

2010. 08. 05

単層カーボンナノチューブの高圧下の構造

川崎晋司

1. はじめに

単層カーボンナノチューブ(SWCNT)の高圧下の構造について、私がここ数年間行ってきた回折実験を主な手法とする研究をまとめておく。多くがつくば・KEK・PF-ARでの実験である。現在も有効課題を有しているが、今はこのテーマに関して行いたい実験課題を見失っており、一旦撤退する覚悟を固めている。撤退するにあたって、おそらく誰の目にも触れることはないかもしれないが自らの不明を反省し今後の糧とするため、これまでの実験結果をまとめておくのは悪くない考えであろう。また、このようなぶざまな撤退に至るまでこの研究をいろいろな意味でサポートしていただいた多くの皆様への、せめてもの罪滅ぼしのつもりである。大阪大学・水渡嘉一先生、東北大学・草場啓治先生、PF・亀卦川卓美先生、SPRing8・大石泰男先生、信州大学・松岡裕相君、信州大学・横前利行君、名古屋工業大学・原武司君、東京都立大学・片浦弘道先生、信州大学・遠藤守信先生、信州大学・沖野不二雄先生、信州大学・東原秀和先生ほかたくさんの方々のご指導をいただきました。

2. 研究をはじめたときの状況

2-1 ナノチューブは試料として入手できるのか？

私がフラーレンの研究をはじめたのは 1994 年であるから、すでに SWCNT が報告されているはずだが、そのころはまったく目に入っていない。数年後にはナノチューブの存在に関しては認知することになるが自分の研究を行おうとは全く思わなかった。そのころのナノチューブはとにかく質が悪かった、はずである。しばらくして私の研究室（信州大・東原研）はロシアから SWCNT を購入したのだが、これが TEM でいくら探しても SWCNT が見つからないという代物であった。このように書くと、今は良質の SWCNT が容易に購入できるように思われるかもしれない。確かに、この当時に比べれば劇的にというのはやや大げさにしてもかなり質の良いものが手に入るようになった。しかし、普通の試薬を購入する感覚では全く対応できないことに注意しなければならない。カタログに載っている純度や直径分布、結晶性を全否定するつもりはないが、これを鵜呑みにすることには大いに警鐘をならしたい。ナノチューブを購入してまず行わなければならないのは徹底したキャラクタリゼーションである。それができないのならナノチューブの研究に手を出すな、と強く主張したい。

2-2 ナノチューブの高圧科学その 1（分光法：おもにラマン）

2-1 に書いたようにナノチューブ自体の入手が困難な時代が続いたが、そのような入手困難な時にも（そのような時だからこそ）どこからか手に入れてすばやく実験を行うグループがいる。これは非常によい先鞭となることももちろんあるが、ただ単に手が早かったということもあるので検証が必要である。とにかく量が限られるので、小さな試料量で済む実験が行われることになる。高圧科学においてはダイヤモンドアンビルセルを用いた実験ということになる。そのころはバンドルの結晶性のよいものはほとんどなかったと思われるので、X 線回折実験は敬遠され、手軽な高圧ラマンが主体となる。のちに Loa [1] により SWCNT の高圧ラマン実験はレビューされることになるが、かなりの数の実験が行われた。Loa はそれらの論文をなんとか整理しようとしていることが論文を読むとわかるが、必ずしもその試みはうまくいったとはいえない。

Loa の論文[1]の Fig. 5 と 8 はそれぞれ RBM ピークの強度、G バンドの位置が約 2 GPa で異常を示すというものである。よく頑張ってこのような“異常を見つけたと主張した”と感心する。どちらも実験的には明瞭な変化とはいえないもので慎重な研究者であればこのような議論は起こらなかったであろう。SWCNT の高圧ラマンにはやってみたらこれくらいのことしか起こらなかったというのがおそらく真実に近いはずである。もちろん研究者の中にはちゃんとした人もいて、同様な実験を行ってもそのような変化はないとの報告もある。そんなこんなで混乱するわけであるが、それに拍車をかけるのが理論計算である。どうもナノチューブ研究の実験家はかなり理論家に比べ立場が悪い、ということはあとで議論するが、その典型ともいえるのが、Loa の論文の Fig. 11 である。ナノチューブの断面構造が図の inset のように変化すると理論計算を引用して実験結

果を説明しようとしているのである。実験結果から何が言えて何が言えないか、実験家はそこはしっかりわきまえないといけない。

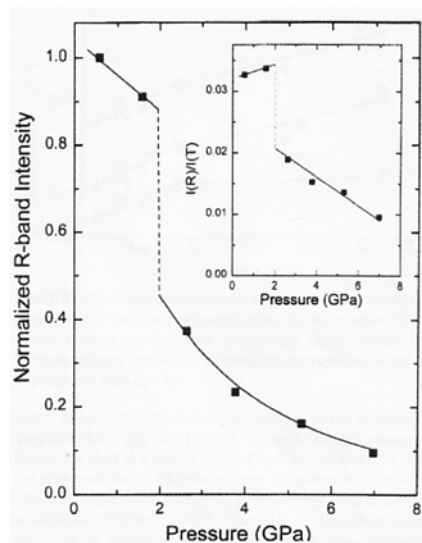


Figure 5. *R* band integrated intensity of AD-SWNT bucky paper as a function of pressure, normalized to its value at 0.5 GPa ($\lambda_{\text{ex}} = 515$ nm). The lines are guides to the eye. The inset shows the ratio of the *R* band to *T* band integrated intensity. The abrupt discontinuity near 2 GPa is apparent in the inset since the discontinuity in the *T* band intensity is not as pronounced as that of the *R* band. Reproduced from Ref. 50.

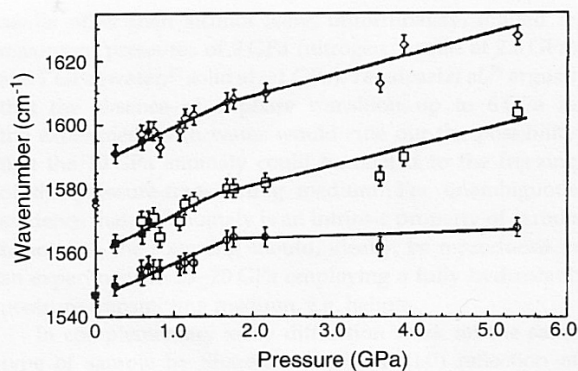


Figure 8. Wavenumber vs pressure for tangential modes after Peters *et al.*³⁴ The three tangential peaks are represented by circles, squares and diamonds, respectively. Open (closed) symbols indicate data taken on pressure increase (decrease). Reproduced from Ref. 34.

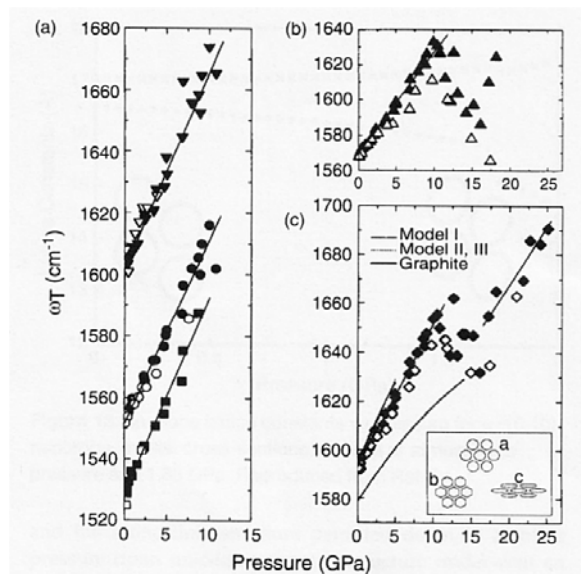


Figure 11. Peak positions as a function of pressure for the Raman spectra of AD-SWNT bucky paper shown in Fig. 10. Peak positions of (a) three components of the *T* band up to 10 GPa, (b) the second-strongest component (1568 cm⁻¹ at 0 GPa) and (c) the most intense component (1594 cm⁻¹ at 0 GPa). Solid (open) symbols represent data for increasing (decreasing) pressures. The straight lines at 0–10 GPa are linear fits to the data. Models I–III in (c) refer to the calculations of Venkateswaran *et al.*³² in the range 0–5 GPa. Possible structural distortions of the nanotube cross-section⁸⁷ are sketched in the inset. Reproduced from Ref. 38.

2-3 ナノチューブの高圧科学その2 (X線回折実験)

-回折図形がない-

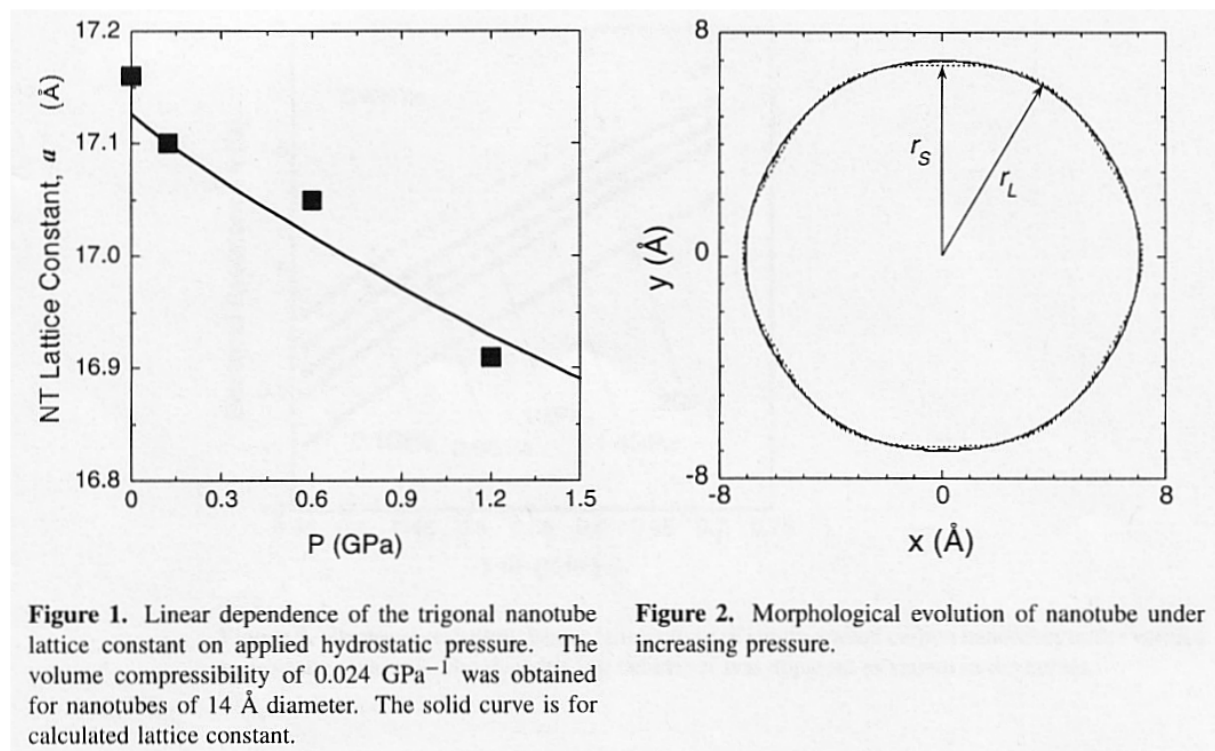


Figure 1. Linear dependence of the trigonal nanotube lattice constant on applied hydrostatic pressure. The volume compressibility of 0.024 GPa^{-1} was obtained for nanotubes of 14 Å diameter. The solid curve is for calculated lattice constant.

