

# カーボンナノチューブ内に包摂されたカルコゲン元素の構造

池本弘之<sup>1</sup>、宮永崇史<sup>2</sup>、加藤彰悟<sup>1</sup>、畑田圭介<sup>1</sup>

富山大学理学部<sup>1</sup>、弘前大学理工学部<sup>2</sup>

VI族のカルコゲン元素 S、Se、Te 原子は、2 配位共有結合による 8 員環や 3 回螺旋鎖を基本構造とする。基本構造間の相互作用により、S<sub>8</sub> リングからなる直方晶 S、3 回螺旋鎖からなるトリゴナル Se、Te (t-Se、t-Te) が安定相である。本研究では、単層カーボンナノチューブ (SWCNT : 有効内径 10 Å)、二層カーボンナノチューブ (DWCNT : 有効内径 5 Å) に包摂された S、Se、Te の構造を、XAFS 解析により明らかにすることが目的である。

試料は、真空中で水抜きした CNT とカルコゲン元素を石英ガラス管に封入し、加熱して作製した。試料は元信州大学准教授の藤森利彦博士に提供いただいた。S@CNT は PF-BL9A の SX モードで電子収量法、Se@CNT、Te@CNT は PF-BL9A、PF-AR-NW10 で透過法により XAFS 測定を行った。

Te@CNT の XAFS 関数のフーリエ変換を、t-Te と比較すると、共有結合に由来する鎖内最近接のピークは、0.1 Å ほど短い位置に残存しているのに対し、鎖間最近接相関のピークは消失している。このことから、基本構造の Te 鎖は残存しているが、孤立鎖として内包されていると考えられる。表に、第 1 ピークを逆フーリエ変換して EXAFS 解析して得られた共有結合長と配位数を示す。共有結合長は、Te@SWCNT も Te@DWCNT も 0.07 Å 程短くなり、配位数も減少している。共有結合の短縮化は、鎖間相互作用消失による共有結合の強まりを反映していると考えられる。

t-Te、Te@SWCNT、Te@DWCNT の XANES を、図に実線で示す。60eV 付近のピークでエネルギーをそろえ、μt は 1 に規格化したうえで Te@SWCNT は -0.04、t-Te は -0.07 だけ縦方向にずらしている。t-Te では 10、25、40、60eV にピークがある。これに対し、Te@SWCNT、Te@DWCNT では、10、60eV には t-Te と近いエネルギーにピークがあるが、20~50eV の領域ではピークがひとつである。また、μt の立ち上がりの 10eV 付近のピークは、t-Te と比較して持ち上がっており、特に Te@DWCNT で顕著である。

Te 鎖の形状を検討するために、FDMNES[2]を用いた各種の Te のシミュレーションを行い、その結果を図に点線で示す。シミュレーションは、t-Te と、3 回螺旋鎖と直線鎖の一本鎖に対して行い、マフィンティンポテンシャルで計算半径は 8 Å である。t-Te について実験と比較すると、ピーク位置など t-Te の特徴を再現している。いずれの孤立鎖モデルにおいても、15、60eV にピークが現れるとともに、20~50eV ではピークはひとつである。μt の立ち上がりは t-Te に対して大きく、特に直線鎖モデルの方がより持ち上がっている。

以上の解析により、SWCNT には孤立した 3 回螺旋鎖、DWCNT には孤立した直線鎖が包摂されていると考えている。DWCNT 中で直線鎖になったのは、Te の 3 回螺旋鎖が入る十分なスペースがないからであると考えている。

CNT に内包した S と Se についても、XAFS 実験を行った。また、FPMS[3]による XANES 計算も実行中である。これらを併せて報告する予定である。

表 1 site 構造パラメータ

試料	結合長 [Å]	配位数
t-Te 文献値 [1]	2.83	2.00
t-Te	2.84	2.00
Te@SWCNT	2.78	1.50
Te@DWCNT	2.77	1.23

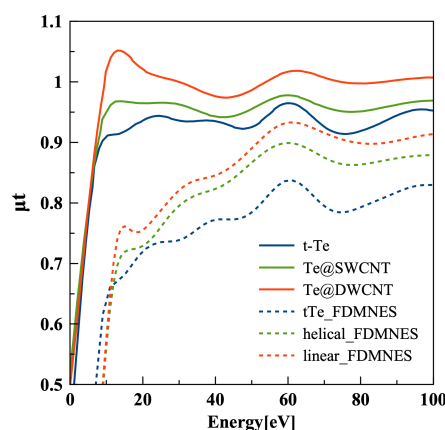


図 XANES スペクトル

[1] C. Adenis, V.Langer, and O. Lindqvist, Acta Crystallogr. Sect. C, 941(1989)

[2] O. Bunau and Y. Joly J. Phys. : Condens. Matter, 345501 (2009).

[3] K. Hatada, et al., J. Phys. : Condens. Matter 22, 185501 (2010).