

# カーボンナノチューブに包摂された孤立 Te 鎖の構造 Structures of isolated Te chains encapsulated inside carbon nanotube

加藤翔悟、池本弘之<sup>1</sup>、宮永崇史<sup>2</sup>

<sup>1</sup>富山大学, 〒930-8555 富山市五福 3190 番地

<sup>2</sup>弘前大学, 〒036-8561 弘前市文京町 3 番地

Shogo KATO<sup>1</sup>, Hiroyuki IKEMOTO<sup>1</sup>, and Takafumi MIYANAGA<sup>2</sup>

<sup>1</sup>University of Toyama, 3190 Gofuku, Toyama, 930-8555, Japan

<sup>2</sup>Hirosaki University, 3 Bunkyou, Hirosaki, 036-8561, Japan

## 1 はじめに

VI 元素である Te の安定相は、トリゴナル相 (t-Te) である。図 1 に示すように、t-Te では、Te 原子は共有結合で結ばれて 3 回螺旋鎖 (外径 5.8Å) を形成し、鎖間相互作用によりこの Te 鎖が並行に配列している。共有結合を有した 1 次構造と、鎖間相互作用の 2 次構造による階層性が、Te の特徴である。

本研究では、鎖間相互作用がない状態での基本構造である Te の 3 回螺旋鎖の構造を調べることを目的である。そのために、内径 9.0Å の直線状空洞を有する単層カーボンナノチューブ (SWCNT) に包摂された Te (Te@SWCNT) の構造を X 線吸収微細構造 (XAFS) により調べた。

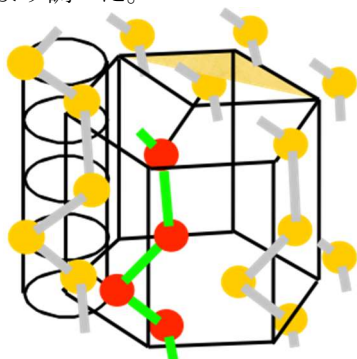


図 1 : t-Te の構造

## 2 実験

SWCNT はアーク放電法によって作製され、乾燥空气中 723K で加熱してその両端を開放させた。この SWCNT と Te ペレットを石英ガラス管に真空封入して、973K で 2 日間加熱した。その後、SWCNT 外部に付着した Te を除去するために、二硫化炭素に浸したサンプルを超音波洗浄器で 5 分洗浄し、過する作業を、3 回繰り返した。最後に真空中で 423K に加熱して、SWCNT 外側の Te をさらに除去した。

測定は、PF-AR NW10A で Te の K 吸収端の透過 XAFS 測定を、31.3~33.2keV のエネルギー範囲で行った。測定温度範囲は、20~300K である。

## 3 結果および考察

図 2 に t-Te、Te@SWCNT の EXAFS 関数を示す。高波数側の振動を明確にするために、 $k^2$  の重みをかけている。9Å<sup>-1</sup> 以降から位相のズレが明確になり、15Å<sup>-1</sup> 以降からは山谷の位置が入れ替わっている。

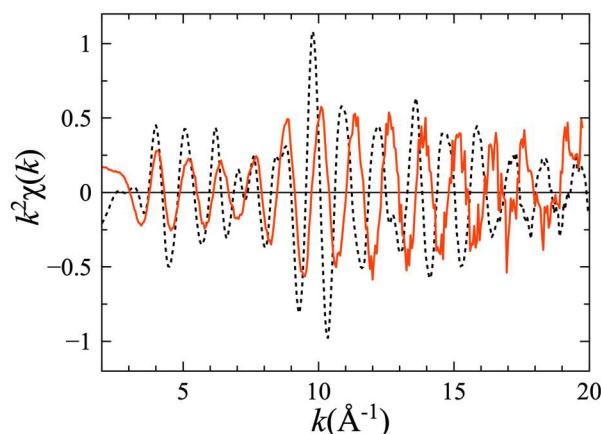


図 2 : t-Te (黒破線) 20K、Te@SWCNT (赤線) 25K の XAFS 関数。それぞれの測定の最低温度を示す。

EXAFS 関数をフーリエ変換 (FT) した結果を、図 3 に示す。t-Te の FT で、2.84Å のピークは共有結合で結ばれた最近接原子の位置 (鎖内第 1 近接)、3.50Å のピークは隣接する隣接鎖上で最も近い原子位置 (鎖間第 1 近接)、4.45Å のピークは同一鎖内の二番目に近い原子位置 (鎖内第 2 近接) である。これに対し、Te@SWCNT では、2.84Å 付近のピークが t-Te とほぼ同じ位置・高さで残存するのに対し、鎖間第 1 近接ピークの高さは大幅に減少している。このことから SWCNT 内部では、2 配位共有結合で結ばれた Te 鎖は残存する一方で、鎖間相互作用が消失していることが明らかになった。t-Te の一次構造である 3 回螺旋鎖が、孤立鎖として存在していると考えられる。

図 4 には、SWCNT の内径及び、Te 螺旋鎖の外径を示す。SWCNT 内径が 9.0Å であるのに対し、Te 鎖の外径は 5.8Å であり、Te 鎖が 1 本入ることは可能である。しかし Te 鎖 2 本の外接円の直径は 10Å となり、SWCNT 内部には入り得ない。このことから、

