

シリーズ 「化学から見た物性物理」※

鎖状炭素分子の凝集による微粒子生成

近畿大学・理工学部理学科 若林知成

Email: wakaba@chem.kindai.ac.jp

大阪大学・大学院工学研究科 山口康隆

Email: yamaguchi@mech.eng.osaka-u.ac.jp

Max-Planck-Institut für Kernphysik Wolfgang Krätschmer

Email: kraetschmer@mpi-hd.mpg.de

(2004年12月13日受理)

<はじめに>

物性物理の代表が固体物理なら、それは伝統的に周期境界条件が適用される系の科学である。本稿の話題である炭素を例にとればグラファイトやダイヤモンドといった無限の広がりをもつ系がその対象となる。フラーレン分子やナノチューブのような有限のナノ結晶を取り扱う際にも周期境界条件は理論計算の節約に大きな役割を果たす。しかし対称性の良い系は自然が安定構造を模索してできた結果であり、そこに至る過程にはさまざまな準安定構造を経るに違いない。ここで紹介する鎖状炭素分子の凝集過程に関する研究は、対称性が低く周期構造を規定しにくい系の構造変換についての考察である。その理論的な取り扱いについては筆者の力のおよぶ範囲にないが、特定のナノ構造の形成過程を考察する上で鍵になると思われるいくつかの点について実験結果および分子動力学シミュレーションの結果を示しながら紹介したい。

<炭素微粒子の研究>

炭素微粒子の研究は近年フラーレン[1,2]、ナノチューブ[3]、ピーポッド[4]などに関連する豊富な話題を提供してきた。ナノカーボンと称されるこれらの物質群は、電子顕微鏡や走査プローブ顕微鏡の発達にともなって、従来アモルファスとして一括されてきた物質の中から特に結晶性が良く形態の整ったものが識別され、特徴づけられたものといえる。カーボンオニオン[5]やナノホーン[6]の相次ぐ発見のように、この流れはしば

※ 本シリーズは、Vol. 80 No. 1 (2003年4月号) から始まって、今回が第2回である。

らく続くものと思われる。産官学を問わず研究者がここに集まる理由は、これらの物質が興味深い電子的、光学的、機械的物性を示し[7,8]、また、環境負荷の少ない燃料電池等に役立つイオンやガス吸蔵デバイスとして活用される可能性を秘めているからである[9]。そこでは結晶形態とサイズの制御が物理的、化学的性質の制御につながる。ナノ構造の制御法と新しい原理に基づく評価法が、この分野の発展を協奏的に支えている。

歴史的にみると炭素微粒子の研究は、燃焼、環境、星間物質、宇宙物理学などの分野で興味深い問題を提起してきた。古くは 19 世紀の英国の科学者マイケル・ファラデーが有名な啓発講演の中で、ろうそくの強い輝きは固体微粒子から発せられると考察している[10]。プランクの黒体放射の約 40 年前である。最近大都市においてディーゼルエンジンから放出される微粒子の排出規制が話題になっているが、炭素微粒子は有害物質を纏った場合ぜんそくなどの健康被害の原因になるとされている (2.5 ミクロン以下と小さいので PM2.5 と分類されている、PM は particulate matter)。

星間物質の研究は 19 世紀初頭ミュンヘンのフラウンホーファーによる太陽スペクトルの暗線の発見に端を発し、同世紀半ば、ハイデルベルクのブンゼンとキルヒホッフによる分光器を用いた原子スペクトルの同定にその基礎をおく。20 世紀の観測は遠方の恒星と太陽系の間にある物質のスペクトルを明らかにした。紫外可視領域での特徴を挙げると、217 nm 付近に中心をもつ幅広の消光バンド (消光: extinction、吸収と散乱を区別しない) [11]、および、400 nm 以上の長波長側に 200 本以上見つかっている比較的線幅の鋭い吸収帯 (拡散星間バンド: diffuse interstellar bands (DIB)) がある[12]。前者はグラファイト的な炭素微粒子の π プラスモンが関与するとされている。後者の担体については、水素分子の励起状態間の遷移や鎖状・環状炭素分子の電子遷移などの諸説が提案されているが、観測結果を総て説明するものではなく、DIB は 1920 年代の最初の観測から 80 年近く経った現在も未解決の問題である。鎖状炭素分子は 1970 年代以降の電波観測によって、炭素星の周縁や暗黒星雲に普遍的に存在することが確認されている。星間ダストは分子雲の重力収縮に伴う発熱を輻射によって逃がす役目を果たし、星形成の促進に寄与すると考えられている。

<炭素分子の反応と分光に関する近年の実験>

炭素微粒子の構造と形態は温度履歴に左右される。Bowers らと Jarrold らは独立に気相中のイオン移動度測定装置を開発し、炭素クラスターイオン (C_n^+ , C_n^- ; $n < \sim 10^2$) の衝突誘起反応 (Collision-Induced Isomerization/Fragmentation) の研究を行った。その結果、環状骨格をもつクラスターがフラレン構造へと変化することが明らかになった [13,14]。イオン移動度の実験[15]およびフラレン生成量の温度依存性[16]から異性化反応の活性化エネルギーが見積もられた。Iijima らは、レーザーアブレーションにより

生成する炭素微粒子の形態が緩衝ガスの温度の違いによって系統的に変化することを報告した[17]。また炭素微粒子は強いレーザー光子場中でナノホーンと呼ばれる単層のグラフェンシートへと結晶化される[18]。

炭素は融点が高く、微粒子でも目に見える白熱 (incandescence) を示すほどのエネルギーを振動モードに蓄積することができる。Rohlfing は炭素棒のガス中レーザー蒸発によって生成した分子線中に連続発光スペクトルを検出し、高温微粒子から発せられる黒体放射に帰属した[19]。Mitzner と Campbell はレーザーデソープションによって気化した C_{60} からの黒体放射を観測した[20]。Suzuki らは、フラーレンが生成する実験条件の下、レーザーアブレーションにより生成した炭素蒸気の発光強度を時間変化として捉え、レーザー光照射から長時間が経過した後に発光強度が増加することを発見した。彼らはこれをフラーレン生成に関わる発熱反応によるものと考えた[21]。

炭素同士の結合エネルギーは混成様式 sp^x ($x=1-3$) によって異なるため、より安定な結合様式への変化は発熱的である。Ajayan らは、アルゴン、ヘリウム、大気中、または、真空中で、単層ナノチューブが写真用フラッシュのパルス光を照射されると発熱しながらグラフェンシートに変化することを報告した[22]。Boese らは、 sp 混成の炭素骨格をもつ有機化合物を真空中で 200°C 程度に加熱した際に、爆発的な反応によって多層構造のカーボンオニオンやナノチューブが生成することを示した[23]。上記の実験ではいずれも反応が外部からのエネルギー、即ち、レーザー光パルス、フラッシュ光、雰囲気温度によって開始されている。

最近われわれは、外部エネルギーの影響がほとんどない低温条件下で、炭素を含む希ガス固体マトリックスを昇華させる実験を行った結果、補足されている炭素鎖分子が凝集してポリマーを形成し、閃光と微粒子放出を伴う激しい発熱反応を引き起こすことを報告した[24]。本稿ではこの一連の現象を、光学吸収、発光、ラマン分光、時間分解イメージング、および、電子顕微鏡観察によって調べた結果について紹介する。

<マトリックス単離分光法>

炭素原子数が 30 以下のクラスター (C_n , $n<30$) は、 sp 混成結合からなる直鎖または環状構造が安定であることが知られている[25]。最近 10 年間にその分光学的同定は飛躍的に進歩した[26-32]。マトリックス単離法を用いた初期の研究では、炭素鎖分子 C_n の成長が報告されている[33-35]。Kurtz と Huffman はアルゴンマトリックス中に補足された炭素分子の紫外吸収帯と赤外吸収線との強度相関を調べた[34]。Szczepanski と Vala はこの手法を種々のマトリックス条件に適用した[35]。Grutter らは、質量選別したクラスターのみをマトリックス中に単離する手法によって、原子状の炭素のみがマトリックス中を移動できることを示した[36]。これらの実験は、バルク固体中で炭素原子やクラスター

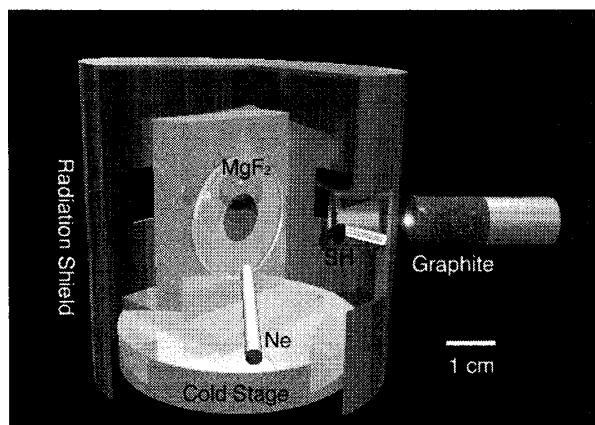


図1. マトリックス単離分光装置. 試料が成長する光学窓板が金コートされた銅ブロックに取り付けられ約4 Kまで冷却される. 回転するグラファイト棒はレーザーアブレーションによって蒸発する. マトリックスガスであるネオンガスは、手前の管から導入される. SHは透過電子顕微鏡 (TEM) 用の銅メッシュ.

