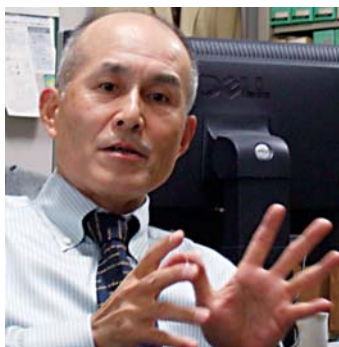




ナノカーボンとの運命の出会いとオデッセイ



篠原 久典

(名古屋大学大学院理学研究科／名古屋大学高等研究院)

しのはら・ひさのり／1977年、信州大学理学部卒、京都大学大学院博士後期課程中退、分子科学研究所助手、三重大学工学部助教授、名古屋大学理学部教授を経て、1996年から名古屋大学大学院理学研究科教授。2003年、名古屋大学高等研究院教授（併任）。2009年より、名古屋大学大学院理学研究科副研究科長。現在、他に、東北大学 WPI（原子分子材料科学高等研究機構）連携教授、Shanghai University（上海大学）物理学科客員教授。

岡崎を去ってから、今年で23年になる。ファインマン先生流に言えば、“Time flies when you're enjoying finding things out!”である。その間、私の学問には大変革があった。それも、まったく予期せぬ変化であった。そう、今から思うと、学問の神様が私を導いてくれたとしか、理解しようがない。

すでに、色々なところを書いてきたが^[1-3]、それは偶然のきっかけだった。1990年9月12日水曜日、ドイツ・ボデン湖畔にある小さなホテルの朝食のテーブルで、Rick Smalley（故人、当時、ライス大学教授、1996年度ノーベル賞受賞者）は私に一枚の講演用のスライドを見せてくれた。しかもそのスライドの右下にはC₆₀の粉末が付いていた！Smalleyが手渡してくれたスライドを見ながら、私はしばらく呆然としていた。なにが起こっているのか、すぐには理解できなかった。

私とSmalleyはコンスタンツ大学で開かれていたThe 5th International Symposium on Small Particle and Inorganic Clusters (ISSPIC 5) に出席のために、偶然、同じホテルに滞在していた。C₆₀がグラファイトの蒸発で簡単に作れるとの最初の発表は、クラスターや超微粒子の分野で有名なこの国際会議で行われた。しかも、Wolfgang Krätschmer（マックスプランク研究所

ハイデルベルグ教授）らによるフラーレンの多量合成法についての世紀の発表は10分足らずの飛び入り講演だった。私も自分の研究発表のためにこの会議に出席していた。この世紀の飛び入り講演が、その後のナノカーボン（フラーレン、カーボンナノチューブ、ナノピーポット、グラフェンなどの）研究、さらには「本格的なナノテクノロジー研究のすべてのはじまり」だった。Krätschmerの講演に大きな衝撃を受けた私は、それまでの気相マイクロクラスターの研究を、すべて捨てた。36歳の夏、だった。

世界中でフラーレン研究に火がついた。途端に、関連論文が1日に30報以上も出るという異常な事態になった。こうなると研究者は恐怖観念にかられる。寝ている暇もない。今自分がやっている仕事は、明日には先を越されてしまうという恐怖観念だ。私も当時は学生と一緒に大学に寝泊まりをするという、むちゃくちゃな時代だった。この狂乱的なフラーレン研究のフィーバーの中で、私はいくら実験して論文を書いたとしても、この状況では2～3年で忘れ去られてしまうだろう、と思った。そこで、フラーレン研究のターゲットを絞り込んで、齋藤弥八（現、名古屋大学教授）と共同でフラーレンのゲージの中に金属を入れる『金属内

包フラーレン』の研究を開始した。金属内包フラーレンを選択したのは、私がフラーレンの研究に入る前に水のクラスターの研究をしていたのが大きなヒントになった。水の分子はフラーレンのようにかご状のケージクラスターを作るので、真ん中の空間に分子や原子を入れることができる。同じように、炭素のケージへも金属原子を『内包』させることができるのではないかと。フラーレンの中の空間は完全な真空なので、この空間に金属原子を入れたら、今までにない全く新しい電子・磁気物性をもつフラーレンが作れるのではないかと。

金属内包フラーレンの多量合成の第一報はライス大学のSmalleyグループに先を越されたが、この研究は非常にうまく行って、この分野で齋藤との共同研究は世界のトップを走っていった。1992年には世界に先駆けて金属内包フラーレンの精製・単離に成功した。さらに、1995年には、坂田誠（名古屋大学名誉教授）と高田昌樹（現、理化学研究所播磨研究所主任研究員）らの全面的な協力を得て、シンクロトロンX線回折実験により金属原子の内包性をはじめて実験的に証明した。今では、金属内包フラーレンはMRIの造影剤や太陽電池などへの応用・実用化研究が急速に進んでいる。そして、金属内包

