

第4回「創造性の育成塾」夏合宿
人材開発センター 富士研究所 富士吉田市 2009-8-4~8

カーボンナノチューブの発見

飯島 澄男

名古屋大学特別招聘教授

名城大学・大学院理工学研究科教授

産総研・ナノチューブ応用研究センター・センター長

NEC 特別主席研究員

話のポイント

- 1 科学者になったらしい
- 2 カーボンナノチューブ?
- 3 科学は観察から始まる
- 4 電子顕微鏡で原子を見たい！！
- 5 どうしてカーボンナノチューブを見つけたの？
- 6 ナノサイエンスとナノテクノロジー
- 7 電子顕微鏡で炭素原子の“くさし”をみる

第1回Kavli 賞 ノルウェー科学人文アカデミー



His Royal Highness Crown Prince Haakon 2008 Sept. 9

アストゥリアス皇太子賞 2008 スペイン



OVIEDO, SPAIN - OCTOBER 24: Crown Prince Felipe and Princess Letizia of Spain (C) receive guests at the Prince of Asturias Awards at the Reconquista Hotel on October 24, 2008 in

Technical and Scientific Research
category



George
Whitesides

Shuji Nakamura

Tobin Marks

Robert Langer

Sumio Iijima

バルザン賞 ナノサイエンス部門 2007

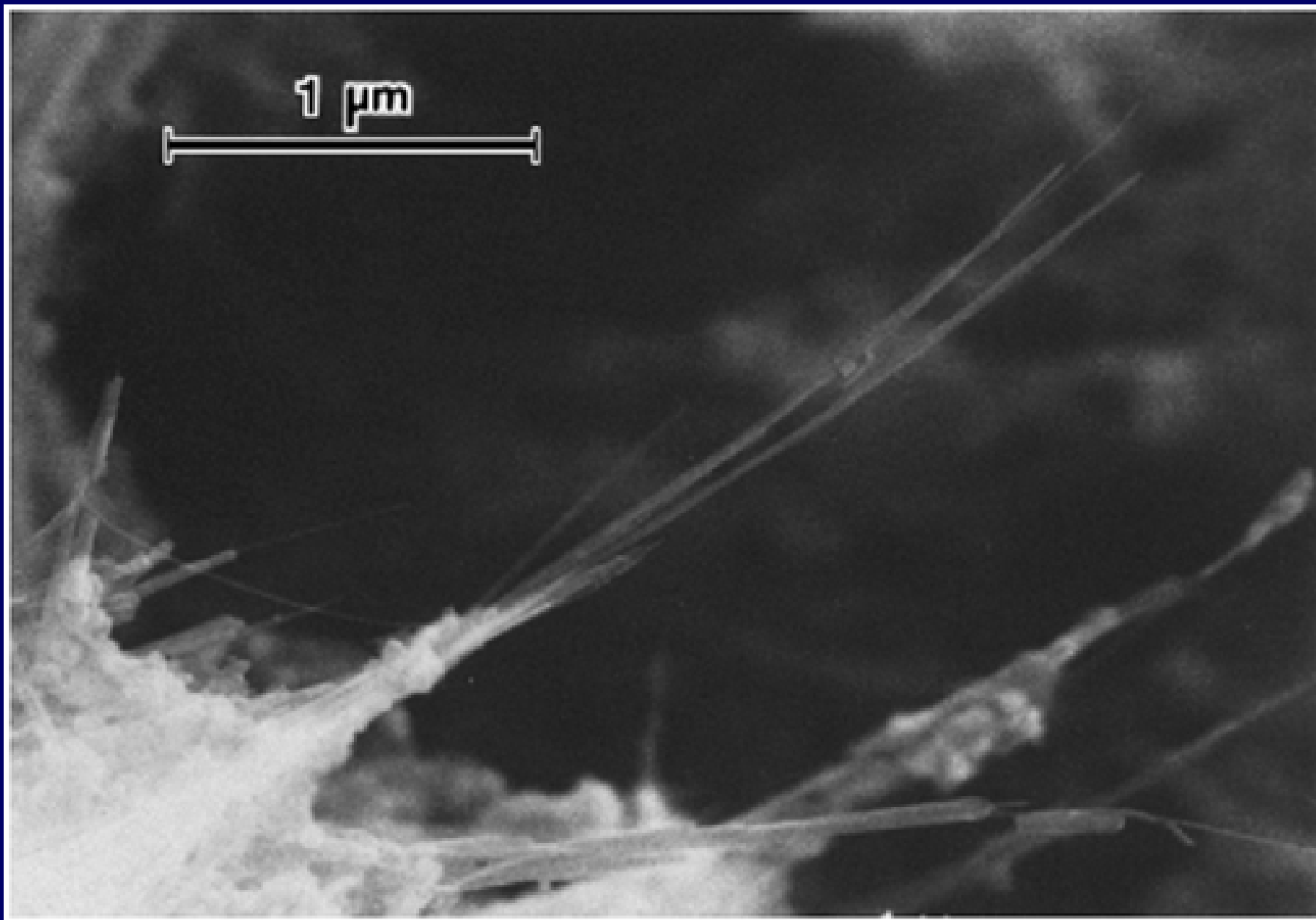


(Italy & Switzerland)

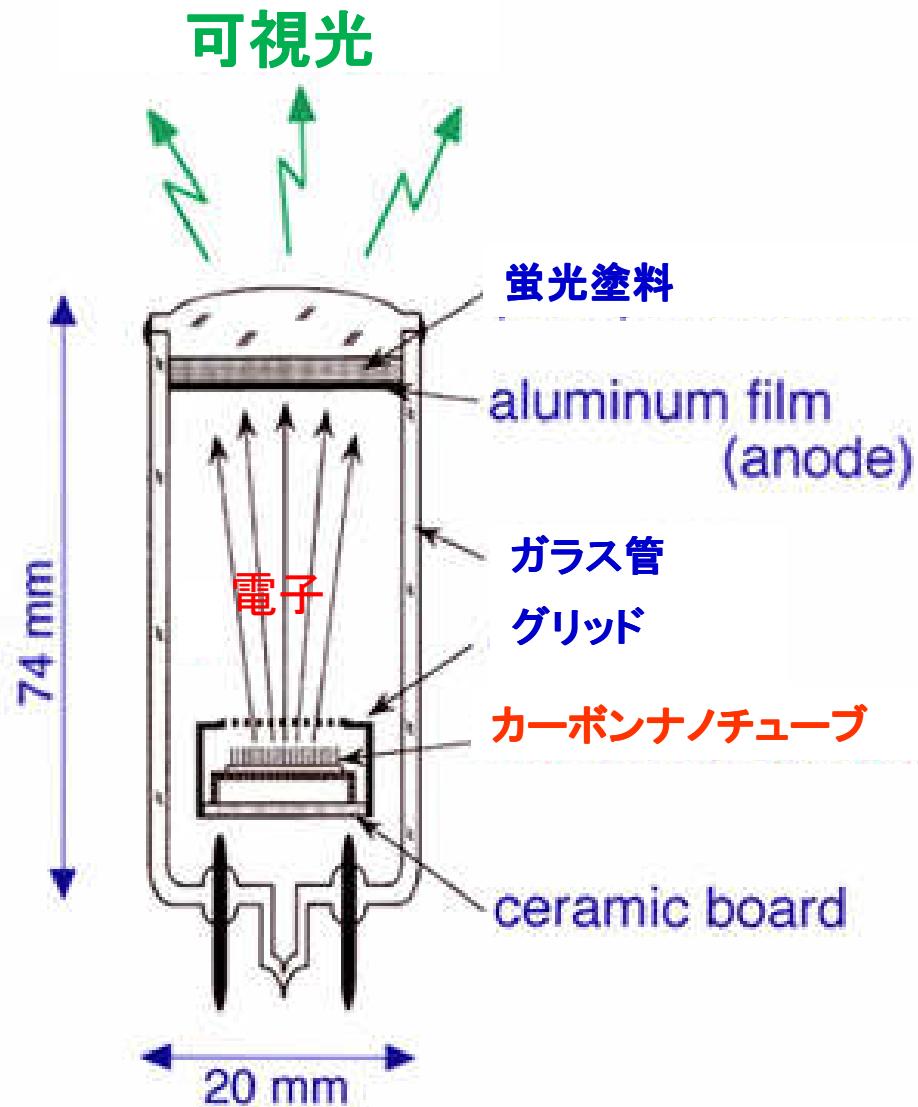
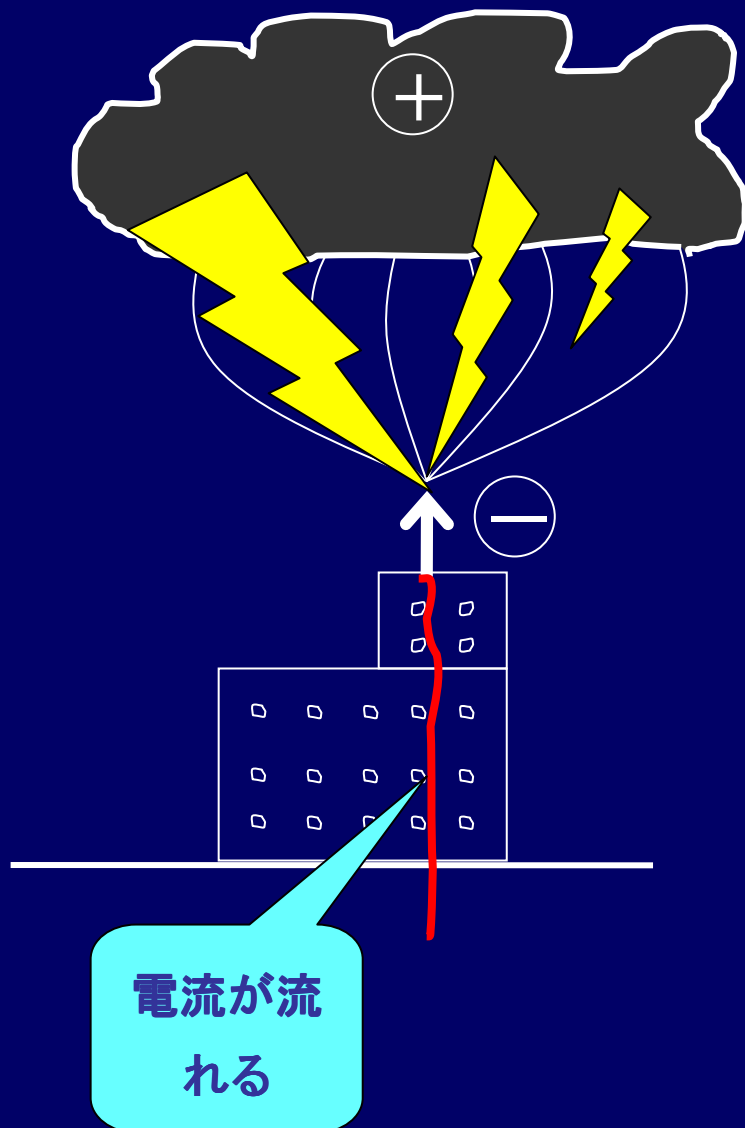
話のポイント

- 1 科学者になっらしい
- 2 **カーボンナノチューブ?**
- 3 科学は観察から始まる
- 4 電子顕微鏡で原子を見たい！！
- 5 どうしてカーボンナノチューブを見つけたの？
- 6 ナノサイエンスとナノテクノロジー
- 7 電子顕微鏡で炭素原子の“くさり”をみる

カーボンナノチューブの発見



カーボン・ナノ・チューブ・ランプ



元素の周期表

水素 1 H 1.008																	ヘリウム 2 He 4.003
リチウム 3 Li 6.941	ベリリウム 4 Be 9.012											ホウ素 5 B 10.81	炭素 6 C 12.01	窒素 7 N 14.01	酸素 8 O 16.00	フッ素 9 F 19.00	ネオン 10 Ne 20.18
ナトリウム 11 Na 22.99	マグネシウム 12 Mg 24.31											アルミニウム 13 Al 26.98	シリコン 14 Si 28.09	リン 15 P 30.97	硫黄 16 S 32.07	塩素 17 Cl 35.45	アルゴン 18 Ar 39.95
カリウム 19 K 39.10	カルシウム 20 Ca 40.08	スカンジウム 21 Sc 44.96	チタン 22 Ti 47.87	バナジウム 23 V 50.94	クロム 24 Cr 52.00	マンガン 25 Mn 54.94	鉄 26 Fe 55.85	コバルト 27 Co 58.93	ニッケル 28 Ni 58.69	銅 29 Cu 63.55	亜鉛 30 Zn 65.39	ガリウム 31 Ga 69.72	ゲルマニウム 32 Ge 72.61	ヒ素 33 As 74.92	セレン 34 Se 78.96	臭素 35 Br 79.90	クリプトン 36 Kr 83.80
ルビジウム 37 Rb 85.47	ストロンチウム 38 Sr 87.62	イットリウム 39 Y 88.91	ジルコニウム 40 Zr 91.22	ニオブ 41 Nb 92.91	モリブデン 42 Mo 95.94	テクネチウム 43 Tc (98.91)	ルテチウム 44 Ru 101.1	ロジウム 45 Rh 102.9	パラジウム 46 Pd 106.4	銀 47 Ag 107.9	カドミウム 48 Cd 112.4	インジウム 49 In 114.8	スズ 50 Sn 118.7	アンチモン 51 Sb 121.8	テルル 52 Te 127.6	ヨウ素 53 I 126.9	キセノン 54 Xe 131.3
セシウム 55 Cs 132.9	バリウム 56 Ba 137.3	ランタノイド 57~71	ハフニウム 72 Hf 178.5	タンタル 73 Ta 180.9	タングステン 74 W 183.8	レニウム 75 Re 186.2	オスミウム 76 Os 190.2	イリジウム 77 Ir 192.2	白金 78 Pt 195.1	金 79 Au 197.0	水銀 80 Hg 200.6	タリウム 81 Tl 204.4	鉛 82 Pb 207.2	ヒスマス 83 Bi 209.0	ポロニウム 84 Po (210.0)	アスタチン 85 At (210.0)	ラドン 86 Rn (222.0)
フランシウム 87 Fr (223.0)	ラジウム 88 Ra (226.0)	アクチノイド 89~103															

元素名 — 炭素
 原子番号 — **6 C** — 元素記号
 原子量 — 12.01

■ 非金属元素
 ■ 金属元素

※ ランタノイド	ランタン 57 La 138.9	セリウム 58 Ce 140.1	プラセオジム 59 Pr 140.9	ネオジム 60 Nd 144.2	プロメチウム 61 Pm (144.9)	サマリウム 62 Sm 150.4	ユウロピウム 63 Eu 152.0	ガドリニウム 64 Gd 157.3	テルビウム 65 Tb 158.9	ジスプロシウム 66 Dy 162.5	ホルミウム 67 Ho 164.9	エルビウム 68 Er 167.3	ツリウム 69 Tm 168.9	イットルビウム 70 Yb 173.0	ルテチウム 71 Lu 175.0
※※ アクチノイド	アクチニウム 89 Ac (227.0)	トリウム 90 Th 232.0	プロトアクチニウム 91 Pa 231.0	ウラン 92 U 238.0	ネプツニウム 93 Np (237.0)	プルトニウム 94 Pu (239.1)	アメリシウム 95 Am (243.1)	キュリウム 96 Cm (247.1)	バークリウム 97 Bk (247.1)	カリホルニウム 98 Cf (252.1)	アインシュタインウム 99 Es (252.1)	フェルミウム 100 Fm (257.1)	メンデルビウム 101 Md (256.1)	ノーベリウム 102 No (259.1)	ローレンシウム 103 Lr (260.1)

新しい炭素材料

グラフェン

メソポア・カーボン

ナノホーン

カーボンナノチューブ

C_{60} (フラーレン)

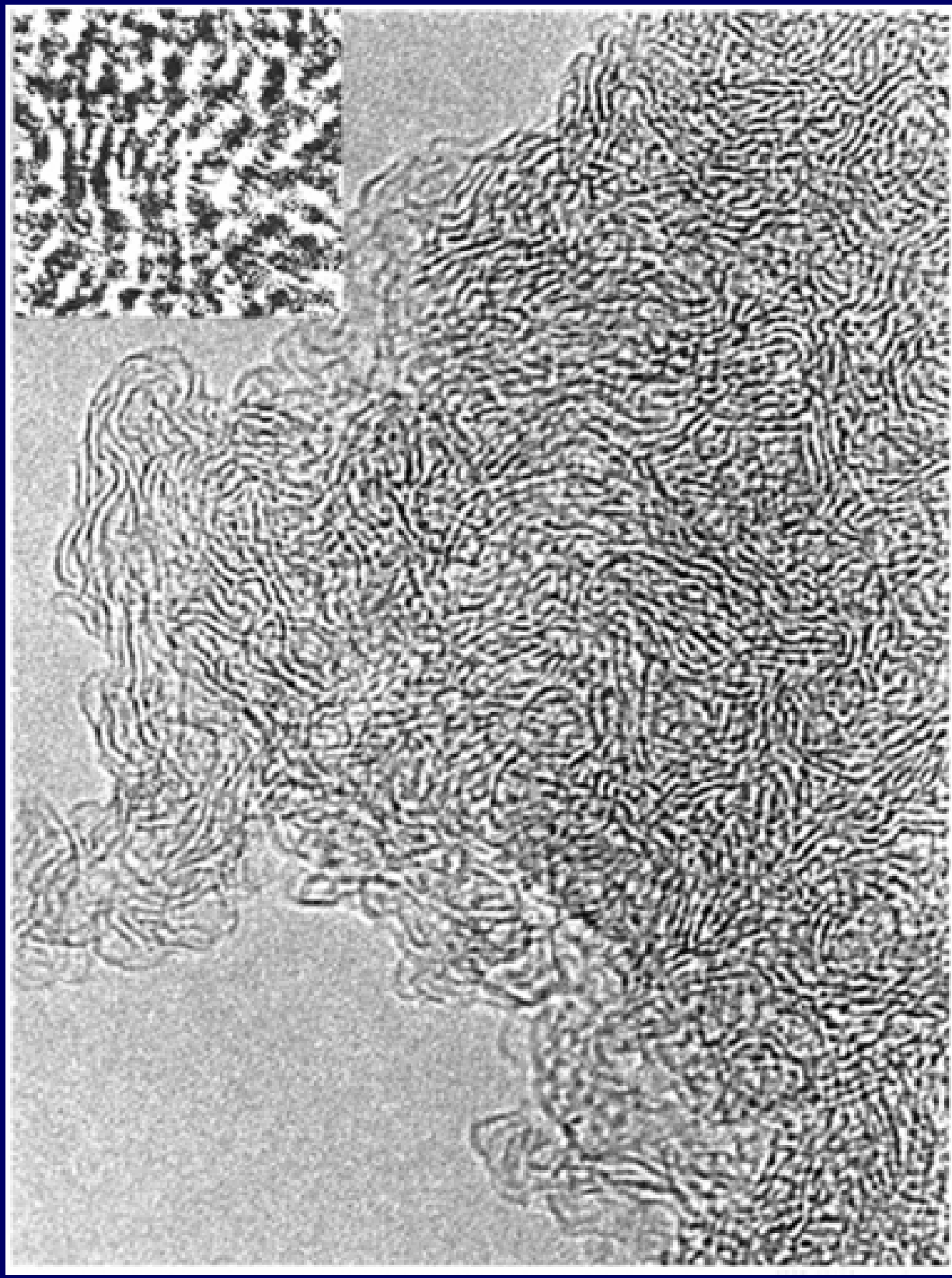
炭素繊維

ダイヤモンド (“ナノ”ダイヤモンド)

グラファイト (黒鉛)

炭 (活性炭 アモルファス)

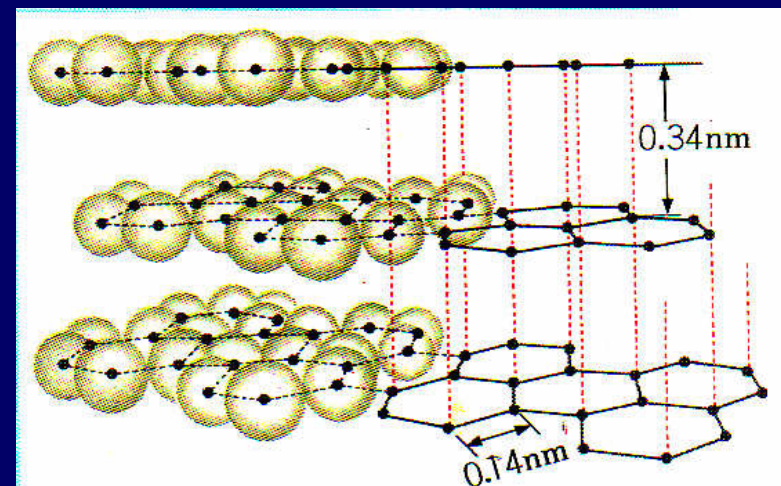
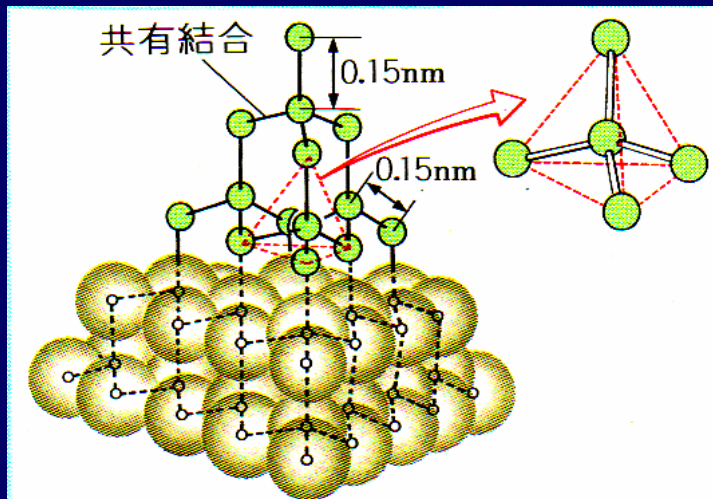
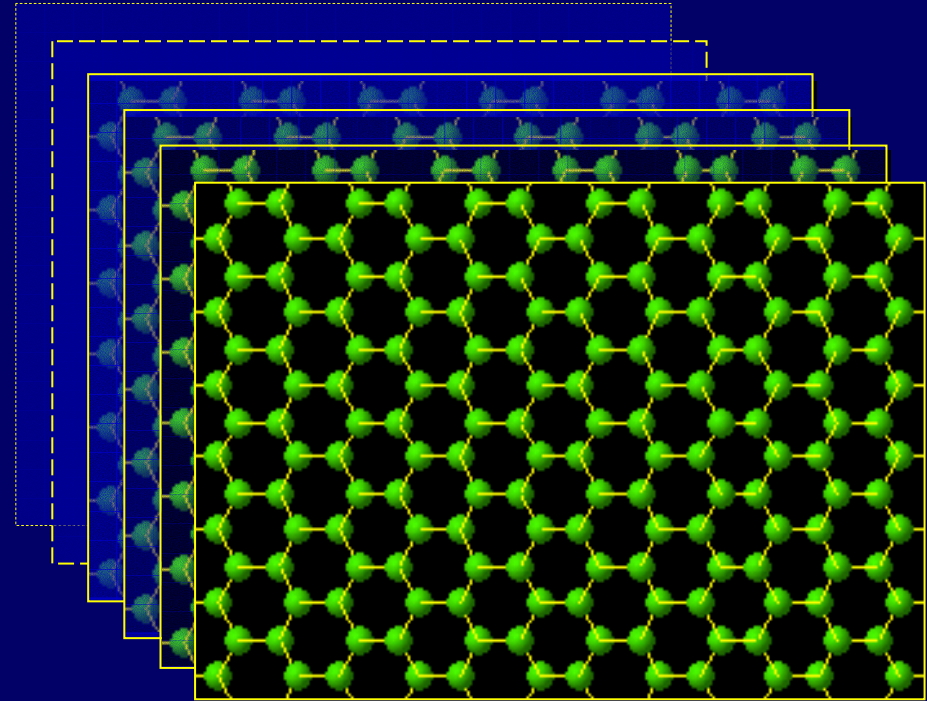
非晶質炭素 (アモルファス+グラファイト)