一が拡散して融合し、より長い鎖状炭素分子への成長が起こることを明らかにした。次のステップは分子から微粒子への成長であり、マトリックス昇華の際に表面で起こると考えられるが、これまであまり良く調べられていない。

図1にわれわれが用いた実験装置の一部を概略図で示す。金蒸着した銅ブロックが円筒形の輻射シールドに囲まれ、真空槽内に置かれる。ターボ分子ポンプを用いて 10^{-8} Torr 台まで真空引きされた後、クライオスタットの作動により真空度は 10^{-9} Torr 台に達する。銅ブロック上で約4 Kに冷却された MgF_2 基板にネオンガスを吹付けながら、回転する炭素棒の端面に Nd:YAG レーザーの赤外パルス光を集光して生成した炭素蒸気を過剰のネオンガスとともに凝縮させて、炭素を含む固体ネオンマトリックスを生成した。

光学吸収スペクトルを 135 nm から 700 nm の範囲で測定し、補足された炭素種の同定に用いた。波長範囲によって3種類の組み合わせ (光源—分光器—検出器) を用いた。測定は単色化した光を試料基板に通して透過光を検出する方法で行い、分光器の波長を掃引することによってシングルビームスペクトルを記録した。試料生成の前後でスペクトルを測定し、PC上で吸光度スペクトルに変換した。スペクトルの分解能は約 0.2 nm であった。

試料生成後、1~2 K/min のレートで試料基板を昇温した。このアニーリングの途中で断続的に吸収スペクトルを測定した。その際 400-700 nm の領域を同時に測定する目的でイメージインテンシファイア付き CCD 検出器をもつ分光器を使用した。分解能は約 2 nm であった。マトリックスの昇華の際に試料表面で見られるフラッシュ光については、光学発光スペクトルをアレイ検出器付きの分光器を用いて測定した。時間分解発光イメージは高速ビデオカメラを用いて測定した。カメラは 64×64 ピクセルの画像を、毎秒 40500 コマのレートで 0.4 秒間にわたって記録できる。その CCD は 400-900 nm に

感度がある。

ラマンスペクトルをマトリックス昇華時に生成する炭素微粒子について測定した。高真空下、基板上の微粒子に励起用の半導体励起 Nd:YAG レーザーの連続光 532 nm (約 100 mW) を照射し、散乱光を分光器で分散させてアレイ検出器で検出した。迷光除去のため、励起波長での光学密度が $>10^6$ のホログラフィックノッチフィルターを用いた。スペクトルの分解能は約 12 cm^{-1} であった。

真空中に放出された炭素微粒子の形態を調べるために、走査型電子顕微鏡 (SEM)、電解放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM)、および、透過電子顕微鏡 (TEM, HR-TEM) による観察を行った。SEM および FE-SEM では、試料基板の正面 12 cm の位置にある窓板に付着した微粒子を、導電性フィルムに移して観察した。TEM 測定では、試料基板の正面約 2 cm の位置に銅メッシュを置き (図 1 の SH)、実験で付着した微粒子を、銅メッシュごと TEM 装置内部に装着して観察した。

<マトリックス昇華法による炭素微粒子の生成実験>

A. ネオンマトリックス中の鎖状炭素分子 C_n

図 2 に 5 K における典型的なネオンマトリックスの光吸収スペクトルを示す。マトリックスの厚さは約 0.2 mm であり、その内部にはレーザーアブレーションにより生成した炭素分子が補足されている。真空紫外 (VUV)、紫外 (UV)、可視領域 (VIS) の 3 つの領域を同時に表示してある。吸収帯のほとんどは炭素数 n が $n=3-15$ の直鎖構造の

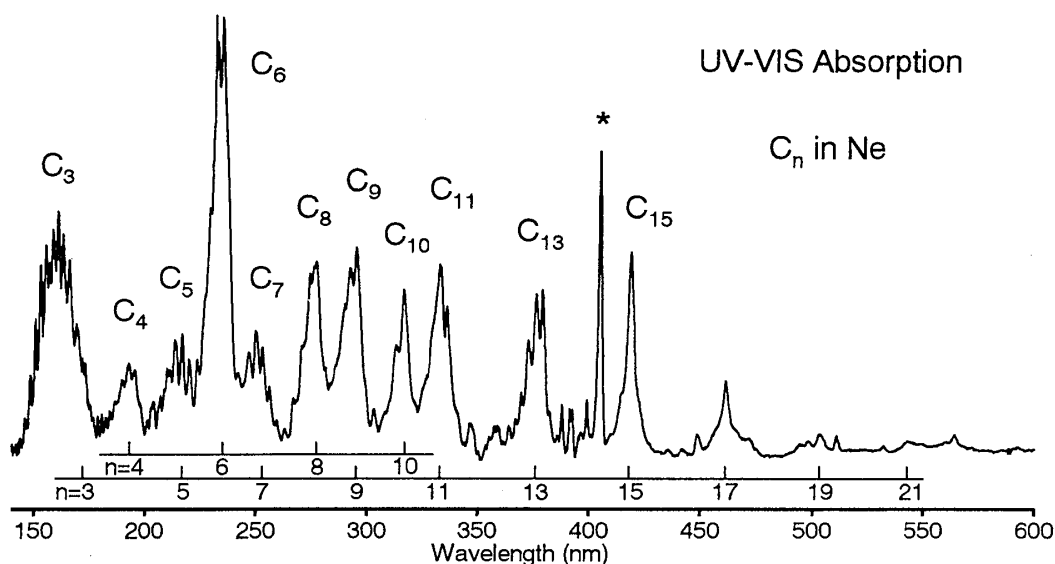


図 2. ネオンマトリックス中の炭素クラスターの電子吸収スペクトル (真空紫外 VUV ~ 可視 VIS). 図中下のスケールは直鎖 C_{2n+1} ($n=1-10$)、直鎖 C_{2n} ($n=2-4$)、などに帰属されている. 405 nm のピークは C_3 分子の $A^1\Pi_u \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ 吸収帯.

炭素分子 C_n の電子遷移に帰属される[26-31,36-39]。スペクトルの下に記したスケールは C_{2n} および C_{2n+1} に対してこれまでに報告されている一連の電子遷移の位置を示したものである。その遷移波長はサイズ n とともにほぼ直線的に増加するが、これは鎖状炭素分子の非局在化した π 電子を、井戸型ポテンシャル中の自由電子モデルで考察した場合の傾向と定性的に良く一致する。

図中のアスタリスクは彗星の尾にみられる発光バンドにも対応する C_3 分子の $A^1\Pi_u \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ 吸収帯である (405 nm のピークおよびそれより短波長側にある比較的鋭いピーク群) [37,38]。 C_3 についてはそのほか VUV 領域 (135-185 nm) に、許容遷移 ($^1\Sigma_u^+ \leftarrow X^1\Sigma_g^+$) に由来する強い吸収帯がある。この遷移は理論的予測から長い時間を経て 1982 年に初めてアルゴンマトリックス中で検出された[39]。 Monninger らは最近、その吸収帯をアルゴンおよびネオンマトリックス中で詳細に調べて理論と比較し、その複雑な振電構造の説明には複数の電子励起状態の寄与を考慮する必要があることを明らかにした[40]。この C_3 の VUV 吸収帯より長波長側には奇数の直鎖状クラスター C_n ($n=5-15$) の $^1\Sigma_u^+ \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ 遷移に帰属される一連の吸収帯が見られる[26]。この奇数の直鎖状クラスター C_n の遷移の帰属は $n=17-21$ まで外挿されている[27]。

ネオンマトリックス中 (図 2) における 235 nm の吸収帯は、強度が最も強く、サイズ選別した炭素分子のマトリックス単離分光によって、直鎖 C_6 分子の $^3\Sigma_u^- \leftarrow X^3\Sigma_g^-$ 遷移に帰属されている[32]。その帰属は、以前に行われた UV-IR 吸収強度相関[33]やわれわれが行った選択的光解離[40]の実験結果と矛盾しない。277 nm の吸収帯は直鎖 C_8 分子に帰属されている[32]。この C_6 と C_8 の吸収帯の位置を短波長側に外挿すると、図 2 に見られる 193 nm 付近の吸収帯は直鎖 C_4 分子の $^3\Sigma_u^- \leftarrow X^3\Sigma_g^-$ 遷移に対応づけられるかもしれない。偶数分子 C_n に帰属された一連の吸収帯のなかで、317 nm の吸収帯は環状構造の C_{10} に帰属されている[32]。以上の帰属から図 2 に見られる吸収構造は、試料が直鎖構造と環状構造の C_n 分子を主に含むことを意味する。鎖状、環状炭素分子はともに sp 混成結合によって構成された炭素分子である。

B. アニールによる炭素鎖分子の成長

図 3 は炭素分子を含むネオンマトリックスを温めた時の吸収スペクトルの変化を示したものである。図 3 のスペクトルに対応するマトリックスの厚さは約 2.5 mm であり、図 2 のマトリックスより 10 倍以上厚い。またネオンに対する炭素の比率はほぼ一定 ($C:Ne \sim 1:1000$) であることから、図 3 のマトリックスは図 2 のそれより一桁以上多量の炭素を含んでいる。そのことを反映して、図 3 のスペクトルでは可視領域 (400-700 nm) においても吸収帯がはっきりと見られる。これらは直鎖構造の C_n 分子の電子遷移に帰属される。奇数の直鎖分子については、405 nm にある C_3 の $A^1\Pi_u \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ 遷移[37,38]、

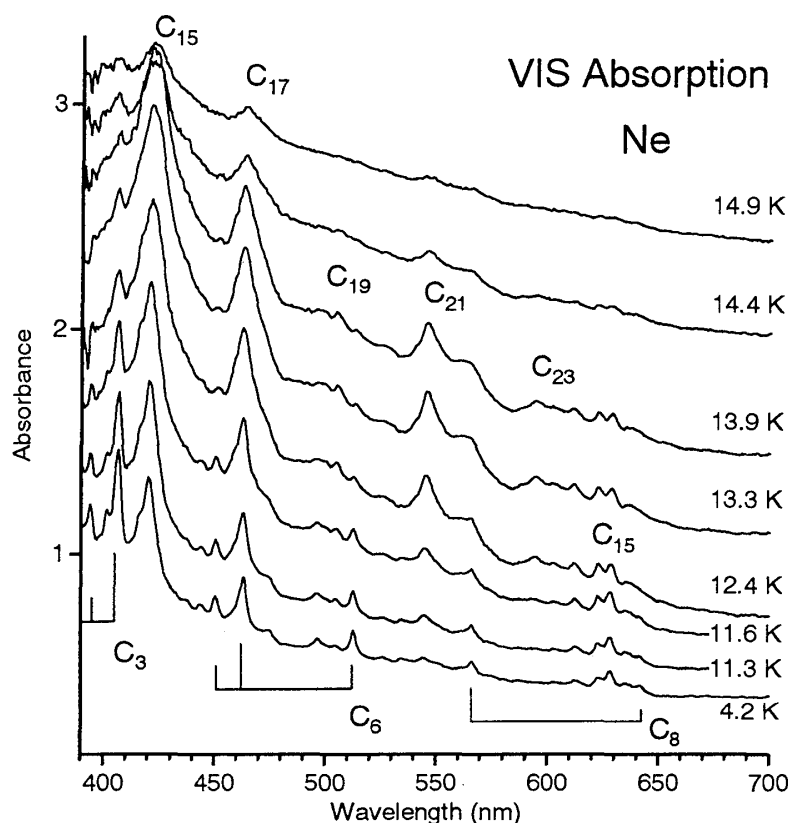


図3. 炭素分子を含むネオンマトリックスを、4~15 Kの範囲で昇温（アニーリング）した時の可視吸収スペクトルの変化. 下のスケールは直鎖 C₃, C₆, C₈ 分子の吸収帯（オリジンと振電バンド）の位置を示す. その他のやや幅の広い吸収帯は、より長鎖の C_n 分子に帰属されている.

