

3章 機能と応用

2節 CNTの基礎物性並びに機能向上と応用拡大のための基礎技術

1.3 単層CNTカイラリティとその制御

1. はじめに

単層CNTは、カイラル指数 (n,m) で表現される幾何学構造（カイラリティ）の違いにより金属や半導体となるとともに、 (n,m) に応じて特有なバンド構造をもつ単層CNTの電子物性と関連して、これまでに様々な電子、光学デバイス応用の可能性が示唆されている。特に、界面効果トランジスタや光学素子などのような単層CNTに特徴的な電気的あるいは光学的な応用においては、金属と半導体の区別はもとより、カイラリティごとの分離あるいはカイラリティを制御した合成が現実的な応用に向けて必須となる。しかしながら、これまで単層CNTのカイラリティ制御以前の問題として作成した単層CNT中のカイラリティ分布を測定することすら困難であったことから、未だどのような実験条件がどのようにカイラリティ分布に影響を与えるかといった基本的な知見すら得られていないのが現状である。金属CNTと半導体CNTの分離については、誘電泳動や選択的化学・物理吸着などの方法で可能となりつつあり、DNAなどによる表面吸着や選択的化学反应によるカイラリティ分離の研究も試みられてきており、カイラリティ分布の正確な同定が極めて重要となる。半導体CNTについては、近赤外蛍光分光（PLマッピング）によって、試料に含まれる単層CNTのカイラリティ分布の測定がようやく現実的になった。励起レーザーの波長を様々に変えた共鳴ラマン分光によってPLマッピングと類似のラマンマッピングが可能であるが、実験装置は蛍光分光に比べて高価で大掛かりなものとなる。キセノンランプ光源を用いた比較的安価な光学系でも行うことができるPLマッピングは、単層CNTの物性研究だけでなく、合成研究の場においても光吸収、ラマン分光法と並ぶ強力な単層CNT試料分析法となりつつある。本節では、おもに近赤外蛍光分光によるカイラリティ分布測定手法について議論し、カイラリティ制御合成の可能性について探る。

2. 単層CNTの幾何学構造と電子状態

単層CNTの幾何学構造は、図1に示すようにグラファイト一層(グラフェン)の一部を切り出して丸めることで作ることができる[1,2]。ここで、六方格子の基本格子ベクトル \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 を用いて定義されるカイラルベクトル

$$\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2$$

あるいは、カイラル指数 (n, m) を決めれば、単層CNTの幾何学構造がユニークに決定できる。カイラルベクトルの長さ

$$C_h = \sqrt{3}a_{c-c} \sqrt{n^2 + nm + m^2}$$

がチューブ円周の長さとなり、チューブ直径 d_t は、

$$d_r = \frac{C_h}{\pi} = \frac{\sqrt{3}a_{c-c}}{\pi} \sqrt{n^2 + nm + m^2}$$

で表される．ここで， a_{c-c} は炭素原子間距離(約 0.144 nm)である．

カイラル指数のとりかたは対称性から n, m ともに正として $n \geq m$ の場合を考えれば十分で，様々な (n, m) に対応する幾何学構造の単層 CNT が考えられる．

単層 CNT の電子状態密度関数(eDOS)は，グラフェンの 2 次元分散関係

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

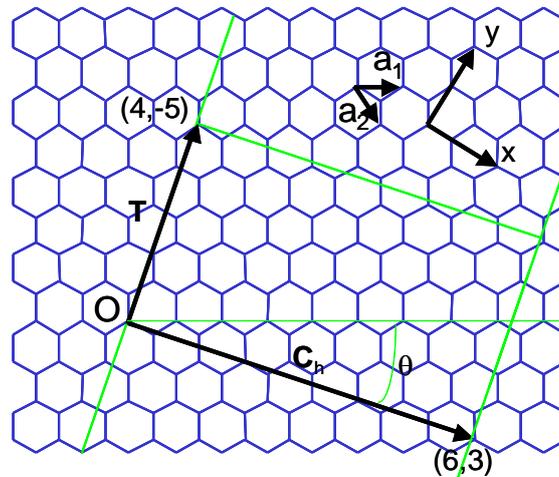


図 1. カーボンナノチューブの幾何学構造

ベクトル \mathbf{T} とベクトル \mathbf{Ch} でつくる平行四辺形を切り出し， \mathbf{Ch} が円周となるように丸めると単層 CNT の構造が作れる．図では例として $\mathbf{Ch} = (6,3)$ としている．

(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， γ_0 : 最近接炭素の相互作用， $a = \sqrt{3}a_{c-c}$: 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，単層 CNT 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 2 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．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．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 $n \neq m$ の場合はゼロバンドギャップ半導体となる．

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 2 の E_{11}, E_{22} など)と共鳴する励起光によって極めて選択的な吸収，蛍光や共鳴ラマンが得られる(実際は後述の励起子効果の補正の必要がある)．利用した励起光との共鳴条件が単層 CNT 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単層 CNT に対して，CNT 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[3]が共鳴ラマン