備長炭

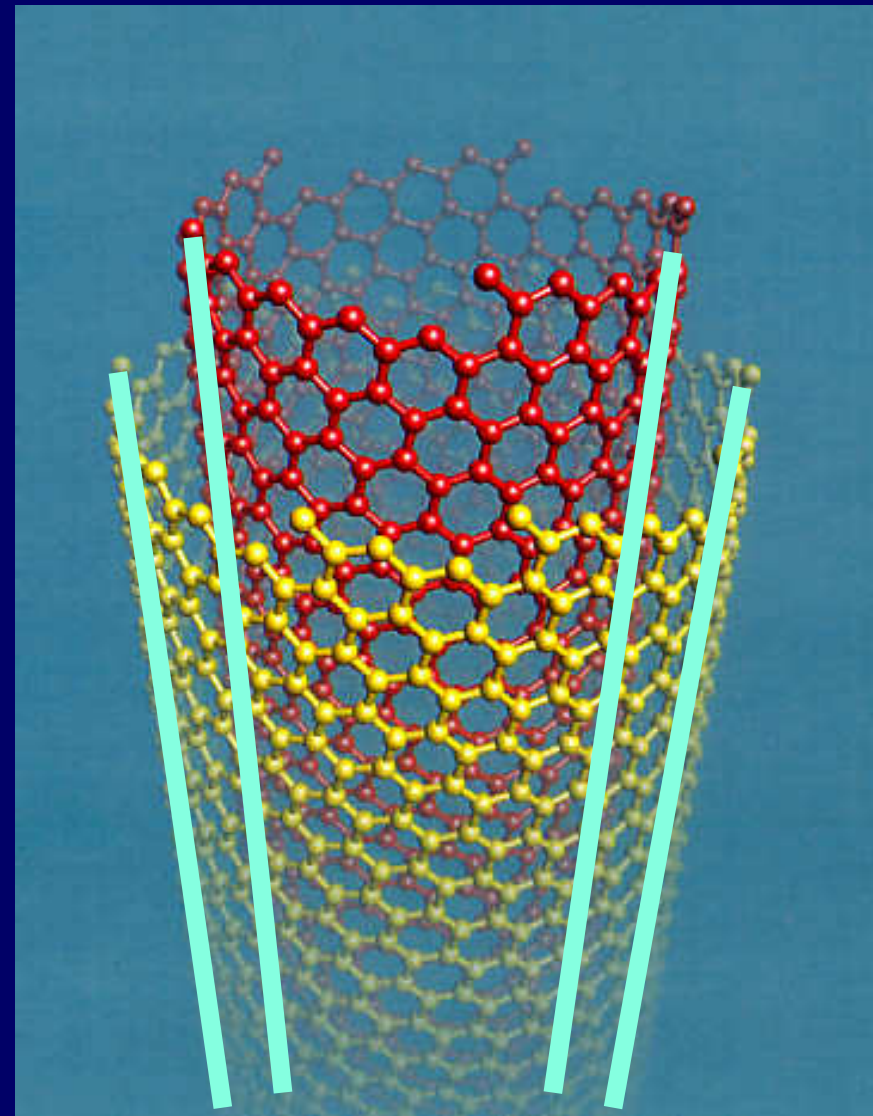
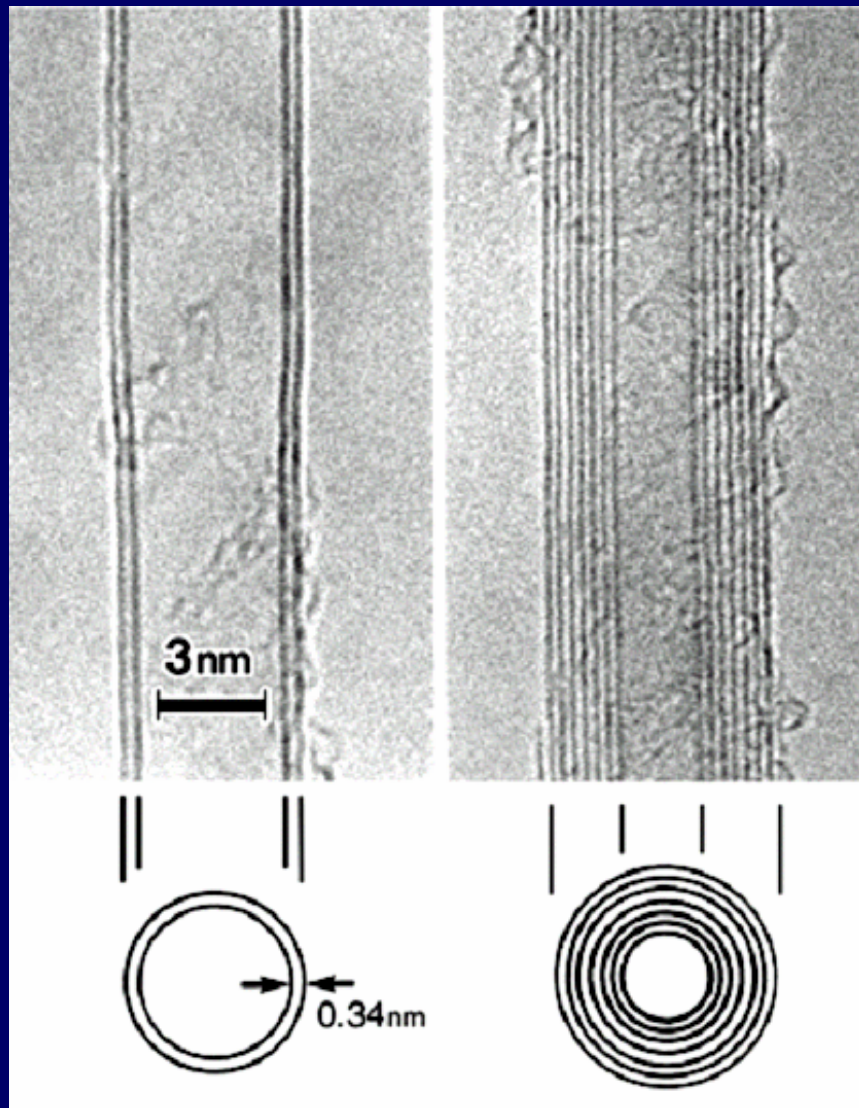
高知産 馬目極 1200°C

グラファイトの結晶構造



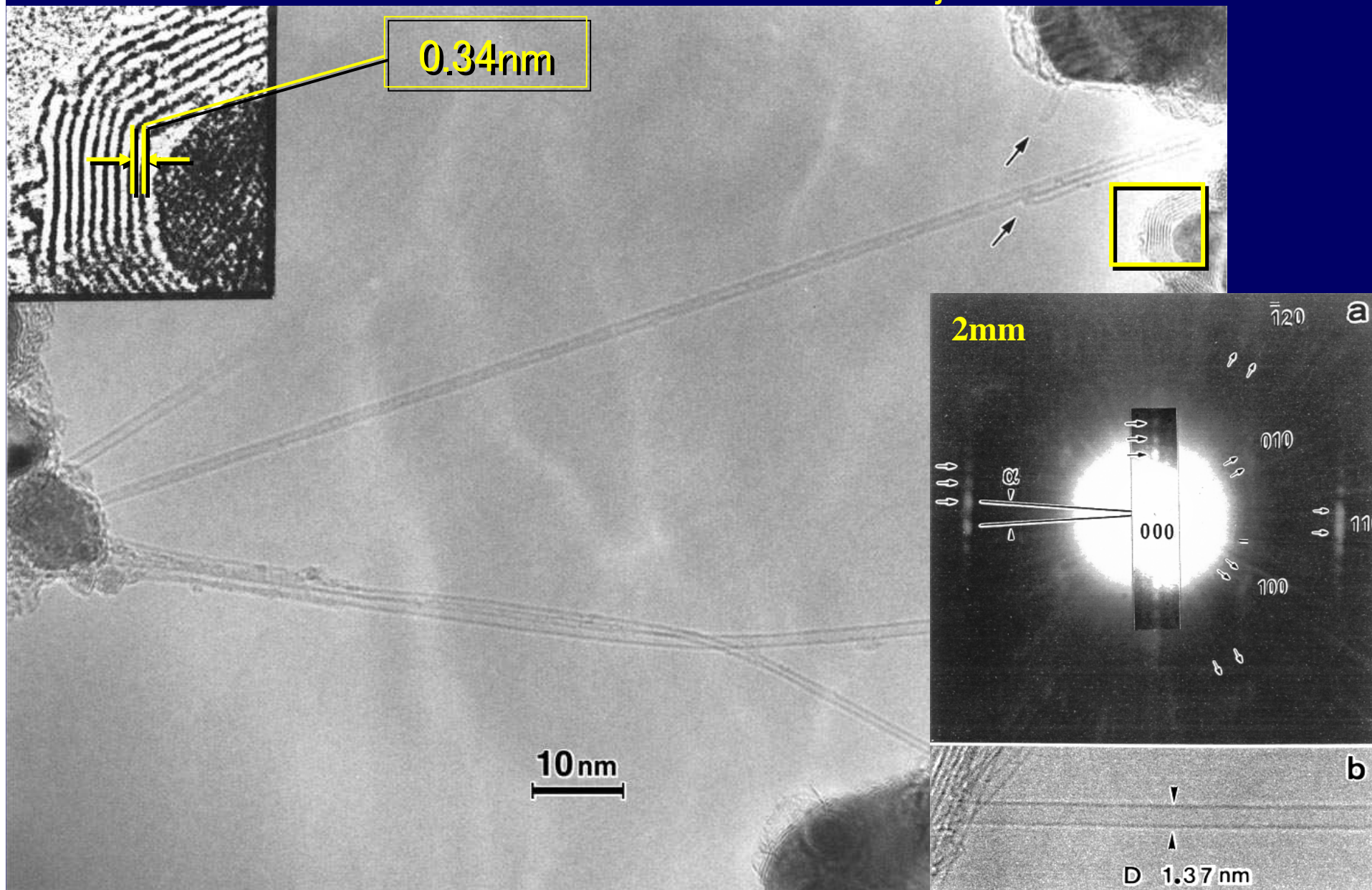
多層カーボンナノチューブの発見 1991

“Helical micro-tubules of graphitic carbon”, Iijima, Nature 1991



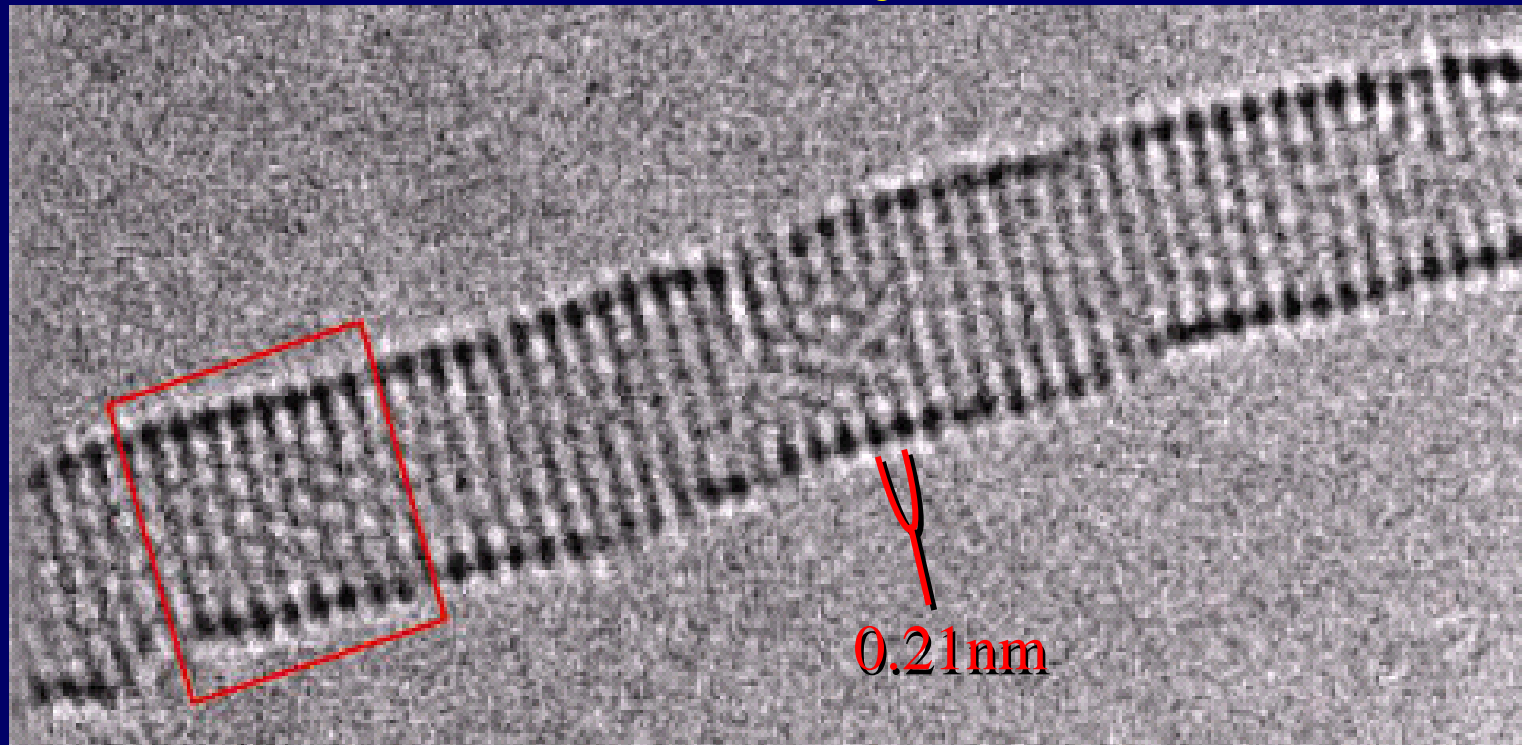
単層カーボンナノチューブの発見

Iijima et al. Nature 1993

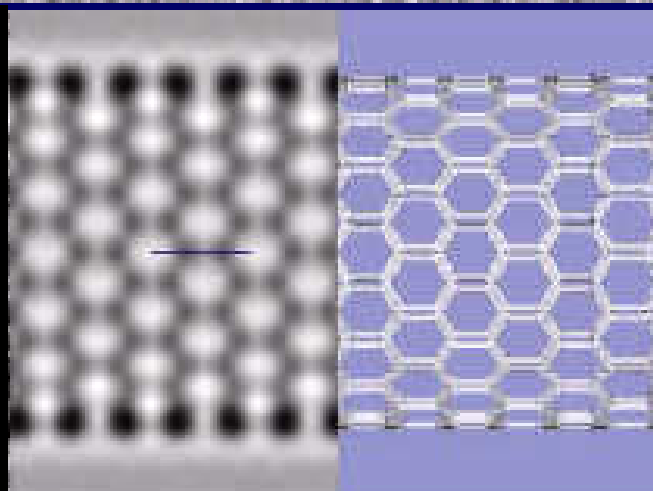
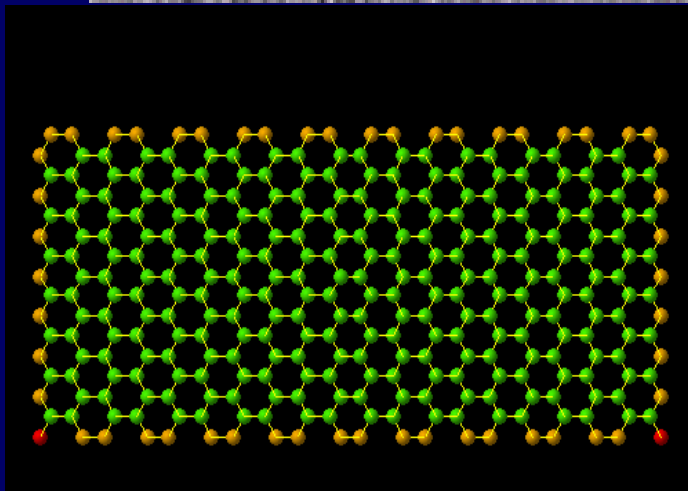


電子顕微鏡で炭素原子が見える！

Suenaga, et al. Nature Nanotech. 2007



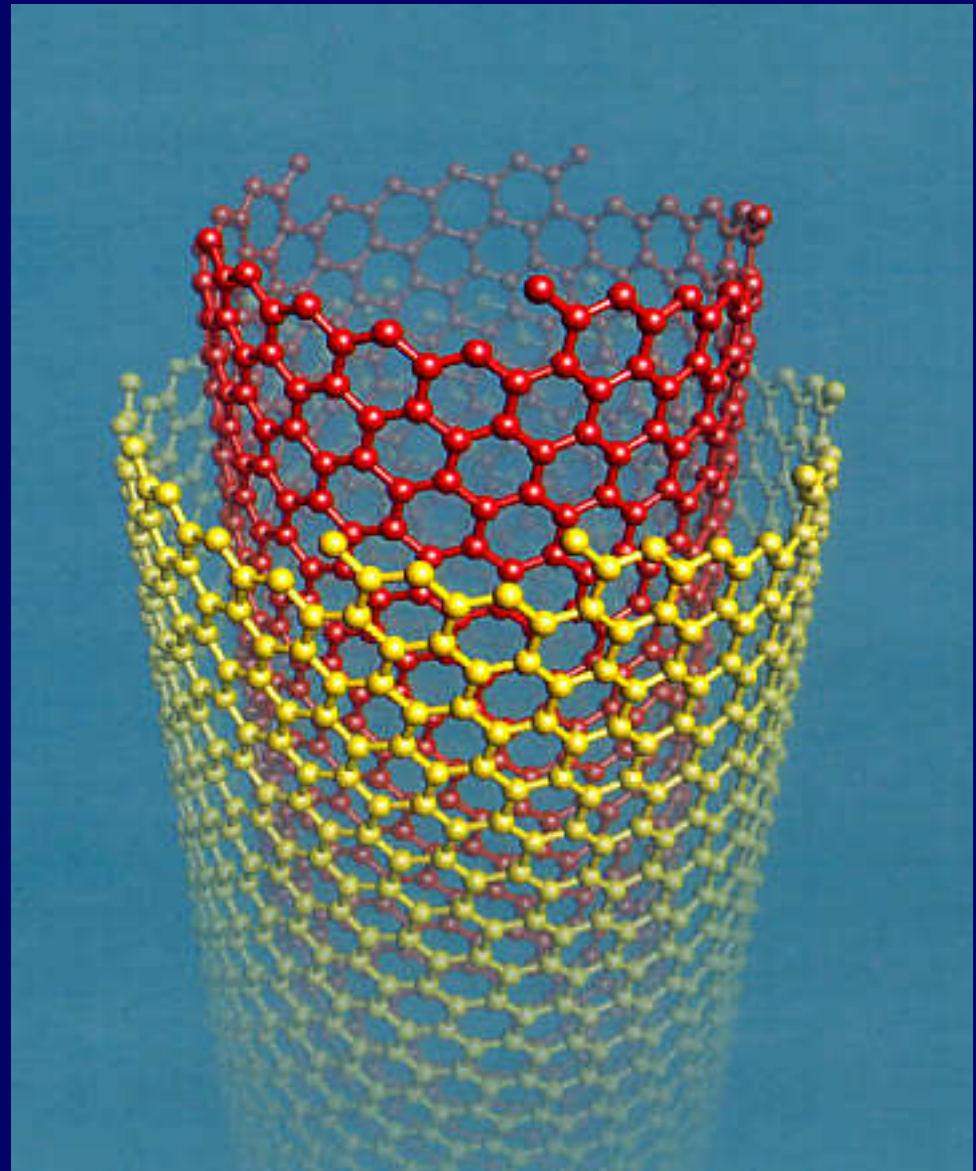
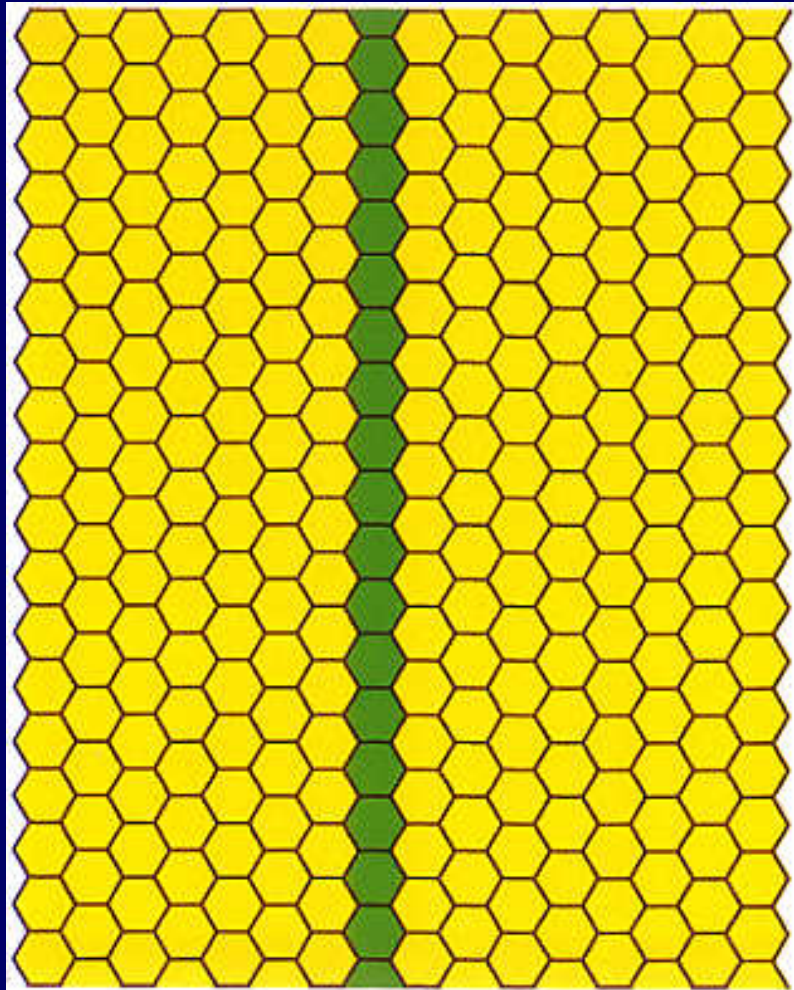
by S. Maruyama



C-C bond (0.14nm)
resolution

SWNT (18, 0)

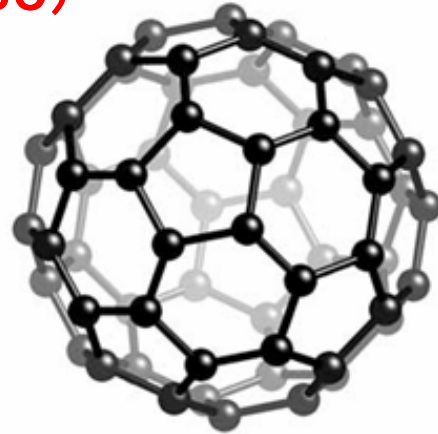
カーボンナノチューブの模型をつくる



フラーレンからカーボンナノチューブへ

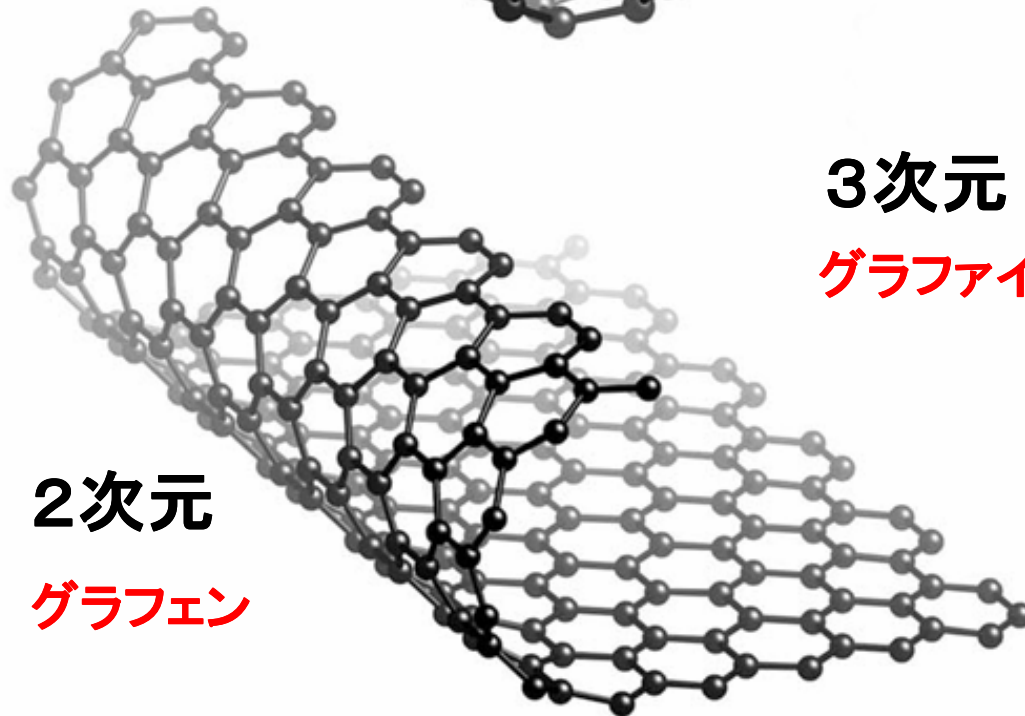
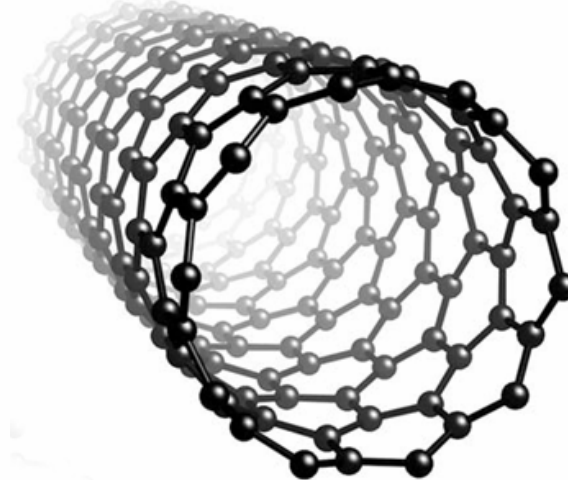
フラーレン(C60)

0次元



単層カーボンナノチューブ

1次元

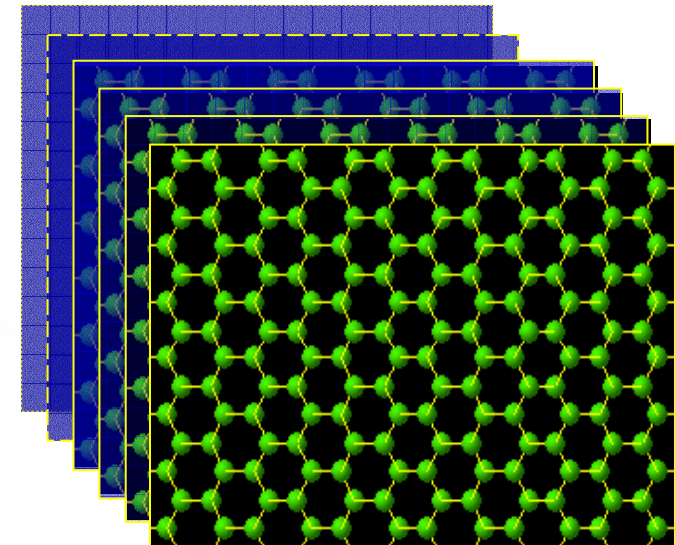


2次元

グラフェン

3次元

グラファイト



1985

C_{60} : Buckminsterfullerene

H. W. Kroto^{*}, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl
& R. E. Smalley

Rice Quantum Institute and Departments of Chemistry and Electrical
Engineering, Rice University, Houston, Texas 77251, USA

During experiments aimed at understanding the mechanisms by which long-chain carbon molecules are formed in interstellar space and circumstellar shells¹, graphite has been vaporized by laser irradiation, producing a remarkably stable cluster consisting of 60 carbon atoms. Concerning the question of what kind of 60-carbon atom structure might give rise to a superstable species, we suggest a truncated icosahedron, a polygon with 60 vertices and 32 faces, 12 of which are pentagonal and 20 hexagonal. This object is commonly encountered as the football shown in Fig. 1. The C_{60} molecule which results when a carbon atom is placed at each vertex of this structure has all valences satisfied by two single bonds and one double bond, has many resonance structures, and appears to be aromatic.