および、 $n=7-11$ の C_{2n+1} に対応する $^1\Sigma_u^+ \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ 遷移が 420, 462, 495, 545, 595 nm にみられる[26]。偶数の直鎖分子については、C₆ の $^3\Sigma_u^- \leftarrow X^3\Sigma_g^-$ 遷移が振電ピークも含めて 511, 461, 450 nm に[30]、C₈ の $^3\Sigma_u^- \leftarrow X^3\Sigma_g^-$ 遷移が振電ピークも含めて 642, 567 nm にみられる[31]。625 nm および 630 nm の弱いバンドはおそらく直鎖 C₁₅ 分子によるものである[30]。

次にマトリックス試料を 4 K から 16 K まで 1~2 K/min の速度で昇温した。図3の 4.2 K のスペクトルには C₃, C₆, C₈, および C₁₅ のピークがはっきりと見られ、より大きな分子 ($n>15$) の存在量はあまり多くない。およそ 9 K 以上でネオンマトリックスは昇華し始める。図3の 11.3 K から 13.9 K の間のスペクトルでは C₃ や C₆ 等の小さな分子の吸収が減少し、替わって C₁₅, C₁₇, C₂₁, C₂₃ 等のより大きな分子の吸収帯の強度が増加する。さらに 14 K 以上に昇温すると、昇華速度が加速度的に大きくなり、 $n \geq 15$ を含むすべての分子性の吸収帯が減少し、連続吸収帯が現れる。この段階で、最初は無色透明であったマトリックスは暗褐色に変色する。このことは、固体マトリックスの昇華に際して補足された炭素鎖分子が表面で凝集し、非局在化が進行した π 電子系をもつポリマーが生成することを示唆する。

C. 鎖状炭素分子の凝集体の *in situ* ラマン分光

鎖状炭素分子を含む希ガス固体の昇華によって低温表面に生成する微粒子の結合状態を調べるためにラマン分光を *in situ* で行った。この実験では約 16 K で昇華しつつあるネオンマトリックスを 4 K まで再冷却することによって昇華を止め、スペクトルを測定した。図 4 (a) は、試料を 4 K に保持したまま測定したラマンスペクトルである。図中の二つのバンドは、無定型 ($1300\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$) および、試料内の sp 炭素部分のラマン信号 ($1900\text{-}2200\text{ cm}^{-1}$) に帰属される。その帰属については、過去の文献を参考にした[42,43]。 sp^2 混成の六方晶グラファイトのラマン活性モードは D_{6h} 対称性における面内伸縮 E_{2g} モードであり、その信号は 1581 cm^{-1} に現れる (これを G バンドと称する)。欠陥 (disorder) に誘起されてラマン活性となる A_{1g} モードの信号が、 1355 cm^{-1} のバンドについて報告されている (D バンド)。結晶化度の減少とともに、これらのバンドはシフトすると同時に幅広になり、互いに重なり合うまでになる[43]。図 4 (a) における 1500 cm^{-1} 付近および 1370 cm^{-1} 付近のバンド波形は、無定形の sp^2 炭素のバンド波形によく似ている (これは D+G バンドと呼ばれている)。 1600 cm^{-1} 付近の小さなピークは欠陥に誘起されたグラファイト E_{2g} モードの分裂によるものであろう[43]。 sp^3 混成の立方晶ダイヤモンドであれば、 1333 cm^{-1} にただ一本のピークが現れるはずである[43]。フラーレン分子は歪んだ sp^2 混成から成る系であるが、それはグラファイトピークとダイヤモンドピークの間に比較的鋭いラマンピークを示すはずである。実際 C_{60} 分子は、接頭二十面体構造の 5 員環ピンチングモードに対応するピークを 1469 cm^{-1} に示す[7,43]。以上のラマン信号は全て sp^2 および sp^3 の振動に関連するものであり、 1650 cm^{-1} 以下の振動数領域に現れる。

炭素の sp 鎖には、はっきり区別できるほど高い振動数のモードが $1900\text{-}2200\text{ cm}^{-1}$ にある[25,44]。最近、高振動数のラマン信号が、電気化学的還元[45,46]やクラスター蒸着[47,48]の方法で作成された炭素ポリマーで検出されている。それに従ってわれわれは、測定した高振動数バンドを sp 炭素結合の伸縮振動に帰属した。測定された高振動数側のラマンバンドを二つのガウス関数でフィッティングし、その成分を図 4 に点線で示した。最小自乗法を用いた際のパラメータを表 1 にまとめておく。

次に、 sp 炭素成分の長時間安定性を調べた。まず、試料を高真空下 (2×10^{-9} Torr) 4 K で 19 時間保持した。図 5 には、 sp バンドの D+G バンドに対する相対強度の時間変化を白丸で示してある。19 時間で sp 成分比の減少は約 15 % であった。さらに試料を 4 K から 270 K まで昇温した。図 5 には黒丸で昇温時の sp 成分比の時間変化を示してある。点線はその時の温度変化である。 sp 炭素の比率は温度上昇とともに急激な減少を見せ、最初の 1 時間以内に約 38 % 減少した。その後一定値に落ち着いた後、さらに約 6 時間後に温度が約 170 K を超えた時点から再び減少し始めた。

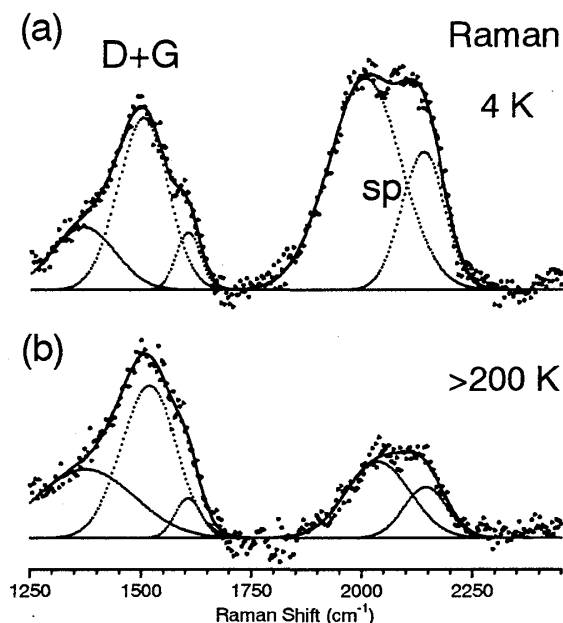


図4. マトリックス単離された鎖状炭素分子を低温表面で凝集させることによって生成した炭素微粒子のラマンスペクトル。(a) 16 K でネオンマトリックスを昇華させた際に、4 K まで冷却して測定。(b) 200~270 K の間で測定したスペクトル。

表1. 図4のラマンスペクトルのフィッティングパラメータ。5つのガウス関数を用いた。括弧内の数字は、振動数 ν_0 と線幅 $\Delta\nu_{FWHM}$ についての図4(a)から(b)への変化量を表す。振幅 A については図4(a)と(b)それぞれについて、各ガウス成分の相対強度を示してある。

Frequency Assignment		Width		Amplitude		Assignment
ν_0 (cm ⁻¹)	$\Delta\nu_{FWHM}$ (cm ⁻¹)	A				
2134 (+10)	113 (± 0) [*]	81 (33)				<i>sp</i> polyynes (-C≡C-) [§]
2001 (+36)	191 (-22)	123 (49)				<i>sp</i> cumulenes (=C=C=) [§]
1603 (+4)	65 (+7)	33 (26)				<i>sp</i> ² disorder-induced
1499 (+17)	133 (+13)	100 [†] (100) [†]				<i>sp</i> ² graphitic or G
1367 (+9)	165 (+90)	36 (45)				<i>sp</i> ² disorder-induced or D

*図4(b)のフィッティングにおいて図4(a)のフィッティングで得られた値を用いた。

†この成分の振幅を基準に他の成分の振幅を表した。

§参考文献47による帰属。

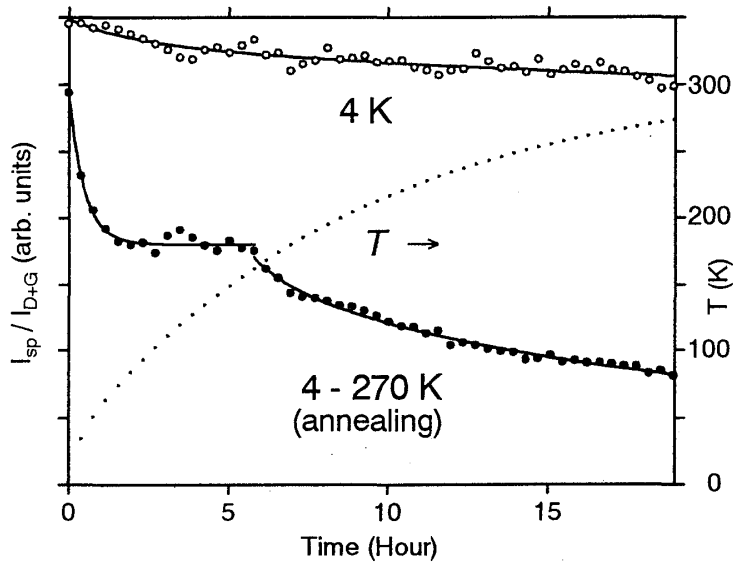


図5. ラマンスペクトルにおける sp バンド強度の $D+G$ バンド強度に対する強度比の真空中における経時変化 (白丸)、および、4~270 K まで昇温したときの变化 (黒丸). 点線は、昇温時の基板温度の変化を示す.