Figure 2. Morphological evolution of nanotube under increasing pressure.

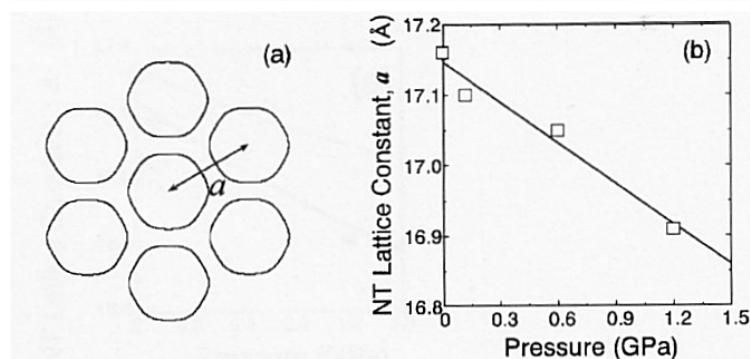


FIG. 1. (a) Single-walled carbon nanotubes form hexagonal close-packed structure. The lattice constant, a , equals the sum of the short nanotube diagonal and the intertubular gap. (b) Lattice constant of the trigonal nanotube lattice vs pressure as measured by *in situ* synchrotron x-ray diffraction. Compressibility of 0.024 GPa^{-1} is obtained.

SWCNT の高圧下 X 線回折実験については私が研究に着手した時点で2つのグループが行っており3つの論文が出ていた。Tang のグループ (飯島先生や湯田坂先生の名前も入っている) が2つ論文を出しているが[2, 3]、その2つは図を含めてほぼ同じである。この論文には奇妙なことに回折図形は1枚もない。回折線の絵もない。なぜか圧力に対する格子定数の図はある。そんなことに目くじらを立てるな、といわれるかもしれないが、どうにも解せない。回折図形がないこともおかしいが、どうやって格子定数を出したかも全く記述がない。SWCNT を知らない人は回折実験を行ったのだから、回折線の位置から格子定数を求めたのは自明で私が何に文句を言っているか理解できないかもしれない。しかし、ことはそう単純ではない

のだ。SWCNT は図 1 のようなバンドル構造由来の回折図形を示すが、このブロードな回折線のピーク位置は on Bragg ではありません。したがって回折図形が得られても、回折線のピーク位置から格子定数（バンドルの六方格子）を決定することはできません。格子定数の見積もりは付録に示すような回折図形全体のシミュレーションを行うことが必須ですが、Tang らの論文にはこのことは全く記述されていない。実は図 1 に示すように高次の回折線まで明瞭に捉えられる SWCNT はそう一般的ではない。多くは最強線である 100 回折線のみがかろうじて観測される、といった感じである。推測で物事を書いてはいけませんが、Tang らの試料もそのようなものであったと考えるのは時期を考えるとむしろ自然である。すると、100 回折線のピーク位置から格子定数を決定してしまったのではないか、ということが強く疑われる。

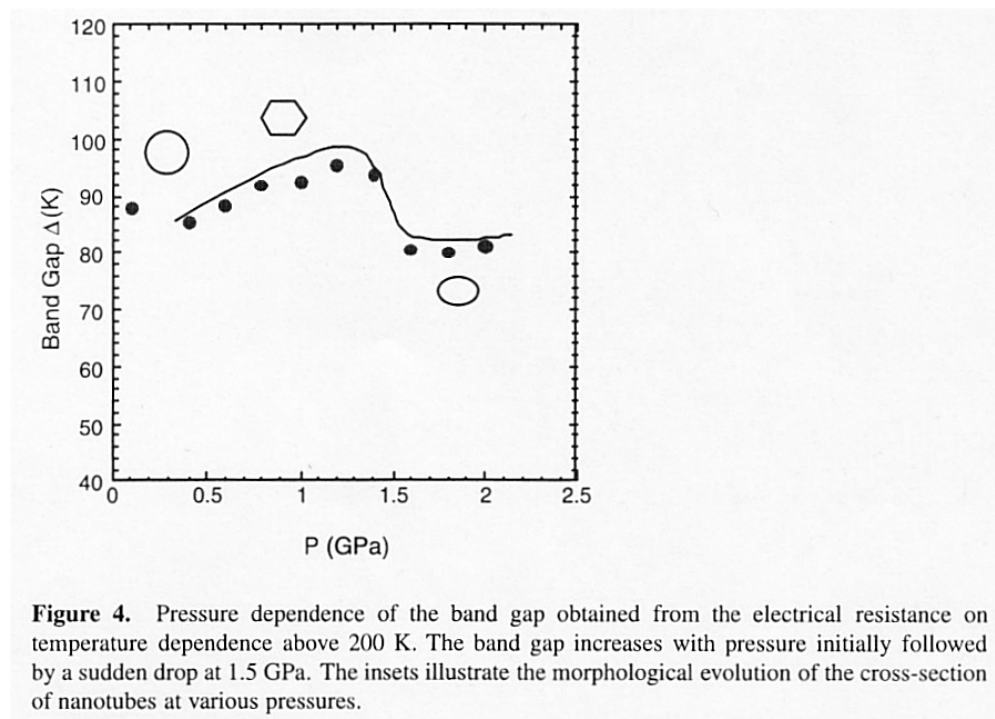
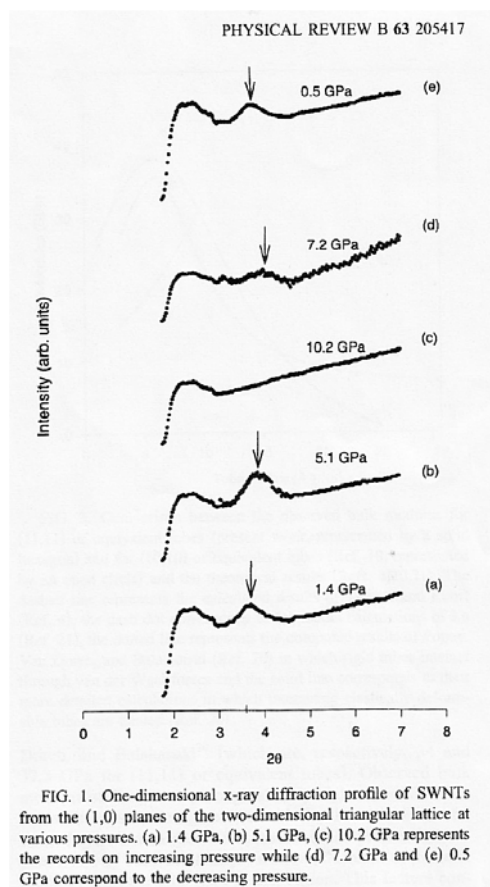


Figure 4. Pressure dependence of the band gap obtained from the electrical resistance on temperature dependence above 200 K. The band gap increases with pressure initially followed by a sudden drop at 1.5 GPa. The insets illustrate the morphological evolution of the cross-section of nanotubes at various pressures.

-これが SWCNT の回折図形？-



もう一つの論文はインドのグループから発表されている[4]。こちらは実に正直に観測した回折図形を記載している。科学者はこうあるべきだ、と強く思う。このように回折図形が表示されていれば、当時どのような精度の実験が行われたかが、明確に判断できる。図を見て驚くかもしれないが、SWCNTの回折図形は見事なほどに poor である。おそらく実験を行っているときはさぞがっかりしたことは想像に難くない。せっかく用意した SWCNT の実験がほぼ何も得られないとすぐに察したと思われる。研究室での実験ならそこで仕切りなおしとなるが、放射光実験ではそうはいかない。せっかくもらったマシンタイムを放棄して帰るわけには行かないから実験を続けざるを得ない、ということがよくある。このときもそうだったのだろうと思う。とにかく、SWCNT の回折線はこれっぽっちも見えないが、加圧して回折実験を続けた。マシンタイムを終えて、何とかならないか、とイメージングプレートに取得したデータを1次元に変換してみる。そうすると、なにやら怪しげなピークが途中から観測されていることに気づき、これを論文にした、ざっとこんなところであろう。DAC の回折実験をイメージングプレートで行った人にはすぐわかるが、これだけ poor なデータだと、よほど慎重にやらないと論文で新しいピークと主張しているようなものは試料の回折線以外から混入してしまうので注意が必要だ。

少し長くなってしまったが、私が SWCNT の高圧下の研究を始めたころはこんな状況である。SWCNT の高圧下の X 線回折実験を行ったと主張する論文はすでに存在するが、少なくとも私にはもう少しやるべきことがあるように思えた。ただし、世間一般の研究者は私の認識をま

まったく共有してくれないことをすぐに知ることになる。世間一般にはひとつは大御所の出したタイムリーな論文であり、もう一つは PRL というしっかりした雑誌に載った最新の試料を最新鋭の装置で観測した実に見事な論文であると受け止められていたのである。

-MWCNT の論文は聞き流すのが賢明-

ついでに書くと、多層カーボンナノチューブ (MWCNT) の高压下の実験はもっとすごいことになっていたし、その状況は今もあまり変わっていないように思える。MWCNT は教科書にはシリンダー状の SWCNT が入れ子状になったものと描かれているが、実際の試料は欠陥だらけでとくに CVD で作られたものはものすごく結晶性が低い。SWCNT は私が研究を始めたころに比べて格段に試料の質はよくなったが、MWCNT はいまでもほとんどが粗悪品と思って間違いない。それでもナノチューブと書けば論文になったし、いまでもなる。中には教科書どおりの代物だと信じて実験を行っている研究者もいて驚くような論文が多数ある。MWCNT の高压下の構造を調べた論文の研究者も多くはこういう方々だったのだろうと想像される。世間でナノチューブがはやっている。入手しやすいものは怪しげな MWCNT になるが、高压研究者はちっとも怪しいと思っていない。ともかくいつものように高压セルにセットしていつものように実験を行って、出てきた結果を論文にすれば、新規な試料で論文の価値有と判断され出版される。ご批判を覚悟で、強く、MWCNT の論文は聞き流すのが賢明である、と主張したい。

2-4 恐ろしや理論計算

カーボンナノチューブは実験的に発見されてすぐにさまざまな理論計算が行われた。SWCNT のカイラリティによる電子構造の違い、金属・半導体チューブの存在など次々に面白い性質が理論的に予測された。これらの予測の多くは、後に実験により順次確かめられていくことになる。このような成功体験からか、ナノチューブ研究における理論家の立場は、ほかの分野よりもかなり強いように感じられる。

