



放射光 X 線回折によるナノ材料の構造研究

客野 遥*

Structure Analyses of Nanomaterials Using Synchrotron Radiation

Haruka Kyakuno*

1. 緒言

X 線回折 (XRD) 法は、バルクサイズの物質の構造解析の標準的な手法であり、一般的な結晶性物質では、格子定数や結晶サイズなどの情報はもちろん、原子座標の詳細情報を比較的容易に得ることができる。例えば機能性新物質の構造同定⁽¹⁾やタンパク質の立体構造解析⁽²⁾など、その適用分野の幅は広い。

しかしながら、結晶性の低い物質や、結晶サイズの小さい物質の構造解析に XRD 法を用いる場合には注意が必要である。このような物質では、回折線のピークが広がり、その結果回折パターンが大きく変調され、従来の標準的な手法を用いると誤った結果が導かれることがある。しかし筆者らは、カーボンナノチューブ (CNT)⁽³⁾⁽⁴⁾などの結晶性の低いナノ材料、およびそのナノ材料が有する微細空間内に閉じ込められた物質の構造物性に着目した研究を行い、このようなナノ物質の構造解析においても XRD 法が極めて有用であることを報告してきた⁽⁵⁾⁽¹⁰⁾。ごく最近では、高純度かつ単一構造の CNT からなる粉末状試料が得られるようになったが、筆者らはこのような高純度試料を用いると、結晶性が悪くても CNT 自体の構造 (炭素原子の配列など) を同定することができることを見出した⁽⁹⁾。そこで本報では、筆者らによる放射光 XRD 実験を用いた CNT の構造解析手法を紹介する。

2. カーボンナノチューブ (CNT) の基礎

CNT はグラフェンのリボンを筒状に丸めてつなげた中空円筒空間を有する一次元性のナノ炭素物質である。(グラフェンとは、グラファイトを構成する蜂の巣構造の炭素原子層 1 枚からなる物質である。)特に 1 層からなるものを単層カーボンナノチューブ (SWCNT) と呼び、その直径はサブナノメートルから数ナノメートル程度である。SWCNT には、グラフェンシートの巻き方 (グラ

フェンリボンの切り出し方)に応じて多数の螺旋構造 (カイラリティ) が存在し、その構造はカイラル指数と呼ばれる整数組 (n, m) で一義的に指定される。SWCNT は、構造により金属または半導体の性質を示す。

SWCNT の発見から 25 年余りが経過するにも関わらず、その詳細な構造 (炭素原子間結合長など) や、バルクサイズの SWCNT 固体 (単結晶) の本質的な物性はまだ十分に解明されていない。これは、バルクサイズの SWCNT 材料中には様々な構造の SWCNT が混在しているためである。典型的な SWCNT 材料では、SWCNT の“直径”はある程度制御されているものの、カイラリティ (構造) は制御されていない。SWCNT は数十から数百本が束となった「バンドル」と呼ばれる結晶を形成しているが、そのバンドル内には様々な構造の SWCNT が混在している (図 1)。ごく最近になり、バルク SWCNT 材料の精製・分離技術の進歩により、高純度の金属型 (または半導体型) SWCNT、さらに単一カイラリティの SWCNT の抽出が可能になった⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。これらはそれぞれ、第 1, 2, 3 世代 SWCNT と呼ばれる (図 2)。

SWCNT 材料の評価や、SWCNT 構造を同定するための実験手法には従来、走査型プローブ顕微鏡による直接観察、電子線回折法、および光吸収やラマン散乱、フォトルミネッセンス (PL) などの分光法が広く用いられてきた⁽¹⁴⁾⁽¹⁷⁾。しかし、これらの方法には定量的見積の限界や精度の不十分さ、更に場合によっては試料準備に複雑なプロセスが必要であるなどといった弱点がある。これらの手法の代替もしくは補完となり得るものが、本報で紹介する XRD 法である。

