

研究報告書

-2016年度研究会活動-

第24回 研究報告会

2017年7月11日

ATI 公益財団法人 **新世代研究所**
FOUNDATION ADVANCED TECHNOLOGY INSTITUTE

ナノカーボン研究会

カーボンナノチューブの螺旋構造を楽しむ

委員長 片浦 弘道

産業技術総合研究所 首席研究員

1. 研究構想

ナノカーボンとは、少なくとも1次元方向の大きさが100ナノメートル以下の炭素材料であり、「ナノ」が引き出す魅力的な物性を示す。特に炭素sp²ネットワークは構造柔軟性が高く、フラーレン(0次元)、ナノチューブ(1次元)、グラフェン(2次元)等、多彩な新材料群が見出され、その優れた基礎物性から次世代半導体材料などとして期待されている。これらナノカーボン材料の合成・精製技術の近年の進展は著しく、特定の原子配列の構造体の合成や分離精製も可能になってきており、その物性解明も進みつつある。しかし、多彩な物性の本質的な理解にはたどり着いておらず、それ故にその応用展開も制限されている。

本研究会では、この魅力的なナノカーボン材料に焦点をあわせ、その基礎物性の理解から応用技術展開まで、既存の分野カテゴリーにとらわれることなく、広く調査研究を行い、科学・技術の発展への貢献を目指す。構成会員を中心に、招待講演者も加えた研究会を開催し、討論に十分な時間を確保することにより、通常の学術集会では得られない熱い議論と深い理解の機会を提供する。気鋭の若手研究者の積極的参加を促し、ナノカーボン材料研究のさらなる発展を目指す。

2. 2016年度の研究活動の概要

ナノカーボン材料の研究が大きく広がった要因の一つが、カーボンナノチューブ(CNT)の発見である。1991年に多層のCNTが報告され、1993年に単層CNTが報告された。つまり、2016年は発見から1/4世紀(25年)の記念すべき年である。これまでも、10周年、20周年を記念した国際会議が開催されてきたが、2016年も国際会議CNT25が開催された。この会議の発起人は、当ナノカーボン研究会の会員の一人である、東工大の斎藤晋先生である。ナノカーボン研究会として、本会議を国際フォーラムとして位置づけ、ATIから運営費の援助をいただいた。

さて、CNTには、さまざまな構造異性体があることは良く知られているが、いわゆるカイラル型と呼ばれる構造では、その螺旋の巻き方により、右巻きと左巻きの2種類が存在する。これらは、一般的なキラル分子と同様に、エネルギー順位などは全く同じであり、応用上はほぼ同一の物質として取り扱うことができる。そのため、これまでこれらの差異が大きく取り上げられることは無かった。しかし、右巻きと左巻きで大きく

異なる性質があり、それが円二色性 (Circular Dichroism: CD) である。円二色性とは、右回り円偏光と左回り円偏光の吸光度の差の事である。CNT は円周方向の運動量は量子化されており、軸方向の運動量のみが任意の値をとることができる、1次元物質である。そのような視点に立てば、電子状態に右巻きも左巻きも無い。しかし、右巻き左巻きを分離することは実験的には可能で、分離した試料の CD を測定すると有意な信号が観測される。非常に不思議な話である。この CD の観測を巡る問題で、ナノカーボン研究会では、昨年度、安食先生をお招きして、CNT の光学遷移の選択則について講演していただいた。非常に勉強になる講演であったが、CD の謎を解くには至らなかった。しかし、今年度、ついに東北大学の齋藤理一郎先生がこの謎を解き明かした。難しい理論は私には説明困難であるが、要するに CD は CNT の3次元構造から出てくる信号だという事がわかった。もちろん、3次元構造に由来しなければ、右巻きと左巻きの差が出るはずも無いのだが、これまでの理論的取り扱いをこれを無視していたとの事だ。道理で論文を読んでもさっぱりわからなかったはずである。齋藤先生によりこの CD 信号の理論的バックグラウンドがはっきりしたおかげで、観測される CD 信号の基礎的な規則性が初めて明らかになった。どのような条件で正の信号が観測されるのか、その相対強度はどうなるのか、いくつかの重要な規則が明らかになった。これは、新たな世界の幕開けである。この規則を、実験結果に適用し、解析したところ、世界で初めて CNT のバンド構造を実験的に解析することに成功したのだ。