さて、SWCNT の高压下の構造を実験的に調べることは容易ではない。第一に良質の試料が得られないのだからいくら他の実験要素を工夫しても美しい実験にはならない。一方、理論計算では簡単に良質の SWCNT が手に入る。欠陥のない (10, 10) チューブが何本も規則正しく配列した試料も簡単に手に入る。理想的に静水压をかけることもできる。こうなれば、実験と理論、どちらが信用されるかは自明のことかもしれない。

誤解されると困るのだが、決して理論計算を批判しているのではない。理論計算を実験家が無批判に受け止めることは誰も了としないと思うが、実験家が実験結果の説明に理論計算結果を都合よく利用することはわりと頻繁に起こりそうなことであるし、実験結果と理論計算結果に対する猜疑心の程度にバランスを欠くようなことも注意しないといけない。ナノチューブの高压下の構造に関する理論計算はすでに間接的にいくつか紹介してきたが、Loa の Fig. 11 に見られるように加圧によりチューブ断面が多角形に変形することが予測されている [5-7]。しかし、これは先に指摘したように欠陥のないチューブ（多くの場合はカイラリティも揃っている）が整然と規則正しく整列した試料での実験であることに注意しなければならない。

3. 片浦チューブ

そのような状況であったが、片浦先生との出会いがナノチューブに対する認識を改めさせることになった。レーザーアブレーションで合成し、丹念に精製処理した SWCNT は明らかにこれまでのナノチューブもどきとは格が違っていた。Raman スペクトルには D バンドがほとんど観測されないし、XRD には高次の回折線が明瞭に観測された。

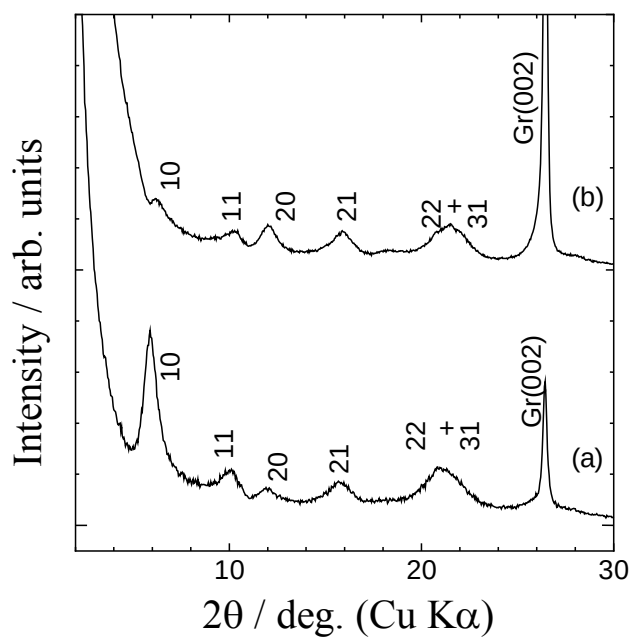


図1 レーザー蒸発法で得られた(a) SWCNT, (b) C60-peapod のX線回折図形。

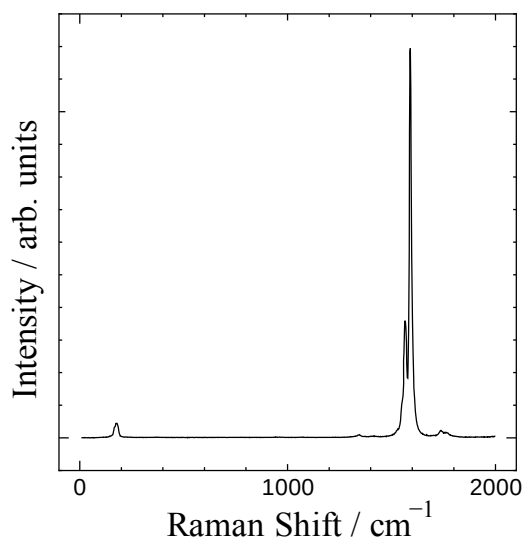


図2 レーザー蒸発法で得られた SWCNT のラマンスペクトル。

詳細については付録に記すことにするが、回折図形をシミュレートすることで平均的なチューブ直径やチューブ間隔について知ることができる。ただし、シミュレーションといっても試行錯誤的にパラメータを変化させてみためで判断するので、その精度には自

ずと限界がある。試行錯誤といわずに最小二乗フィットすればよいと思われるかもしれないが、実験データ自身（あるいは試料自体）にそこまでの価値（やったところで得られるパラメータの意味に大きな違いはないという意味）はない。それは将来、合成技術がうんと高くなってチューブ径、間隔がきちんとそろった試料ができたときに試みるのが賢明である。ごく最近、ヨーロッパのグループが内包チューブの高圧下の構造解析に複雑なモデルをたててシミュレーション（試行錯誤法）を行っているが[8]、私の感覚ではあきらかにやりすぎである。さきに、理論計算に振り回される実験家のことを書いたが、解析モデルに振り回される実験家もまた多い。などと、言っておいて私も実はシミュレーションを少し無理をして行っている。一つはこの片浦チューブをフッ素化して表面にフッ素を付加していく過程の XRD 変化をとらえ、カーボンの層とフッ素の層との 2 層で回折図形をシミュレートしたものである。これは、ずっと前に C60 で同様の解析を行っていて、これのナノチューブ版というもので、解析に少し無理はあるもののそれほど真実から遠いものではないと思っている。もう一つはやや悔いが残るもので、DAC で開端と閉端チューブの高圧下での XRD 変化を調べた実験である。なぜか閉端チューブは高圧下でバンドル構造が低い圧力で消失する。したがって、開端と閉端チューブでは圧力に対する構造変化に違いがあるはずだと推定される。ここまでは多分、問題ない。しかし、ここでやや踏み込みすぎた。何とか違いを得ようと、最小二乗法に頼ってしまった。この解析結果はいまとなつてはあまり自信がある結果ではない。

4. はじめて観測した SWCNT の高圧下回折図形の変化 [9, 10]

さて、少し先走って書いてしまったところがあるが、時系列を戻して片浦チューブを得て高圧実験を開始するところから書き直す。片浦チューブを得て XRD 図形のシミュレーション用のソフトを作成し（これが初めて書いた C 言語のソフト）、さらにフッ素化の実験、解析まで進んだ。わりとうまくシミュレーションができたので、高圧実験を行ったら面白いだろうなと思いはじめていた。このときの先行実験の様子は先に書いたとおりであるので、片浦チューブがあれば、ともかく高圧下で X 線回折実験さえできればおそらく新しい世界が開けるだろうと期待された。問題は装置が全く無い身でどのように実験を行うかである。これには放射光の共同利用実験しかない。高圧下 X 線放射光実験には大きく分けて DAC とマルチアンビルの 2 つがある。私は DAC + SSD という実験を PF-BL4B で行ったことがあったが、これは今から思えばかなりめちゃくちゃなシステムでその後すぐに立ち消えになったはずである。DAC + イメージングプレートが当時の主流でいまでも存続しているが私には経験がなく知り合いもいなかったので敷居が高かった。一方のマルチアンビルについては PF-AR の MAX80 を何度か利用した経験があり、ちょうど学生のころにお世話になった大阪大学の水渡先生が実験されているところであったので、少し（1 年ほど）見習いをさせていただきながら装置の使い方を再学習した。随分と時間がかかってしまったが何とか MAX80 で実験できる体制を整えてマシンタイムに入った。

MAX80 は 6 方押しのカュービックアンビルである。立方体のセルの 6 面をアンビル面で押し込むことにより加圧する。アンビル面のサイズにより到達圧力が異なる。修行をさせてもらった水渡先生のグループは当時もっとも圧力が出せるアンビル面 3 mm の焼結ダイヤモンドアンビルを使用していた。アンビルは消耗品であるが、この焼結ダイヤモンドアンビルは 1 個数十万円もする。下手をすると同時に 6 個破損する可能性もあり、そのときは 200 万円くらい吹っ飛ばすことになる。自分の懐が痛むわけではないのだが、心臓の小さな私には毎回の実験後のアンビルチェックはまさに息をのんで行ったものである。もう少しアンビル面の小さなタングステンカーバイドのアンビルを使用すれば安心の幅を大きくできたのであるが、修行先で学んだこと以外のことを行う余裕がなかった。しかし、破損の恐怖から少しでも逃れるために、実験はなるべく安全圏で行うことを心がけた。3 mm の焼結ダイヤモンドアンビルなら、ベテランの方は 20 GPa 近くまで実験を行っていたが私は 12-13 GPa を限度に引き返すことを繰り返した。この姿勢は現在も変わっていない。さて、セルはアンビルサイズ + 3 mm が標準であるので 6 mm のサイコロになる。素材はボロンの粉末をエポキシ樹脂で固めたものである。これに超鋼ドリルで穴をあけ、図のように試料室を作成した。このあたりは、まさに水渡先生のセルのデッドコピーである。なお、図には描いていないが熱電対は試料室中央に側面から穴を開け通している。つまり熱電対のスポットは試料中央で 2 つの線は側面アンビル面に出される。起電力はアンビルを介して測定する方法である。ヒーター電源は上下アンビル面から供給されるのでこれとの干渉はない。しかし、高温になるとアンビル面の温度もあがるので、この方法では試料室の温度を見誤りやすい。したがって、ほとんどの方はこの方式を取らずに対角方向へ熱電対を伸ばし端点を室温に落とす（氷点まで落

とす人はあまりいない)。しかし、この方法は熱電対の切断の可能性がやや高いためと水渡方式を踏襲するため、見送った。このようなことで、温度に対する読み取り誤差は数十度あるかもしれない。

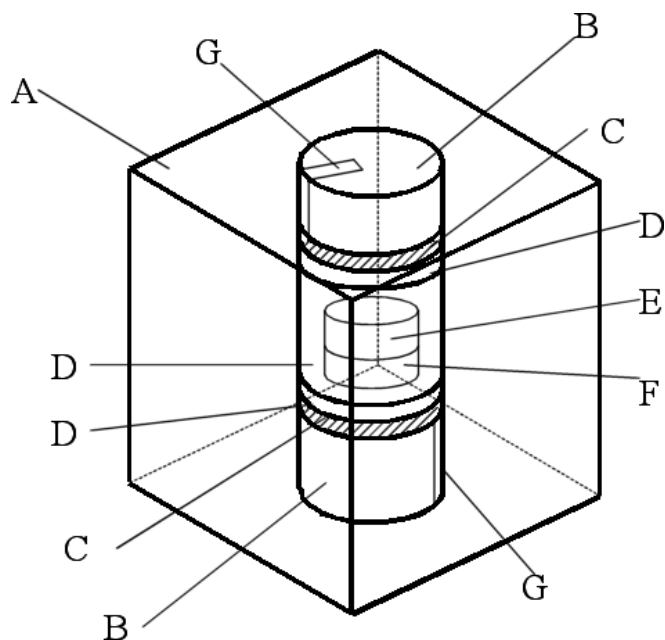


図3 高圧セルの模式図。A:ボロン-エポキシ圧力媒体（アンビル面+3mm の立方体、例えば 3mm アンビルの場合は 6mm 角になる）、B:パイロフィライト（ようろう石）のふた（断熱）、C:グラファイトヒーター、D:窒化ホウ素の試料室、E:圧力マーカー用 NaCl、F:SWCNT 試料、G:金箔（上アンビルからヒーターへの導線）

