymbol{K}_{2} = (m\boldsymbol{b}_{1} - n\boldsymbol{b}_{2}) / N$$
(1.16)

である.これらの値は,カイラル指数(n,m)によって一意に定まることから,グラフェンシート で許されていた波数ベクトルのうちそのSWNTにとってどの波数ベクトルが許されるのかはそれ ぞれ異なることになる.SWNTのエネルギー分散関係 $E^{\pm}_{\mu}(\mathbf{k})$ は,(1.15)の波数ベクトルをグラフェ ンシートの分散関係 $E^{\pm}_{graphite}(\mathbf{k})$ の \mathbf{k} ベクトルに代入して,

$$E_{\mu}^{\pm}(\mathbf{k}) = E_{graphite}^{\pm}\left(k\frac{\mathbf{K}_{2}}{|\mathbf{K}_{2}|} + \mu\mathbf{K}_{1}\right)$$
(1.17)



Fig.1.10 One-dimensional energy dispersion relations for (a) armchair (5,5), (b) zigzag (9,0) (c) zigzag (8,0) SWNTs.

となる.ここで,SWNT の性質を左右する重要なポイントは,Fig.1.9 中の灰色の直線,つまりこ れはSWNT 上での電子波のとりうる波数を示しているのだが,この直線が六角形のプリルアンゾ ーンの頂点である K 点付近をどのように横切るかということである.Fig.1.10 に,カイラル指数 が(5,5),(9,0),(8,0)である SWNT の1次元エネルギー分散関係を示す.Fig.1.10 のそれぞれの SWNT のエネルギー分散関係における1本1本のラインが,Fig.1.9 中の灰色の直線で表された部 分のエネルギー分散に対応している.ここで,グラフェンシートの六角形のプリルアンゾーンの 頂点にあたる K 点に注目すると,Fig.1.8B から分かるように K 点において パンドと *バンド が接していることがわかる.従って,もしも式(1.15)で表される直線が,ちょうどグラフェン シートのプリルアンゾーンの K 点を通るとき,SWNT のエネルギーパンドはフェルミレベルでい わゆる HOMO パンドと LUMO バンドが交差することになる.このような物質は金属であること から,Fig.1.10 に示した(5,5)及び(9,0)のナノチュープは金属的な性質を持つことになる.そ れに対して,直線が K 点を通らない場合には Fig.1.10(c)に示した(8,0)ナノチュープのように パンドギャップが開いて半導体的になる.結局,SWNT の物性は式(1.15)で表される直線が K 点を通るならば金属,そうで無ければ半導体ということになる.ここで,Fig.1.9 に示した YKの 長さは,簡単な計算から,

$$YK = \frac{2n+m}{3} \left| K_1 \right| \tag{1.18}$$

となる.従って,2n+m が3の倍数になるとき,YKの長さはちょうど K1の整数倍となり,直線 はK点を通ることになる.つまり,SWNTが金属であるか半導体であるかはカイラル指数によっ て決まり,2n+m が3の倍数になる場合には金属,そうでない場合には半導体になる.ちなみに, 2n+m が3の倍数であることは n-m が3の倍数であることと等価であるから,n-m が3の倍数であ る場合に金属になるということも出来る.

1.4.3 SWNT の電子状態密度

1.5.2 で求めた SWNT の 1 次元エネルギー分散関係から,以下の式により,SWNT の 1 次元電子 状態密度(density of states, DOS, in units of states / C-atom/ eV)を求めることができる[7].

$$D(E) = \frac{T}{2\pi N} \sum_{\pm} \sum_{\mu=1}^{N} \int \frac{1}{\left|\frac{dE_{\mu}^{\pm}}{dk}\right|} \delta(E_{\mu}^{\pm}(k) - E) dE$$
(1.19)

式の形から,SWNTの1次元エネルギー分散の傾きが0になる場合に,DOSの発散が起こること が分かる.Fig.1.11に,カイラル指数(5.5),(9,0),(8,0)のSWNTのDOSを示す.DOSは,バ ンド構造において,あるエネルギーを持つ電子の多さを表すのに便利である.これらのDOSから, SWNTの電子状態には,状態密度の発散が見られることが分かる.このような状態密度の発散は, ヴァン・ホーヴ特異点(van-Hove singularity, vHs)と呼ばれており,DOSにおけるこのようなvHs ピークがグラフェンシートには見られないSWNTのDOSの特徴であるFig.1.11の3種類のSWNT のDOSを比較すると,n-mが3の倍数である金属SWNTについては,E=0で状態密度が0ではな いことが分かる.それに対して,半導体である(8,0)のSWNTに関しては,E=0で状態密度が0ではな いことが分かる.それに対して,半導体である(8,0)のSWNTに関しては,E=0で状態密度が0 であり,バンドギャップが存在することが分かる.DOSを調べることで,あるカイラリティの SWNTがどの程度のバンドギャップを持つのかを予測することが出来る.尚,実際のSWNTの電 子状態では,(8,0)のような直径の細いSWNTについては,SWNTの曲率の影響が大きくなりこ こで示したような単純な計算の枠内では正確な議論は難しい.また,アームチェア型以外のSWNT については,n-mが3の倍数になるようなチューブでも,パイエルス転移による結合交替により バンドギャップが生じてしまうという議論もあることに注意が必要である[3].



Fig.1.11 Electronic density of states for (a) armchair (5,5), (b) zigzag (9,0) (c) zigzag (8,0) SWNTs.

1.5 研究の目的

現在,カイラリティによって金属や半導体になることや,直径に依存するバンドギャップを 持つといった SWNT の特異な電気的性質を利用した電子デバイスの実現に向けて,世界中で精 力的に研究が進められている.しかし,現時点では SWNT のカイラリティを制御することは不 可能であり,合成された SWNT サンプルは様々なカイラリティの SWNT の混合物である.その ため,サンプル中の SWNT の電気伝導性やバンドギャップはそれぞれのチューブによってまち まちであり,そのことが SWNT を用いた電子デバイスの実現に向けての大きな障壁となってい る.そこで,本研究では最近報告された近赤外蛍光分光によるカイラリティ測定法を確立し, さまざまな温度で生成したアルコール CCVD サンプルの蛍光測定を行い,カイラリティとの依 存性について考察する.また,世界的に標準のサンプルとなっている HiPco サンプルについて

第2章 分析方法

2.1 吸光分光分析法

2.1.1 原理

原子や分子はそれぞれの構造に応じた電子のエネルギー準位構造をもっている.固体はたくさ んの原子が集まって出来ているが,特に結晶の場合には原子が規則正しく配置する.その結果, それぞれの原子のエネルギー準位に加えて周期的に配置しているという事情からパンド状に幅を 持ったエネルギー準位の価電子帯,エネルギーパンドを生じる.それらのエネルギー準位構造は 原子,分子,結晶の種類ごとにはっきりと決まっていて,原子や分子,結晶が光を吸収するのは それぞれのエネルギーの状態が変化することに起因している.すなわち,ある2つのエネルギー 状態間のエネルギー差に光のエネルギーが一致したとき,物質の状態はその光を吸収してある状 態から次の状態に遷移する.これが光の吸収の基本的な仕組みである.従って,特定の波長の光 を物質が吸収,放出することから,ある物質はその物質に固有の色や吸収スペクトルを持つこと になる.更に,上記の理由に加えて,物質固有のスペクトルを決めるもう一つの要因がある.実 際には電子はエネルギー準位間ならどこからどこへでも遷移できるわけではなく,特定の規則を 満たす準位間にのみ遷移が起こる.この規則のことを遷移則と呼ぶ.これらをまとめると,構造 と電子配置でエネルギー準位が決まり,遷移則がエネルギー準位間の可能な遷移を決め,スペク トルが決まる,ということになる.これらの仕組みにより物質が固有の光吸収スペクトルを持つ ことから物質に関する情報を得るのが光吸収分光法である.