天然高分子が一方の巻き方しか持たないというこの自然界のミステリアスな特徴を使って、実験的に CNT の右巻き・左巻き分離を実現したが、これまでその CD の解析は困難であった。しかし、ようやく理論的にその謎が解き明かされた今、光学遷移に関する詳細な解析が可能になった。重要なことは、選択則の違いである。1次元電子状態による光学遷移では、CNT 軸に垂直な電場に関する光学吸収を観測することは原理的に極めて困難であった。しかし、3次元構造由来の信号である CD には、軸方向の光学遷移も垂直方向の光学遷移も同様に観測される。つまり、光学遷移に関するほぼすべての情報を得ることができる。これは、とりもなおさず、CNT のバンド構造を調べることができることを示している。だからと言って簡単なことではないが、高純度分離と精密解析により、CNT のバンド構造の解析が可能になった。これまで、第一原理計算でしか見られなかった、価電子帯と伝導体の非対称性も、CD には明確に表れている。こうして、二年越しで展開されたナノカーボン研究会内共同研究は、晴れて実を結び、Nature communications (vol. 7, 12899, 2016) 誌に掲載された。人が集まり、議論をし、興味深い内容を共有する事が重要である、という事の一つの例となれたのではないだろうか。

そのほか、2015 年度から新規加入の名大大野先生と 2016 年度から加入の富士通の大淵先生、そして委員長の私で CREST の課題に応募し、無事採択された。環境発電のテーマである。同領域にはナノカーボン材料を使った他の研究テーマが複数採択されて

いるが、大野先生のテーマは異色を放つ。これもナノカーボン研究会から発信した新たな提案とも解釈できる。まだ研究はスタートしたところであり、この提案が大きな展開をみせるかどうか、しばらくお待ちいただきたい。

以上、2016年度の活動状況を個人的希望を交えておおまかに述べた。基礎物性研究に終始していた時期を抜け、ナノカーボン研究は確実に応用分野に進展しつつある。その一方で、物性がすべて解き明かされたのかといえ、残念ながらそうではない。ナノカーボン研究会発の提案が、一歩進んだ物性研究やそれをベースにした応用展開につながることを目指し、期待したい。

以下、2016年度の具体的な取り組みについて報告する。

3. 研究成果とトピックス

3. 1 蔵王 2016

齋藤前委員長が始めた若手育成を主眼とした、蔵王での研究会である。2015年度は委員長である私の個人的な事情で開催を見送ったが、多方面からの要望が強かったため、2016年度に再開することとした。まさに、ナノカーボン研究会夏の学校的研究会である。開催場所は、これまで通り瑠璃倶楽リゾートで（7月19日～20日）開催した。東北大の生協にお願いすると、割安で利用できる。仙台駅から宿のバスによる送迎があり、いろいろと便利である。遠く名古屋から参加の先生には、ちょっと大変な思いをさせてしまったが、移動は午前中にすませ、宿で昼食を食べた後、午後から非常にタイトなスケジュールで研究会を開始した。この研究会では、会員の先生方だけでなく、大学院生やポスドク、大学への来訪者など、多数の参加者に発表していただくことになっている。そのため、プログラムは非常にタイトになるが、若手の勢いも手伝って、非常に活発な議論が展開される。しかし、いくら白熱した議論でも、夕方にはきっちり終了する。夕食までの時間を使い、各自思い思いの時を過ごすためだ。我々は、宿からちょっと足を延ばし、露天風呂に浸かってきた。森の木々に囲まれた、自然感あふれる露天風呂で、足を浸して風に吹かれながら、長時間議論をされていた会員の先生方もいらっしやうた。この時間が非常に重要である。会議室で繰り広げられる議論も重要であるが、露天風呂で、文字通り裸で交わす議論は、他に代えがたい貴重なものである。まだお酒も入っていないが、温泉効果で妙に血の巡りの良い状況で交わす議論。さぞかし、得るものがあったに違いない。実は私、温泉は嫌いではないが、カラスの行水で、長風呂の議論はちょっと無理である。しかし、体力のある比較的若い会員の先生方は、極めて長時間露天風呂ディスカッションを展開していたようだ。