準備万端整い、マシンタイムを迎えそのときがきた。MAX80 は検出器が SSD であるので、リアルタイムで結果が見える。松岡君がサンプリングをしてくれたセルを慎重にプレス中央にセットしてアンビル面をセルにぎりぎりまで近づけたところで、まずはワンショット回折図形をとっておく。すこし、胸が高鳴った、か、不安が大きかったかいまでは覚えていない。しかし、すぐにあせりに変わったのは確かである。実験室の粉末回折計で少々時間はかかるものの確実に回折図形がとれていたのに目の前にはノイズしか現れない。位置を変えて圧力測定用に入れている NaCl をみるとほんの数秒でメインピークは数 100 カウントくらい検出される。実験室では回折線が見えて、MAX80 では見えないのはなぜか。ひとつの可能性として配向が考えられた。片浦チューブは酸処理による精製後メンブレンフィルターでろ取される際ちょうど紙すきのようなかたちになりペーパー状のサンプルが回収される。実験室の回折実験ではこのバッキーペーパーを無反射板の面にペタッと貼り付けて測定していた。つまり、ビームはペーパー面上から入射される。ペーパー面に垂直にナノチューブが立っていることはほとんど考えられないので、かなり配向した状態である。一方、MAX80 の試料室には細かくちぎったペーパーを押し込んでいたのでかなりランダムになっている。この違いだろうか。あせった私たちはほかのナノチューブ試料を試そうと何故か結論し、急遽、大学（長野・上田市）の試料を学生に東京まで運んでもらうことにした。つくばからバスで東京へ行き、試料を受け取って PF に戻り再実験。結果は変わらずであった。相当落胆していたと思うが、マシンタイムを放棄するわけにもいかず、片浦チューブのセルを条件を変えながら測定しようということになったと思われる（何を変えて測定していたのかが思い出せない）。徹夜の実験になるので学生に測定を任せて私は寝ることにした。

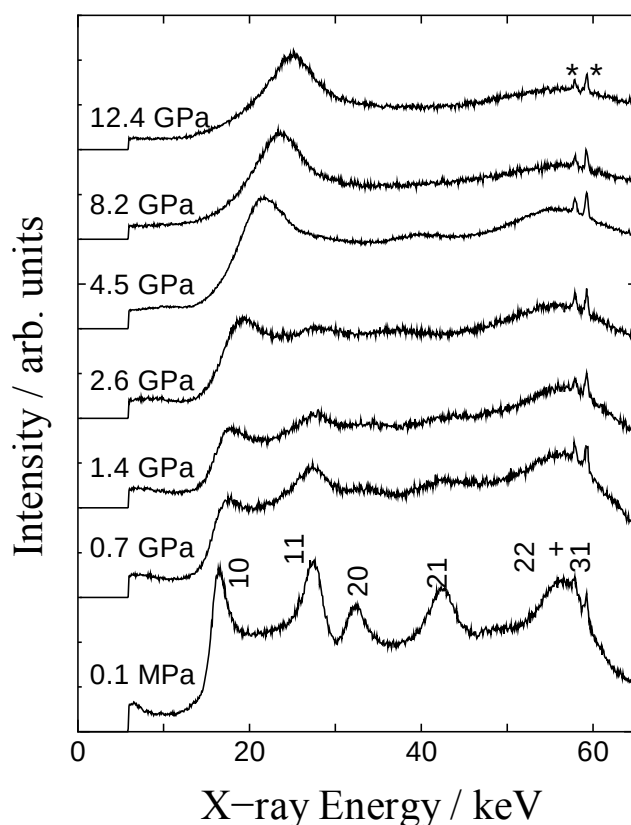


図4 片浦チューブの高圧下の X 線回折図形。下から加圧した順。*
しるしは試料以外から。

翌朝重い足取りで MAX80 に向かうとなにやら学生が見慣れない変なパターンを見せてナノチューブのパターンではないかという。かなりブロードではあるが確かになにかのパターンである。早速ピーク位置を確認するとどうやらナノチューブの回折線であることがわかった。どうやってとったのか尋ねると、驚いたことに測定中に 2 人とも寝てしまったらしい。昨日からの混乱による精神的な疲れと、面白くない実験が重なれば、寝てしまうことは無理のないことであった。ところが、2 人が目を覚ますとそこに回折パターンが現れたということだった。昨日、何度もだめだだめだと繰り返していたが、何のことはない、少しばかり（といっても 30 分くらい）待ってやればパターンが見えたのだ。一度観測できるとわかってしまえば、あとは押すだけ。ともかく、その当時の状況は説明したとおりで、ナノチューブ回折図形の圧力変化さえきちんと押さえればなんとかなるはずだ。最初はどうなることかと思われたナノチューブの最初の放射光高压実験はなんとか無事終了した。

回折図形さえとれば何とかかなるはずと思っていた一方で、実は解析は難しいだろうとの思いもあった。それはすでに述べたように SWCNT の回折図形はやや異常でピーク位置がブラッグ位置ではないという点である。ピーク位置から d 値を読むことはできない。パターン全体のシミュレーションが必須になるが今度は MAX80 の事情でそれができない。MAX80 は白色の放射光を入射して通常 $2\theta = 3 \sim 5$ 度くらいで受光スリットを固定し、エネルギー分散法という手法で測定する。この方法は回折角を広く取れない特殊なセル中の試料の回折図形を得る際に有効な手法で、高压セルも回折角を広く取れないことが多いので有効である。しかし、デメリットとして入射光の強度がエネルギーにより異なることである。回折強度は入射光の強度をもちろん反映するので、一般にエネルギー分散法で得られた回折図形の強度解析は困難となる。入射光の強度分布を求めればよいと思うかもしれないが、高压セルのようにビームライン上に吸収物があるときはその影響がエネルギーにより異なるので、実効的な入射光の強度分布を得ることは実際にはかなり難しい。そのようなことで回折強度を含めたシミュレーションは適用困難ということになる。そこで、ピーク位置が on Bragg ではないことは承知しつつも、まずはピーク位置を圧力に対してプロットしてみることにした。

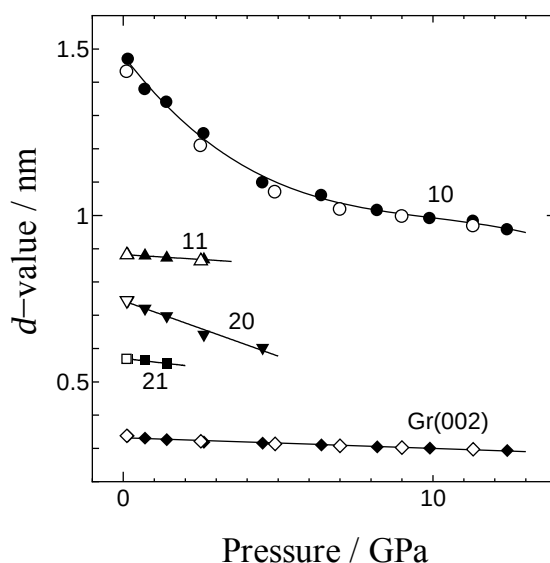


図 5 ピーク位置の圧力変化。白丸は減圧時。

ピーク位置はかなり乱暴にとっているが、大きく間違えることはないと思う。実際、加圧時と減圧時ではほぼ同じラインを描いている。さて、図 5 に示すように、非常に奇妙な変化が確認された。指数により極端に縮み方に差があるのである。これはもちろん、等方的な収縮では起こらない。また、10 回折線の変化は予想よりずっと大きいものであった。この辺は実験した結果であるし、図 4 のように回折図形の変化をみれば一目瞭然で全く疑う余地のないところである。しかし、悲しいかな、私の信用力では 2-2 や 2-3 の論文で論じられてきたこれまでのストーリーを信じている人たちを改心させることはできず、高圧力学会誌のレビューにおいて私の実験結果に対する疑義が掲載されるという、私にとってはまことに受け入れがたい事態がおこっている。そうした流れに抗う術を持たない私はとにかく地道に研究を続けていくしかない。いろいろと調べるとこうした流れの中にあっても、目立たないがきちんとした論文 (Chesnokov ら [11]) のピストンシリンダーで体積変化を調べた実験など) もあって、いつか私たちの論文も評価されるときが来るのではないかと小さな期待もあった。しかし、ナノチューブを高圧処理すると Super Hard 物質ができるなどという“とんでも論文”が PRL にのったりすることも引き続きおこっていた。現在でも Nano Lett など本当にレフェリングされているのかと疑うような論文が多数あるのでこうしたことはある程度あきらめないといけないのだろうけれどなんともつらい日々ではあった。しかし、実験を重ねることでデータも増え、自分の解釈に自信がついてくると少しずつ物事が好転し、遠慮がちに国際会議にポスターで申しこんでいたら、主催者からオーラルに変更してもらえないかと依頼があったりもした (ポーランドでの開催であったのでおそらく講演キャンセルが何件かあったのだろうけれど)。この後ずっと経ってからになるがヨーロッパのグループが私たちの追試をしてくれて、図 4, 5 あたりの変化を再確認してくれている [12]。このヨーロッパのグループはなかなか強力で、実験も解析もなかなか見事です。ただし、内包系チューブの高圧力下の XRD 回折図形を細かいモデルでいろいろパラメータを算出したのは解析のやりすぎだし [8]、なんともいっても、私の論文の図が間違っていると、自分たちの論文 [13] に書いたのは大きなミスであった。それにしても細々とやっている私の論文にこれほど文句を言ってくるのはどういうことだろう。

5. 高圧下加熱処理で何が起こるのか？[14]