昇温時、最初の 60 K までに起こる sp 成分の急激な減少はおそらく、炭素鎖ポリマーの隙間に残留するネオン原子の蒸発に起因するものであろう。このことは、4 K における試料が一定量のネオン原子を含んでおり、これらが炭素鎖間に起こる架橋反応を抑制しているというモデルで説明できる。次に 6 時間付近までのプラトーの説明である。固体の水は真空槽に普遍に存在する不純物気体の凝縮した形に他ならないが、氷は 170 K から 200 K の間で昇華する。そのことを考慮すると、170 K 以上での sp 成分の減少は、微粒子の隙間に凝縮した氷が昇華することによって炭素鎖の架橋を促すためか、または、170 K 以下の温度では内部まで達することができずに表面に凝縮するだけだった外部からの水分子が、微粒子内部にまで浸透できるようになり、 sp 炭素鎖と化学反応を起こすためか、そのどちらかであると考えられる。後者が正しい場合には、水蒸気分圧を凝縮限界 ($<10^{-8}$ Torr) 以下にすることによって、 sp 成分を水分子の化学的攻撃から守り、安定に保持することができそうである。

図 4 (b) は温度上昇時 (200-260 K) に断続的に測定したラマンスペクトルを平均したものである。これにより、 sp 成分が減少しつつあるときの波形をみることができる。このスペクトルに関するフィッティングパラメータを表 1 の括弧内に示してある。図 4 の (a) と (b) を比較すると、 sp バンドの強度が減少するとともに、同バンド中の低振動数側の成分 ($\sim 2000 \text{ cm}^{-1}$) が高振動数側に約 36 cm^{-1} だけシフトしている (表 1)。このことは sp バンドの中で、振動数のより低い成分が振動数のより高い成分よりも早く減衰することを意味している。Milani らは超高真空下で炭素クラスターを蒸着することによって同様のラマンスペクトルを示す薄膜を得ており、これに種々の気体を反応させると類似の sp 成分の減少がみられることを報告している [48]。

D. フラッシュ現象

a) 高速ビデオカメラ撮影

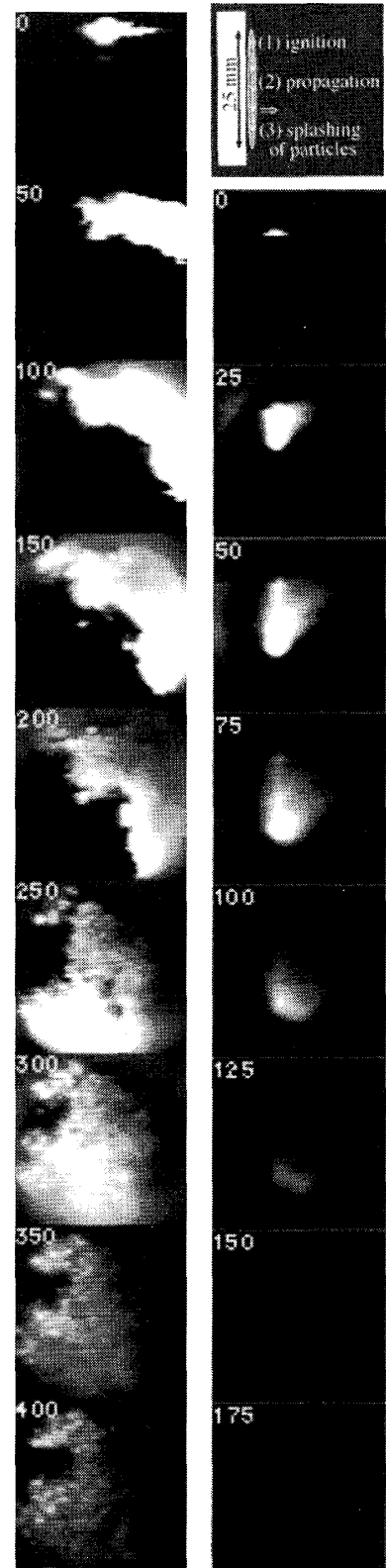
試料をマトリックスが完全に蒸発するまで連続的に温めると表面に生成した炭素分子の凝集体は、閃光と微粒子放出を伴う発熱反応を示す。その閃光は肉眼でも容易に観察できる[24]。

図 6 (a)の左の列は高速ビデオカメラを用いて試料の正面から撮影された 1 回の閃光の連続写真である。各フレームに示した数字は初めのフレーム時間から測った経過時間であり、単位はマイクロ秒である。上から下に時間が進むにつれて、明るい光を放ちながら反応が伝搬する様子が見てとれる。反応の前線は直径 25 mm の試料面の端から端までおよそ ~ 250 マイクロ秒で伝わるので、その伝搬速度は ~ 100 m/s のオーダーである。

図 6 (b)の右の列の一番上の概略図には、実験装置内の配置を真横から見たところを示した。下に続く一連の写真は別の閃光を試料の側面から高速カメラで撮影したものである。50 \sim 100 マイクロ秒の写真では、発光する微粒子が、おそらくガス放出を伴いながら、表面からはなれていく様子がうかがえる。図 6 (b)の 50 マイクロ秒の写真に注目すると、上下方向に連なる比較的明るいラインは図中上から下へ表面を伝搬する反応前線の発光であり、一方、図中右側の真空中に向けて表面から垂直に飛び出す微粒子は右に傾いた少しぼやけた発光像をつくる。これらの 2 つのラインのなす角度がおおよそ 45° であることは、表面から真空中に飛び出す微粒子の速さが表面伝搬の速さと同程度であることを意味する。

b) 光学発光スペクトル

図 7 (a)–(h)は 400-800 nm の範囲で、数回の閃光現象について測定した光学発光スペクトルである。縦軸の強度は 1100 °C のグラファイト表面を理想的な黒



(a) 正面から (b) 横から
図 6. フラッシュ現象の高速ビデオ画像。数字は反応開始からの時間 (μ 秒)。

体とみなして分光器の感度曲線を導き、校正した結果である。各スペクトルは、単一の閃光現象のものである。放射温度を決定するために Planck の式

$$I_{\lambda}d\lambda \propto \frac{1}{\lambda^5} \frac{d\lambda}{e^{hc/\lambda kT} - 1} \quad (1)$$

を用いた。ここで、 I_{λ} , c , h , k , T はそれぞれ波長 λ における放射強度、光速、Planck 定数、Boltzmann 定数、放射体の表面温度である。図 7 における滑らかな曲線は、(1)式を用いた最小自乗法によって得た Planck 曲線である。ここで、黒体温度の決定に用いたパラメータは温度 T と全体にかかる強度因子だけである。測定されたスペクトルは 2210～2530 K の Planck 曲線に一致する。

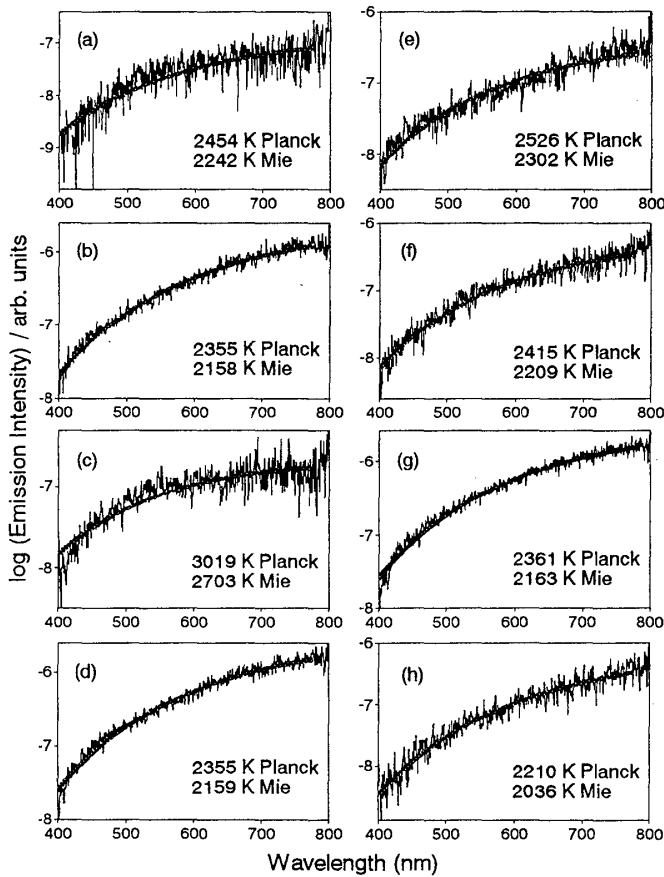


図 7. 炭素分子を含むネオンマトリックスの蒸発時に観測されたフラッシュ現象の光学発光スペクトル。縦軸は対数強度。滑らかな曲線は、最小自乗フィッティングによって求めた Planck 曲線。それとほとんど重なるが、微粒子を仮定した場合の Mie 理論によるフィッティング曲線も示してある。図中の右下にフィッティングで得られた黒体温度を示した。

発光体のサイズが測定する波長と同程度かそれよりも小さい場合は、(1)式を Mie 散乱の理論に基づいて放射係数に λ^{-1} が加わるという補正を考慮すべきである[19,49]。その場合、(1)式の分母は λ^5 の代わりに λ^6 となる。この補正を考慮した場合も試行し、図 7 (a)–(h) にそれぞれ点線で示したが、これらは Planck 曲線とほぼ重なる。Planck の単純な黒体関数を用いた場合と比較すると、サイズ効果を含む Mie 散乱による補正を考慮