さて、楽しい夕食後にはナイトセッションがスタートした。多少アルコールも入っているが、それだけに白熱するセッションである。そしてセッション終了後も懇親会が続くという、実に濃密な一日であった。翌日、さらに午前中のセッションがある。昼食後、帰路につくまでの数時間も無駄にしない。私はポスドクとともにロープウエーで山頂を

目指し、先行グループと合流した。希薄な空気と二日酔いと過度な運動で、思わず吐きそうになったが、山頂の駅でソフトクリームを食べて事なきを得た。



参加者集合写真

さて、楽しんだことだけでなく、研究会のサイエンティフィックな内容にも触れなければなるまい。この研究会の発表は英語で行うことになっている。海外からの参加者が多いからである。今回の参加者は総勢38名、海外からの参加者も12名と多かった。中には大学院生もおり、まだ英語の発表には不慣れかと思っただが、予想以上に上手に発表しており、最近の若者の英語力に驚ろかされた。会員の先生方も、限られた時間ながら、非常に興味深い内容の報告をしていただいた。名大の大野先生には、CNTを使ったバイオセンサーの話題をお話しいただいた。ドーパミンを超高感度で検出するということである。非常に興味深い。ロードバイクでスピードを出すと、ドーパミンが大量に分泌されると聞いたことがある。それゆえ、のめり込むらしいが、皮膚に装着したドーパミンセンサーがリアルタイムでサイクルコンピュータにドーパミン量を送信できたら、トレーニングの仕方も変わるかも知れない。同じく名大の北浦先生には、グラフェンを用いたマイクロセルの話をしていただいた。2枚のグラフェンに挟まれた水の構造を透過型電子顕微鏡で観察するという話題を以前ご発表いただいたが、それをさらに高度化するため、Si基板上にグラフェンを乗せ、その上にリソグラフィーを用いて試料室を作製し、さらにその上にグラフェンをのせて蓋をするというものである。液体を電子顕微鏡で観察するのは極めて困難であるが、この試料室があれば、いろいろ面白い観察が可能になると思われる。ナノ空間に閉じ込められた水の挙動は、生命科学ともかわる非常に面白い分野であり、その観察にグラフェンが寄与するというのは非常に興味深い。東北大の齋藤先生からは、冒頭に書いた通り、CNTのCDに関する理論計算の

進展が報告された。これまで誰も計算できなかった理由とそれを打ち砕くアイデアと、実際の計算の大変さが伝わってくる講演で、非常に勉強になった。実際の CD スペクトルの計算例も示された。産総研の湯田坂先生からは、CNT を蛍光マーカーとして用いる近赤外バイオイメージングの話題が提供された。体内を透過して見るというのは、医療分野の研究では非常に重要な手法であるが、X線 CT などの手法は大がかりで高価であり、マウスを使った小規模実験に用いるのには好ましくない。そこで、生体透過性の高い近赤外光を使ったイメージングが使われている。生体親和性の高い分散剤で CNT を分散し、それをマウスの血管に注射し、励起光を照射すると、CNT からの蛍光が近赤外カメラで鮮明に観測される。発光強度が強いため、十分なフォトンが放出され、リアルタイム観察が容易に可能となる。CNT は毒性が低いことが知られており、このマーカーを注射してもマウスは特に苦しむ様子もなく、長期にわたって観察可能である。また、癌組織の血管には 100nm 程度の穴が開いており、そこからナノ材料が漏れ出てがん組織に滞留する。これを利用すると、マウスのがん組織を明瞭に映し出すことが可能となる。抗がん剤を投与してこの様子がどのように変化するか、もしくは滞留している CNT に強力な光を照射して、直接がん組織を攻撃するなど、いろいろな応用が期待される。解剖した組織を顕微鏡で観察する際も、蛍光顕微鏡を用いれば、その組織をミクロレベルで観察可能である。この分野の研究は、今後大きく発展すると期待された。そのほか、書ききれないほど盛りだくさんの話題提供で、蔵王の研究会は幕を閉じた。