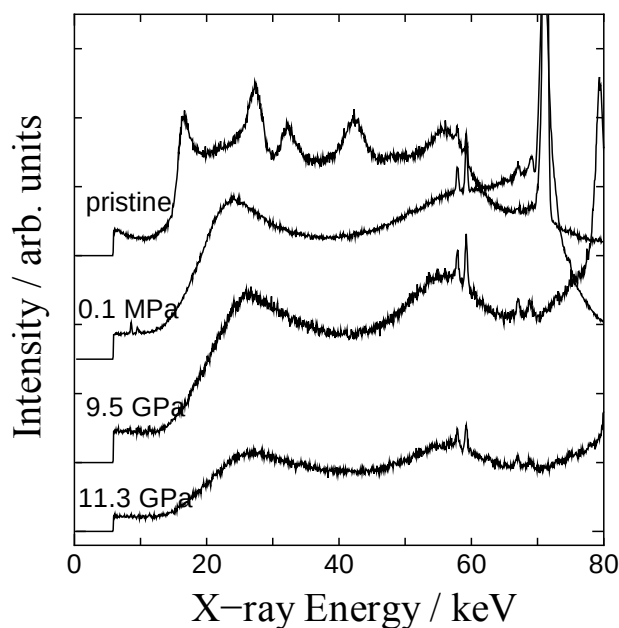


図 6. 高圧下で加熱処理をした SWCNT 試料の減圧時の回折図形の変化。

SWCNT をキュービックアンビルで加圧したときの回折図形の変化を先に示した。この結果がそれまでに議論されてきたモデルや理論計算による予測モデルと大きく異なるのは、実に単純な実験的な理由によるのだが、そのことは少し後回しにして、高圧力下で加熱処理したときの変化を見ていくことにする。加熱処理の過程で回折図形には大きな変化は認められない。しかし、一定温度以上で加熱処理をすると、図 6 のように圧力を開放してももとの回折図形に戻らない。つまり加熱により何らかの不可逆的な相変化が起こっている。実はここで何が起こっているのかはまだよくわかっていない。C60 においては高温高圧処理により C60 分子の重合反応が起こりフラーレンポリマーと呼ばれる一連のユニークな物質群が形成されることが知られている。これと同様な sp2 から sp3 への変化すなわち、チューブ間の融合が起こっているのではないかと期待されるが、いまのところこれを直接的に確かめた実験はない、と思う。ここのところは少し、やり残した気持ちが強い。折に触れて sp2 炭素と sp3 炭素を定量可能な実験手法はないかと調べたり、尋ねたりするのだが、知る限りでは決め手はなさそうである。このように不可逆的に変化した試料は出発試料とは当然異なる物性を示す。C60 の高圧重合体には Super Hard 相なるもの（ダイヤモンドにスクラッチテストで傷をつけたといわれる）が存在するらしいので、SWCNT の高温高圧処理物の硬度評価をナノインデンテーションなる手法で評価した。確かに出発試料に比べると随分硬くなっているようであるが、ダイヤモンドとは比べ物にならないことが判明し、がっくりと肩を落とした。

6. チューブの中は真空だという錯覚[15]

突然、SWCNT を加圧したらどういう構造変化が起こると思いますか、という質問をされたら、頭の中でどのようなことを想像し考えるでしょうか。多くの人はナノチューブ 1 本をギュッと押しつぶすことをイメージし、少しあるいはかなり SWCNT のことを知っている人は SWCNT のバンドルを想定し同様に加圧下の構造を想像することでしょう。当たり前のようですが SWCNT 以外をこの想像図に持ち込む人はいないでしょう。しかし、多くの実験においては SWCNT 以外が持ち込まれていたのです。SWCNT は触媒金属やアモルファスカーボンのような不純物を完全に除去できないからそれが持ち込まれるのだとかということを指しているのではない。このような不純物は程度の差こそあれ、通常の高圧実験でも存在する。ヒントはすでに述べてきたとおり、SWCNT の高圧実験の多くは試料量の関係で DAC 主体で行われてきたということだ。DAC は対抗させたダイヤモンドアンビルで試料を挟み込んで加圧する。試料だけを挟み込むと一軸性の強い圧力になるし、アンビル面の中央と端っこで大きな圧力差が生じる。これを避けるために通常の実験では金属の薄い板にアンビル面より小さな穴を開け、これを試料室として、穴に試料を詰め込んでこれをダイヤモンドで上下から挟み込んで加圧する。これで試料の横逃げはかなり防げるが、静水圧性は高くない。そこで、この試料室に液体の圧力媒体を入れることで静水圧を得ることが行われる。この圧力媒体は試料と反応しなければまさに圧力を伝えるだけで試料の高圧下の構造を考えるとときに考慮する必要はない。ここが、多くの高圧研究者の盲点になっていたと想像する。

東原研の本職は電池研究で SWCNT のリチウムイオン二次電池負極特性を評価していた。学生の発表に私がついていくことも何度かあった。日本化学会で湯田坂先生が座長のセッションで学生が発表を行った。まだ、SWCNT にどのようにリチウムイオンが貯蔵されるか良くわかっていないときであった。チューブの中にリチウムイオンが入っていく絵かなにかを示したのではないかと思う。真空のチューブ中空にリチウムイオンが入っていくというようなイメージを私も学生も持っていた。どういうやり取りがあったのか思い出せないが、座長の湯田坂先生から、チューブのなかに電解液が入っているのではないかと指摘を受けた。当たり前すぎる指摘であるが、ちょっとあせった。電解液が入るなら、当然圧力媒体も入る。

4 節の MAX80 の実験では圧力媒体を使用していない。一方、これまでの実験の大半は使用している。この違いは検証しなければならない。圧力媒体の影響だけを調べたいので、そのほかの実験条件はなるべく同じにしたい。そこで、きわめて例外的であるが、MAX80 の試料室に圧力媒体を持ち込むことにした。これには、草場先生との何気ない会話がヒントになっている。もう一つは試料となる SWCNT にも少し仕掛けを入れたほうが実験が面白くなるので、チューブ端が閉じたものと開放したものの 2 種類で実験することにした。この実験はこれまで私の行った実験のなかで唯一と言ってよいほど例外的にすべてのことが順調に進行した実験である。

寸胴鍋の形のテフロンカプセルとこれにぴったりはまるフタを旋盤加工する。この中に

ナノチューブ試料とアルコールを入れて加圧するのであるが加工精度を考えると加圧時にアルコールが漏れてしまうのではないかと不安になる。これでうまくいくと聞いてはいてもいかにも信じ難く最初の実験のときは気が気ではない。いざ実験が始まるとどうも回折図形の変化がこれまでと異なるのでアルコールの効果はでているようである。実験後にカプセルを回収してフタをあけるとアルコールの存在が確認でき計画通り実験が行われたことを確かめている。このころにはアルコールを使うこと以外は実験の要領はつかめていたので、あまりとまどうことなく実験を進めていったが、図4と比べてもらうとわかるが10回折線の強度が極端に小さくなっている。これはテフロンカプセルにより低エネルギー側のX線吸収が大きくなったためであると考えられる。しかし、高次の回折線は明瞭に観測されるので加圧を始めることにした。前回の実験ではすぐに回折強度が落ちていたのだが今回はそのようなことがなく回折線のシフトも小さい。明らかに圧力媒体の有無による差が見えている。今から考えるとこの実験も非常に運が良かった。というのは次に行った閉端チューブの実験にトラブルが起こる。2GPaを越えたあたりで急に回折線が見えなくなったのである。放射光実験では計画した実験がすべて順調にいくのはきわめてまれで、逆に全く何も成果なく帰ることは全くまれではない。そのような中ですでに、開端チューブの実験がうまくいっていたので、このくらいのトラブルは問題ではない。しかし、開端と閉端の実験の順番が逆だったら、と考えるとうまく実験をマネージできていたかいささか不安である。ともかく、この閉端チューブのトラブルもそんなに気にせず次の実験に移ることにした。ともかく閉端チューブでも2GPaまではデータがあるのだと、楽観的である。続いてピーポッドの実験を行い、ここで初めてチューブの中に入ったC60の一次元結晶からの回折線を観測して感動した。話には聞いていたものの何しろ初めて見るので、あらためて本当にチューブの中にC60が入っていることが確認できてとてもうれしかった。実験室の粉末回折計でもピーポッドの回折図形を観測していたのだがそのときには、一次元結晶からの回折線を見ていない。この理由をしばらくの間理解できず、学会などでも間違っただけを話してしまった。実験室で回折実験を行う際にはプレート状のガラス板（本当はクォーツ結晶の無反射板）にペーパー状の試料をのせて測定する。ほぼ板に平行にチューブが並ぶことになる。するとこの状態ではC60の一次元結晶からの回折は回折条件を満足しない。このことが実験室で観測できなかった本当の理由である。ピーポッドの実験については別に章を設けることにして、ここでは開端、閉端チューブの話に戻す。ピーポッドの実験が終わって、ほぼ計画していた実験がなんと終了してしまった。何度も同じようなことを書くが、こんなことは放射光実験では全く異例である。さてどうしようかということになったが、学生たちは閉端実験をやり直したいという。私はあまりの順調さにすっかり忘れていたが、そういえばそうだとすることで仕切り直しとなった。実は私は開端と閉端でそんなに違いがないのではないかと考えていた。だから最初の閉端実験は何かの間違いであると考えていた。だから、開端実験に要した実験時間が必要になると考えてマシンタイムぎりぎりかなと予測した。この予測はすぐにはずれて、なんと最初の実験を再現してしまい、比較的低压でやはり回折線が見えなくなることが確認されてしまった。この結果、つまり開端か閉端かという違いがSWCNTバンドル構造の高圧下の安定性を決めるという結果

は DAC 実験でも再現された。液体の圧力媒体を用いるとどうもこのようなことが起こるようである。単純に考えると、開端の場合は圧力媒体がチューブの中に入って内部からも圧力がかかるのでチューブが安定し、つぶれることなく高圧下でも構造が保たれる、と考えることができ実際そのように論文には書いたのだが、必ずしも自信があるわけではない。というのは、この現象を見つけて、私はすぐにあることを思いついた。それは私たちが高圧実験を開始するまでの研究のまとめとして 2-2 にも書いた、ラマン実験に関することである。DAC + ラマン実験でいくつかの論文があり G バンドの圧力シフトに関して 2 GPa 付近でシフト量に変化がでるという論文と、それは見られないという論文があり論争というほどではないが議論があった。この 2 GPa 付近というのは閉端 SWCNT がバンドル構造を失う圧力である。おそらく、過去の論文はこのことに気がついていない。すぐに開端、閉端チューブでラマン実験を行った。ところが両者の違いは行った実験精度内では認められなかった。とても残念であった、と同時に閉端チューブの構造消失に関する仮説が本当に正しいのか、今でもそう考えることがある。

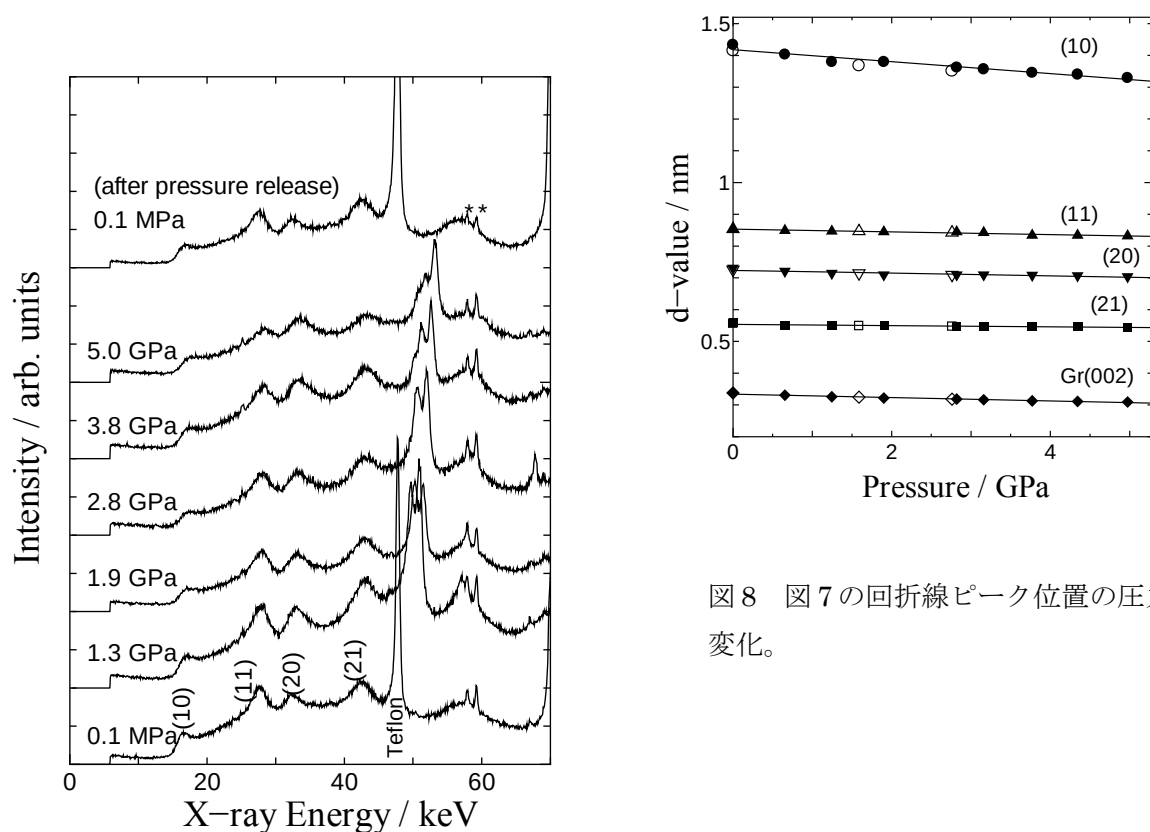


図 8 図 7 の回折線ピーク位置の圧力変化。

図 7 MAX80 でテフロンカプセルにアルコール圧力媒体とともに封入した開端 SWCNT の回折図形。

7. ピーポッド[16]

