

## トピックス

## 放射光を用いたカーボンナノチューブの構造研究

真庭 豊<sup>1,3\*</sup>, 片浦弘道<sup>1</sup>, 藤原明比古<sup>2,3</sup><sup>1</sup>東京都立大学大学院理学研究科\*, <sup>2</sup>北陸先端大, <sup>3</sup>CREST (JST)  
〒192-0397 八王子市南大沢 1-1Structural Studies of Carbon Nanotubes by Powder  
X-ray Diffraction at SPring-8 and KEK PFYutaka MANIWA<sup>1,3</sup>, Hiromichi KATAURA<sup>1</sup> and Akihiko FUJIWARA<sup>2,3</sup><sup>1</sup>Department of Physics, Tokyo Metropolitan University,  
<sup>2</sup>JAIST, <sup>3</sup>CREST (JST)

1-1, Minami-osawa, Hachioji, Tokyo 192-0397, JAPAN

## Abstract

Powder X-ray diffraction (XRD) studies on carbon nanotubes (CNTs) using synchrotron radiation are reported. In spite of the observed broad XRD peak profiles of two-dimensional triangular (hexagonal) lattice of single-wall carbon nanotubes (SWNTs), it was shown that useful structural information, such as the tube diameter and its distribution, can be deduced from detailed analysis of the characteristic XRD patterns. In particular, powder-XRD measurements were performed to study the phase transition of encapsulated materials inside SWNTs. In the C<sub>70</sub>-one dimensional (1D) crystals formed inside SWNTs, importance of one-dimensionality in the C<sub>70</sub>-molecular dynamics was suggested. It was also shown that water inside SWNTs undergoes a phase transition from liquid to an ice-nanotube structure below -38°C. Conversion process from SWNT to double-wall carbon nanotube (DWNT) was also studied by XRD.

## 1. はじめに

カーボンナノチューブ (CNT) は、二次元のグラファイトシート (グラフェンと呼ばれる) を丸めてつなぎ合わせたチューブ状物質であり、ナノメートルサイズの直径と数マイクロメートル以上に及ぶ長さをもつ<sup>1,2)</sup>。C<sub>60</sub> や C<sub>70</sub> に代表されるフラーレンを一軸方向に引き伸ばした巨大フラーレン分子であるとみなすこともできる。1991年、炭素電極を使ったアーク放電により生成された堆積物中に発見された<sup>3)</sup>。最初は、2本以上のチューブが入れ子状になった多層カーボンナノチューブ (MWNT) が、その後、金属微粒子を含む炭素電極を用いることにより、1層のみから成る単層カーボンナノチューブ (SWNT) が生成された<sup>4,5)</sup>。これらの発見以前から類似した構造をもった繊維状の炭素が知られていたが、飯島によるこの微細チューブの発見は、これに続く興味深い理論的研究とともに<sup>2)</sup>、世界的研究のトリガーとなった。現在、その特異な電子状態や輸送特性、また、ナノサイズの微細化による顕著な量子効果のために、CNT は次世代カーボンナノエレクトロニクスの基盤材料の一つとして注目されている<sup>1,2)</sup>。

また、一方において、CNT は極めてポーラスな物質であり、これを利用した物質科学の進展が期待されている。典型的な SWNT 結晶 (バンドル) の密度はグラファイトの57%しかない。Fig. 1 に SWNT バンドルの断面を示すが、大容量のナノ・サブナノスケールの一次元空洞を有していることがわかる。これらの空間内へ物質を貯蔵することや、チューブ間の弱いファン・デル・ワールス結合を破って異分子 (元素) を挿入すること (本稿では、広い意味でインターカレーションとよぶ) が可能である。実際、水素、酸素、窒素、水、フラーレン分子、アルカリ金属、ヨ

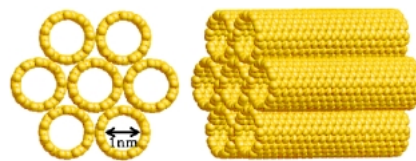


Figure 1. Schematic illustration of SWNT bundle consisting of seven (10, 10) SWNTs.

ウ素、TCNQ など多種の分子・原子についてこのような試みは成功している。こうして作られた CNT 内の物質の構造と物性は、それ自体興味深い物理学の対象となるが、ゲストとホストの相互作用を利用した新機能の開発など、材料科学の対象としても注目される。

このように CNT は「隙間の物質科学」の舞台を提供し、また、次世代機能性材料、カーボンナノエレクトロニクス、ナノデバイスの基盤材料として期待されている。本稿では、筆者らが行ってきた CNT および CNT インターカレーション化合物について、放射光を用いた粉末 X 線回折 (XRD) 実験による構造研究の現状を紹介する。

## 2. 単層カーボンナノチューブの構造評価の実際

最初に、アーク放電法により得られた SWNT 試料の透過電子顕微鏡 (TEM) 像の例を Fig. 2 に示す。このような写真から、良く生成された試料では、直径 1~2 nm 程度の SWNT が数十から数百本集まり、ミクロン程度の長さを持つバンドル (又はロープ) を形成していることがわかる。また、稀に、バンドルの断面が観察され、SWNT が最密の三角格子 (2次元六方晶) を形成しているのも確認される。チューブ直径は必ずしも均一ではない。また、

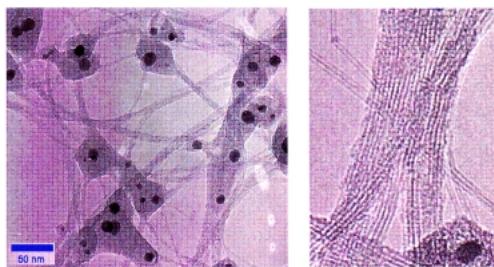


Figure 2. An example of transmission electron microscopy (TEM) image of row soot of SWNTs prepared by arc-discharge method.

試料中には触媒として用いられた多数の金属微粒子, グラファイト粒子 (ナノパーティクル, カプセル), アモルファス状炭素などが存在する。SWNTの生成法, 精製法は飛躍的に進歩し, また直径制御もある程度可能になったが, 現状でも SWNT 試料内にはこのような不純物相が大量に存在する可能性に十分に注意しなければならない。電子顕微鏡像は, 新規ナノ構造を発見し, また, 上述したような不純物の存在や構造について直感的で直截的な情報を提供してくれるが, しかし, しばしば, 試料内の SWNT の含有量などが言及される際, 筆者らの正直な感想として, 極めて強い主観が反映されている場合が珍しくない。

SWNT 試料の構造評価を行う他の一般的で強力な方法としてラマン散乱法がある。チューブの半径方向の振動モード (ブリージングモード) の振動数はチューブ直径に反比例するので, ラマン散乱法はチューブの直径分布を得る最も有効な方法として確立されている<sup>1,6)</sup>。SWNT に由来するラマン散乱強度から試料中の SWNT の含有率についての目安を得ることもできる。しかし, SWNT のラマン散乱は, 励起エネルギーに依存した共鳴ラマン散乱が主であり, この場合も信頼のおける直径分布などを得るためには, 励起エネルギー依存性を調べるなど, 熟練と経験を要する。