The technique used to produce and detect this unusual molecule involves the vaporization of carbon species from the surface of a solid disk of graphite into a high-density helium flow, using a focused pulsed laser. The vaporization laser was the second harmonic of Q-switched Nd:YAG producing pulse energies of ~30 mJ. The resulting carbon clusters were expanded in a supersonic molecular beam, photoionized using an excimer laser, and detected by time-of-flight mass spectrometry. The vaporization chamber is shown in Fig. 2. In the experiment the pulsed valve was opened first and then the vaporization laser was fired after a precisely controlled delay. Carbon species were vaporized into the helium stream, cooled and partially equilibrated in the expansion, and travelled in the resulting molecular beam to the ionization region. The clusters were ionized by direct one-photon excitation with a carefully synchronized excimer laser pulse. The apparatus has been fully described

Fig. 1 A football (in the United States, a soccerball) on Texas grass. The C_{60} molecule featured in this letter is suggested to have the truncated icosahedral structure formed by replacing each vertex on the seams of such a ball by a carbon atom.



graphite fused six-membered ring structure. We believe that the distribution in Fig. 3c is fairly representative of the nascent distribution of larger ring fragments. When these hot ring clusters are left in contact with high-density helium, the clusters equilibrate by two- and three-body collisions towards the most stable species, which appears to be a unique cluster containing 60 atoms.

When one thinks in terms of the many fused-ring isomers with unsatisfied valences at the edges that would naturally arise from a graphite fragmentation, this result seems impossible: there is not much to choose between such isomers in terms of stability. If one tries to shift to a tetrahedral diamond structure, the entire surface of the cluster will be covered with unsatisfied valences. Thus a search was made for some other plausible structure which would satisfy all sp^2 valences. Only a spheroidal structure appears likely to satisfy this criterion, and thus Buckminster Fuller's studies were consulted (see, for example, ref. 7). An unusually beautiful (and probably unique) choice is the truncated icosahedron depicted in Fig. 1. As mentioned above, all valences are satisfied with this structure, and the molecule appears to be aromatic. The structure has the symmetry of the icosahedral group. The inner and outer surfaces are covered with a sea of π electrons. The diameter of this C_{60} molecule is ~7 Å, providing an inner cavity which appears to be capable of holding a variety of atoms⁸.

C₆₀の発見者： クロー スモーリー 1985



1993. 6撮影 サンタバーバラで

オイラーの多面体の法則



$$F + V = E + 2$$

F: 多面体の数

V: 頂点の数

E: 辺の数

例: p : 五角形の数

h : 六角形の数

s : 七角形の数

$$p = s + 12$$

$$F = p + h + s$$

$$V = 5p/3 + 6h/3 + 7s/3$$

$$E = 5p/2 + 6h/2 + 7s/2$$

h : 任意の整数

話のポイント

- 1 科学者になっらしい
- 2 カーボンナノチューブ?
- 3 科学は観察から始まる
- 4 電子顕微鏡で原子を見たい！！
- 5 どうしてカーボンナノチューブを見つけたの？
- 6 ナノサイエンスとナノテクノロジー
- 7 電子顕微鏡で炭素原子の“くさり”をみる

観察には手段が必要！

みる媒体(手段)

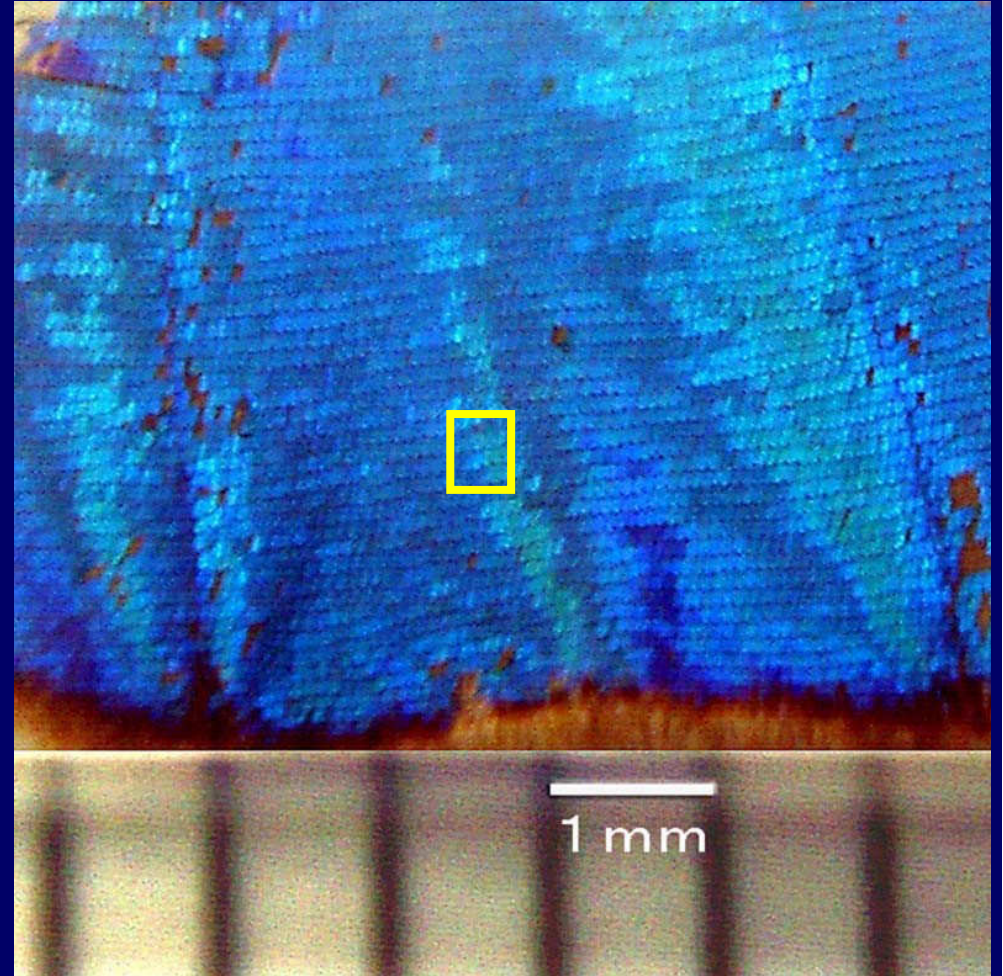
“光”で蝶の鱗粉、星、...をみる

“X線”でDNA、宇宙...をみる

“電子線”で十/千्यूーフ...をみる

“.....”で.....をみる

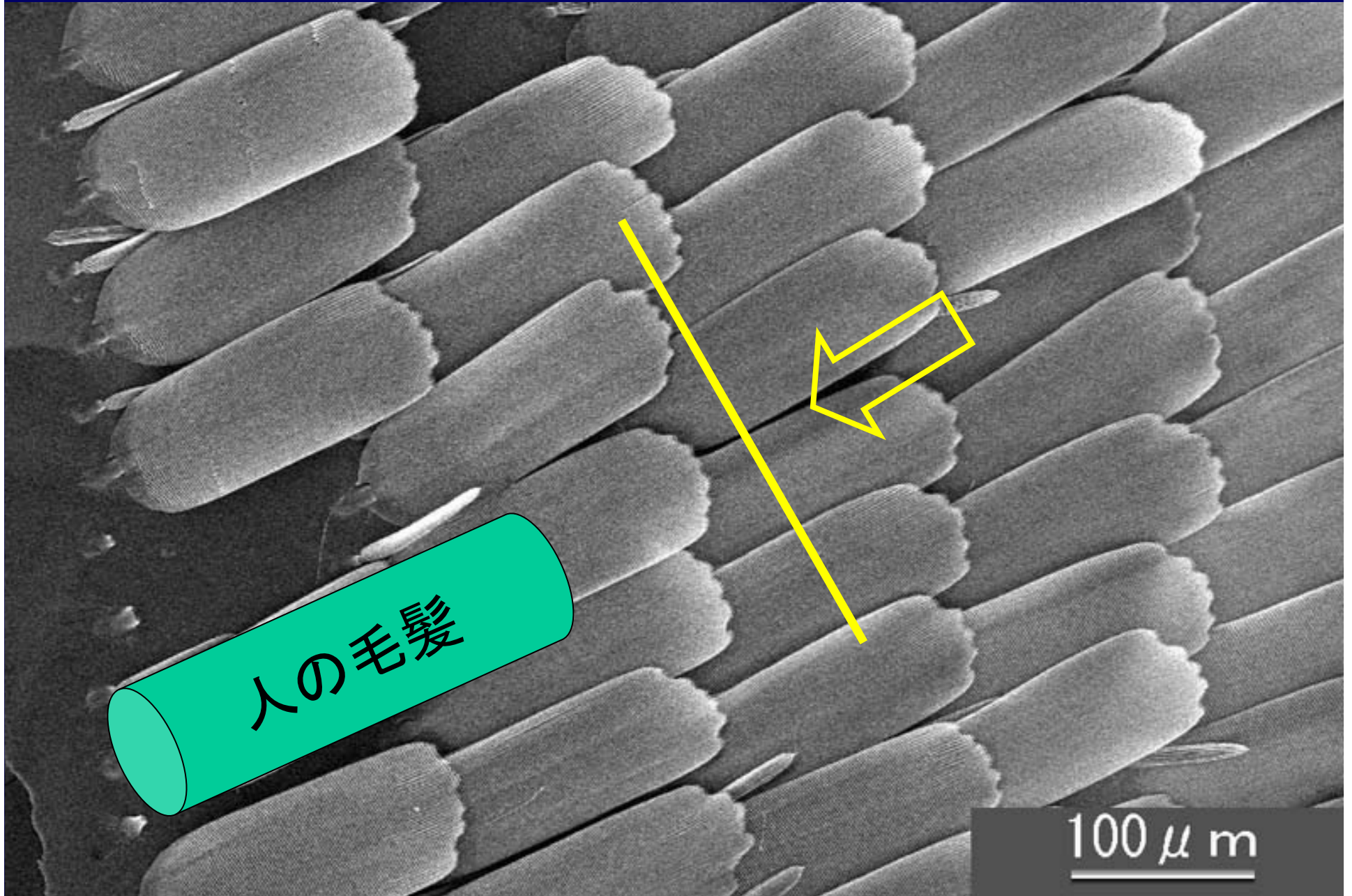
モルフォ蝶の秘密



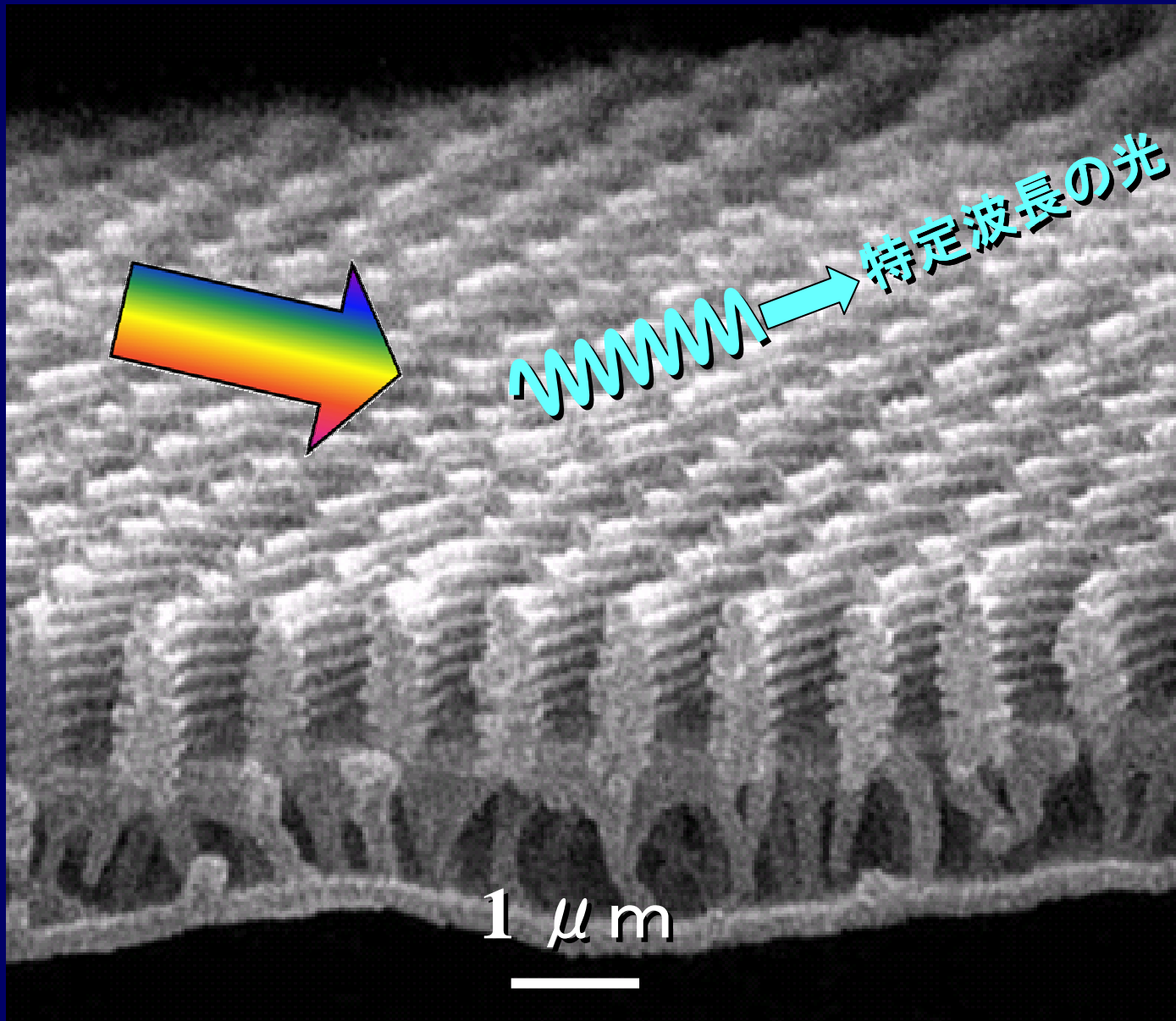
(永田文男氏提供)

モルフォ蝶の鱗粉

(走査型電子顕微鏡写真)

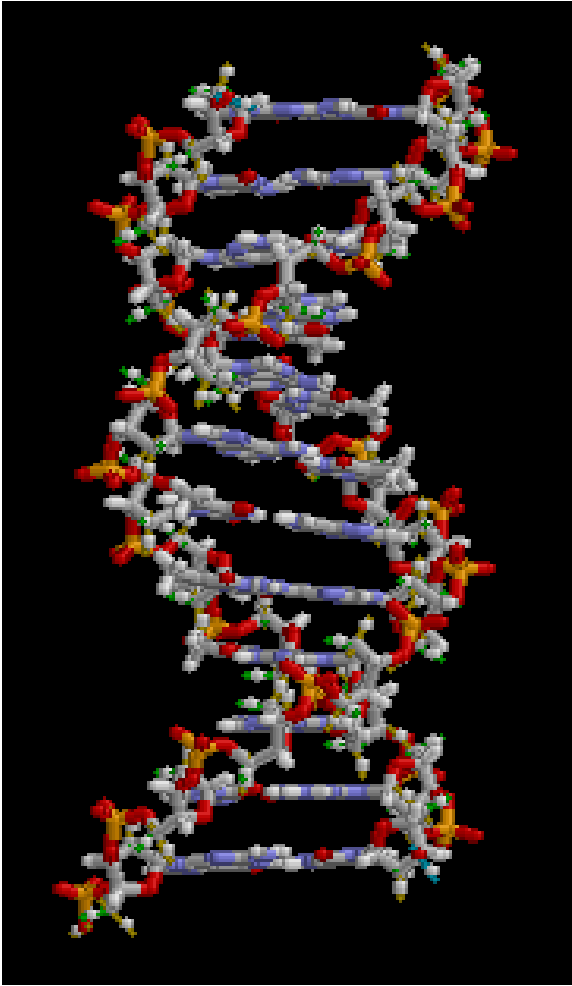


鱗粉の断面を調べる

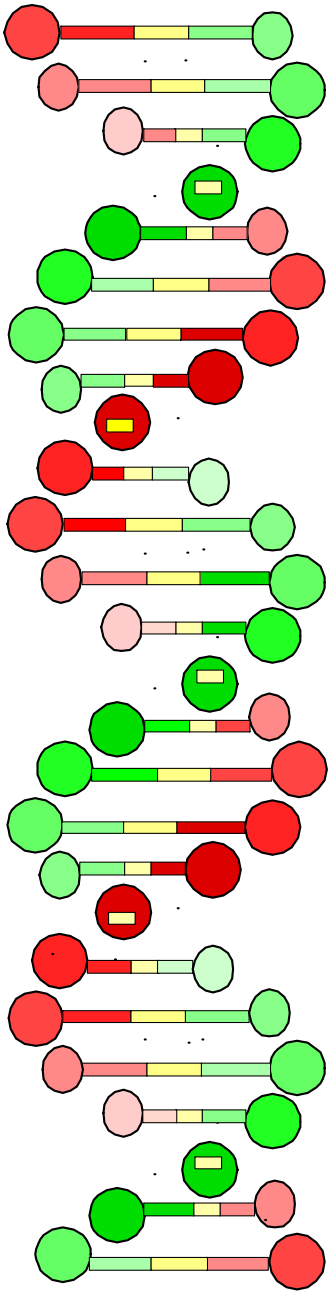
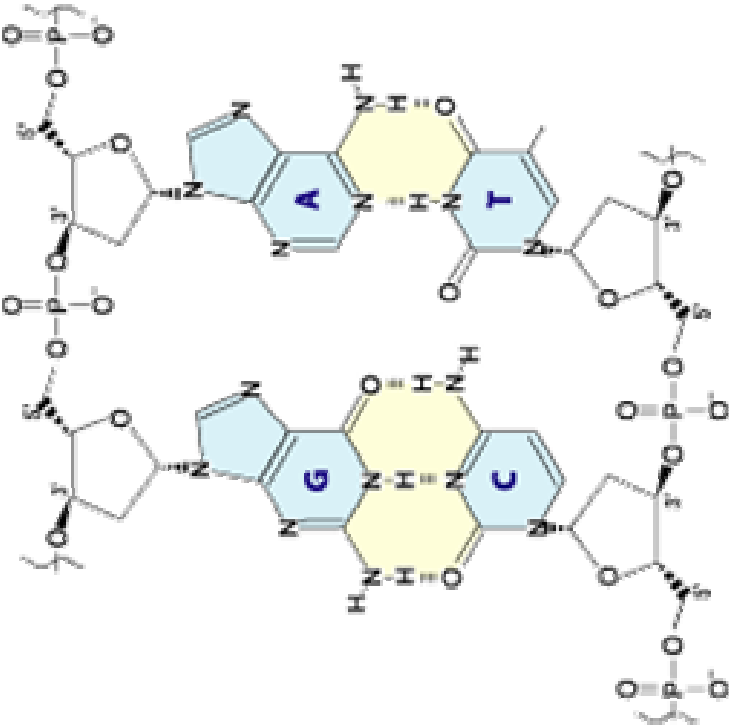


DNAの構造解明 (X線構造解析)

ワトソンとクリック
1953



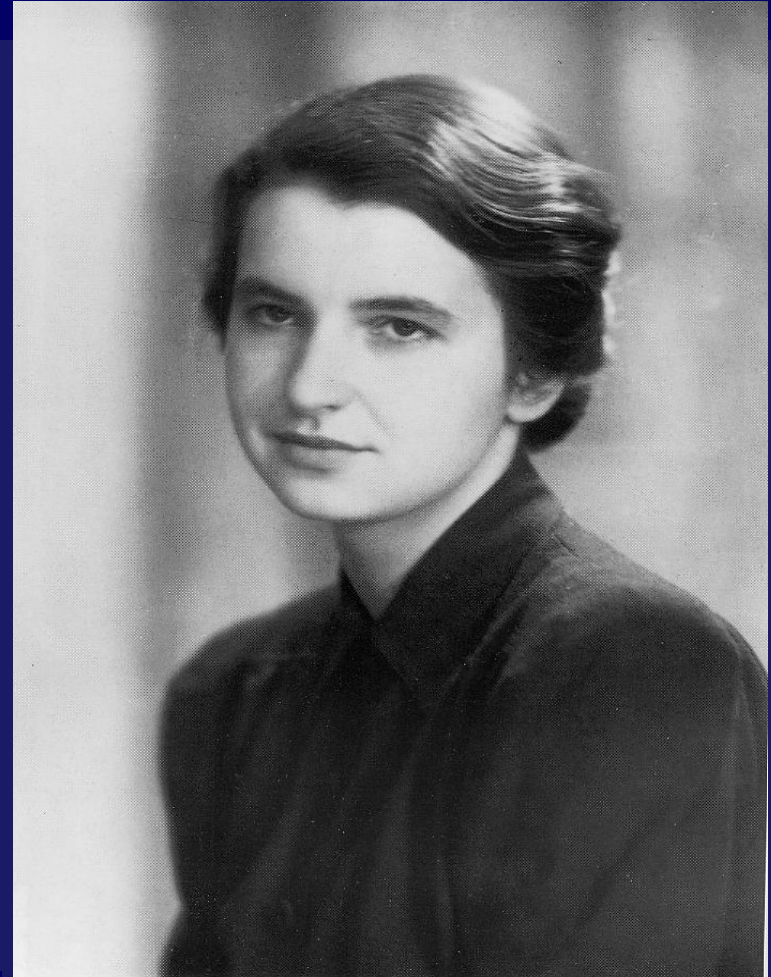
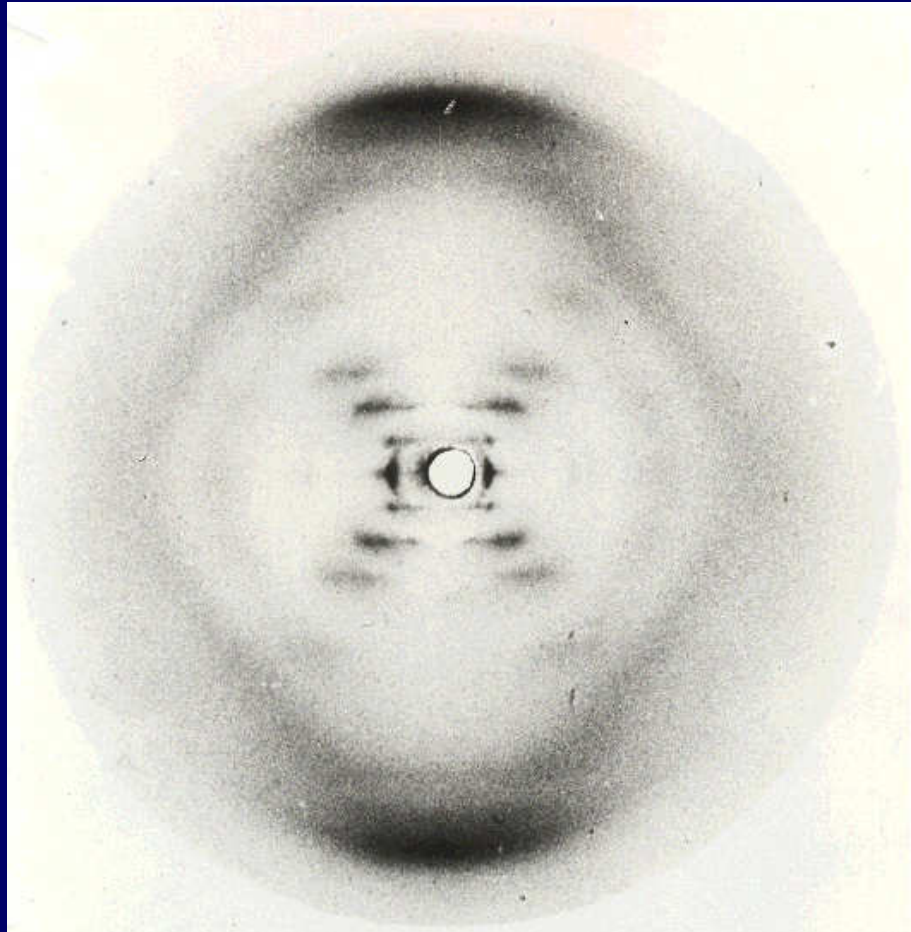
(ウィキペディアより)



