

2 ナノチューブを操る一寸法師たち

東北大学理学研究科物理学専攻 齋藤 理一郎

<http://flex.phys.tohoku.ac.jp>

カーボンナノチューブのお話は、本当に小さいナノの世界のお話です。単に大きさが小さいだけでも不思議な物理の世界ですが、実際に発見したことはそれ以上におもしろいことでした。本日は、世界の研究者がナノチューブをどうしようとしているかをお話致しましょう¹。

2.1 一寸法師の道具

タイトルの由来: 日本の古くからの物語の中には、不思議な物語が多くあります。その中でも一寸法師と呼ばれる小さいけど勇気のある若者が出てくる話はみなさんご存じと思います。

小一の娘に先日『今何がほしい?』ときいたら『うちでのこづち』といわれ驚きました。一寸法師の中に出てくる打出の小槌です。娘によると、マメを小槌に入れて振るだけで、何でも望みのものが出るそうです。とりあえず今はほしいものは無いので、小槌のようなものをもっておくと将来使えるそうです。実は私もかねてからそういうものが欲しいと思ってました。そこで一寸法師を公開講座のタイトルにしました。

科学は打出の小槌: 科学も考えてみれば『打出の小槌』のようなものです。みなさんの中には、科学とは難しくて、あまりおもしろいと思わない人もいるかも知れませんが、みなさんの普通に使ってあたりまえと思って

¹このお話は、(1) あまりナノチューブと関係ない長い前置き (2) 数学を使わないでナノチューブの説明を試みたところ (3) 数学や物理を使った本格的な説明の3本たてです。特に(3)は高校生のみなさんはわからないでも気にしないでください。自分が読みたいところに自由に飛んでお読み下さい。

いる 車も テレビも 携帯電話も 100 年前は立派な科学の対象でした (もちろん現在も研究がなされています)。しかもその科学は当時の普通の人々にとって、現実ばなれした奇想天外のお話だったはずで

す。科学の歴史では、科学者は人類の奇想天外の望みをかなえてきたと思います。それが良いかどうかは別として、少なくとも科学者は、人の望みをかなえるためにいるような気がします。したがって、これからお話しすることも、もしかしたらおとぎ話のようなものかも知れません。

一寸法師の道具: 身長が一寸 (3cm) の一寸法師²は、針を刀にし、椀と箸の船で京に登ります。お姫様を鬼から守り退治し、鬼の持っている打出の小槌を手に入れます。その小槌で念願の背丈を得て御姫様と幸せに暮すというのが、お話のあらましです。

一寸法師が、なぜ針を刀にして、椀と箸を船にしたかということ、一寸法師の大きさににとって、針や椀が丁度いい大きさであるからです。どんなに切れる日本刀であっても、2, 3 cm の刀でない限り一寸法師が持てないから意味がありません。2, 3 cm の刀を持ったとしても、それが身をまもり鬼を退治するものでなければ意味がありません。

適当な道具の大きさとは?: 道具というものは、使う人間の大きさと目的となる対象の大きさを考えたものでなければなりません。一寸法師は針を刀として使い、鬼のお腹や目をつくことで役に立てることができました。

みなさんにとって、かりに 1cm や 1m の大きさの携帯電話があっても役に立たないでしょう。あまり持ちたくないですね。

これからお話しする話は、人間の大きさが 1m ぐらいで対象となるなる物質が 直径 1 nm (ナノメートル = 10 億分の 1 m) のものです。両者の大きさがだいぶ違います。科学者が『ナノチューブで鬼退治』をするには、特殊な道具が必要であることは理解できると思います。これからナノチューブを操る研究者との格闘のお話を致しましょう。

2.2 あなたは彼女に比べて美人だ

日常の話し方: その前に科学では、『小さい』ということをどのように言うか、というお話をします。みなさんは 1mm や 1km などの感覚は持っていると思います。ですが 1nm の大きさの感覚は無いと思います。した

²<http://contest.thinkquest.gr.jp/tqj2001/40555/top.htm> の 頁を参考にしました。原文はもっと現実的でおもしろいです。

がってこれから話す内容が、言い方によって誤解を受けることがあります。

日常会話では『大きい』『小さい』という言葉(形容詞)は、比較無しにそのまま使われます。『この魚大きいね』『美人ですね。』といった感じで使ってなんの違和感もありません。会話の中に共通の尺度の認識があり、その尺度のなかで大小をいうからです。

科学での話し方: 一方、科学では『大きい』『小さい』は必ず『何々に比べて大きい』と比較すべきものを明示することが必要です。そうでないと正しいかどうか判断できないからです。

『太陽系の大きさは、銀河系の大きさに比べて小さい』といえば正しい正しくないを言うことができますが、『太陽系の大きさは小さい』と言われても、この人は何がしたいかと、私だったら考えてしまいます。

論理的な話し方と感覚的な話し方: 前者の話し方は、論理的な話し方です。大前提となること(太陽系、銀河系の大きさ)があれば、言っていることが正しいと判断できます。一方後者の話し方は、感覚的な話し方です。正しいかどうかの判断はできません。話し手の気持だけがわかります。

みなさんが将来大学院にはいり研究者の卵になると、発表練習があり『論理的な話し方』で話すということを仕込まれます。科学は感覚ではなく、正しいかどうか客観的な論理の組み立てだからです。

そうでないと学会発表などで単に『大きい、小さい』といわれても理解できません。『何に比べてですか?』と常に問われ、多くの場合に返答につきまり、実は感覚的に話しているだけということが露呈してしまいます。

日常の会話は非論理的: 逆に、そういう訓練ばかりを受けていると、大事なデートの時に『あなたはAさんに比べて美人だ。』なんて大まじめに言って、肘鉄をくらうことになります。日常会話では論理性を追求しない感覚的な文章がほとんどです。『今日の魚、安いよ』といわれ『何に比べて?』とはいえません。

公開講座などで、一般の人に科学を語るときに常に問題になるのが『論理的な話し方』と『感覚的な話し方』の間のギャップです³。科学の解説を書いていると、つい論理的な口調になり感覚的にわかりにくくなるきらいがあります。一般の人にとって科学の文章を好きになれない理由(くだい、違和感)となつていると思います。

科学は論理的な物語: これから話す内容には、感覚的な言葉があまりあ

³ 科学者が予算担当のお役人や、新聞記者に話すときのギャップも『論理的な話し方』と『感覚的な話し方』の使い分けにあります。

りません。感覚的である言葉をちりばめなくても、気持を伝えることができると思います。読んでいる人にとってまわりくどく、日常的でないかもしれないかもしれませんがどうぞ気楽にお付き合いください。

論理的な話し方と感覚的な話し方の2種類があるということがわかっただけでも、この解説を読んだ価値があります。

実は一寸法師のような物語も、論理的にできています。古くある物語は、語り継がれるうちに感覚的な部分が落ちていきます。数百年、数千年たっても変わらぬ不思議な物語の筋立てが残るのです。不滅の話の論理です。ギリシャ神話などもうまくできています。このお話もそんなナノチューブの物語にしようとおもったのですが、構想半ばでくじけてしまいました。後半の部分は、堅苦しい一般向けの解説が出てきます。このお話では、何も覚える必要はありません⁴。どうぞ気楽に読み捨ててくださいませ。

2.3 ナノとは？ ナノ構造とは？ ナノ科学とは？

だいぶ前置きが長くなりました。ナノチューブのお話を致しましょう⁵。

2.3.1 ナノチューブは炭素の同素体

ナノチューブとは円筒形(チューブ)の形をした、炭素でできた物質です。炭素と言えば、黒い炭(すみ)がありますね。バーベキューなどの燃料に使われるものです。黒鉛(グラファイト)といいますが、成分は同じで形が違います。構成する原子が同じでも、物質の形や結合形態が変わると物質の性質は変わります。同じ原子からなり性質の異なる物質を、同素体といいます⁶。

炭素の同素体には、黒鉛やダイヤモンドがあります。篠原先生がお話下さったフラーレンやこれからお話しするナノチューブも炭素の同素体です。ただしフラーレンやナノチューブは自然界に存在しません。人工的に作った物質です。人工的な物質を作ることは、最近の物質科学の流行です。物

⁴誤解のある言い方もかもしれません。知識より論理が大事だと言いたいのです。

⁵これからの話は主にカーボンナノチューブのお話ですが、以下単にナノチューブと書きます。

⁶似ている言葉で同位体というのがあります。同位体は、同じ元素だが中性子の数がことなるものです。化学的な性質は同じですが質量が違います。放射性的同位体をラジオアイソトープといって年代測定などに良く使われます。

質科学では新物質設計といって、新しい物質を人工的につくって今までにない機能を作ろうとしています。自然にあるものを探るのは数に限りがあると思います。ですが人工的に作るものには限りがありません。今までにないすばらしい性質がひとたびできると、世の中のものはず知らず知らずという新しい優れたものになっていきます。

2.3.2 世の中で一番小さな円筒の物質

ナノチューブの大きさ: まず特筆すべきはナノチューブの大きさです。直径が1nm(ナノメートル, 10億分の1m) 長さが1 μ m (ミクロン=1000分の1mm) の微小で細長い形状です。1nmは1000分1ミクロン(μ m)です。遺伝子(DNA)の太さと同様です。表2.1に長さの単位を示します。

1ミクロンは光の波長: 1ミクロン(μ m)は1000分の1mmです。可視光の波長(0.4~0.8 μ m)に相当します。波長より小さい構造は、光学顕微鏡で見ることができません。電子顕微鏡ならみることができます。飯島先生は電子顕微鏡でナノチューブを1991年に見いだしました。