散乱の解釈の上で非常に便利である．図 3(a)は， $\gamma_0 = 2.9 \text{ eV}$ ， $a_{cc} = 0.144 \text{ nm}$ とした場合の katura プロットである．ここで，灰色丸は金属 CNT，黒丸は半導体 CNT を表す．直径に対する最小エネルギーギャップの変化 $E_{11}(d_t)$ は，大雑把には，金属 CNT と半導体 CNT に対してそれぞれ，

$$E^M_{11}(d_t) = 6a_{cc}\gamma_0/d_t, \quad E^S_{11}(d_t) = 2a_{cc}\gamma_0/d_t,$$

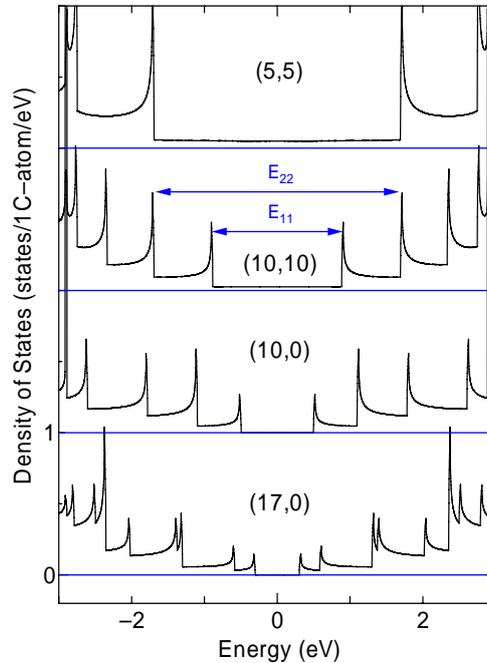


図 2. 単層 CNT の電子状態密度 eDOS の例

と表せ，金属 CNT では， $E^M_{11}(d_t)$ ， $2E^M_{11}(d_t)$ ， $3E^M_{11}(d_t)$...で，半導体 CNT では， $E^S_{11}(d_t)$ ， $2E^S_{11}(d_t)$ ， $4E^S_{11}(d_t)$ ， $5E^S_{11}(d_t)$ ， $7E^S_{11}(d_t)$...で励起光と共鳴するが，実際にはカイラル指数に依存して，Trigonal warping 効果[2]によって，相当な幅を持つ．実際には，後述のように光学遷移は励起子によるために，タイトバインディングモデルによる簡単なプロットからは，比較的大きくずれることが知られている．図 3(a)には，後述の近赤外蛍光分光の結果に基づく Weisman ら[4,5]による実験的 Katura プロット（白丸）を重ねている． E^S_{11} と E^S_{22} ともにタイトバインディングモデルによるエネルギーギャップよりも大きくなるとともに，カイラリティごとのばらつきが大きい．この理由として， π バンドと π^* バンドが正確には対称でないことや単層 CNT の曲率の影響に加えて，一次元物体である単層 CNT の強い多電子効果が最も重要と考えられる．最近の研究で，CNT の光学遷移は励起子（励起された電子と残された正孔とが結合した状態）によるものであることが明らかとなり，単層 CNT の励起子の結合エネルギーは，直径 1nm の単層 CNT で 0.4 eV 程度で，直径に反比例すると考えられる．実際はこの結合エネルギーよりもクーロン反発の影響が勝り，図 3(a)のエネルギーギャップは，タイトバインディングの予測よりも大きく方にずれる．さらに，図 3(b)には，大きな直径の単層 CNT に対する多数のレーザー励起による実験から求められた E_{33} ， E_{44} レンジの実験的 Katura プロット[6]を示す．正確な Katura プロットと共鳴ラマンの(n, m)ごとの強度が正確に予測できるようになると，原理的に共鳴ラマンからカイラリティ分布を決めること