した関数を用いた場合、150-300 K 程度低い温度を与えるようである。

E. 微粒子の電子顕微鏡観察

走査電子顕微鏡 SEM を用いた場合、マトリックスから噴出したフラグメントのうち測定で見つかるのは 10~70 ミクロンの粒子であった。図 8 (a)に、さしわたしが約 50 ミクロンの典型的な粒子の SEM 像を示す。微粒子は内側にクモの巣状の構造をもつ隙間の多い低密度の物質である。図 8 (b)と(c)は、(a)と同様の微粒子を電解放射型の走査電子顕微鏡 FE-SEM によって高倍率で観察したものである。これらの写真では、ナノメートルスケールの超微粒子が数珠状に連なった構造をより鮮明に見ることができる。さらに超微粒子の内部構造を観察するために、図 9 (a)と(b)に透過型電子顕微鏡 TEM 像を示す。写真(a)では直径~10 nm 程度のナノ粒子が連なった構造が一面に観察される。写真(b)に示すナノ粒子の拡大写真ではそのアモルファス構造を観ることができる。

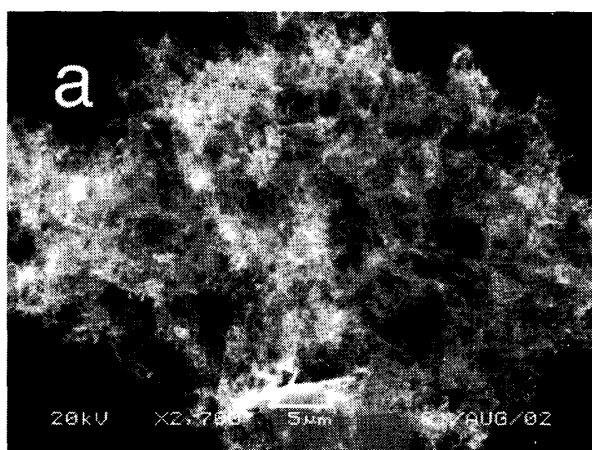
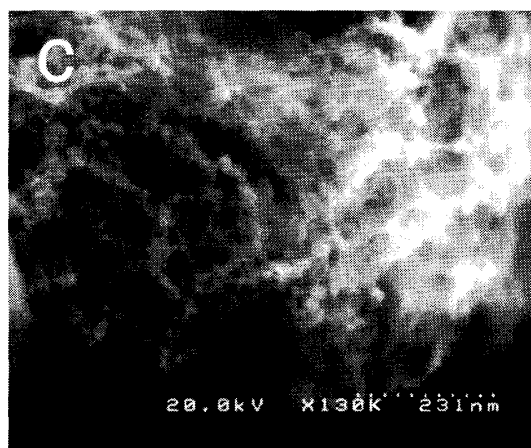
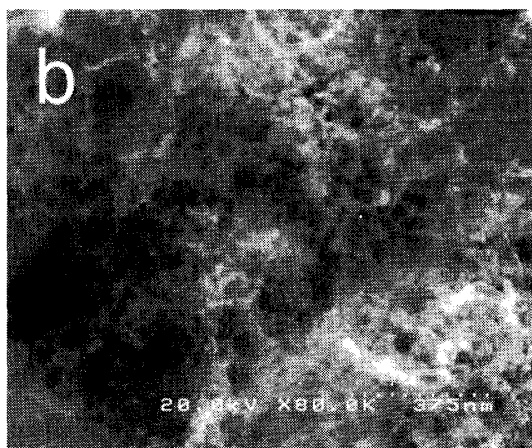


図 8. 炭素分子を含むネオンマトリックスを蒸発させたときに真空中に放出される炭素微粒子の走査型電子顕微鏡写真. (a) SEM、(b) FE-SEM.



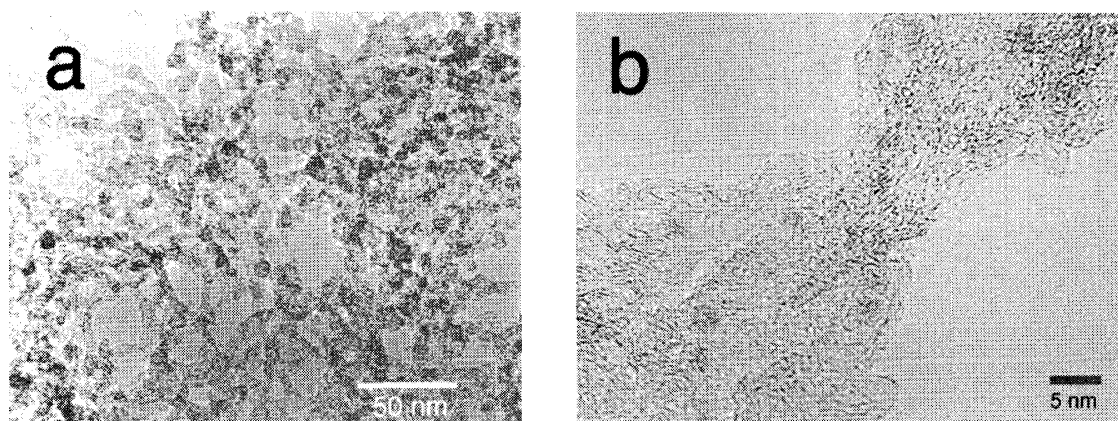


図9. 炭素分子を含むネオンマトリックスを昇華させた時に真空中に放出される炭素微粒子の透過型電子顕微鏡 (TEM) 写真. (a) TEM 像、(b) HR-TEM 像.

<鎖状炭素分子の凝集過程についての考察>

A. 鎖状炭素分子の凝集体

直線形に結合した炭素鎖が規則正しく配列した固体は古くからその存在が予言されており、Carbyneと呼ばれている[50]。近年の研究では、90年代半ばに Kavanらがポリテトラフルオロエチレン(PTFE)を電気化学的還元によって炭化した薄膜を生成した。この試料では 2000 cm^{-1} 付近に sp 炭素結合に帰属可能なラマン信号がみられた[45,46]。最近では Milaniらが、超高真空下で炭素クラスターを蒸着することによって薄膜を生成し、同様の高振動数のラマン信号を得ている[47,48]。われわれの生成した炭素鎖分子の凝集体でも $1900\text{-}2200\text{ cm}^{-1}$ に類似のラマンスペクトルがみられたことから、これらの物質には共通する sp 結合構造が含まれることが明らかである。

B. フラッシュにおける発熱の熱力学的考察

本実験系には、観測された $2200\text{-}2500\text{ K}$ におよぶ高温状態をバルクで維持できる元素は炭素しかない。もし試料中に酸素や水素などの不純物が存在したとしても自己加熱の過程で、より安定な CO 分子などのかたちで脱離し、高温の微粒子中には共存できないであろう。そこでわれわれはフラッシュ現象におけるエネルギー放出の原因を、炭素の結合様式の変換によるものと考えた。前駆体である炭素分子は sp 炭素鎖で構成されるため、フラッシュ前の凝集体は sp 炭素を含むに違いない (図4のラマンスペクトル)。凝集体の準安定な sp 炭素が、より安定な sp^2 炭素に自発的に変化すると考えるのが自然である。それは発熱過程であり、発生したエネルギーが多数の振動自由度に再分配される結果、凝集体は内部的に加熱される。

内部温度が 2000 K 以上になると微粒子は白熱し、光放射によって検出可能となる。

種々の実験条件を考慮し Stephan-Boltzmann 則に基づいて見積もったフラッシュの輻射エネルギーは、およそ 0.2-0.4 eV/atom である[24]。この値は 2500 K の熱平衡を仮定した場合の 1 原子当りの振動エネルギーの平均値 $\varepsilon = E/N = 3kT/2 = 0.33$ eV/atom と同程度である。

ここで、炭素の結合エネルギーを比較してみる。図 10 は原子状炭素から測ったグラファイト (sp^2)、ポリイン (sp) およびクムレン (sp) の結合エネルギーダイアグラムである。ポリインは三重結合と単結合が交互に連なる結合交替のある構造をもち、クムレンは二重結合が連なった構造をもつ。これらの 1 次元炭素鎖は、単結合、二重結合、三重結合の典型的な結合エネルギー[51]から安定性を計算することができて、それはグラファイトよりも約 1.2 eV 不安定である。実測から見積ったフラッシュによるエネルギーはこの差の高々 3 分の 1 程度である。このことは、フラッシュ後の形態が秩序立ったグラファイトではなく依然として準安定相であることを示唆する。図 9 (b) にみられるアモルファス様の形態はこのことと矛盾しない。またこのあと紹介する分子動力学シミュレーションでは、歪んだ sp^2 炭素で構成されるアモルファス微粒子がグラファイトより ~ 0.8 eV ほど不安定であることが示された。以上の考察からわれわれは、フラッシュによるエネルギー放出は sp - sp^2 変換に伴う結合エネルギーの解放によるものとして良く説明できると結論した。

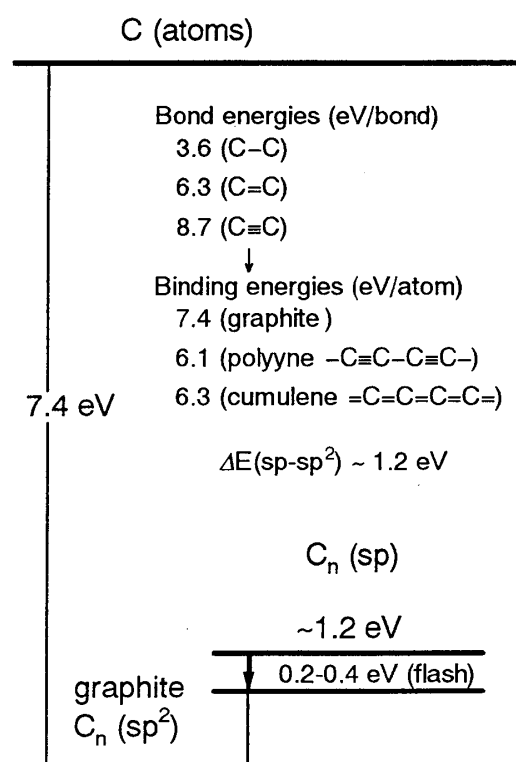


図 10. 炭素原子を基準とする同素体の結合エネルギー。グラファイトは 7.4 eV/atom。種々の炭化水素分子の燃焼熱などから決定された結合 1 本当りの平均結合エネルギーをもとに、無限長の炭素鎖の結合エネルギーを計算すると、およそ 6.2 eV/atom であり、グラファイトに比べて、約 1.2 eV/atom ほど不安定な、準安定状態である。ダイヤモンドはグラファイトとほとんど等エネルギー的である。