3. 2 CNT25

冒頭に書いた通り、2016年11月15日～11月18日の日程で、CNT発見25周年を記念した国際シンポジウム CNT25 が開催された。発起人は、ナノカーボン研究会員である、東工大の斎藤晋先生である。詳しい報告が斎藤先生から別途あるとお聞きしているのですが、ここでは簡単に紹介するにとどめる。これまでも CNT 発見を記念する国際会議は行われてきたが、今回は NEDO の CNT 実用化プロジェクトの最終年度に当たることもあり、日本発の新材料の実用化を世界に発信するため、盛大な会議が開催された。初日の 11 月 15 日には霞が関のイイノホールで同時通訳付きで行われ、16-18 日は、東工大隣接の蔵前ホールで行われた。CNT 研究の大御所が世界中から集結し、大変活発な議論が展開された。

3. 3 第二回ナノカーボン研究会@野地温泉

テーマ：「ナノカーボン（二次元系）デバイスを考える」

蔵王の会議は、若手中心の活発で大忙しの会議であったが、冬は一転、福島の新潟温泉で会員が集って深い議論を交わした。この会議でも、東北大の斎藤先生には多大なるバックアップをしていただいた。しかし、今回の会議はいろいろとハプニング続きであった。まあ、ハプニングも無事に終われば楽しい思い出である。問題は寒波であった。

研究会前日、東北は大雪で、仙台―福島間の高速道路が通行止めになってしまった。その関係で、仙台からの参加者の足に問題が生じた。伊達理事長は、急きょ移動手段を変更し対応されたが、齋藤先生は研究会に持ってくる荷物があつたため、自家用車で温泉に向かい、大変な目にあつたようである。途中連絡もつかず、なかなか到着しない齋藤先生を心配しながら、それでもスケジュール通り研究会を開始させていただいた。もう一つのハプニングが、テーマである。CNT25 で CNT の応用展開がフォーカスされたこともあり、この研究会では委員の先生方に応用について考えていただくという提案をしたつもりであつた。しかし、委員の先生方の中には二次元系材料の研究をされている方もいるので、ナノカーボンもしくは二次元系のデバイスを考えるという意味で上記タイトルを付けたのだが、これを読んだ方々は二次元系のナノカーボンデバイスを考えるととらえたようで、このテーマは難しいと、お叱りを受けた。たしかにその通りである。しかし、委員の方々は非常にまじめで、何とかこのテーマに合わせた話題をとという事で、工夫していただいた。そうして出てきた話題が、非常に興味深いものであつた。私の不手際から、意図せずに面白い話題提供となつたわけだ。もちろん、多大なご迷惑をおかけしたので、今後はこのようなことは無いように気を付けたい。



研究会風景（講演は京都大学の宮内先生）

さて、研究会の内容だが、実は CNT25 の会議中、京都大学の宮内先生から CD スペクトルのピークの同定について、私の理解が正しくないとの指摘を受けた。何やら複雑なことをおっしゃるので、それではナノカーボン研究会で話していただけますかと、お誘いしたところご快諾いただいた。そのようなわけで、トップバッターは宮内先生とな