(Lucas Namur大)

“X線でDNAの構造を調べる”

“ロゼッタストーン”



“1952”

ロザリンド フランクリン (1920~1958)

« Her photographs are among the most beautiful X-ray photographs of any substance ever taken. »

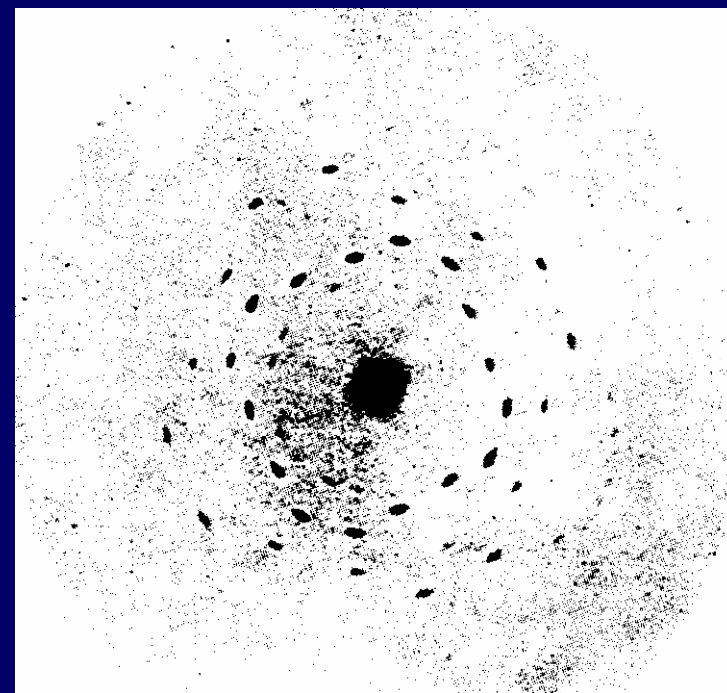
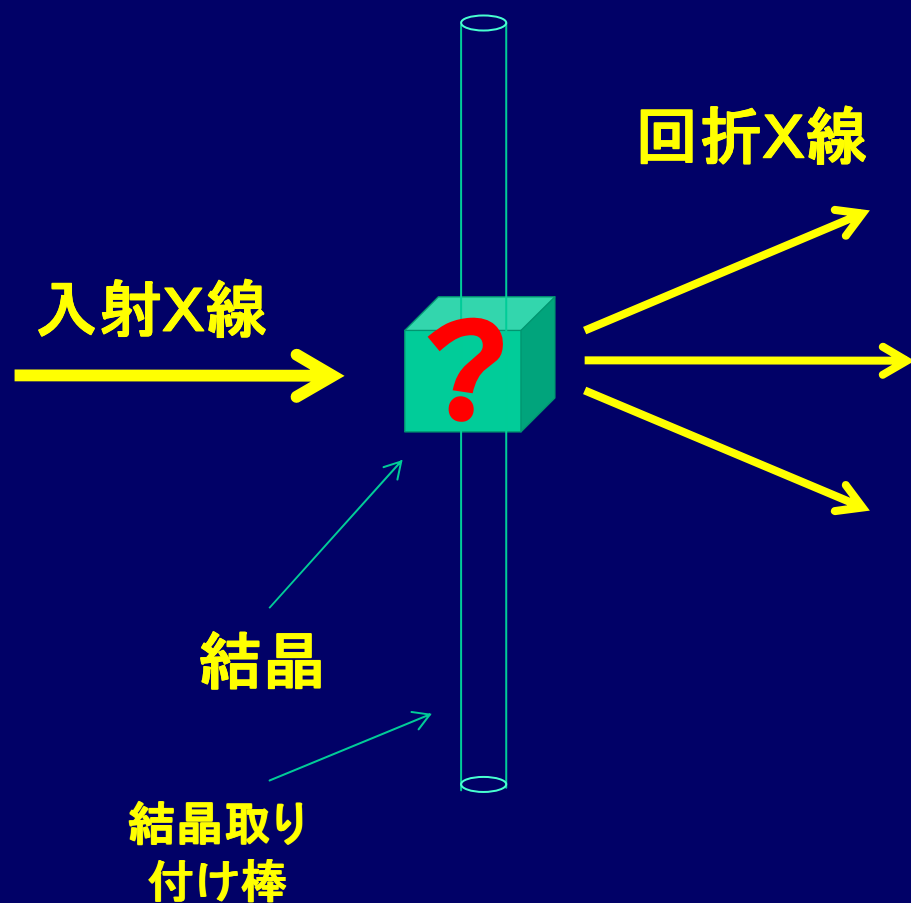
J.D. Bernal

X線による干渉実験

マックス ホン ラウエ(MAX von LAUE)

“Concerning the detection of X-ray interferences”

ノーベル賞受賞講演より (November 12, 1915)



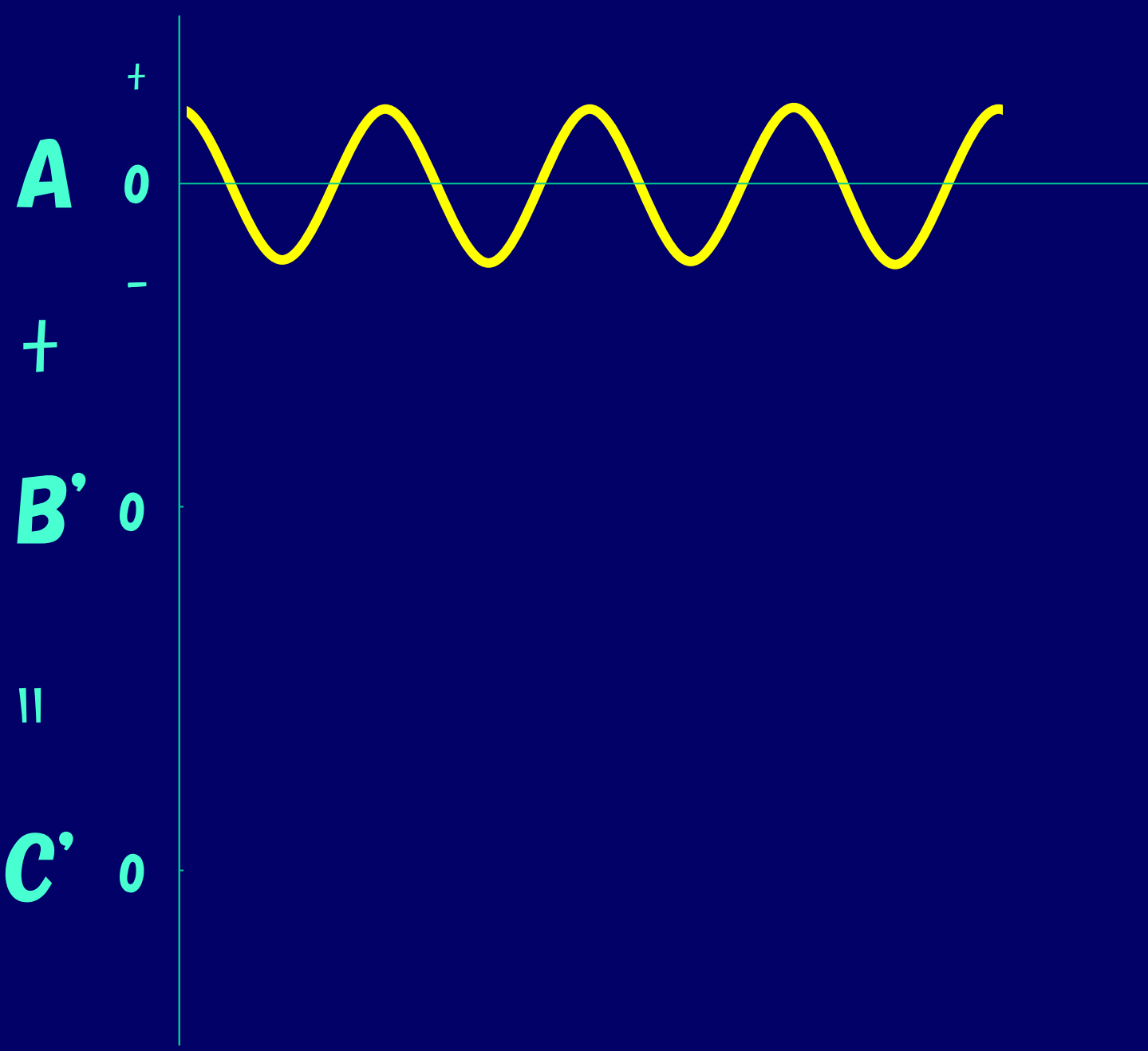
硫酸銅からのX線回折図形

光、X線(波)の回折

レーザー光 中国刺繍

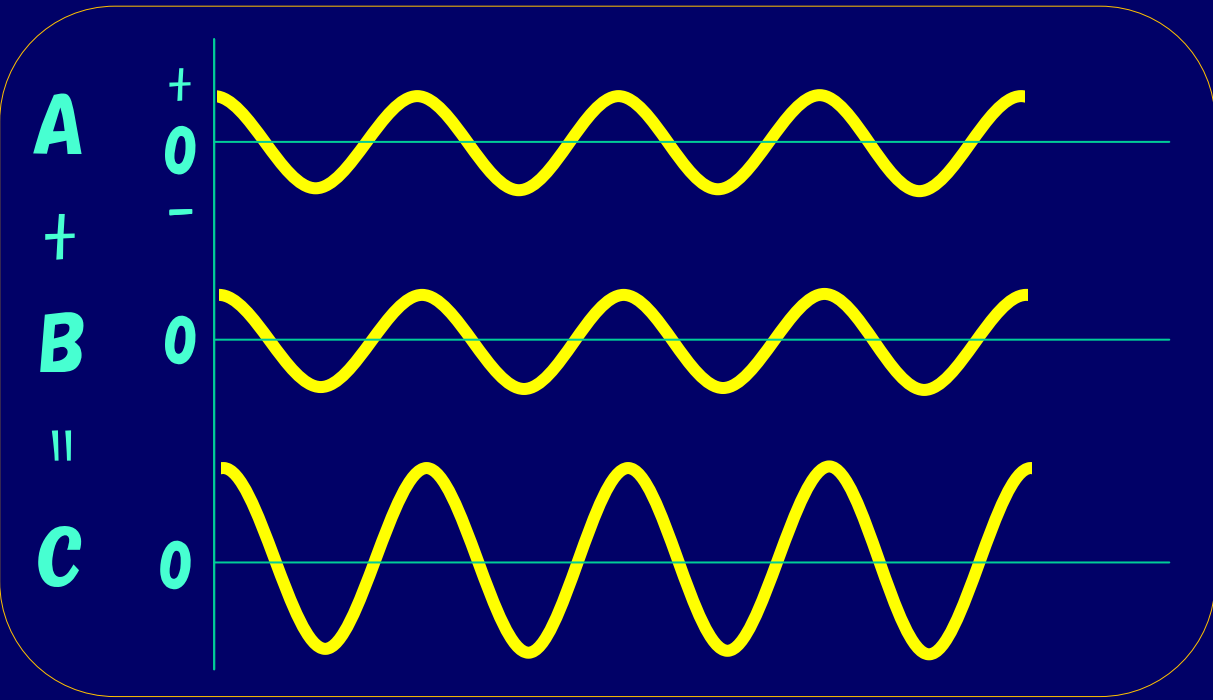
$$\begin{array}{r} + \\ \mathbf{A} \quad 0 \\ + \quad - \end{array} \left| \right.$$

C

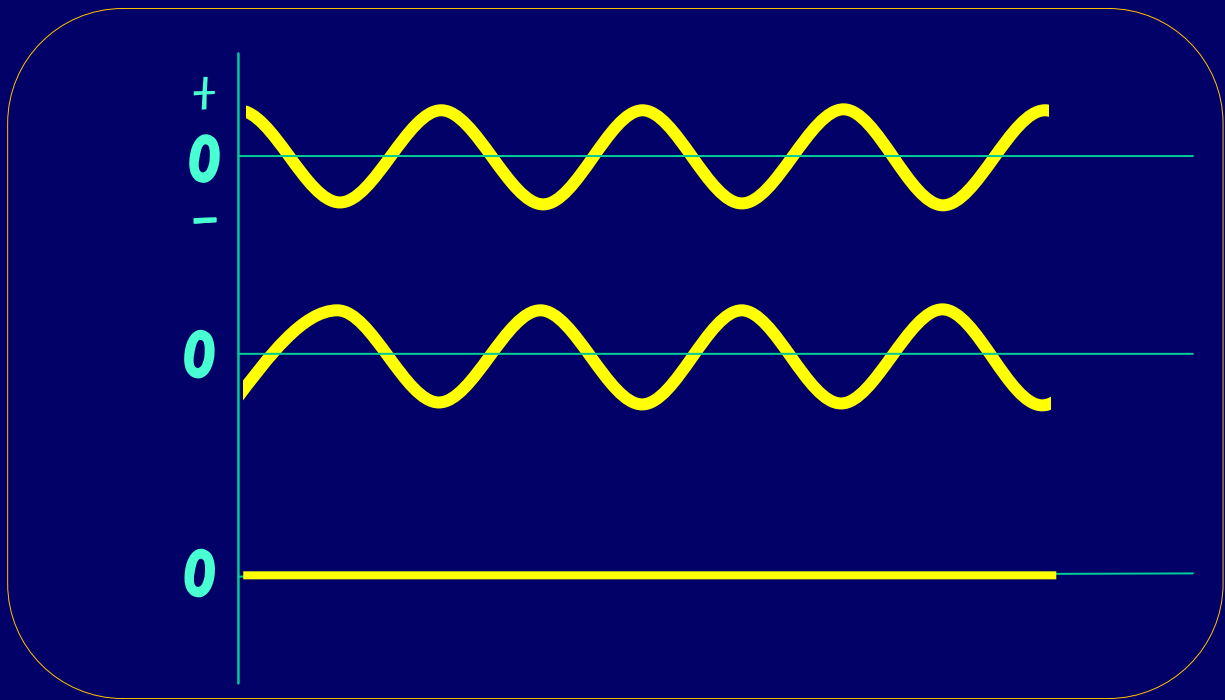


波の干渉

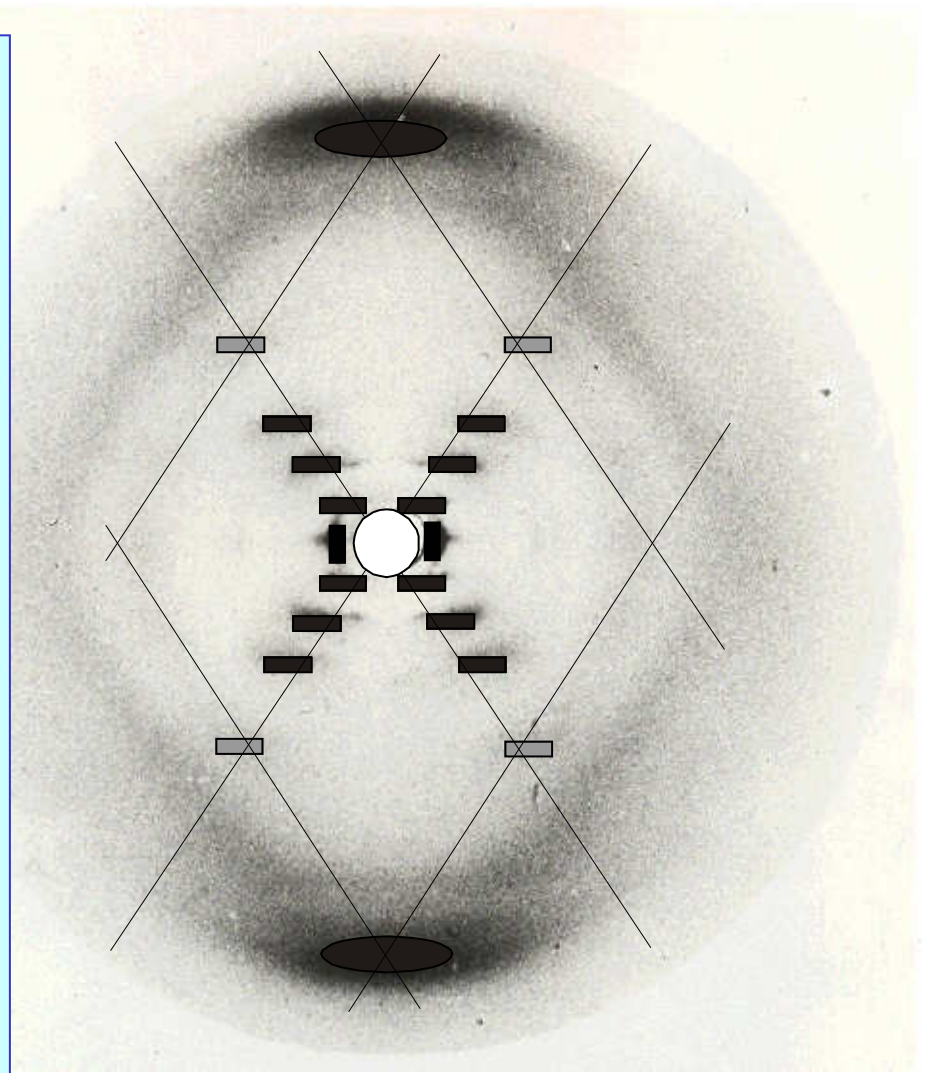
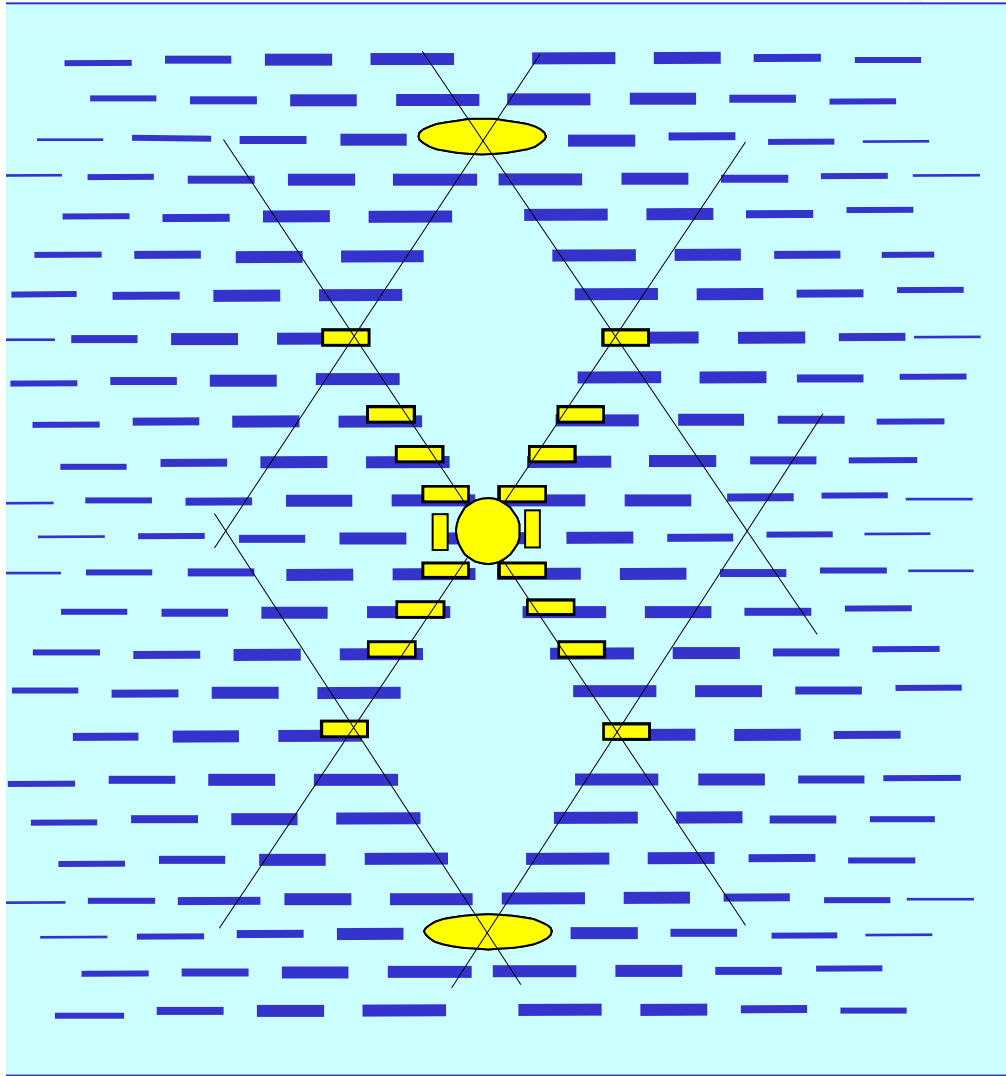
強め合う



弱め合う

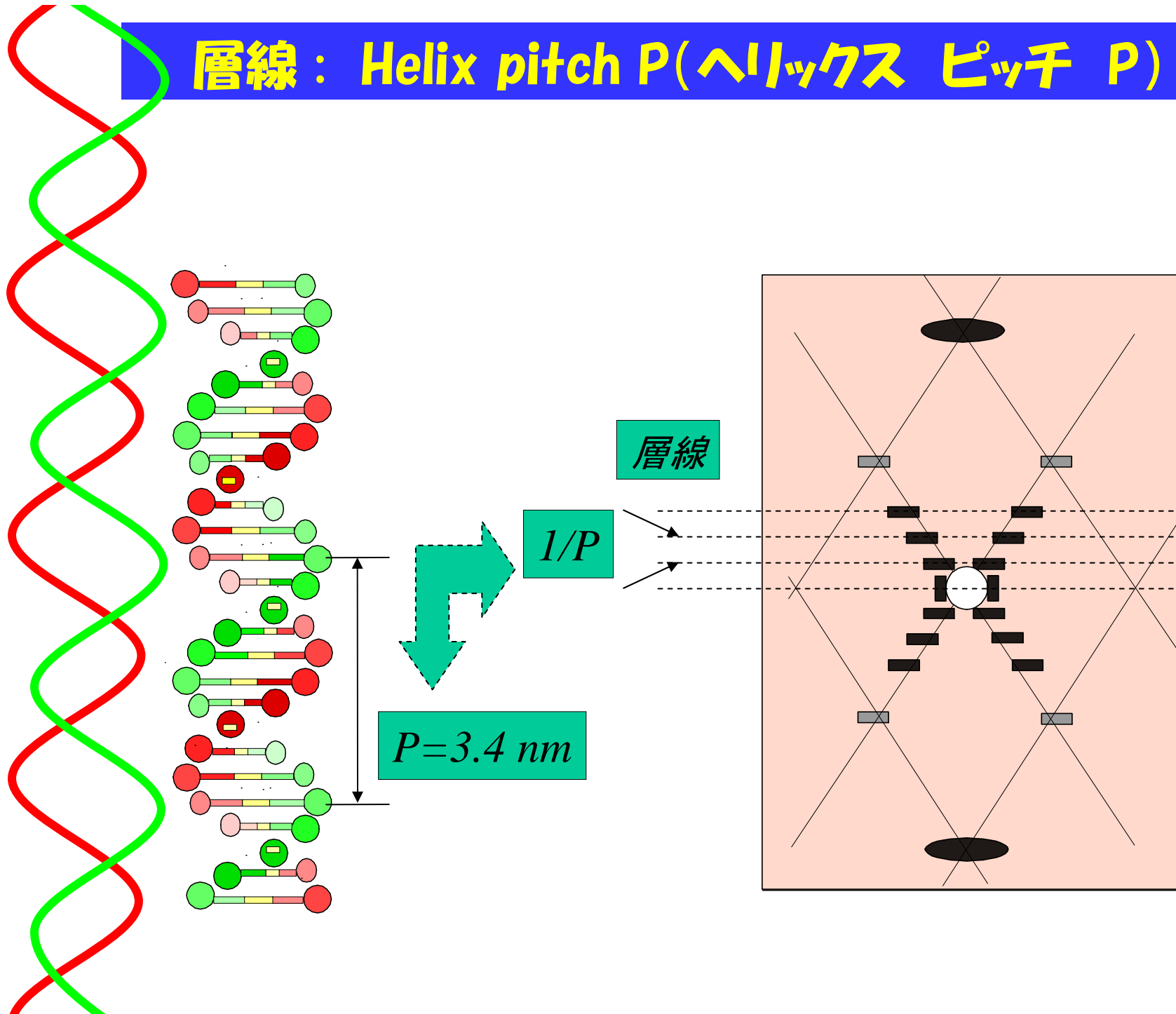


DNAのX線回折図形の撮影に成功

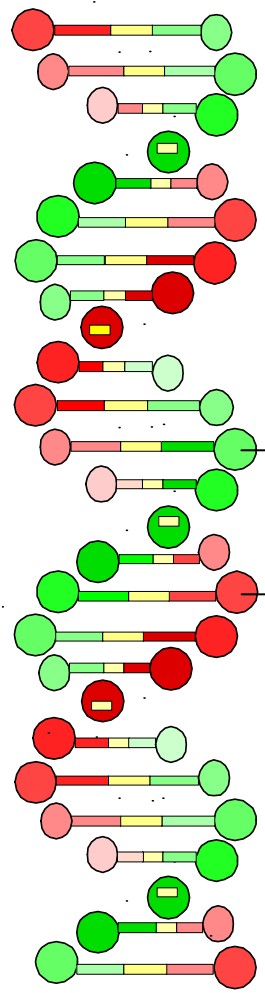


The instant I saw the picture, my mouth fell open and my pulse began to race
J. Watson, from « The Double Helix »