ナノの世界: ナノメートルの大きさを扱うのがナノ科学の世界です。この大きさを比較的自由に扱えるような道具がそろってきたのは、まだ10年たっていないと思います。それまでは、ミクロンの大きさを自由に扱う世界でした。半導体の集積回路(メモリーや集積回路)はすべてミクロンの大きさで作られています。これをナノの大きさで作られれば、集積回路を小さく作れます。

2.3.3 単層ナノチューブと多層ナノチューブ

ナノチューブを分類します。円筒形の層が1層のナノチューブを単層ナノチューブと呼びます。木の年輪の様に1層以上まいたチューブを多層ナノチューブと呼びます。特に2層の場合二層ナノチューブと呼びます。二層ナノチューブは多層ナノチューブの一種で一番層の数が少ないものです。逆に層の数が非常に多いものがカーボンファイバー(炭素繊維)です。

⁷実験で観測される単層ナノチューブは、キャップと呼ばれるフラレーンの半球で閉じています(図2.1参照)。キャップで閉じた単層ナノチューブ

⁷多層の度合いがすすむと円筒形を保つより、部分的に平面的になり六角柱になる。これをファセット化と呼びます。

表 2.1: 長さの単位と名称

長さ [m]	記号	接頭辞の名称	該当するもの
10^{-18}	am	アト (atto)	
10^{-15}	fm	フェムト (femto) ¹⁾	原子核の直径
10^{-12}	pm	ピコ (pico)	原子振動の振幅
10^{-9}	nm	ナノ (nano)	遺伝子 (DNA) の太さ
10^{-6}	μm	マイクロ (micro) ²⁾	光の波長
10^{-3}	mm	ミリ (millie)	植物の種子
10^3	km	キロ (kilo)	人間が歩く距離、
10^6	Mm	メガ (mega)	地球の直径 (1.3Mm)
10^9	Gm	ギガ (giga)	太陽の直径 (1.4Gm)
10^{12}	Tm	テラ (tera)	1 光年 (9.5Tm)
10^{15}	Pm	ペタ (peta)	太陽系の直径 (12Pm)
10^{18}	Em	エクサ (exa)	銀河系円盤部の直径 (1Em)
10^{-2}	cm	センチ (centi)	人間の指の大きさ
10^{-1}	dm	デシ (deci)	人間の手の大きさ
10^1	dam	デカ (deca)	家の大きさ
10^2	hm	ヘクト (hecto)	街の区画の大きさ
10^{-10}	Å	オングストローム ³⁾	原子の直径

¹⁾ 1fm を 1 フェルミと呼ぶ。²⁾ $1\mu\text{m}$ を 1 ミクロンと呼ぶ。³⁾ angstrom, これは接頭辞ではない。 $1\text{Å} = 10^{-10}\text{m}$

ブは、フラーレンの一部と考えることができます。

ロープ: 単層ナノチューブどうしは、面間の引力によって束になりやすいです。これをロープ (rope) またはバンドル (bundle) と呼ぶ。実験で得に工夫しないで作った単層ナノチューブは 10-100 本以上も束ねたロープになっています。

図 2.1 は、キャップのついた単層ナノチューブです。グラファイトの六方格子の形が見えます。(a) 及び (b) は、それぞれ C_{60} ⁸⁾ の 5 回及び 3 回回転対称軸に垂直な面で半分にしたキャップを持ちます。図 2.1(c) は、 C_{140}

⁸⁾ 球面状の炭素クラスターをフラーレンといいます。 C_{60} はフラーレンの代表的な物質です。サッカーボールと同じ形です。12 個の 6 角形と 20 個の 5 角形からなります。正 20 面体対称性を持ちます。一般のフラーレンも 5 角形が 12 個です。このことは、多面体における面と辺と点の数の関係であるオイラーの定理を満たすための幾何学的な要請から得られます。

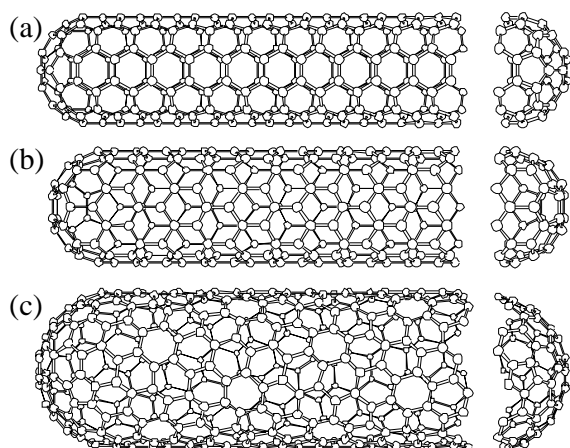


図 2.1: チューブの分類: (a) アームチェアチューブ $C_h = (5, 5)$ 、(b) ジグザグチューブ $C_h = (9, 0)$ 、(c) カイラルチューブ $C_h = (10, 5)$ 。チューブの軸に対するグラファイトの六角形の向きが (a) から (c) の場合で異なる。(a) と (b) は六角形の向きが軸に対して対称的である。(c) は、螺旋対称性を持つ。チューブの終端は、フラーレンの半球 ((a) と (b) は C_{60} の半球、(c) は C_{140} の半球) で閉じている。

の半球がキャップになります。キャップ構造は五角形を含み六角形だけのチューブ面部分に比べエネルギー的に不安定⁹であるので、酸化によってキャップ部分を取り除くことができます。

開口したナノチューブは内部にいろいろな物質を入れることができます¹⁰。図 2.1 をみると六角形の向きがそれぞれの構造で異なることがわかります。ナノチューブの円筒軸に対称に六角形をおく方法が 2 通りあって、それぞれ (a) アームチェアナノチューブ、(b) ジグザグナノチューブと呼びます。この名前はキャップを取った時の切口 (図 2.1 の右側) が、肘掛け椅子 (アームチェア) かジグザグになっているからです¹¹。それ以外の構造は (c) の様に螺旋構造をとります。化学ではこういう構造を軸性キラル (カイラル) 構造と呼ぶので、カイラルナノチューブと呼びます。ほとんどのナノチューブがカイラルナノチューブであり、六角形がナノチューブの軸の方向に対して対称なものがアームチェアかジグザグナノチューブです。

螺旋構造は実は自由にとることができ、螺旋度 (カイラリティ) と呼ばれる 2 つの整数 (n, m) で表します。この数字の決め方は後半の解説でお話します。

2.3.4 ナノ構造と自己組織化

ではどうやってナノメートルの構造 (ナノ構造) を作るのでしょうか? 答えは原子のもっている力を利用します。

トップダウン方式: 一般に集積回路を作るときは、半導体のプロセス微細技術¹²を使います。プロセス技術の進歩が、集積回路の集積度の向上を意味します。集積回路の工場は、毎年技術革新とその技術を支える設備を更新することで、より小さなものを作ってきました。

現在では 100nm ぐらいの素子を作ることができます。それ以下の大きさであるナノ構造 (1 ナノメートルの大きさの構造) を作るにはいままでの方法ではうまく行かないだろうと考えています。その理由は、回路のパ

⁹ 常温常圧でもっとも安定な炭素の構造は黒鉛 (グラファイト) です。

¹⁰ たとえば、ナノチューブの中にフラーレンをいれたピーポッド (peapod) 構造があります。

¹¹ この命名は MIT の M. S. Dresselhaus 先生がつけました。ちなみにナノチューブという言葉は飯島澄男先生が命名しました。

¹² プロセス技術とは、半導体の表面を削ったり、ものをつけたり、不純物を混ぜたりする技術。これを使って微少な回路を作ります。

ターンを描く方法として写真の技術が使われているからです。これですと光の波長より小さなパターンを書けません。したがって多くの技術者が、このまま小さい方に向けてすすむのはいつか限界が来ることをうすうす感じていました。が、それにも関わらず、波長の短い光や電子の持っている波動性を使うことで改良が今でも進んでいるのは驚かされます。問題がわかれば、解決できるのですね。

このような大きい方から小さい方へ構造を微細化する方法をトップダウン方式と呼びます。

ボトムアップ方式: これに対し従来の微細化の手法をやめて、まったく新しい考え方が提案されています。ボトムアップ方式です。ボトムアップ方式では小さい方(原子や分子)から大きい方のナノ構造を作ることを目指しています。

それには物質の自己組織化を利用します。自己組織化とは、身近な原子と原子が手をつなぐことによって自然と特定の形をつくることです¹³。身近な例では、雪の結晶があります。東京では地上に落ちるまえに溶けたりしてあまり見ることはできませんが、スキー場などの非常に寒いところでは、複雑な六角形の形をした雪の結晶を目で見ることができます。これは水の分子がとなりの水の分子と結合するときにある好ましい方向があるからです。雪の結晶ができるスピードによっていろいろな形ができるのは、水分子の自己組織化によるものです。

1nm の大きさの構造を作るときには、原子間の力を利用した自己組織化した物質を作るのが有効です。多くの研究者は温度や圧力など、物質の成長する条件を変えることによって、偶然では決してできない物質を人工的に作ることを目指しています。

では小さいものが得られたとして、何が得なのでしょう?

2.3.5 小さいことは何が得か?