ができるが、多数の共鳴レーザーによる測定は容易ではなく、現状では、以下の近赤外蛍光分光がカイラリティ分布の測定に最も適していると考えられる。

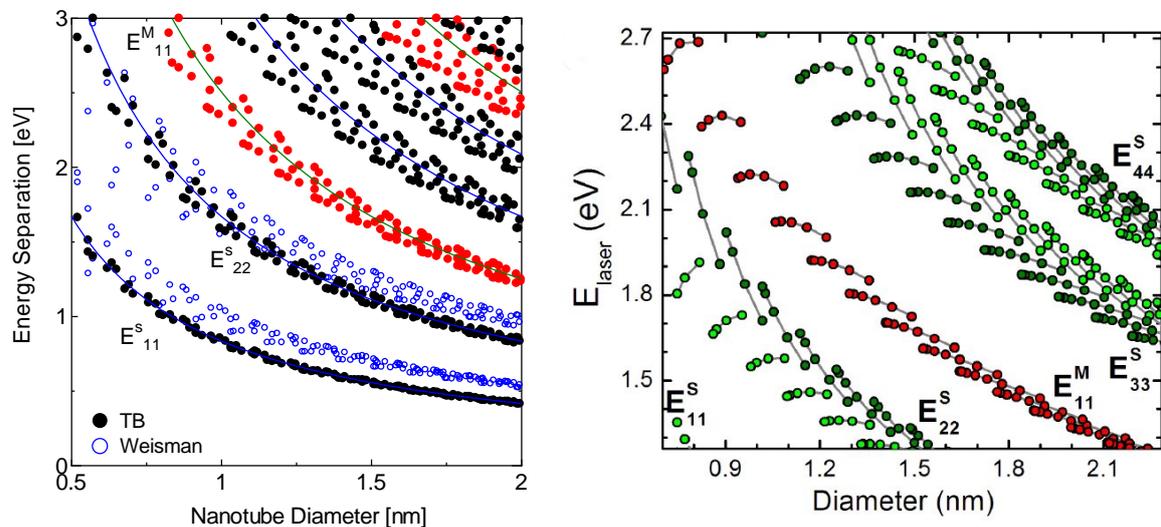


図3. 単層CNT直径と共鳴エネルギー (Katauraプロット) (a)タイトバインディングモデルとWeismanによる実験的プロットとの比較. (b)多数の励起レーザーによる共鳴ラマンに最新のプロット.

3. 近赤外蛍光分光

単層CNTの発光 (photoluminescence, PL) 測定は、極大発光強度を与える励起波長と発光波長がCNTの幾何学構造 (カイラリティ) に固有であることから、単層CNTの物性評価のための強力な測定法として現在大きな注目を集めている[4]. PL測定において励起光をスキャンして半導体CNTのそれぞれの幾何構造 (カイラリティ) に対応する発光強度を個別に捕らえることにより、従来不可能であったバルク試料中の半導体CNTのカイラリティ存在比に関する情報を得ることができる. 一方、CNTの非線形光学特性、高速な発光の緩和、フォノンサイドバンドなどの研究を通じて、一次元物体の電子・電子相互作用、励起子・フォノン相互作用などの基礎物理と応用が次々に明らかにされている. 本節では、励起波長をスキャンした近赤外蛍光分光のPLマッピングの概要とカイラリティ分布決定に用いるために必要な励起子によるフォノンサイドバンド、軸直交方向の励起による発光について述べる. また、アルコールCVD法[7]によって合成された単層CNTとHiPco法[8]によって合成された単層CNTの近赤外蛍光分光によるカイラリティ分布比較について紹介する. アルコールCVD法の場合には、HiPco法に比べて直径の分布が狭く、アームチェア型に近いCNTの割合が多い.

3-1. PL マッピング

単層CNTの発光は近赤外領域であり、通常、可視から近赤外領域の励起光を用いて発光が測定

される。励起光のエネルギーを変化させながら発光と励起波長の関数として発光強度を等高線図としてプロットしていくと、大きな発光強度を示す励起と発光波長がファミリーパターンと呼ばれる幾何学的なパターンを持って現れる。図4に、アルコール CVD で合成した CNT と HiPco 単層 CNT の発光強度の等高線図を比較して示す。このような発光強度の等高線図は PL マップ、PL プロットなどと呼ばれている。それぞれの発光ピークにはそのピークに対応するカイラリティ (n, m) を示した。通常用いられる可視から近赤外領域の励起光のエネルギーは、単層 CNT の第2サブバンド間の遷移に対応しており、このエネルギーは E_{22} と呼ばれる。一方発光のエネルギーは最低のエネルギーギャップを持つ第1サブバンド間の遷移に対応しており E_{11} と呼ばれる。 E_{11} と E_{22} のエネルギーの組み合わせはカイラリティごとに固有であり、PL マッピングを行うことにより試料中のそれぞれのカイラリティの存在比を反映した相対発光強度を得ることができる。カイラリティごとの電子構造の違いに起因する CNT ごとの量子収率は実験的には明らかにされていないものの、理論計算による結果と組み合わせることで、PL マッピングを用いたカイラリティ分布の推定が可能となる。Bachilo ら[4]は、この幾何学的なパターンをタイトバインディング近似による理論計算およびラマン分光の結果と比較し、強い発光を示す励起と発光波長の組み合わせを各カイラリティにアサインした。これらのアサインメントは同一 CNT に対するラマン散乱と発光の測定によって部分的に検証されており、本節においても Bachilo らのアサインメントを用いる。

図5に、Bachilo ら[4,5]によるアサインメントとタイトバインディング近似を用いてグラフェンシートのゾーンフォールディングにより求めた E_{22} , E_{11} のエネルギーを波長表示でプロットしたものを重ねて示す。図3(a)の Kataura プロットと同じ内容であるが、PL マップと同じく、縦軸を E_{22} 、横軸を E_{11} に対応させている。