層線： Helix pitch P (ヘリックス ピッチ P)

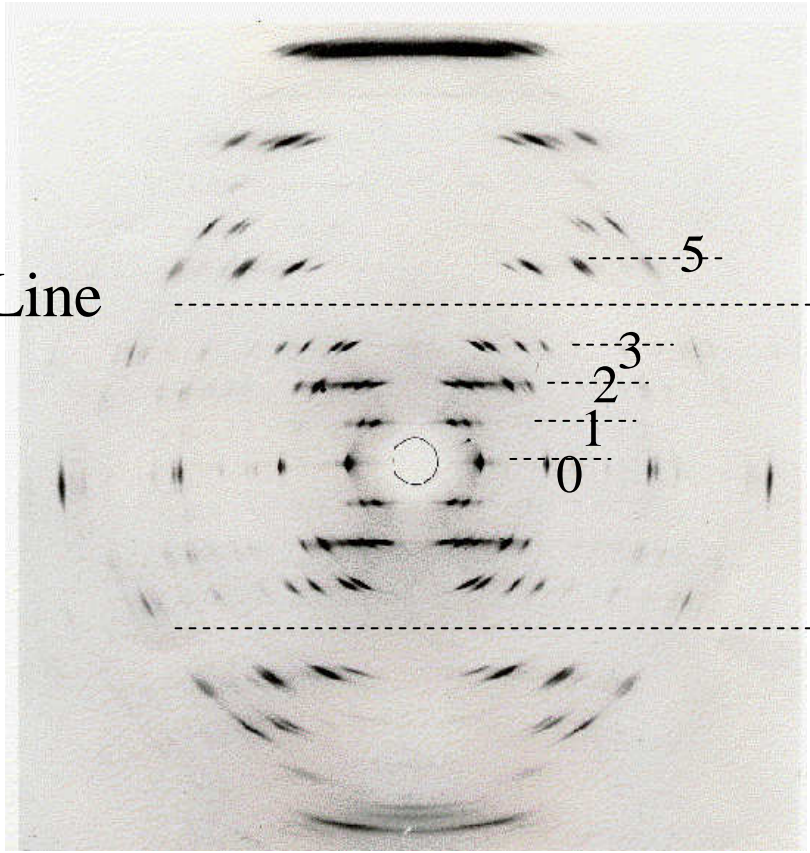


4番目の層線の欠落



Missing 4th Layer Line

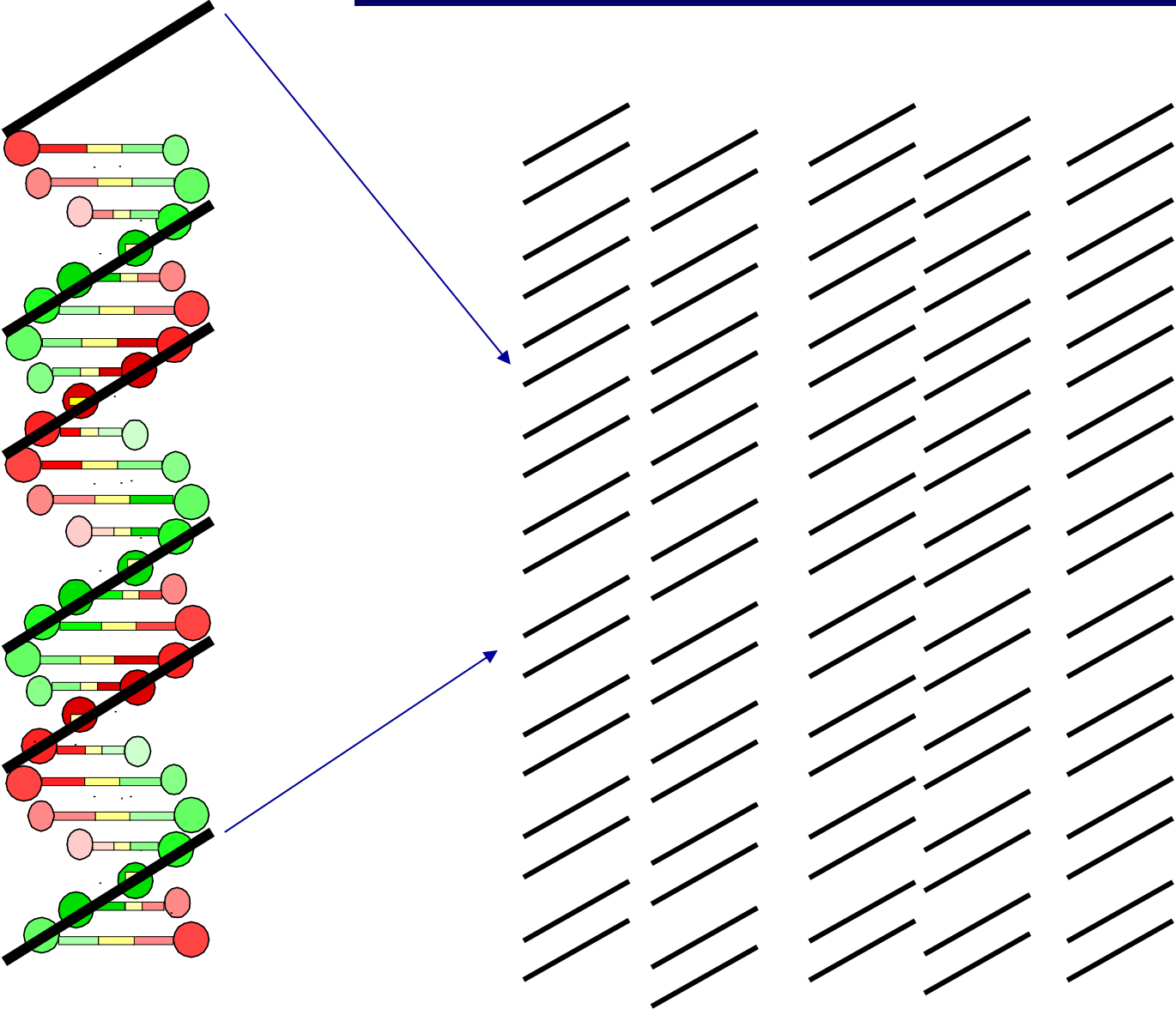
$3P/8$



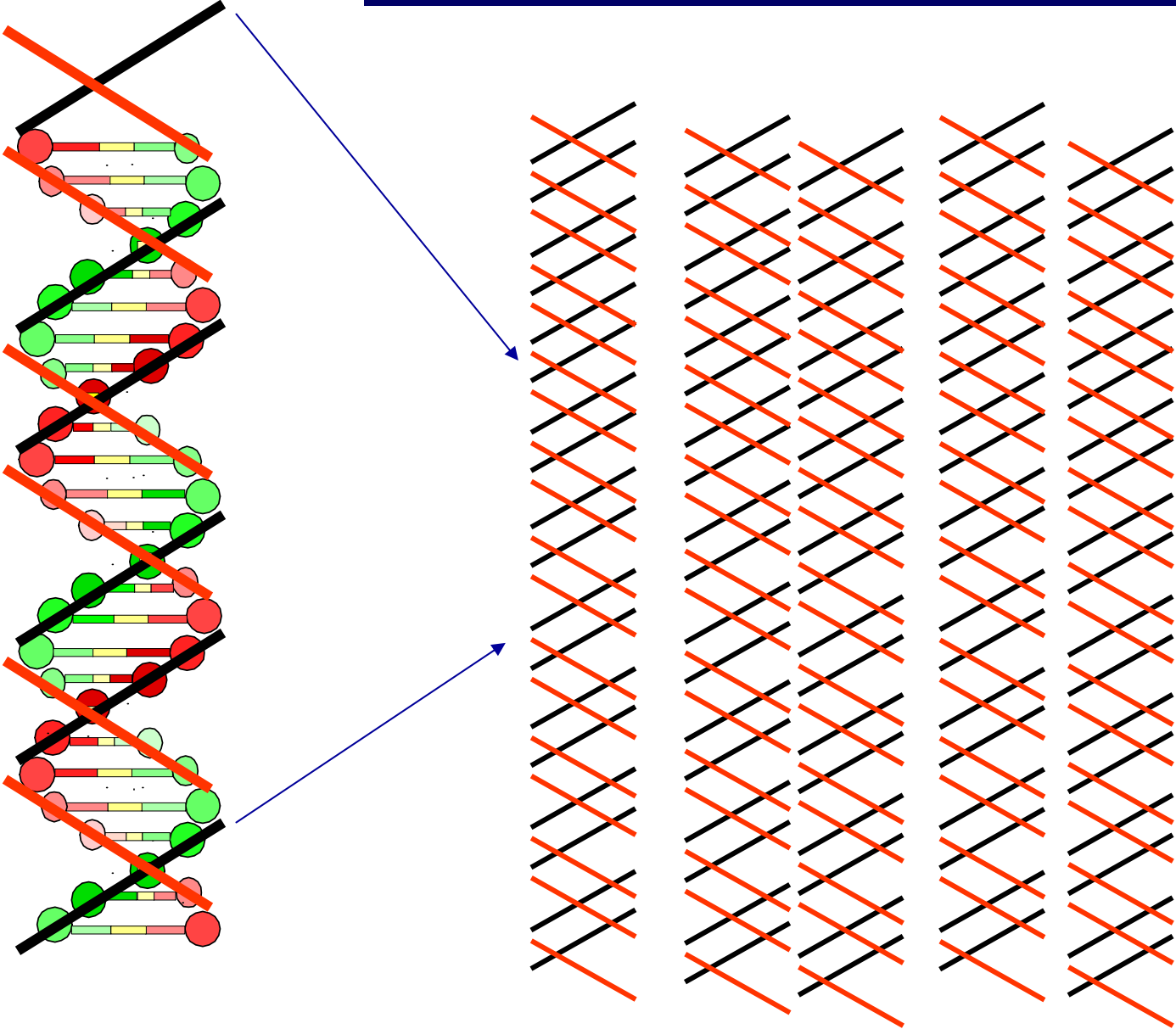
4

-4

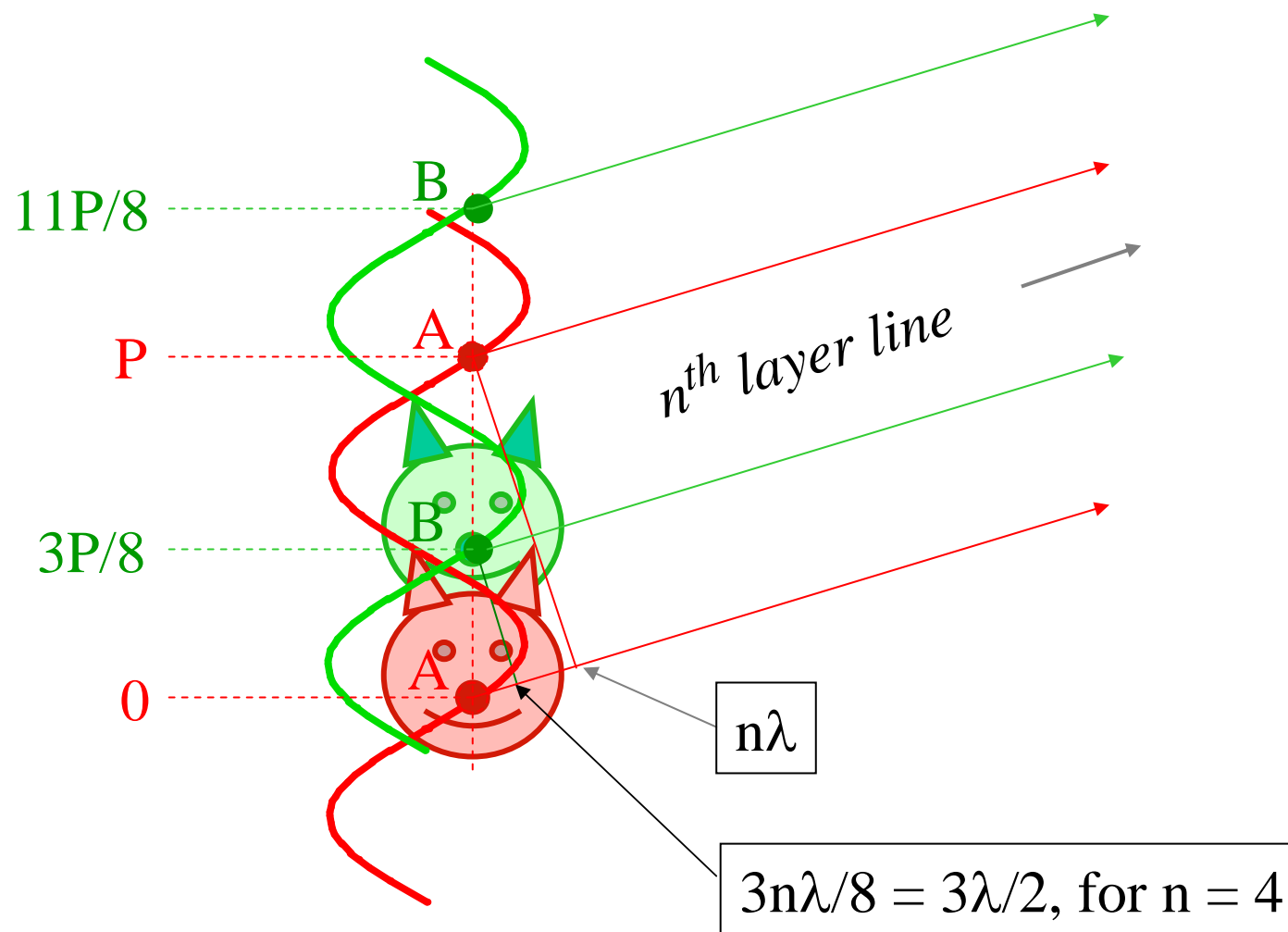
回折格子によるシミュレーション 1



回折格子によるシミュレーション 2



n番目の層線の強度



話のポイント

- 1 科学者になっらしい
- 2 カーボンナノチューブ?
- 3 科学は観察から始まる
- 4 電子顕微鏡で原子を見たい！！
- 5 どうしてカーボンナノチューブを見つけたの？
- 6 ナノサイエンスとナノテクノロジー
- 7 電子顕微鏡で炭素原子の“くさり”をみる

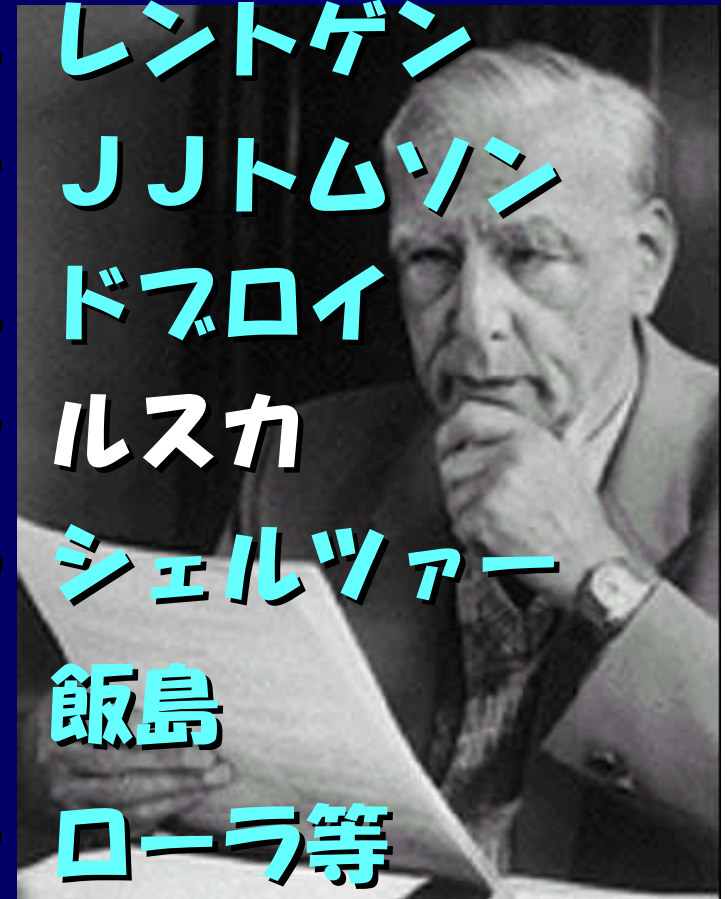
電磁波 (光、電波)

電子波

顕微鏡の発達

光学顕微鏡
単レンズ光学顕微鏡
X線の発見
電子の発見
電子の波動説
電子顕微鏡の発明
分解能の理論予測
高分解能電子顕微鏡
トンネル顕微鏡

1660 フック
1683 リューバンフック
1895 レントゲン
1897 JJトムソン
1924 ドブroy
1932 ルスカ
1949 シェルツァー
1971 飯島
1982 ローラ等



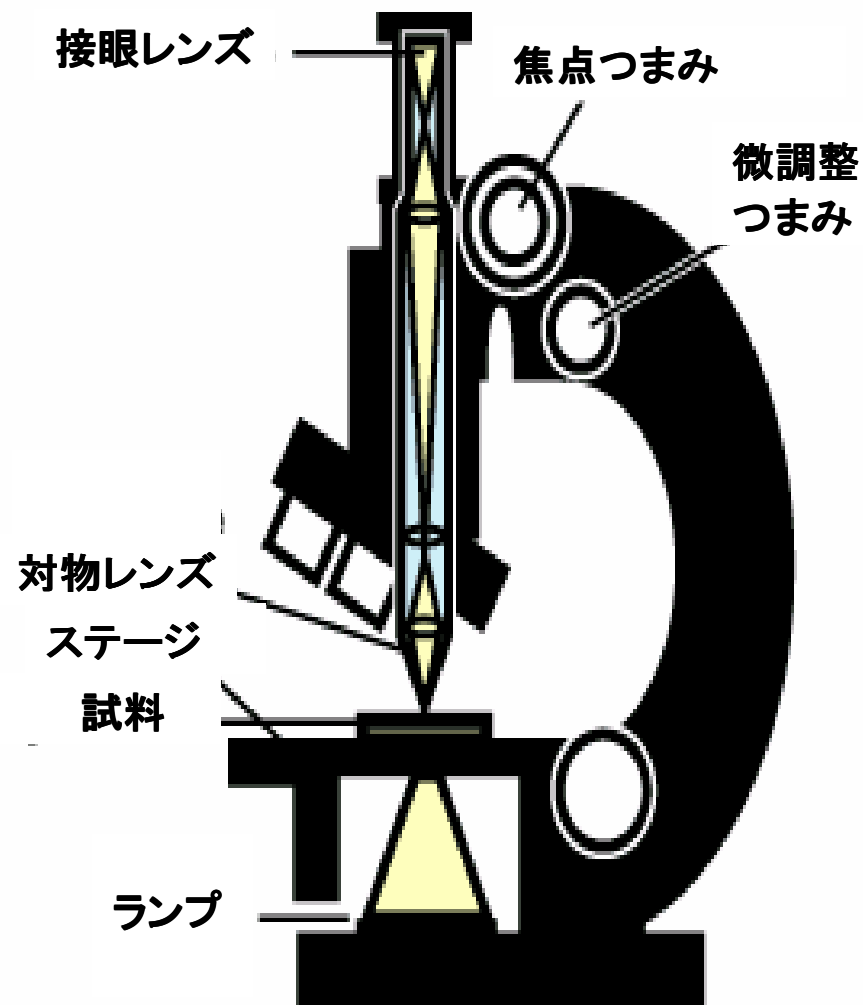
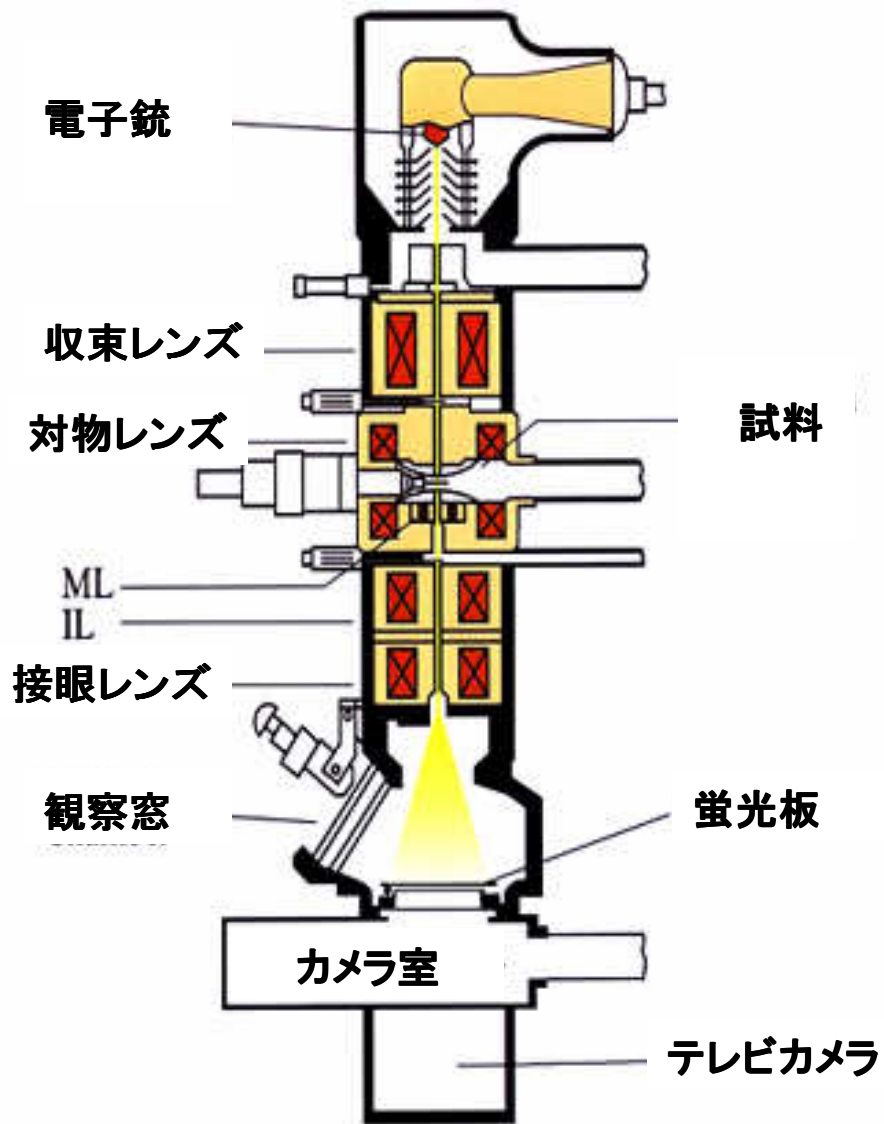
原子を見る夢

(1970年代)