省スペース省電力: 考えられるのは小さいことそのものの利点です。ナノ構造の集積回路ができれば、ミクロン構造の集積回路に比べて、集積回路の素子の長さを $1/N$ ($N \sim 1000$) にできます。そうすれば、(1) 集積回

¹³ 自己組織化によって得られる構造は必ずしも結晶であるとは限りません。局所的な準安定な構造でもかまいません。ただし準安定な場合には物質では大きな構造はできません。しかし生命体は、準安定な自己組織化構造ですが大きな構造を作ります。そこには設計図 DNA があるからです。

路の集積度があがる (N^2), (2) 一素子当りの電力が小さくなる ($1/N$), (3) 信号が素子を短時間で通過する ($1/N$), などの得があります。現時点で価値のあることは電力消費量であると思います。

小さい道具ができる: また小さいものができれば, それを使って細胞の中など小さいものを操る小さい道具ができます。小さい道具を作るには小さい構造が必要です。従来の 1 ミクロンの大きさを操る道具は、ナノチューブにとって大きすぎます。ショベルカーでは卵をわるようなものです。達人ならできないこともないです (そういう TV を見たことがあります) が、通常の子玉を割る道具としては役に立ちません。ナノチューブを扱うのに適した道具をナノ構造自身で作ることが必要です。

物の性質が変わる 最も重要なことは、同じ原子で同じ結晶構造でもナノの大きさでは物質の性質が変わる ことです。たとえば電気の流れやすさや色 (光学的特性) がナノの大きさになると物質の形によって変わります。だからいろいろな形の物質をナノの大きさで作れば新しい物質の性質を得ることができます。これは電子の波動性と関連しています。

2.3.6 電子の波動性とナノ構造

電子の波動性: 物質の性質の多くは電子の性質であり、電子はド・ブロイ波長¹⁴を持っています。固体中の価電子のエネルギーが $1\sim 10\text{eV}$ ぐらいですから、電子の波長は 1nm 程度になります。したがって 1nm の大きさの構造では電子の波動性が物質全体で保たれます。

一方大きな固体では、欠陥¹⁵や格子振動によって電子が散乱され電子の粒子性だけが見えます¹⁶。

物質の大きさに固有の波長: 湖のさざ波 (波長 10cm) は波が伝わっていくのが見えますが、木の杭などがあるところでは波が散乱されているのが見えます。波の性質が保存すれば干渉をおこし、定在波を作ります。ギターの弦なども良い例ですね。この時ギターの弦の固有振動数は、ギター

¹⁴電子 (粒子) が波の性質を持っているとき、その波長 λ をド・ブロイ波長と呼びます。 $\lambda = h/\sqrt{2mE}$ で定義します。 h はプランクの定数 $6.626\times 10^{-34}\text{Js}$, m は電子の質量 $9.1\times 10^{-31}\text{kg}$, E は電子のエネルギー [J]。電子のエネルギーは $1\text{eV}=1.602\times 10^{-19}\text{J}$ の単位を良く使います。

¹⁵不純物や転位など結晶の原子の規則正しい配列を壊すものを欠陥と呼びます。

¹⁶散乱を繰り返すと、波の位相の情報が失われます。逆に欠陥の少ない純粋な Si 結晶では 1μ 以上の大きさでも電子の波動性が見えます。マクロとミクロの中間のメソスコピック系の物理として研究されています。

の弦の材質によって異なりますが、それよりも重要なのは、弦の長さ¹⁷です。ナノ構造で大きさに直接関連した物性が見えるのは、電子の波動性によるものなのです。

ナノチューブは原子の配列までわかっているきれいな構造なので電子の波動性が直接見える物質です。

2.4 ナノチューブの合成、精製、評価

このナノチューブをどうやって作るのでしょうか？できたということはどうやって評価するのでしょうか？

2.4.1 ナノチューブの合成法

炭素クラスター： ナノチューブは炭素クラスター¹⁸が限られた条件で成長してできます。例えば $1\mu\text{m}$ ぐらいの長さに成長するためには、1000 度程度の温度を 1 ミリ秒程度持続することが条件です。また、単層ナノチューブの合成には Fe, Ni, Co, Pd, などの炭素と合金を作る金属の触媒が必要です。触媒があると触媒に溶けた炭素が触媒表面からでてナノチューブが成長します。

ナノチューブは、まず炭素クラスターをつくる必要があります。2 つの方法があり、A. 黒鉛を高温でばらばらにする、B. 炭素を含む物質を熱分解し炭素だけを集める、方法があります。す¹⁹。A の代表的な方法として (1) アーク放電法、(2) レーザーアブレーション²⁰法があり、また B の方法として (3) 化学気相合成法 (chemical vapor deposition, CVD) があります。以下簡単に概要をのべます。

アーク放電法では、500 Torr²¹ぐらいの気体中に (He, Ar, H₂) 直径 1 cm 程度の黒鉛棒でできた電極をおき、2 つの電極間に 20V 100A 程度アー

¹⁷ 弦の質量や、張力も関係します。

¹⁸ 2 個以上の炭素原子からなる塊のを炭素クラスターと呼びます。端が水素などで終端していないのでクラスターどうしが衝突して大きなクラスターになるのです。

¹⁹ 炭素は元素中もっとも高融点なので、温度をあげれば炭素以外のものは蒸発してしまうことを利用するわけです。

²⁰ レーザーを物体の表面にあてて物体を構成するクラスターが蒸発することをレーザーアブレーションと呼びます。

²¹ 気圧=760Torr です。トリチェリーが水銀柱で真空を発見した高さ 760mmHg からとってます。

ク放電²²をおこし、陽極の黒鉛棒が蒸発してナノチューブを作ります。この黒鉛に金属触媒を重量 1% 程度混ぜる²³ことで単層ナノチューブができます。

レーザーアブレーション法では、YAG(ヤグ)レーザーという強力なレーザーの光を黒鉛棒に照射して蒸発させてクラスターを作ります。

いずれの方法も摂氏 3000 度を越える温度で炭素原子を蒸発させ、もともになるクラスターを生成します。

化学気相合成法は、炭化水素やアルコールなどを熱分解して炭素クラスターを作ります。炭素原子と水素や酸素原子の結合を切るには、摂氏 800 度の温度が必要です。この温度は炭素が溶ける温度に比べて低温です。また原料物質を連続的に供給できるので大量合成に向いているので工業的に期待されています。欠点としては、低温で作るのでナノチューブの格子欠陥がほかの手法に比べて多いことです。

ナノチューブの成長: できた炭素クラスターに対し、ナノチューブ成長を維持するために電気炉で成長温度を一定に保てばよいです。初期の実験ではアーク放電やレーザーアブレーションで発生した温度をガス中で行うことで擬似的にこの条件を得ていました。成長温度が 800 度より高くと得られる直径が 1nm より大きくなります。また触媒の種類で炭素との合金の条件²⁴が変わり得られる直径が変えることができます。

2.4.2 ナノチューブの精製

せっかく作ったのに燃やす? : できた試料には、ナノチューブのほか不要なアモルファスカーボン²⁵やフラーレン²⁶があるので、精製し除去します。方法は、これらの物質がナノチューブに比べると酸化されやすいので、(1) 高温で酸素雰囲気中に試料を焼く、(2) 過酸化水素水などの酸化剤中で煮る、などの手法で酸化します。ただしやりすぎるとナノチューブも燃えてなくなってしまうので、適切な条件で行う必要があります。金属触

²²大気圧に近い期待の圧力化で行う放電。高温や光を発生できるので、電気溶接や電灯などに用います。

²³粉末黒鉛と触媒を混ぜ固め焼結して得られる。

²⁴炭素が金属触媒に溶け過飽和になった炭素が析出してナノチューブができると考えられています。

²⁵定まった形を持たない、結晶でない固体を非晶質(アモルファス)といいます。非晶質炭素がアモルファスカーボンです。

²⁶ナノチューブだけが欲しいときにはフラーレンは不純物です。

媒は酸で溶かします。もし金属触媒が炭素で覆われていると、酸に溶けません。酸化プロセスを持ちいて覆われている部分を壊す必要があります。

2.4.3 ナノチューブの評価

他の炭と区別できない：きれいにできたナノチューブは、フワフワしたほこりのような黒い粉です。現在は多くの会社でナノチューブを売っています。購入して届いた品物を見ても、すすと見分けのつきません。ここにナノチューブがはいっているかを見るには道具が必要です。もちろん光学顕微鏡ではまったく見えません。高解像度の電子顕微鏡なら見えますが、装置は高価であり研究室で1台あると言うわけにはいきません。

ラマン分光 黒いすすの中にナノチューブがあるか？という評価にはラマン分光²⁷が用います。ナノチューブがあるか無いかは、炭素物質の中でナノチューブだけ見られるラマンスペクトルである RBM (ラジアルブリージングモード)²⁸が $150\sim 250\text{cm}^{-1}$ 付近に分光器のスペクトルとして現れるかどうかで確認できます。また炭素物質共通の 1590cm^{-1} に現れる G-band スペクトルが2つに分裂するのもナノチューブの特徴です。欠陥の量は 1350cm^{-1} に現れる欠陥に起因する D-band スペクトルと、G-band スペクトルの強度比でおおよそ評価できます。難しいことはわからなくても、光をあててその散乱光のエネルギーを分析するとナノチューブの様子が良くわかることを理解してもらえれば結構です。この道具はナノチューブより小さな分子を見る道具だから使えます。

2.5 ナノチューブの可能性

前半の最後にできたナノチューブをどんなことに使えるかお話しします。

²⁷光の非弾性散乱(エネルギーを失う散乱)をラマン散乱といいます。散乱光のエネルギーが入射光のエネルギーより小さく分光で散乱光スペクトルを測定するのがラマン分光です。失われたエネルギーはフォノン(格子振動のエネルギーのかたまり)を励起するのに使われます。

²⁸ナノチューブの直径が振動するモード(固有の振動のしかたをモードという)。振動数が直径 d_t nm の逆数 $\omega = 248/d_t\text{cm}^{-1}$ で表されます。1eV のエネルギーが分光学では $8,065\text{cm}^{-1}$ に対応します。 cm^{-1} をカイザーとよびます。