さて, 以上述べた電子顕微鏡, ラマン散乱, さらにミクロなプローブである STM など走査プローブ顕微鏡法に加えて, 構造評価の一般的な方法として, 従来からの X 線回折 (XRD) の方法を当然挙げなければならない。しかし, XRD 法が CNT, 特に単層カーボンナノチューブ (SWNT) へ適用され有効に利用されるようになったのは, 実は, 1996年の Smalley らによるレーザー蒸発法による SWNT の大量合成法が報告されてからであった<sup>7)</sup>。Smalley らの試料では, SWNT の三角格子が十分に成長していたため, これによる X 線回折が観測できたのである。ペンシルバニア大の Fischer らは, Smalley らの試料の X 線回折パターンを, SWNT を均一の電子密度の中空シリンダーで置き換えたモデルにより解析して, 平均チューブ直径, 三角格子の格子定数などを決定した<sup>7)</sup>。しかし, いまだバンドルは細く, また, チューブ直径に分布があること, 不純物相を多量に含んでいることなどのため

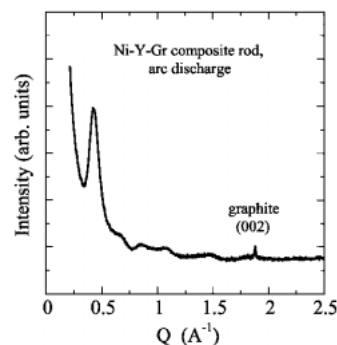


Figure 3. X-ray diffraction (XRD) pattern of SWNTs prepared by arc-discharge method.

に, 用いたデータは急峻なバックグラウンドに重なったブロードな回折パターンであった。筆者らが観測した, アーク放電の方法で作製した SWNT 試料の XRD パターンを Fig. 3 に示す。このようなブロードなパターンでは, 得られる情報は限られ, 精密な構造物性の議論に耐えられるか心もとない。実際, チューブ内での炭素座標の決定などは放棄せざるを得ない。しかし, XRD パターンの特徴とそれがどのようにして決まるのかを正しく把握できれば, 以下に示すように, 意外と有用な情報を得ることができるのである。

### 3. 均一電子モデルによる SWNT の XRD パターンのシミュレーション

均一電子モデルでは, 1 本の SWNT は均一の電子密度を持った中空シリンダーであると考えられる<sup>7-9)</sup>。このような中空シリンダーが集まって三角格子を組みバンドルを形成している。実際の SWNT バンドルは異なった螺旋構造を持ったチューブの混在であるが, 均一電子密度モデルは, このようなバンドルの平均構造に対応する。さて, ここでは試料内には多数のバンドルが存在し,  $i$  番目のバンドルの平均チューブ直径を  $2R_i$ , チューブとチューブの間のギャップを  $g_i$ , 格子定数を  $a_i = 2R_i + g_i$  とする。散乱は弾性散乱であり, その散乱ベクトルを  $\vec{Q}$  として, 粉末 X 線回折強度  $I(\vec{Q})$  は, 各バンドルからの回折の和として,

$$I(\vec{Q}) \propto \sum_i \left| \int \rho_i(\vec{r}) \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{r}) dV \right|^2 = \sum_i |F_i|^2 \left| \sum_l \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{r}_l) \right|^2 \approx \sum_i |F_i|^2 \sum_{G^{(i)}} (P_{G^{(i)}} N_{G^{(i)}}) \quad (1)$$

となる。ここで,  $\rho_i(\vec{r})$  は電子密度,  $F_i$  は 1 本のチューブについてのフーリエ積分 (すなわちチューブの散乱因子),  $l$  についての和はすべての格子点についての和であり, その絶対値の二乗は, いわゆるラウエ関数を与える。 $N_{G^{(i)}}$  は等価な散乱の数を表す多重度因子である。ここでは, ラウエ関数は, 三角格子の逆格子  $G$  にピークを持つピーク

関数  $P_{G(i)}(Q)$  により近似させる。また、十分長い中空チューブでは、 $F_i$  は  $\vec{Q}$  がチューブ軸に垂直な場合のみ有限となり、その大きさは円筒ベッセル関数  $J_0$  に比例する； $R$  をチューブの半径、 $\vec{r}'$  をチューブの中心軸からの位置ベクトルとして

$$F_i = \int \rho(\vec{r}') \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{r}') dV = 2\pi R \rho_0 J_0(RQ) \quad (2)$$

となる。ここで、 $\rho_0$  はチューブの側壁の面電荷密度である。以上に加えて、実際の観測強度にはローレンツファクター  $L$  がかかる。さらに、上式には、欠陥、異なる直径をもった SWNT の混在、チューブ間ギャップの分布などバンドル内での様々な不規則性や、いわゆる温度因子は考慮されていない。これらの効果は、散漫散乱や  $Q$  の大きいところで次第に顕著になるピーク強度のダンピングを与えることは良く知られている<sup>10)</sup>。

さて、SWNT の XRD における特徴は、TEM 像から明らかのように、バンドルが細い (10 nm 程度) こと、また構成するチューブの直径が太い (典型的な SWNT で 1.4 nm) ことに起因する。バンドル直径、したがって、コヒーレンス長が短いために、各ピーク関数は  $0.6 \text{ nm}^{-1}$  程度まで広がる。一方、チューブの電子密度のフーリエ積分である散乱因子は  $8 \text{ nm}^{-1}$  程度の短周期で振動する。観測される回折強度は両者の積であるから、散乱因子によって強く変調された非対称のピークプロファイルが観測されることになる。このため、例えば、ピーク位置を単純に格子定数に対応させることは危険である。

シミュレーションの例を Fig. 4a に示す。Fig. 4b には SWNT バンドルの格子とその逆格子を示している。回折条件  $\vec{Q} = \vec{G} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2$  より、各ピークはこの 2 次元の逆格子を元に、 $(hk) = (10), (11), (20), \dots$  と指数付けされる。このシミュレーションでは、チューブ直径は均一、格子定数 ( $a_1 = a_2 = a$ ) に分布があると仮定されている。そのため、 $Q$  の大きなところでブラッグピークに分布が生じてピーク分離は殆どできない。しかし、ブラッグピークのピーク関数 (図中下段の実線) と円筒ベッセル関数の二乗  $J_0^2$  (図中の破線) との積の結果として、回折パターンに  $J_0$  の節 ( $J_0 = 0$ ) に対応する明瞭なディップ  $Q_{\text{dip}}$  が現れる。この節の位置はチューブ直径  $2R$  に反比例しているので、 $Q_{\text{dip}}$  の位置から平均的チューブ直径を良い精度で読み取ることが可能である。Fig. 5 に生成条件が異なる 5 種類の SWNT 試料の XRD パターンを示した。試料は電気炉内に置かれたグラファイトロッドのレーザー蒸発の方法により作製されたが、高温で成長した SWNT ほど、 $Q_{\text{dip}}$  は小さい方に移動し、チューブ直径が大きくなる、すなわち太くなることを確認できる。

また、筆者らは、これらの特徴に注目して、直径 1.4 nm 程度の SWNT バンドルの XRD パターンの温度依存

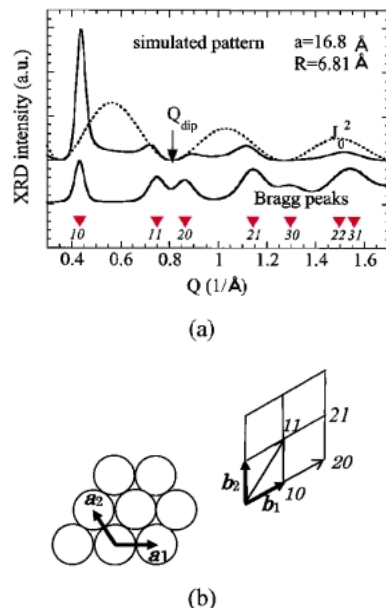


Figure 4. (a) Demonstration how to construct the simulated XRD pattern. Dashed line shows the squared zeroth-Bessel function. Bottom is the Bragg peaks broadened by an appropriate amount. Triangles show the Bragg peak positions. (b) Triangular (hexagonal) lattice of SWNTs and its reciprocal lattice.