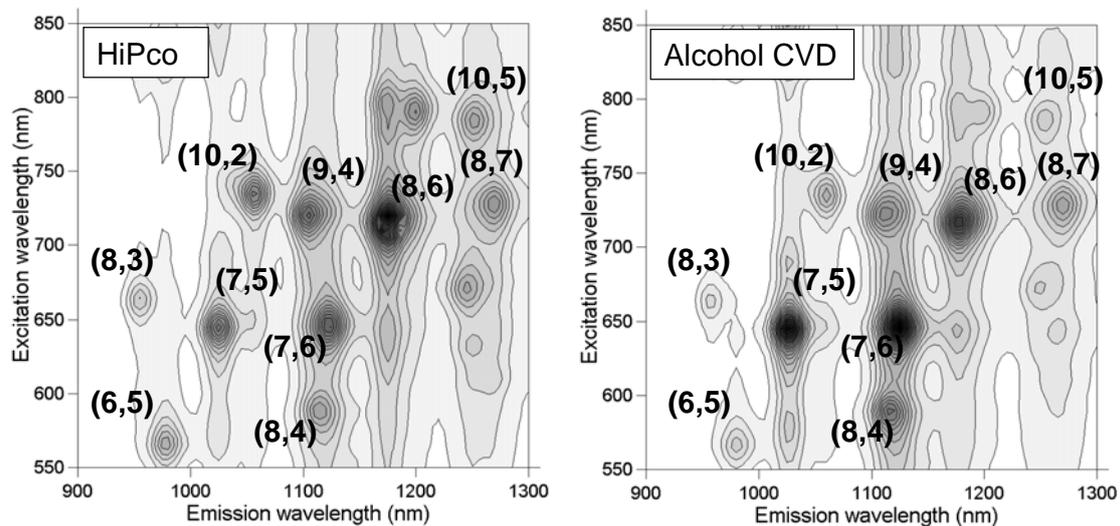


図4. 近赤外蛍光マップの単層 CNT による比較
(a) HiPco サンプル (b)アルコール CVD (850°C)

3-2. カイラリティ分布の比較

図4(b)の単層CNT試料はアルコールCVD法[7]により850°CのCVD温度で合成したものをを用いた。合成後の試料は、10 mlのD₂O中で0.5 wt%の界面活性剤(SDBS)とともにホーン型超音波処理装置により1時間超音波分散したのち遠心力386,000gにて遠心処理を行い発光しないバンドル状のCNTを沈め、上澄みの部分に残った一本一本分散された単層CNTを蛍光測定に使用した。HiPco試料[8]についても同様の孤立分散処理の後にPLマッピングを行っている。

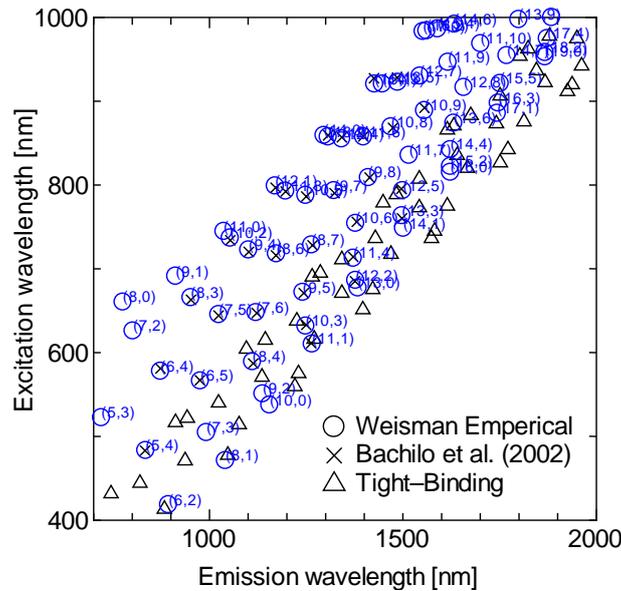


図5. 近赤外蛍光マップによるカイラリティのアサイン

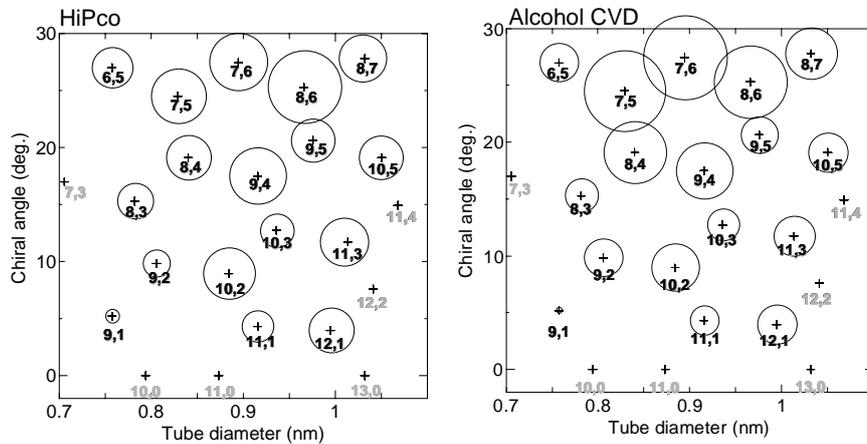


図6. カイラル指数(n, m)の単層CNTの相対PL強度 (サンプルは図4と同様)

図6に、図4に示した蛍光マップからそれぞれのカイラリティに対応する相対ピーク強度を取得し、それをそれぞれのCNTの直径とカイラル角の関数として円の面積として表現したカイラリティ分布図を示す[9]. カイラリティ分布図を比較すると、アルコールCVD法で合成した単層CNTでは、HiPco試料に比べてカイラル角が30度に近い側の単層CNTの蛍光強度が大きくなっており、アームチェア型に近い構造の単層CNTの存在比が大きくなっていることが分かる。直径ごと