2.1.2 吸光度

光吸収分光における定量分析は,ランベルト=ベール(Lambert=Beer)の法則を基礎として行われる[8].ランベルト=ベールの法則によれば,濃度C(mol/l),厚さb(cm)の均一な吸収層を単色光が通過するとき,入射光の強度 I_0 と透過光の強度Iの間には

 $A = -\log(I/I_0) = \varepsilon Cb \tag{2.1}$

の関係がある I/I_0 を透過率 (transmittance), A を吸光度 (absorbance) という . (mol⁻¹/cm⁻¹) は物質に固有な定数でモル吸収係数 (molar absorption coefficient) と呼ばれる . 光吸収スペクトルは,通常この吸光度 A を縦軸にとり,入射光波長もしくは入射光のエネルギーを横軸にとってプロットされる.



Fig.2.1 Schematic of absorption spectrophotometer [9].

2.1.3 測定装置

Fig.2.1 に本研究で用いる紫外,可視,近赤外吸収スペクトル測定用分光光度計の光学系を示す. 光源からの光はダブルモノクロメータによって単色光に分光され,セクター鏡によって,一方は 試料セルを他方はリファレンスセルを通過して検出器に入射する.2 つのセルを透過した光の強 度比が上記の *I*/*I*₀ であるからこれを計測しながらモノクロメータを走査して光の波長に対して検 出器からの信号を記録し吸収スペクトルを得る.

自記分光光度計:

製造元:Hitachi

型式: U-4000

2.1.4 単層カーボンナノチューブの光吸収スペクトル

SWNT の光吸収スペクトルを得るためには, SWNT の光吸収測定用サンプルの作成に工夫が必要である.最初の SWNT の光吸収スペクトルは Chen ら[10]により報告された.彼らの手法は化学

修飾して可溶化した SWNT 水溶液を用いて吸光スペクトルを得るというものであった.Kataura ら[11]は,SWNTをエタノール中に超音波分散した後,エアブラシを用いて石英基板上にSWNT を吹き付けた試料の光吸収測定を行い , 様々な直径分布を持つ SWNT サンプルの光吸収ピークと Tight-binding 法による SWNT のエネルギーバンド計算との比較により, SWNT の吸収ピークとバ ンドギャップの対応を明らかにした.最近では,O'connell ら[12]により,SDS (sodium dodecyl sulfate)の D₂O 溶液中に,SWNT を超音波破砕機で分散し更に超遠心機で遠心分離をすることで, 孤立化した SWNT のみを取り出すことによって ,SWNT のバンドギャップを反映した鋭いピーク を持つ吸光スペクトル及び蛍光スペクトルの測定が可能であることが示されている.Fig.2.2 に, HiPco法で合成された SWNTを SDS の D₂O 溶液中で超音波分散した試料の光吸収スペクトルを示 す.このサンプルでは遠心分離は行っていない.この SWNT サンプルの平均直径は約1nm 程度で あることが分かっており, Fig.2.3 に示した Kataura plot[11]との比較により, Fig.2.2 の吸収スペク トルのうち 1eV 付近のブロードなピークは半導体 SWNT の 1 次元 vHs (van Hove singularities) に よる電子状態密度のピーク間の遷移 S1 によるものであることが分かる.また, 1.5-2 eV に広がる ピークは半導体 SWNT の2番目の vHs ピーク間遷移 S2 に対応しており ,2.5eV 付近にはわずかで あるが金属 SWNT 由来の M2 ピークが存在している.S1,S2,M2 と高エネルギーの VHS ピーク 間遷移ほどブロードになっていることも,Kataura plotからの予測と矛盾しない.尚,高エネルギ ー側へのバックグラウンドの緩やかな増加は電子の集団励起である プラズモンに起因するもの である.



3 М3 Energy separation (eV) S4 08 စစ္စ 2 **S**3 M1 Semiconductor S2 **S**1 0 1.5 1 Diameter (nm)

Fig.2.2 Optical absorption spectra of HiPco SWNTs in SDS-D2O suspension without centrifugation.

Fig. 2.3 Kataura plot (transfer energy = 2.9eV)

2.2 蛍光分光分析法

2.2.1 原理

蛍光発光も基本的には光吸収と同様に分子や結晶のエネルギー準位構造に起因する.光を吸収 して基底状態から励起状態に遷移した後,分子や結晶はもう一度基底状態にもどる.このときに, 内部変換のように熱エネルギーを出して緩和する場合もあれば,ある遷移確率で光を出して遷移 する場合もある.この発光現象はどのエネルギー準位から遷移するかにより蛍光,りん光などさ まざまな種類があるが,それらのスペクトルもまた物質に固有なものであることから,吸光分析 同様物質の特定などに非常に強力な情報を与える.

Fig.2.4 に,エネルギー準位および吸光と発光仮定の概念図を示す[8].光吸収で励起状態に遷移 した分子や結晶は緩和して基底状態に戻るが,特にスピンに対して許容である励起1重項状態か ら基底状態への S_n-S₀ 遷移による放射遷移から生じる発光を蛍光という.また,1重項から3重項 への項間交差を経て,三重項から一重項への緩和による発光をりん光と呼ぶ.蛍光分析法では吸 光に加えて蛍光波長の情報が加わることから吸光分析法と比較して分析の選択性が高い.従って, 蛍光スペクトルのピーク位置や形から化合物を同定することも可能である.単層カーボンナノチ ューブの蛍光については第3章にて詳しく説明する.



Fig.2.4 Schematic diagram of absorption and emission.

2.2.2 測定装置

Fig.2.5 に本研究で使用する近赤外蛍光分光装置の概略図を示す.光源の Xe ランプからの光は 励起用モノクロメータによって単色光に分光され,ビームスプリッタで2つの光束に分けられ, 一方は励起光リファレンス用フォトダイオードへ,他方は試料に照射される.試料から放射され る蛍光をもう一つのモノクロメータで分光して液体窒素で冷却した固体素子で検出し記録すると 蛍光スペクトルが得られる.尚,本研究では回折格子の特性に起因するレイリー散乱の2次効果 の影響をカットするために試料室の励起光入射部に450nm 以下の光をカットするフィルター,試 料室の発光検出側に830nm 以下の光をカットするフィルターを用いた.

蛍光分光器:

製造元:Horiba JY

型式: SPEX Fluorolog-3

液体窒素冷却 InGaAs 近赤外用ディテクター

製造元: Electro-Optical Systems Inc.

型式: IGA-020-E-LN7



Fig.2.5 Schematic of fluorescence spectrophotometer

短波長カットオフフィルター:

型式:KV450

赤外透過フィルター:

製造元:シグマ光機株式会社

型式:ITF-50S-83IR

2.2.3 スペクトルの補正

得られたスペクトルには分光器,ディテクター,フィルターなどの様々な特性に依存するひず みが含まれている為,これらを取り除く補正関数を得られたスペクトルに掛けてやる必要がある. 最終的なスペクトルの信号を *S*_t,補正を掛けていない検出信号を *S* で表すと,*S* と *S*_tの関係は次 のようになる.