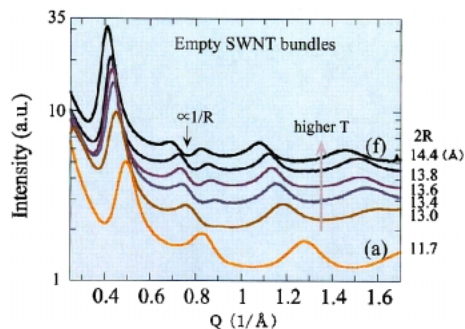


Figure 5. XRD patterns of SWNTs prepared in different temperatures in oven-laser ablation method. The position shown by the arrow is inversely proportional to the tube radius  $R$ .

性を詳細に解析して、SWNT 直径と三角格子の熱膨張率を決定することに成功した<sup>8)</sup>。300 K から 950 K の温度において、チューブ直径の熱膨張率は極めて小さく、グラファイトの面内のそれに匹敵する値、 $(-0.15 \pm 0.20) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  がえられている。チューブ直径はチューブ内の炭素間共有結合長に比例すると考えられるので、このことは、チューブ内の炭素間共有結合がサブナノメートルの曲率にも拘らず、グラファイトにおける強固な性質を保持していることを示している。一方、チューブ間距離 (三角格子の格子定数) の熱膨張率は  $(0.75 \pm 0.25) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  と求まっている。この値は、グラファイトの面間の熱膨張率  $\sim 2.6 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  と比較して小さいが、SWNT バンドルの格子定数がチューブ直径とチューブ間ギャップの和であ

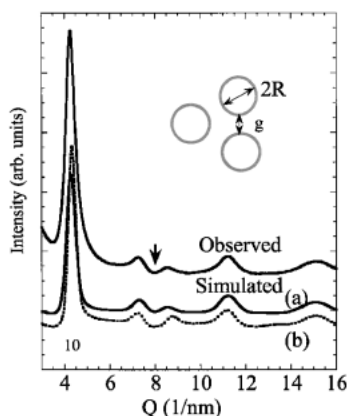


Figure 6. Observed and simulated XRD profiles of the pristine (empty) SWNTs at room temperature. (a) Distribution of SWNT diameter averaged in the bundle was included. (b) Distribution of inter-tube gap averaged in the bundle was included.

り、前者の熱膨張が無視できるほど小さいことを考えると自然な結果であるということが出来る。ちなみに、直径の熱膨張率を無視して、チューブ間ギャップの熱膨張率を見積もってみると、 $\sim 4 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  となりグラファイトの値より大きくなる。

もう一度、実験とシミュレーションとの比較に戻ろう。

**Fig. 6** には、測定された SWNT 試料の XRD パターンを 2 種類のモデルによるシミュレーションと比較している。(a) では、バンドルごとでチューブの直径が異なる場合 (分布がある場合)、(b) では全てのバンドルでチューブ直径が同じであるが、格子定数がバンドルごとに違う場合である。詳細にディップ近傍を調べると、(b) では観測されているディップ近傍のシャープな振る舞いを再現できず、チューブ直径の分布が必要不可欠であることがわかった<sup>9)</sup>。すなわち、細いチューブからなるバンドルと太いチューブからなるバンドルが混在して生成されていることを意味しており、SWNT バンドルの生成過程についての有益な情報を与えているものと考えられる。CNT の直径・螺旋度制御は、現在、CNT 研究における最大の技術課題のひとつであるが、今後、XRD をその強力な研究手法のひとつとして利用できることを示している。

#### 4. インターカレーション

SWNT バンドルには SWNT の中空部分と 3 本の SWNT で囲まれた隙間 (インターstitial site) の部分に多種の物質を挿入することができる。幾何学的には、直径 1.4 nm の典型的な SWNT の場合では、前者は直径 1.0 nm 程度、後者は 0.25 nm 程度以下の直径を持った分子 (原子) であれば、チューブを歪ませることなく、また、格子を押し広げることなく挿入可能である。また、アルカリ金属などでは、グラファイト層間化合物<sup>11)</sup>にみられたように、格子を押し広げてチューブ間のファン・デル

・ワールスギャップ内に侵入できることが知られている。本稿では、SWNT の一次元空洞内に吸蔵されたフラーレン  $C_{60}$ ,  $C_{70}$  と水の構造と相転移について紹介する。

##### 4.1 内包 SWNT バンドルのシミュレーション

最初に、SWNT の中空空洞内に物質を内包した場合の XRD パターンを議論しよう。内包物質は SWNT 内で規則的に配列する場合とそうでない場合が考えられる。また、前者では、さらに他の SWNT 内の内包物質系との構造の相関が問題になる。これらの場合の XRD パターンの計算は (2) 式を拡張し、(1) 式を用いれば容易に行うことができる。

(a) 内包物質が液体 (無秩序) である場合: 内包物質が SWNT 内で液体状態やアモルファス状態である場合、すなわちチューブ軸方向に無秩序に配列している場合は、チューブ軸方向に電子密度を平均化して、チューブの散乱因子を以下の式で置き換える。チューブの中心軸からの距離を  $r$ 、チューブ軸方向にならした内包物質の平均電子密度を  $\rho(r)$ 、SWNT の電子密度を  $\rho_T(R_i)$  とし、チューブ軸に垂直方向の散乱ベクトルに対して、

$$F_i = \int [\rho_T + \rho(r)] \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{r}) dV \\ = 2\pi R \rho_0 J_0(R_i Q) + F'_i(Q) \quad (3)$$

となる。右辺の第 1 項、2 項はそれぞれ SWNT と内包物質の散乱因子である。SWNT の散乱因子  $J_0$  の振動の周期は直径が太くなるほど短くなる。内包物質の電荷分布が軸対称であると仮定すると、内包物質の散乱因子も (しばしば強い減衰を伴った)、より長周期の振動関数になる。したがって、ピーク強度は (3) 式の散乱因子を通して顕著に変化することになり、XRD パターンの解析から内包物質の電子密度分布についての情報が得られる。