恐る恐る入った放射光高圧実験であるが、少しずつ要領がつかめてきて、いくつか面白い現象も捉えることができるようになってきた。そうすると欲がでてきて、MAX80 に少し不満がたまってきた。エネルギー分散法なので強度解析ができないこと、圧力が 15 GPa 程度に制限されることなどに対する不満である。DAC + 角度分散法ならという思いがだいぶ蓄積されていた。しかし、この実験を行うのには誰かの助けを借りないといけない。ちょうど MAX80 の実験をはじめると大阪大学の水渡先生のお力をお借りしたように。ただ、助けを求めるにはそれなりの実験計画が必要である。そんな思いを募らせていたころ、前の章に書いたピーポッドの実験でチューブの中に入った C60 の一次元鎖からの回折線が見えた。これなら、いけるのではないかと思った。さっそく、学部生のときに 1 年間だけお世話になった研究室の先輩で SPRing8 の大石さんに、ピーポッドの高圧実験を行いたいのが指導してもらえないかという旨のメールを送ったところ、すぐにご快諾いただい、SPRing8 を使用するための課題申請手続きを教えてくれた。申請は無事認められ 3 月にマシンタイムが決まった。ちょうど信州大から名工大に異動する年でしたので、マシンタイムにあわせてレンタカーを借りて、大学の荷物の引越しを行った。

初めて訪れた SPRing8 は PF にくらべると立地条件はともかく宿舎や食堂は快適であった。このように感じたのもおそらくはこれから始まる実験にきわめて楽観的というよりかなり期待に満ち溢れていたからだと思う。さて実験開始の朝を迎えた。いつもなら、いろんなセッティングや試料準備で気分は晴れやかではないのだが、このときはすべて大石さんまかせなのでほぼ何も頭を働かせていない状態である。マシンタイムが始まると大石さんはあれこれと猛スピードでこなしていく。傍らで私と学生 3 人はともかく大石さんの邪魔にならぬように気をつけていた。いまから考えると、DAC をセットしてビームライン上に試料室がくるように調整をまず行い（これは内輪だけで通じる言葉でいうとコリメータスキャン（ビームの最大強度のところにコリメータ穴をセットする）と DAC スキャン（今度は試料室であるガasket 穴の中央にビームがくるように DAC を移動させる）を行っていたと推測される）、次いでビーム波長と DAC からイメージングプレート (IP) までの距離であるカメラ長の決定を Ce02 の回折線を IP を前後させて 2 つのカメラ長で測定することで行ったはずである。一連の操作は私たちなら下手をすると半日くらいかかってしまうところを大石さんは午前中にすましてしまった、と記憶している。何だかわからないうちに時間がすぎていき、それでもおなかはずくのでお昼を食べて、さあ本番ということになった。いよいよ待ちに待ったファーストショットである。20 分ほど露光して最後にダイレクトビームストッパーを跳ね上げてダイレクトビームを IP に記録してセンターを打っておく（ビームストッパーの跳ね上げもハッチ外から遠隔操作で OK）。さて、どんなのが取れているか、IP の読み出しを行う。Ce02 のときとは違って明確なリングはほとんど見えない。ダイレクトビームの位置を決めて、2 次元の IP データから 1 次元データに変換する。さあ、どうだ（図 9）。ものすごくきれいな回折図形が得られると確信していたので、図を見た瞬間、何か実験ミスだと思った。大石さんに何か手違いがあったかを確認すると、何もないという。今、改めて見るとバックグラウンドは高いもののなにやらシグナルらしきものは見えるのでそれほど落胆すべきものではないように思える。しかしながら、そのときは思い描いていたものとのあまりの落差に愕然としてしまった。そ

のとき思い出されたのが 2-3 で紹介したインドのグループの実験で“これが回折図形？”と指摘した回折図形である。まったく良く似ている、と思い天を仰いだ。一種の放心状態で先のことを考える気力を失っていた。しかし、前にも書いたとおりせっかくもらったマシンタイムを捨てて帰る勇気もなく、淡々と実験をこなすことにした。SPRing8 の DAC の実験は非常によく出来ていて、一旦セットしてしまったら全てハッチ外から制御できる。加圧はヘリウムのガス圧をコントロールするだけであり、その後光学系をルビー蛍光測定に切り替えて圧力決定した後、IP に照射するということを繰り返していけばよい。30 GPa くらいまで加圧して、減圧時のデータを数点取っても半日強くらいで終了する。開端、閉端、ピーポッドと 3 種を 2 日のマシンタイムで余裕をもって実験を行うことができた。

データを取るには取ったが、最初のショックが大きくて解析を行う気力がなかったのと、ちょうど異動の時期が重なって雑事に追われ、しばらくの間データは放置されることとなった。どういうきっかけだったか思い出せないが、とにかく取得したデータを圧力順にならべてみようと思った。並べる際に少し前に自作したラマンスペクトルのバックグラウンドを差し引くプログラムを通してからにすることにした。図 9 からバックグラウンドを差し引いた瞬間、画面を見て驚愕した。実に美しいパターンが目の前に現れた。実験室で 1 日がけて得られるスペクトルよりずっと S/N の良いデータで、ずっと不審に思っていた SPRing8 のすごさに脱帽した。2 ヶ月も放置してしまったことに少々自責の念は残るものの、図 9 を見て以来沈んでいた心が嘘のように軽くなった。さっそく、信州大に残した学生にプログラムをメールで送り、使い方を教えたのちデータ解析に取り掛かるよう指示した。学会申込にもぎりぎり間に合うタイミングであったので大急ぎで解析作業を進めた。まずは生データを並べようと図 11 のような絵を描いた。ここですぐに、開端と閉端の違いを再確認でき、調子に乗って、パターンフィッティングするプログラムを作成し、圧力下でチューブ径がどのように変化するかを調べた。すでに書いたが、この解析はやや勇み足かもしれない。次にピーポッドの C60 一次元結晶からの回折線に注目した。この回折線の位置はもちろん C60 分子間の距離に対応する。これを圧力の関数として表記したのが図 12 である。驚いたことに、分子間距離はかなり急激に小さくなる。C60 バルク結晶中での C60 分子間距離の変化よりもだいぶ急である。ナノチューブにより保護されるのではないかと思っていたが、そのようなことはなく直線状に分子間距離は低下する。しかし、10 GPa を越えるあたりから変化量は急激に小さくなりやがてほとんど変化しないようになる。また、減圧時の変化は可逆的ではなく、圧力を開放してももとの分子間距離に戻っていない。このことは、加圧下で何らかの反応が C60 分子間に起こったことを示唆している。明確な証拠はないのだが、私はこれは C60 分子の重合が起こったのではないかと考えている。

