

平成 21 年 5 月 31 日現在

研究種目：基盤研究(C)  
 研究期間：2007～2008  
 課題番号：19510110  
 研究課題名（和文） テトラポッド型接合を用いたナノチューブネットワークの構造探索と物性制御  
 研究課題名（英文） Theoretical research on the structure and properties of nanotube networks with tetrapod-shaped junctions  
 研究代表者  
 中田 恭子 (NAKADA KYOKO)  
 青山学院大学・理工学部・准教授  
 研究者番号：20272742

研究成果の概要：新規炭素材料の候補として、ナノチューブをつなぐテトラポッド型の接合を提案し、構造と電子状態を調べた。欠陥として7員環のみを含むテトラポッド型接合に対して、構造を網羅的に発生させるアルゴリズムを開発した。その結果、4本のチューブが等しいテトラポッド型構造を、既知法を補完して発生させることが可能になった。また、部分平坦バンドをフェルミ準位に示す構造に着目し、その電子状態を調べた結果、部分平坦バンドの起源が明らかになった。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,900,000	870,000	3,770,000
2008年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ構造科学

キーワード：(1) ナノ材料、(2) ナノチューブ・フラーレン、(3) 炭素材料、(4)  $\pi$ 電子状態

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 複数のナノチューブをつないだ構造、すなわちナノチューブ接合に関する研究は、ナノチューブ発見の当初から始まっていた。

(2) これまでに提案されたナノチューブ接合の構造には、2本のナノチューブを接合する直線型と折曲型、3本のナノチューブを接合するT型とY型、4本のナノチューブを接合するX型と正四面体型、さらに多数のナノチューブを接合する正八面体系や正十二面

体型などがある。ただし、これらの研究の多くは理論主導である。実験的には、2本、3本、4本のナノチューブを接合した系が実現し、物性測定がなされていた。しかし、 $sp^2$ ネットワークとしての構造は明らかでなく、構造と物性を制御する段階には全く至っていなかった。特に、4本のナノチューブを接合したX型接合は、2本のナノチューブが偶然クロスしただけの構造にも近く、X型の $sp^2$ 炭素ネットワークが実現しているのかどうかさえ、疑問が残るといった状況であった。

(3) ナノチューブ接合の中でも、特に複雑な構造であるテトラポッド型接合に対しては、いくつかの候補構造が理論的に提案されているのみであった。しかし、磁性を示す炭素ナノフォーム(2004年に発見)との関連が示唆され、負の曲率という構造上の特徴と磁性との関係に興味を持たれていた。A. V. Rodeらによって示された炭素ナノフォーム(*Phys. Rev. B* **70**, 054407(2004))は、純粋な炭素物質でありながら磁性を示すことから、大きな注目を集めた。炭素ナノフォームとは、泡状の構造という名称が示す通りのランダムな多孔質構造であり、主に $sp^2$ 炭素からなると考えられている。その詳細な構造は明らかでないが、負の曲率を持つことと磁性との関係に興味を持たれた。

議論の土台となったのは、2003年にN. Parkらによる理論研究である。Parkらは、孤立した正四面体型接合に対する第一原理計算(*Phys. Rev. Lett.* **91**, 237204(2003))を行い、負の曲率を持つ構造が磁性を引き起こす可能性を示した。ただし、Parkらの研究は、様々な可能な構造の中からひとつの構造を採用して電子状態計算を行ったに過ぎず、負の曲率を持つことと磁性との関連を明確に示したわけではなかった。また、全く別の視点からなされたD. C. Mattisらの理論研究(*Phys. Rev.* **B71**, 144424(2005))もあるが、これは磁性に関するより一般的な議論であり、正四面体構造を持つ $sp^2$ 炭素ネットワークの構造と磁性の関連は明らかでない。

(4) 以上をまとめると、研究開始当初の段階で、複数のナノチューブをつないだナノチューブ接合について、 $sp^2$ 炭素ネットワークとしての構造と磁性やその他の電子物性との関連を明示した研究は、実験研究にも理論研究にも存在せず、ナノチューブ接合の構造と物性の制御を行う段階にはなかった。

## 2. 研究の目的

(1) 本研究は、次のような全体構想のもとに設計されたものである。

材料研究において、 $sp^2$ 炭素材料が現在も主役のひとつであり続ける理由には、 $sp^2$ 炭素材料の物性自身に対する魅力とともに、さらなる新規構造の発見・開発に対する見込みの大きさがある。新規材料開発においては、①構造と物性に関する基礎研究、②それに基づく新規材料の設計、③合成および評価、④実用化、という流れがひとつの理想形として考えられるが、 $sp^2$ 炭素材料の場合には、この①と②を理論研究主導で行える可能性が高い。その根拠は、理論による①がこれまで成功していること、①の成功が理論的に裏付け可能な