に見ると、アームチェア型に近い単層 CNT の存在比は直径が細い場合に特に大きくなっていることがわかる。カイラリティごとの量子収率については、カイラル角の小さいジグザグ型に近い単層 CNT の量子収率がアームチェア型の量子収率よりも小さくなるという理論的な報告があるものの、理論から求めた量子収率を用いてカイラリティ分布を求めた場合にもこの差は残ることから、単層 CNT の初期生成核であるキャップ構造の安定性のカイラリティによる違いなどもカイラル角依存性の一因として考えられる。2.4 節に述べたように、アルコール CVD 法によって様々な CVD 温度で合成した単層 CNT のカイラリティ分布を比較すると、合成温度が低くなるほど直径の細い単層 CNT の割合が増加し、それに伴いアームチェア型に近いカイラル角を持つ単層 CNT の相対発光強度が非常に大きくなる。なお、直径の細い単層 CNT でカイラリティの分布が狭くなるという結果はアルコール CVD 法の場合以外でも報告されている。

3-3. 光吸収との比較

図7にアルコール CVD 法により 750°C で合成した単層 CNT の光吸収スペクトルと、各カイラリティに対応する PL 測定によるピーク強度をもとにシミュレートした光吸収スペクトルを比較して示す。ここでは、光遷移確率を一定とし、PL 測定による相対発光強度を CNT の相対存在比として用い、各 CNT の吸収ピークをガウス関数で近似した。図7の上部には、横軸を CNT の E_{11} 遷移のエネルギー、縦軸をチューブ直径としてそれらと各カイラリティのチューブの対応をプロットしたものを重ねて示した。図7から、発光測定結果からシミュレートした光吸収スペクトルは実測された吸収スペクトルとよく一致していることが確認できる。このことから、光吸収と発光の結果にはお互いに大きな矛盾はないといえる。そこで、本研究の測定結果から、光吸収で測定された吸収ピークをそれぞれのカイラリティにアサインした。その結果、光吸収において測定された主要な吸収ピークは何れもアームチェア型に近い単層 CNT に起因するものであることが確認された。光吸収測定は近赤外 PL 測定に比べて格段に一般的であるため、吸収ピークへのカイラリティのアサインメントは単層 CNT 試料の直径分布などの大まかな分析に有用である。

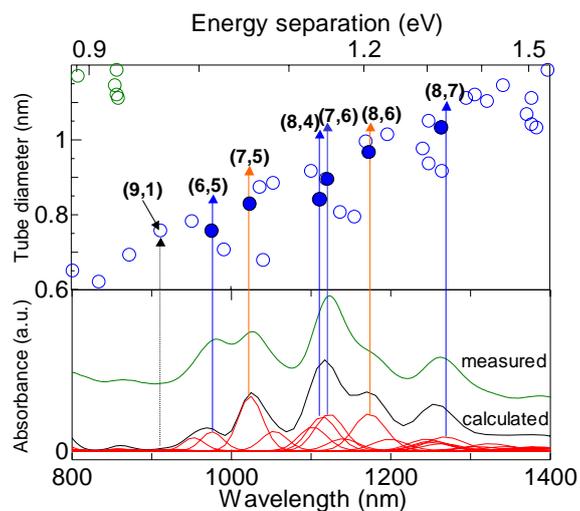


図7. 水溶液に分散したサンプルの吸収スペクトルと蛍光の強度から計算した吸収

3-4. PL 励起スペクトルのサブバンド

単層 CNT の近赤外蛍光分光は、バルク試料中の半導体 CNT の幾何構造（カイラリティ）ごとの存在比に関する情報を直接的に観察することを可能とするものであるが、ある 1 種類のカイラリティの CNT に対して PL 測定で得られる発光ピークを詳しく分析すると、CNT 軸に平行な偏光による励起に由来する図 5 でアサインされた主なピークに加えて、図 8 に示すように起源の異なる様々なサブピークが存在する[10]. これらの起源の解明によって、電子・光子、電子・電子および電子・フォノン相互作用に関する重要な情報が得られると期待されるとともに、発光分析から正確なカイラリティ存在比を得るための大きな障害を取り除くことが可能である. 以下に、炭素 13 同位体からなる単層 CNT (SW¹³CNTs) も用いた電子-フォノン散乱に起因するピークの同定[10]と CNT 軸に垂直な偏光による励起によるピークの同定[11]について簡単に触れる. これらに加えて、小さなバンドルの単層 CNT 間のエネルギー移動（直径が小さい CNT の E₂₂ 励起による大きな直径の CNT からの E₁₁ 発光）、ラマン G バンドに加えて、2D, 2G, G+2D などの高次ラマンも観察される.

