未完成のナノカーボン成長シナリオ —フラーレンからカーボンナノチューブへ、 そして、またフラーレンへ—

A Growth Model of Nanocarbons

阿知波 洋次

Yohji Achiba

A growth model of nanocarbons including fullerenes and carbon nanotubes is described on the basis of experimental results accumulated in our research group during the last 25 years. In this model, a special attention is placed on the relationship between the initial condition for the carbon clustering process and the selectivity in pentagon and hexagon network formation which leads to clarify the reason why a sort of selection rule was found in the structures of nanocarbons. On the basis of the present model, a new method for preparing the carbon nanotube with a single chirality is proposed.

Keywords: nanocarbon, fullerene, carbon nanotube, laser ablation, chirality, chirality selection

1. はじめに

1985 年、炭素の科学界に突然現われたフラーレン C_{60} 分子は、その後、予想もしなかった新しい炭素の世界の展開を促した。つい最近でも、グラフェンとして 6 員環だけのナノサイズシート 1 枚に未来の電子デバイスの夢を託して、熱い視線が注がれている。フラーレン、ナノチューブ、グラフェン、これらはいずれもカーボンだけで構成され、ナノサイズでユニークな物性を有する新しい炭素物質群であり、ナノカーボンと総称されている。ナノカーボンはいずれもナノサイズ物質特有の境界条件による特質と、その形態の違いから種々の物性に特異的性質を示し、将来的にはナノサイズの電子材料として多くの関心が集まっている。

しかし、一方で、材料科学の宿命とは言え、その多くの関心が作成、精製された後の物質のキャラクタリゼーションやその応用に偏り、その生成過程への取り組みが大幅に遅れている。その理由として、これらナノカーボンの共通した生成反応場の条件が、 1000°C を超える高温条件であったり、数ツールから数 100 ツールという高压条件で、無衝突条件とはほど遠い反応環境であったり、反応がうまく進行するには、気相中の反応としては、相当高い密度の炭素濃度が必要とされるなど、従来の高感度な分光学的手法により、その素反応過程を追跡する、という分子科学が得意とする実験手法に対して、あまりにも過酷な条件を必要とするからである。このことは 1985 年に質量分析器の中で C_{60} の発見はなされたものの、1990 年の大量合成法による C_{60} の発見まで、 C_{60} 分子の確固たる同定が確立せず、激し

い議論がなされていた科学史上の出来事によってもその一端が窺える。本稿は、フラーレンやカーボンナノチューブの精密なキャラクタリゼーションの研究を行いつつ、時に垣間見せるナノカーボン成長の高い効率性と、選択性に魅かれ、その成長機構の全体像を理解しようと試みてきた、かなり荒っぽく、独断的なナノカーボン成長シナリオである。

2. ナノカーボン想像成長モデル

フラーレンとカーボンナノチューブはほぼ同一の反応条件下で生成する。カーボンナノチューブを作成するには、フラーレンを作成する条件そのまま、炭素に原子比にして 1% 程度の遷移金属触媒を混入するだけで事は足りる。フラーレンとカーボンナノチューブの類似性はどこにあるのであろうか。通常、物性科学者はカーボンナノチューブの構造を規定するため、 (n,m) インデックスで書き表す (Figure

Figure 1. Structures of carbon nanotubes with chiral indices of (n,m) .

1)。グラフェンシートの6員環の基本ベクトルを a_1, a_2 と置き各炭素の位置をそれぞれのベクトルの整数倍 (n, m) で表す。原点の $(0, 0)$ 炭素を (n, m) 炭素に重なるように丸めると、一意的にカーボンナノチューブの構造が表せる。例えば $(0, 0)$ 炭素を $(5, 5)$ 炭素と重ねるようにして丸めたカーボンナノチューブは $(5, 5)$ と呼ばれ *armchair* 型の金属カーボンナノチューブになることが知られている。カーボンナノチューブ構造の発想の原点はグラフェンであり、6員環だけで構成されるグラフェンシートを炭素-炭素結合に“ほつれ”がないように丸めた構造がカーボンナノチューブである。実際、カーボンナノチューブが発見されて以来、これまでに集積されてきている種々の物性の多くは、グラフェンを丸め、周期境界条件を加味することによって矛盾なく説明されている。この点においては、カーボンナノチューブとフラレンの間に何ら共通点はない。しかし、カーボンナノチューブを成長過程の観点からみれば、その状況は全く異なる。つまり、カーボンナノチューブの生成が文字通り、始めに、グラフェンシートが生成し、それが丸まってナノチューブ構造が生成するとするには、あまりにも無理がある。したがって、カーボンナノチューブの生成においても、その初期過程でその後のナノチューブ構造を決定付ける前駆体が形成され、その前駆体はフラレン生成の前駆体と類似しているのではないかと、この想像は自然に生まれてくる。では、どんな構造の炭素前駆体がそれに対応するのであろうか。

2.1 キャップ構造の前駆体仮説

ナノカーボンの構造を C_{60} 分子の曲面構造を想像しながら考えてみる。1個の5員環を中心にその周りをすべて6員環で取り囲み、端面を水素原子でターミネートすれば、安定分子である *corannulene* ができる (Figure 2-1)。 sp^2 カーボンネットワークでは5員環の存在が必然的に平面に窪みを作り、*corannulene* のような皿状の分子構造を形成する。端面の水素原子を取り去り、新たに炭素原子を加えて、炭素-炭素結合を増やし、 sp^2 構造を維持させるように6員環を増やしていけば、1ヶ所に窪みを持った巨大なグラフェンができる (Figure 2-2)。*corannulene* 分子に、5員環をもう1個挿入し、6員環ネットワークを広げれば、もう少し窪みの大きなグラフェン様シートが形成される。このように5員環を増やしていくと5員環が丁度6個になったところで

Figure 2. The structures of *corannulene* molecule and a graphene sheet with a single pentagon.

Figure 3. A cap structure with 6 pentagons.

半球構造が出来上がる (Figure 3)。この半球構造はキャップ構造と呼ばれている (半球構造を *cap* と呼び、窪みのある *corannulene* のような構造を *bowl* と呼ぶことが多い)。5員環が6個で構成されるこのキャップ構造の特殊性は、この後、6員環を無限の数だけ増やしても、初期のネットワーク構造を維持し続けるところにある。6員環だけをどんどん増やし、長く伸びたチューブ状構造を遠くから眺めれば、6員環ネットワークが規則正しく繰り返し周期を持ちながら伸びている様子がわかるであろう。また、この時、初期にできたキャップ構造の5員環の配置にまで目を配れば、5員環の配置の違いで、6員環の繰り返し模様に、違いが生じていることに気が付くであろう。つまり、キャップ構造を形成する6個の5員環の配置でその後のナノチューブ状構造まで決定されてしまうのである。1種類のキャップ構造からは1種類のチューブ状物質しか形成されない。いわゆる単一カイラリティのカーボンナノチューブの形成である。

一方、5員環が7個以上のキャップ構造に6員環を付加していくと、ネットワークは閉じる方向へ向かう。この際、5員環の数が多ければそれだけ閉じるのが早くなる。ただし、この場合、5員環数を7-11個の間で一定にしたままでは、6員環だけで結合の綻びのない5,6員環ネットワークの完成は永久に訪れない。オイラーの法則である。6員環だけで最短で閉じる構造は、キャップ構造にさらに5員環を6個加えた場合だけであり、フラレンと呼ばれる一群の物質である。5員環同士は隣接しない条件にすれば、最小のサイズは勿論 C_{60} である。