こと、そして他の材料と比べて理論による①が比較的容易に行えること、にある。

新規 $sp^2$ 炭素材料の開発において重要なことは、③の前に①と②を完了しておくことである。①と②を理論で行える利点を活かし、試行錯誤が特に必要となる②は、比較的安価な理論研究で行うことが望ましい。③と④に向けた実験研究の努力は、①と②で成功が見込まれるものに対してのみ重点的に注ぐのが効率的である。

(2) 以上より、本研究では、具体的に次の2点を目的とした。

①  $sp^2$ 炭素材料としてのテトラポッド型接合に対して、理論的な構造探索を完成させる。  
② 電子状態理論に基づいて、興味深い電子物性とトポロジカルな構造との関係を明らかにする。

## 3. 研究の方法

(1) テトラポッド型接合の構造探索

4本のナノチューブをつなぐ接合として、テトラポッド型接合を提案する。これは、等価な4本のナノチューブを接合する正四面体型接合を基本とし、その拡張系として、太さやカイラリティの異なるナノチューブを接合した四面体型接合も含む。

テトラポッド型構造のグラフ理論に基づく発生法として、Diudeaグループによるmap operation法が知られているが、テトラポッド型構造を網羅的に発生させることはできない。そこで、map operation法で発生できない構造に対する考察と、map operation法そのものに対する再考察とから、テトラポッド型接合を網羅的に発生させるアルゴリズムを構築する。また、トポロジカルな構造パラメータを用いて、発生したテトラポッド型構造を分類する。

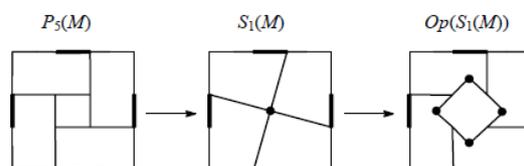


Fig.1 map operation の例

(2) テトラポッド型接合の電子状態の解析

テトラポッド型が作る3次元結晶の電子構造を、強結合近似に基づいて解析する。フェルミ準位近傍での部分平坦バンドなど、特に興味深い電子状態を示すものについては、そのトポロジカルパラメータとの関連を調べる。



Fig.2 map operation 法が生成するテトラポッド接合の例

#### 4. 研究成果

##### (1) テトラポッド型接合の分類

本研究で定義するテトラポッド型接合のうち、第一段階としては $T_d$ 対称性を持つ正四面体型のものを考え、その構造を分類した。

$sp^2$ 炭素ネットワークが負の曲率を持つためには6員環より大きな環の存在が必要であるが、これを7員環のみに限定し、「6員環と7員環のみからなる $sp^2$ ネットワーク」という条件をつけると、7員環の数は12枚に決まる。ここで $T_d$ 対称性という条件を加えると、テトラポッド型接合の構造とはすなわち、12枚の7員環を等価な4枚の面上または等価な6本の辺上に配置する問題に帰着される。さらに、ナノチューブとしてarmchairチューブとzigzagチューブとを考えると、最も基本的なテトラポッド型接合の構造は、大きく8種類に分類されることがわかった。