一例として、**Fig. 7** に SWNT が空気を吸蔵したときの XRD パターンの変化を示す<sup>12)</sup>。アモルファスカーボンなどからくるバックグラウンドは差し引いてある。筆者らは SWNT 試料を精製するために空気中酸化処理の方法を試みていた。最初、空気中で加熱処理を行うと、アモルファス炭素が選択的に酸化されるため SWNT の純度が向上し、XRD の (10) ピークが大きく成長した (**Fig. (a)** 中の実線)。しかし、その後、室温で空気中に放置したところ (10) ピークが次第に減少する (**Fig. (a)** 中の点線) ことに気がついた。この現象を説明するために、空気中加熱によりチューブ先端などに穴があき、大量の空気 (窒素、酸素、または水) が SWNT 内部へ侵入するためであると考えた。そこで、このモデルに基づいてシミュレーションを行ったところ、観察された XRD パターンを良く再現できた。**Fig. (b)** に示したように、吸蔵「空気」の散乱因子 (**Fig. (b)** 中赤の破線) は、 $J_0$  (**Fig. (b)** 中点線) の 2 倍程度の周期を持ち、丁度 (10) ピーク近傍では  $J_0$  と符号が



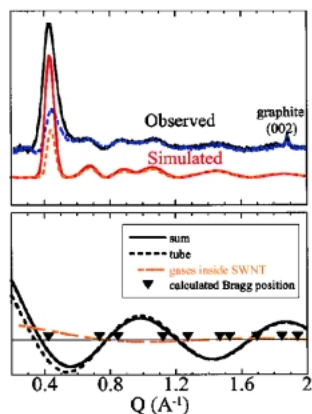


Figure 7. (a) Observed and simulated XRD patterns of a SWNT sample. The observed patterns were obtained by subtracting the background signals from the raw data. (b) Form factors of empty nanotube, of gases adsorbed inside SWNT and of SWNT filled with gases inside.

反転している。したがって、全体の散乱因子は、 $J_0$ の一部が吸蔵空気の散乱因子によりキャンセルされて小さくなり、(10)ピークの著しい減少が起こるのである。また、吸蔵により、散乱因子の節が $Q$ の大きい方に僅かに移動するのも、図から確認でき、これらの傾向は、測定されたパターンと良い一致を示している。

(b) 内包物質が秩序(結晶)化している場合: 次に、SWNT内で内包物質が軸方向に規則的に配列している場合を考える。この場合は、更に、異なるチューブの内包物質の間に構造の相関がある場合とない場合がありうる。異なるチューブの内包物質の間に構造の相関があるときは、チューブ軸に垂直方向の( $hk0$ )回折ピークの他に、内包物質が作る部分格子による回折線が現れる。一方、内包物質の間に構造の相関がない場合には、三角格子による同様なピークの他に、内包結晶間の回折がインコヒーレントになるため、内包物質の1次元構造に由来する特徴的な( $l$ )回折ピークのみが出現する。1次元結晶の逆格子ベクトル $\vec{G}$ は面を作るので、回折条件 $\vec{Q}=\vec{G}$ から、粉末回折ピークには、1次元の格子定数を $d$ として、 $Q=2\pi/d$ で急峻に立ち上がり $Q$ の大きい方に散乱因子で変調された構造が現れる。ここで、個々のSWNTも1次元方向の周期を持つので、同様なピークが出現するはずであるが、異なる周期を持った多数のチューブが混在しているため、明確なピークとしては観測できない。

同様な場合として乱雑(turbostratic)グラファイトのXRDがよく知られている。乱雑グラファイトは、2次元グラファイトシートを等間隔ではあるが、面方向には乱雑に積み重ねたグラファイトである。Warrenは、その粉末XRDパターンを詳細に議論し、回折線が2次元グラファイト(グラフェン)の回折( $hk$ )とグラファイトの積層構造からくる( $00l$ )回折の2種類からなること、また、前者は2次元格子の逆格子が点ではなく線になるため、

広角側に幅広の裾をもつことを示した<sup>13)</sup>。上述の内包SWNTバンドルの回折パターンは、Warrenの方法を1次元結晶へ拡張することによりえることができる。

#### 4.2 $C_{60}$ , $C_{70}$ ピーポッドの構造と相転移

典型的SWNTの一次元空洞は丁度フラーレン $C_{60}$ や $C_{70}$ 分子が一行に入る程度の大きさである。この1次元空洞内に $C_{60}$ が配列したSWNTは、1998年SmithらによりTEM像の中に発見された<sup>14)</sup>。このフラーレン内包SWNTは、そのTEM像が鞘の中に入っているエンドウ豆のようなのでピーポッドと呼ばれている。その後、都立大学の片浦らは、意識的に穴を開けたSWNTを用いて、吸着されているガスや水などを良く脱着した後、フラーレンの蒸気にさらして良質のピーポッド試料を得ることに成功した<sup>15)</sup>。この方法は、その後、金属内包フラーレン、有機分子など多くの物質に試みられ、SWNT内へ分子を挿入する一般的な方法として成功している。

SWNT内の $C_{60}$ や $C_{70}$ の1次元配列(1次元結晶と呼ぶことにする)がどのような物性を示すかは極めて興味深い。構造物性的側面では、 $C_{60}$ や $C_{70}$ 分子のダイナミクスと配向に関連した構造相転移が注目される。3次元的バルク結晶では、 $C_{60}$ ,  $C_{70}$ は球に近い形状をしているため<sup>1)</sup>、また弱い分子間相互作用のために、各フラーレン分子は格子点上で高速の回転運動を行うことができ、温度や圧力をパラメータとしてフラーレン分子の配向に関連する構造相転移を呈することが知られている。 $C_{60}$ 結晶の場合では<sup>16)</sup>、250 K(良質の試料<sup>17)</sup>では260 K)を境に、高温側の $C_{60}$ 分子の自由回転的運動が、低温側で等価な配向の間のジャンピング的回転に移行する。これに伴い、構造の対称性は面心立方(fcc)から単純立方(sc)へ変化する。一方、 $C_{70}$ 分子はラグビーボールのように細長い形状をしているので、異方的な分子回転を示し、回転自由度の凍結も2段階で起こる。すなわち、340 K以上では自由回転的であるが、340 K以下では分子の長軸が固定され(すなわち短軸周りの回転が凍結)、次いで280 Kで短軸(すなわち長軸周りの回転)が凍結される<sup>18,19)</sup>。

このような3次元バルク結晶と比較して、SWNT内の1次元結晶ではどのようなことが起こるだろうか。理想的な一次元系では、一般に、分子(原子)間相互作用が短距離力の場合には有限温度において長距離秩序を示さないとされている<sup>20)</sup>。筆者らは、実験的にこれらのことを明らかにするために、良質の $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ピーポッドを準備して粉末XRD実験を行った<sup>21)</sup>。測定は播磨の放射光実験施設SPring-8において、ビームライン02B2の粉末結晶構造解析の実験ステーションで行った。波長1.0 Å, 0.1 mg程度の良質試料を用いて、90 Kから1000 Kの温度領域において測定した。Fig. 8に $C_{70}$ -ピーポッド試料のTEM像とその構造の模式図を示した。

Fig. 9は $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ピーポッドと、比較のために測定した空のSWNTのXRDパターンを示している<sup>21)</sup>。出発物

質のSWNTは直径やバンドル構造などほぼ同一のものである。空のSWNTバンドルと比較して、二次元三角格子による(10)ピークが著しく減少しているのがわかる。また、(10)ピークの立ち上がりが $Q$ の大きい方に少しシフトしていることにも気づく。これらの特徴は、既に述べたように、物質が吸蔵されてチューブ内部の電子密度が増えたことにより説明できる。さらに、ピーポッドでは、矢印

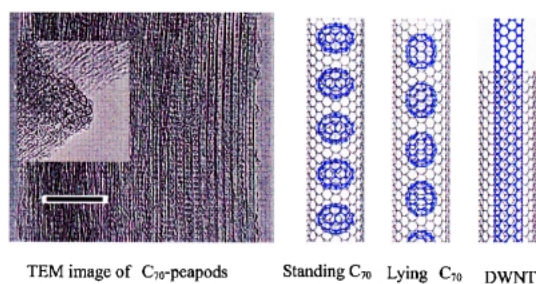


Figure 8. Left: An example of transmission electron microscopy (TEM) image of  $C_{70}$ -peapods. The scale is 10 nm. Right: Schematic illustrations of  $C_{70}$  standing alignment, lying alignment, and double-wall carbon nanotube (DWNT), respectively.