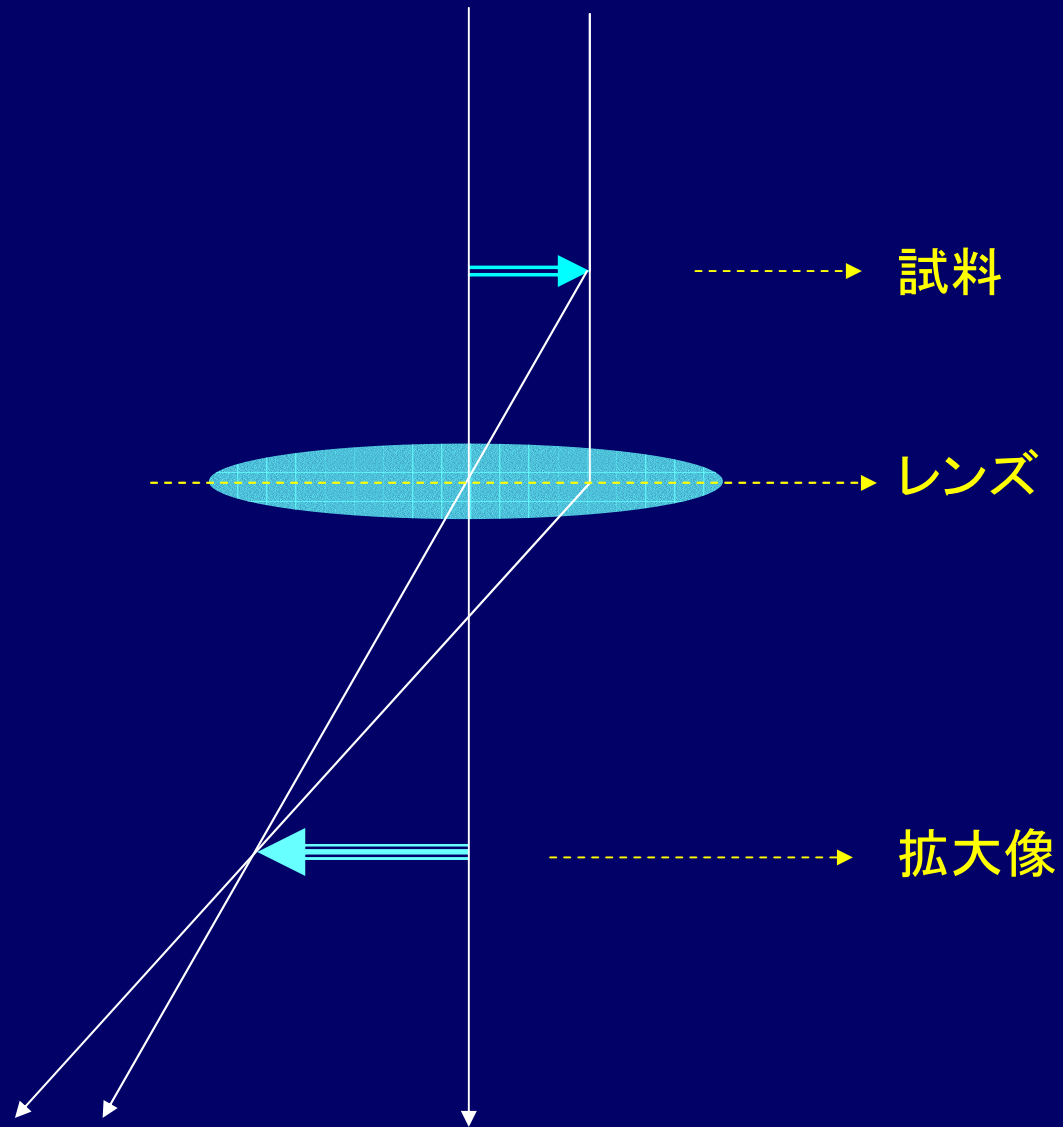
電子顕微鏡と光学顕微鏡

電子波

光波

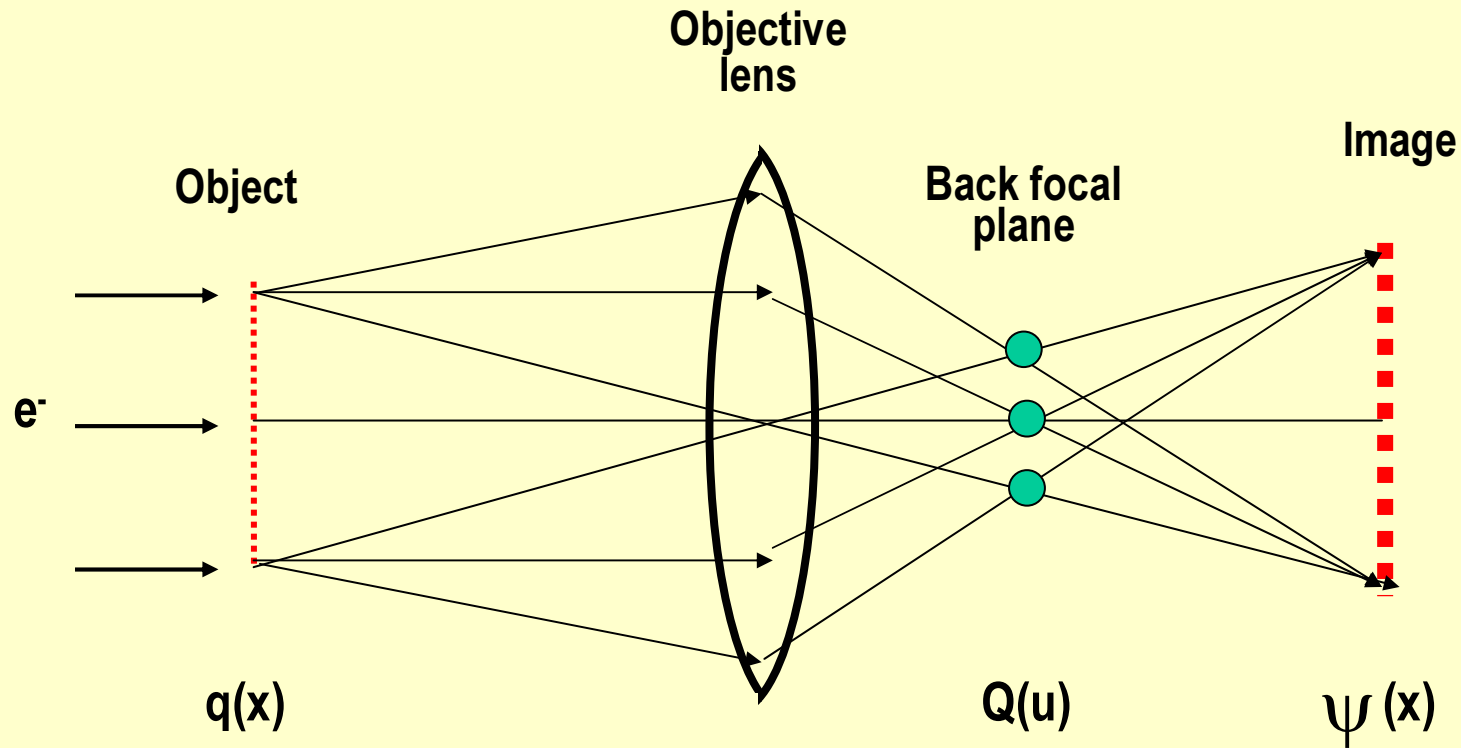


顕微鏡の原理



薄いレンズの光路図

diagram for lens



$$Q(u) = \mathbf{F} [q(x)]$$

$$\psi(x) = \mathbf{F} [Q(u)]$$

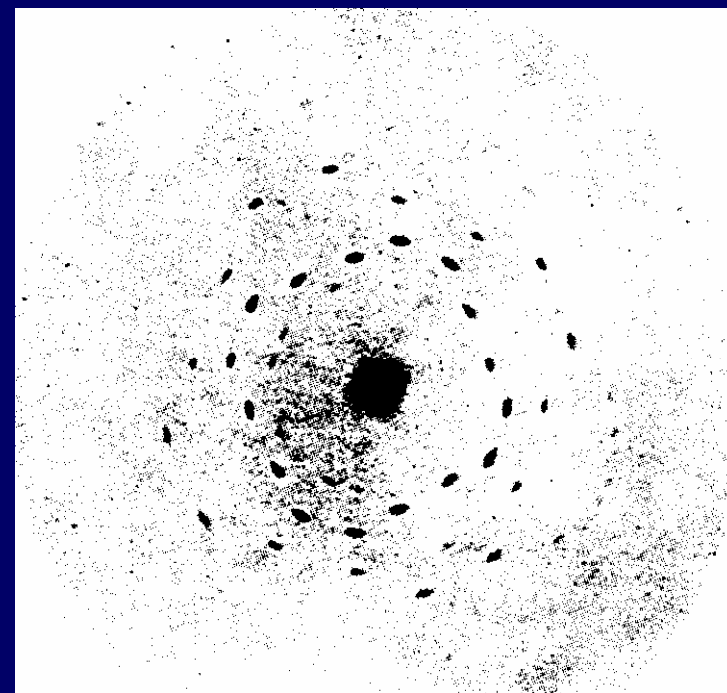
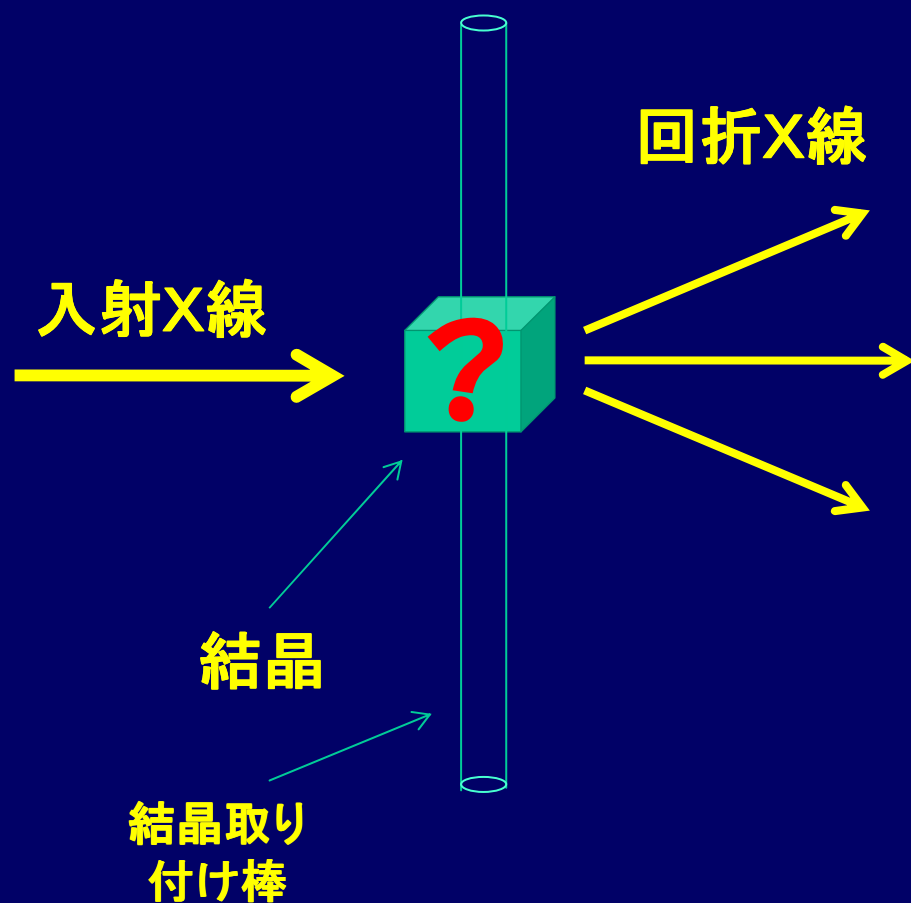
\mathbf{F} : Fourier transformation

X線による干渉実験

マックス ホン ラウエ(MAX von LAUE)

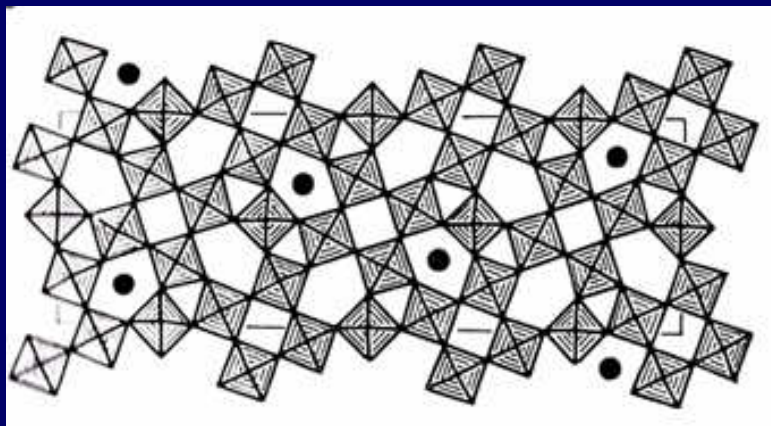
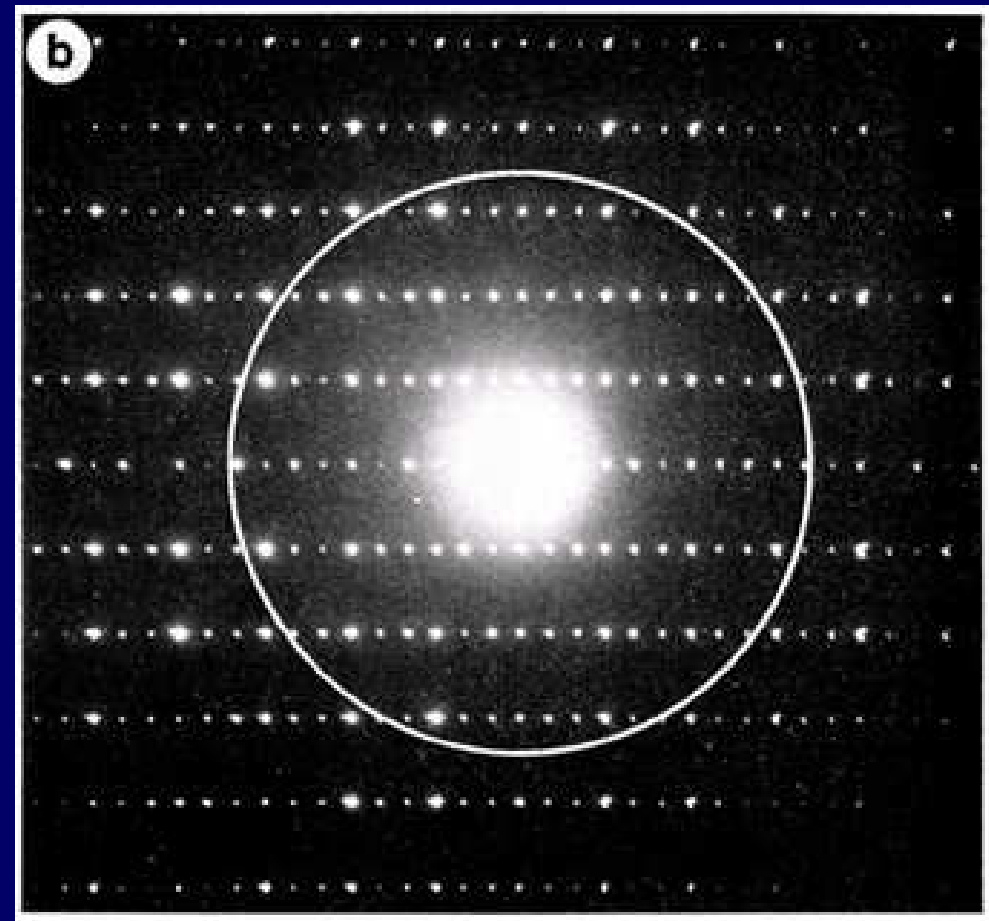
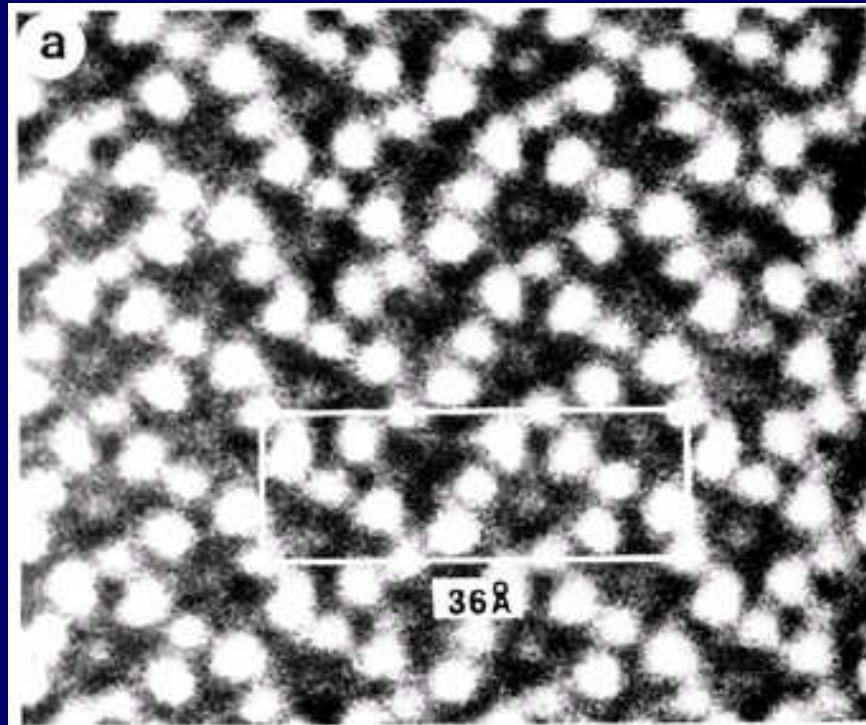
“Concerning the detection of X-ray interferences”

ノーベル賞受賞講演より (November 12, 1915)

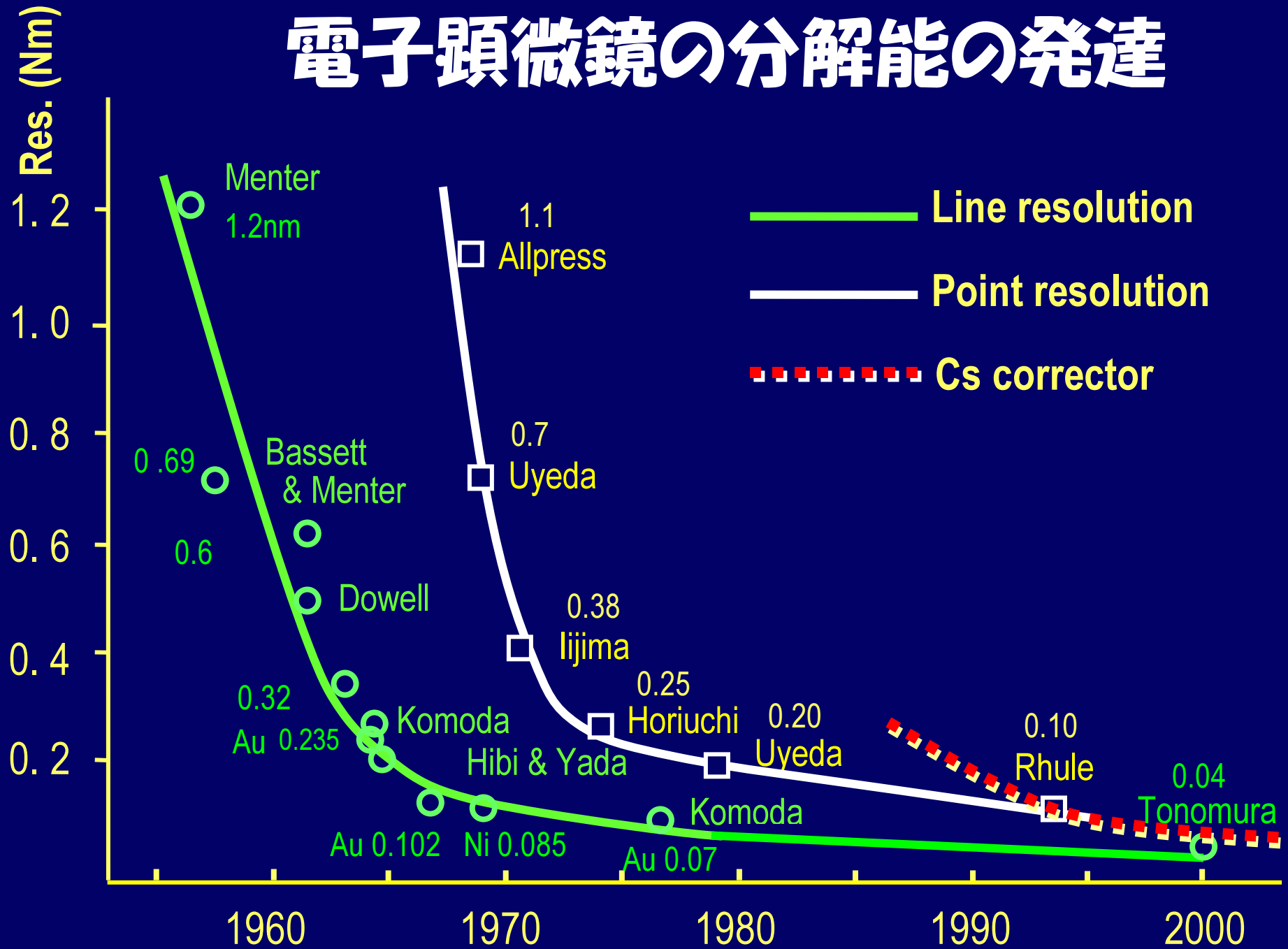


硫酸銅からのX線回折図形

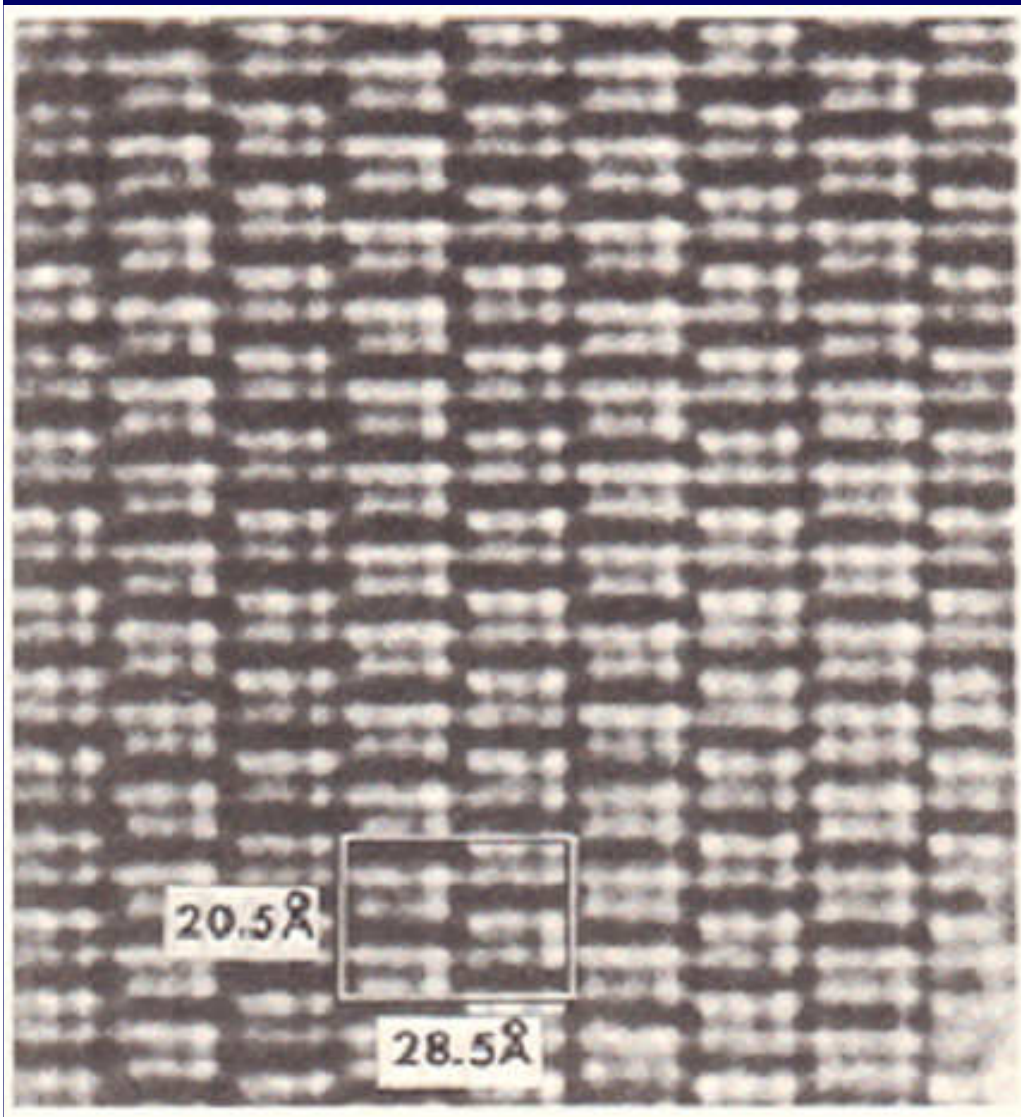
$4\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 9\text{WO}_3$ のHRTEM像とED図形



電子顕微鏡の分解能の発達



世界初の結晶の原子像 1971



Iijima, J. Appl.
Phys. 1971



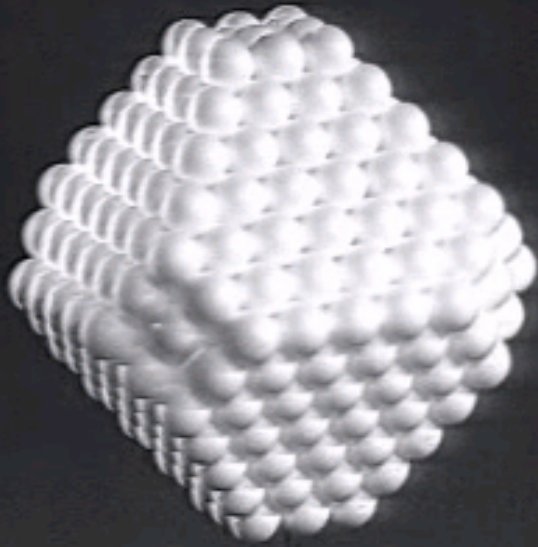
FIG. 1. Two-dimensional lattice image of orthorhombic $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ obtained with electron beam incident parallel to the b axis. The unit cell projection is shown by white lines ($a=28.5 \text{ \AA}$, $c=20.5 \text{ \AA}$).