2.5.1 強度を期待する材料

ナノチューブは、グラファイトと同じ sp^2 混成軌道の化学結合でできています。化学結合の中では炭素の sp^2 結合が最強なので、ナノチューブの引っ張り強度は物質中最大 (10GPa 以上) になります。この値は鋼鉄 (~2.3GPa) の数倍程度以上の大きさでになります。一本比重 (1.25g/cm^3) は鋼鉄の $1/6$ なので、同じ重さ当たりだと 10-30 倍ぐらいの強度が期待できます。そのうえ炭素材料の一般的性質である、軽さ、しなやかさ性、耐熱性、化学的に不活性等を利用して、鋼鉄線にかわってプラスチックやコンクリートに混ぜて強度を強める材料ができます。現在でもカーボンファイバーが、テニスラケット、バトミントンラケット、釣りざお、ボート、ゴルフ、など多くの素材で使われています。この応用は性能のよい、ナノチューブ素材に変わっていくと思います。

2.5.2 薄型 TV ディスプレイ

ナノチューブが『細い』ことを利用して電界放出源²⁹(電子源)につかわれています。従来のブラウン管の電子銃には熱電子といって、ヒーターで暖めた電子を使っています。しかしヒーターの電力が必要です³⁰。ナノチューブは電界をかけるだけで電子がでます。この原理をつかって特に省電力の薄型 TV ができます。2004 年度には市場にナノチューブ TV が販売することが予定されています。

2.5.3 操作プローブ顕微鏡

操作プローブ顕微鏡 (SPM) は、操作トンネル顕微鏡 (STM)、原子間力顕微鏡 (AFM) などの一般的な名前です。操作プローブ顕微鏡では、先端の尖った針を操作することで物質表面の原子の配列や電子状態を観測できる装置です。針が、細く長くしなやかであることが必要です。多層カーボンナノチューブがその条件を理想的に満たしています。現在ナノチューブの針が市販されています。

ナノチューブの針になって、今まで見ることのできなかつた生物のたんぱく質の構造なども見るできるようになりました。たんぱく質の大

²⁹電界をかけて電子を放出するのを、電界放出または冷陰極という

³⁰世界中の TV がこのヒーターを使っていると莫大な電気が消費されています。

きさも ナノの世界です。バイオとナノの接点がここに 있습니다。またこの針は細胞を修理するための道具として使うことができます。細胞よりナノチューブが小さいからです。

2.5.4 世の中で一番小さい袋

ナノチューブの中は真空でなにもありません。この中空の部分は、いろんなものをつめることができます。ちょうどそれは いんげん豆みたいです。何をつめるのか？ つめてどうするか？ なんの役に立つか？ と疑問に思うかも知れません。

化学反応性の高いもの、毒性(生体物質への反応性)の高いもの、などをナノチューブに入れることで安定で無害な形で、空気中で保存することができます。反応性の高いものは一般に有用な物質です。ただ危険が伴いますので、厳重な管理が必要です³¹。

外側を包む炭素という物質は、化学的に安定な物質です。酸にもアルカリにも溶けません。炭素の円筒は緻密なので、いかなる原子も通常速度では貫通することができません。したがって、この炭素の袋は理想的な保護膜となります。使いたいときには、ナノチューブの端を切ることで物質を外界と反応させることができます。

円筒状の炭素は電気を流しますので、電子だけ通すことができます。したがって電池の電極として用いることができます。単層ナノチューブはすべての原子が表面に存在し、表面積が $3000\text{m}^2/\text{g}$ と理論上最大になるので水素の吸着剤、燃料電池や二次電池の電極として成果があります。

2.5.5 半導体デバイス

つぎの章に話す電子状態と関連して半導体デバイス材料としても注目を集めています。大きさ、また電流密度許容量がとても大きく、他の材料を寄せ付けない特性を持っているからです。ナノチューブ 1 本を使ったトランジスターはできています。これからの課題は、集積回路を作るときのプロセスをどうやって構築したらよいかということになります。

³¹ 危ないものを単に安全というのは正しい記述ではありませんね

2.6 ここまでのまとめ

ナノチューブが話題にされて 12 年になります。最初の数年は偶然で作られてきましたが、1996 年頃から制御されて作られ、2000 年頃からはいろいろな応用が提案されて実現されてきました。応用の可能性が多岐にわたることとそれがすべて有望なのは驚きに値します。このような物質はなかなか見つかりません。今後の発展をますます期待しているところです。

2.7 一般向けナノチューブの解説

ここまでナノチューブの基礎的事項を数式を使わないで説明しました。ここ以下は、大学や一般を対象としたすこし専門的な解説を書きます。他の解説記事や、教科書の草稿を使って書かれていますので、いままでと文体がすこしかたくなります。また数式も出てきます。

高校生のみなさんは内容がわからなくても気にしないで、読んでみてください。一部の数学は高校でも使う数学です。ある程度まで読み進めることができます。量子力学を勉強した人は、どこまで読めるか挑戦してみてください。

2.8 単層ナノチューブの立体構造

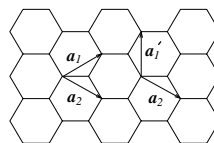
単層ナノチューブの立体構造の定義をする。層状物質であるグラファイトの1層の原子面(グラフェンと呼ぶ.)は六方格子(蜂の巣構造)である(図2.2参照)³²。このグラフェンが丸まった形がナノチューブの円筒構造である。チューブの構造は、円筒面の展開図においてチューブの「赤道」に相当するベクトル(図2.2の \vec{OA})で指定できる。 \vec{OA} をカイラルベクトル C_h と呼ぶ。 C_h を六方格子の基本格子ベクトル a_1, a_2 を用いて

$$C_h = na_1 + ma_2 \equiv (n, m), \quad (2.1)$$

(n, m) は整数, $0 \leq |m| \leq n$ と表す³³。展開図からチューブを作るには、図2.2において O と A, B と B' をつなぐ。ここで OB と AB' は OA と直交し、格子点 O と A を通る平行線である。2つの線分 OB と AB' が六方格子を切り取る形は合同である。したがってつないだときの六角形は正六角形であり、任意の (n, m) の値でナノチューブの立体構造を作ることができる³⁴。逆に単層ナノチューブの立体構造は (n, m) で一意に決ま

³²グラファイトは原子面が弱い分子間力(van del Waals力)によって積み重なってできた層状物質であり、面方向に容易に滑ることによって、鉛筆の文字が書くことができる。鉛筆の芯はグラファイトと粘土を焼き固めたものである。

³³基本格子ベクトル a_1, a_2 は、図2.2では60度の角をなしている。120度に関して定義する方法もある。この場合には $a'_1 = a_1 - a_2$ であるから、 (n, m) はこの定義では $(n - m, m)$ として表される。



³⁴ここで円筒面の曲がっている効果は無視している。円筒面の曲率の効果は主に直径に依存し、非常にわずかではあるが螺旋度に依存していることが知られている。

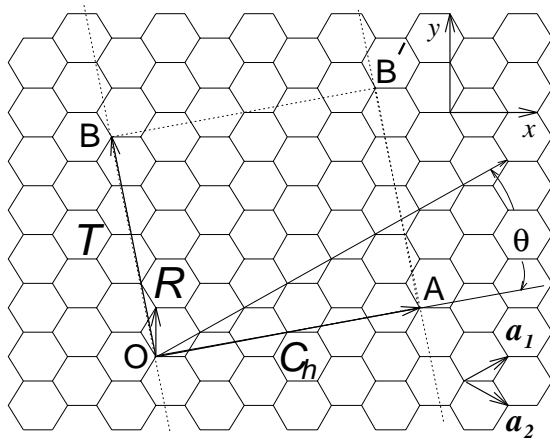


図 2.2: チューブの展開図: O と A , B と B' をつなぐとチューブができる。 OA が赤道方向のカイラルベクトル C_h 、 OB が軸方向の並進ベクトル T 、 OR が対称性ベクトル R である。チューブの単位胞の長方形 $OAB'B'$ 中に N 個の 6 角形がある。 a_1 , a_2 は六方格子の基本格子ベクトルである。 a_1 と C_h のなす角がカイラル角 θ 。図は $C_h = (4, 2)$, $d = d_R = 2$, $T = (4, -5)$, $N = 28$, $R = (1, -1)$ である (本文参照)。

る。チューブの1周の長さ $L = |C_h|$ は、

$$L \equiv |C_h| = a\sqrt{n^2 + m^2 + nm} \quad (2.2)$$

である。ここで $a = |\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2|$ は、六方格子の格子長 (2.49Å) であり、チューブでの炭素原子間距離 a_{C-C} (1.44Å) の $\sqrt{3}$ 倍である。チューブの直径 d_t は

$$d_t = L/\pi = \frac{a\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}{\pi} \quad (2.3)$$

で与えられる。得られたナノチューブの立体構造の例を図 2.1 に示す。図 2.1 に示すように六角形の方法 (螺旋度) をナノチューブの軸に対して自由に取得する。計算によるとナノチューブの構造の安定性は、ほとんど直径の大きさだけで決まり螺旋度に依らない。実験で生成されるナノチューブもいろいろな螺旋度を一様にとる。