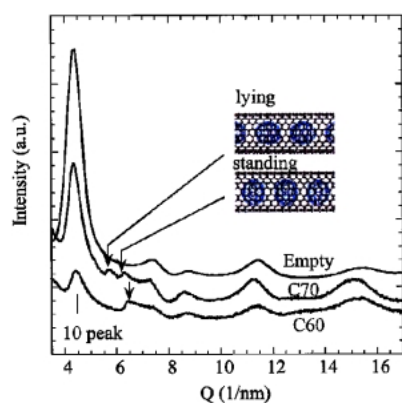


Figure 9. XRD patterns of empty SWNTs,  $C_{70}$ -peapods and  $C_{60}$ -peapods.

に示した新しいピークが出現している。これらのピークはSWNT内のフラレン1次元結晶の回折線であると考えられ、高角側( $Q$ の大きい方)に裾を引いていて、異なるSWNT内のフラレンの分子配列の間に相関がないことを示している。興味深いことに、 $C_{70}$ ピーポッドでは2種類の面間隔(室温の分子間距離, 1.10 nmと1.00 nm)に相当するピークが出現し、それぞれ、図に示したようにラグビーボール形状の $C_{70}$ 分子がチューブ軸に対して平行(lying)か、または垂直(standing)に配列した場合に相当していると考えられる。2種類の面間隔の差, 0.10 nmは $C_{70}$ 分子の長軸(0.796 nm)と短軸(0.712 nm)の差にはほぼ等しい。同様な結果は電子線回折の実験からも得られている<sup>22)</sup>。使用しているSWNT試料には $\pm 0.1$  nm以上の直径分布があるので、直径によって $C_{70}$ 分子が横向きに揃う場合と縦に揃う場合の2通りあるものと考えられる。

さて、次にフラレン1次元結晶の配向の相転移を明らかにするため、XRDパターンの温度依存性を測定した<sup>21)</sup>。矢印で示したピーク位置から1次元結晶の格子定数(分子間距離)が決定された。 $C_{70}$ -ピーポッドについて比較的詳細に調べられたので、その温度依存性の結果をFig. 10に示す。格子定数は室温の値で規格化されている。lyingの配置の熱膨張は、概略を図中に直線で示した3次元バルク $C_{60}$ 結晶の熱膨張にはほぼ等しい。しかし、これらの熱膨張と比較して、standing配置の熱膨張はずっと大きい(2倍程度)。2つの配置について、何故このように著しい違いが生じたかは、以下に示すように素朴な説明が可能である。すなわち、SWNTが細い場合は、 $C_{70}$ 分子の長軸がチューブ軸に平行になるlyingの配置をとり、このような状態から $C_{70}$ 分子を立てることはチューブが細いために困難であり、熱膨張率が大きくなることは出来ない。また、もし仮に、lyingの配置から分子の長軸がチューブ軸に垂直になるような回転が生じた場合は、分子の短軸がチューブ軸方向に向くことになるので、むしろ格子は縮み熱膨張率は負になることもありうる。一方、

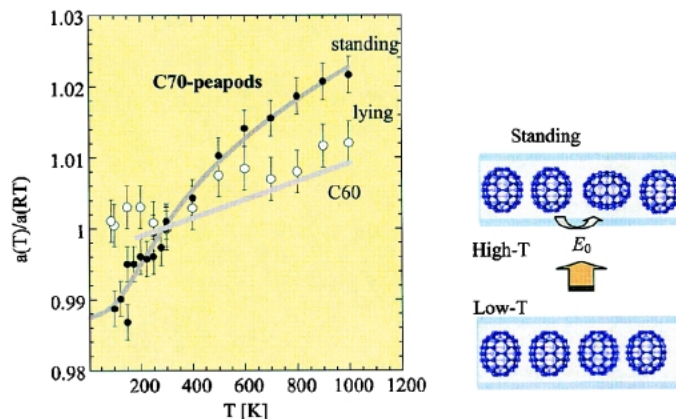


Figure 10. Normalized interfullerene distance (1D lattice constant) as a function of temperature. The solid straight line shows that of solid  $C_{60}$ . The solid curve is the least-square fit with eq. (4) in the text.

standing の配置では、分子回転によって長軸がチューブ軸を向くチャンスが生じるため、平均分子間距離は伸び、熱膨張率が大きくなることのできる。

それでは、3次元バルク結晶で見られたような、配向の相転移は存在するのだろうか。実験精度を考えると、 $C_{70}$  の長軸周りの回転に関する相転移は観測困難であるが、自由回転から長軸の凍結を伴う転移の場合は、格子が3%程度縮むと期待されるので十分測定可能である。しかし、**Fig. 10**からはこのような明確な変化を見ることはできない。むしろ、低温から徐々に自由回転的な状態へ変わっているように思われる。そこで、熱膨張率のモデル計算を行った。standing 配置を基底状態であると考え、そこから分子1個をlying 配置にするのに要するエネルギーを  $E_0$  とし、格子定数の温度変化を

$$a = M_S + (1 + \alpha_g T)g(0) + (M_L - M_S) \times \frac{\exp(-E_0/k_B T)}{[2 + \exp(-E_0/k_B T)]} \quad (4)$$

と書く。ここで、 $M_S$ ,  $M_L$ ,  $g(0)$  を、それぞれ、 $C_{70}$  分子の短軸および長軸の長さ、絶対ゼロ度における分子間ギャップとする。また  $\alpha_g$  は分子間ギャップの熱膨張率でバルク  $C_{60}$  結晶のそれで近似される。さらに、“standing” 状態には、チューブ軸に対して2方向あることが考慮されている。実験データを(4)式により合わせると、 $E_0 = 39 \pm 4$  meV,  $g(0) = 0.276 \pm 0.08$  nm と求まり、図中の曲線で示したように良くデータを再現できた。以上の結果は、SWNT 内の  $C_{70}$ -1次元結晶は明確な相転移を示さず、1次元性に由来する揺らぎの重要性を示している。最近、最隣接の  $C_{70}$  分子間および  $C_{70}$  分子と SWNT 壁との相互作用を考慮した、1次元イジング・モデルによる考察が行われ、観察された格子定数の温度依存性が磁場中1次元イジング・スピンモデルと等価になることが指摘されている<sup>23)</sup>。

最後に、金属的1次元結晶では格子が歪んで、フェルミ面にギャップが生じて絶縁体化することが期待される(パイエルズ転移)。このような状態は電荷密度波状態(CDW)と呼ばれ、金属的なチューブでも例外ではない。しかし、理論的見積もりによれば、空の SWNT の場合では、強固な炭素間結合と小さなフェルミ面電子状態密度のために、現実的な温度では CDW 状態は実現しない<sup>24)</sup>。ピーポッドの場合は、 $C_{60}$ ,  $C_{70}$  の1次元結晶の格子はずっと柔らかいので、CDW 転移はもっと容易に起こりうるかもしれないが、まだ見つかっていない。

