

令和 2 年 5 月 8 日現在

機関番号：32663

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05602

研究課題名(和文)炭素薄膜表面上でのイオン多重散乱による原子内包カーボンクラスター生成

研究課題名(英文) Synthesis of endohedral carbon nano-clusters by ion-multi-scattering on curved carbon thin film surfaces

研究代表者

本橋 健次 (Motohashi, Kenji)

東洋大学・理工学部・教授

研究者番号：50251583

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：原子内包カーボンクラスターの合成と単離を同時に行う方法を開発するため、低エネルギーのネオンイオンビーム、アルゴンイオンビームをペンタセン薄膜表面に入射した実験、フラーレンイオンビームをフェロセン終端チオール自己組織化単分子表面に入射した実験をそれぞれ行い、散乱粒子の質量分析を行った。

その結果、ネオン及びアルゴンイオンビームの実験では質量数30～600u程度のクラスターイオンが、フラーレンイオンビームの実験では鉄原子を吸着または内包したフラーレンイオンが生成された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

多様性に富む炭素クラスターは機能性物質として様々な分野に応用できるため、その合成法の開発が盛んに行われているが、所望の物質を単離することが難しいという壁のために多くの場合実用化が妨げられている。本研究成果は、イオンビームの薄膜表面上の小角多重散乱により、炭素クラスターの合成と単離を同時に行うことが可能であることを示すものである。従来法である炭素系表面へのイオン注入とは異なる独自の方法により、合成と単離の両立が可能になったことは学術的に大きな意義がある。

研究成果の概要(英文)： Mass spectrometric studies of scattered particles on pentacene and ferrocene curved surfaces in incidence of low energy neon, argon and fullerene ion beams were performed to develop a method to synthesize and separate some specific carbon clusters in coincidence.

Our experimental results showed that cluster ions with their masses of 30-600u and Fe-C60 compound ion had been synthesized.

研究分野：原子物理学，放射線物理学，プラズマ物理学，表面物理学

キーワード：イオンビーム クラスターイオン 薄膜 表面

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

(1) 炭素原子を骨格とするナノカーボンクラスターは機能性材料として様々な分野で注目されている。中でも、原子内包カーボンクラスターは従来の有機分子にはない電氣的・磁氣的・光学的性質を持つため、燃料電池、超電導、単分子メモリー/スイッチ/トランジスター、有機太陽電池、ドラッグデリバリーシステム、機能性薬剤等の幅広い応用が期待されている。しかしながら、既存の方法では合成した分子から所望の原子内包カーボンクラスターを単離・精製することが難しく、一般的に多段階プロセスが必要であるという課題がある。

(2) 研究代表者は、固体表面上のイオンビーム散乱の研究を通じ、特に低エネルギーイオンのすれすれ角散乱(小角多重散乱)により、二次粒子の再凝集によるクラスタリングが原子内包過程を誘起する可能性があると考えた。更に、研究で培った「その場質量分析」の技術が単離に応用できると考え、本研究の着想を得た。すなわち、低エネルギーイオンの小角多重散乱とその場質量分析という二つの方法を組み合わせることにより、様々な種類のかご状カーボンクラスターを選択的に生成し、単離・精製しながら堆積可能な技術へと発展できる可能性がある。

2. 研究の目的

本研究では、低エネルギーイオンの小角多重散乱とその場質量分析という二つの方法を組み合わせることにより、一般的な籠状カーボンクラスターへの原子内包と単離・精製を同時に可能にする「選択的原子内包クラスター生成過程」の有無を検証することを目的とする。

3. 研究の方法

(1) カーボンクラスターの選択的原子内包過程を検証するため、10keV以下の低エネルギー単原子イオンビームとフラーレンイオンビームをチャンネルと呼ぶ2枚の固体表面で挟まれた空間に入射し、そのチャンネルから出射した粒子の質量分析を行った。単原子イオンビームとしてはネオンイオン(Ne^{2+})とアルゴンイオン(Ar^{3+})を用いた。チャンネルの壁となる固体表面としてはペンタセン($\text{C}_{22}\text{H}_{14}$)またはフェロセン終端チオール自己組織化単分子膜($\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{FeS}$)を成膜したガラス曲面(円筒面チャンネル)やガラス平面(平板くさび型チャンネル)を用いた。