C. 連鎖反応の開始と伝搬

フラッシュの点火機構の理解はそれほど容易な問題ではない。反応開始までに表面に蓄積される炭素の密度は、フラッシュ後に生成する微粒子のサイズおよび形態に影響を与えるはずである。フラッシュの点火には sp 炭素鎖を含む凝集体内部でホットスポットが生成する必要がある、かつその粒子は低温表面から熱的に遮断されていなくてはならない。ホットスポットの始まりは無秩序にからみ合った炭素鎖の中で最初に架橋形成をするような、接触の強い部分で起こるだろう。点火に引き続いて凝集体は、それ自身の反応で放出されるエネルギーによって断熱的に加熱される。このような断熱的な状況は、 sp^2 炭素原子によって sp 炭素鎖が連結された網状の物質が、低温表面から遊離して真空中に浮遊している状態を考えると矛盾がない。

ひとたび点火すると、ホットスポットは構造的な歪みや熱輻射、熱伝導によってそれを取り巻く部分の反応を誘発する。ホットスポットから噴出される高エネルギーのフラグメントも周辺の未反応部分に別の点火スポットをつくりだすだろう。これらの過程を繰り返すことによって、からみ合った炭素鎖網内を伝搬する反応波が形成される[52]。これが連鎖的に伝搬するには、炭素鎖網の炭素密度が十分に高くなくてはならない。このことは、反応の伝播を維持するために必要な最低限の表層炭素密度の値が存在することを示唆する。もし密度が十分に高くない場合、反応はホットスポットをつくるだけに終わるだろう。実際、昇華速度がそれほど速くない場合にはそのようなスポット状のフラッシュ現象を観測している。

伝播速度に関していえば、最初は空間的に一様に分布していたからみ合った炭素鎖網が、反応波が掃引した部分から大幅に収縮していき、最終的に比較的密度の高い微粒子の部分とそれらの間に広がる空乏部分で構成される非一様な構造を形成しなくてはならない。そのような収縮運動は低振動数の大振幅運動に関連づけることができる。伝播速度は振動モード間のエネルギー流束、ひいてはモード間の結合に関連づけることができる。例えばその特性振動数を 100 cm^{-1} としたとき、対応する時間スケールは 0.33 ps と見積られる。その流束を1振動周期の間に C—C 結合1つ分の長さだけ進む速さと仮定して計算すると約 400 ms^{-1} となり、観察結果から導かれた伝搬する反応前線のマクロスコピックな速度と比較して妥当な値である。

真空中に吹き出す粒子に関しては、電子顕微鏡で見たような直径 10 nm の超微粒子(オニオン構造を考えると 10^4 個の炭素原子が含まれる)を考えると、観測されたおよそ 100 m/s 程度の速さに対応する運動エネルギーは大きすぎるように思える。むしろ観測された速さは約 24 K のネオン原子の平均速度 $\sqrt{kT/m} \sim 100 \text{ ms}^{-1}$ に近い。このことは、所々でからみ合った炭素鎖分子が、昇華するネオンとともに同程度の速度でまず吹き上がることを示唆する。その後、ネオン原子が次々と炭素鎖網の隙間から抜け出すことによっ

て、吹き上がった sp 炭素鎖の凝集体は、よりコンパクトな sp^2 炭素粒子へと崩壊し、この過程でいわゆるフラッシュがみられるのである。

D. 黒体温度と熱分解

観測された黒体放射スペクトルについては別の疑問が生じる。それは約 2500 K という黒体温度の意味である。シュテファン-ボルツマンの法則によれば黒体放射の放射エネルギーは温度とともに急激に増加する。具体的には、 $\epsilon = \sigma T^4$ である。よって、図 7 の放射スペクトルは、最も温度の高い微粒子の一群からの寄与が支配的であると結論できる。このことは、観測された温度が、内部継続的に起こる sp - sp^2 変換過程において担体が維持し得る最高温度であることを意味する。この臨界温度に達した炭素微粒子は、分子フラグメントの放出によって冷却し始めるだろう。これが ~ 2500 K 以下の温度しか観測されない理由である。

熱励起された C_n 分子 ($n > 30$) の主要な分解経路は C_2 分子の放出であることが知られている [53]。その特徴的な分解過程の典型的な時間スケールは 10^{-5} s 程度であると報告されている [54]。Mitzner と Campbell はさらに C_{60} の C_2 ロス分解による冷却レートを見積もった上でそれを黒体放射による冷却レートと比較した。彼らによれば、熱分解による冷却レートは 2300-2800 K の範囲よりも高い温度領域で黒体放射によるレートを上回る [20]。本実験で得られた黒体温度は、彼らの報告にある、主要な冷却機構が黒体放射から熱分解にスイッチする温度範囲と矛盾しない。

E. ナノ粒子の熱履歴と形態

本実験では、表面から脱離する物質には数珠状に連なった 10 nm の大きさの微粒子が共通する構造として観測された (図 8 (b), (c)、図 9 (a))。この特徴的な構造はどのようにして形成されるのであろうか。ほぼ 10 nm という特徴的な粒子サイズについては反応開始直前の炭素密度が重要であろう。一方、生成したナノ粒子の形態については、温度上昇と放射冷却の時間が重要である。本実験条件では、これらの因子はすべて粒子自身の内部的な変化に委ねられている。微粒子は、粒子内部における sp 構造から sp^2 構造への結合の組替えに伴う発熱的なエネルギー放出によって熱せられ、放射冷却と熱分解によって冷えていく。フラッシュを起こしている微粒子の温度履歴は、自己加熱と放射冷却との拮抗に支配されている。

Iijima らは、レーザーアブレーションを用いて異なる緩衝ガス温度条件下で生成した炭素微粒子の形態の違いを報告している。緩衝ガス温度が、室温、870 K、1470 K と増加するにつれて、二層構造のグラファイトシートから曲率をもった泡状のアモルファス構造へと変化する [17]。図 9 (a) と (b) に見られる構造は、レーザーアブレーションによっ

て高温条件下で生成した炭素ススの構造に似ている。直接の比較は困難であるが、真空中でフラッシュを起こす微粒子は最終的な泡状構造に至るまでアニールされるのに十分な時間があり、一方、室温のレーザー蒸発で生成する微粒子は緩衝ガスとの衝突によって急速に冷やされるため、鎖状炭素の集合状態の初期構造である比較的平坦なグラフアイトシートのまま凍結されて残るのではないかとすることを指摘しておく。

F. 星間化学および宇宙物理との関連性

小さなサイズの炭素分子 C_2 , C_3 , C_5 等々やその誘導体、例えば $HC_{2n+1}N$ ($n=1-5$)、が、暗黒星雲、拡散星間雲、赤色巨星の周縁、彗星の尾、および、太陽表層などの宇宙空間で検出されて久しい[55]。星間化学による分子生成の機構には主に二つの説明がある。ひとつは気相におけるイオン分子反応であり[56]、もうひとつはダスト表面における光化学による説明である[57]。いずれの場合も化学反応のトリガーとして何らかの励起機構を必要とする。前者では高エネルギー宇宙線によるイオン化がトリガーとなり、後者では恒星からの紫外線の吸収がトリガーと考えられている。これらの活性化機構に加えて、炭素の $sp-sp^2$ 変換に伴って放出される化学エネルギーもまた、宇宙空間において複雑な分子を形成する化学反応を促進することに寄与するエネルギー源であるかもしれない。それには炭素鎖分子がただ凝集するだけで良いのである。

暗黒星雲においては、普遍に存在する小さな分子 H_2O , CO_2 , CO , O_2 , N_2 が冷たいダスト粒子の表面に凝縮していることがあり、炭素鎖分子はそのマトリックス層中に補足されているかもしれない。そして分子雲の重力収縮によってそのマトリックスは温められるであろう。この温度上昇の過程は非常に遅いかもしいが、そのわずかな温度変化でさえマトリックス層の激しい昇華を引き起こすには十分である。その結果、補足されていた分子種は急速に再結合を起こす。もしそこに鎖状の炭素分子が存在すれば、自然に $sp-sp^2$ 変換を引き起こし、それは最高 ~ 2500 Kの黒体放射を示すはずである。われわれは実験室において、 N_2 , O_2 , および H_2 マトリックスを用いた実験でも炭素分子のフラッシュ現象を確認している。

彗星の表面においても同様の効果が期待できる。彗星の核はその表面を氷のマントル層に覆われており、その中に、太陽系形成の初期時代から蓄積された様々な分子や反応性の高いラジカルが含まれていると考えられている。これまでに彗星核の活発な様子に関する報告は多数ある[58]。太陽に近づくと連れて彗星は温められ、氷のマントル層は昇華する。昇華の際、補足されていた分子種は凝集して発熱し、それによって分子や微粒子が真空中に放出される。この発熱反応による蒸発促進効果は太陽から大きく隔たった遠方において特に有効に働くであろう。このように、彗星表面において多少なり温められたサイトでは、準安定な炭素物質の凝集によって発熱反応が引き起こされる可能性