### 4.3 SWNT 内に吸蔵された水の構造と相転移

空気中加熱処理した SWNT 試料を空気中に放置すると、空気(酸素、窒素、または水)をチューブ内部に吸蔵して、三角格子の(10)ピークが顕著に減少することは既に説明した<sup>12)</sup>。筆者らはこの研究に関連して、コント

ロールされた雰囲気下において、酸素と窒素の吸着過程を XRD 実験により調べた<sup>25)</sup>。低温(100 K)では、酸素および窒素ガスは確かに SWNT バンドルへ吸着され、最高で  $C_{10}O_2$ ,  $C_{10}N_2$  までの濃度が達成されることが確認された。また、ガスの圧力を上昇させると、最初はチューブの内部、次いで3本の SWNT で囲まれた隙間に入ることがわかった。しかし、室温近傍では、窒素、酸素ガスの吸着量は小さく、観察されている XRD の(10)ピークの異常を説明することはできなかった。このことは、(10)ピーク強度の異常がチューブ内部への水の大量吸着であることを強く示唆している。フィルム(マット)状 SWNT 試料の電気伝導度の測定によりフィルムへの水の吸着が示唆されていたが<sup>26,27)</sup>、疎水性の“グラファイト”壁からなるナノ空洞内部へ水が本当に吸着されるか否かは極めて興味深い。

そこで、筆者らは、細心の注意を払い水の吸着の XRD 実験を行った<sup>28)</sup>。良く真空中で過熱脱気した SWNT 試料を、これも良く脱気した純水の蒸気に晒し、室温において XRD 用石英キャピラリーに封入した。測定は高エネルギー加速器機構の放射光施設(PF)のビームライン1BのX線回折実験ステーションにおいて、波長0.100 nm, 90 K から500 K の温度領域において行った。室温から200 °Cまでの高温領域ではキャピラリー全体が電気炉内に置かれたが、90 K までの低温実験では、温度コントロールされた窒素ガスを吹き付けて、試料が入っているキャピラリーの先端部分のみを冷却した。

まず、室温以上の温度において水がチューブ内部に入り入ったりすること、即ち水の脱着・吸着過程が明らかになった。次に温度を下げると、水分子が規則的に配列して新しい回折ピークが出現した。このピークは、 $Q$  の大きい方に裾を引いた一次元系に特徴的な形をしており、面間隔は0.287 nm となり通常バルク氷では説明できなかった。むしろ、この面間隔は、氷の酸素-酸素間の水素結合距離に一致した。一方、低角領域の三角格子による( $hk$ )回折パターンに注目すると、一次元系特有のピークが出現した温度において、顕著な回折パターンの変化が現れた。この変化を、水の電子密度分布の詳細なモデルを使って解析したところ、水は低温で中空のチューブ状の分布をしていることがわかった。これらの結果を総合して、低温では**Fig. 11**に示すような環状水(アイスナノチューブ)が形成されていることが強く示唆された(組成はおおよそ  $C_{6.5}H_2O$ )。各水分子はバルクの氷と同様な局所構造を持っていて、酸素原子は水素結合により4個の他の酸素原子と結合している。転移温度は  $-38^\circ\text{C}$  であった。最近、さらに直径の異なるチューブを用いて、水の構造と相転移が調べられ、太いチューブほど転移温度が低下することが分かってきた。この結果は微細な空間内の水について、従来報告されてきた結果と逆の傾向にあり、閉じ込められた空間が極端に小さくなったことや一次元的な構造を反映してい



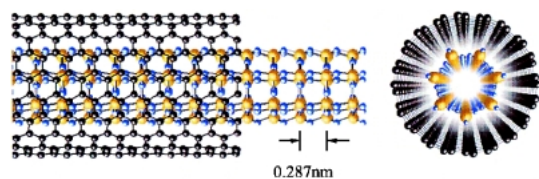


Figure 11. The proposed structure of the ice-nanotube inside a (10,10) SWNT. The estimated d-spacing is 0.287 nm at 90 K.

るものと思われる。また、最近の計算機シミュレーションの結果を定性的に良く再現している<sup>29)</sup>。今後、液体状態の水の構造やダイナミクス、環状氷におけるプロトンのダイナミクス、さらに環状氷のナノ空間を利用した物質開発や機能探索が期待される。

### 5. SWNT から DWNT への変換過程

最近、坂東らは、 $C_{60}$  ピーポッドを真空中約 $1200^{\circ}\text{C}$ で加熱すると2層カーボンナノチューブ (DWNT) に変換されることを、電子顕微鏡を用いた研究により明らかにした<sup>30)</sup>。この方法は、高品質のDWNTバンドルを得る最も優れた方法であるとともに、制御された細いCNTを得る有効な方法であると期待される。典型的SWNT内に形成されるDWNTの内径は $0.7\text{ nm}$ 程度になるが、このような細いチューブは他の方法では有効に生成することができない。その変換過程と構造を明らかにすることは、DWNTバンドルの物性の理解と、CNTの生成過程を明らかにする上で極めて重要であると考えられる。そこで筆者らは、このSWNTからDWNTへの変換過程を粉末X線回折実験により詳細に調べた<sup>9)</sup>。

実験はSpring-8 BL02B2の精密粉末X線解析のビームラインで行った。窒素吹き付け装置を用いて、室温から $999\text{ K}$ の温度領域において、波長 $\lambda=0.1000\text{ nm}$ において測定した。試料は、真空中 $\sim 800\text{ K}$ で加熱して吸着ガスを脱着後、石英キャピラリーに封入された。高品質の空のSWNT、 $C_{60}$ -ピーポット、更に真空中 $1200^{\circ}\text{C}$ で加熱して得たDWNTの3種類について測定した。出発物質のSWNTは全て同じものを使用している。

Fig. 12に、室温における $C_{60}$ -ピーポッドとDWNTのX線回折パターンを示す。図には、チューブを均一な電子密度の中空シリンダーとしたモデルによるシミュレーションの結果も示している。シミュレーションの結果、チューブの平均直径は $1.38\text{ nm}$ 、バンドル直径はおおよそ $18\text{ nm}$ 程度であることが分かった。Fig. 12(a)の矢印は、SWNT内に形成された $C_{60}$ の1次元結晶によるピークであるが、Fig. 12(b)では対応するピークはなく、 $C_{60}$ の基本構造が壊れてDWNTへ変換されたことを示している。詳細なシミュレーションの結果によれば、 $C_{60}$ は完全につぶれてDWNTへ変換されていること、また、もともとのSWNTバンドルの格子定数、熱膨張率、チューブ直

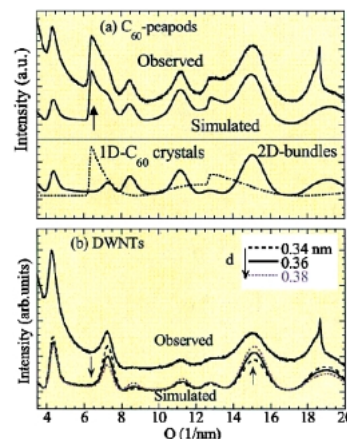


Figure 12. Observed and simulated XRD profiles of (a)  $C_{60}$ -peapod bundles and (b) DWNT bundles. Inter-tube spacing  $d$  was changed in simulation of (b).