2.8.1 ナノチューブの分類

単層ナノチューブの構造を対称性で分類する場合、チューブの中心軸に垂直な鏡映面 (点群で D_{nh}) または回映面 (D_{nd}) が存在するかどうかで大きく分けられる。鏡映 (または回映) 面が存在する場合には、チューブ上の六角形の方法はチューブの軸に対して対称的である。図 2.1 で端のキャップ構造をとったときの切口の形からアームチェア (armchair, 肘掛け椅子) チューブ (図 2.1(a)) とジグザグ (zigzag) チューブ (図 2.1(b)) と呼ぶ [1]。アームチェアとジグザグチューブ以外は螺旋対称性を持ち、カイラル (chiral) チューブ (図 2.1(c)) と呼ぶ。表 2.2 にチューブの分類をまとめた。

表 2.2: チューブの名称

名称	C_h	チューブの切口の形状	対称性
アームチェア	(n, n)	肘掛け椅子の形 (シス型)	$D_{nh}^{(a)}$ または $D_{nd}^{(b)}$
ジグザグ	$(n, 0)$	ジグザグ形 (トランス型)	$D_{nh}^{(a)}$ または $D_{nd}^{(b)}$
カイラル	(n, m)	シスとトランス型が混在	C_N 螺旋対称性

^{b)} n が奇数の場合。 ^{c)} n が偶数の場合。

表 2.2 で示したように、アームチェアチューブは、 $n = m$ すなわち (n, n)

の場合であり、ジグザグチューブは、 $m = 0, (n, 0)$ の場合である³⁵。六方格子の対称性を考えると一般のカイラルチューブは $0 < |m| < n$ の場合を考えれば良い。

2.8.2 並進ベクトル : \mathbf{T}

図 2.2 で、 O から C_h (OA) に垂直な方向に伸ばして最初の格子点となる点を B と定めた。 OB を並進ベクトル \mathbf{T} と呼ぶ。 \mathbf{T} は、軸方向の並進対称性の単位になり、 $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ を用いて、

$$\mathbf{T} = t_1 \mathbf{a}_1 + t_2 \mathbf{a}_2 \equiv (t_1, t_2), \quad (2.4)$$

とあらわすことができる。ここで t_1, t_2 は互いに素 (最大公約数が 1) の整数である。 t_1, t_2 は、 $C_h \cdot \mathbf{T} = 0$ より次のように与えられる。

$$t_1 = \frac{2m+n}{d_R}, \quad t_2 = -\frac{2n+m}{d_R} \quad (2.5)$$

ここで d_R は $(2m+n)$ と $(2n+m)$ の最大公約数である³⁶。六方格子の場合には、螺旋構造が無理数になることはない。チューブの単位胞は、 C_h と \mathbf{T} からなる長方形 $OAB'B$ である。単位胞の面積 ($|\mathbf{T} \times C_h|$, \times はベクトルの外積) を六角形の面積 ($|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2| = \sqrt{3}a^2/2$) で割ると、単位胞中の六角形の数 N ,

$$N = \frac{|\mathbf{T} \times C_h|}{|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|} = \frac{2(n^2 + m^2 + nm)}{d_R} \quad (2.6)$$

を得る。グラフィットの単位胞でもある六角形には 2 個原子があるので、チューブの単位胞中の炭素原子数は $2N$ 個である。 \mathbf{T} の大きさ T は、

$$T \equiv |\mathbf{T}| = \sqrt{3}L/d_R \quad (2.7)$$

で与えられ 1 次元の周期を与える。

2.8.3 対称性ベクトル : \mathbf{R}

ナノチューブの原子の位置座標を記述するために、対称性ベクトル \mathbf{R} を定義する。ナノチューブの $2N$ 個の原子は対称操作で結ばれすべて等

³⁵この記述は、前述の $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ のとりかたに依存する。

³⁶ d_R は n と m の最大公約数 d と関係があり、(1) もし $(n-m)$ が $3d$ の倍数の場合には、 $d_R = 3d$ であり、(2) それ以外の場合には、 $d_R = d$ である。

価であり、ナノチューブ軸から等距離にある。格子点 O から出発し、 \mathbf{R}^i , ($i = 1 \cdots N$) が単位胞中の異なる N 個の格子点を一回づつ経巡る \mathbf{R} を選ぶことができる³⁷。

$\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ を用いて、

$$\mathbf{R} = p\mathbf{a}_1 + q\mathbf{a}_2 \equiv (p, q), \quad (2.8)$$

と表す。ここで、 p, q は互いに素な整数であり、(2.5) の t_1, t_2 を用いて、

$$t_1q - t_2p = 1, \quad (0 < mp - nq < N) \quad (2.9)$$

と定義できる³⁸。対称性ベクトルは、 (n, m) のナノチューブの原子座標を生成するときや、物理量の回転操作をするときに必要なナノチューブ固有のベクトルである。

表 2.3 にこの節で紹介した構造のパラメーターをまとめた。これらのパラメーターは全てカイラルベクトルの 2 つの整数 n, m で表される。

2.9 ナノチューブの電子構造

2.9.1 2次元グラファイトのパイバンド

ナノチューブの電子構造の電子構造は 2次元グラファイトのエネルギーバンドに円周 (C_h) 方向の周期境界条件を課すことで得られる³⁹。チュー

³⁷これを満たす \mathbf{R} は複数考えられるが、以下では \mathbf{T} とする角がもっとも小さなものを選ぶ。

³⁸ \mathbf{T} と \mathbf{R} の外積をとると、

$$\mathbf{T} \times \mathbf{R} = (t_1q - t_2p) \mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2 \quad (2.10)$$

である。右辺の $(t_1q - t_2p)$ は整数であり、この値が最小の 1 になるように p, q を決める。条件の $0 < mp - nq < N$ は、 \mathbf{R} が単位胞内にある条件 $0 < (\mathbf{R} \cdot \mathbf{T})/|\mathbf{T}|^2 < 1$ から得られる。ここで (2.5) を用いた。もう一つの単位胞内にある条件 $0 < (\mathbf{R} \cdot \mathbf{C}_h)/|\mathbf{C}_h|^2 < 1$ からは、 $0 < t_1q - t_2p < N$ が得られるが、(2.9) で既に満たしている。(2.9) を満たす (p, q) は必ず存在する。 $\mathbf{T} \times \mathbf{R}$ から得られる $(t_1q - t_2p)$ は、 \mathbf{R} の C_h 方向の成分に比例する。この成分が最小の $(t_1q - t_2p) = 1$ の場合には、 \mathbf{R}^i ($i = 1 \cdots N$) の成分が $(t_1q - t_2p) = i$ と別々の値をとる。さらに $(t_1q - t_2p)^i$ の最大値は、 C_h の周期性から \mathbf{R} の赤道方向の成分が C_h のときであり (2.6), (2.10) より N である。したがって、 \mathbf{R}^i ($i = 1 \cdots N$) は単位胞の N 個の格子点をとる。

³⁹円筒形のチューブの曲率を無視する。この近似は半径が 1nm より小さい場合にはあまり良くない。また半径が 2 nm 以上の SWNT の場合には断面が円形から変形することが予想されている。

表 2.3: チューブの構造のパラメーター

記号	名称	式	値
a	格子長	$a = \sqrt{3}a_{C-C} = 2.49 \text{ \AA}$	最近接距離: $a_{C-C} = 1.44 \text{ \AA}$
$\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$	基本格子ベクトル	$\left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2}\right)a, \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2}\right)a$	x, y 座標
$\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2$	逆格子ベクトル	$\left(\frac{1}{\sqrt{3}}, 1\right)\frac{2\pi}{a}, \left(\frac{1}{\sqrt{3}}, -1\right)\frac{2\pi}{a}$	k_x, k_y 座標
\mathbf{C}_h	カイラルベクトル	$\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 \equiv (n, m)$	(n, m) : 整数, $0 \leq m \leq n$
L	チューブの一周	$L = C_h = a\sqrt{n^2 + m^2 + nm}$	直径: $d_t = L/\pi$
θ	カイラル角	$\sin \theta = \frac{\sqrt{3}m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}$ $\cos \theta = \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}$	$0 \leq \theta \leq \frac{\pi}{6}$ $\tan \theta = \frac{\sqrt{3}m}{2n + m}$
d	n と m の最大公約数		
d_R	$(2n + m)$ と $(2m + n)$ の最大公約数。	$d_R = \begin{cases} d & \text{if } (n - m) \neq 3d \text{ の倍数} \\ 3d & \text{if } (n - m) = 3d \text{ の倍数} \end{cases}$	
\mathbf{T}	並進ベクトル	$\mathbf{T} = t_1\mathbf{a}_1 + t_2\mathbf{a}_2 \equiv (t_1, t_2)$ $t_1 = \frac{2m + n}{d_R}, t_2 = -\frac{2n + m}{d_R}$	t_1, t_2 : 整数 $T = \mathbf{T} = \frac{\sqrt{3}L}{d_R}$
N	単位胞中の六員環数	$N = \frac{2(n^2 + m^2 + nm)}{d_R}$	$2N$: 炭素原子数
\mathbf{R}	対称性ベクトル	$\mathbf{R} = p\mathbf{a}_1 + q\mathbf{a}_2 \equiv (p, q)$ $t_1q - t_2p = 1, (0 < mp - nq < N)$	p, q : 整数

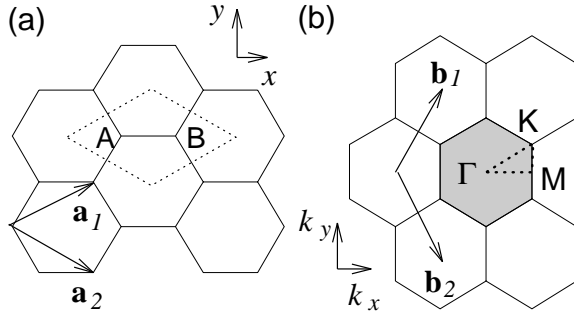


図 2.3: (a) グラファイトの六方格子。点線で囲まれる菱形が単位胞。単位胞中には 2 つの炭素原子 (A,B) ある。 $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ は基本格子ベクトル。(b) グラファイトの逆格子。影をつけた部分がブリルアン領域。 Γ, K, M 点を結ぶ 3 角形で分散関係を求める。 $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2$ は逆格子ベクトル。