(2) チャンネル内での小角多重散乱を経て出射した散乱粒子の質量分析を行うため、チャンネル出口から検出器までの空間に電界を印加し、散乱粒子の飛行時間と電界による変位を同時測定した(図1)。この方法では、印加した電界により散乱粒子は鉛直方向に質量分離された状態で検出器に到達するため、検出器の代わりにシリコン基板を設置することにより、基板に堆積した粒子を別の方法で分析することができる。本研究では誘導結合プラズマ質量分析法(Inductively coupled plasma-mass spectrometry: ICP-MS)を用いて堆積物の元素分析を行った。

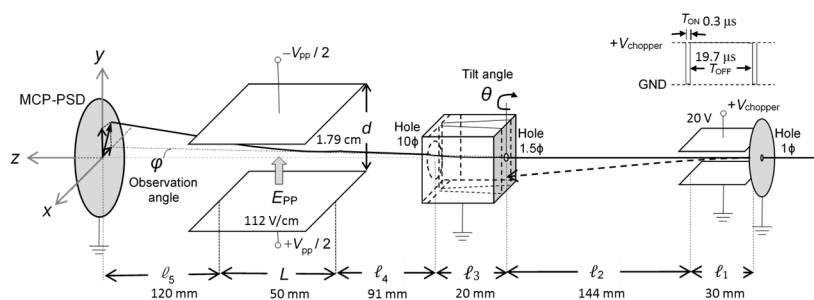


図1 散乱粒子のその場質量分析の概念図

4. 研究成果

(1) 単原子イオンビーム入射実験

5.0keV- Ne^{2+} イオンビームと7.5keV- Ar^{3+} イオンビームをペンタセン薄膜を蒸着したガラス円筒面チャンネルに入射した際に観測された散乱粒子の質量分析スペクトルを図2と図3にそれぞれ示す。図2と図3において、 θ は入射イオンビームと円筒面チャンネルのなす角(チルト角)を表している。 Ne^{2+} イオンビーム入射(図2)の場合、質量数 $m \approx 10u$ に見られる弾性散乱による Ne^{2+} イオンのピーク以外に、 $m \approx 30 \sim 100u$ 以上の領域に分子イオンが観測された。質量スペクトルのチルト角による顕著な差は見られなかった。一方、 Ar^{3+} イオンビーム入射(図3)の場合、やはり質量数 $m \approx 13u$ に見られる弾性散乱による Ar^{3+} イオンのピーク以外に、 $m \approx 30 \sim 600u$ の領域にブロードな質量分布を持つクラスターイオンが観測された。そして、その強度は Ne^{2+} イオン入射に比べて10倍以上大きいことも分かった。このことから、 Ne イオンに比べて2倍の質量数を持つ Ar イオンを入射することにより、サイズの大きなクラスターイオンが10倍近い強度で得られることが分かった。一般的に、入射イオンの飛行時間は質量 m と価数 q の比(質量価数比)