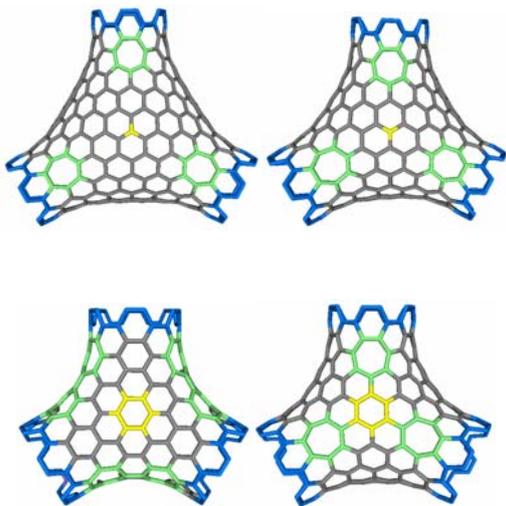


Fig.3 テトラポッド型接合の例

##### (1) armchair チューブを接合するもの

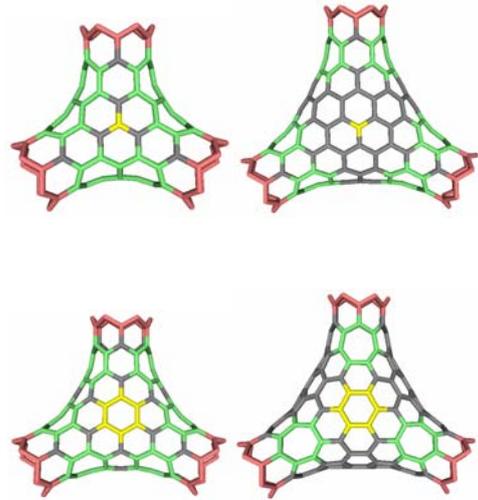


Fig.5 テトラポッド型接合の例

##### (2) zigzag チューブを接合するもの

##### (2) テトラポッド型接合の構造探索

既存のmap operation法では発生できないテトラポッド型構造を、我々は研究開始当初より数種類見出していたが、これを足掛かりにmap operation法を再検討し、map operation法に対する補完的な構造発生アルゴリズムを開発した。可能なテトラポッド構造の全てを網羅的に発生させる万能アルゴリズムには至らなかったが、4本のナノチューブが全て等しい場合については、map operation法では発生できない構造を順次構築することが可能になった。具体的には、①armchairチューブまたはzigzagチューブの太さ、②7員環による接合の形式という2つのパラメータを指定すると、その条件を満たす最小の $T_d$ 対称テトラポッド接合の構造が示される。①のパラメータはナノチューブのchiral indexによって指定される。②のパラメータは、正四面体の面の中心が炭素原子であるか6員環であるかの二者択一である。①と②のパラメータを指定することにより12枚の7員環の位置が決まる。この方法で発生されるテトラポッド型結合は、いずれもカイラリティを持たない。

一方、map operation法では、カイラリティのあるテトラポッド型接合が発生される。map operation法では、armchairチューブやzigzagチューブをつなぐ接合は生成できない。したがって、現段階で、本研究で開発した手法とmap operation法とは相補的な関係にある。本研究で開発した手法とmap operation法とを合わせることで、カイラリティのないテトラポッド型接合とカイラリ

ティのあるテトラポッド型接合との両方を系統的に発生させることができる。

(3) テトラポッド型接合の電子状態の解析

部分平坦バンドをフェルミ準位近傍に示すテトラポッド型接合に着目し、その電子状態を調べた。その結果、部分平坦バンドの起源は、(6,0)チューブの接合部に挿入された7員環の対称性によるものであることが明らかになった。

部分平坦バンドは、フェルミ準位の近傍で状態密度のピークを作る。ただし、その波動関数はチューブの軸方向にノードを持つため、磁性に直結する平坦バンドとは考えられない。

(4) 拡張テトラポッド型接合の提案

本研究では、等価な4本のナノチューブをつなぐテトラポッド型接合に焦点をあてたが、本研究で開発した構造発生アルゴリズムを応用すると、非等価な4本のナノチューブをつなぐ拡張テトラポッド型接合を構築できる。特に、チューブの太さに着目して、3本の同じ太さのチューブと、1本の異なる太さのチューブを接合する拡張テトラポッド型接合を用いると、チューブの太さが次第に変化する3次元ナノチューブネットワークを構築できる。傾斜的な性質を持つ3次元多孔質構造として、また、 $sp^2$ 炭素ネットワーク材料であることからその電子状態にも、興味を持たれる。

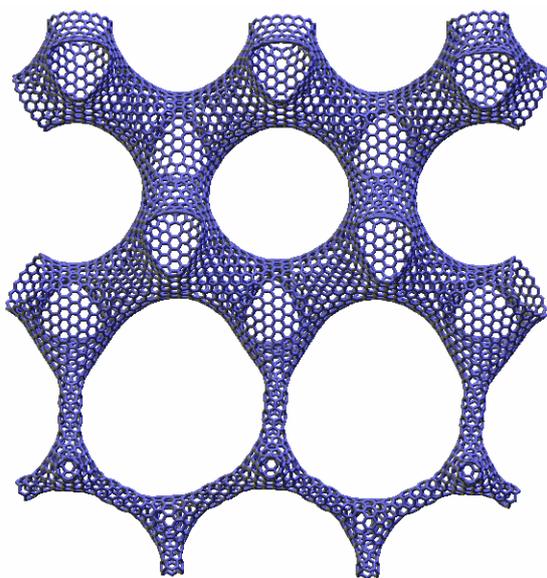


Fig. 6 太さが異なるチューブをつなぐ拡張テトラポッド型接合の例

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

Kyoko Nakada, Kenji Maeda and Kota Daigoku, “Topology and electronic structure of nanotube junctions of tetrapod shape”, J. Math. Chem., 査読有, 45, 460-470 (2009).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中田 恭子 (NAKADA KYOKO)

青山学院大学・理工学部・准教授

研究者番号：20272742

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者