ブの電子構造を説明するために、まずグラファイト 1 層⁴⁰のエネルギーバンドを求める [2]。グラファイトの単位胞は、図 2.3(a) で点線に示す菱形である。またブリルアン領域も逆格子ベクトル $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2$ が作る菱形であるが、図 2.3(b) で影をつけた等価な六角形にブリルアン領域をとることができる⁴¹。この六角形の中心、頂点、辺の中心を Γ, K, M 点と呼ぶ。対称性の高い Γ, K, M 点を結ぶ線上の電子状態を計算し、分散関係を求める。価電子として炭素原子の $2p_z$ 軌道⁴²間の π 結合によってできる π バンドをタイトバインディング近似⁴³で考える。

⁴⁰グラフェンと呼ぶことをすでに説明した。また 2 次元構造 (面状) なので 2 次元グラファイトとも呼ぶ。

⁴¹ k 空間の並進対称性を用いて、菱形の領域を六角形に移動すれば良い。六角形の方が対称性が高い。

⁴²原子番号 6 の炭素原子は電子を 6 個もち、1s 軌道に 2 個占有する、2s と 2p 軌道 2 つの合計 3 つの原子軌道が混成して作られる sp^2 の結合性軌道 (σ 軌道) に 3 個占有する。 σ 結合は、グラファイト平面上の 3 配位の結合を作る。のこりの 1 個の電子は面に直角に軌道をつくり、 π 結合 (パイ) を作る。

⁴³タイトバインディング近似は、固体のエネルギーバンドを与える固有関数 $\Psi_j(\vec{k}, \vec{r})$ ($j = 1, \dots, n$), (n は 基底となる Bloch 関数の数=単位胞中の原子軌道の数) は Bloch 関数 $\Phi_{j'}(\vec{k}, \vec{r})$ の線形結合で、

$$\Psi_j(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{j'=1}^n C_{jj'}(\vec{k}) \Phi_{j'}(\vec{k}, \vec{r}), \quad (2.11)$$

のように与えられる。ここで 係数 $C_{jj'}(\vec{k})$ はエネルギーを最小にするように決められる。結晶の並進対称性より、波数 \vec{k} がよい量子数となる。

j -番目の固有エネルギー $E_j(\vec{k})$ ($j = 1, \dots, n$) は、

$$E_j(\vec{k}) = \frac{\langle \Psi_j | \mathcal{H} | \Psi_j \rangle}{\langle \Psi_j | \Psi_j \rangle} = \frac{\int \Psi_j^* \mathcal{H} \Psi_j d\mathbf{r}}{\int \Psi_j^* \Psi_j d\mathbf{r}} \quad (2.12)$$

である。ここで \mathcal{H} は固体の 1 電子ハミルトニアンである。(2.11) を (2.12) に代入すると、

$$E_i(\vec{k}) = \frac{\sum_{j,j'=1}^n C_{ij}^* C_{ij'} \langle \Phi_j | \mathcal{H} | \Phi_{j'} \rangle}{\sum_{j,j'=1}^n C_{ij}^* C_{ij'} \langle \Phi_j | \Phi_{j'} \rangle} \equiv \frac{\sum_{j,j'=1}^n \mathcal{H}_{jj'}(\vec{k}) C_{ij}^* C_{ij'}}{\sum_{j,j'=1}^n \mathcal{S}_{jj'}(\vec{k}) C_{ij}^* C_{ij'}} \quad (2.13)$$

ここで $\mathcal{H}_{jj'}(\vec{k})$ と $\mathcal{S}_{jj'}(\vec{k})$ はハミルトニアン行列、重なり積分行列であり以下のように定義される。

$$\mathcal{H}_{jj'}(\vec{k}) = \langle \Phi_j | \mathcal{H} | \Phi_{j'} \rangle, \quad \mathcal{S}_{jj'}(\vec{k}) = \langle \Phi_j | \Phi_{j'} \rangle \quad (j, j' = 1, \dots, n). \quad (2.14)$$

$n \times n$ 行列である $\mathcal{H}_{jj'}(\vec{k})$ と $\mathcal{S}_{jj'}(\vec{k})$ は \vec{k} の関数である。係数 C_{ij}^* はエネルギー $E_i(\vec{k})$ が最小になるように定められる。 C_{ij}^* で偏微分をとると (他の $C_{ij'}$, C_{ij}^* , C_{ij} を固定して)

$$\frac{\partial E_i(\vec{k})}{\partial C_{ij}^*} = \frac{\sum_{j'=1}^N \mathcal{H}_{jj'}(\vec{k}) C_{ij'}}{\sum_{j,j'=1}^N \mathcal{S}_{jj'}(\vec{k}) C_{ij}^* C_{ij'}} - \frac{\sum_{j,j'=1}^N \mathcal{H}_{jj'}(\vec{k}) C_{ij}^* C_{ij'}}{\left(\sum_{j,j'=1}^N \mathcal{S}_{jj'}(\vec{k}) C_{ij}^* C_{ij'} \right)^2} \sum_{j'=1}^N \mathcal{S}_{jj'}(\vec{k}) C_{ij'} = 0. \quad (2.15)$$

上の式の両辺に分母の $\sum_{j,j'=1}^N \mathcal{S}_{jj'}(\vec{k}) C_{ij}^* C_{ij'}$ をかけ $E_i(\vec{k})$ の表式 (2.13) を第二項に代入すると以下の連立方程式を得る。

$$\sum_{j'=1}^N \mathcal{H}_{jj'}(\vec{k}) C_{ij'} = E_i(\vec{k}) \sum_{j'=1}^N \mathcal{S}_{jj'}(\vec{k}) C_{ij'}. \quad (2.16)$$

ここで列ベクトル

$$\mathbf{C}_i = \begin{pmatrix} C_{i1} \\ \vdots \\ C_{iN} \end{pmatrix}, \quad (2.17)$$

を定義すると、(2.16) は

$$\mathcal{H} \mathbf{C}_i = E_i(\vec{k}) \mathcal{S} \mathbf{C}_i. \quad (2.18)$$

となる。もし $[\mathcal{H} - E_i(\vec{k})\mathcal{S}]$ の逆行列が存在すると、 $[\mathcal{H} - E_i(\vec{k})\mathcal{S}]^{-1}$ を書けることで $\mathbf{C}_i = 0$ という 0 を与える解で意味がない。したがって、逆行列が存在しない条件

$$\det[\mathcal{H} - E\mathcal{S}] = 0, \quad (2.19)$$

から $E(k)$ がもとまる。(2.19) を永年方程式と呼ぶ。永年方程式から n この固有値 $E_i(\vec{k})$ ($i = 1, \dots, n$) 固有ベクトル \mathbf{C}_i が \vec{k} の関数として求まる。これがタイトバインディング近似の概要である [2]。

単位胞中にある A, B 2 つの原子からなるブロッホ軌道 (タイトバインディング波動関数) は、⁴⁴

$$\Phi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{N_s} \sum_{\mathbf{R}_c} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_c} \varphi_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_c), \quad (j = A, B) \quad (2.20)$$

与えられる。ここで $\varphi_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_c)$ は、 \mathbf{R}_c にある A (または B) 原子の $2p_z$ 軌道である。また和は固体中のすべての N_s 個の A (または B) 原子に関してとる。2 行 2 列の ハミルトニアン行列・重なり積分行列

$$H_{ij} = \langle \Phi_i | H | \Phi_j \rangle, \quad S_{ij} = \langle \Phi_i | \Phi_j \rangle \quad (2.21)$$

で 3 つの最近接原子までの相互作用を考量すると以下を得る⁴⁵。

$$H = \begin{pmatrix} \epsilon_{2p} & tf(k) \\ tf(k)^* & \epsilon_{2p} \end{pmatrix}, \quad (2.22)$$

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

ここで ϵ_{2p} は $2p_z$ 軌道エネルギー、また t と s は最近接原子 ($\vec{R}_i, i = 1..3$) 間の トランスファー積分と重なり積分である。 $f(k)$ は位相因子 $e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_i}$ の和で、

$$f(k) = e^{ik_x a / \sqrt{3}} + 2e^{-ik_x a / 2\sqrt{3}} \cos \frac{k_y a}{2} \quad (2.23)$$

与えられる。永年方程式 $\det(H - ES) = 0$ を解くと、2 次元グラファイトのエネルギーバンド E_{2g} が k_x, k_y の関数として得られる。

$$E_{2g}(k_x, k_y) = \frac{\epsilon_{2p} \pm tw(k)}{1 \pm sw(k)}, \quad w(k) = \sqrt{|f(k)|^2}, \quad (2.24)$$

符合の \pm は、結合性 π バンド (+), 反結合性 π^* バンド (-) である。図 2.4 に、 $\epsilon_{2p} = 0, t = -3.033\text{eV}, s = 0.129$ の値を用いた E_{2g} の立体的な表示と図 2.3(b) の点線上の分散関係を示した。図 2.4 では、結合性 π バン

⁴⁴ 並進対称性のある固体では、波動関数 $\Phi(r)$ が $\Phi(r+a) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}} \Phi(r)$ というブロッホの定理を満たす。ブロッホの定理を満たす波動関数をブロッホ軌道という。エネルギーバンドを与える固有関数はブロッホ軌道の線形結合で書かれる。ブロッホの定理を満たす波動関数として、平面波 ($e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$)、タイトバインディング波動関数などがある。