$$S_t = \frac{(S-D)S_c F_m F_x}{RR_c} \tag{2.2}$$

ここで,D は固体素子ディテクターのダークカウント,S_e は装置全体の要因を含めたディテクタ ーでの波長感度依存を補正する補正関数,R は励起光リファレンス用フォトダイオードの検出信 号,R_eはリファレンス用フォトダイオードの波長依存性の補正関数,F_xは励起側のフィルターの 波長依存性の補正関数,F_mは発光側のフィルターの波長依存性の補正関数である.具体的に説明 すると,まず検出信号Sからあらかじめ記録しておいた光の入射が0のときのディテクターのダ ークカウントDを差し引く.次に,ディテクター及び装置全体としての信号検出能の波長依存性 の補正関数S_eを掛け,それを励起光リファレンス用フォトダイオードの検出信号Rで割る.更に 発光検出側のフィルターの波長依存性の補正関数F_mを掛けると,ある一種類の励起光波長での蛍 光測定に関しては完全に補正されたスペクトルとなり,各蛍光ピーク間の相対強度は正しいもの となる.しかし,本研究では励起光波長を細かく変化させて,蛍光ピークの強度を励起波長と発 光波長方向にも正しい必要がある.ここまでの補正では,励起光リファレンス用フォトダイオー ドの感度の波長依存性を反映した各励起波長でのスペクトルの全体的な強度変化を補正していな いため,これを補正するために全体をR_eで割る.ちなみに,1/R_eはフォトダイオードの感度の波 長依存性の関数そのものである.すなわち,リファレンス R の感度が高い領域ほど本来の励起光 強度よりも大きな値で全体を割ってしまっているため,その励起波長でのスペクトルは本来の信 号よりも小さく見積もられてしまっている.そこに,1/R_cを掛け算することによってもう一度小 さく見積もった分をキャンセルしているのである.最後に,励起光側の450nm以下の光をカット するためのフィルターによる,励起波長に依存する強度低下をキャンセルするための補正関数を 掛ければ,異なる励起波長による蛍光ピークの同士の相対強度に関して正しい結果が得られる. 付録にそれぞれの補正関数のグラフを示す.

2.3 ラマン分光法

2.3.1 原理

() ラマン散乱

固体物質に光が入射した時の応答は,入射光により固体内で生じた各種素励起の誘導で説明され,素励起の結果発生する散乱光を計測することによって,その固体の物性を知ることができる. ラマン散乱光は分子の種類や形状に特有なものであり,試料内での目的の分子の存在を知ること ができる.またラマン散乱光の周波数の成分から形状について情報が得られる場合あり,分子形 状特定には有効である.ここでラマン分光光測定について簡単な原理を示す[13-15].

ラマン散乱とは振動運動している分子や結晶と光が相互作用して生じる現象である.入射光を 物質に照射すると,入射光のエネルギーによって分子はエネルギーを得る.分子は始状態から高 エネルギー状態(仮想準位)へ励起され,すぐにエネルギーを光として放出し低エネルギー準位(終 状態)に戻る.多くの場合,この始状態と終状態は同じ準位で,その時に放出する光をレイリー 光と呼ぶ.一方,終状態が始状態よりエネルギー準位が高いもしくは低い場合がある.この際に 散乱される光がストークスラマン光及びアンチストークスラマン光である.

次にこの現象を古典的に解釈すると以下のようになる.ラマン効果は入射光によって分子の誘 起分極が起こることに基づいている.電場 E によって分子に誘起される双極子モーメントは

 $\mu = \alpha E$

(2.3)

のように表せる.等方的な分子では,分極率αはスカラー量であるが,振動している分子では分 極率αは一定量ではなく分子内振動に起因し,以下のように変動する.

$$\alpha = \alpha_0 + (\Delta \alpha) \cos 2\pi v_k t \tag{2.4}$$

また,入射する電磁波は時間に関しての変化を伴っているので

$$\mu = \alpha E^{\circ} \cos 2\pi v_0 t \tag{2.5}$$

と表される.よって双極子モーメントは

$$\mu = \left[\alpha_{\theta} + (\Delta \alpha) \cos 2\pi v_k t\right] E^{\circ} \cos 2\pi v_0 t \tag{2.6}$$

$$= \alpha_{\theta} E^{\circ} \cos 2\pi v_0 t + \frac{1}{2} (\Delta \alpha) E^{\circ} \left[\cos 2\pi (v_0 + v_k) t + \cos 2\pi (v_0 - v_k) t \right]$$
(2.7)

と,表現される.

この式は, μが振動数 № で変動する成分と振動数 № ± № で変動する成分があることを示している. 周期的に変動するモーメントを持つ電気双極子は,自らと等しい振動数の電磁波を放出する(電 気双極子放射).つまり物質に入射光(周波数 №)が照射された時,入射光と同じ周波数 № の散乱 光(レイリー散乱)と周波数の異なる散乱光(ラマン散乱)が放出される.この式において,第 二項は反ストークス散乱(№+ №),第三項はストークス散乱(№- №)に対応し,ラマン散乱の成 分を表している.ただし,この式ではストークス散乱光とアンチストークス散乱光の強度が同じ になるが,実際はストークス散乱光の方が強い強度を持つ.散乱光の強度は,入射光とエネルギ ーのやり取りをする始状態にいる分子数に比例する.あるエネルギー準位に分子が存在する確率 は,ボルツマン分布に従うと考えると,より低いエネルギー準位にいる分子のほうが多い.よっ て,分子がエネルギーの低い状態から高い状態に遷移するストークス散乱の方が,分子がエネル ギーの高い状態から低い状態に遷移するアンチストークス散乱より起きる確率が高く,その為散 乱強度も強くなる.ラマン測定では通常ストークス散乱光を測定し,励起光との振動数差をラマ ンシフト(cm⁻¹)と呼ぶ.横軸にラマンシフトを,縦軸に信号強度を取ったものをラマンスペクトル という.

()共鳴ラマン効果

ラマン散乱の散乱強度 S は励起光源の強度 I,およびその振動数 w を用いて

$$S = K (v_0 - v_{ab})^4 |\alpha|^2 I$$
(2.8)

K: 比例定数

v₀: 励起光の振動数

I: 励起光の強度

と表すことが出来る.ここで, v_{ab} 及び α は,

$$v_{01} = \frac{E_1 - E_0}{h}$$
(2.9)

$$\alpha = \frac{e^2}{m} \sum \frac{f_{ij}}{v_{eij}^2 - v_0^2}$$
(2.10)

- *E*₀: 励起光入射前の分子のエネルギー準位
- *E*₁: 入射後のエネルギー準位
- *h*: プランク定数
- e: 電子の電荷
- *m*: 電子の質量
- f_{ii} : エネルギー準位 $E_i \ge E_i$ 間の電子遷移の振動子強度
- *V_{eii}*: エネルギー準位 *E_i* と *E_i* 間の電子遷移の振動数

で与えられる.共鳴ラマン効果とは,入射光の振動数が電子遷移の振動数に近い場合, αの分母が 0に近づき,αの値は非常に大きな値となることで,ラマン散乱強度が非常に強くなる現象である (通常のラマン強度の約10⁶倍).よって共鳴ラマン効果において,用いるレーザー波長に依存し スペクトルが変化することに注意する必要がある.

()分解能

分解能を厳密に定義することは難しいが,ここでは無限に鋭いスペクトルの入射光に対して得られるスペクトルの半値幅を目安とする.機械的スリット幅 S_m mm と光学的スリット幅 S_p cm⁻¹は分光器の線分散 d_{φ} cm⁻¹ mm⁻¹で

 $S_p = d_{\tilde{\nu}} S_m \tag{2.11}$

と表現できる .更に線分散は ,スペクトル中心波数 \tilde{v} cm⁻¹と分光器の波長線分散 d_{λ} nm mm⁻¹で , $d_{\tilde{v}} = \tilde{v}^2 d_{\lambda} \times 10^{-7}$ (2.12)

と,表される.ツェルニー ターナー型回折格子分光器の場合,波長線分散は,分光器のカメラ 鏡焦点距離 $f \mod$,回折格子の刻線数 $N \mod^{-1}$,回折光次数 m で,

$$d_{\lambda} \sim \frac{10^6}{fNm} \tag{2.13}$$

と近似的に求まる.これらから,計算される光学的スリット幅 S_{n} cm⁻¹を分解能の目安とする.