2.2 キャップの成長が C_2 付加だけで起こるとしたら？

5員環の数とその後の6員環の増加に伴うナノ構造の考察をもう少し続けてみる。先に述べた6員環増加に伴う構造上の特徴について、 C_2 だけが化学種として付加して新たな sp^2 ネットワークが完成する、と仮定すれば、その後のナノカーボン形成にも大きな制限が発生する。また、この時、 C_2 の付加はどの反応サイトで起こるのか。キャップ前駆体仮説では、成長途中の5,6ネットワークの端面 (エッジ) にはダングリングボンドが多く存在し、このサイトにおいて反応障壁の少ないラジカル反応で付加反応が進行すると考えるのは自然であろう。実際、すでに完成したフラレンネットワークに C_2 付加をさせようと思うと、7 eV 程度の高い反応障壁が生じることが知られている。

sp^2 カーボンネットワークのエッジ構造は、大別すると2種類ある。*zigzag* か *armchair* である (Figure 4-1 および

Figure 4-3)。これはグラフェンシートのエッジ構造を見ればすぐにわかる。さらに、ネットワークの増大が sp^2 構造形成で進むとする仮定のもとでは、zigzag 構造に C_2 が付加すれば5員環が形成され、armchair に付加すれば6員環が形成される。実際のエッジ構造には armchair と zigzag の組み合わせもあるが (Figure 4-2)、この場合は、 C_2 付加により6員環が形成される場合と、5員環のできる場合の2通りの構造がある (Figure 4-2 の armchair の両サイドで bay 構造が異なっている事に注意。向かって左側の青球とその左脇の赤球の間に C_2 が付加すれば5員環が形成され、右側の青球と右脇の赤球間に付加すれば、6員環が形成される。)。先に述べたように、5員環が新たに形成されれば、ネットワークは全体として閉じる方向へ進む。したがって zigzag 構造が端面に出現するたびに、新たに5員環が生成し、その系はやがて閉じていく。ここで、5員環が1個の中心に窪みをもつネットワークの C_2 付加成長を今一度考える。付加する化学種に制限を設けなければ、例えば、zigzag 構造に C_3 が付加して6員環が出来るように、1ヶ所の窪みのあるグラフェン構造が無限大まで成長できることは可能である。しかし、付加する化学種を C_2 付加に制限すると、エッジ構造に zigzag が出現するたびに、5員環が形成され、やがて閉じる (Figure 5)。言い換えれば、5員環の数がいくつのキャップ構造であれ、 C_2 付加機構では、ほとんどの構造がやがて閉じる運命にある。しかし、この時、5員環数が6個のキャップ構造だけは例外であり (Figure 5-6)、エッジのすべてが zigzag 構造以外のキャップ構造は、閉じる事なしに、無限

Figure 4. Variations of the edge (rim) chiral structures with different combinations of armchair (blue) and zigzag (red). Figures of 1 to 3 correspond to (9,0), (8,2), and (5,5) chiral edge structures, respectively.

Figure 5. Variations of carbon nano structures expected by C_2 addition to the edge (rim) of bowl structures consisting of 1-12 pentagons. The cage structures formed through 11 and 12 pentagons are accidentally coincident with each other, resulting from the specific character of the (5,5) cap.

に6員環の増加が許される反応サイトが必ず1ヶ所以上ある。カーボンナノチューブ形成へ開かれた道である。

3. レーザーアブレーションによる炭素クラスターの生成

ここまで長々と紙と鉛筆でできるナノカーボンの想像成長モデルを述べてきたが、少し実験結果に目をむける。1985年のフラーレンの発見¹、1990年のフラーレン大量合成法の発見²、1991年のカーボンナノチューブの発見³等、いずれのナノカーボンの大発見も、高温炭素蒸気の冷却過程がキーポイントになっている。Smalley, Kroto ら¹は、室温のHe中ではあるものの、パルスレーザーでグラファイトを蒸発させ、また、Krätschmer ら²は炭素棒の抵抗加熱で高温炭素蒸気を発生させ、また、飯島³は長時間高温にさらされたグラファイト電極に堆積した物質を調べることににより、カーボンナノチューブの発見を行っている (1993年に発見された単層カーボンナノチューブではフラーレンが発見されたのと同様にすす中に存在していた^{4,5})。いずれも高温、高密度の炭素蒸気が急速に冷却される過程が共通している。そこでここでは、種々の実験条件の制御が比較的容易な室温下におけるレーザーアブレーションによる実験結果をまとめ、グラファイトから生じる高温、高密度の炭素蒸気に何が起きているのかを見てみる。

レーザーアブレーション自体は、高出力のパルスレーザーの出現以来、高沸点化合物の蒸発や結晶のアニーリング過程など、幅広く用いられてきた。しかし、その初期過程やアブレーション現象の微視的機構の解明そのものは今でもすべてが明らかになっているわけではない。ここではグラファイトにパルスレーザーを照射した場合に限り、実験的に明らかになっている事柄だけを記述する。レーザーアブレーションには通常 nsec パルスレーザーが用いられる。典型的なパルスレーザーは Nd:YAG レーザーであろう。パルス幅は 5–8 nsec、出力は 532 nm で 300–500 mJ/pulse 程度のものが用いられる。グラファイトをターゲットとした場合、600 mJ/cm² 位のフルエンスが典型的である。パルスレーザーを用いた炭素クラスターの研究は、Exxon 社の Cox らにより 1984年に始まった⁶。翌年、 C_{60} の発見があるわけであるが、炭素クラスターの研究はその後、2000年ごろまで、非常に活発に研究され続けた。質量スペクトルを中心に、クラスタービームと各種分光学的手法が組み合わされて実験が進められ、 C_{60} 大量合成後は C_{60} そのものもターゲットとして、フラグメンテーション機構をはじめ、様々な研究がなされた。グラファイトをターゲットに室温の希ガス下で行われたクラスター初期過程の研究の主な事柄をまとめると以下になる。1) 室温 He 中で生成する中性クラスターの多くは、直線構造かリング構造をとり、リング構造は $n = 10$ 以上のサイズで生成する⁷。2) リング構造や直線構造の炭素クラスターのサイズ分布は C_n ,

$n = 60$ を超えるものも存在する⁸⁻²⁰、一方、フラーレン構造の存在量はきわめて少量である。3) 上記の2種類の炭素クラスター構造に加え、リング構造が複数繋がった2葉や3葉のクローバ状の構造異性体の存在も提案されている²¹。

これらの実験結果から判明した重要な点は、室温程度の希ガス環境下、急速に冷却する過程で発生した炭素蒸気中では、フラーレンの生成は、生成したとしてもきわめて微量であることであり、実際、室温下で生成する炭素“すす”中の C_{60} の生成は、検出限界以下であった²²。こうした結論は1990年 C_{60} の大量合成実験以降、 C_{60} 検出のキャラクタリゼーション法が確立し、確固たるものになった。しかし、一方で、イオン移動法による研究ではリング状や2葉状の炭素クラスターは、希ガスとの大きな衝突エネルギーにより、フラーレン様の構造へ変化することも明らかにされ²³、クラスター内部エネルギーの増大が直線構造やリング構造からフラーレン構造へ大きく構造変化する反応にきわめて重要であることが、明らかにされた。