がある。

星間空間における 217 nm の消光バンド (extinction) の解明は 1930 年代の発見以来の長きにわたる問題である。ナノメートルスケールの炭素質ダストの π プラズモン励起がこの吸収帯に関わっているという見方が強い。ここで紹介した、炭素鎖分子の凝集に伴う微粒子放出は、宇宙空間においてナノメートルスケールの炭素微粒子が生成するためのメカニズムとしてのひとつの可能性である。最近、実験的証拠に基づいて、単離されたカーボンオニオンが消光バンドの担体として提案された[59]。図 9 (b) の TEM 像はアモルファス像を示すが、そのような微粒子は電子線衝撃などによってオニオン構造にアニールされることが知られている。星間空間で起こりうる何らかの励起機構、例えば星間紫外線や恒星風 (荷電粒子や高速中性粒子の流れ) がアモルファス微粒子のオニオン構造への変換に効果的に寄与することも考えられる。

<炭素鎖分子の発熱的凝集過程の分子動力学シミュレーション>

最後に、これまでみてきた断片的な実験結果を分子動力学 (MD) シミュレーションによって一連の現象として捉える試みについて紹介したい[60]。ここでは Brenner が提案した解析的な 2 体ポテンシャルを用いて C-C 結合の生成と解離を記述する。ポテンシャルの深さや幅、平衡核間距離は種々の有機分子、ダイヤモンドおよびグラファイトの生成熱や振動数、分子構造を再現するものである。結合の有無はポテンシャルに滑らかなカットオフを設定してその距離の内側に隣接する炭素原子があるかないかで判断する。この MD 計算の特徴は数万個の原子のダイナミクスを数フェムト秒の時間ステップでナノ秒の時間スケールまでシミュレートできることである。

MD 計算ではまず、成長した炭素鎖分子がマトリックス表面に堆積した状態を模して、鎖状 C_{20} 分子が 2000 個堆積した系を $50 \times 50 \text{ nm}^2$ の範囲に用意した[60]。次にシミュレートドアニーリングの手法を用いて、温度を 20 K に保ちながらこれらの鎖状分子をゆっくり反応させた。この過程では主に炭素鎖の末端が隣接する別の炭素鎖の中間に結合するかたちで sp^2 混成炭素を形成し、 sp 炭素鎖が絡まった 2 次元的なネットワークが生成する。構造にほとんど変化がなくなった時点で温度制御を止め、そこから断熱的な時間発展を行うように切り換えた。これにより、結合の生成と変換によって生じた熱はそのまま系内に散逸する。結果を図 11、図 12 に示す。

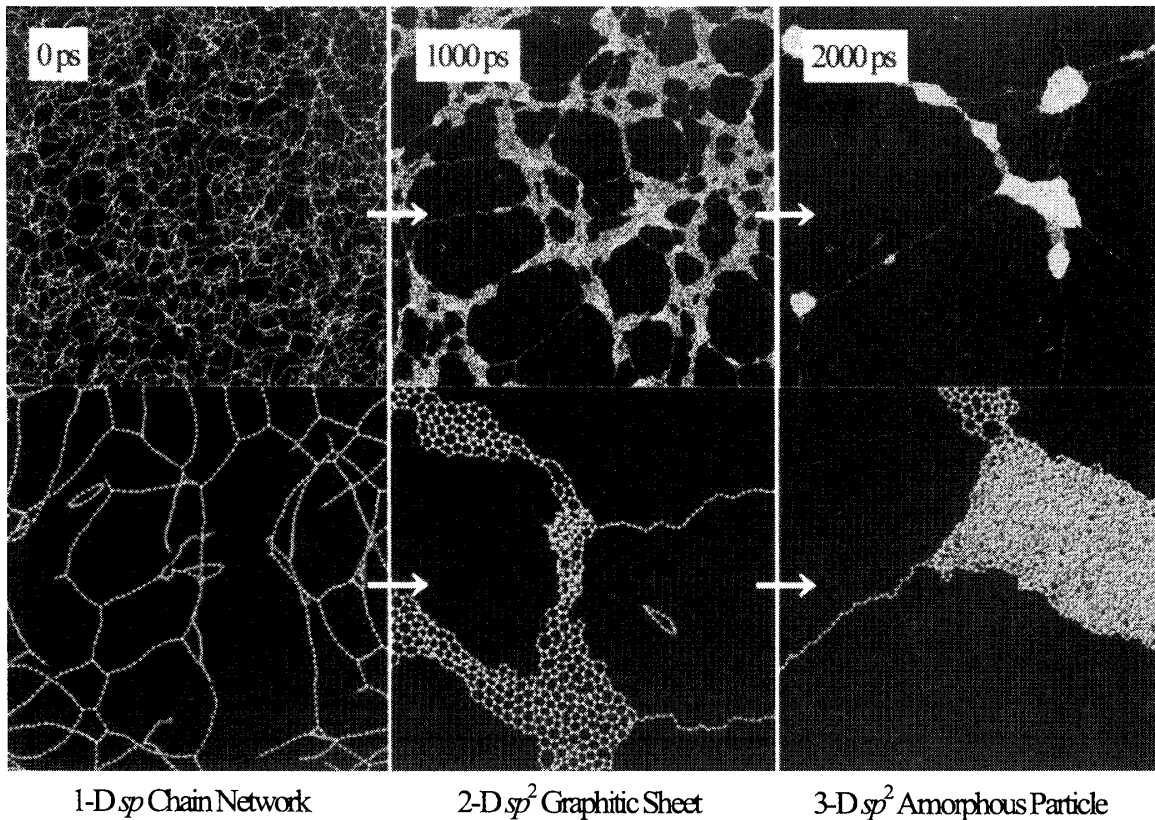


図 1 1. 鎖状炭素ネットワークの断熱反応シミュレーションのスナップショット. 左から反応時間 0, 1000, 2000 ps. (上) $50 \times 50 \text{ nm}^2$ のエリアに置かれた 40,000 個の炭素原子 (この範囲で周期境界条件を設けている). (下) 上に示した図の中心部分の拡大図 (個々の点が炭素原子を表す) [60].

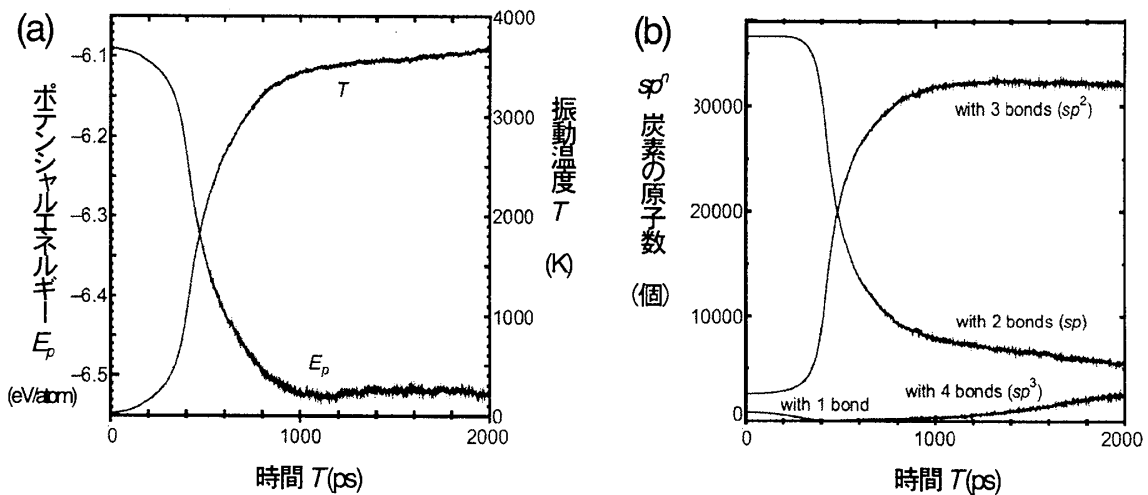


図 2. 鎖状炭素ネットワークの断熱反応シミュレーション (図 1 1) に対応する物理量の時間変化. (a) ポテンシャルエネルギー E_p と振動温度 T . (b) 結合数で分類した炭素原子の個数. 200~600 ps の間に反応が急激に進み, sp 炭素は sp^2 炭素に変わる(b). と同時に, 解放されたポテンシャルエネルギーが熱振動に転化し内部温度が上昇する(a). その温度は 3000 K 以上に達する[60].

初めのうちは (< 200 ps) 末端炭素の結合生成で徐々に温度が上がる。ある時点を超えるとグラファイト的なシート構造の形成が一気に進行し、同時に 3000 K 以上の高温に達する (200-600 ps)。この過程で、均一に分散していた炭素ネットワークは収縮が進み、より密度の高い粒子状になる。さらに高温状態のまま sp^3 炭素が徐々に生成するに連れて、グラファイトシートが丸まって 3 次元のアモルファス粒子となり、構造変化はほぼ収斂する。ナノ秒の時間スケールでは、輻射冷却やフラグメンテーションによる冷却への寄与はあまり問題にならないと思われる。なおこの 50 nm 四方の領域ではまだ反応の伝搬までをみることはできなかったが、その最終的な形態である 10 nm 程度の微粒子が生成することは電子顕微鏡像と直接比較できる域に達している。

<おわりに>

フラーレンやナノチューブなどのナノ結晶成長の初期過程に関わる鎖状炭素分子の凝集過程をみてきた。実験的には凝集体のラマンスペクトルの解釈など依然として納得のいくものでなく、 sp 炭素鎖が空間的にどのように分布しているのかなど、まだまだわからないことばかりである。分子動力学シミュレーションは一連の過程を理解するための一助となる。大空間に多数の原子を配置してダイナミクスを考える手法はコンピュータ技術の革新とともに今後も発展の余地がある。そのような大規模計算では、周期境界条件の設定はセル内での粒子数保存を保証するにすぎなくなるが、実際に観測されるナノ粒子の形態がどのように形成されるのかについて時系列的な情報を与えてくれる点で興味深い。このように境界条件の枠を大きくとりその 1 部分の変化を捉えようとする見方は、固体微粒子を 1 個の分子として観る化学の眼にほかならないように思う。