径などは、このDWNTへの変換過程において、ほとんど変化していないことがわかった。このことは、現在、 $100\%$ 近い充填率で $C_{60}$ -ピーポッドを生成可能であるので、この方法がDWNTのバンドルを得る優れた方法であることを示している。(  $C_{60}$ -ピーポッドの $C_{60}$ 一次元結晶の炭素数密度は、DWNTの内側CNTの炭素数密度より小さいため、DWNTへ変換された際、一部に空のSWNTのドメインができてしまう。 $100\%$ の充填率のDWNTを得るためには、 $C_{60}$ の充填とDWNTへの変換を繰り返すなど、更なる工夫が必要である。)

また、DWNTの内側と外側のチューブ間距離は $0.36 \pm 0.01\text{ nm}$ と求めた。この層間距離は乱雑グラファイトの $0.344\text{ nm}$ より大分大きく、DWNTが以下のような機構で生成されることを強く示唆している。即ち、(1) $1200^{\circ}\text{C}$ の高温では、SWNT内の $C_{60}$ は殆ど崩壊・融合し、新しい $sp^2$ 結合による炭素ネットワークの形成が始まる。外壁とこの炭素ネットワークとの距離は、ネットワークの間の整合がうまく取れないため、 $1200^{\circ}\text{C}$ における乱雑グラファイトの層間距離( $0.354\text{ nm}$ )に等しいか、これより大きくなる。(2)この炭素ネットワークはエネルギー的な利得を得るために、できるだけ曲率を大きくし、かつダングリングボンドのない構造、すなわちできるだけ太いDWNTを形成しようとする。内側と外側の炭素ネットワークの間に整合を取るのは難しいので、層間距離としては生成温度における乱雑グラファイトの層間距離が最小になる。しかし、SWNTの直径は $\sim 0.1\text{ \AA}$ 程度の刻み幅でしか変化できないので、内部のCNTは乱雑グラファイトの $3.54\text{ \AA}$ 以上の層間距離を保持した状態において、最も太いチューブが実現される。このような制約の下でチューブ直径の分布を考慮して数値計算を行った結果、層間距離として平均 $3.6\text{ \AA}$ となり、XRDの解析結果と一致した。(3)DWNTは $1200^{\circ}\text{C}$ の高温で生成されるが、室温に冷却されても層間



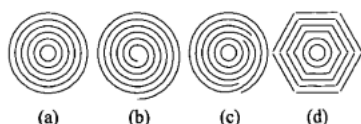


Figure 13. Cross sections of (a) concentric (Russian doll) MWNT, (b) scroll (jelly roll) MWNT, (c) mixed MWNT of Russian doll and jelly roll structures and (d) polyhedral graphite tube with defects at the ridges.

距離は殆ど変化しない。これは閉じたチューブの直径の熱膨張率が炭素-炭素共有結合のそれであり、極めて小さいからである。

以上のように、この機構における DWNT の層間距離は DWNT が生成される温度によって決定されることになる。このことは、多層カーボンナノチューブ (MWNT) の生成機構や構造を考える際、大変有益である。報告されている MWNT の層間距離の値には大きなばらつきがあり、本研究の結果から、このことは、継ぎ目のないチューブ状ネットワークが形成される温度が違うためであることが予想される。しかし、多くの MWNT において、高温で生成されたと予想されるにも拘らず、その層間距離は乱雑グラファイトの室温の値  $3.44 \text{ \AA}$  に非常に近い。このことは、このような MWNT が非常にディフェクティブであることを示唆しているものと考えられる。MWNT の多層シェル構造は高温で生成されているに違いないが、Fig. 13 に模式的に示すような断面を持った、スクロール型、張子型、角が繋がっていない多角形型などのような構造をしているため、高温の層間距離を保持できず、室温では乱雑グラファイトの層間距離になってしまうのである。逆に、MWNT の層間距離の温度依存性から、構造について有益な情報が得られる。既に述べたように、グラフェンシートを繋げてチューブ状になった SWNT や DWNT では、その直径の熱膨張率はほとんどゼロに近い<sup>8,9)</sup>。しかし、XRD 実験によれば、多くの MWNT では、その直径、したがって、層間距離の熱膨張率はグラファイトの層間距離のそれに一致している<sup>31,32)</sup>。水素中アーク放電法により得られた MWNT では閉じたチューブの存在を示すデータがあり<sup>32)</sup>、ロシア人形型の MWNT の存在を決して否定するものではないが、以上の結果は、数十から数百マイクログラムの理想的ロシア人形型 MWNT を準備することが大変難しいことを示している。CNT の電子物性は、ネットワークのトポロジーに敏感に依存するので、各種の物性測定に必要な量の理想的 MWNT の有効な生成法の開発が強く望まれる。

## 6. まとめ

ナノ炭素の研究では、電子顕微鏡や走査プローブ顕微鏡が威力を発揮してきた。ラマン散乱もまた、カーボンナノチューブ (CNT) の研究において極めて強力な研究手段

として認識されている。一方、X 線回折 (XRD) 法は、有効な格子を形成している CNT 結晶、ナノ炭素結晶が得られなかったため、その利用は限られてきたように思われる。最近になって、CNT の生成法・精製法が発展し、ブロードではあるが、その格子に由来する明確な回折パターンを観察できるようになった。本稿では、この XRD パターンの特徴を理解することにより、観測されるブロードなパターンからでも以外と多くの有用な情報が得られることを解説した。特に、XRD 法は広い温度や圧力領域の実験が可能であり、また、電子顕微鏡のように、試料を真空雰囲気下におく必要もないので、従来の手法の相補的な手段として重要である。たとえば、これまで困難であった CNT バンドル内への水やガス吸着のその場観察実験が、XRD 法によりはじめて可能になった。CNT 研究の今後のひとつの研究動向は、隙間を利用した物質開発や物質科学の展開であるが、XRD 法はこのような研究において、今後ますます重要な地位を占めるに違いない。CNT は、いまや、決して珍しい物質ではない。比較的容易に物性研究に必要な量を得ることができる。しかし、特殊な CNT や CNT 複合体など最先端物質は、しばしば極めて微量にしか得られない。しかし、このような試料についても、放射光を用いることにより、高品質データを取得することができる。筆者らは、放射光を用いた X 線回折実験は、競争の激しいナノ構造炭素の研究において、世界レベルの成果を得る極めて有効で重要な、必要不可欠な手法であると考えられるようになった。

## 謝辞

本研究では、多数の方々にお世話になった。特に、都立大学の学生であった藤原竜児、阿部真利、都立大学の吉良弘、鈴木信三、阿知波洋次、名古屋大学の西堀英治、坂田誠、SPring-8 の加藤健一、高田昌樹、壽榮松宏仁、および名城大の安藤義則の各氏に深く感謝する。また、筆者のひとり (Y.M) は、東北大学の村上洋一氏との共同研究により、初めて放射光を用いた X 線実験を行う機会を得た。また、PF の澤博、若林裕助、田崎遼子、土岐陸、東北大学の中尾裕則の各氏には放射光実験を行う際、大変お世話になっている。この場を借りて感謝申し上げます。

## 参考文献

- 1) 例えば、*Carbon nanotubes and related structures*, by P. J. F. Harris (Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1999); *Science of fullerenes and carbon nanotubes*, by M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus and P. C. Eklund (Academic Press, New York, 1995); R. Saito, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus: *Physical Properties of Carbon Nanotubes* (Imperial College Press, London, 1998).
- 2) 例えば、パリティ 2003 年 8 月号の特集「カーボンナノチューブ」(丸善).
- 3) S. Iijima: *Nature* **354**, 56 (1991).