4. 高温下でのレーザーアブレーション

高温下におけるグラファイトのレーザーアブレーション実験は1991年Rice大のグループによりはじめて行われた²⁴。その時点では、既に、通電加熱法による C_{60} 生成が明らかにされており、また、高温、高密度炭素蒸気の条件を満たすアーク放電も C_{60} を効率良く作り出すことで用いられ始めていた。通電加熱の場合、電極表面は抵抗熱により3000 Kを越え、グラファイトは蒸発するが、真空中でこの実験を行うと炭素の蒸発は進むものの、真空容器の天井に炭素の蒸着膜が形成され、その構造はほとんどアモルファス構造である。しかし、100 トール程度のHeガスの存在は、電極のごく近傍をHeガスで包み込み、より高温を維持する働きがある一方、自然に発生する対流が、成長しつつある炭素クラスターを数十ミリ秒程度で冷却し、生成した C_{60} を安定化する。この過程こそが、Krätschmerらが1990年に C_{60} の大量合成にはじめて成功した鍵であったと同時に、フラーレンや単層カーボンナノチューブが効率良く生成する共通した条件でもある。こうした状況はアーク放電によるグラファイトの蒸発過程でも変わらない。それに対して、電気炉内で行うレーザーアブレーション法は、レーザーアブレーションを高温の電気炉内で行い、 C_{60} 形成に必要な炭素クラスターを高温下で反応を行わせた後、希ガスのフローにより炭素蒸気をすばやく電気炉外へ追い出し、冷却し、効率良く C_{60} を作成しよう、というアイデアであった。Figure 6には、筆者らが用いている装置の概略図と実際の装置を示している。

アーク放電法とレーザーアブレーション法の大きな差異は、前者では、反応温度やフロー速度が雰囲気ガスの種類や圧力によって自然に決定され、外部制御が難しいのに対して、後者では、反応温度、反応時間が電気炉温度や、フ

ロー速度によって外部から制御できる点にある。この差異が反応の詳しい過程を観測する際、大変重要になる。とりわけ、カーボンナノチューブのチューブ長の成長制御においては、このフロー条件の変化が非常に重要になる。

フラーレンやカーボンナノチューブは、電気炉外に付着したすすのキャラクタリゼーションにより、精密な化学種の同定、定量化が可能になる。電気炉温度を室温と1200°Cの2種類に設定し、電気炉温度以外のレーザーアブレーションの実験パラメータを共通にして、すすを作るとどんな違いが生まれるのだろうか。TEM電顕像、吸収、ラマン分光の測定から得られた答えはきわめて明瞭であった。室温下で生成した“すす”はアモルファスカーボンの特徴を示すのに対し、高温下で生成した“すす”は、 C_{60} をはじめとする溶媒に可溶性なフラーレンと、溶媒には溶けないものの、その大部分が直径1 nm程度の1層の球殻状態をもつナノカーボンであり、その一部は昇華性の性質をもっていた²² (Figure 7)。

さらにこの昇華性の球殻状物質の質量スペクトルを測定すると C_{80} - C_{140} 程度のサイズで、フラーレン特有の質量スペクトルパターンをもったものであった²⁵。レーザーアブレーション直後の炭素蒸気の温度は室温下であれ、高温下であれ、ほぼ同一のきわめて高温(4000–5000 K)であるにも関わらず、室温下ではその後の冷却過程がきわめて急速であるのに対し、高温下では冷却過程がゆっくりと進行することの違いが“すす”の形態に大きな相違をもたらしているのである。高温下で作成した“すす”の質量スペクトル中には、 C_{60} 以下のサイズのピークは出現せず、 C_{60} が最小のフラーレンであることを裏付けている。

Figure 6. Schematic drawing and its picture of our experimental setup of a laser ablation with a furnace.

Figure 7. The TEM (transmission electron microscopy) pictures of carbon soot prepared by a laser ablation at different furnace temperatures, (a) at room temperature and (b) at 1200°C.

5. 高温電気炉内における発光の *in-situ* 観測

なぜ高温電気炉内だと効率良くフラーレンが生成するのか、の疑問に対する発光分析の研究は偶然なことからはじまった。1990年代半ば頃は、 C_{60} の研究に対する熱気がまだまだ残っている時代で、その日も実験室で、ある出版社の取材を受けていた。一通りの取材が終わったところで、サービス精神からだったか、 1200°C の電気炉内で起こるレーザーアブレーションを直接見せるため、高温に保ったまま電気炉の蓋を一瞬開け、高温下でのレーザー照射の様子を見た時のことである。非常に強い光を石英管内に見たのである。こんな些細なことをきっかけに 1200°C の電気炉内における炭素蒸気からの発光の *in-situ* 観測の実験が始まった。

レーザーアブレーション直後に発生する炭素プラズマは、衝突しながら、電気炉温度が高温であれ、室温であれ、冷却されながら、クラスターの形成が始まる。この際、レーザー照射直後は、室温でも 517 nm の C_2 スワンバンドは、可視部に強い発光を示す。しかし、室温では、電子励起された C_2 分子による発光は、アブレーション直後に、すぐに消失する。それに対して、高温電気炉内で観測された発光は異様に強く、明らかに室温下で観測される発光強度とは異なっていた。

レーザー照射直後の発光源を調べると、分子種の発光である C_2 に加えて、黒体ふく射による発光が支配的であることが明らかになった。高温下でのレーザーアブレーションでは、この黒体ふく射強度が非常に強くなる。クラスター化により粒子数が増大していく炭素クラスターでは、クラスター粒子数がある一定程度以上になれば、クラスターの内部温度を反映した黒体ふく射が発生する。したがって、この黒体ふく射を *in-situ* で観測し、解析できればレーザーアブレーション後の炭素蒸気の時間、空間的分布とともに、この集団の温度変化が追跡できるはずである。初期には体育の先生から借用した運動選手の動き解析用の低速ビデオを用い、その後、ビデオ機能としては当時、最高速のビデオカメラを購入し、実際の黒体ふく射の様子を観測した (Figure 8)。この測定により炭素蒸気 (プルームと呼ばれる) の温度履歴をはじめ、希ガスフロー中におけるプルームの空間分布の時間依存性に関する貴重な情報を得ることが可能になった。この研究はその後、イメージインテンシファイヤー付きの高速カメラによる、更なる高速化を行い、黒体ふく射のみならず、波長可変レーザー光によるレーザー誘起蛍光 (LIF) による C_2 分子の時空間分布解析の研究へ進み、その後のフラーレンやカーボンナノチューブ成長機構解明の手がかりをもたらし²⁵ (Figure 9)。一連の研究から明らかになった実験事実は、概略すれば、以下の通りである。1) フラーレンやナノチューブなどカーボンナノ構造体が効率よく生成する高温条件下では、必ず黒体ふく射の強度が著しく増大する。2) 黒体ふく射から解析された

プルームの冷却曲線は、照射後、 $200\text{--}500$ マイクロ秒付近で、指数関数的な減衰曲線からの大きな“ずれ”が観測される。この曲線が鈍った“ずれ”の観測の事実は、プルームの冷却途中で、新たな発熱反応がプルーム内部温度を上昇させ、冷却を鈍らせていると解釈できる。また、このような発熱反応の発生は、この時間領域がフラーレン成長の中で最も活発な成長段階を迎えていることを反映しているものと思われる。3) $200\text{--}500$ マイクロ秒後に生じる発熱反応の時間帯において、再び増加する黒体ふく射の強度分布と時間や空間を一致させ、 C_2 分子の著しい増加が観測される (Figure 10)、等である。

LIFによる C_2 検出の実験はその後、カーボンナノチューブ生成条件下でも行われ、金属ナノ粒子存在下でも、黒体ふく射の挙動はほぼグラファイトだけの蒸発と変わりが無いのに対し (Figure 10), C_2 分子が強度は弱いながらも、長時間に渡り定常的に観測され、 C_2 分子は、金属ナノ粒子表面に一旦吸着後長時間にわたって存在し、その一部が断続的に蒸発することにより、定常的に C_2 分子が観測されることが強く示唆された。また、黒体ふく射光強度が電気炉温度上昇とともに著しく増大する測定結果と、それぞれの電気炉温度で作成したフラーレンの液体クロマトグラフィー

Figure 8. *In-situ* observation of the emission of the laser vaporized plume by a high-speed video camera and their spatial and time evolutions of intensity after laser irradiation.