2.3.2 測定装置

本研究で用いるマイクロラマン分光装置の概要を Fig.2.6 に示す.Ar レーザー及び He-Ne レー ザー光をカプラーで光ファイバーに導き顕微鏡の対物レンズを通過させサンプルステージ上のサ ンプルに入射させる.サンプル上で生じた後方散乱光は光ファイバーで分光器の入射スリットま で導かれる.マイクロラマン装置と同様,励起レーザーはバンドパスフィルターでレーザーの自 然放出線を,散乱光はノッチフィルターでレイリー光を除去されている.途中にある励起レーザ ー光を反射させているダイクロイックミラーは少しでもラマン分光測定の効率を上げるため,レ イリー光を十分反射しラマン散乱光を十分よく透過する特性を有するものである.そのため,バ ンドパスフィルター,ノッチフィルター同様,励起レーザーを変更した場合,このダイクロイッ クミラーも合わせて変更しなければならない.マイクロラマン分光装置では励起レーザー光はレ ンズで集光されているため,そのスポットサイズは最小1µm 程度と小さくすることが可能であり, 位置あわせも顕微鏡または CCD カメラ像で観察しながらできるため,非常に小さなサンプルでも ラマン分光測定が可能である.また,散乱光を偏光フィルターに通過させることも出来るため, ラマン散乱の偏光特性の測定も可能である.

分光器:

製造元:Chromex

型式: 500is 2-0419



Fig.2.6 Schematic of micro-Raman spectroscope.

CCD 検出器: 製造元:Andor 型式:DV401-FI 光学系: 製造元:Seki Technotron 型式:STR250

2.3.3 単層カーボンナノチューブのラマンスペクトル

アルコール CCVD 法によって合成した SWNT の典型的なラマンスペクトルを Fig.2.6 に示す. ラマン活性な振動モードは既約表現で A_{1g} , E_{1g} 及び E_{2g} であり, SWNT には 15 または 16 個のラ マン活性モードがあることが群論から知られている.SWNT のラマンスペクトルの特徴は, 1590 cm⁻¹付近の G-band と呼ばれる A_{1g} , E_{1g} 及び E_{2g} 振動成分が混合したピーク, 150~300 cm⁻¹程度 の領域に現れる Radial Breathing Mode (RBM) と呼ばれる A_{1g} 振動成分のピーク及び 1350 cm⁻¹付 近に現れる D-band の 3 つである.

1590 cm⁻¹付近の G-band は結晶質の炭素の存在を示すピークであり, SWNT やグラファイトに 対して現れる.G-bandの低周波数側に位置する約1560cm⁻¹付近にはグラファイトのラマンスペク トルでは現れないピークが存在する.これは SWNT が円筒構造を持つ事から生じたゾーンホール ディング効果によるピークである.1590 cm⁻¹付近の最も高いピークと約1560 cm⁻¹付近にピークを



Fig. 2.6 Raman scattering of SWNTs generated from ethanol at 800 °C.

確認できる場合は SWNT が生成されている可能性が高い.

1350 cm⁻¹ 付近に現れる D-band (defect band) はグラファイト面内の乱れおよび欠陥スペクトル に起因する.このピーク強度が大きい場合にはアモルファスカーボンや格子欠陥を多く持った単 層カーボンナノチューブまたは多層カーボンナノチューブが存在していることを意味している. ラマン分光測定から単層カーボンナノチューブの収率を見積もる場合には G-band と D-band の強 度比 (G/D 比)を用いる.G-band 及び D-band の強度から単層カーボンナノチューブの絶対量を 見積もることは出来ないが,試料中の単層カーボンナノチューブの質や純度を比較することは可 能である.

200 cm⁻¹ 付近の RBM のピークは SWNT 特有のピークである. RBM のピークの波数は直径の逆数に比例しており,基本的にカイラリティ(*n*, *m*)に依存しないことが分かっている. RBM のピークのラマンシフト値からおおよその SWNT の直径が予想可能である.これまで実験や理論計算結果から, RBM のピークのラマンシフトとそれに対応する SWNT の直径の関係式がいくつか提案されているが本研究では,ラマンシフト w cm⁻¹ と直径 *d* nm の関係式,

 $w(\text{cm}^{-1}) = 248/d(\text{nm})$

(2.13)

を用いて SWNT の直径を見積もることとする[15-17].SWNT のラマンスペクトルは共鳴ラマン散 乱であることから励起光波長によって現れる RBM ピークが変化することに注意が必要である. 観測される RBM ピークが半導体 SWNT によるものか,金属 SWNT によるものであるのかといっ



Fig.2.7 Kataura plot.

た解釈には,Kataura plot が便利である.参考と して,Fig.2.7 に本研究で用いた3つの波長の異 なる励起レーザーのエネルギーを Kataura-plot 上に青,緑,赤の線で示した.Kataura-plot によ リ,そのエネルギーの励起レーザーを用いた場 合に Kataura plot 上に表されている半導体及び 金属 SWNT のうち,おおよそどの程度の直径の SWNT が励起されて共鳴ラマン散乱を起こす かを予測することが出来る.また,横軸を直径 のかわりに式(2.13)でラマンシフトとしてや れば,直接ラマンスペクトルと比較することが 出来るため非常に便利である.

第3章 実験と結果

3.1 実験方法

3.1.1 SWNT の蛍光の原理

Fig.3.1(a)に,カイラル指数(10,5)で指定される SWNTの Tight-Binding 計算による電子状態密度(electronic density of states, DOS)を示す.カイラル指数(10,5)のナノチューブは,Fig.3.1(a)から分かるように価電子帯と伝導電子帯の間にバンドギャップが生じており,半導体ナノチューブである.このような半導体ナノチューブは,Fig.3.1(a)中でのv2 c2遷移により光を吸収し,c1 まで無輻射遷移により緩和した後,ある遷移確率でc1 v1遷移によって蛍光を発すると考えられる[18].このような SWNTのバンド構造は個々の SWNT種のカイラル指数(n,m)に特有であり,光吸収波長と蛍光発光波長の組み合わせは SWNTによって一意に定まる.従って,半導体 SWNT に関しては,蛍光ピーク強度を励起光波長と蛍光発光波長の関数としてプロットすれば,各々の SWNT は各々の蛍光ピークと一対一で対応することから,サンプル中の半導体 SWNTのカイラリティ分布をそれぞれの蛍光ピークの相対強度として知ることが出来る.ただし,ここでは SWNT の量子収率のカイラリティ依存性に関する知見は今のところ得られていないことから,全ての



Fig.3.1 Electronic density of states (DOS) calculated in a tight binding model for (a) semiconductor (10,5) and (b) metallic (10,10) nanotubes.

種類の SWNT の量子収率が等しいと仮定していることに注意が必要である.一方, Fig.3.1 (b)に示 したカイラル指数 (10,10) のアームチェア型ナノチューブの場合,フェルミレベルにおいて有限 の電子状態密度を持つことからこれは金属ナノチューブであり,vHs (van-Hove singularity)ピー ク間の遷移による光吸収は生じるが,蛍光発光はしないと考えられる.SWNT は通常パンドルの 状態で合成されるが,バンドル中には様々なカイラリティの SWNT が混在していると考えられ, 当然金属的 SWNT もある確率でパンドル中に含まれていると推測される.ここで,このような SWNT バンドルに光を照射した場合,それぞれのナノチューブはそれぞれのバンドギャップに従 って光を吸収するが,まず,それぞれの SWNT のバンドギャップ自体がバンドル化の影響で変調 を受ける[19].さらに,半導体ナノチューブが励起状態にあるときにバンドル中に金属ナノチュー ブが存在すると,半導体ナノチューブは蛍光を発せずに緩和して基底状態に戻ってしまうと考え られている[12].そこで,SWNT を蛍光発光させるには,個々の SWNT を何とかして孤立化させ る必要がある.

3.1.2 測定サンプルの作成方法

SWNT を孤立化させるために, O'connell ら[12]は SDS の D₂O 溶液中で SWNT を超音波破砕機 で分散させた試料を超遠心機にかけるという手法を開発した.この方法は,まず SDS と超音波破 砕機によって試料中の SWNT を 80nm から 200nm くらいの長さに引きちぎり,孤立化させた後, SDS のミセルに囲まれたバンドル状の SWNT と,ミセルに囲まれた孤立 SWNT の比重の違いを 利用して,バンドルのチューブだけを沈めてしまうことで測定サンプル中の孤立 SWNT の割合を 飛躍的に増大させる手法である.遠心力などの実験条件は,3.2 実験条件において詳しく検討する. 以下に基本的な SWNT の分散手順を示す.