- 4) S. Iijima and T. Ichihashi: *Nature* **363**, 603 (1993).
- 5) D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez and R. Beyers: *Nature* **363**, 605 (1993).
- 6) R. Saito, T. Takeya, T. Kimura, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus: *Phys. Rev. B* **57**, 4145 (1998).
- 7) A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fischer and R. E. Smalley: *Science* **273**, 483 (1996).
- 8) Y. Maniwa, R. Fujiwara, H. Kira, H. Tou, H. Kataura, S. Suzuki, Y. Achiba, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, A. Fujiwara and H. Suematsu: *Phys. Rev. B* **64**, 241402(R) (2001).
- 9) M. Abe, H. Kataura, H. Kira, S. Suzuki, Y. Achiba, K. Kato, M. Takata, A. Fujiwara, K. Matsuda and Y. Maniwa: *Phys. Rev. B* **68**, 041405(R) (2003).
- 10) 例えば, 結晶学会編「結晶解析ハンドブック」, 共立出版, 平成11年.
- 11) M. S. Dresselhaus and G. Dresselhaus: *Graphite Intercalation Compounds, Adv. in Physics* **30**, 130 (1981).
- 12) Y. Maniwa, Y. Kumazawa, Y. Saito, H. Tou, H. Kataura, H. Ishii, S. Suzuki, Y. Achiba, A. Fujiwara and H. Suematsu: *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, L668 (1999).
- 13) B. E. Warren: *Phys. Rev.* **59**, 693 (1941).
- 14) B. W. Smith, M. Monthieux and D. E. Luzzi: *Nature* **396**, 323 (1998).
- 15) H. Kataura, Y. Maniwa, T. Kodama, K. Kikuchi, H. Hirahara, K. Suenaga, S. Iijima, S. Suzuki, W. Kraetschmer and Y. Achiba: Proc. 25th Int. Conf. Phys. Semicond., Osaka, Japan, p. 1609 (2000).
- 16) P. A. Heiney, J. E. Fischer, A. R. McGhie, W. J. Romanow, A. M. Denenstein, J. P. McCauley, Jr., A. B. Smith, III and D. E. Cox: *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2911 (1991).
- 17) Y. Maniwa, M. Nagasaka, A. Ohi, K. Kume, K. Kikuchi, K. Saito, I. Ikemoto, S. Suzuki and Y. Achiba: *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, L173 (1994).
- 18) G. B. M. Vaughan, P. A. Heiney, J. E. Fischer, D. E. Luzzi, D. A. Ricketts-Foot, A. R. McGhie, Y-W. Hui, A. L. Smith, D. E. Cox, W. J. Romanow, B. H. Allen, N. Coustel, J. P. McCauley Jr. and A. B. Smith III: *Science* **254**, 1350 (1991).
- 19) Y. Maniwa, A. Ohi, K. Mizoguchi, K. Kume, K. Kikuchi, K. Saito, I. Ikemoto, S. Suzuki and Y. Achiba: *J. Phys. Soc. Jpn.* **62**, 1131 (1993).
- 20) L. D. Landau and E. M. Lifshitz: *Statistical Physics*, (Butterworth-Heinemann, 1980).
- 21) Y. Maniwa, H. Kataura, M. Abe, A. Fujiwara, R. Fujiwara, H. Kira, H. Tou, S. Suzuki, Y. Achiba, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata and H. Suematsu: *J. Phys. Soc. Jpn.* **72**, 45 (2003).
- 22) H. Hirahara, S. Bandow, K. Suenaga, H. Kato, T. Okazaki, H. Shinohara and S. Iijima: *Phys. Rev. B* **64**, 115420 (2001).
- 23) Y. Maniwa and Y. Okabe: unpublished.
- 24) R. Saito, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus: *Physical Properties of Carbon Nanotubes* (Imperial College Press, London, 1998).
- 25) A. Fujiwara, K. Ishii, H. Suematsu, H. Kataura, Y. Maniwa, S. Suzuki and Y. Achiba: *Chem. Phys. Lett.* **336**, 205 (2001).
- 26) Y. Maniwa, Y. Kumazawa, Y. Saito, H. Tou, H. Kataura, H. Ishii, S. Suzuki, Y. Achiba, A. Fujiwara and H. Suematsu: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **340**, 671 (2000).
- 27) A. Zahab, L. Spina, P. Poncharal and C. Marliere: *Phys. Rev. B* **62**, 10000 (2000).
- 28) Y. Maniwa, H. Kataura, M. Abe, S. Suzuki, Y. Achiba, H. Kira and K. Matsuda: *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 2863 (2002).

- 29) K. Koga, G. T. Gao, H. Tanaka and X. C. Zeng: *Nature* **412**, 802 (2001).
- 30) S. Bandow, M. Takizawa, H. Hirahara, M. Yudasaka and S. Iijima: *Chem. Phys. Lett.* **337**, 48 (2001).
- 31) S. Bandow: *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, L1403 (1997).
- 32) Y. Maniwa, R. Fujiwara, H. Kira, H. Tou, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, A. Fujiwara, X. Zhao, S. Iijima and Y. Ando: *Phys. Rev. B* **64**, 073105 (2001).



### 真庭 豊

東京都立大学理学研究科物理学専攻  
E-mail: maniwa@phys.metro-u.ac.jp  
専門分野: 物性実験, NMR 実験, ナノクラスター凝縮体の物性

#### 略歴:

- 1984年 3月 東京都立大学大学院物理学専攻博士課程修了, 博士(理学)  
1984年 4月 学習院大学理学部助手  
1987年 4月 東京都立大学理学部助手  
1994年 1月 東京都立大学理学部助教授 現在に至る

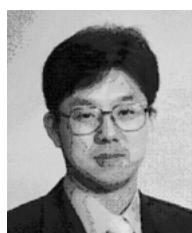


### 片浦弘道

東京都立大学理学研究科物理学専攻  
E-mail: kataura@phys.metro-u.ac.jp  
専門分野: 物質物理学, 固体分光学

#### 略歴:

- 1987年 3月 筑波大学大学院博士課程工学研究科修了, 博士(工学)  
1987年 4月 東京都立大学理学部助手 現在に至る



### 藤原明比古

北陸先端科学技術大学院大学 材料科学研究科  
E-mail: fujiwara@jaist.ac.jp  
専門分野: 固体物性実験, ナノメータ物質・低次元物質の物性

#### 略歴:

- 1995年 東北大学大学院工学研究科博士後期過程(応用物理学)修了, 博士(工学)  
1995-2001年 東京大学 助手(大学院理学系研究科物理学専攻)  
2001年から 北陸先端科学技術大学院大学 助教授(材料科学研究科)