Figure 9. *In-situ* observation of C_2 emission detected by an LIF technique. Two kinds of carbon rods, pure carbon and carbon composite rod with 1% NiCo, were used as a target for the laser ablation at 1200°C . Two laser lines of 516.5 nm and 517.0 nm were used for a) the resonance with C_2 and b) the off resonance. The emission observed under the off resonant condition indicates the presence of black body radiation.

Figure 10. The time evolution of the black body and C_2 LIF intensity after laser irradiation. The simultaneous observation of the “re-increase” in emission intensity for both the black body radiation and C_2 LIF indicates that the exothermic reaction followed by C_2 formation at around 400 μs .

による定量的な分析結果は非常に良い相関をもち、種々の考察からフラレンの生成タイムスケールが1 ms 以内程度の現象であることがはじめて明らかにされた^{26–28}。

6. フラレン異性体構造の制御

フラレンであれ、カーボンナノチューブであれ、ナノカーボンの構造を特徴付けるものとして、サイズとカイラリティの問題が常に付きまとう。フラレンの場合は、分子であるので、カイラリティとしての定義はなく、構成する炭素数が同一であっても、分子全体に広がる5員環の配列の違いにより構造異性体と呼んでいる。また、許される5,6員環による C_{60} 分子の構造異性体数は、単純にカウントすれば1812種類あるが、5員環同士が隣接する結合は、ひずみが大きく不安定だとする孤立5員環則 (isolated pentagon rule; IPR) を導入すると、 C_{60} 、 C_{70} の構造異性体は1種類しかなく、 C_{60} と C_{70} の間にはIPRフラレンは存在しない²⁹。しかし、IPRを考慮してもフラレンサイズが C_{76} を超えれば、その異性体数は急速に増大し、 C_{100} では450種類の構造異性体が存在する²⁹。この状況はカーボンナノチューブにおいても類似しており、チューブの直径の増大とともに異なったカイラリティの種類は増大するが、フラレンの構造異性体数の増大に比べ、直線的な増大を示す。これは5員環を6個含むフラレン半球構造 (キャップ構造) の5員環の配置が異なっても、チューブ構造を形成すれば、同一カイラリティをもったチューブを与えるキャップ構造が多数存在するからである。つまり、ある特定のカイラリティをもつカーボンナノチューブの構造を決定するキャップ構造にも、構造異性体とも呼べる構造が複数存在し、そのキャップ異性体数は、チューブ径の増大とともに、急激に増大し、フラレンの構造異性体数増加と類似した挙動になる³⁰。

ところで、フラレンの構造異性体生成の制御は可能で

あろうか。 C_{78} フラレンを例に構造異性体制御の可能性について考えてみる。 C_{78} フラレンはIPRの条件のもとで原理的には、5種類の構造異性体の存在が可能である。また、 C_{78} の場合には幸いな事に、 ^{13}C NMRにより、どの異性体が出来たかの定量的解析が可能なことである。さらに、後の研究から、これらの異性体の区別は高速液体クロマトグラフィー法においてもより簡便に、その分離、定量化が可能になったことが明らかになった。異なった電気炉温度下で、フラレン作成後、HPLCで各異性体を分割し、異性体生成の温度特性を解析すれば、どの異性体が何度で生成が始まり、特定温度で異性体比がどのようになっているのか、解るはずである。実験の結果、有機溶媒に可溶な C_{78} 構造異性体は4種類出現するが、主な構造異性体は D_3 、 C_{2v} 、 C_{2v} の対称性をもつ3種類である事がわかった (C_{2v} 対称性の異性体は2種類存在するが、区別は可能である。Figure 11中のa, bに対応する。)³¹。さらにこの3種類の異性体の温度特性は D_3 と C_{2v} (b)が類似しているのに対し、別の C_{2v} (a)異性体は著しく異なっていることが明らかになった^{32–33}。興味深いことに高温条件下で最も生成収率の高い C_{2v} (a)異性体の温度特性に得られる“見かけ上の活性化エネルギー”は、他の2種類に比べ、高く、生成閾値温度も高温側へずれるため、低温条件下ではその生成が観測されない (Figure 11-3中の800°Cのチャートを参照)。この状況は、後述するナノチューブのカイラリティ温度依存性と大変類似している。一方、 D_3 および C_{2v} (b)異性体の場合、2つの異性体間で、その生成の閾値温度に少し違いがあるものの、両者の生成比の温度特性はほとんど一致する。こうした異性体生成の実験結果は、フラレンネットワーク成長においてある種の反応障壁が存在し、その反応障壁の大きさは、サイズは同一であっても、ネットワーク構造に大きく依存していることを強く示唆するものであった^{34–35}。したがって、

Figure 11. The right side; Figure 11-3 is temperature dependence of the yield of C_{78} three isomers (a: C_{2v} (a), b: C_{2v} (b), c: D_3 , drawn by red color) prepared at three different furnace temperature with use of an HPLC (high performance of liquid chromatography). The left side; Figure 11-1 is the structures of C_{78} three isomers, and Figure 11-2 is the HPLC chart of the three C_{78} isomers prepared by an arc-burning method shown for the comparison with the sample prepared by a laser furnace at 1200°C.

こうした反応障壁の大小をうまく利用すれば、フラーレン異性体の反応制御の可能性を示している。これらの結果はさらにカーボンナノチューブのカイラリティ分布の話へ続いていく。

7. ナノチューブカイラリティ制御

カーボンナノチューブのカイラリティ形成が反応初期に生成するキャップ構造で決定づけられるのであれば、ナノチューブのカイラリティ制御は、フラーレン構造異性体制御に比べ、より簡単かも知れない。さきに述べたように IPR キャップ構造をナノチューブの前駆体とすれば、 C_{60} を構成するキャップ構造は、(5,5), (9,0), (8,2) のインデックスで表現される 3 種類のナノチューブ構造に限定される。これらの構造は、 C_{60} 分子の 3 種類の C_5 , C_3 , C_2 回転対称軸に垂直の面で C_{60} 分子を 2 等分したものである。 C_5 軸の断面からできる切り口は、5 組の armchair だけで (5,5) チューブに対応し (Figure 4-3), C_3 軸のそれは、9 個の zigzag だけで構成され、(9,0) チューブを与えるのに対して (Figure 4-1), C_2 軸は 2 組の armchair と 4 個の zigzag の組み合わせから (8,2) チューブを構成する (Figure 4-2)。

一方、こうした 3 種類のキャップ構造から形成されるフラーレン構造は、どれだけあるのであろうか。答えは勿論無限個になるわけであるが、大多数は (5,5), (9,0), (8,2) チューブ構造がキャップ構造で閉じた構造のものであり、チューブ構造としては、相変わらずこれら 3 種類しかない。この系列のフラーレンは、(5,5) キャップには 10 の倍数で、(9,0) キャップには 18 の倍数、そして (8,2) キャップには 16 の倍数で原子を増し、チューブを閉じると、同一のキャップ構造で閉じることのできる一群となる。こうした一群のフラーレンファミリーのうち、サイズの小さなフラーレンは、現実には安定フラーレンとして単離、精製が可能な分子群である。実際、(5,5) キャップ構造のファミリーからは、 I_hC_{60} , $D_{5h}C_{70}$, $D_{5d}C_{80}$, $D_{5h}C_{90}$ 等の生成が予想され、実験的にその一部が単離、同定されている (蛇足であるが、(5,5) チューブのユニットセル中にある炭素原子数は 20 個であり、この数の倍数が D_{5d} や D_{5h} 対称シリーズのフラーレン構造発現の繰り返し周期になっている)。 I_hC_{60} , $D_{5h}C_{70}$, $D_{5d}C_{80}$ の存在は比較的初期の時期に単離、同定されたが、 $D_{5h}C_{90}$ が 4 軸 X 線回折により構造決定されたのは 2010 年で、 C_{60} の同定から実に、25 年を経てからであった³⁶。大事なことは、実際に単離されたこれら I_hC_{60} から $D_{5h}C_{90}$ までの一連のチューブ状フラーレン生成量の比較から、フラーレン成長方向の傾向が読み取れるところにある。比較すると明らかに、サイズの増大 (チューブ成長方向) とともに、急激にその生成量は減少することがわかる。触媒金属の助け無しでチューブ構造が生成することの難しさを物語っている。つまり、キャップ構造は、触媒の無い条件では、常に閉じる方向にドライビングフォースが強く働