界面活性剤の D₂O 溶液中に SWNT サンプルを適量 (SWNT サンプルにより適宜決定, 典型的 には HiPco サンプルで 1mg, アルコール CCVD サンプルで 10mg 程度)入れ, 10 分間程度超 音波洗浄器で分散する.

horn 型超音波処理装置で1時間程度超音波処理を行う.(エネルギー密度:460W/cm²) 超音波処理が終了したら,直ちに遠心分離装置に移し,遠心処理を行う. 遠心処理の終了後,直ちに遠心チューブの上澄み(全体の1/3程度)を注意深くスポイトで取

り出す.

超音波処理装置: 製造元:Dr. Hielscher GmbH 型式:UP-400S

遠心機 1: 製造元:SIGMA 型式:2-16(ロータ:S12148) 遠心機 2: 製造元:Hitachi Koki 型式:CS120GX(ロータ:S100AT6)

3.1.3 蛍光測定と3次元マップの作成

HiPco 法で合成された SWNT について, それぞれの励起波長に対して測定された発光スペクト ルから作った蛍光の等高線マップを Fig.4.3 に示す.スペクトルの測定では,光路長さ1cmの蛍光 セルに試料を注ぎ測定を行った.サンプルの作成パラメータとしては, horn 型超音波処理装置に よる超音波処理をエネルギー密度460W/cm²で60分間 遠心分離は遠心機1を用いて遠心力18,000 - 20,627g で 24 時間行った.スペクトルの測定ステップは励起側と発光側ともに 10nm,測定範囲 は発光側が 810nm~1550nm, 励起光側が 450nm~930nm とした. 一回一回の測定では, 励起光波 長を固定してその励起光に対する蛍光発光のスペクトルを測定している.Fig.3.2 に示した蛍光マ ップは, 蛍光発光強度を蛍光発光波長と励起光波長の関数としてプロットしたものである. この ようなプロットは汎用行列計算可視化ソフト MATLAB を用いて作成した. Fig.3.2 において, 黄 色い円の内側にいくつかのピークが確認できる.これらのピークが,SWNTのv2 c2励起による c₁ v₁ 遷移の蛍光ピークである.画面上部左側の巨大な線状のピークは励起光自体のレイリー散 乱であり,その右側のいくつかのピークは振動励起を伴う v1 c1励起によるピークであると考 えられる[18].黄色い円の内側に示した SWNT の蛍光ピークは,それぞれがあるカイラル指数 (n,m) で表される SWNT それぞれに 1 対 1 で対応していると考えられる . 従って , サンプル中 に含まれる SWNT のカイラリティ分布が変化すれば , これらの蛍光ピークの相対強度が変化する ことになり,これらのピークの相対強度比から,SWNT サンプル中のカイラリティ分布を知るこ とが出来る.



Fig.3.2 Contour plot and 3-D plot of normalized fluorescence intensity versus excitation and emission wavelength for SWNTs synthesized by HiPco process.

3.1.4 蛍光ピークのカイラル指数へのアサインメント

Bachilo ら[18]は,第三近接の炭素原子までを考慮した Tight-binding 計算[20]とラマン分光法に よる RBM のスペクトルを用いて,それぞれの蛍光ピークをそれぞれのカイラル指数への割り当て つ半導体 SWNT に割り当てた.Table 3.1 に,それぞれの蛍光ピークのカイラル指数への割り当て [18]を示す.また,Fig.3.3 に HiPco 法で合成された SWNT の蛍光マップと,蛍光ピークのカイラ ル指数への割り当てを重ねて示す.サンプルの作成パラメータとしては,hom 型超音波処理装置 による超音波処理をエネルギー密度 460W/cm² で 60 分間,遠心分離は遠心機 2 を用いて遠心力 140,000g 183,000 g で 1 時間行った.スペクトルの測定ステップは励起側と発光側ともに 5nm, 測定範囲は一回の測定時間の制約のために励起波長を 470nm から 750nm,発光波長を 810nm から 1300nm と 励起波長が 650nm から 930nm,発光波長が 1150nm から 1550nm の二つに分けた Fig.3.3 から,HiPco 法で合成された SWNT に関して,Bachilo らの結果とほぼ同じ位置に蛍光ピークが観 測されたことが分かる.このことから,観測された蛍光ピークは SWNT 由来のものであり,本測 定においても彼らの結果をほぼ再現出来ていると考えられる.



Table.3.1 Spectral data and assignment

for SWNTs [18]

3.1.5 カイラリティ分布図

Fig.3.4 に,横軸を SWNT の直径,縦軸をカイラル角として,Fig.3.3 で示した HiPco サンプルの 各蛍光ピーク強度を円の面積で表したカイラリティ分布図を示す.このカイラリティ分布図では, 全ての蛍光ピークの強度の合計に対する各蛍光ピークの強度の割合と円の面積が比例するように プロットした.従って,全ての円の面積の合計は常に一定となる.しかし,蛍光ピーク位置での 強度比をそのまま計算したものであるので,ノイズなどの影響により蛍光を示さなかったカイラ リティに対しても円が描かれていることに注意が必要である.図中の"+"印はこの直径範囲の全 ての半導体 SWNTを表す点を表示したものであり,その点に対応するカイラル指数ともに示した. 尚,薄い灰色で書かれたカイラル指数の SWNT については,今回の測定範囲では測定できない範 囲の蛍光ピークに対応している.以後,カイラリティ分布図はこの方法でプロットしたものを用 いる.Fig.3.4 から,本測定サンプルは直径がおよそ0.95nmを中心として分布していることがわか る.また,カイラル角に関しては,同程度の直径で比較するとカイラル角が 15 度以上の SWNT のピーク強度が若干大きく,カイラル角 15 度以下の SWNT のピーク強度は比較的弱いことがわ かる.カイラル角に関するこのような傾向は,HiPco サンプルについての Bachilo ら[21]による蛍 光測定(直径 1.1nm 以上の SWNT に関してはデータ無し)においても報告されている.



Fig.3.4 Diameter and chiral angle distribution of HiPco sample where the area of the circle at each chiral point denotes fractional intensity of each fluorescence peak.

3.2 実験条件

先にも述べたが, SWNT が蛍光を発することが確認されたのはつい最近のことである.そのため, 蛍光を測定するためのサンプルを作成する上で不可欠なパラメータが未だに確立されていない.そこで, ここでは SWNT サンプルの分散, 遠心時のパラメータなどについて検討する.horn 型超音波処理装置でのエネルギー密度, 分散時間に関しては以前に十分な検討がなされているので,以下の結果を採用した.また, エネルギー密度に関しては, 本装置の最高出力となっている.

- ・エネルギー密度:460W/cm²
- ・分散時間:60分

3.2.1 NaDDBS 濃度

Bachilo ら[21]の方法にならい,界面活性剤は sodium dodecylbenzene sulfonate (NaDDBS)を使用す ることにした.以前まで使用していた sodium dodecyl sulfate (SDS)との違いについては後述する. Fig.3.5 に NaDDBS 濃度を変えて HiPco サンプルを分散した結果の蛍光マップを示す.(a)は濃度 0.2wt%,(b)は0.5wt%である.1.0wt%については,遠心中の蒸発により蛍光をとるのに十分なサ



Fig.3.5 Contour plots of normalized fluorescence intensities for HiPco sample dispersed in D2O containing (a) 0.5 wt% of NaDDBS and (b) 0.2 wt% of NaDDBS

ンプル量が得られなかった.また,遠心分離はは遠心機1を用いて遠心力17,500-20,627gで24時間行った.Fig.3.5(a),(b)より,各ピークの位置及び,強度比は両方のサンプルでほとんど一致した. また,ここには示していないが蛍光強度も両方のサンプルでほぼ等しい値を示した.しかし,黄 色の枠内に注目すると,Fig3.5(b)ではSWNTのピークの位置にノイズがのることによりピークの 分解能の低下がみられた.