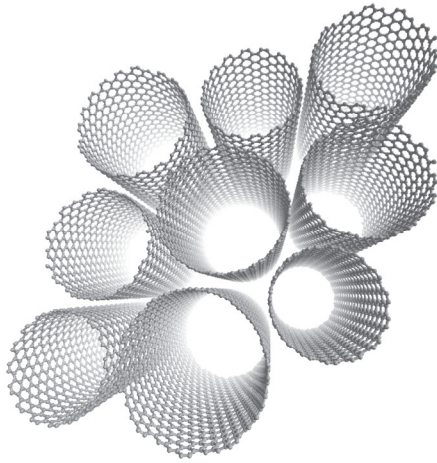


図1 SWCNTのバンドル構造の模式図。バンドル内には、様々な構造のSWCNTが混在している。

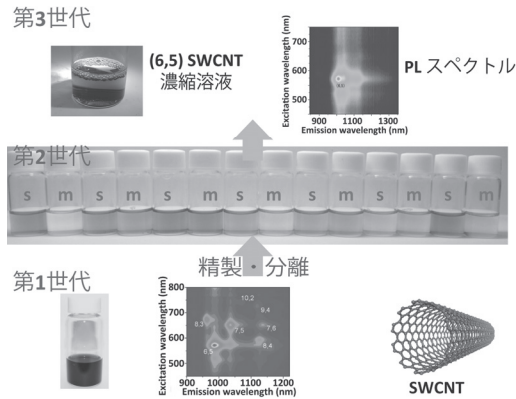


図2 第1, 2, 3世代SWCNT材料。カイラル(6,5)のSWCNTを濃縮した試料については、濃縮前後のフォトルミネッセンス(PL)スペクトルを示す。金属(半導体)型SWCNTの濃縮試料は“m(s)”と標記している。

(http://pfwww.kek.jp/acr/2014pdf/part_a/14ah1_6.pdf)

3. X線回折の理論

X線回折(XRD)法では、物質にX線を照射して回折されたX線を測定することにより、未知試料の同定や、結晶構造を調べることができる。ここではXRD法の一般的な理論の概要を述べる(詳細は、文献(18), (19)などの専門書を参照)。

3.1 一般的な物質からの回折

X線回折では、物質中の電子の分布の様子が分かる。物質中の電子による弾性(トムソン)散乱を考える。散乱されたX線の振幅はその点の電子密度に比例するので、物質中に分布している全電子からの散乱波の合成振幅 A は次のように表せる。

$$A = \int \rho(\vec{r}) \exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{r}) dV \quad (1)$$

ここで、 \vec{r} は物質内の位置を示すベクトル、 $\rho(\vec{r})dV$ は体積 dV 内の電子数、指数項は位相因子である。 \vec{Q} は散乱ベクトルであり、入射X線と散乱X線の波数ベクトルをそれぞれ \vec{k} 、 \vec{k}' としたとき $\vec{Q} = \vec{k}' - \vec{k}$ で表される。

またX線の散乱角を 2θ 、波長を λ とすると、 $Q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$ と表せる。一方 $\rho(\vec{r})$ は、物質中の i 番目の原子に属する電子分布関数 ρ_i の重ね合わせと近似

する。すると、 i 番目の原子の中心までのベクトルを \vec{r}_i とし、(1)式は次のように書き換えられる。

$$\begin{aligned} A &= \sum_i \int \rho_i(\vec{r} - \vec{r}_i) \exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{r}) dV \\ &= \sum_i \exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{r}_i) \int \rho_i(\vec{r}') \exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{r}') dV' \quad (2) \end{aligned}$$

ここで、 $\vec{r}' \equiv \vec{r} - \vec{r}_i$ とした。さらに原子散乱因子を、

$$f_i = \int \rho_i(\vec{r}') \exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{r}') dV' \quad (3)$$

と定義すると、(2)式は次のように書ける。

$$A = \sum_i f_i \exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{r}_i) \quad (4)$$

この式は、物質中の全電子からの散乱の重ね合わせは、各原子からの散乱の重ね合わせとして近似できることを示している。

観測されるX線回折強度 $I(\vec{Q})$ は、(4)式の絶対値の二乗に比例する。 n 番目の原子の位置を \vec{r}_n 、原子散乱因子を f_n と表せば、

$$I(\vec{Q}) \propto A^* A = \sum_m \sum_n f_m f_n \exp[i\vec{Q} \cdot (\vec{r}_m - \vec{r}_n)] \quad (5)$$

となる。粉末(無配向)試料では、ベクトル $\vec{r}_{mn} \equiv \vec{r}_m - \vec{r}_n$

はあらゆる方向をとりうるので、 \vec{Q} と \vec{r}_{mn} のなす角を α として位相因子の平均をとると次のようになる。

$$\begin{aligned} \langle \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{r}_{mn}) \rangle &= \frac{1}{4\pi} 2\pi \int_{-1}^1 \exp(iQr_{mn} \cos \alpha) d(\cos \alpha) \\ &= \frac{1}{2} \frac{\exp(iQr_{mn}) - \exp(-iQr_{mn})}{iQr_{mn}} \\ &= \frac{\sin(Qr_{mn})}{Qr_{mn}} \end{aligned} \quad (6)$$