いていることを意味している。一方、キャップ構造が金属触媒上でその開口部が安定化し、ネットワークが閉じることから逃れられれば、ナノチューブとして成長するチャンスが生まれる。こうしたフラーレン類の成長特質を背景に、本稿で述べるナノチューブ成長モデルの骨格は生まれたものである³⁷。そこでは、レーザーアブレーションにより気相中で生成したキャップ構造が、そのまま気相中に共存する金属微粒子上に付着し、金属微粒子上でさらなる炭素供給を受け、チューブ状に成長する、としたものである (Figure 12)。

上で述べた C_{60} のキャップ構造は、IPR を満たしながら 5 員環が最隣接するという、特殊なキャップ構造であった。IPR を満たすサイズの小さなキャップ構造は生成し易いが、一方で、触媒がなければ、閉じやすいのである。 C_{60} のキャップより少し大きくなれば、直径は同じでも、同一のカイラリティをもつキャップは多種類できる。キャップの異性体とも呼べるような構造の出現である。“キャップ異性体構造”は、それぞれ異なったフラーレン構造を形成する。しかし、キャップ異性体構造は、時に、同一カイラリティのチューブを生み出す。ナノチューブの本質的性質は、成長過程を除けば、チューブ本体のカイラリティ構造で決定付けられているので、チューブ長さえ十分あれば、チューブ端のキャップ構造がなんであれ、影響は受けない。したがって、ナノチューブのカイラリティ制御に対しては、キャップ構造の制限はフラーレンに比べはるかに緩いことになる。

カーボンナノチューブの成長制御シナリオを、これまで述べてきたような話をベースに要約すれば、カイラリティ制御の手法として 1) キャップのサイズ、カイラリティの制御、2) カイラリティごとのチューブ成長の制御、の 2 段階の制御が考えられ、単一カイラリティチューブの作成も行えるのではないかと、希望が生まれる。このうち、1) のキャップの制御は、ナノチューブ制御をより完全なものにするのに有用な制御法であり、フラーレンの構造制御をも可能にする大きな道筋であるが、現在までに、その手法はわかっていない (2012 年になって、ダンダリングボンドが水素原子でターミネートされた (5,5) キャップ構造が、有機合成法により安定分子として合成されたことは、特筆すべきことがらである³⁸)。一方、過程 2) を重視した制御法では、1) の制御が不完全でも、チューブの成長速度がカイラリティごとに大きく異なっていれば、特定カイラリティチューブの作成が可能であり、より実現性が高い。

Figure 12. A growth model of carbon nanotubes on a metal catalyst.

8. ナノチューブ成長速度にカイラリティ依存性はあるのか

前節で述べたようにナノチューブ制御のキーポイントはキャップの制御、チューブ成長の2点からなっているが、ここではキャップ制御の問題は後回しにして、チューブ本体の成長制御について先に述べる。すでにチューブのカイラリティ制御にチューブ成長にカイラリティ依存性があることがいかに重要な理由を記した。では、実際にナノチューブの成長速度に、こうしたカイラリティ依存性は存在するのであろうか。実験的には最近になってナノチューブ生成のカイラリティ依存性がようやく明らかになってきた³⁸。ここでは最近のカーボンナノチューブ成長におけるカイラリティ分布の成果をできるだけ簡潔に記す。

カーボンナノチューブのカイラリティ分布の大小を議論する時、次の2点について十分な注意が必要となる。ナノチューブのエッジ構造には armchair, zigzag の構造の異なったダングリングボンドがあり、この構造が反応サイトになるであろうことは既に触れた。ダングリングボンドの数は、当然チューブ径に比例してその数が増大する。したがって、チューブ径の大小は反応サイト数の大小に直接関係することになる。ダングリングボンドの数が多い方が成長速度が大きいのか、またはその逆なのか。つまり、チューブ径が大きいほど成長は速いのか、遅いのかである。第2点目はダングリングボンド数が一定の場合（正確にはカイラルインデックスの n と m の和が等しい場合）、armchair, zigzag またその組み合わせ、どのタイプのダングリング構造が成長速度において一番有利なのか、あるいは差異は無いのか、である。ここでは成長速度という言葉で表しているが、実際の化学反応の議論では本来、反応速度定数でエッジ構造の反応性を議論するのが適切である。しかし、現時点ではチューブ成長の現場はとて反応速度定数で議論できる土俵にはなっていない。そこで、本稿ではチューブ生成量 (PQ) $\propto$ 成長速度 (GR) $\propto$ 速度定数 (k_G) $\times$ {供給炭素濃度 (C)} として、成長速度を半定量的に用いることとする。

これまでナノチューブ生成速度の定量的議論がほとんどなされてこなかったことには他にも理由がある。現時点でナノチューブの生成量を定量化できる手法は、吸収スペクトル強度か、発光収率のカイラリティ依存性に多少目をつぶれば発光スペクトル強度を用いた定量法があるが、吸収、発光強度を用いる時には次の点を留意する必要がある。ナノチューブの吸収、発光強度は、ナノチューブの単なる本数で決められるものでなく、その長さも重要な要素となる。つまり、短いナノチューブが数多く存在するのと、非常に長いチューブが少数あるのとで観測される強度は変わらないのである。本稿ではその理由の詳細は省略するが、チューブの本数に関係する初期過程で生成するキャップの数は、レーザーアブレーションの条件を一定にすれば、混

在する金属触媒の種類や量には依存しない、とした。また、同時に、本稿では上記した状況から、正確さにはある程度目をつむりつつ、時に応じて供給炭素濃度 (C)、速度定数 (k_G)、反応障壁 (E_A)、反応温度 (T) の意味を明確にしつつ用いながら、できるだけ成長シナリオの全体像が描ける記述にする。

ここでは典型的なカーボンナノチューブ作成に用いられる Ni 触媒上で成長するナノチューブのカイラリティ分布について取り上げる。ナノチューブ成長においては、金属触媒ナノ粒子の共存が必要不可欠であることは既に触れた。本稿におけるナノチューブ成長機構において、金属触媒の役割は、きわめて重要であることを十分認識しつつ、あえて過少評価して進める。ここで取り上げる触媒の役割は、 C_2 をはじめとするチューブ成長の材料となる炭素供給の場であり、有力な反応サイトであるダングリングボンドを“生かしつつ、安定化させる”場としてのみ捉えることにする (Figure 12 参照)。

実験はレーザーアブレーション法を用いて、電気炉温度を 700°C – 1200°C まで変化させ、それぞれの試料から一定量すすを採取し、界面活性剤で水溶液中に分散させた試料の吸収スペクトル、発光スペクトルの測定からナノチューブ生成量を定量化した (Figure 13)。生成するナノチューブのカイラリティ依存性は吸収、発光ともに観測可能な半導体型のナノチューブについて解析した。各カイラリティチューブの生成量は、実測の蛍光の 2D マップ強度を用い、蛍光量子収率にカイラリティ依存性は無いとして、求めた。

実測されたナノチューブのカイラリティ分布の表示は、

Figure 13. The absorption spectrum (S_1 : a first allowed electronic excited state of semi-conducting tube) and 2D fluorescence mapping (S_2 excitation and S_1 emission observation) of the carbon nanotubes in solution prepared by Ni metal catalyst at 850°C .