Fig3.6 Contour plots of normalized fluorescence intensities for HiPco sample centrifuged at (a) 450,000-604,000g for 1 h, (b) 140,000-183,000g for 1 h, (c) 55,000g-74,000g for 1 h, (d) 18,000-20,627g for 24 h

3.2.2 遠心力

Bachilo ら[21]や Lebedkin ら[22]の方法を参考に,遠心力は 55,000 - 74,000g で 1 時間,140,000 - 183,000g で 1 時間の遠心分離を行った.また,遠心分離機 1 の最大遠心力が 20,627g,遠心分離 機 2 の最大遠心力は 604,000g であることから,遠心力 18,000 - 20,627g,450,000 - 604,000g につ ても遠心分離を行った.Fig.3.6 にそれぞれの遠心力により遠心分離した HiPco サンプルの蛍光マ ップを示す.また,NaDDBS 濃度は 0.5wt%で,horn 型超音波処理装置による超音波処理をエネル ギー密度 460W/cm² で 60 分間行った.Fig.3.6 より,どの遠心力においてもピークが偏ることもなく,各ピークの強度比などに変化は現れなかった.また,ノイズレベルも低く各ピークについても高 い分解能が得られた.Fig.3.7 に格遠心力での主要なピークの蛍光強度を示す.Fig.3.7 より,遠心 力が 140,000 - 183,000g である時がもっとも蛍光強度が強い事がわかる.74,000g までの比較的低 い遠心力では,小さなバンドルなどが完全に沈むことができずに上澄み液中に残ってしまったために,それが消光の原因になったものと考えられる.また,604,000 という非常に強い遠心力では,孤立化した SWNT までもが沈んでしまい,蛍光サンプル中の SWNT 濃度が低くなってしまったためだと考えられる.



Fig.3.7 Fluorescence intensities for (a) (8,6) tubes, (b) (7,6) tubes, (c) (9,4) tubes

3.3 SDS による分散

Fig.3.8, Fig.3.9 に HiPco サンプルを SDS1.0wt%, 遠心力 140,000 - 183,000g で孤立化させた蛍光 サンプルの蛍光マップとカイラリティ分布図を示す.Fig.3.6の NaDDBS で分散した HiPco サンプ ルの蛍光マップと比較すると,励起・発光波長の大きい領域での蛍光強度が弱くなっている.つ



まり,太いナノチューブの孤立化が出 来ていないことを表している. Fig.3.10 に光吸収を示す.Fig.3.10 か らも,1400nm 以上の長波長側の吸収 ピークが消えており蛍光サンプル中 に太いナノチューブがいないことを 表している.

Fig.3.8 Contour plots of normalized fluorescence intensities for

HiPco sample dispersed in D2O containing 1.0 wt% of SDS





Fig3.9 Diameter and chiral angle distribution of HiPco sample dispersed in D2O containing 1.0 wt% of SDS where the area of the circle at each chiral point denotes fractional intensity of each fluorescence peak.

Fig3.10 Absorption spectra for HiPco sample dispersed in D2O containing (a) 1.0 wt% of SDS and (b) 0.5 wt% of NaDDBS

測定するアルコール CCVD サンプルは,温度のみを 850 ,750 ,650 と変えて合成した. その他の合成条件としては,スタンダードな方法を採用し,触媒はゼオライト担持のFe/Co2.5wt%, 原料ガスはエタノール,CVD 時間は 10 分間で行った.また,蛍光サンプルは SWNT が 10mg, 界面活性剤は NaDDBS0.5wt%,horn 型超音波処理装置による超音波処理をエネルギー密度 460W/cm²で 60 分間,140,000 - 183,000g で 60 分間の遠心分離により作成した.

3.4.1 アルコール CCVD サンプルの蛍光測定



Fig.3.11, Fig.3.12 に合成温度を変えてアルコール CCVD 法により合成した SWNT の蛍光マップ

とカイラリティ分布図を示す.Fig.3.11 より,合成温度が低くなるにつれて励起波長と発光波長が 短い側に蛍光のピークの分布が移動しているのがわかる.具体的に見ていくと,850 では(8,6) が主となっている.750 ではもっとも強いピークが(7,5)に移っている.650 においても(7,5)が もっとも大きなピークであるが,750 では(8,6)など長波長側のピークが強かったのが,(6,5)など の短波長側の直径が小さな SWNT のピークが強くなっている.つまり,合成温度を下げるにつれ てナノチューブの直径が小さくなっていることを表している. Fig.3.12 より,合成温度の低下と ともに直径が小さいくなり,カイラル角が 30 度に近い側,つまりアームチェア側に偏りが生じて いる事がわかる.また,Fig.3.3,Fig3.4 の HiPco サンプルと比較すると,HiPco は(8,6)を中心とし て全体的に広く分布しているのに対して,アルコール CCVD では直径範囲が狭く,カイラル角の 偏りも大きくなっている.



Tube diameter (nm)

Fig.3.13 に温度を変えて合成したアルコール CCVD サンプルの光吸収スペクトルを示す .900nm から 1600nm のピークは v_1 c_1 の遷移による吸光であり , 500nm から 900nm のピークは v_2 c_2 の 遷移による吸光である . それぞれの遷移においてエネルギーの低い , つまり長い波長の光の吸収 は大きい半径の SWNT によるものである . Fig.3.13 より , 温度が低くなるにつれてピークが短波 長側にシフトしており ,半径が小さくなっていることがわかる .また ,吸光のピークの分布も 850 では v_1 c_1 の遷移によるものが 1000nm から 1400nm にかけてであり Fig.3.11 (a)の蛍光の発光波長 とよく合致している . さらに v_2 c_2 の遷移における範囲においてもよく合致している . 同様に 750 ,650 においてもよく合致しており ,本研究で測定された蛍光スペクトルが明らかに SWNT サンプルの直径分布を反映していることがわかる .



Fig.3.13 Absorption spectra for alcohol CCVD sample synthesized at (a) 850, (b) 750, (c) 650

Fig.3.14 に励起光 635nm での蛍光スペクトル, Fig.3.15 に励起光 633nm でのラマンスペクトル の RBM を示す.このラマンスペクトルは, NaDDBS 溶液で分散した蛍光サンプルにレーザーを あてることによって観測した.つまり,液中でのラマンスペクトルである.Fig.3.14 より,合成温 度が低くなるにつれて(10,3),(8,6)といった太いナノチューブのピークが低くなり,直径が小さく なっているのがわかる.Fig.3.12 のラマンスペクトルでも温度が低くなるにつれて太いナノチュー ブのピークが小さくなっており,蛍光の結果とよく一致する.このことから,ラマンスペクトル との比較においても蛍光スペクトルが SWNT サンプルの直径分布を反映していることがわかる.





Fig.3.14 Fluorescence intensities for alcoholCCVD sample synthesized at (a) 850 , (b) 750 ,(c) 650 (Excitation at 635 nm)

Fig.3.15 Resonant Raman scattering spectra of SWNTs suspended in aqueous NaDDBS for alcohol CCVD sample synthesized at (a) 850 ,
(b) 750 , (c) 650 (Excitation at 633nm)

3.5 SWNT のセレクション

SDS での分散で太いナノチューブが観測されなかったことは先にも述べたが,それを逆手にとって細いナノチューブのみの選択的抽出を試みた.Fig.3.16,Fig.3.17 に HiPco 法により合成されたサンプルを SDS1.0wt%,horn 型超音波処理装置による超音波処理をエネルギー密度 460W/cm² で 60 分間,遠心分離を遠心力 450,000 - 604,000g で 60 分間行ったサンプルの蛍光マップとカイラリティ分布図を示す.蛍光スペクトルの測定範囲は励起波長が 500 から 900nm,発光波長が 900nmから 1300nm,測定ステップは 10nm とした.Fig.3.16 より,本来の HiPco サンプルではもっとも蛍光強度の最も強い(8,6)のピークがほとんど消えており,750 や 650 で合成したアルコール CCVD サンプルと似た蛍光スペクトルを示している.Fig.3.17 より,直径が 0.95nm 以上のナノチューブがほとんどいなくなっていることがわかる.また,(7,5)と(9,4),(7,6)の存在比も(7,5)が大きくなっており直径が 0.9nm から 0.95nm の範囲においてもナノチューブの減少がみられた.