したがって、散乱ベクトル \vec{Q} における散乱強度として次式が得られる。

$$I(\vec{Q}) = \sum_m \sum_n f_m f_n \frac{\sin(Qr_{mn})}{Qr_{mn}} \quad (7)$$

これはデバイの式と呼ばれ、一般的な物質(原子の集まり)からの回折について成り立つ。

3.2 結晶からの回折

次に、対象とする物質が結晶である場合を考える。結晶は単位格子を周期的に無数に並べたものなので、1 個の単位格子からの散乱を考えればよい。単位格子からの散乱振幅を結晶構造因子 F と呼び、(4)式を単位格子内の原子からの散乱の和として書き直すことで得ることができる。仮に、単位格子内に原子が s 個あるならば、

$$F = \sum_i^s f_i \exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{r}_i) \quad (8)$$

となる。よって、結晶からの全散乱波は周期的に並んだ単位格子からの散乱波の重ね合わせとして、次のように書ける。

$$A = \sum_{\vec{R}} F \exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{R}) \quad (9)$$

ここで \vec{R} は格子点位置を示すベクトルであり、和は全ての格子点(すなわち、結晶全体)にわたってとる。結局、観測される X 線回折の散乱強度は次のように書ける。

$$I(\vec{Q}) \propto |A|^2 = |F|^2 \left| \sum_{\vec{R}} \exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{R}) \right|^2 \quad (10)$$

この式の、全ての格子点にわたる指数関数の和の絶対値の二乗は、ラウエ関数と呼ばれる。ラウエ関数は、結晶

の逆格子ベクトル \vec{G} と散乱ベクトル \vec{Q} が一致したとき

にピークをもつ関数であり、いわゆるブラッグの条件 $2d \sin \theta = n\lambda$ (d は格子面間隔、 n は整数) を満たしている。

4. SWCNT の XRD

4.1 SWCNT 材料の評価法(均一電子モデル)

前節で述べた XRD の基礎理論をふまえ、SWCNT の X 線回折を考える。まず、一本の SWCNT は均一の電子密度を持った中空シリンダーであると仮定する(均一電子モデル)^{(20),(21)}。このような中空シリンダーが集まって最密な 2 次元三角格子を組みバンドルを形成していると考えられる。SWCNT 試料内には無数のバンドルが存在する。そこで、 i 番目のバンドルに属する SWCNT の平均直径を $2R_i$ 、バンドル内で隣り合う SWCNT の間のギャップ距離を g_i 、格子定数を $a_i = 2R_i + g_i$ とおくと、SWCNT の粉末 X 線回折強度 $I(Q)$ は、各バンドルからの回折の和として次のように表せる。

$$\begin{aligned} I(Q) &\propto \sum_i \left| \int_{V_i} \rho_i(\vec{r}) \exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{r}) dV_i \right|^2 \\ &= \sum_i |F_i|^2 \left| \sum_{l_i} \exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{r}_{l_i}) \right|^2 \end{aligned} \quad (11)$$

ここで、 i 番目の SWCNT バンドルの体積を V_i 、SWCNT の構造因子を F_i とした。 l_i についての和は、 i 番目のバンドルの全ての格子点 \vec{r}_{l_i} についての和であり、その絶対

値の二乗は、十分に大きな結晶の場合にはラウエ関数を与える。ここで、ラウエ関数を逆格子点 G で極大値を持つピーク関数 $P_{G(i)}$ で近似し、等価な散乱の数を表す多

重度因子を $N_{G(i)}$ とすれば、(11)式は次のように近似できる。

$$I(Q) \approx \sum_i |F_i|^2 \sum_{G(i)} (P_{G(i)} N_{G(i)}) \quad (12)$$

図 3 に示すように、SWCNT バンドルの 2 次元三角格子の逆格子は、やはり 2 次元三角格子であり、その基本逆格子ベクトルを (\vec{b}_1, \vec{b}_2) とおくと回折の条件式は、 (h, k)

を整数として $\vec{Q} = \vec{G} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2$ となり、回折ピークは

指数 (h, k) で表すことができる。

さらに、十分に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。すなわち、 R を SWCNT の半径、 \vec{r}' を SWCNT の中心軸からの位置ベクトルとして、

$$F_i = \int \rho(\vec{r}') \exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{r}') dV = 2\pi R \rho_0 J_0(RQ) \quad (13)$$

となる。ここで、 ρ_0 は SWCNT の側壁の面電荷密度である。

以上に加えて、実際の試料の回折パターンを再現するためには、ローレンツ偏向因子や試料に含まれる SWCNT の直径分布などを考慮せねばならない⁽⁵⁾。直径分布には、たとえばガウス分布を仮定する。更に、試料中に太さの異なる多数の SWCNT バンドルが存在する場合は、幅が異なるピーク関数 $P_{G(i)}$ の足し合せによって表現する。(細いバンドルは、幅広の回折線、したがって幅広のピーク関数 $P_{G(i)}$ を与える。)