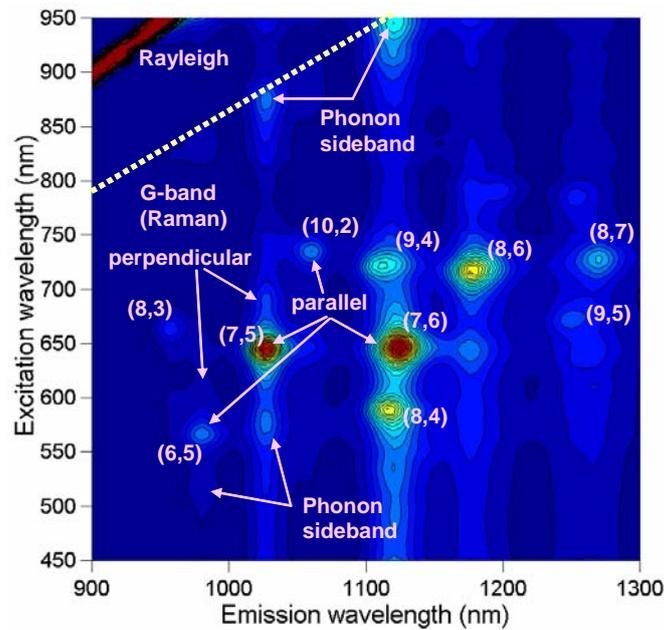


図 8. 近赤外蛍光マップに現れる様々なサブピーク（励起子効果によるフォノンサイドバンド、垂直励起ピーク、ラマン）

図 9 に同位体置換アルコールを原料としたアルコール CVD によって合成した炭素 13 同位体単層 CNT (SW¹³CNTs) の PL 測定結果を示す[10]. PL マップのうち、(7,5) CNT の蛍光ピーク付近の拡大図と（発光波長 1026.5 nm）に対する PLE スペクトルを比較した. 図 9 右の PLE スペクトルは、図 9 左の PL マップで、発光波長 = 1026.5 nm のラインを切り取って横軸に発光強度、縦軸に励起波長（エネルギー）をとってプロットしたものに对应する. 図 9 から、価電子バンドおよび伝導バンドにおいてフェルミレベルから数えて 2 番目のサブバンド間の光学遷移に対応する 1.9

eV 付近の主ピークの他に、A, B, C のサブピークが存在していることがわかる。ピーク A および C は、それぞれ E_{11} および E_{22} の位置から 210-230 meV 程度高エネルギー側にあり、 E_{11} および E_{22} とこれらのピークの間隔が通常の単層 CNT, SW¹³CNTs で若干異なっていることがわかる。このずれがフォノンの同位体シフトから予想される値と対応していることから、ピーク A, C はフォノンの関連した励起であることがわかる。一方、ピーク B は、 E_{22} 励起の主ピーク同様明確な同位体シフトを示さないことから純粋な電子励起によるものだと考えられ、その後の偏光蛍光分光によって、CNT 軸に垂直な偏光の吸収による励起であると同定されている[11]。

主ピークとサイドバンドのエネルギー間隔 210-230 meV はラマン分光で観測される G バンドのエネルギー (~200 meV) よりも大きい。この原因は、ブリルアンゾーンの K 点付近の大きな波数ベクトルを持つ LO フォノンの放出により光により直接励起できない励起子バンドへの遷移が生じた結果であるとの解釈される[10]。

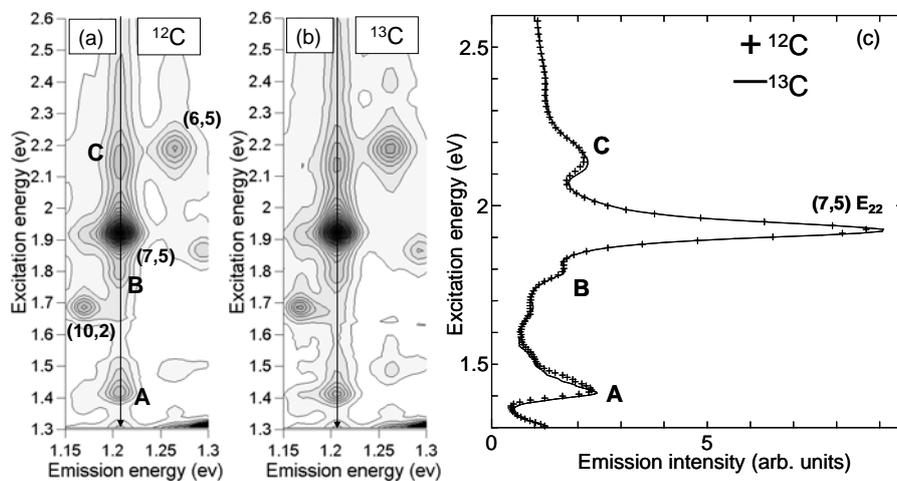


図9. ¹³C 同位体置換単層 CNT による励起子によるフォノンサイドバンドの同定

4. カイラリティ分布の制御の可能性

3. 2節におけるカイラリティ分布の推定によれば、測定した単層 CNT 試料について、(1) 直径が ~0.8 nm 以上の単層 CNT については特にカイラリティの選択性はない、(2) 直径が小さい単層 CNT については、カイラル角が 30° のアームチェア単層 CNT に近いタイプの単層 CNT の存在量が多い、(3) 直径が同じ (6,5) と (9,1)CNT では、(6,5)CNT のほうが多く存在する、(4) CNT の直径分布の下限は 0.7 nm 程度である、といった傾向がある。以下に、これらの傾向を説明することが出来る単層 CNT 合成時の構造選択性のモデルを検討する。