⁴⁵ 式 (2.20) を式 (2.21) に代入し原子軌道の積分の和に直す。A 原子のとなりには B 原子しかいないから、最近接までの近似では (1) $H_{AA}, H_{BB}, S_{AA}, S_{BB}$ に関しては同じ原子の上の積分だけを残す (2) $H_{AB}, H_{BA} (= H_{AB}^*), S_{AB}, S_{BA} (= S_{AB}^*)$ に関して 3 つの最近接原子の積分の項だけを残す近似をそれぞれとる。

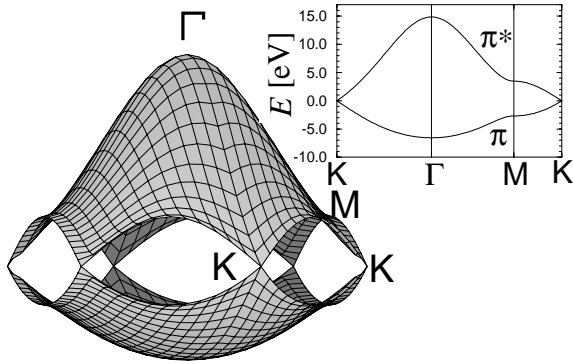


図 2.4: グラファイトの π バンド。(2.24) で、 $\epsilon_{2p} = 0$, $t = -3.033\text{eV}$, $s = 0.129$ の値を用いた、 π (下半分) と π^* (上半分) バンドの立体的な表示。右上図は図 2.3(b) の 3 角形上の分散関係。K 点で π と π^* バンドが接してゼロギャップの半導体になる。6 角形の辺の中点である M 点は、分散関係の鞍点。

ド (下半分) と反結合性 π^* バンド (上半分) がフェルミエネルギー $E = 0$ の K 点で接するので、2 次元グラファイトはゼロギャップの半導体になる。ちなみに層状構造の 3 次元グラファイトは層間相互作用によって、伝導体と価電子帯がエネルギーが一部重なり半金属⁴⁶となる。

2.9.2 単層ナノチューブのエネルギーバンド

単層ナノチューブの電子状態は、(2.24) で求めたグラファイトのエネルギーバンドを円周 (C_h) 方向に量子化して得る。 C_h , T の単位胞に対応する逆格子ベクトル \mathbf{K}_1 , \mathbf{K}_2 は、条件

$$\mathbf{C}_h \cdot \mathbf{K}_1 = 2\pi, \mathbf{T} \cdot \mathbf{K}_1 = 0, \mathbf{C}_h \cdot \mathbf{K}_2 = 0, \mathbf{T} \cdot \mathbf{K}_2 = 2\pi \quad (2.25)$$

より与えられる。 (n, m) に対する C_h, T 表式から

$$\mathbf{K}_1 = \frac{1}{N}(-t_2 \mathbf{b}_1 + t_1 \mathbf{b}_2), \mathbf{K}_2 = \frac{1}{N}(m \mathbf{b}_1 - n \mathbf{b}_2), \quad (2.26)$$

⁴⁶半金属では、価電子帯と伝導帯がエネルギー的に重なることによって、価電子帯の電子が伝導帯に移り、価電子帯ではホールが、伝導帯では電子がキャリアー (電流を流すもの) となって電気を流す物質の性質である。

となる。この逆格子ベクトルの大きさは、

$$|\mathbf{K}_1| = \frac{2}{d_t}, \quad |\mathbf{K}_2| = \frac{2\pi}{T}, \quad (2.27)$$

である。 d_t はナノチューブの直径で (2.3) で与えられる。

図 2.5 に C_h , T の単位胞に対応する逆格子ベクトル \mathbf{K}_1 , \mathbf{K}_2 を示す。図 2.5 で線分 WW' が、ナノチューブの 1 次元のブリルアン領域である。 WW' を $\mu\mathbf{K}_1$ ($\mu = 0, \dots, N-1$) だけ移動した線分上の分散関係を Γ 点を含む 1 次元ブリルアン領域に折り込むと、求めるチューブの 1 次元エネルギー分散関係、

$$E_\mu(k) = E_{2g}\left(k \frac{\mathbf{K}_2}{|\mathbf{K}_2|} + \mu\mathbf{K}_1\right), \quad (2.28)$$

$$(\mu = 0, \dots, N-1, -\frac{\pi}{T} < k < \frac{\pi}{T})$$

が求まる。 C_h 方向の周期境界条件から \mathbf{K}_1 方向の波数を量子化し、量子化した波数毎に T 方向の波数 k をもつ 1 次元エネルギーバンドを得る。チューブの単位胞中に N 個の 6 角形があり、1 個の 6 角形に 2 個の原子があるので、 N 個の結合性 1 次元 π バンドと N 個の非結合性の 1 次元 π^* バンドができる。ここで $T = |\mathbf{T}|$ である⁴⁷。 $\mu\mathbf{K}_1$ ($\mu = 0, \dots, N-1$) だけ移動した WW' を等価な 2 次元グラファイトの第一ブリルアン領域に移動すると、2 次元グラファイトの分散関係を WW' 方向に等間隔 ($|\mathbf{K}_1| = 2/d_t$) に切る線になる⁴⁸。このとき、切口が K 点を通る場合にはチューブの電子状態が金属の状態になり、通らない場合には半導体の状態になる。前者をゼロギャップ半導体と呼ばずに金属と呼んだのは、1 次元 π バンドと π^* バンドが点で接触する場合に状態密度が有限に存在するからである (図 2.6)。⁴⁹

⁴⁷ μ を 0 から増やした時 $N\mathbf{K}_1$ が最初の逆格子点になり、 $\mu = N$ と $\mu = 0$ は等価である。ここで t_1 と t_2 が互いに素であることを用いた。

⁴⁸ $E_\mu(k)$ を求めるには、切った後に切口を WW' に折り返すことが必要である。

⁴⁹ 単位体積あたり、単位エネルギーあたりに存在する電子状態の数。結晶では波数が良い量子数になり $(2\pi/L)^3$ ごとに、波数の状態が存在する。 $(L$ は結晶の大きさ)。ナノチューブの 1 次元の状態密度 $D(E)$ は

$$D(E) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi/T}^{\pi/T} \sum_{\mu=1}^N \delta E - E_\mu(k) dk \quad (2.29)$$

で与えられる。デルタ関数を含む積分は、1 次元ブリルアン領域を等間隔に分割して、各 k 点での $E_\mu(k)$ の値を度数分布で表すのが簡単にできる。一つのエネルギーサブバンドごとに電子が 2 個はいるように規格化する。 (n, m) の値によって N の値が違うので、得られた値をさらに $2N$ で割って $D(E)$ の次元を states/1C atom/eV にする。

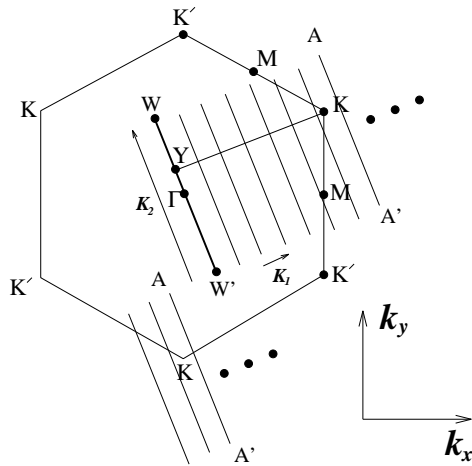


図 2.5: チューブのブリルアン領域 (線分 WW')。 K_1, K_2 は、 C_h, T の単位胞に対応する逆格子ベクトル (2.26)。 WW' を μK_1 ($\mu = 0, \dots, N-1$) だけ移動した線分上の分散関係を線分 WW' に折り込むと、1次元のチューブのエネルギー分散関係 $E_\mu(k)$ (2.28) を得る。図の2つの線分 AA' は等価である。 μK_1 移動した線分が K または K' 点を通らない場合には半導体になり、通る場合には金属になる。

1次元チューブの金属になる(エネルギー分散が K 点を通る)条件は、 $n-m$ が3の倍数であることである⁵⁰。さらに $n-m$ が3の倍数で、(1) $d_R = 3d$ のときは、 $k = \pm 2\pi/3T$ でそれぞれ π と π^* バンドが接し、(2) $d_R = d$ のときは、 $k = 0$ で2組の π と π^* バンドが接する。また半導体チューブの場合には、エネルギーギャップは、チューブの直径 d_t に反比例する(図2.6(c)参照)。この結果を表2.4にまとめた。

表 2.4: 1層のチューブの電子状態の分類

状態	条件	フェルミエネルギーに関するバンド
金属(1)	$n-m = 3$ の倍数で $d_R = d$	$k = 0$ で2組の π と π^* バンド。
金属(2)	$n-m = 3$ の倍数で $d_R = 3d$	$k = \pm 2\pi/3T$ 各1組の π と π^* バンド。
半導体	$n-m$ は3の倍数でない。	E_{gap} は、チューブの直径 d_t に反比例。