SWCNT バンドル試料の XRD パターンの特徴は、バンドルが細い (100 Å 程度) こと、そしてバンドルを構成する SWCNT の直径が太い (10–20 Å) ことに起因する。バンドルが細い、すなわち coherence 長が短いために、各ピーク関数の半値全幅は $0.06 \text{ \AA}^{-1} - 0.09 \text{ \AA}^{-1}$ 程度まで広がる。一方、SWCNT の構造因子 F_i の絶対値の二乗は、 0.5 \AA^{-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、 F_i の振動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。一例として、典型的な直径 (13.6 Å) の SWCNT に対して計算された XRD パターンを図 4 に示す。図より、計算された XRD パターンのピーク位置は、ピーク関数のピーク位置に対して著しくシフトしていることが分かる。

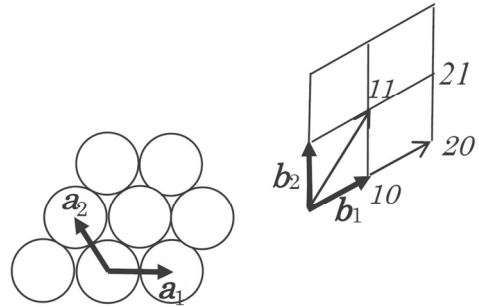


図 3 SWCNT バンドルの断面 (2 次元三角格子) と、その逆格子の模式図。

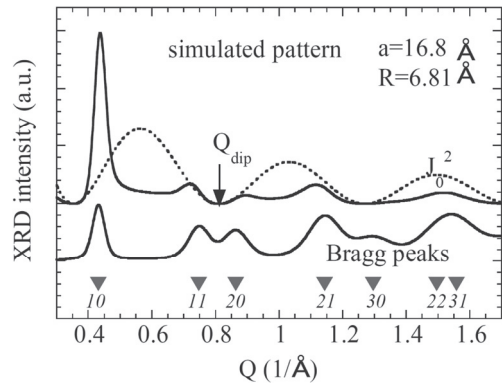


図 4 均一電子モデルを用いた XRD パターン計算の例。点線は二乗されたベッセル関数、下部の実線はピーク関数。上部の実線が、これらの積として得られる XRD パターンである。ピーク関数が幅広なのは、バンドルの細さを反映している。

4.2 SWCNT の精密構造解析法

均一電子モデルからは SWCNT 内部の炭素原子の座標の情報は得られない。そこでごく最近、筆者らは SWCNT を構成する炭素原子の幾何学構造やバルク SWCNT 試料のカイラリティ分布を同定するための粉末 XRD 法を確立した⁽⁹⁾。その手法の概要を以下に述べる。

まず図 5 に、デバイの式 (3.1 節を参照) を用いて計算した XRD パターンと、均一電子モデル (4.1 節を参照) を用いて計算した XRD パターンの比較を示す。この 2 つの回折パターンの決定的な違いは、 $Q=3.0 - 4.0 \text{ \AA}^{-1}$ と $Q=5.0 - 6.0 \text{ \AA}^{-1}$ 付近に現れている。これらは、グラフェンの 10, 11 ブラッグピークの出現位置とよく一致する。

すなわち、デバイの式による計算では、SWCNT を構成する炭素原子の蜂の巣構造に由来する回折パターンが出現する。

次に、グラフェン、およびカイラリティの異なる 5 種類の SWCNT について計算された XRD パターンを図 6 に示す。計算は全て、デバイの式を用いて行われた。図より、XRD パターンは SWCNT のカイラリティによって敏感に変化することが分かる。すなわち、 $m = n$ や $m \equiv n$ の SWCNT の回折は $Q=5.0 - 6.0 \text{ \AA}^{-1}$ 付近（グラフェンの 11 ブラッグピーク位置近傍）で鋭いピークをもつ。一方で、 $m = 0$ や $m \equiv 0$ では、 $Q=3.0 - 4.0 \text{ \AA}^{-1}$ 付近（グラフェンの 10 ブラッグピーク位置近傍）において類似の鋭いピークが見られる。これらの特徴は、SWCNT を構成する炭素原子の配列を反映している。すなわち、SWCNT のチューブ軸方向に依存して、グラフェン構造に由来する 10 と 11 ブラッグピークの微細構造が変化することが分かった。したがって、このような XRD パターンに着目することにより、SWCNT のカイラル指数を特定することができるのだ。いわば、SWCNT の“指紋認証法”である。

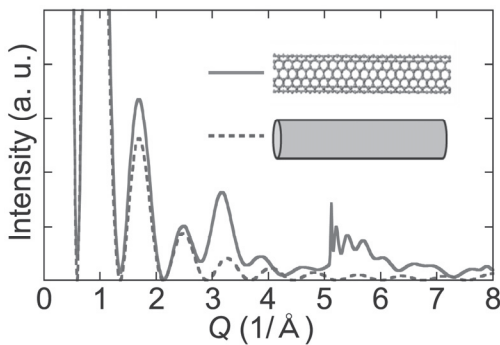


図 5 デバイの式を用いて計算した XRD パターン（実線）と、均一電子モデルを用いて計算した XRD パターン（破線）の比較。デバイの式による計算は、カイラル指数(6,6)の SWCNT 構造（炭素原子間結合長を 1.418 \AA と仮定）、均一電子モデルによる計算は直径 8.12 \AA の中空円筒について行われた。