通常、横軸を単純なチューブ径で表したり、カイラル角度と直径の2次元表示にしたり、とさまざまであるが、ここでは、成長するナノチューブのエッジ構造のダングリングボンド数 ($n+m$) に注目し、同一数のダングリングボンドをもつ数種類のナノチューブを (例えば、 $n+m=12$ ファミリーの場合、(7,5), (8,4), (10,2), (11,1) の4種類の半導体ナノチューブが一つのファミリーを構成するとして)、同一の直径をもつファミリーとして近似し (この近似では、最大、約13%の差がでる)、その強度の和をとり、その値を縦軸としてプロットした (Figure 14)。

($n+m$) ファミリーごとに測定されたチューブの、発光、吸収強度分布をまとめると以下ようになる。1) チューブ径分布は電気炉温度に大きく依存しながら変化し、成長時の電気炉温度に大きく依存する。2) 電気炉温度が低温であるほど、直径の小さなチューブ生成が優位である。3) チューブ生成の絶対量は電気炉温度が 1050°C のとき、($n+m$) = 15 ファミリーで最大となる。このサイズは、直径1 nm 程度のチューブ生成に対応し、フラーレンのサイズで換算すれば、球形を仮定して、 C_{100} 程度のフラーレンの生成に匹敵する。

このように、すべての ($n+m$) ファミリーのナノチューブの生成量に成長温度効果が強く観測される事実は、チューブ成長反応のどこかに、1ヶ所とは限らないものの、チューブ径に依存した反応障壁 E_A を持つ過程が存在することを強く示唆する。ただし、絶対量のプロットだけではチューブ固有の成長速度に加えて、キャップの数や成長の材料となる炭素の拡散 (供給炭素濃度 C) は拡散速度に比例し、拡散速度は温度依存性があるとされている。例えば、金属固体中における炭素の拡散は1.5 eV 程度の反応障壁をもち、また、固体表面上ではその値が0.5 eV 程度であることが知られている。) も強く反映し、プロット中の生成量において反応障壁の効果が隠されている可能性がある。そこで、それぞれの反応温度で生成するチューブの全体量を1として

Figure 14. The temperature dependence of the diameter distributions in the carbon nanotubes prepared at different furnace temperature. Here, the diameter for each (n,m) tube with the same ($n+m$) number was approximated as the same size and the intensity of each ($n+m$) family was calculated by summation of each (n,m) tube within the same $n+m$ number (for example, the intensity of $n+m=12$ family was calculated by summation of those of (7,5), (8,4), (10,2) and (11,1) tubes).

($n+m$) ファミリー強度のプロットをやり直してみると (Figure 15), チューブ径と反応障壁の大きさがより鮮明になる。

Figure 15 に示したナノチューブ直径分布の温度特性は、電気炉温度の低下とともに、直径の小さなナノチューブの生成が優位になっている事を明確に示しており、直径の大きなナノチューブは E_A が大きく、低温ではその成長が阻害され、高温では逆に、きわめて優位になることを示している。こうしたサイズ効果や温度効果の結果は、反応速度定数 k_G が基本的には $k_G = A \exp(-E_A/T)$ のアレニウスの式で説明できることを強く示唆する。つまり、カーボンナノチューブの直径選択は、反応温度の制御により、ある程度可能であることを示している。

カーボンナノチューブの成長において、直径分布が反応温度の上昇とともに、直径の大きなチューブ径の生成にシフトして行き、その理由は、チューブ径によって E_A が系統的に変化するためであろう、という所まではわかったとしよう。では、直径の似た者同士で、ダングリングボンドの構造が違っている場合、つまり、各カイラリティチューブごとの E_A はどう変化するのであるだろうか。(7,5) チューブから (12,4) チューブまで、すべての半導体チューブの生成量について、その相対量を解析すると次のことが明らかになった (Figure 16)。

Figure 15. The normalized fluorescence intensity for the carbon nanotubes with different diameters ($n+m$) prepared at different furnace temperatures. The fluorescence intensity was normalized so as to be a unit after summation of all the nanotubes presented in the sample prepared at particular furnace temperature.

Figure 16. The chirality distribution and temperature dependence of the carbon nanotubes prepared by a laser ablation with Ni metal catalyst. All the fluorescence intensities were normalized by the same procedures as shown in Figure 15.

カイラリティ分布は (n+m) グループごとにある程度の規則性をもって変化する。つまり、同一の (n+m) グループ内における生成量は、エッジ構造に armchair 構造をより多くもつナノチューブ ((n-m) の値がより小さなチューブ) が大きく、zigzag 構造が増えるのにしたがって減少する。結果として (n+m) のグループごとに鋸歯状の強度分布を与える。さらに、同一の (n+m) グループ内における温度効果を見るとグループ内における armchair から zigzag への強度分布の変化は、低温であるほどその差は大きくなる、等である。このような実験結果は、チューブの直径分布制御と同様にチューブのカイラリティ制御には、サイズに応じて出来るだけ低温でナノチューブを作成すれば良いというカイラリティ制御の指標を与える。また、成長機構の観点からこれらの結果をみれば、同一サイズであれば、エッジ構造が zigzag に近いほど、 E_A が高いことを強く示唆する。しかし、今一度、チューブ生成量の絶対値でみると、低温になるほどチューブ生成量は急激に減少してしまう。これでは、極微量の単一カイラリティチューブの作成しか、叶わないことになってしまう。

9. 2 元金属触媒による単一カイラリティチューブの作成

ナノチューブのカイラリティ制御には温度変化が有効であることは既に述べた。しかし、例示した Ni をはじめ Rh, Ru, Ir, 等の単体金属触媒による詳しい温度効果の実験を行ってみると、ナノチューブ生成においてはサイズ、カイラリティ選択性に限界があることが明らかになった。単体金属触媒として最もカイラリティ選択性が発現した Ni の場合においても、作成温度の低下だけでは、絶対生成量の問題に加えて、そもそも単一カイラリティチューブ作成までの選択性は得られないのである。もっと選択性に切れ味の良い触媒系はないのであろうか。そこで、筆者らは触媒科学ではしばしば用いられる 2 種類の触媒を混合し、新しい触媒機能の発現を期待して、2 元金属触媒系を探索した。

その際の指針としては、1) 反応障壁 E_A のカイラリティ依存性を大きくする、2) 低温下におけるチューブ生成絶対量の低下を避けるため、炭素の拡散速度低下を抑え、より高温で、カイラリティ依存性が発現する、等を考慮し、Ni 触媒に 2 番目の触媒として、Pd を添加し、その効果を調べた。なお、Pd は単体ではナノチューブの生成を見ない、一方、バルク相では、高温下で Ni と全原子比領域で固溶体を形成することが知られている。

Pd 添加量として Ni 量 1 に対して Pd 量を 0.05, 0.17, 0.33, 0.5, 0.67, 1.0 と系統的に増やし、ナノチューブのカイラリティ分布を測定するとサイズ分布、カイラリティ分布ともに生成するナノチューブに劇的な変化が起こることが明らかになった。結果の一部を Figure 17 に示す。つまり、Pd の添加量に従って、サイズ分布が直径の小さなチューブ

Figure 17. Pd addition effect on the Ni catalyst system revealed by the change of chirality distributions in the carbon nanotubes prepared at 1100°C furnace temperature. The atomic ratios of Ni:Pd are 1) Ni:Pd = 1:0, 2) Ni:Pd = 1:0.17, 3) Ni:Pd = 1:0.5, respectively.