$Ti_2Nb_{10}O_{29}$

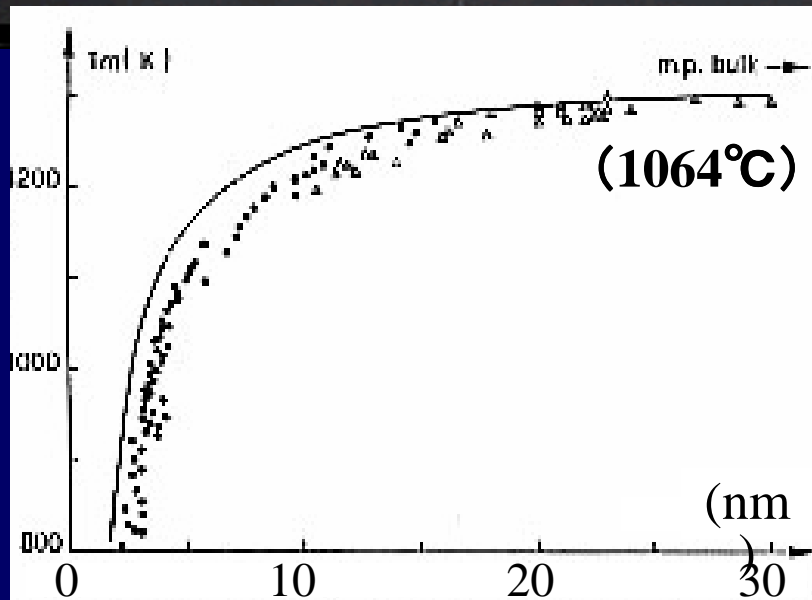
生きている金微粒子(不安定構造)

Iijima, et al. *PRL*,

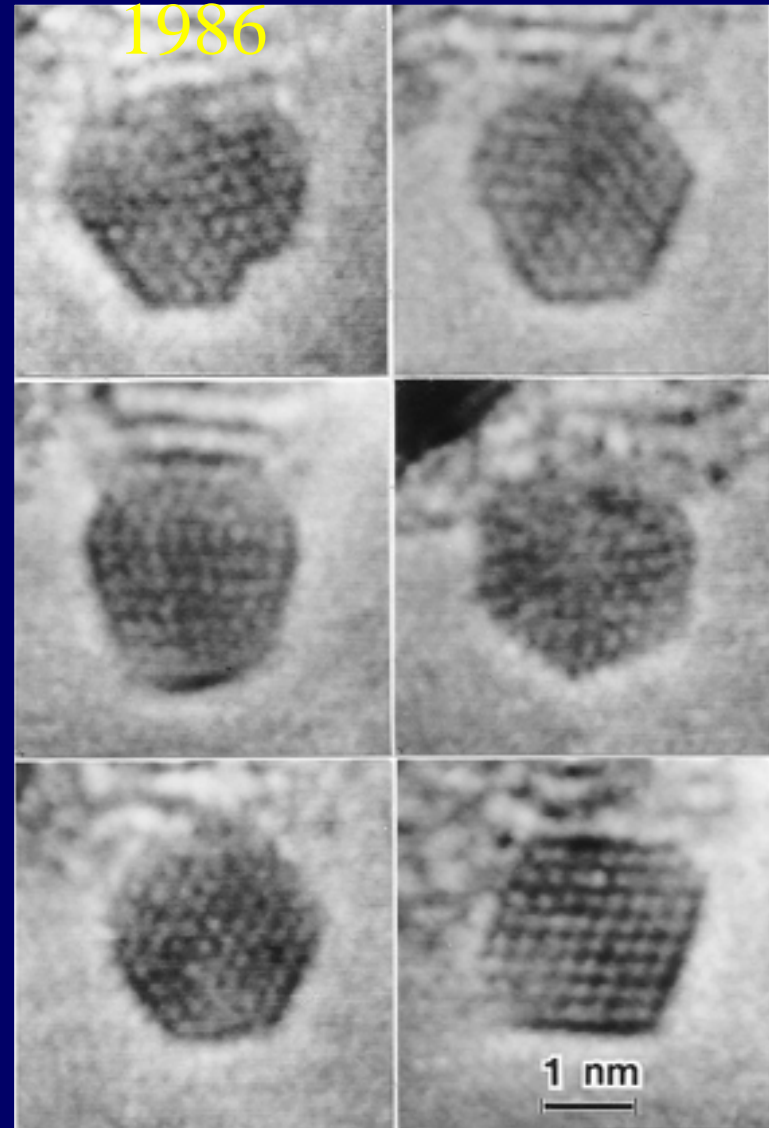
1986



Melting point



Diameter



**電子顕微鏡で
カーボンナノチューブを
発見する**

話のポイント

- 1 科学者になっらしい
- 2 カーボンナノチューブ?
- 3 科学は観察から始まる
- 4 電子顕微鏡で原子を見たい！！
- 5 どうしてカーボンナノチューブを見つけたの？
- 6 ナノサイエンスとナノテクノロジー
- 7 電子顕微鏡で炭素原子の“くさり”をみる

FQ ⇒ How?

偶然

(セレンディピティー)



必然



ダイナマイト

X線

放射線

酒石酸

偶然はよく準備した人に微笑む

テ(パスツール)

高温超伝導酸化物

フラーレン

伝導性ポリマー

蛋白分子の質量分析法

ニュートリノの発見

.....

*「セレンディピティー」

ロバーツ著 安藤訳 科学同人

好奇心

感性、創造性、挑戦

知識

学習、文献、体験

発見

機会

時代背景、運

観測手段

訓練、根気、器用さ

観察

洞察力、目利き、判断力

話のポイント

- 1 科学者になっらしい
- 2 カーボンナノチューブ?
- 3 科学は観察から始まる
- 4 電子顕微鏡で原子を見たい！！
- 5 どうしてカーボンナノチューブを見つけたの？
- 6 ナノサイエンスとナノテクノロジー
- 7 電子顕微鏡で炭素原子の“くさり”をみる

バルク材料からナノ材料

固体



クラスター



分子



原子

カーボンナノチューブのふしぎ

自然界には存在しない！ — 異端児

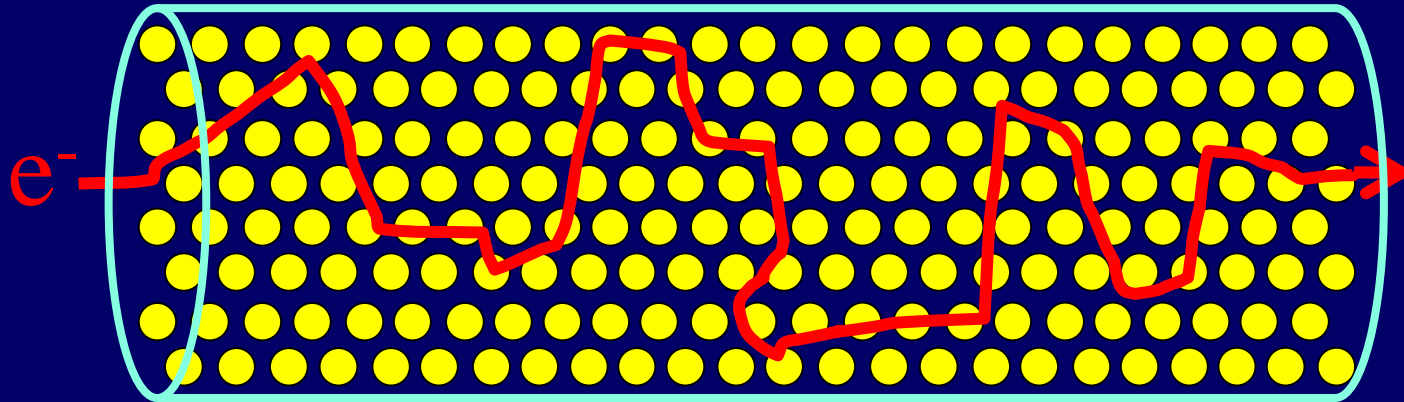
ナノメートルの大きさ — クラスタ

新しい物質概念 — 円筒状

新しい機能 — 半導体

その他 — ●●●●●●●●●●

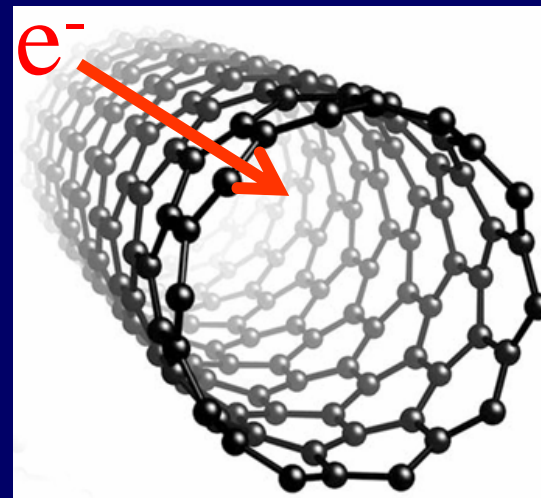
導線中の電子の流れ



通常ワイヤー

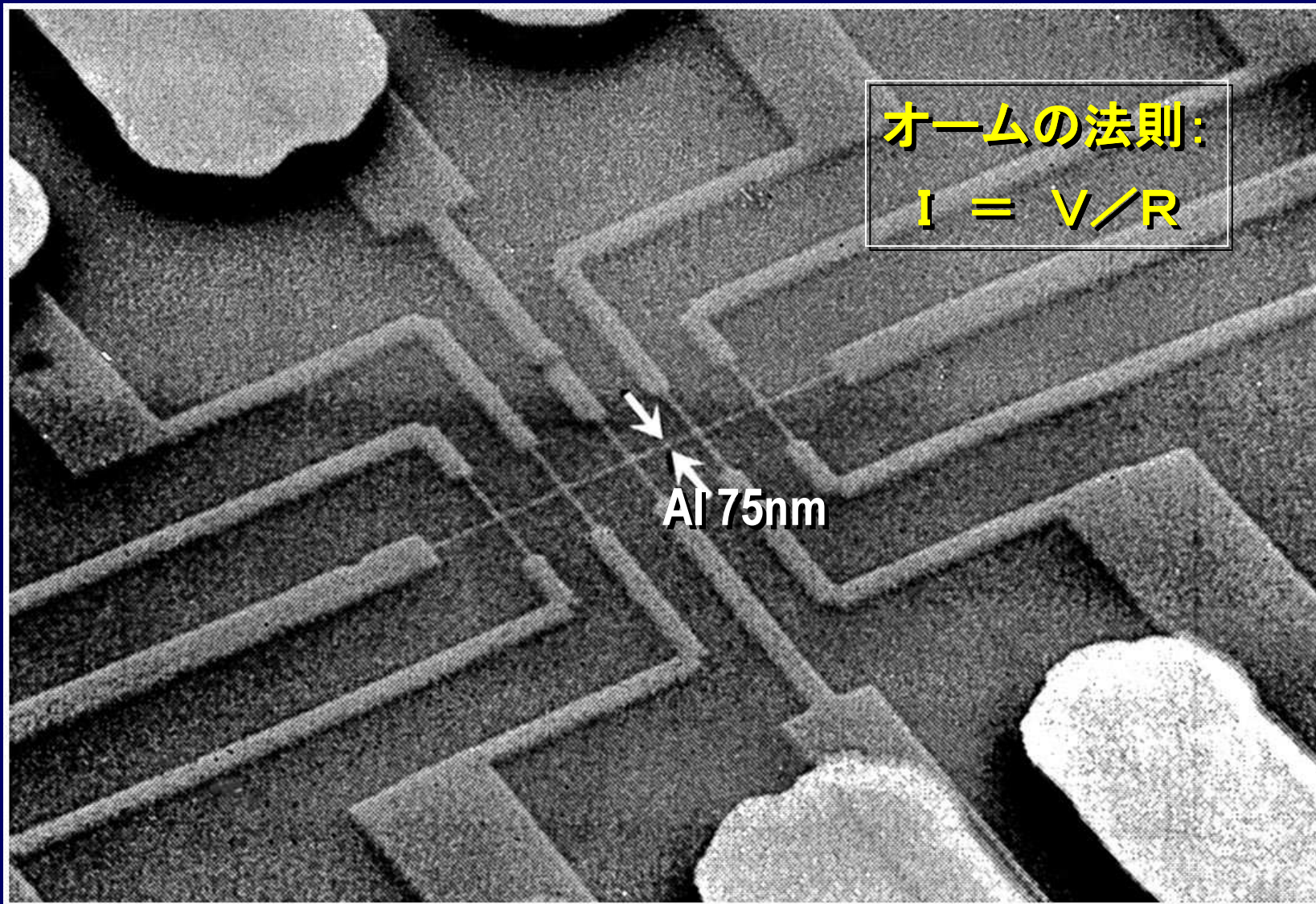


ナノ・ワイヤー



量子細線の実験

Roukes et al. 1987



量子細線電子デバイス



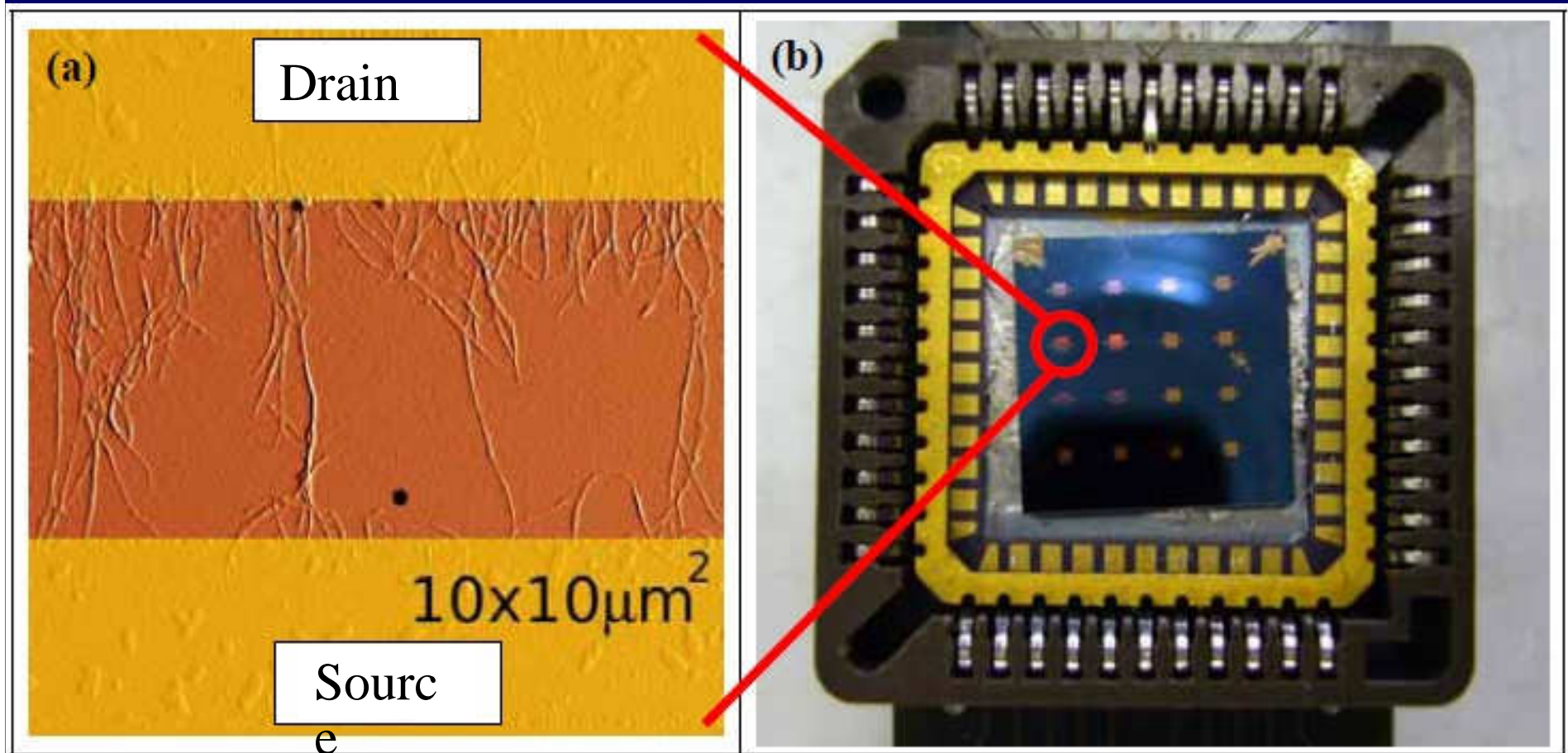
1998 デッカー（デルフト大）及び
リーバー（ハーバード大）



2001年サイエンス誌が選ぶトップ10に
ナノスケール計算機回路が選ばれた

半導体・単層CNT薄膜トランジスター

Kazaoui et al. *APL* (2008)



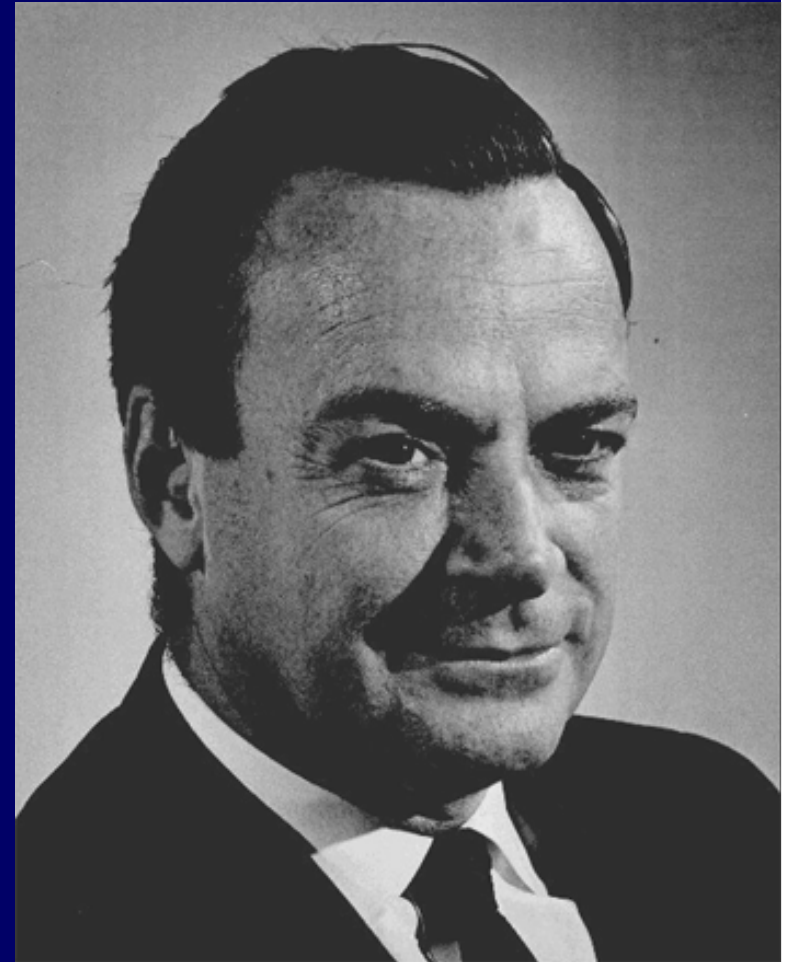
Oriented SWCNTs across drain and source electrodes by electrophoresis

ナノテクノロジーの原点

***“There is plenty of room
at the bottom”***

リチャード・ファイマン

1959年米国物理学会の講演から
カリフォルニア工科大学



ナノ・サイエンス

ナノ材料は単に小さいだけではない！
新しい科学がある！



これを積極的に利用する



ナノテクノロジー



代表例がカーボンナノチューブだ！

カーボンナノチューブの産業応用

電子放出源

半導体(金属)

平面ディスプレイ

フレキシブル
FETトランジスタ

比表面積

ガス吸蔵、
薬剤搬送体(DDS)
スーパーキャパシタ

カーボンナノチューブ

電気伝導体

導電性プラスチック
LSI垂直配線

極細針

AFM、STM

熱伝導体

放熱材料

機械的強度

軽い

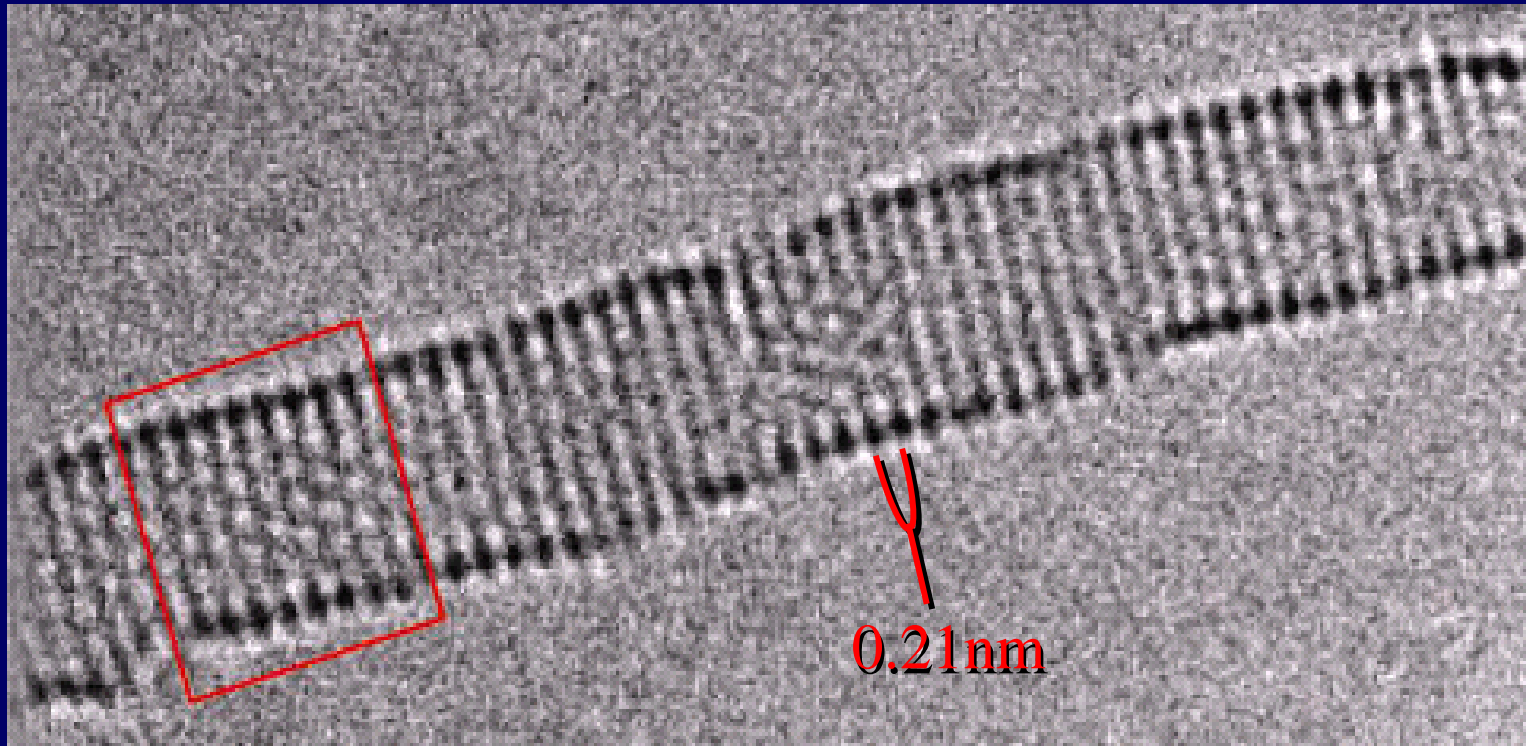
コンジット材料

話のポイント

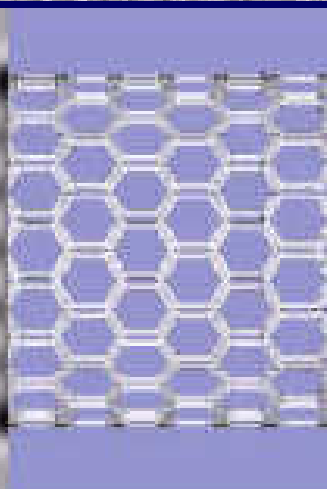
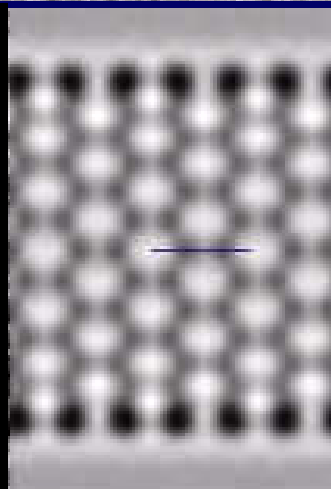
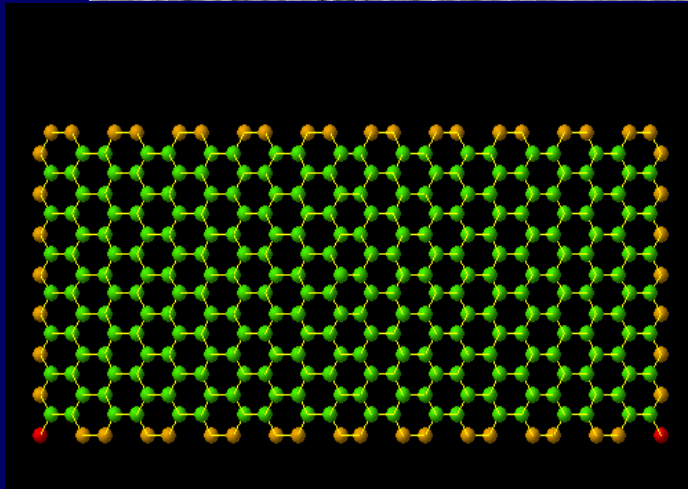
- 1 科学者になったらしい
- 2 カーボンナノチューブ？
- 3 科学は観察から始まる
- 4 電子顕微鏡で原子を見たい！！
- 5 どうしてカーボンナノチューブを見つけたの？
- 6 ナノサイエンスとナノテクノロジー
- 7 電子顕微鏡で炭素原子の“くさい”をみる