Fig.3.16 Contour plot of fluorescence intensity versus excitation and emission wavelength for HiPco sample centrifuged at 450,000-604,000g



Fig.3.17 Diameter and chiral angle distribution of HiPco sample centrifuged at 450,000-604,000g where the area of the circle at each chiral point denotes fractional intensity of each fluorescence peak.

遠心分離の代わりに Filter を用いてバンドルと孤立化 SWNT の分離を行った.Fig.3.18 に NaDDBS0.5wt%で分散した HiPco サンプルの蛍光マップを示す.孔径は 0.2 µm,0.1µm,0.02 µmの3種類でろ過を行った.直径分布は孔径が小さくなるとわずかに太いほうにずれているが, 大きな差は得られなかった.また,蛍光強度は孔径が小さくなるほど弱くなった.

次に,SDS で分散した場合の蛍光マップを Fig.3.19 に示す.孔径が 0.1 µm,0.02 µm の場合は 直接では SWNT が透過することが出来なかったので,一度 0.2 µm でろ過した後に,0.1 µm,0.02 µm でろ過した.0.2 µm と 0.1 µm では直径の太い SWNT のピークが弱くなっていることがわか る.また,0.02 µm では(8,6)等の太い SWNT のピークが出てきているが,これはほとんどすべて





Fig.3.18 Contour plot of fluorescence intensity versus excitation and emission wavelength for HiPco sample dispersed in D2O containing 0.5 wt% of NaDDBS passed through filter (pore size is (a) 0.2 μ m, (b) 0.1 μ m, (c) 0.02 μ m) のナノチューブがフィルターに詰まっていたのを無理やり圧力をかけて押し出したことが関係していると思われる.

また,蛍光強度は NaDDBS と SDS 両方の場合とも遠心分離と比較すると $\frac{1}{3}$ から $\frac{1}{10}$ 程度になっている.

フィルター:

製造元:Whatman

型式: anotop 25





Fig.3.19 Contour plot of fluorescence intensity versus excitation and emission wavelength for HiPco sample dispersed in D2O containing 1.0 wt% of SDS passed through filter (pore size is (a) 0.2 μ m, (b) 0.1 μ m, (c) 0.02 μ m)

第4章 考察

4.1 カイラリティの偏り

アルコール CCVD 法において温度を下げて SWNT を合成すると , 直径が小さくなり , さらにカ イラル角も 30 度に近いほうに偏る傾向がある.さらに詳しく直径とカイラル角の関係を見ていく と, ACCVD サンプルだけでなく HiPco サンプルにおいても, 直径が 1nm 以上ではカイラル角に 偏りがほとんど無く ,直径が 0.85nm 以下になるとカイラル角がアームチェア側に偏っていること がわかる.また,直径が 0.85nm 以下でカイラル角が 15 度以上のものは(6,5), (7,5), (8,3), (8,4)と4 つあるのに対して,15度以下のものは(9,1),(9,2)と2つしかない.そのために,細いチューブの少 ない HiPco サンプルやアルコール CCVD850 のサンプルでは ,カイラル角が偏っているという見 方もできそうではある.しかし,カイラリティ分布図に(9,1)の円が表れているが蛍光マップには あらわれておらず , この円はノイズによるものと考えられる . (9,2)は(8,4), (7,6)の影に乗っている ために実際の存在量よりも大きくカイラリティ分布図にあらわれている.よって,直径が0.85nm 以下の範囲においてはカイラル角が15度以上のものがほとんどであることがわかる.なぜ直径が 小さいとアームチェア側にカイラリティがよるのかという疑問に対して,ナノチューブの生成モ デルについて考える必要がある .有名なものとしてヤムルカモデル[23]というものがあるが ,これ はナノチューブ生成の初期の段階でナノチューブの頭であるキャップが作られ,それが伸びてい くことにより成長していくというものである.つまり,最初にできるキャップがナノチューブの カイラリティを決定しているものと考えられる、半径が同等のものならより構造の安定なキャッ プができやすいはずであり,そのキャップに応じた SWNT が成長すると考えられる.Fig.4.1 に



Fig.4.1 Number of IPR(isolated pentagon rule) cap.

SWNT キャップの IPR(isolated pentagon rule)による異性体数を示す. IPR とは,五員環同士が隣り 合わないという規則である.Fig.4.1 より,直径の小さな SWNT ではとりうるキャップの数が極端 に少ないことがわかる.特に,長径の等しい(6,5)と(9,1)はとりうるキャップの形が1つしかなく, (9,1)のキャップは構造的に不安定であると考えられる.よって,ナノチューブの直径を小さくす ることがそのままカイラリティの制御につながるといえる.

4.2 SDS によるセレクション

4.2.1 SWNT の密度

まず,SWNTの密度について考える.SWNTの直径をd,界面活性剤の長さを とすと,単位 に長さあたりの体積は界面活性剤の長さも含まれるので $\pi \left(\frac{d}{2} + \alpha\right)^2$ となる.また,重量はナノチ ューブも界面活性剤もナノチューブの直径にほぼ比例すると考えられるので πdk となる.ここで kは比例定数としておいているが,正確にはdと の関数になることに注意が必要である.

$$\rho = \frac{kd}{\left(\frac{2}{d} + \alpha\right)^2} \tag{4.1}$$

したがって,界面活性剤で孤立化された SWNT の密度は,

と表せる.

Fig.4.2 に界面活性剤として SDS を用いた場合の SWNT の密度と直径の関係を示す.ここで, は SDS の長さであるので 2nm とし,kは O'connell ら[12]の計算により(8,8)の SWNT の密度が約 1.0g/cm³とされていることから,その結果にあわせて 5.93×10⁻⁷g/cm²とした.この結果から, D₂O の密度と同じである 1.1g/cm³となるのは,直径が約 1.3nm の時となる.よって,SDS により 孤立化し,遠心分離により抽出が出来るのは直径が 1.3nm までの SWNT だと考えられる Lebedkin ら[22]の PLV(pulsed laser vaporization)法によって合成された SWNT の蛍光測定において,NaDDBS での分散では 1.4nm 以上のナノチューブが観測されているのに対して,SDS による分散では直径が 1.321nm である(12,7)のナノチューブまでしか蛍光が観測されておらず,式(4.1)と結果がよく合 致している.また,NaDDBS に囲まれたナノチューブは SDS の場合と比べてかなり軽いこともわ



Fig.4.2 The approximate density of an individual SWNT encased in a close-packed columnar SDS micelle.

かる.

4.2.2 SDS による SWNT のセレクション

今回の実験では,直径が0.95nm以上のHiPco法により合成されたSWNTを除去し,細いSWNT のみを取り出すことに成功した.本来ならSDSを用いた場合は1.3nm以上のSWNTしか沈まな いはずだが,それよりも細いSWNTを除去できたのは,HiPcoサンプルの表面には触媒であるFe の微粒子が付着しているためにナノチューブ自体の重量がわずかに増加したため,もしくはHiPco サンプルには少なからず欠陥があるためにSDSのつき方が理想的な場合と異なり密度の増加につ ながったものと考えられる.また,アルコールCCVDサンプルにおいては直径による分離が出来 ていないことも,このことを裏付けている.