分布へシフトするばかりでなく、各 (n+m) ファミリー内のカイラリティ分布の差も大きく変化したのである。(n+m) ファミリー内における near zigzag 構造の生成量は、Pd 添加量の増加に伴い、明らかに near armchair に比べ、減少して行く。さらに、重要な点は、Pd 添加による E_A の増大により、より高温下で、直径の小さなチューブの選択的生成が可能になったことである。Pd の添加は Ni 単体触媒に比べ、各サイズ、カイラリティごとの反応障壁をさらに押し上げ、結果として、半導体チューブとしては最も armchair 構造に近い、 $n - m = 1$ か 2 のカイラリティである “near armchair” チューブの生成量をより際立たせたのである。

ここまでくれば、後はレーザーアブレーションの全パラメータを単一カイラリティチューブ作成条件まで最適化すれば、待ち望んでいた目的の一部は完成することになる。しかし、問題の解決はそれほど簡単ではない。今一度、5.6 員環ネットワークで形成されるキャップ構造を思い出していただきたい。IPR 則がキャップ形成に有効に働かなければ、(7,5) チューブより、より小さな直径のチューブは、IPR 則を満たす最小直径の (6,5) チューブを超え、さらに (5,4), (4,3) キャップへと原理的に可能な最小サイズの (3,3) チューブまで続くはずである。この Ni/Pd 系において、反応温度をさらに下げたら何が起こるのであろうか。(3,3) チューブ生成まで、サイズの小さなチューブ生成へシフトしていくのであろうか。

実験結果は、IPR 則がキャップ形成においても強く働き、

サイズシフトは $n + m = 11$, $n - m = 1$ の (6,5) チューブで収れんすることを明確に示した。(6,5) チューブ生成がナノチューブ生成のボトルネックになり、チューブ直径がこれ以上小さくならないのである。さらに、種々の条件の最適化により、結果として (6,5) 単一カイラリティチューブの生成が実現した。

Figure 18-2 には、電気炉温度 1050°C、触媒金属比 Ni/Pd = 1/0.5 で作成したカーボンナノチューブの蛍光 2D マップを示す。蛍光マップの全測定領域において、発光種としては (6,5) チューブの生成だけが観測される。Figure 18-1 には、参照のため他の条件を一定にし、電気炉温度だけを 1200°C まで上げ、作成したナノチューブの 2D マップを示す。チューブ生成分布の中心は (7,6) チューブにあり、明らかに直径の大きなサイズにシフトしている。

ところで、ここまで本稿では金属型ナノチューブの生成については、全く触れてこなかった。金属型チューブの許される構造は、チューブ全体の 1/3 を占めるはずであり、実際、多くの研究報告が生成するカーボンナノチューブの 1/3 は金属型チューブであることを示唆している。金属型チューブでは、蛍光は発生しないので、蛍光法と吸収法のダブルチェックは実験的には不可能である。そのため、吸収法が唯一の定量化の手法となる（共鳴ラマン分光法も原理的に定量化の手法として可能であるが、レーザー光としてすべての共鳴波長を揃えることの費用と手間を考えると余り現実的ではない）。また、本実験で用いた試料中でも、その吸収スペクトルの測定から、金属型ナノチューブの生

成やそのカイラリティ依存性の一部は明らかになっている。金属型チューブの結果を簡単にまとめると、1) 直径分布は、ほぼ半導体型チューブの挙動と同一であり、反応温度の低下とともに直径分布の減少が生じ、また、2) その金属型チューブファミリー内カイラリティ分布は、armchair > zigzag を示唆し、半導体型チューブに類似している。さらに、3) 半導体型と金属型の間で、その吸収遷移強度に差がないとの仮定に立てば、 $(n-m) = 1$ の near armchair 型半導体チューブ生成量は、直径によらず、常に armchair の金属型チューブの生成量より多い、等が挙げられる。こうした結果の中で 3) の結果はチューブ成長の観点から、特に興味深い。つまり、成長するチューブのエッジ構造がすべて armchair で構成されるより、その構造に 1 個だけ zigzag 構造が混入した構造がもっともチューブ成長速度を大きくしているとの、結果である。実際、Figure 18-2 で示した (6,5) 半導体チューブだけが蛍光で観測された試料の吸収スペクトルでは、全吸収領域において、(6,5) チューブの吸収だけが観測され、ほぼ同一サイズのキャップを持つ (5,5) や (7,4) の金属型チューブの生成は全く観測されなかった。この意味においても、Figure 18-2 は、金属型ナノチューブを含めても、全すす中のナノチューブとしては、(6,5) チューブだけが単一カイラリティチューブとして生成していることを示している。

10. ナノチューブから再びフラーレンへ

単一カイラリティカーボンナノチューブ生成の制御は、チューブ成長段階におけるキャップカイラリティの反応特質を利用した制御であった。しかし、これではまだ必要な直径のナノチューブだけを自由に作りたい、との要求にはほど遠い。(6,5) チューブに限っては、幸いなことに、レーザーアブレーションで発生する気相中のキャップ成長過程で、IPR によるキャップ構造の制限が自然に働き、IPR 最小サイズでしかも near armchair カイラル構造をもつ (6,5) キャップから (6,5) チューブが効率よく成長したのに過ぎない。もし、チューブが成長している金属触媒表面の分子 1 個ずつが観測できたら、(6,5) チューブの脇には、(8,3) や (9,2) キャップがあるはずであり、さらにサイズの大きなキャップも、成長できずに、付着しているに違いない。ナノチューブ合成法の確立の観点から見れば、チューブ生成量の絶対量を定める要因には、さらに、キャップの数の問題があり、この点における進展はまだ、ほとんど未開拓である。その意味で、もし、特定サイズの特定カイラリティのキャップ作成が可能になれば、自由自在な特定カイラリティチューブの作成が、十分射程距離に入ってくる。また、これまで述べてきたナノチューブ成長シナリオが正しければ、キャップ構造成長段階における 5,6 員環のキャップネットワークの成長制御こそがナノカーボン研究における全く新しい展開を生み出すに違いない。

Figure 18. 2D fluorescence mapping of the carbon nanotubes prepared by Ni/Pd (1:0.5) system at two different temperatures; 1); upper 1200°C and 2); lower 1050°C. The sample shown in Figure 18-2 clearly indicates the realization of the nanotube production with a single chirality.

未完成のキャップ構造成長シナリオを完成させることの重要性は、一方で、フラーレンの構造制御に直結する課題でもある。これまで単離、精製されたフラーレン構造異性体のうち、特定の構造だけを選択的に作成する手法は、不明であるばかりでなく、一部の構造異性体だけが生成する理由すら、必ずしも明確ではない。そればかりか、そもそもフラーレン、カーボンナノチューブに共通したアブレーション直後の炭素原子のクラスター化とその構造変化のダイナミックスについては、まさにブラックボックス化しているのが現状であり、分子科学研究者としては、全く歯がゆい限りである。キャップ構造成長へ向かう道程には、炭素原子のクラスター化から、直線構造やリング構造の炭素クラスターが形成され、さらに、こうした比較的単純な構造体から、5,6員環のネットワークへ構造変化をする、という未知の反応過程が横たわっているのである³⁹⁻⁴³。ナノカーボン成長シナリオの完全解明の先はまだ長く、表題として“未完成のナノカーボン成長シナリオ”と題した理由でもある。

本稿で述べたナノカーボン成長シナリオは、過去25年間に主に筆者の所属する研究室で行われた実験的研究成果を下敷きにしている。卒業研究および大学院生として、これらの研究に参加された、多くの学生諸君に改めて、感謝するとともに、城丸春夫氏、鈴木信三氏、兒玉健氏、橋本健朗氏、片浦弘道氏、若林知成氏、には共同研究者として、成長シナリオに関し、多くの議論をしていただきました。ここに感謝の意を表します。また、カーボンナノチューブの蛍光測定では、産総研の岡崎俊也氏に大変お世話になりました。議論も含め、ここに感謝の意を表します。