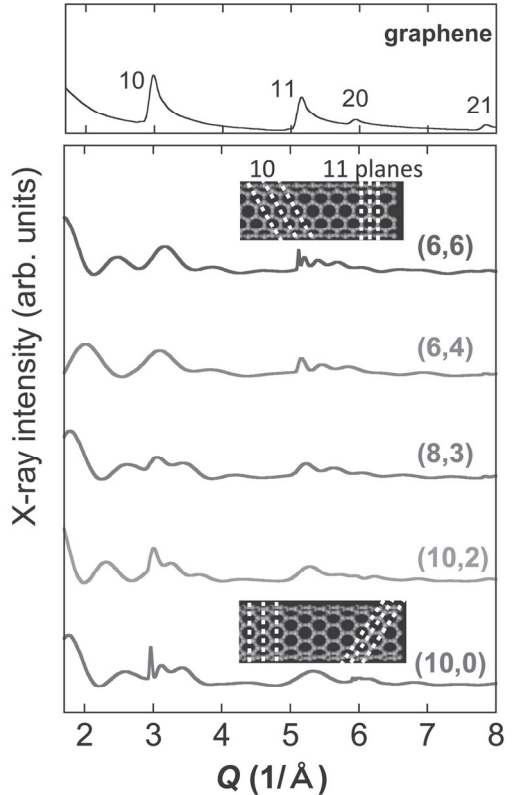


図 6 デバイの式を用いて計算された XRD 回折パターン。上図はグラフェン、下図はカイラリティの異なる 5 種類の SWCNT に対する計算結果を示す。計算に用いたグラフェンと SWCNT の炭素原子間結合長は 1.418 \AA である。各回折パターンは、縦方向にシフトして表示している。挿入図は、(6, 6)、(10, 0)SWCNT におけるグラフェン構造の(10)、(11)面を示している。

5. X 線回折実験

5.1 放射光 X 線回折実験の概要

筆者らは、高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 放射光施設内、構造物性研究用ビームライン BL8A, 8B の共同利用実験課題として、SWCNT やその他ナノ材料の粉末 X 線回折実験を行っている。放射光の特徴の 1 つが高輝度性であり、微量の試料（SWCNT 試料であれば、 0.1 mg 程度）であつても高分解能な精密構造解析を行うことが可能である。試料により散乱された X 線は、試料を囲い込むように配置されたイメージングプレート (IP) を感光させる。図 7 は IP から読み取った 2 次元回折像である。1 次元の X 線回折強度-散乱角 ($I - 2\theta$) プロットは、この回折像の中心を通る細い

短冊状の領域内で回折強度を積分することにより求める。実験に用いる放射光の波長は 1.00 \AA である。

XRD 測定用の SWCNT 試料は、 $0.5 \text{ mm}\phi$ または $0.7 \text{ mm}\phi$ の石英キャピラリーに詰め、SWCNT の空洞内部や外部の吸着物質を除去するために、ロータリーポンプで真空引きを行いながらライターの炎（温度 770 K 程度）などで加熱する必要がある⁽²⁾。処理後、試料はそのままキャピラリーに真空封入する。

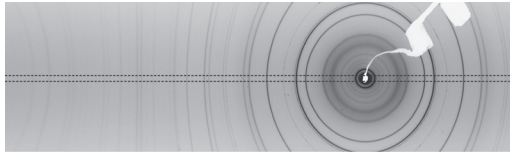


図7 SWCNT 試料の2次元回折像。X線回折強度は、ダイレクトビーム中心を通る幅 1 cm (100 ピクセル) の細い短冊状の領域（図中の点線の内側）について読み取り、積分することによって求める。白い部分は、ダイレクトビームから IP を守るダイレクトビームストッパーの影。

5.2 SWCNT バンドル試料の評価

試料評価の一例として、実験により得られた XRD パターンと、均一電子モデルによって計算された XRD パターンの比較を図8に示す。図より、均一電子モデルは実際の SWCNT バンドル試料の XRD パターンをよく再現することが分かる。この計算によって決定された、試料を特徴づけるパラメータを表1に示す。

それぞれの回折ピークは SWCNT バンドルの2次元三角格子で指数付けできる。試料 B, C, D では、指数 11 にあたるブラッグピークが消失しているように見えるが、これには2つの要因がある。1つ目は、これらの試料では SWCNT の直径分布が大きいため、ピークがブロードになることである。2つ目は、SWCNT 直径が大きくなるにつれて、ベッセル関数 $J_0(RQ)$ の振動周期が短く