図10に示す分子動力学シミュレーション[12]によれば、触媒 CVD 合成では単層 CNT の直径と同程度の大きさの触媒微粒子上に単層 CNT 初期生成核となるキャップ構造が作られると考えられる。フラーレンの構造解析でよく知られたエネルギー的に安定な 5 員環が隣り合わないような配置のルール (Isolated Pentagon Rule, IPR) を満たすキャップ構造を考えると、ある (n, m)CNT に対応するキャップ構造の数は有限である。図11に、IPR を満たすキャップ構造の数と対応する単層 CNT 直径の関係を示す[13]。図11から、(6,5) と (9,1)CNT を境に、対応するキャップ構造の数

がそれぞれ1通りずつしかなくなり，(5,5)CNTを最後にIPRを満たすキャップ構造が存在しなくなることがわかる．このことは，(6,5)，(9,1)CNTを境に，それ以下の直径の単層CNTの存在量が急激に少なくなることによく対応している．IPRを満たせないキャップ構造はエネルギー的に不安定であることからそのようなキャップ構造を必要とする単層CNTの合成も制限されると考えると，実験から得られた非対称な直径分布が説明できる．

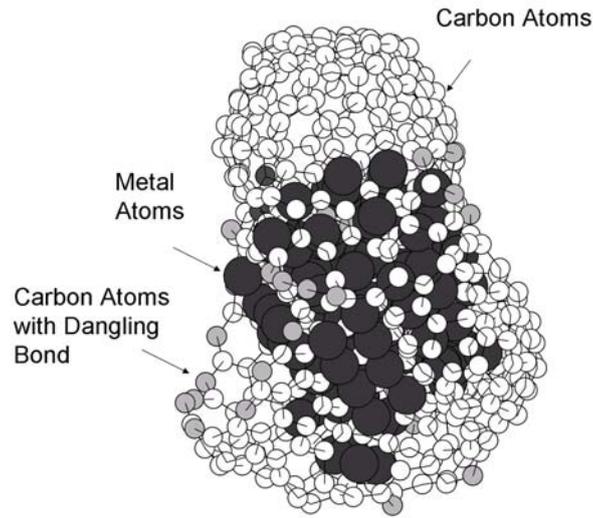


図10．金属クラスター触媒による単層CNT生成の分子動力学法シミュレーション．黒丸が金属原子，白丸は安定な炭素原子，グレーの丸はダングリングボンドを持つ炭素原子．

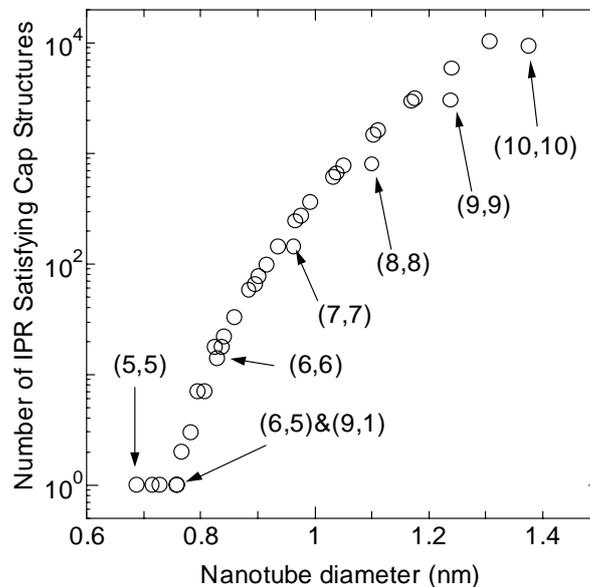


図11．カイラル指数(n, m)の単層CNTに対応するIPRを満たすキャップ構造の数

次に，キャップ構造の安定性のカイラリティ依存性を検討する．図12に，それぞれIPRを満

たすキャップ構造が1通りずつしかない (5, 5), (9, 0), (6, 5), (9, 1)CNT について, Brenner ポテンシャルによるキャップ構造のエネルギー計算の結果を示す. それぞれのカイラリティについて, チューブのみのエネルギー計算では炭素原子あたりのエネルギーはほぼ同じであるが, 対応するキャップが付いた状態での計算ではそのエネルギーはカイラリティに応じて大きく異なってくる. (5, 5), (6, 5)CNT のようなカイラル角が大きい単層 CNT では, (9, 0), (9, 1) といったカイラル角の小さい単層 CNT と比べてキャップ構造のエネルギーが低く, 安定であることがわかる. 直径が等しい (6, 5) と (9, 1)CNT では, キャップ無しの場合には1炭素原子あたりのエネルギーはほぼ等しいが, キャップが付いた状態では (6, 5)CNT のほうが安定となる. このようなエネルギー安定性の違いは, キャップ構造における5員環の配置に関係している. 炭素の5員環と6員環で IPR を満たすキャップ構造を作るには, Euler の多面体定理により6個の5員環が必要となる. 定性的には, 曲率の集中を避けるように5員環を配置したほうがエネルギー的に安定であるので, キャップの頂点に5員環を配置し, その周辺に均等に5員環を配置した構造を取る (5, 5)CNT やそれに近い構造を持つ (6, 5)CNT のキャップ構造は比較的エネルギーが低くなっている. それに対して, (9, 0), (9, 1)CNT などのカイラル角の小さい単層 CNT の場合には, キャップと CNT の接続の問題で, キャップの頂点付近に6員環が配置されることになる. 6員環は平面的な結合であるからキャップの頂点付近は平面的になり, 6つの5員環がその周辺に配置される形となる. この場合, 特に直径が細い単層 CNT では6つの5員環がキャップとチューブの接続部分に集中することにより曲率が集中し, その分エネルギーが高く不安定になってしまう.