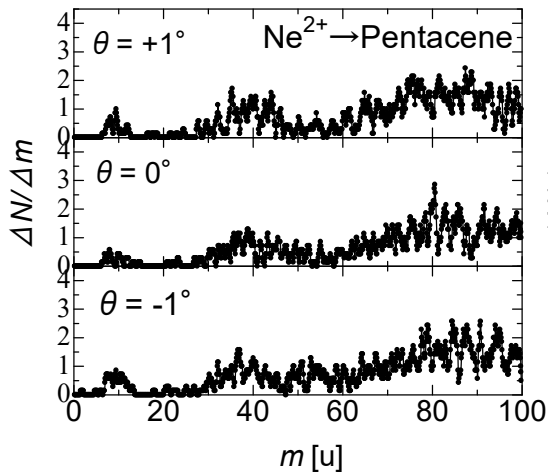


図 2 Ne^{2+} +ペンタセンの散乱粒子質量分析結果

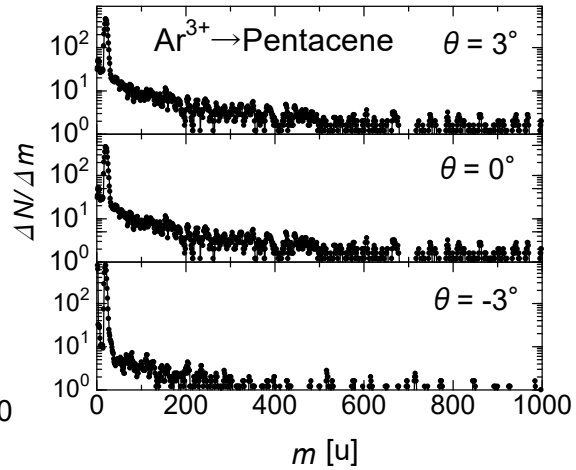


図 3 Ar^{3+} +ペンタセンの散乱粒子質量分析結果

m/q の平方根で決まるため、 Ne^{2+} イオン($m/q=10$)と Ar^{3+} イオン($m/q=13.3$)のチャンネル内での滞在時間は 1.15 倍長いものの大きな差はない。一方、価数 q に比例する運動エネルギーは Ne^{2+} に比べて Ar^{3+} は 1.33 倍大きく、イオンの静電的ポテンシャルエネルギーは約 1.35 倍大きくなる。このように、滞在時間が同程度であるのに対し、運動エネルギーと静電的ポテンシャルエネルギーはそれぞれ 1.3~1.5 倍大きくなるので、ペンタセン膜に与える力学的・静電的な衝撃による分解過程がクラスタリングに大きく寄与していると考えられる。

(2) フラレーンイオンビーム入射実験

4.8keV- C_{60}^{2+} イオンビームをフェロセン終端チオール自己組織化単分子膜で覆われたガラス平板くさび型チャンネルに入射した際に観測された散乱粒子の質量分析結果を図 4 に示す。どちらのチルト角でも質量数が $m \approx 770 \sim 790\text{u}$ 近傍にピークを持つため、 $m = 720\text{u}$ の C_{60} 分子に比べて 50~70u 程度重くなって出射したことが分かった。さらに、検出器の代わりにシリコン単結晶基板を設置した際に見られた堆積痕の写真を図 5 に示す。この堆積痕がフェロセンに含まれる鉄原子を吸着または内包した C_{60} フラレーン分子である可能性が高いと考え、ICP-MS 分析を行った結果、非照射部に比べて照射部の鉄原子強度が 5%高いことが分かった。すなわち、 C_{60} フラレーンイオンが鉄原子を吸着または内包した炭素クラスターが生成されたことが分かった¹⁾。

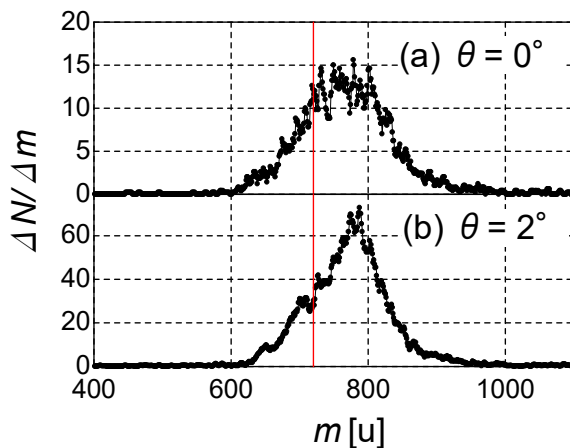


図 4 C_{60}^{2+} +Ferrocene の散乱粒子質量分析結果

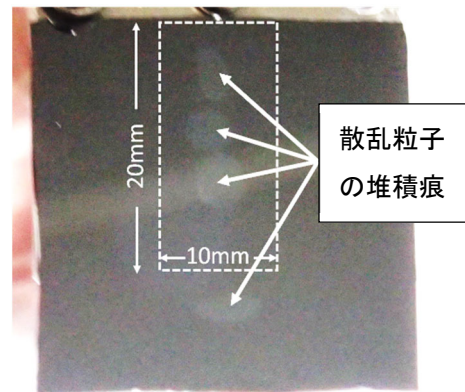


図 5 C_{60}^{2+} +Ferrocene の散乱粒子の堆積痕写真

(3) 7.5keV- Ar^{3+} イオンビームのガイド効果

ガラス円筒面チャンネルに多価イオンビームを入射した際に生じる帯電現象により、 Ar^{3+} イオンビームがエネルギーと価数を変化させずに偏向することが分かった²⁾。この成果は当初の目的には合致しないが、大掛かりな電源装置や電磁石を用いず、ガラス円筒面チャンネルを傾げるだけでイオンビームを偏向させることが可能であるため、応用面での価値が高いと考えられる。 Ne^{2+} や Ar^{4+} イオンビームでも同様の効果が確かめられたため、より高価数のイオンビームでも同様の効果が期待される。