なり、 $J_0(RQ) = 0$ となる位置が 11 ピーク位置に接近することである。

一方、 $Q = 0.3 - 0.4 \text{ \AA}^{-1}$ 近傍の顕著なピークは、指数 10 にあたるブラッグピークであり⁽²⁰⁾、SWCNT の平均直径の増加に従ってピーク位置が低 Q 方向にシフトしていることが分かる。図9は、様々な SWCNT 試料の測定で得られた 10 ピーク位置を、その平均直径に対してプロット

したものである。10 ピーク位置はバンドルの太さにも影響されるが、現状の SWCNT 試料については、図中のフィッティング式を用いて 10 ピーク位置からの平均的な直径を近似的に見積もることができる。

以上のように、バンドル（結晶）が小さい、直径分布をもつなど、X線結晶構造解析には不向きとも思える SWCNT 試料であるが、その 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することができれば、試料内の SWCNT の平均直径とその直径分布、バンドルの格子定数、バンドルの太さなど、極めて有用な情報を得ることができる。

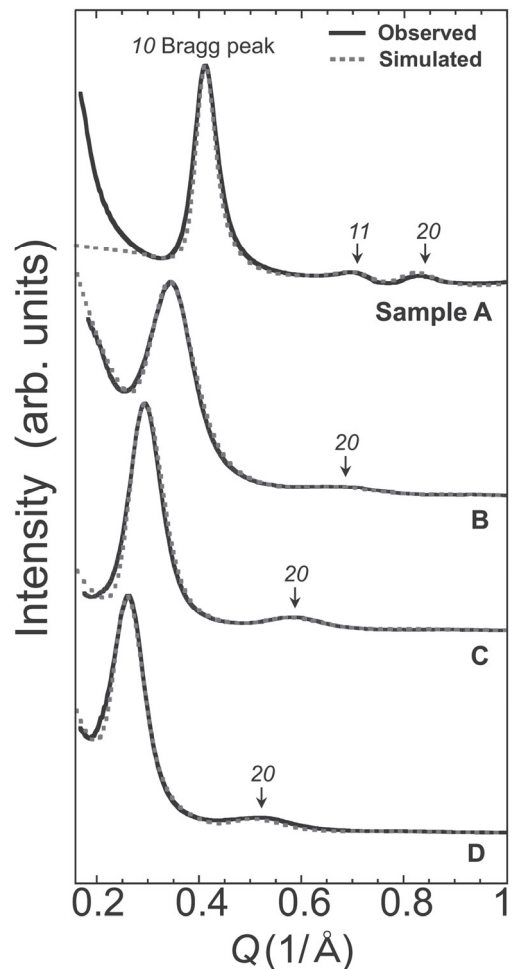


図8 4種類の SWCNT バンドル試料の XRD パターン。実線は実験、点線は均一電子モデルを用いた計算によって得られた。各回折パターンは、縦方向にシフトして表示している。

表1 XRD パターン計算 (図8) に用いたパラメータの一覧。ギャップ距離は、バンドル内で隣り合う SWCNT の間の距離である。直径とギャップ距離の和は、SWCNT バンドルの格子定数を与える。計算では、試料内に様々な厚みの SWCNT バンドルが存在することを表現するために、半値全幅の異なる複数のピーク関数を足し合わせる。表には、その平均値を示した。ピーク関数の半値全幅は、SWCNT バンドルの厚みに反比例する。

試料	平均直径 (Å)	直径分布 (Å)	ギャップ距離 (Å)	ピーク関数の半値全幅の平均値 (1/Å)
A	14.6	±0.6	3.0	0.059
B	16.8	±2.5	3.2	0.095
C	20.0	±2.9	3.2	0.062
D	24.0	±2.6	3.2	0.095

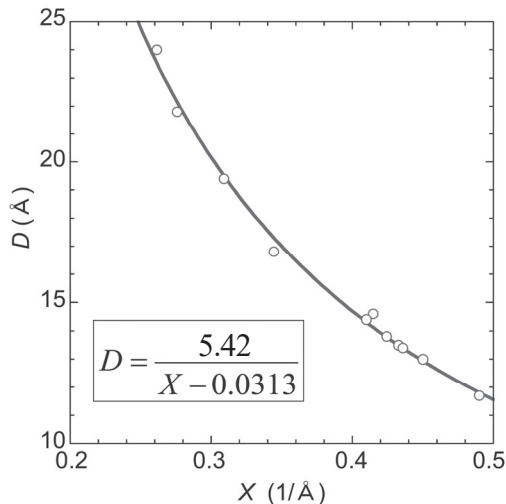


図9 10 ピーク位置 X と SWCNT 直径 D の関係。縦軸は XRD パターン計算から得られた SWCNT 平均直径、横軸は実験から得られたパターンの 10 ピーク位置。図中の式は、最小二乗フィットにより求めた。