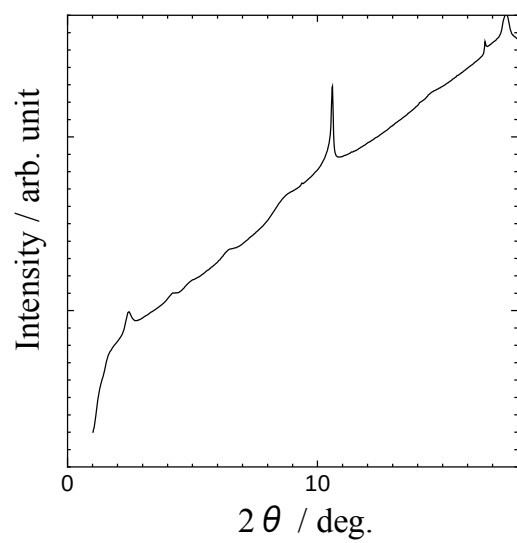


図 9 SPRing8 で測定した DAC 中の SWCNT の回折図形（データ処理していない生データ）。

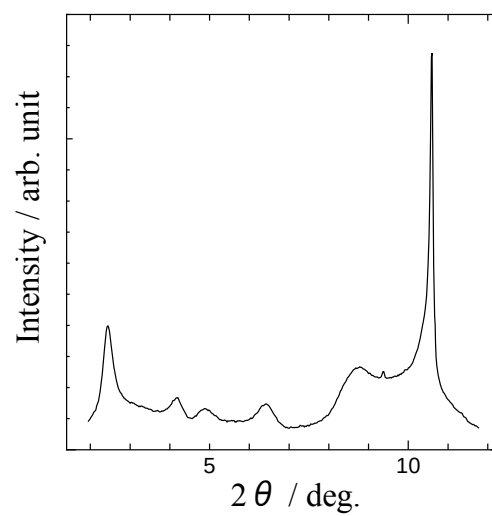


図 10 図 9 のデータからバックグラウンドを差し引いたもの。

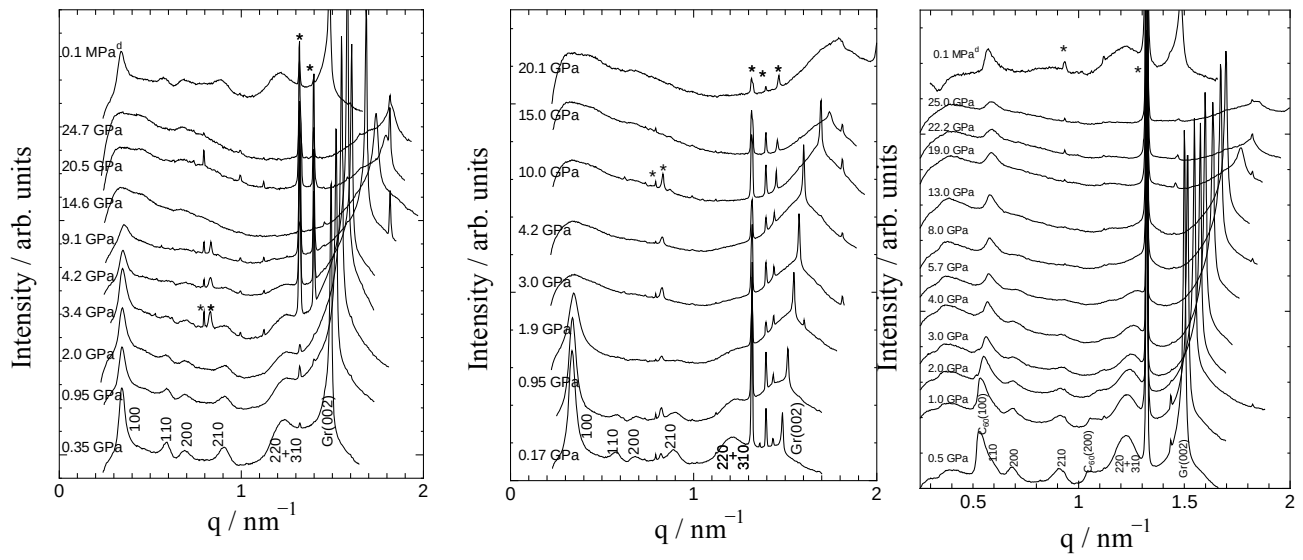


図 11 SPRing8 で観測した (左) 開端、(中央) 閉端、(右) ピーポット SWCNT の高圧下 X 線回折図形。

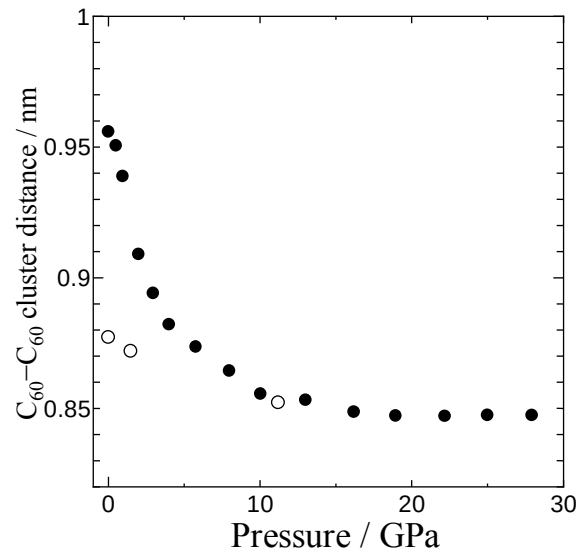


図 12 SPRing8 で観測したピーポット内の C_{60} 分子間距離。白丸は減圧時。

8. 二層 [17]

ピーポッドの実験に気をよくして内包系の試料を高压以外の実験でも試用するようになっていった。そんな時に信州大学の遠藤先生のところから二層カーボンナノチューブ (DWCNT) をご提供いただける機会に恵まれた。高温高压処理したときの構造変化にご興味があるとのことを伺っていたが、まずは実験室で手軽に出来る高压下ラマン散乱実験を行うことにした。4年生の実験にちょうどよい内容であったので、簡単にやり方を伝えてあまり期待せずにデータを待つことにした。しばらく経ってその学生は、うかぬ様子で特に変わったことは起こらなかった旨のことを話して帰っていった。まあそんなところだろうとは思ったが、念のため、取得したデータを並べてもって来させた。それが図 13 である。特に変わったところがない、どころの話ではない。こんな G バンドのスプリットなどいままで見たことがない。すぐに、この 2 本の G バンドは二層チューブの内外に対応するだろうと見当がついた。RBM パターンの変化も内外による違いで説明できそう。つまり、内側のチューブは外側のチューブにより保護されているので圧力を強く感じることなく G バンドのシフト量が小さくなり、内外の違いにより高压下では G バンドがスプリットする、RBM においては外側のチューブは圧力の影響で変形しシグナル強度が弱くなる。こんなストーリーが描けそう。これは大変ラッキーな発見だ。しかし、ひょっとするとこれは発見ではなくすでに報告があるかもしれない、と少し不安になった。ただ二層チューブの高压ラマンなどそうそうやっているところはないだろう、との思いのほうが強かった。ところが調べてみると残念なことにちょうど論文が出たところであった。ピーポッド経由の二層チューブである。これの高压ラマンが行われていて、図 13 とまったく同じように G バンドのスプリットが見えている。この論文を見つけたときの驚きは今も忘れられない。世の中は広い、と痛感した。このデータをお蔵入りさせるのはあまりにも残念だけれど主張する点が異なる合成法で得た DWCNT でも同じようにスプリットが見えましたよ、ではあまりにも弱いので、高温高压処理試料の解析などを加えて論文とした。

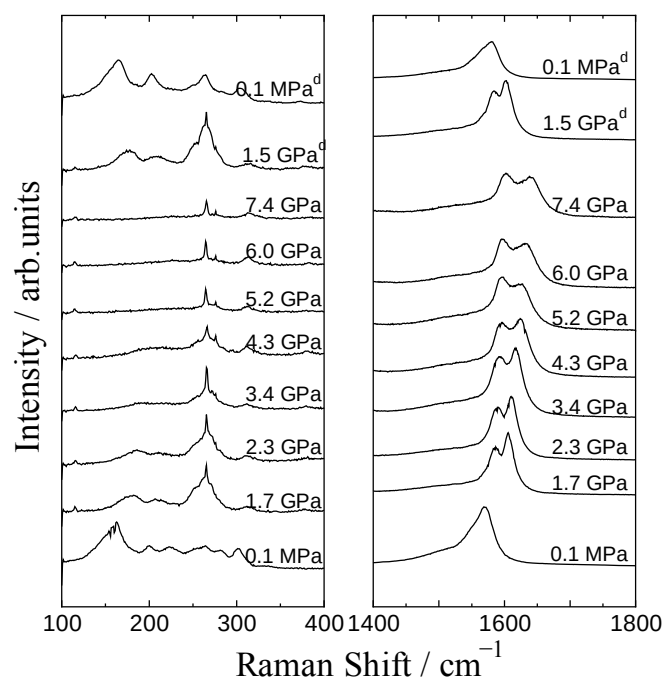


図 13 CVD 法で合成した DWCNT の高圧下ラマン散乱スペクトル。

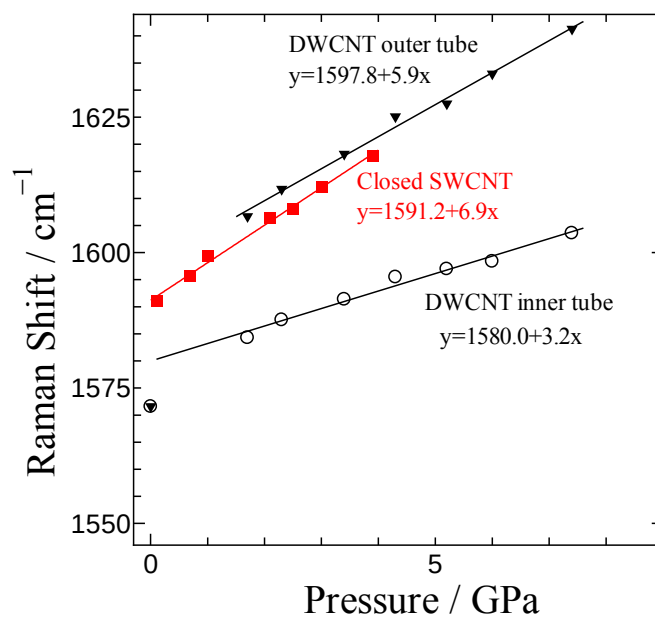


図 12 図 13 で観測した G バンドのピーク位置の圧力変化。参考のため SWCNT の結果をあわせて表示している。

References

- [1] I. Loa, Raman spectroscopy on carbon nanotubes at high pressure, *J. Raman Spectrosc.*, 34, 611-627, (2003).
- [2] J. Tang, L.-C. Qin, T. Sasaki, M. Yudasaka, A. Matsushita, S. Iijima, Compressibility and ploygonization of single-walled carbon nanotubes under hydrostatic pressure, *Phys. Rev. Lett.*, 85, 1887-1889, (2000).
- [3] J. Tang, L.-C. Qin, T. Sasaki, M. Yudasaka, A. Matsushita, S. Iijima, Revealing properties of single-walled carbon nanotubes under high pressure, *J. Phys.: Condens. Matter*, 14, 10575-10578, (2002).
- [4] S. M. Sharma, S. Karmakar, S. K. Sikka, P. V. Teredesai, A. K. Sood, A. Govindarj, C. N. R. Rao, Pressure-induced phase transformation and structural resilience of single-wall carbon nanotube bundles, *Phys. Rev. B*, 63, 205417, (2001).
- [5] M. H. F. Sluiter, V. Kumar, Y. Kawazoe, Symmetry-driven transformations in single-wall carbon-nanotube bundles under hydrostatic pressure, *Phys. Rev. B*, 65, 161402 (2002).
- [6] S. Olada, A. Oshiyama, S. Saito, pressure and orientation effect on the electronic structure of carbon nanotube bundles, *J. Phys. Soc. Jpn*, 70, 2345, (2001).
- [7] M. H. F. Sluiter, V. Kumar, Y. Kawazoe, Electronic structure of single wall carbon nanotube bundles under compression as compared to graphite and hexagonal graphene stacking, *Physica B*, 323, 203-205, (2002).
- [8] P. Launois, M. Chorro, B. Verberck, P. A. Albouy, S. Rouziere, D. Colson, A. Forget, L. Noe, H. Kataura, M. Monthieux, J. Cambedouzou, Transformation of C70 peapods into double walled carbon nanotubes, *Carbon*, 48, 89-98, (2010).
- [9] S. Kawasaki, Y. Matsuoka, A. Yao, F. Okino, H. Touhara, High pressure behavior of single-walled carbon nanotubes and polymerized fullerenes, *J. Phys. Chem. Solids*, 65, 327-332, (2004)
- [10] S. Kawasaki, Y. Matsuoka, T. Yokomae, Y. Nojima, F. Okino, H. Touhara, H. Kataura, XRD and TEM study of high-pressure treated single-walled carbon nanotubes and C60-peapods, *Carbon*, 43, 37-45, (2005)
- [11] S. A. Chesnokov, V. A. Nalimova, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, J. E. Fischer, Mechanical energy storage in carbon nanotube springs, *Phys. Rev. Lett.*, 82, 343-346, (1999).