った。複雑なので要約すると、CNTの光学吸収はすべて励起子吸収であり、CNT軸に平行な偏光の励起子と軸に直行する偏光の励起子は結合エネルギーが違うというわけである。おそらく正しいのだろう。これを考慮すると、我々のCDの解析は正しくないことになる。実は、私も全面的に正しいと思っているわけではない。CDの結果だけでは、そこまで深い解析ができないのだ。重要なことは、我々がCNTのCDスペクトルからバンド構造を導出したことにより、新たな議論が誘導されたという事だ。これだから、研究は面白い。今後何年かかけて、さらに深い理解に到達することを期待する。物性の深い理解無しに、その応用も無いからである。首都大学東京の宮田先生からは、かなり盛りだくさんの話題提供をいただいた。どれもまだ学会発表できないような内容で、非常に興味深かったが、ここで内容に踏み込むのはご迷惑がかかりそうなので、やめておく。こういった、通常の会議では聞けないような話が飛び出すところも、この研究会の良いところである。富士通の大淵先生からは、タイトル通りの内容の発表をいただき、東工大の斎藤晋先生には、壮大なテーマのご発表をいただいた。東大の長汐先生はまさにデバイスの専門家であるが、少し異なった視点から転写に関する話題提供があった。そして、へとへとになって到着した東北大の齋藤先生からは、カイラルフォノンという、難解な話題提供をいただいた。齋藤先生はもう少し螺旋を楽しむようである。

4. 訃報

2017年2月20日、突然の訃報が舞い込んで来た。ナノカーボン研究に多大なる貢献をされたMITのMildred S. Dresselhaus先生が亡くなられた。ちょうど一年前の2月19日にATI会議室でナノカーボン研究会にご参加いただいた時には非常にお元気だったので、まさかという思いであった。ナノカーボン研究会の歴代委員長である遠藤先生、齋藤先生と長年にわたり共同研究をされていたので、ナノカーボン研究会としても衝撃は非常に大きなものであった。ご冥福をお祈りする。

研究会開催記録

【第1回】2016年7月19日(火)–20日(水) 蔵王

19 July, 2016

Chair R. Kitaura (Nagoya Univ.)

1. Hiromichi Kataura Excitonic band structure analysis of single chirality enantiomer SWCNT
2. Riichiro Saito Comparison of circular dichroism of molecules and nanotubes
3. Yutaka Ohno Flexible/stretchable electronics based on carbon nanotube thin film

Chair R. Saito (Tohoku Univ.)

4. Ryo Kitaura Bottom-up fabrication and optical properties of high-quality two-dimensional atomic layers
5. Yasumitsu Miyata Raman study of the interface of graphene and boron nitride lateral heterostructures
6. Masako Yudasaka Mouse body imaging with NIR photoluminescence of CNTs

Chair Y. Yomogida (Tokyo Metropolitan Univ.)

7. Jun Hirotsu Characteristic variation of carbon nanotube thin-film transistors
8. Ryo Omachi Oxidative Degradation of Carbon Nanotubes
9. An Hua Selective synthesis of single-walled carbon nanotubes from sputtered bimetallic catalyst
10. Yuki Tatsumi Laser energy dependence of the valley polarization for the optical transition in transition metal dichalcogenides
11. Yu Kobayashi Growth and characterization of MoS₂/WS₂ lateral heterostructures

Chair Y. Miyata (Tokyo Metropolitan Univ.)

12. Yohei Yomogida Ambipolar transistors based on random networks of WS₂ nanotubes
13. Guowei Wang Development of new polymeric gels for the separation of Single-Wall Carbon Nanotubes
14. Kazu Ghalamkari Tight-binding model of TMDs
15. Takeshi Shirosaki Conventional formula of circular dichroism
16. Nguyen Tuang Hung Thermoelectricity of low-dimensional semiconductors
17. Haihao Liu Deep learning method on optical properties of atomic layers

20 July, 2016

Chair H. Kataura (AIST)