5.3. SWCNT の精密構造解析

2節で述べたように、一般的な SWCNT 材料は様々なカイラリティの SWCNT を含有しているため、SWCNT 自体の構造 (炭素原子の配列など) の精密な測定には適していない。そこで筆者らは、単一構造の SWCNT を濃縮した試料、および金属型 SWCNT を濃縮した試料を製作し、それらに XRD 法を適用した。その結果、SWCNT 自体の構造を精密に同定することに成功した。以下では、

カイラル(6, 5)SWCNT 濃縮試料を用いた研究について、その概要を紹介する。

まず、カイラル(6, 5)の SWCNT は、ゲルカラム分離法⁽¹³⁾と密度勾配超遠心法⁽¹¹⁾⁽¹²⁾を組み合わせることで、市販の SWCNT 原料 (CoMoCAT 704148 SG 65, SIGMA-ALDRICH) から抽出された。図10に、その XRD パターンを示す。XRD パターンの計算では、光吸収スペクトルから特定されたカイラリティ分布に基づいて複数の XRD パターンを足し合せ、さらに炭素原子間結合長を SWCNT の円筒方向およびチューブ軸方向に膨張・収縮させることにより、実験で得られた XRD パターンを再現した。結果として、(6, 5)SWCNT は、炭素原子間結合長が 1.418 Å のグラフェンを丸めた構造において、チューブ軸方向にはほとんど変化させず、円筒方向に 0.9±0.3 %ほど膨張させた構造であることが明らかになった。図10の下部には、円筒方向に 1 %膨張させた(6, 5)SWCNT の模式図を示した。結合長 $d_2 = d_3 = 1.421$ Å は、グラファイトの結合長とほぼ等しい。一方で、チューブ軸とほぼ垂直である d_1 は、グラファイトよりわずかに大きい。この結果は、 $m = n$ の SWCNT の炭素原子間結合長に対する第一原理計算の結果⁽²³⁾⁽²⁴⁾と半定量的に一致している。

同様の手法を用いて、金属型 SWCNT 濃縮試料のカイラル同定を行った。その結果、用いた試料の主成分はカイラル(6, 6)と(7, 4)の SWCNT であり、その割合が 42 : 58 であることが明らかになった。カイラル(6, 6)と(7, 4)は光吸収スペクトルでは区別できないため、これは本手法によりはじめて得られた情報である。このように XRD 法は、従来の SWCNT 構造同定法の代替もしくは補完となり得る。

6. 結言

本報では、XRD を用いた SWCNT の構造解析法について述べた。その活用法の一つ目は、SWCNT バンドル試料の評価である。一般的な SWCNT 試料は、バンドル (結晶) が小さく、SWCNT が直径分布をもつなど、X 線結晶構造解析には不向きとも思えるが、その XRD パターンの特徴を正しく把握すれば、試料内の SWCNT の平均直径とその直径分布、バンドルの格子定数、バンドルの太さなど、極めて有用な情報を得ることができる。二つ目は、高純度 SWCNT 試料のカイラル同定である。XRD パターンは、SWCNT 内の炭素原子の配列に非常に敏感であり、SWCNT カイラリティの“認証法”として活用できる。この手法により、SWCNT の構造がグラフェンを円筒状に巻いた理想的な構造から大いに逸脱しているこ

とも明らかになった。以上のように、XRD法は従来のSWCNT材料評価法・SWCNT構造同定法の代替もしくは補完となり得る極めて有用な手法なのである。

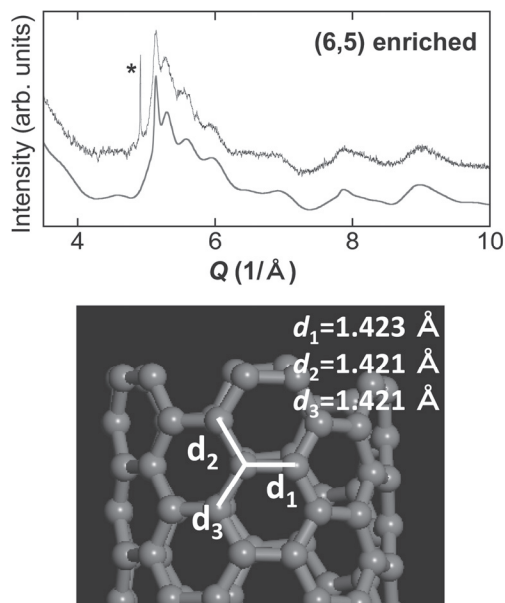


図10 SWCNTの精密構造解析の例。上図:(6,5)SWCNT濃縮試料のXRDパターン。ノイズの入った細い実線は実験、滑らかな太い実線は計算から得られた。下図:グラフェンを丸めてつなげた構造から、円筒方向(チューブ軸に垂直方向)に1%膨張させた(6,5)SWCNTの模式図。