フラーレンの研究はその後、思ってもみなかった研究分野を創生することになった。ピーポッド（さやえんどう）、である（図1参照）。

1991年に多層カーボンナノチューブ（CNT）が、1993年には単層CNTが飯島澄男（名城大学教授）らによって相次いで発見されて以来、CNTの研究が物理、化学、材料や電気電子を問わず、急激に盛んになっていった。2000年、名城大学の飯島澄男教授グループと共同で私の研究グループは、ガドリニウム（Gd）金属内包フラーレンのピーポッドを高収率で合成することに成功した。末永和知（現、産業技術総合研究所主任研究員）らの注意深いTEM（透過型電子顕微鏡）観察によると、驚くべきことに、金属内包フラーレン・ピーポッド中の単一の内包金属原子がはっきりと、しかも室温で観測された。バルク結晶のX線構造解析の結果と同様に、金属原子はピーポッド中でもフラーレンケージの近傍に存在していた。ピーポッド構造が単一金属原子のTEM観察を信じられないほど簡単にした。

さらに、金属内包フラーレン・ピーポッドは極めて特異な電子輸送特性をもつことが分かった。2001年の夏、Young Kuk（ソウル国立大学教授）との共同研究により、温度5 KでのUHV-STISの観察から1本の金属内包フラーレン・ピーポッドは、軸方向の場所によってバンド・ギャップが変調されることを発見した（バンドギャップ変調）。カーボンナノチューブが半導体の場合は、金属内包フラーレンが存在する場所で伝導帯が急激に減少することを見出した。この現象は通常のカーボンナノチューブでは考えられない、金属内包フラーレン・ピーポッド特有の電子物性である。固体物理の伝統的なバンドギャップの概念に一石を投じる

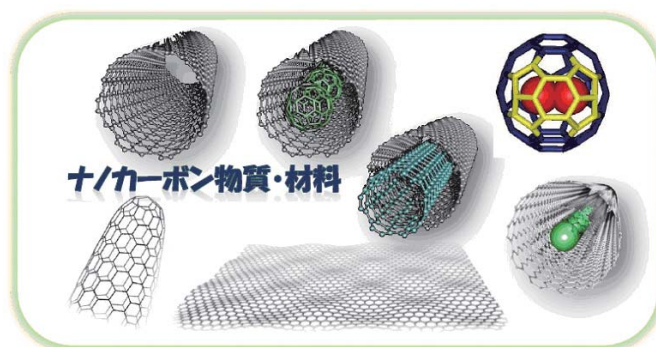


図1 ナノカーボンの世界。

ことになり、多くの議論が湧き起こった。また、金属内包フラーレン・ピーポッドはFET（電界効果型トランジスタ）のチャンネルとして使うと、通常の単層CNTのFETではみられない（p, n両タイプの）ambipolar（両極性）であることが分かった。しかも、内包させる金属内包フラーレンの種類によってゼロ伝導領域（バンドギャップに対応する）を自由に変化させることができる。両極性はFETの実用面で特に重要な特性である。

過去20年、フラーレン、金属内包フラーレン、カーボンナノチューブ、そして金属内包フラーレン・ピーポッドと、息もつく暇もなく次々と、新規のナノカーボン物質の研究に没頭した。そんな折しも、2004年に、またもや、新しいナノカーボンが発見・単離された。グラフェンである。2010年のノーベル物理学賞は、グラフェンの単離とその半整数量子ホール効果を実験的に観測した、2人のイギリス人研究者に贈られた。発見からノーベル賞まで6年という異例の早さである。

実は、グラフェンとCNTはその構造と電子物性が親子関係にある。であれば、グラフェンからCNT、あるいは、CNTからグラフェンが作れないか？という素朴な疑問に駆られた。そして、ついに、一昨年（2010年）、多層CNTから内側のCNTを取り出す技術を開

発することにより、グラフェン・ナノリボンと呼ばれる10～30 nmの極細幅をもつグラフェンを創製できることを発見した。このナノリボンは通常のグラフェンと異なり、10 meV程度の小さなバンドギャップをもつことも分かった。高い移動度を有するグラフェン・ナノリボンは、トランジスタなどの電子デバイスへの応用へ大きな期待が掛っている。

1990年の晩夏、コンスタンツでの国際会議におけるKrättschmerらのC₆₀多量合成に関する飛び入り講演に大きな衝撃を受け、私はナノカーボン研究に身を投じた。それ以後、20年にわたってナノカーボン研究でOdyssey（遍歴）を続けている。さあ、次に現れる新奇ナノカーボン物質は、なんだろう。ワクワク、する。

参考文献：

- [1] 篠原久典、『ナノカーボンの科学—セレンディピティーから始まった大発見の物語—』講談社ブルーバックス（2007）。
- [2] H.Shinohara, My Quest for Nano-Carbons, *Mol. Sci.* 1, A0008 (2007)。
- [3] H.Shinohara, In Pursuit of Nanocarbons, *Chem.Record*, in press.