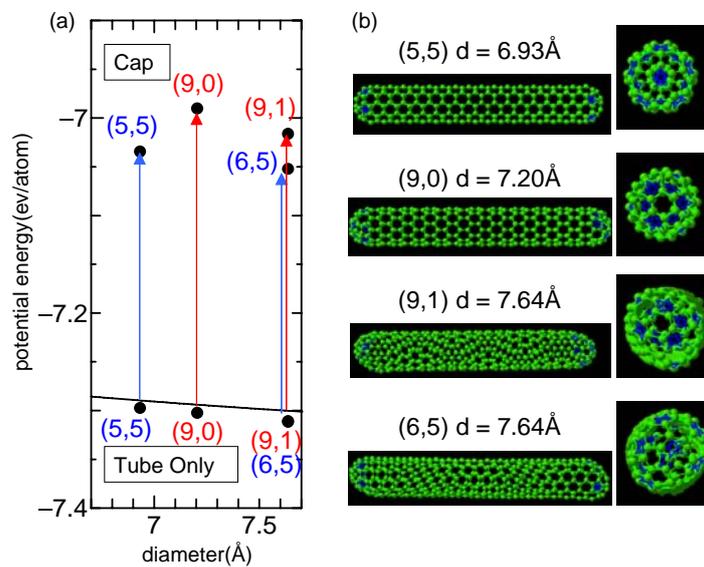


図 1 2. 古典ポテンシャルによるキャップ構造の安定性. (a) 周期境界条件による無限長 CNT と IPR を満たすキャップ付き CNT との炭素原子あたりのポテンシャルの比較. (b) キャップ付き CNT の構造

以上をまとめると, (6, 5) と (9, 1)CNT では, それぞれに固有のキャップ構造の安定性が大きく異なっており, (9, 1)CNT が生成するためには非常に不安定なキャップ構造が必要となる. した

がって、同じ直径を持つにもかかわらず、(9, 1)CNT に比べて (6, 5)CNT が優先的に生成することになると考えられる。また、直径が大きい単層 CNT では図 1 1 に示したように多数のキャップ構造が幾何学的に可能となるため、単層 CNT 生成時のカイラル角依存性は生じないと考えられる。一方で、直径が小さい単層 CNT については、zigzag 型やそれに近いカイラル角を持つ単層 CNT のキャップ構造ではキャップとチューブの接続の問題から 5 員環がひずみの大きい配置をとることになり、一般的にアームチェア型に近い単層 CNT のキャップ構造のほうが安定になると考えられる。このように、キャップ構造の安定性を考えることで、カイラリティ分布に関する上記 (1)~(4) の傾向を矛盾なく説明することができる。

参考文献

- (1) 齋藤理一郎・篠原久典編, カーボンナノチューブの基礎と応用, 培風館, (2004).
- (2) R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus: *Phys. Rev. B*, **61**, 2981 (2000).
- (3) H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezumi, S. Suzuki, Y. Ohtsuka, Y. Achiba: *Synth. Metals*, **103**, 2555 (1999).
- (4) S. M. Bachilo, M. S. Strano, C. Kittrell, R. H. Hauge, R. E. Smalley, R. B. Weisman: *Science*, **298**, 2361 (2002).
- (5) R. B. Weisman, S.M. Bachilo: *Nano Lett.*, **3**, 1235 (2003).
- (6) P. T. Araujo, S. K. Doorn, S. Kilina, S. Tretiak, E. Einarsson, S. Maruyama, H. Chacham, M. A. Pimenta, A. Jorio: *Phys. Rev. Lett.*, **98**, 067401 (2007).
- (7) S. Maruyama, R. Kojima, Y. Miyauchi, S. Chiashi, M. Kohno: *Chem. Phys. Lett.*, **360**, 229 (2002).
- (8) P. Nikolaev, M. J. Bronikowski, R. K. Bradley, F. Rohmund, D. T. Colbert, K. A. Smith, R. E. Smalley: *Chem. Phys. Lett.*, **313**, 91 (1999).
- (9) Y. Miyauchi, S. Chiashi, Y. Murakami, Y. Hayashida, S. Maruyama: *Chem. Phys. Lett.*, **387**, 198 (2004).
- (10) Y. Miyauchi, S. Maruyama: *Phys. Rev. B*, **74**, 35415 (2006).
- (11) Y. Miyauchi, M. Oba, S. Maruyama: *Phys. Rev. B*, **74**, 205440 (2006).
- (12) Y. Shibuta, S. Maruyama: *Chem. Phys. Lett.*, **382**, 381 (2003).
- (13) T. Yu. Astakhova, G.A. Vinogradov, E. Osawa: *Fullerene Sci. Technol.*, **7**, 769 (1999).