— 謝 辞 —

本研究は著者が京都大学大学院理学研究科助手に在任した期間の後半 (2001-2003 年度) になされたものであり、お世話になった化学教室の皆様感謝を申し上げたい。まず今回の執筆の機会を与えて下さった陰山洋助教授と前任の加藤将樹現同志社大助教授にお礼を申し上げる。特に、加藤氏には炭素微粒子の電子顕微鏡観察 (SEM, TEM) について全面的にご協力いただいた。また分子分光光学研究室の百瀬孝昌助教授、鷺田伸明教授には様々な局面で支援していただいた。電子顕微鏡観察ではそのほか、片浦弘道氏 (現産総研)、塚越一仁氏 (理研)、湯田坂雅子氏 (NEC) にお世話になった。ラマン分光法は片浦氏に、解釈についてはミラノ大 Paolo Milani 教授ならびにアリゾナ大 Donald R. Huffman 教授に直接間接的に教わった。高速ビデオカメラは都立大阿知波研究室より鈴木信三氏を通じてお借りした。共著者である大阪大学の山口康隆氏には京都に幾度となくお運びいただき議論していただいた。本稿で取り上げた MD 計算は

すべて彼の手によるものである。また研究を資金面で支えていただいた CREST 戦略的創造研究事業「混合混成型巨大炭素パイ電子系の創出」ならびに研究代表者の戸部義人阪大教授に感謝申し上げる。共著者であるマックス・プランク研究所およびハイデルベルク大学の Wolfgang Krätschmer 教授には留学時 (2000.5-2001.5) 以来、共同研究者として様々な助言をいただいた。研究の一部は平成 13~15 年度科研費基盤研究(C)(2)「直鎖および環状炭素クラスターの光化学」(課題番号 13640510)の援助のもとに行われた。この場を借りて諸氏に深く感謝申し上げたい。

参考文献

- [1] Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. *Nature* **1985**, *318*, 162.
- [2] Krätschmer, W.; Lamb, L. D.; Fostiropoulos, K.; Huffman D. R. *Nature* **1990**, *347*, 354,
- [3] Iijima, S. *Nature* **1991**, *352*, 56.
- [4] Smith, B. W.; Monthieux, M.; Luzzi, D. E. *Nature* **1998**, *396*, 323.
- [5] Ugarte, D. *Nature* **1992**, *359*, 707.
- [6] Iijima, S.; Yudasaka, M.; Yamada, R.; Bandow, S.; Suenaga, K.; Kokai, F.; Takahashi, K. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *165*, 309.
- [7] Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Eklund, P. C. *Science of Fullerenes and Nanotubes*; Academic Press: San Diego, **1996**.
- [8] Saito, R.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial Colledge Press **1998**.
- [9] Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Avouris, Ph. (Eds.) *Carbon Nanotubes. Synthesis, Structure, Properties, and Applications (Topics in Applied Physics 80)*; Springer-Verlag: Heidelberg, **2001**.
- [10] M. Faraday, *The Chemical History of A Candle* **1861**, 講演の邦訳: 例えば, 三石巖訳「ロウソクの科学」角川文庫 2192, **1962**.
- [11] Huffman, D. R. *Adv. Phys.* **1977**, *26*, 129.
- [12] Tielens, A. G. G. M.; Snow, T. P. *The Diffuse Interstellar Bands*, Kluwer Academic Publishers, **1995**.
- [13] Von Helden, G.; Gotts, N. G.; Bowers, M. T. *Nature* **1993**, *363*, 60.
- [14] Hunter, J. M.; Fye, J. L.; Roskamp, E. J.; Jarrold, M. F. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 1810.
- [15] Hunter, J. M.; Fye, J. L.; Jarrold, M. F. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 1785.
- [16] Wakabayashi, T.; Kasuya, D.; Shiromaru, H.; Suzuki, S.; Kikuchi, K.; Achiba, Y. *Z. Phys. D.* **1997**, *40*, 414.

- [17] Iijima, S.; Wakabayashi, T.; Achiba, Y. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 5839.
- [18] Kasuya, D.; Yudasaka, M.; Takahashi, K.; Kokai, F.; Iijima, S. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 4947.
- [19] Rohlfing, E. A. *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 6103.
- [20] Mitzner, R.; Campbell, E. E. B. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 2445.
- [21] Suzuki, S.; Yamaguchi, H.; Ishigaki, T.; Sen, R.; Kataura, H.; Krätschmer, W.; Achiba, Y. *Eur. Phys. J. D* **2001**, *16*, 369.
- [22] Ajayan, P. M.; Terrones, M.; de la Guardia, A.; Huc, V.; Grobert, N.; Wei, B. Q.; Lezec, H.; Ramanath, G.; Ebbesen, T. W. *Science* **2002**, *296*, 705.
- [23] Boese, R.; Matzger, A. J.; Vollhardt, K. P. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2052.
- [24] Wakabayashi, T.; Ong, A. L.; Strelnikov, D.; Krätschmer, W. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 3686.
- [25] Van Orden, A.; Saykally, R. J. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2313.
- [26] Forney, D.; Freivogel, P.; Grutter, M.; Maier, J. P. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 4954.
- [27] Wyss, M.; Grutter, M.; Maier, J. P. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *304*, 35.
- [28] Szczepanski, J.; Fuller, J.; Ekern, S.; Vala, M. *Spectrochimica Acta A* **2001**, *57*, 775.
- [29] Freivogel, P.; Grutter, M.; Forney, D.; Maier, J. P. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *249*, 191.
- [30] Forney, D.; Fulara, J.; Freivogel, P.; Jakobi, M.; Lessen, D.; Maier, J. P. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 48.
- [31] Freivogel, P.; Fulara, J.; Jakobi, M.; Forney, D.; Maier, J. P. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 54.
- [32] Grutter, M.; Wyss, M.; Riaplov, E.; Maier, J. P.; Peyerimhoff, S. D.; Hanrath, M. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 7397.
- [33] Krätschmer, W.; Sorg, N.; Huffman, D. R. *Surf. Sci.* **1985**, *156*, 814.
- [34] Kurtz, J.; Huffman, D. R. *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 30.
- [35] Szczepanski, J.; Vala, M. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 2792.
- [36] Grutter, M.; Freivogel, P.; Forney, D.; Maier, J. P. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 5356.
- [37] Bondybey, V. E.; English, J. H. *J. Chem. Phys.* **1978**, *68*, 4641.
- [38] Cermak, I.; Föderer, M.; Cermakova, I.; Kalhofer, S.; Stopka-Ebeler, H.; Monninger, G.; Krätschmer, W. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 10129.
- [39] Chang, K. W.; Graham, W. R. M. *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 4300.
- [40] Monninger, G.; Föderer, M.; Gürtler, P.; Kalhofer, S.; Petersen, S.; Nemes, L.; Szalay, P. G.; Krätschmer, W. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 5779.
- [41] Wakabayashi, T.; Ong, A. L.; Krätschmer, W. *AIP Conf. Proc.* **2001**, *590*, 513.
- [42] Tuinstra, F.; Koenig, J. L. *J. Chem. Phys.* **1970**, *53*, 1126.

- [43] Freifogel, P.; Grutter, M.; Forney, D.; Maier, J. P. *Chem. Phys.* **1997**, *216*, 401.
- [44] Dennison, J. R.; Holtz, M.; Swain G. *Spectroscopy* **1996**, *11*, 38.
- [45] Kavan, L.; Hlavaty, J.; Kastner, J.; Kuzmany, H. *Carbon* **1995**, *9*, 1321.
- [46] Kastner, J.; Kuzmany, H.; Kavan, L.; Dousek, F. P.; Kürti, J. *Macromolecules* **1995**, *28*, 344.
- [47] Ravagnan, L.; Siviero, F.; Lenardi, C.; Piseri, P.; Barborini, E.; Milani, P.; Casari, C. S.; Bassi, A. Li.; Bottani, C. E. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 285506.
- [48] Casari, C. S.; Li Bassi, A.; Ravagnan, L.; Siviero, F.; Lenardi, C.; Piseri, P.; Bongiorno, G.; Bottani, C. E.; Milani, P. *Phys. Rev. B* **2004**, *69*, 075422.
- [49] Bohren, C. F.; Huffman, D. R. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*; Wiley-Interscience: New York, **1983**.
- [50] Heimann, R. B.; Evsyukov, S. E.; Kavan, L. *Carbyne and Carbynoid Structures*; Kluwer Academic: Dordrecht, **1999**.
- [51] Pine, S. H.; Hendrickson, J. B.; Cram, D. J.; Hammond, G. S. *Organic Chemistry* 4th ed. McGraw-Hill, Singapore, **1981**.
- [52] Dremin, A. N. *Toward Detonation Theory*; Springer-Verlag: New York, **1999**.
- [53] O'Brien, S. C.; Heath, J. R.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 220.
- [54] Wurz, P.; Lykke, K. R. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 10129.
- [55] Kroto, H. W.; Kirby, C.; Walton, D. R. M.; Avery, L. W.; Broten, N. W.; McLeod, J. M.; Oka, T. *Astrophys. J.* **1978**, *219*, L133.
- [56] Bettens, R. P. A.; Herbst, E. *Astrophys. J.* **1996**, *468*, 686.
- [57] Bernstein, M. P.; Stanford, S. A.; Allamandola, L. J.; Gillette, J. S.; Clemett, S. J.; Zare, R. N. *Science* **1999**, *283*, 1135.
- [58] Keller, H. U.; Delamere, W. A.; Huebner, W. F.; Reitsema, H. J.; Schmidt, H. U.; Whipple, F. L.; Wilhelm, K.; Curdt, W.; Kramm, R.; Thomas, N.; Arpigny, C.; Barbieri, C.; Bonnet, R. M.; Cazes, S.; Coradini, M.; Cosmovici, C. B.; Hughes, D. W.; Jamar, C.; Malaise, D.; Schmidt, K.; Schmidt, W. K. H.; Seige, P. *Astron. Astrophys.* **1987**, *187*, 807.
- [59] Chhowalla, M.; Wang, H.; Sano, N.; Teo, K. B. K.; Lee, S. B.; Amaratunga, G. A. J. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90*, 155504.
- [60] Yamaguchi, Y.; Wakabayashi, T. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *388*, 436.