- [12] M. Chorro, J. Cambedouzou, A. Iwasiewicz-Wabnig, L. Noe, S. Rols, M. Monthieux, B. Sundqvist and P. Launois, Discriminated structural behaviour of C₆₀ and C₇₀ peapods under extreme conditions, *Europhysics Lett.* 79, 56003, (2007).
- [13] M. Chorro, J. Cambedouzou, A. Iwasiewicz-Wabnig, L. Noe, S. Rols, M. Monthieux, B. Sundqvist, P. Launois, Discriminated structural behaviour of C₆₀ and C₇₀ peapods under extreme conditions, *EPL*, 79, 56003 , (2007) .
- [14] S. Kawasaki, Y. Nojima, T.Yokomae, F. Okino, H. Touhara, Hardness of high-pressure high-temperature treated single-walled carbon nanotubes, *Physica B*, 388,59-62, (2007)
- [15] S. Kawasaki, Y. Matsuoka, T. Yokomae, Y. Nojima, F. Okino, H. Touhara, H. Kataura, Effect of a liquid pressure-transmitting-medium on high-pressure behaviors of open- and closed-end single-walled carbon nanotubes, *Phys. Stat. Solidi B*, 241, 3512-3516, (2004)
- [16] S. Kawasaki, T. Hara, T. Yokomae, F. Okino, H. Touhara, H. Kataura, T. Watanuki, Y. Ohishi, Pressure-polymerization of C₆₀ molecules in a carbon nanotube, *Chem. Phys. Lett.*, 418, 260-263, (2006)
- [17] S. Kawasaki, T. Hara, Y. Iwai, Y. Kanamori, A. Iwata, Structural Analyses of High-Pressure and High-Temperature Treated Double-Walled Carbon Nanotubes, *J. NanoTech. NanoSci.*, 10, 3994-3997 (2010).

Appendix

A.1 単層カーボンナノチューブバンドルのXRD回折図形のシミュレーション

非常に良質のSWCNT（直径がある程度そろっていてかつ1本1本のチューブの結晶性の良いもの）では本編で紹介したようにバンドル構造由来の回折線が観測される（図A-1）。これはバンドル中でナノチューブが図A-2（この図はチューブ間が広がりすぎですが）のように三角格子を形成するからである。別の書き方をすればSWCNTは2次元六方格子をとり格子定数はちょうどチューブ直径とチューブ間隔を足したものになる。さて、このような格子においてX線の散乱強度はどのように表されるだろうか。通常の結晶であれば単位格子内の原子位置と各原子の散乱因子から構造因子を決定することができる。しかし、SWCNTバンドルにおいては個々の炭素原子位置を特定することは不可能である。ナノチューブはさまざまなカイリティを有し直径も異なるのに加え、弱いファンデルワールス力だけであるのでおそらくチューブはさまざまな向きを向いているであろう。したがって通常の結晶のように構造因子を求めることは困難である。しかし、これと同じようなケースはナノカーボン研究者はすでに経験している。それはC60のバルク結晶である。

C60を一つの原子のように考えるとバルク結晶は室温一気圧下ではfccである。ただし、よく知られているようにこの状態ではC60は高速で自由回転しており、原子位置の特定はできない。この問題はどのように解決されたかという点、炭素原子が球状に平均的に存在していると考えそのような仮想的な分子の散乱因子を求めてそこから構造因子を導き出した。このような球状に様な電子分布の場合にはその分子散乱因子は球状ベッセル関数で表すことができる[A1]。ナノチューブの場合には高速回転をしているのではないのだが、軸のまわりにはランダムオリエンテーションしていると考えればC60と同様な考え方ができる。ナノチューブの場合には円筒状に原子が一様に分布していると考えればよいわけで、その場合の分子散乱因子は円筒ベッセル関数になる。次に考えなければならないのはバンドルの結晶性である。バンドルはせいぜい数100本程度のSWCNTでできているので、単位格子の数は少ない。通常の結晶においては少なくとも100個以上は並んでいるのでラウエ関数はデルタ関数のように扱われる。すなわちいわゆるブラッグの法則を満足するところでのみ回折線が観測される（むろん、装置固有の分解能程度の広がりはある）。これに対してSWCNTバンドルは平均すればたてよこにせいぜい10個足らずの格子が並ぶだけであるのでラウエ関数はかなり広がりを持つ。加えて、チューブ径の分布などを考慮すると格子自体がしっかりしたものではないから、なおさらきちんとした回折条件は決まらなくなる。このことが回折図形のシミュレーションを行う際にどのように反映されるかを考える。通常の結晶の場合には回折条件を満足する q の位置（角度分散なら回折角）を決め、その位置での構造因子を求めればそれでよい。もちろん偏光補正やら回折線の多重度などきちんとしたシミュレーションにはほかの因子も重要だが、基本的には先に書いた手順でよい。これに対してSWCNTバンドルの場合には、まず回折条件があいまいになる。これをどのように組み込むかということが問題であるが、私はThess [A2]にならって（ならったつもり）ブラッグ条件（図A-2の格子定数を決めると決まる）を満足する q を中心にガウス関数で回折条件範囲を広げてやる。図A-1の真ん中の

simulated と書いたところに縦棒が見えるがこれがブラッグ条件を満足する q になる。この縦棒を中心にガウス関数を書いてこれを回折範囲とする。このガウス関数に円筒ベッセル関数から求めた構造因子（図 A-1 の一番下の曲線）を掛け合わせることで回折図形のシミュレーション（図 A-1 の真ん中の曲線）を行っている。チューブ径、間隔とガウス関数の幅が主要なパラメータとなる。これらを試行錯誤的に動かして実測値のシミュレーションを行う。図 A-1 はこれでも良くあっているほうだと思う。こんな具合ですから、本編で記したようにあまり複雑なモデルをたてて解析しても意味はないような気がするのです。

さて、図 A-1 をみてもらえればすぐわかりますが、真ん中の縦棒の位置とピークの位置は一致していません。これは構造因子の揺らぎの影響をまともに受けているからです。

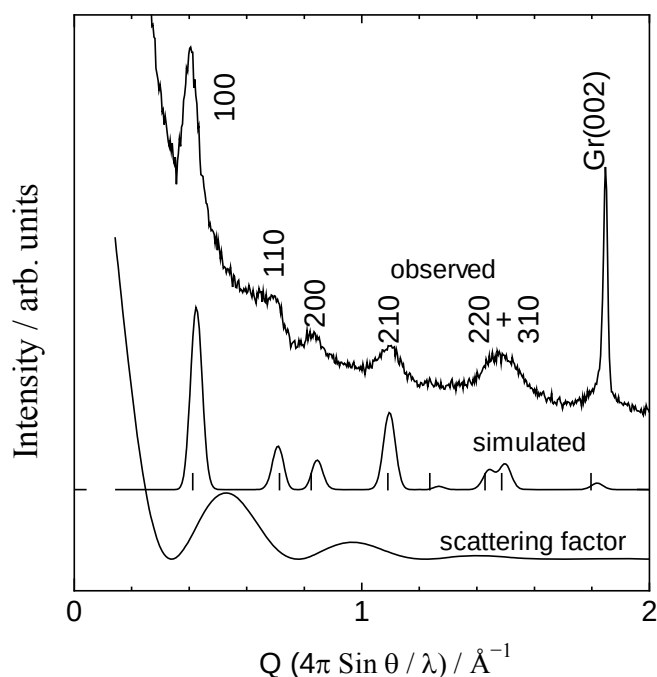


図 A-1 （上）実測された SWCNT バンドルの回折図形、（真ん中）シミュレーションパターンとブラッグ位置（縦棒）、（下）円筒ベッセル関数で近似的に求めた構造因子。

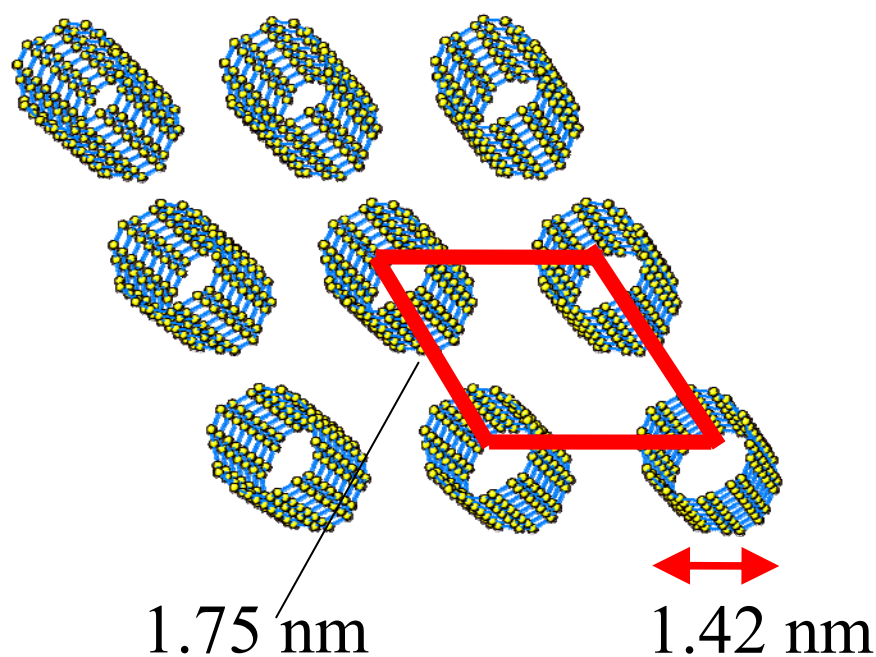


図 A-2 SWCNT バンドルの模式図。赤線が単位格子に相当する。

■ C60 の分子構造因子

C60 が自由回転している(あるいはランダムオリエンテーションの状態にある)とすると分子構造因子 S_M は球状の殻に乗った炭素原子の散乱因子の和となり、これは 0 次の球状ベッセル関数 j_0 を用いて次のように表せる。(P. A. Heiney et al., PRL, **66**, 2911, (1991))

$$S_M(s) = 60 f_c(s) j_0(QR) = 60 f_c(s) \sin(QR)/QR$$

ここで、 R は C60 分子の半径、 $s = \sin \theta / \lambda$ 、 $Q = 4\pi s$ 。

$f_c(s)$ は炭素原子の散乱因子で

$$f_c(s) = \sum a_i \exp(-b_i s^2) + c$$

$$a_1 = 2.31, a_2 = 1.02, a_3 = 1.5886, a_4 = 0.865$$

$$b_1 = 20.8439, b_2 = 10.2075, b_3 = 0.5687, b_4 = 51.6512$$

$$c = 0.2156$$

のように表せられます。(International Tables for Crystallographer)

■ SWCNT の分子構造因子

C60 のときと異なり、自由回転していないがランダムオリエンテーションの状態にあると考えられ分子構造因子 S_M は円筒状の殻に乗った炭素原子の散乱因子の和となり、これは 0 次の円筒ベッセル関数 J_0 を用いて次のように表せる。

$$S_M(s) = f_c(s)J_0(QR)$$

ここで、 R はチューブの半径、 $s = \sin \theta / \lambda$ 、 $Q = 4 \pi s$ 。

$f_c(s)$ は炭素原子の散乱因子 (C60 の項を参照)。

C60 の球状ベッセル関数と異なり、解析的に書けないので、私は技術評論社から出ている「Numerical Recipes in C」(W. H. Press ら)を参考に数値計算することにしました。

[A1] S. J. Duclos, K. Brister, R. C. haddon, A. R. Kortan, F. A. Thiel, Effects of pressure and stress on C60 fullerite to 20 GPa, Nature, 351, 380, (1991).

[A2] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Rpbert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fischer, R. E. Smalley, Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes, Science, 273, 483-487, (1996)