<引用文献>

- 1) K. Motohashi, T. Tachikawa, T. Uchida and K. Kawamura, e-J. Surf. Sci. Nanotech. **16**, 127 (2018).
- 2) K. Motohashi and S. Ishii, Jpn. J. Appl. Phys. **59**, 056002 (2020).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Motohashi Kenji, Tachikawa Tomoki, Uchida Takashi, Kawamura Kensei	4. 巻 16
2. 論文標題 Synthesis of Iron-Fullerene Complexes by Scattering of C60 Ions on Ferrocenyl-Undecanethiol SAM Surfaces	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 e-Journal of Surface Science and Nanotechnology	6. 最初と最後の頁 127 ~ 131
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1380/ejssnt.2018.127	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Kenji Motohashi, Shu Ishii	4. 巻 59
2. 論文標題 Guiding a 7.5 keV Ar3+ ion beam using a cylindrical glass channel	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 056002-1 ~ 7
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.35848/1347-4065/ab86fc	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 0件/うち国際学会 4件）

1. 発表者名 本橋 健次, 石井 州, 青木孝祐
2. 発表標題 ガラス円筒面チャンネルによりガイドされた 低速Ar多価イオンビームの運動エネルギー分布
3. 学会等名 日本物理学会2018年秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 本橋健次, 石井 州, 青木孝祐, 鶴田尚也, 加門将太郎
2. 発表標題 ガラス円筒面チャンネルに入射したAr多価イオンビームの透過特性
3. 学会等名 原子衝突学会第43回年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kenji Motohashi
2. 発表標題 Guiding of 7.5 keV Ar ³⁺ ion beam and focusing of 4 MeV C ⁴⁺ ion beam using cylindrical glass channel
3. 学会等名 Tokyo Metropolitan University Symposium on Physics of Highly Charged Ions 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 本橋 健次
2. 発表標題 ガラス円筒面チャンネルによるフラレンイオンビームとアルゴンイオンビームのガイド効果の検証
3. 学会等名 ECRIS Small Meeting
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 石井 州, 青木孝祐, 本橋 健次
2. 発表標題 ガラス円筒面チャンネルによりガイドされた低速Ar多価イオンビームの運動エネルギー
3. 学会等名 第65回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 河村兼成, 大角宗生, 本橋 健次
2. 発表標題 フェロセニルウンデカンチオール自己組織化単分子膜表面でのC ₆₀ イオンビーム散乱によるFe-C ₆₀ 複合粒子合成
3. 学会等名 第65回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 河村兼成, 大角宗生, 本橋 健次
2. 発表標題 In situ mass analysis of scattered particles in collisions between ions and thiol self-assembled monolayer surfaces terminated with ferrocene
3. 学会等名 The 15th International Symposium on Bioscience and Nanotechnology (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 本橋 健次, 立川知樹, 内田貴司
2. 発表標題 Mass Spectrometry of Fullerene Ions Scattered on Glass Surfaces Covered with Ferrocene Molecules
3. 学会等名 The 8th International Symposium on Surface Science (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Kenji Motohashi
2. 発表標題 KINETIC ENERGY DISTRIBUTION OF SLOW MULTIPLY CHARGED ARGON IONS TRANSMITTED THROUGH A CYLINDRICAL GLASS CHANNEL
3. 学会等名 THE XXIV INTERNATIONAL CONFERENCE ON ION - SURFACE INTERACTIONS (ISI-2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>原子物理工学研究室 (本橋健次教授) 「量子ビーム・放射線・プラズマの医療応用」 http://www.toyo.ac.jp/nyushi/undergraduate/sce/dbme/laboratory/motohashi.html</p>
--

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----