2.9.3 ナノチューブの状態密度とファンホープ特異性

図2.6は(a)半導体チューブ(10,0)と(b)金属チューブ(9,0)の状態密度(実線)と比較のために2次元グラファイトの状態密度(点線)を示した。フェルミエネルギーは $E/|t| = 0$ である。金属ナノチューブの場合にはフェルミエネルギーで有限の状態密度がある⁵¹。ナノチューブの状態密度は、至るところに鋭いピークがある。これは $2N$ 個のエネルギー分散関係でエネルギー分散関係が平らになる k の点 ($\partial E(k)/\partial k = 0$) で発散(ファンホープ特異点)する。この時、状態密度が $1/\sqrt{E-E_i}$ のようにエネルギーに関して非対称に発散する⁵²。この発散は、2次元のファンホープ特異性である対数発散 $\log(E-E_0)$ や3次元での微分が発散する $\sqrt{E-E_0}$ より強く、分子のエネルギーレベルのように鋭い。ファンホープ特異点間を光吸収や放出が起こると、その強度は状態密度の発散の関係で非常に

⁵⁰これは、図2.5で YK の長さが $|K_1|$ の整数倍になる条件から得られる。

⁵¹2次元のグラファイトでは、 K 点付近の線型なエネルギー分散を反映して状態密度 $D(E)$ は $D(E) \propto |E-E_F|$ であるが、1次元バンドでは $D(E) \propto$ 定数になる。1次元金属は一般にパイエルス不安定性があるが、チューブの場合にはこの効果が無視できることがわかっている。ただし、ナノチューブのまわりの状況によって対称性が下がると、金属ナノチューブのフェルミエネルギー付近に小さなギャップ(10meV)があく。

⁵²この関係は、分散関係 $E(k)$ を極小、または極大の回りで展開して $E(k) = E_m + ak^2$ とかけると状態密度が、 $1/\sqrt{E-E_m}$ または $1/\sqrt{E_m-E}$ のように発散する。

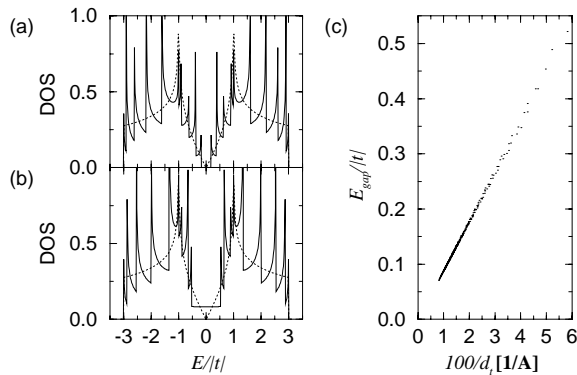


図 2.6: (a) 半導体チューブ (10, 0) と (b) 金属チューブ (9, 0) のグラファイト単位胞当たりの状態密度 (実線)。フェルミエネルギー $E/|t| = 0$ である。点線は 2 次元のグラファイトの状態密度。(c) 半導体チューブのエネルギーギャップをチューブの直径の逆数の関数としてあらわした。各点は、異なる (n, m) の値を示している。 $t = 3.033\text{eV}$ 、 $s = 0$ で計算した。

強くなる。実際共鳴ラマン分光で 1 本のナノチューブからのラマン散乱光を観測できる。

2.9.4 ナノチューブの電子状態と物性の関係

ナノチューブの電子状態から、どのような物性が期待できるだろうか。ここでは電子状態と物性の関係を概説したい。

チューブの輸送特性

金属ナノチューブと半導体ナノチューブの 2 種類があり、それぞれ異なる性質を与える。

金属ナノチューブは電気を流す材料として使われる。フェルミエネルギーの状態密度は大きくないので電気伝導に関わるキャリアー数は他の金属に比べて大きくない。しかし 1 個のキャリアーの移動度は他の金属に比べて遥かにおおきいと考えられるので、電気伝導度 = (電荷) \times (キャリアー数) \times (移動度) であるので、高電流を流す材料として期待できる。

移動度が大きいことは 2 つの要因がある．一つはフェルミエネルギー付近のエネルギーバンドが線形分散 ($E(k) \propto k$) であるので、有効質量が非常に小さいことである．またナノチューブの長さが不純物散乱(または非弾性散乱)が起きる平均的な距離より同じくらいか短いので散乱されないことによる⁵³。

一方半導体ナノチューブは金属電極をつける⁵⁴ と半導体デバイスとして動作する。この場合金属とナノチューブの接触抵抗の値が重要である。抵抗値として例えば $R=10\text{k}\Omega$ 以下であれば、ナノチューブの静電容量 C との積 RC によってきまる時間⁵⁵が小さく、高速のデバイスとして動作することが期待できる。逆に 時定数 RC が大きいとクーロン障壁現象が起る。クーロン障壁現象とは、電子 1 個の持つ電荷 $-e$ による静電エネルギーの増加 $e^2/2C$ によって、次にくる電子がナノチューブが通れなくなってしまう現象である。この現象が起きるのは、(1) 低温 すなわち $e^2/2C$ が熱のエネルギー $k_B T$ より大きく、熱による励起が無視できること。(2) 時定数 RC が大きいこと、すなわち $e^2/2C$ が不確定性原理から期待できるエネルギーの不確かさ \hbar/RC より大きいことが条件である。特に後者の条件は接触抵抗を含む回路の抵抗の条件になり、

$$\frac{e^2}{2C} > \frac{\hbar}{RC} \Leftrightarrow R > \frac{1}{G_0}, (G_0 = \frac{2e^2}{\hbar}) \quad (2.30)$$

と与えられる。 G_0 は電気伝導度の次元をもち e と \hbar だけで与えられ、量子伝導度と呼ばれる。この逆数の値は $22.8\text{k}\Omega$ である。

ナノチューブの両端に電圧をかけ真ん中の電極をゲート電極にすると、電界効果トランジスターを作ることができる。この場合両端電極(ソースドレイン)間に流れる電流は、有限な長さのナノチューブの作る量子準位が、電位の窓⁵⁶にある場合に流れる共鳴トンネル電流である。電子に散乱が無い場合には、量子準位を流れる電気伝導度は G_0 で量子化されることが知られる。このような量子電気伝導度を得るためには、電極との接触抵抗が $10\text{k}\Omega$ 程度以下になることが必要である。1 nm でのトランジスターを組み合わせる電気回路を作ることができ、今後集積度をあげること

⁵³ さらに後方散乱が電子の波の干渉によって消えてしまう効果もある。詳しくはナノチューブの輸送の章を参照。

⁵⁴ 金属電極の上におく場合と、ナノチューブの上に金属電極を蒸着させる 2 つがある。

⁵⁵ RC は時間の次元をもち RC 回路の時定数となる。

⁵⁶ 片方の電極で電子が占有して、もう片方で電子が占有しないようなエネルギー領域のことを電位の窓と呼ぶ。この 2 つの領域をつなぐようなエネルギー準位があると、トンネル効果で電流が流れる。

が技術課題である。

チューブの (n, m) の決定方法

一本のナノチューブを応用する場合、 (n, m) を決定することが重要である。 (n, m) を決定する方法として、(1) STM/STS⁵⁷によって直接構造と状態密度を測定する方法や、(2) 共鳴ラマン分光を使う方法がある。前者の方法は、針を操作することによってナノチューブの原子配列を STM で観察し、特定の観測点で電圧をかえることによって状態密度に比例した微分伝導度を STS で観測するものである。後者はレーザー光をあてて、その非弾性散乱光を観測 (ラマン分光) するものである。特に入射レーザー光のエネルギーが、光吸収エネルギーに等しいとラマン分光強度が非常に強くなり (共鳴効果) 一本のナノチューブからのラマン分光も観測することができる。入射レーザー光を光学顕微鏡の下で直径 $1\mu\text{m}$ 程度に絞って観測するマイクロラマン分光が、非接触で室温大気圧で行うことができる便利な手法として使われている。

2.9.5 ナノチューブの応用に向けた課題

前半で紹介された応用のなかで、実用化がすすんでいるものとして電子放出源として薄型テレビへの応用がある。ナノチューブは先が細く長いので、電圧を 10-20V 程度で、ヒーターを用いずに電子を放出する (冷陰極)。この電子を加速して蛍光体にあてればテレビになる。すでにこの原理を用いた薄型テレビは試作されているので、近い将来新しい方式のテレビとして普及することが十分期待できる。現状の課題はディスプレイの製造コストである。簡単な方法で歩留まりがよいディスプレイを作る必要がある。

また、単層ナノチューブは外側も内側も表面であり、大きな表面積をもつ。ここに水素ガスを吸着させ燃料電池の燃料となる水素を軽量、安定かつ大量に保持することができる。水素を燃料とする、燃料電池車はすでに公道を走っている。ここでも課題は、燃料電池のコストになる。通常のカーボンファイバー程度の価格までナノチューブの価格を下げることが、現実的な課題となっている。

また、リチウム 2 次電池や、燃料電池の電極としても一定の性能を出し

⁵⁷scanning tunneling microscopy/spectroscopy, 操作トンネル顕微鏡/分光。

ている。携帯電話、ラップトップパソコンの電池として少量高性能であれば、実現までそう時間がかからないと思われる。

いずれも原料としてのナノチューブの大量生産が必要である。

STM の針としても実用化では、バイオ科学で細胞を操る道具としての応用が考えられる。針を 2 本つけてピンセットを作ることは実現している。想像できることは実現できることであるとまで言い切ることができるのが、日本の技術力といえる。ますますの発展を期待している。

2.10 おわりに

一寸法師は、手元にあるものを巧みにつかって本来と別の目的を達成した。現代の一寸法師たちは、科学技術の力を使って新たな物質を作り、新たな物質で新たな道具を作った。新しい科学の大きな発展の転機にさしかかっていると見える。現在世界中で、研究者や技術者が新しい科学の小槌からどんな宝が出てくるか挑戦しているところである。

関連図書

- [1] R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, Physical Properties of Carbon Nanotubes (Imperial College Press, London, 1998).
- [2] 齋藤 理一郎 「量子物理学」, (培風館, 1995).