謝辞

本研究は、真庭豊教授、柳和宏准教授(首都大学東京)、片浦弘道博士、斎藤毅博士(産業技術総合研究所)をはじめとする多くの方々との共同研究として行われたものである。共同研究者の方々へ深く感謝いたします。

参考文献

(1) K. Fujii, Y. Esaki, K. Omoto, M. Yashima, A. Hoshikawa, T. Ishigaki, J. R. Hester: *Chem. Mat.*, **26** (2014) 2488.
 (2) M. Senda, T. Hayashi, M. Hatakeyama, K. Takeuchi, A. Sasaki, T. Senda: *Cryst. Growth Des.*, **16** (2016) 1565.
 (3) S. Iijima: *Nature*, **354** (1991) 56.
 (4) S. Iijima, T. Ichihashi: *Nature*, **363** (1993) 603.

(5) M. Abe, H. Kataura, H. Kira, T. Kodama, S. Suzuki, Y. Achiba, K. Kato, M. Takata, A. Fujiwara, K. Matsuda, Y. Maniwa: *Phys. Rev. B*, **68** (2003) 041405.
 (6) Y. Maniwa, H. Kataura, M. Abe, S. Suzuki, Y. Achiba, H. Kira, K. Matsuda: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **71** (2002) 2863.
 (7) H. Kyakuno, K. Matsuda, H. Yahiro, Y. Inami, T. Fukuoka, Y. Miyata, K. Yanagi, Y. Maniwa, H. Kataura, T. Saito, M. Yumura, and S. Iijima, *J. Chem. Phys.*, **134** (2011) 244501.
 (8) H. Kyakuno, K. Matsuda, Y. Nakai, T. Fukuoka, Y. Maniwa, H. Nishihara, T. Kyotani: *Chem. Phys. Lett.*, **571** (2013) 54.
 (9) R. Mitsuyama, S. Tadera, H. Kyakuno, R. Suzuki, H. Ishii, Y. Nakai, Y. Miyata, K. Yanagi, H. Kataura, Y. Maniwa: *Carbon*, **75** (2014) 299.
 (10) H. Kyakuno, M. Fukasawa, R. Ichimura, K. Matsuda, Y. Nakai, Y. Miyata, T. Saito, Y. Maniwa: *J. Chem. Phys.*, **145** (2016) 064514.
 (11) M.S. Arnold, A.A. Green, J.F. Hulvat, S.I. Stupp, M.C. Hersam: *Nature Nanotech.*, **1** (2006) 60.
 (12) K. Yanagi, Y. Miyata, H. Kataura: *Appl. Phys. Express*, **1** (2008) 034001.
 (13) H. Liu, D. Nishida, T. Tanaka, H. Kataura, *Nature Commun.* **2** (2011) 1.
 (14) T.W. Odom, J.L. Huang, P. Kim, C.M. Lieber: *Nature* **391** (1998) 62.
 (15) X.F. Zhang, X.B. Zhang, G. Van Tendeloo, S. Amelinckx, M. Op de Beeck, J. Van Landuyt: *J. Cryst. Growth*, **130** (1993) 368.
 (16) A. Hagen, T. Hertel: *Nano Lett.*, **3** (2003) 383.
 (17) R.B. Weisman: *Anal. Bioanal. Chem.* **396** (2010) 1015.
 (18) 今野豊彦, “物質からの回折と結像”共立出版, (2003)
 (19) B.D.カリティ, “X線回折要論”アグネ承風社, (1980)
 (20) A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H.D. Pierre, J. Robert, C. Xu, Y.H. Lee, S.G. Kim, D.T. Colbert, G. Scuseria, D. Tomanek, J.E. Fischer, R.E. Smalley, *Science* **273** (1996) 483.
 (21) H. Kadowaki, A. Nishiyama, K. Matsuda, Y. Maniwa, S. Suzuki, Y. Achiba, H. Kataura: *J. Phys. Soc. Jpn.* **74** (2005) 2990.
 (22) Y. Maniwa, R. Fujiwara, H. Kira, H. Tou, H. Kataura, S. Suzuki, Y. Achiba, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, A. Fujiwara, H. Suematsu: *Phys. Rev. B*, **64** (2001) 241402.
 (23) K. Kanamitsu, S. Saito: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **71** (2002) 483.
 (24) K. Kato, S. Saito: *Physica E*, **43** (2011) 669.