引用文献

- (1) Kroto, K. H.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. *Nature* **1985**, *318*, 162–163.
- (2) Krätschmer, W.; Lamb, L. D.; Fostiropoulos, K.; Huffman, D. R. *Nature* **1990**, *347*, 354–358.
- (3) Iijima, S. *Nature* **1991**, *354*, 56.
- (4) Iijima, S.; Ichihashi, T. *Nature*, **1993**, *363*, 603.
- (5) Bethune, D. S.; Chiang, C. H.; de Vriece, M. S.; Gorman, G.; Savoy, R.; Vazquez, J.; Beyers, R. *Nature* **1993**, *363*, 605.
- (6) Rohlfing, E. A.; Cox, D. M.; Kaldor, A. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 4497.
- (7) Kaizu, K.; Kohno, M.; Suzuki, S.; Shiromaru, H.; Moriwaki, T.; Achiba, Y. *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 9954–9956.
- (8) Achiba, Y.; Kohno, M.; Ohara, M.; Suzuki, S.; Shiromaru, H., *J. Electron Spectro. Rel. Phenom* **2005**, *142*, 231–240.
- (9) Ohara, M.; Kasuya, D.; Shiromaru, H.; Achiba, Y. *J. Phys. Chem., A* **2000**, *104*, 8622–8626.
- (10) Kohno, K.; Suzuki, S.; Shiromaru, H.; Kobayashi, K.; Nagase, S.; Achiba, Y.; Kietzmann, H.; Kessler, B.; Gantefoer, G.; Eberhardt, W. *J. Electron Spectro. Rel. Phenom.* **2000**, *112*, 163–173.
- (11) Kohno, M.; Suzuki, S.; Kodama, T.; Kasuya, D.; Shiromaru, H.; Achiba, Y. *Eur. Phys. J. D.* **1999**, *9*, 359–362.
- (12) Kohno, M.; Suzuki, S.; Shiromaru, H.; Achiba, Y. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 3781–3784.
- (13) Ohara, M.; Suwa, M.; Ishigaki, T.; Shiromaru, H.; Achiba, Y.; Krätschmer, W. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 1329–1333.
- (14) Kohno, M.; Suzuki, S.; Shiromaru, H.; Moriwaki, T.; Achiba, Y. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *282*, 330–334.
- (15) Moriwaki, T.; Kobayashi, K.; Osaka, M.; Ohara, M.; Shiromaru, H.; Achiba, Y. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 8927–8932.
- (16) Wakabayashi, T.; Kohno, M.; Achiba, Y.; Shiromaru, H.; Momose, T.; Shida, T.; Naemura, K.; Tobe, Y. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 4783–4787.
- (17) Wakabayashi, T.; Momose, T.; Shida, T.; Shiromaru, H.; Ohara, M.; Achiba, Y. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 1152–1155.
- (18) Ohara, M.; Shiromaru, H.; Achiba, Y. *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 9992–9995.
- (19) Moriwaki, T.; Shiromaru, H.; Achiba, Y. *Z. Phys. D* **1996**, *37*, 169–174.
- (20) Ohara, M.; Shiromaru, H.; Achiba, Y.; Aoki, K.; Hashimoto, K.; Ikuta, S. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 10393–10394.
- (21) Von Helden, G.; Hsu, M.-T.; Kemper, P. R.; Bowers, M. T. *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 3835–3837.
- (22) Iijima, S.; Wakabayashi, T.; Achiba, Y. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 5839–5843.
- (23) Clemmer, D. E.; Shelimov, K. B.; Jarrold, M. F. *Nature* **1994**, *367*, 718.
- (24) Haufler, R. E.; Chai, Y.; Chibante, L. P. F.; Conceicao, J.; Jin, L.-S.; Wang, C.; Maruyama, S.; Smalley, R. E. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **1991**, *206*, 627.
- (25) Ishigaki, T.; Suzuki, S.; Kataura, H.; Krätschmer, W.; Achiba, Y.; *Appl. Phys.* **2000**, *A70*, 121–124.
- (26) Suzuki, S.; Sen, R.; Tamaki, T.; Kataura, H.; Achiba, Y. *Eur. Phys. J. D* **2003**, *24*, 401–404.
- (27) Suzuki, S.; Yamaguchi, H.; Ishigaki, T.; Sen, R.; Kataura, H.; Krätschmer, W.; Achiba, Y. *Eur. Phys. J.* **2002**, *D16*, 369–372.
- (28) Sen, R.; Ohtsuka, Y.; Ishigaki, T.; Kasuya, D.; Suzuki, S.; Kataura, H.; Achiba, Y. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *332*, 467–473.
- (29) Fowler, P. W.; Manolopoulos, D. E. In *An Atlas of Fullerenes*; Clarendon Press: Oxford, 1995.
- (30) Brinkmann, G.; Fowler, P. W.; Manolopoulos, D. E.; Palser, A. H. R. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *315*, 335–347.
- (31) Kikuchi, K.; Nakahara, N.; Wakabayashi, T.; Suzuki, S.; Shiromaru, H.; Miyake, Y.; Saito, K.; Ikemoto, I.; Kainosho, M.; Achiba, Y. *Nature* **1992**, *357*, 142–145.
- (32) Wakabayashi, T.; Kasuya, D.; Shiromaru, H.; Suzuki, S.; Kikuchi, K.; Achiba, Y. *Z. Phys. D* **1997**, *40*, 414–417.
- (33) Wakabayashi, T.; Kikuchi, K.; Suzuki, S.; Shiromaru, H.; Achiba, Y. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 3090–3091.
- (34) Kasuya, D.; Ishigaki, T.; Suganuma, T.; Ohtsuka, Y.; Suzuki, S.; Shiromaru, H.; Achiba, Y. *Eur. Phys. J. D* **1999**, *9*, 355–358.
- (35) *Front. Sci. Ser.* **1996**, *16*, 535–539.
- (36) Yang, H.; Beavers, C. M.; Wang, Z.; Jiang, A.; Liu, Z.; Jin, H.; Mercado, B. Q.; Olmstead, M. M.; Balch, A. L. *Angew. Chem. Int Ed.* **2010**, *49*, 886–890.
- (37) Kataura, H.; Kumazawa, Y.; Maniwa, Y.; Ohtsuka, Y.; Sen, R.; Ohtsuka, Y.; Suzuki, S.; Achiba, Y. *Carbon* **2000**, *38*, 1691–

- 1697.
- (38) Scott, L. T.; Jackson, E. A.; Zhang, Q.; Steiberg, B. D.; Bancu, M.; Li, Bo. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 107–110.
- (39) A model for selection of particular isomers of fullerenes has been proposed in our previous papers: Wakabayashi, T.; Kikuchi, K.; Shiromaru, H.; Suzuki, S.; Achiba, Y. *Z. Phys. D.* **1993**, *26*, 258–260.
- (40) Achiba, Y.; Wakabayashi, T. *Z. Phys. D.* **1993**, *26*, 69–73.
- (41) Achiba, Y.; Wakabayashi, T.; Moriwaki, T.; Suzuki, S.; Shiromaru, H. *Mater. Sci. Eng.* **1993**, *B19*, 162–164.
- (42) Wakabayashi, T.; Shiromaru, H.; Kikuchi, K.; Achiba, Y. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *201*, 470–474.
- (43) Wakabayashi, T.; Achiba, Y. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *190*, 465–468.

(受理日 2012 年 5 月 11 日)

阿知波 洋次 (あちば ようじ)

所属：首都大学東京大学院理工学研究科，客員教授，博士（理学）

専門分野：クラスター科学

連絡先：〒192-0397 八王子市南大沢 1-1

電子メール：achiba-yohji@tmu.ac.jp