4.2 Filter 法

NaDDBS を用いて分散した時には,孔径を変えても蛍光ピークの分布は大差なかったが,SDS を用いた場合には直径の大きいナノチューブがフィルターを透過できなかった.直径が大きいと いってもほんの数 程度であり,これがそれほど大きな差となっているとは考えにくい.Fig.4.3 は原子1個あたりのポテンシャルを,チューブの直径に対してプロットしたものである.Fig.4.3 より,直径が小さいSWNT はひずみエネルギーが大きいために直径の大きいSWNT 比べるとエネ ルギー的に不安定である.そのために,超音波分散により直径の小さいSWNT は引きちぎられや すく,短くなっているものと考えられる.よって,直径の大きなSWNT は長さも長く,直径の小 さいSWNT は長さが短くなっており,長さの長いSWNT つまり直径の大きなものはフィルターを 透過できなかったと思われる.また,NaDDBS で分散した場合には孔径の小さな SWNT も透過で きたことに対して,SDS では透過できなかったことから,SDS は NaDDBS と比べて超音波分散時 にSWNTの周囲を取り囲むことによってSWNTへの衝撃を緩和する能力が高いものと考えられる.

フィルターを使った場合ではでは,孤立化した SWNT もフィルターに引っかかってしまうため に効率よくバンドルとの分離を行うことが出来ないために,遠心分離よりも蛍光強度が著しく劣 っている.そのため,遠心分離の代わりとしてフィルターを用いるのはあまりよい方法とは言え なそうである.



Fig.4.3 Calculated potential energy of each SWNT per one Carbon atom.

第5章 結論

5.1 結論

・ 蛍光測定用のサンプルのスタンダードな作成方法を確立した.以下にその条件を示す.
 NaDDBS 濃度: 0.5 wt%

遠心力 : 140,000 - 183,000 g

- 近赤外蛍光分光法による測定がナノチューブの直径分布において光吸収、ラマンスペクト ルとの矛盾が無いことを示した。
- ・ アルコール CCVD 法により合成した SWNT サンプルが合成温度の低下とともに直径が小さくなり,カイラル角も 30 度側に偏ってくることを示した.
- ・ SDS により, 直径の小さい HiPco サンプルを選択的に取り出せることを示した.
- ・ 超音波分散時の SWNT に与える衝撃が界面活性剤により異なり, それにより SWNT の長さ が変化することを示した.

5.2 今後の課題

本研究において,カーボンナノチューブの直径を小さくすることによってカイラリティをある 程度制御できることが示されたが,まだ直径の分布が広いために完全に制御できたとは言えない. 今後,さらに直径が小さく,直径分布が狭いSWNTサンプルの合成によりカイラリティの制御に 近づくと思われる.

SDS により直径が 0.95nm 以下の HiPco サンプルのみに分離することが出来たが, SDS よりも 重い界面活性剤を使用や H₂O などの D₂O より軽い液体中での遠心分離により ,さらに細い SWNT のみの分離が期待される.また, HiPco 法により合成された SWNT のみではなく,他の合成法に より合成された SWNT の直径による分離も行う必要がある.

謝辞

丸山研に配属になって1年間,この卒業論文を書くに当たって大変多くの方々にお世話になり ました.カーボンナノチュ - ブについて何も知らなかった私が卒業論文を書き上げることが出来 たのもひとえに研究室のみなさんをはじめ様々な人の協力あってのものでした.丸山先生にはカ ーボンナノチューブの面白さ,奥深さを教えて頂き,実験では多くのアドバイスを頂きました. ありがとうございました.井上満さん、渡辺誠さんには機材や薬品の購入のたびにお世話になり ました。ありがとうございました。宮内さんにはカーボンナノチューブについての基礎知識や実 験手法など一からすべて教えてもらいました.卒論を書けたのもひとえに宮内さんのおかげです. 本当にありがとうございました.クリーンルームで実験が一緒だった井上修平さん,吉永さん横 をと通るたびいつも道を譲っていただき,ご迷惑をおかけしました.渋田さん、村上さん,千足 さん,小川さん,谷口さん,五十嵐さん,枝村さんには実験やパソコンのことなどで様々なアド バイスを頂きました.大変感謝しています。また、庄司研の方々には私の研究の考察につきあっ て頂きました.ありがとうございました.最後に,蛍光分光機が故障した際に迅速に対応してい ただいた Horiba JY の馬場さん,毎日のように高性能な遠心分離機を使わせてくれた鷲津研の柳本 君にも大変お世話になりました.ありがとうございました. Fig.A.1 に,第2章2.2.3 で説明した補正関数のグラフをそれぞれ示す.



Fig.A.1 Correction functions

参考文献

[1] S. Iijima, Nature, 352, (1991) 56.

[2] S. Iijima, T. Ichihara, *Nature* **363** (1993) 603.

[3] 田中一義(編), カーボンナノチューブ-ナノデバイスへの挑戦, 化学同人(2001).

[4] P. Nikolaev, M. J. Bronikowski, R. K. Bradley, F. Rohmund, D. T. Colbert, K. A. Smith and R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **313** (1999) 91.

[5] K. Mukhopadhyay, A. Koshio, N. Tanaka, H. Shinohara, Jpn. J. Appl. Phys. 37 (1998) L1257.

[6] K. Mukhopadhyay, A. Koshio, T. Sugai, N. Tanaka, H. Shinohara, Z. Konya, J. B. Nagy, Chem. Phys.

[7] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, Ph. Avouris (Eds.), Carbon Nanotubes Synthesis, Structure, Properties and Applications, Springer (2001).

[8] 北森武彦・宮村一夫 (共著), 分析化学 分光分析 , 丸善 (2002).

[9] U-3500/U-4000 型自記分光光度計取扱説明書, Hitachi.Ltd. (1996).

[10] J. Chen, M. A. Hamon, H. Hu, Y. Chen, A. M. Rao, P. C. Eklund, R.C. Haddon, *Science*, 282 (1998)95.

[11] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezu, S. Suzuki, Y. Ohtsuka and Y. Achiba, *Synth. Met.*103 (1999) 2555.

[12] M. J. O' Connell, S. M. Bachilo, C. B. Huffman, V. C. Moore, M. S. Strano, E H. Haroz, K. L.Rialon, P. J. Boul, W. H. Noon, C. Kittrell, J. Ma, R H. Hauge, R. B. Weisman, R. E. Smalley, *Science*, 297 (2002) 593.

[13] 濱口 宏夫, 平川 暁子, "ラマン分光", 学会出版センター 1988.

[14] 大成 誠之助,"固体スペクトロスコピー", 裳華房 1994.

[15] 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, M. S. Dresselhaus, Science 275 (1997) 187-191.

[16] R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, Phys. Rev. B 61 (2000) 2981-2990.

[17] A. Jorio, R. Saito, J. H. Hafner, C. M. Lieber, M. Hunter, T. McClure, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, Phys. Rev. Lett. 86 (2001) 1118-1121.

[18] S. M. Bachilo, M. S. Strano, C. Kittrell, R. H. Hauge, R. E. Smalley, R. B. Weisman, *Science*, 298 (2002) 2361-2366.

[19] S. Reich, C. Thomsen, P. Ordejon, Phys. Rev. B 65 (2002)155411

[20] S. Reich, J. Maultzsch, C. Thomsen, P. Ordejo'n, Phys. Rev. B 66 (2002) 035412.

[21] S. M. Bachilo, L. Balzano, J. E. Herrera, F. Pompeo, D. E. Resasco and R. B. Weisman, J. Am. Chem. Soc. Submitted

[22] S. Lebedkin, K. Arnold, F. Hennrich, R. Krupke, B. Renker and M. M. Kappes, *New Journal of Phisics* 5 (2003) 140.1-140.11

[23] H. Dai, A. G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert and R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, 260 (1996) 471.

以上

<u>1-63ページ完</u>

卒業論文

<u> 平成 16 年 2 月 6 日提出</u>

20193 林田恵範