電子顕微鏡で炭素原子が見える！

Suenaga, et al. Nature Nanotech. 2007



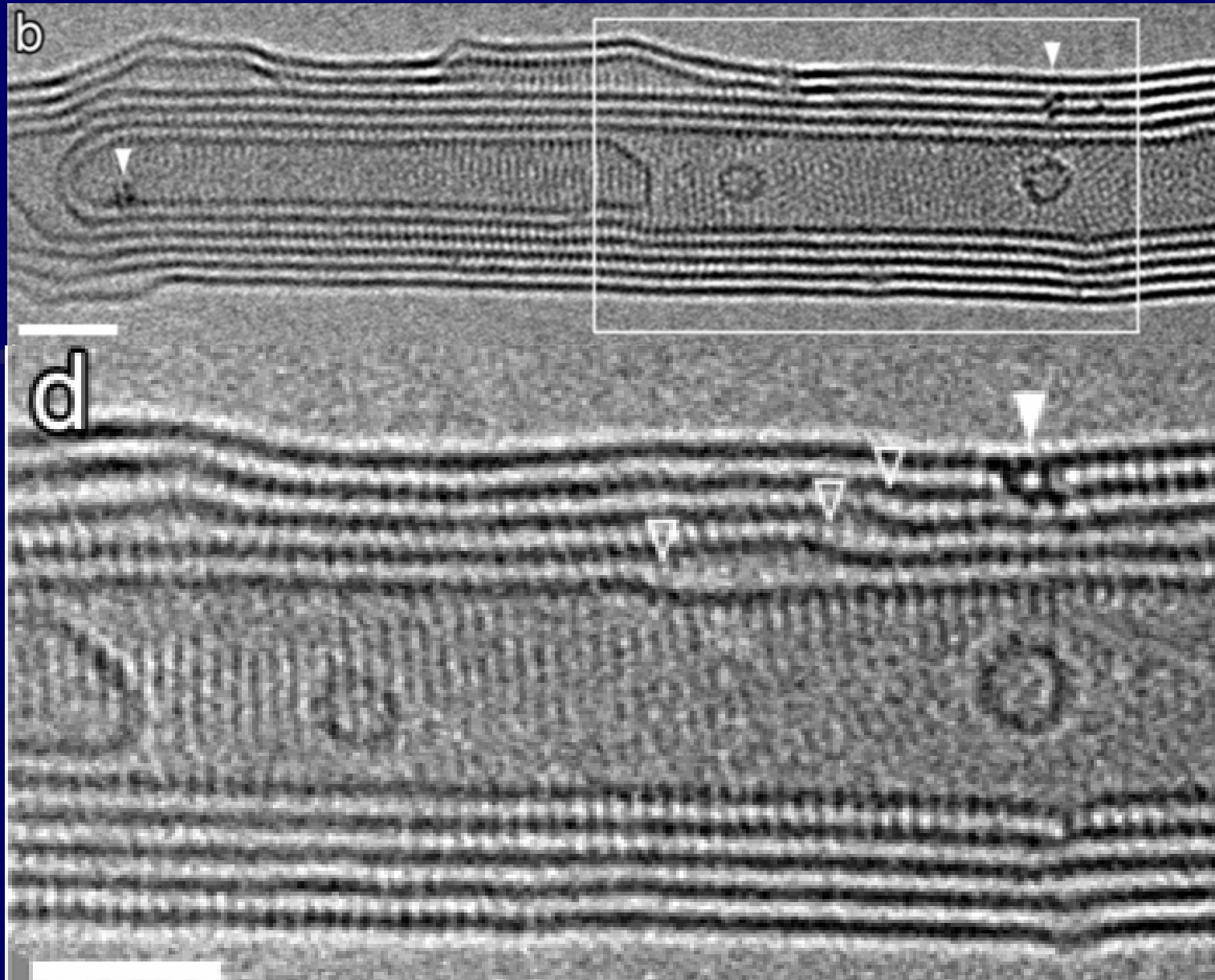
by S. Maruyama



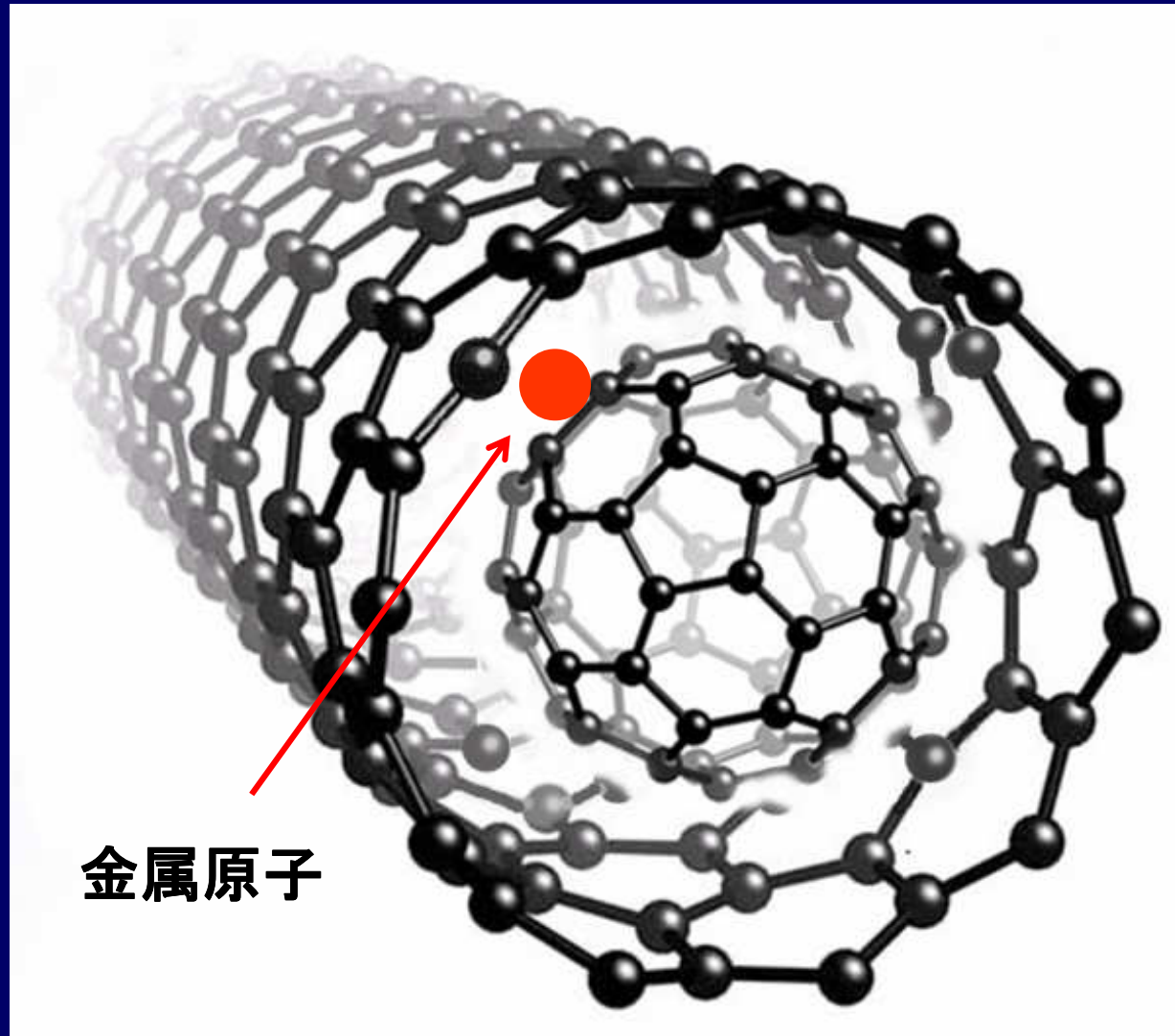
C-C bond (0.14nm)
resolution

SWNT (18, 0)

金属触媒によるフラーレン分子の成長 1

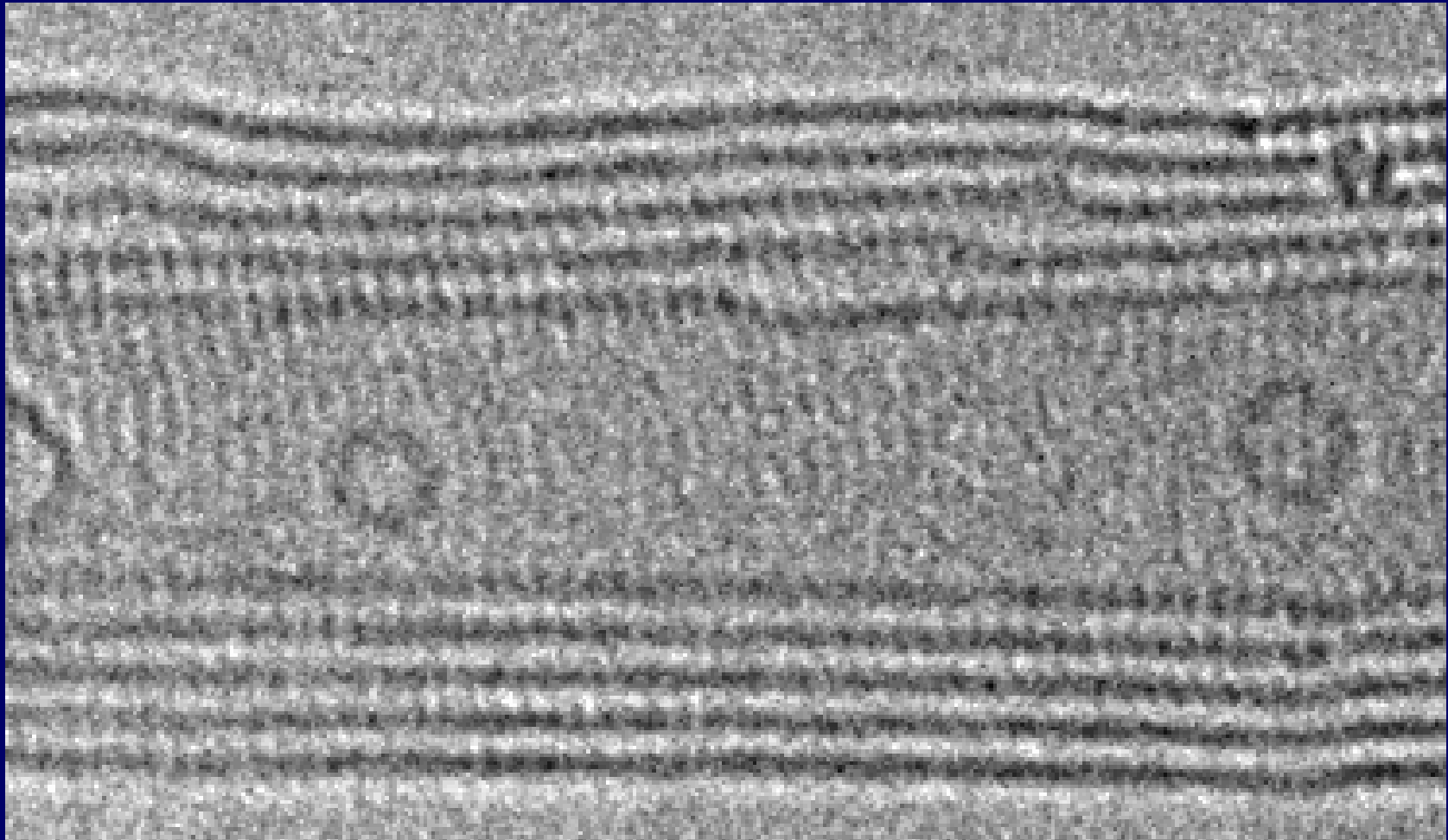


金属触媒によるフラーレン分子の成長 2

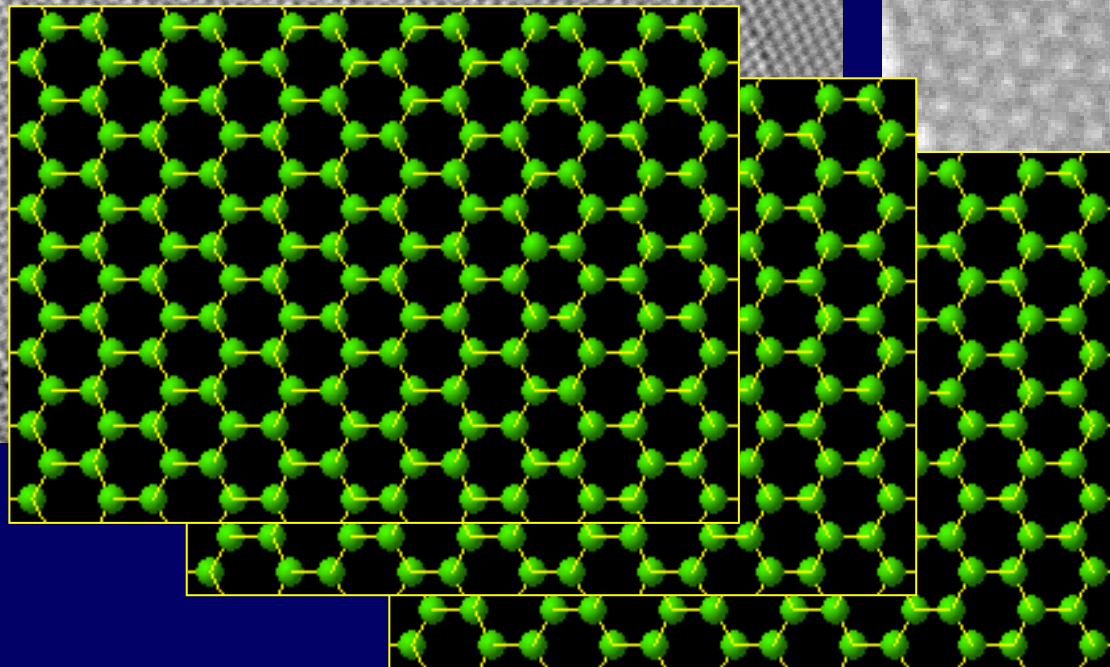
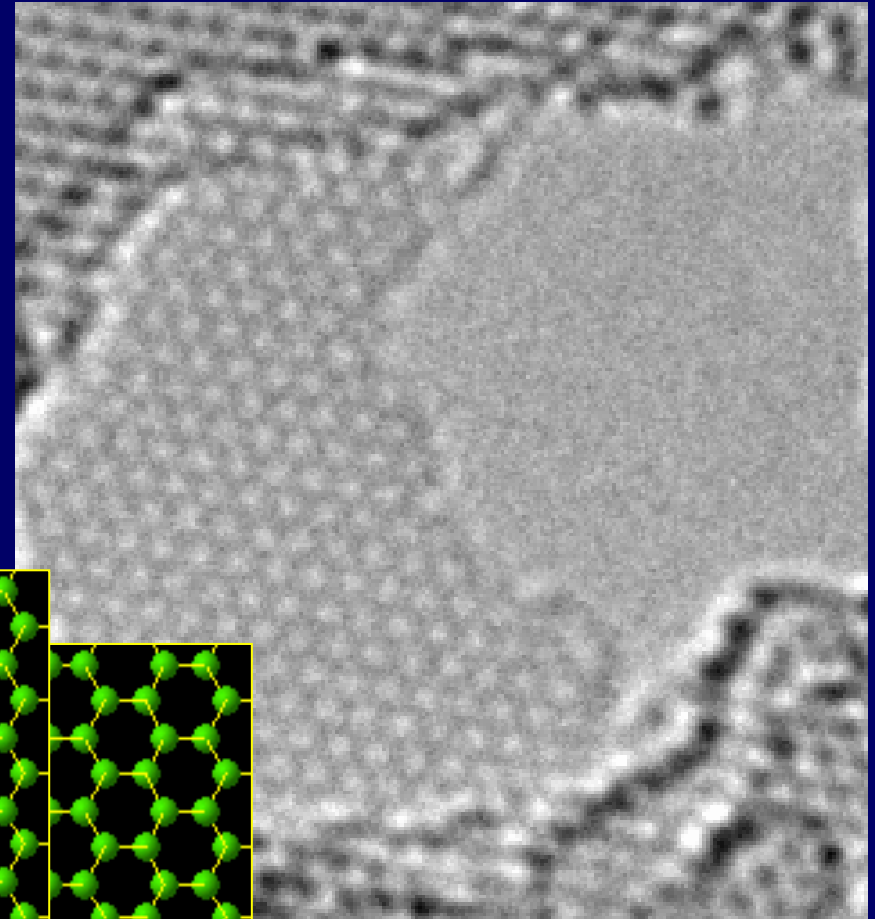
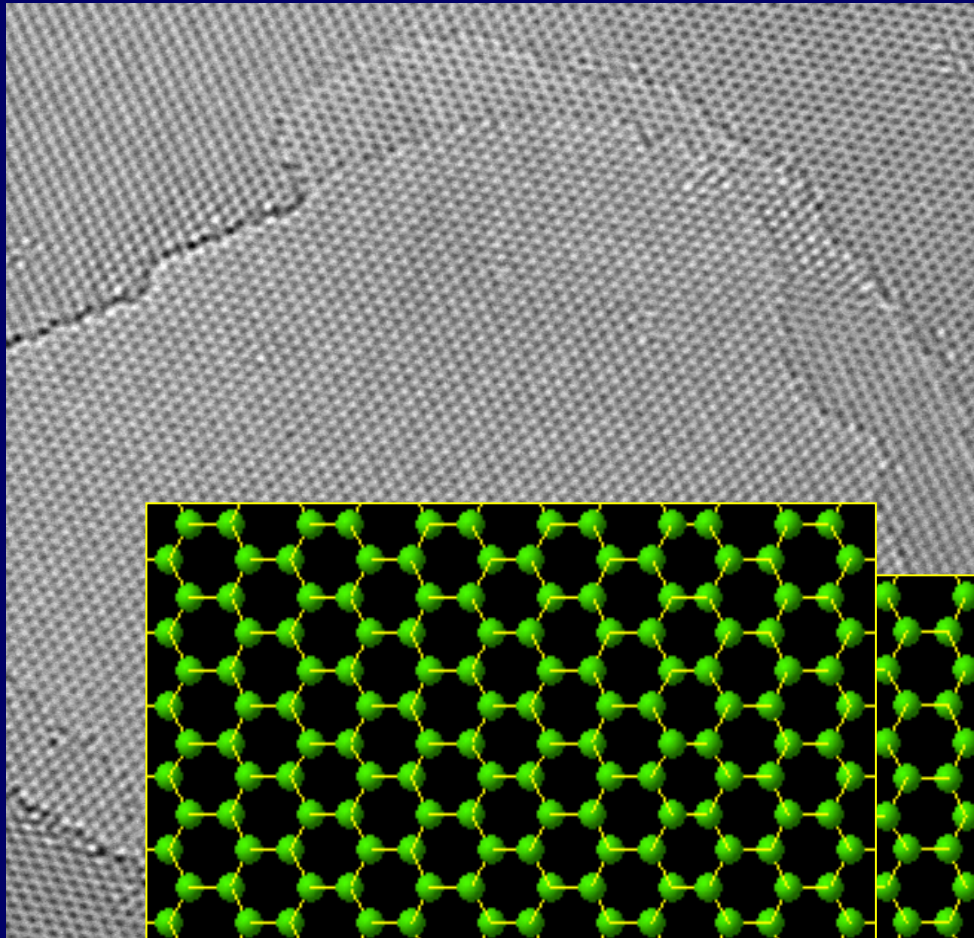


金属触媒によるフラーレン分子の成長 3

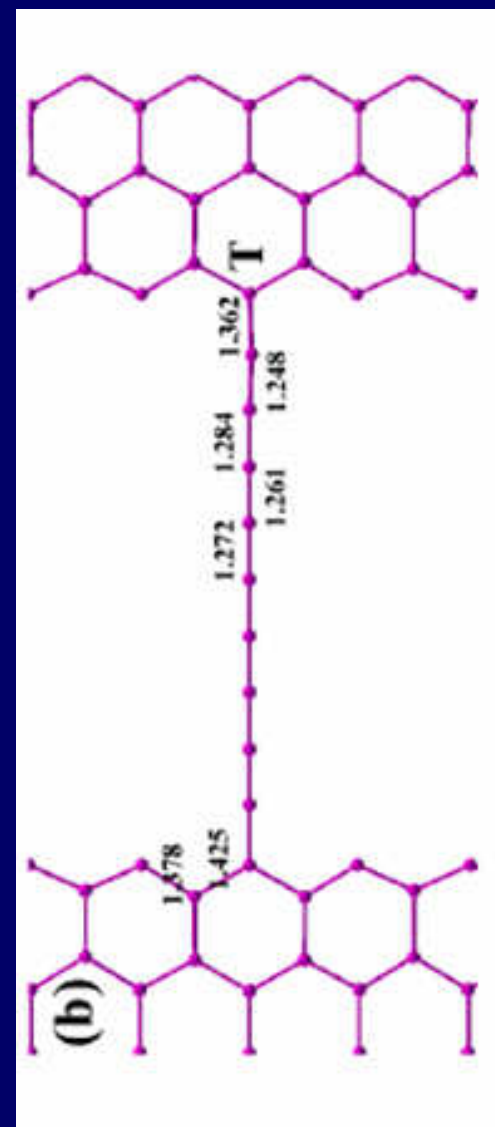
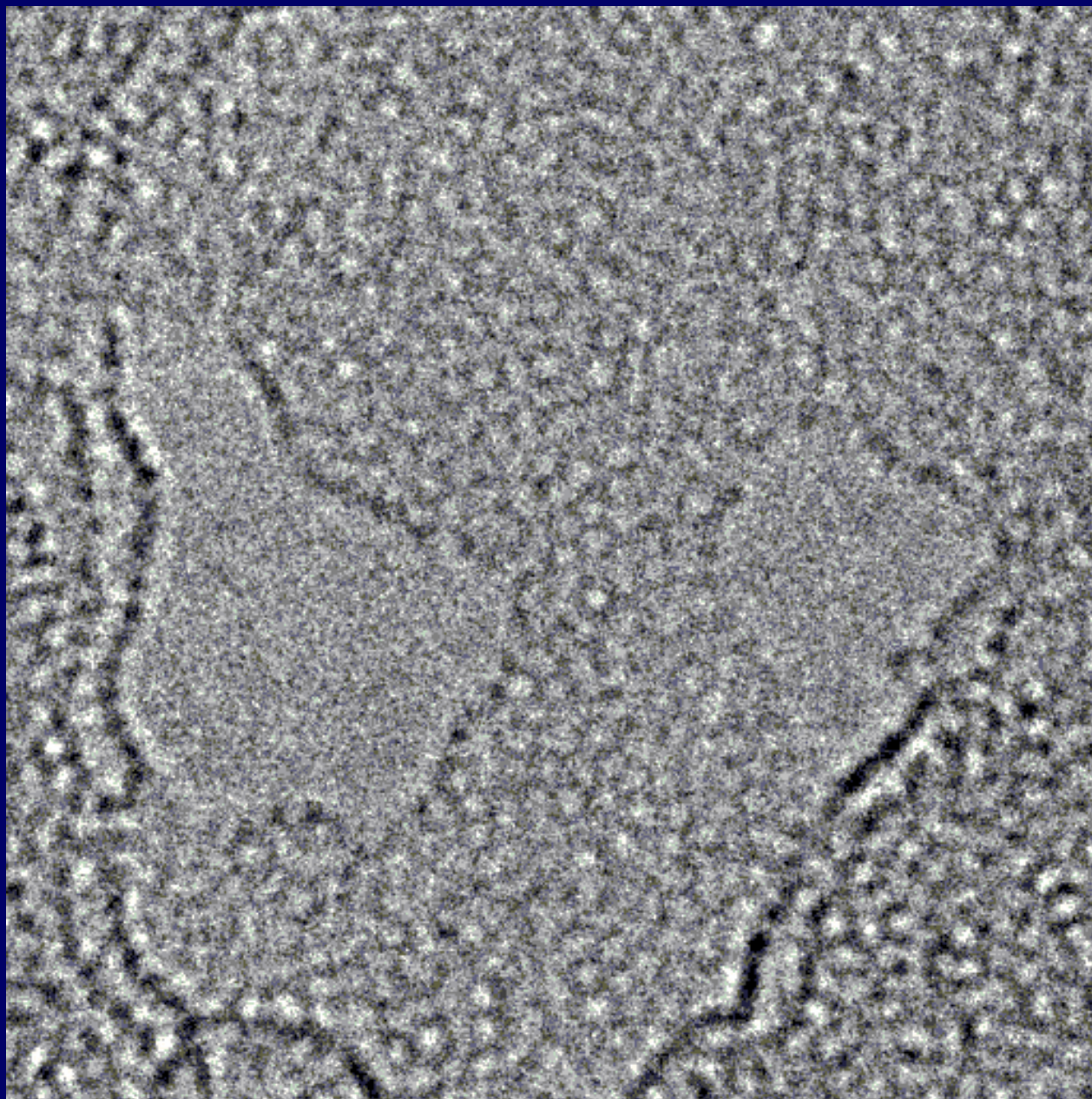
Chaunhong Jin, et al., PRL 2008



炭素原子のハニカム構造 (グラファイト)



炭素原子鎖の実現





知識より創造力だ

(Imagination is more important than knowledge)

アルバート・アインシュタイン

1879-1955

なんにでも果敢に挑戦！

あなたも研究者になれる！