18. Susumu Saito Doping and interlayer interaction in h-BN sheets and nanotubes
19. Mari Ohfuchi Optical Properties of Oxidized (6,5) Carbon Nanotubes
20. Shigeo Maruyama Roles of bimetallic catalysts for controlled CVD growth of single-walled carbon nanotubes
21. Wataru Izumida Discrete energy levels in finite-length carbon nanotubes
22. A. R. T. Nugraha Selective coherent phonon generation in single wall carbon nanotubes

23. Huaihong Guo Spontaneous antiferromagnetic order and strain-effect in alpha-graphyne atomic layer
- Chair Y. Ohno (Nagoya Univ.)*
24. Eddwi Hesky Hasdeo Quantum interference and Kohn anomaly effects in Raman spectroscopy of graphene
25. Keigo Ohtsuka Voltage-triggered selective burning of metallic single-walled carbon nanotubes in full length
26. Teng Yang Interpreting core-level spectra of oxidizing phosphorene
27. Tomoaki Kaneko First-principles analysis on graphene transport adsorbed on h-BN with defects
28. Toru Kanazawa Hf-based transition metal dichalcogenides for low-power logic applications
29. Joseph Chan A tight-binding molecular dynamics study of formation of fullerenes
30. Ryosuke Akashi General relation between interference of the Bloch phase and stacking geometry in layered materials
31. Xiaojun Wei Determination of Enantiomeric Purity of Single-Wall Carbon Nanotubes using Flavin Mononucleotide

【第2回】2017年1月16日(月)–17日(火)福島

テーマ:「ナノカーボン(二次元系)デバイスを考える」

1. 「単層カーボンナノチューブの励起子光物性とその応用」
宮内 雄平(京都大学)
2. 「円偏光で励起するカイラルフォノンとは何か？」
齋藤 理一郎(東北大学)
3. 「2次元層状ヘテロ構造作製のための転写プロセス」
長汐 晃輔(東京大学)
4. 「ドーピングにより90度回転するナノチューブ偏光子の透過光軸」
佐々木 健一(NTT 物性科学基礎研究所)
5. 「デバイス素材としての h-BN 膜およびグラフェン・h-BN 複合膜の可能性」
齋藤 晋(東京工業大学)
6. 「グラフェンのコンタクト特性」
大淵 真理((株)富士通研究所)
7. 「カイラリティ選択 SWNT 合成触媒金属の TEM 観察」
丸山 茂夫(東京大学)
8. 「ペロブスカイト太陽電池におけるコストおよび安定性の
問題解決へ向けたオールカーボンアプローチ」
Il Jeon(東京大学)
9. 「カルコゲナイド原子層への不純物ドーピング」
宮田 耕充(首都大学東京)
10. 「SWCNT の近赤外発光によるマウス体内造影」
湯田坂 雅子(産総研)
11. 「半導体型 SWCNT のバンドギャップ制御」
片浦 弘道(産総研)

ナノカーボン研究会員名簿

片浦 弘道	産業技術総合研究所 ナノ材料研究部門	首席研究員 研究会委員長
齋藤 理一郎	東北大学大学院 理学研究科物理学専攻	教授
遠藤 守信	信州大学 先鋭領域融合研究群カーボン科学研究所	特別特任教授
榎 敏明	東京工業大学	名誉教授
斎藤 晋	東京工業大学 理学院 物理学系	教授
北浦 良	名古屋大学大学院 理学研究科	准教授
湯田坂 雅子	産業技術総合研究所 ナノ材料研究部門	招聘研究員
本間 芳和	東京理科大学 理学部物理学科	教授
佐々木 健一	NTT物性科学基礎研究所 量子光物性研究部	リサーチスペシャリスト
若林 克法	関西学院大学 理工学部	教授
丸山 茂夫	東京大学大学院 工学系研究科機械工学専攻	教授
大野 雄高	名古屋大学 未来材料・システム研究所	教授
宮田 耕充	首都大学東京	准教授
大淵 真理	(株)富士通研究所	主管研究員
田中 丈士	産業技術総合研究所 ナノ材料研究部門	主任研究員
長汐 晃輔	東京大学大学院 工学系研究科	准教授

2017年3月現在