SWCNT 内部には Te 鎖が孤立して存在していると考えられる。

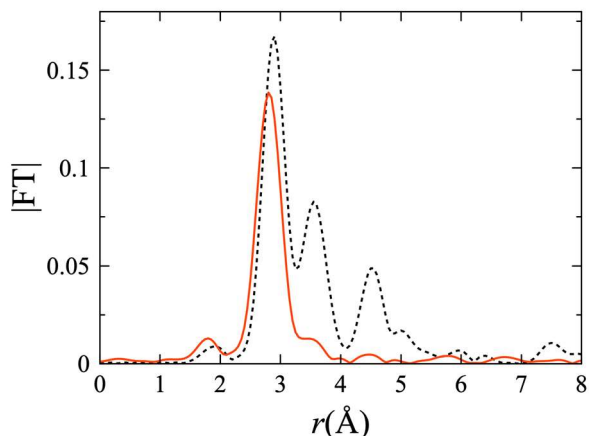


図 3 : t-Te(黒破線)20K、Te@SWCNT(赤線)25K の動径分布関数。それぞれの測定の最低温度を示す。

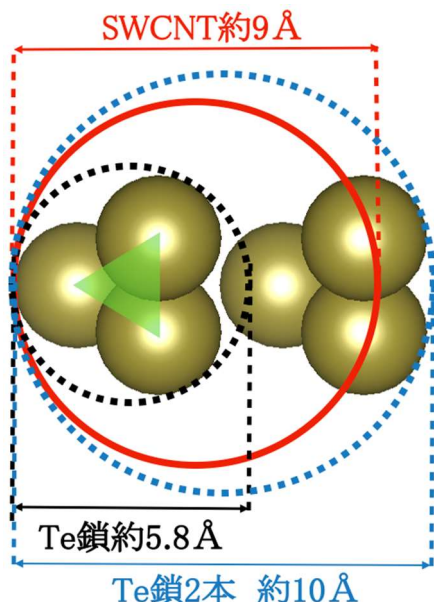


図 4 : SWCNT 内径(赤線)及び Te 鎖の外径(黒破線)。Te 鎖 2 本の外径(青破線)も示している。

図 5 に t-Te、Te@SWCNT の XANES スペクトルを示す。t-Te のスペクトルでは、20、40、60、100 eV 付近にピークが見られる。一方、Te@SWCNT では、20、35、100eV 付近にピークが見られる。また、20eV 付近のピークを見ると、Te@SWCNT の方が相対的に滑らかである。

XANES スペクトルを検討するために、FDMNES コード[1]でシミュレーションを行い、その結果を図 5 に示す。t-Te について、実験結果とシミュレーションを比較すると、ピークの数や位置などの特徴を再

現している。したがって、FDMNES により Te の構造を検討できると判断した。

t-Te の一次構造である 3 回螺旋鎖 1 本でシミュレーションした結果を、図 5 に赤破線で示す。Te@SWCNT の XANES スペクトルと、孤立 3 回螺旋鎖の FDMNES シミュレーションを比較すると、0 ~ 60eV の間でピークが 3 つあることや、それらのおおよその位置が一致している。また、20eV 付近のピークが t-Te に比べてなだらかなのである。このように、孤立 3 回螺旋鎖モデルでの FDMNES シミュレーションは、Te@SWCNT の XANES スペクトルの特徴を再現している。したがって、Te@SWCNT は孤立した 3 回螺旋鎖であることが、XANES スペクトル解析からも検証できる。

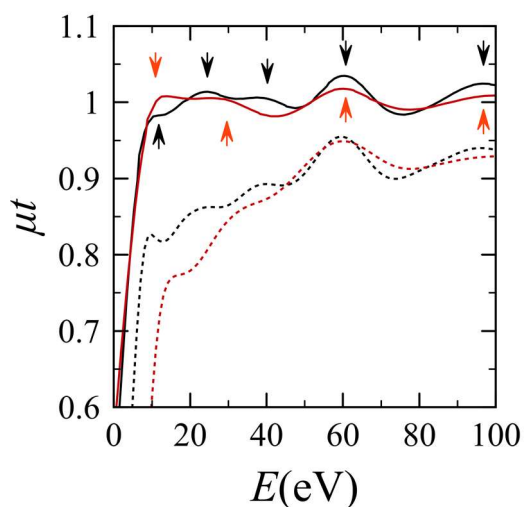


図 5 : t-Te(黒実線)、Te@SWCNT(赤実線)の測定結果及び FDMNES を用いたシミュレーション結果。用いたモデルは t-Te(黒破線)、孤立 3 回螺旋鎖(赤破線)。

#### 4 まとめ

Te@SWCNT 内部の Te の構造は、t-Te の一次構造を構成する 3 回螺旋鎖である。

#### 参考文献

[1] Joly, Y. X-ray “Absorption Near-Edge Structure Calculations beyond the Muffin-Tin Approximation”. Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 2001, **63**, 125120-1-10