

令和 3 年 6 月 9 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04936

研究課題名(和文) 貴金属表面上における小さなフラーレンの重合体形成過程の解明と構造変化誘起の試み

研究課題名(英文) Investigation of the formation, structure of 1-dimensinal chain of C20 fullerene and an attempt to generate 2-dimensinal island.

研究代表者

黒川 修 (Kurokawa, Shu)

京都大学・工学研究科・准教授

研究者番号：90303859

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：炭素数が20のフラーレン1次元重合体と予想される構造の詳細、生成過程、2次元重合化を試みた。フーリエ変換赤外分光では予想と矛盾しない結果を得ることができた。また走査トンネル分光法による電子状態密度測定においても同様の結果を得た。さらに373 K 程度の加熱で2次元islandが生成し、その電子状態が1次元重合体とは異なったものとなることを確かめた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

C20フラーレンは最小の炭素からなる籠構造であるので、これまで多くの研究の興味の対象となってきたが、その生成は比較的困難であった。今回の一連の研究でこの構造の生成がより確実になった。また将来的に自由なナノ構造の構成に役立つと考えられる2次元重合化にも成功した。

研究成果の概要(英文)：We investigated the structure and electronic density of states of possible 1-dimensinal chain of C20 fullerene. By employing Fourier transform infrared spectrometer, we detected very small adsorption peaks at expected wave number. Also, result of scanning tunneling spectroscopy shows reasonable agreement to simulated density of states. We found that the 2-dimensinal islands are formed by weak annealing. The density of stets of these islands were obviously different from that of the 1-dimensinal chain. We succeeded to form 2-dimensinal polymer of, possibly, C20 fullerene.

研究分野：表面科学

キーワード：小さなフラーレン 走査トンネル顕微鏡 フーリエ変換赤外分光

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

Au および Ag の(111)表面に炭素プラズマを照射すると、ほぼ完全に大きさの揃った粒状の構造が[1-10]方向に鎖状に連なった構造が生成される。これは我々が走査トンネル顕微鏡 (STM) を用いて独自に見出した構造である。STM による形状観察およびラボでのフーリエ変換赤外分光の結果から、我々はこの構造が C_{20} フラーレンの 1 次元重合体の可能性が高いと考え、報告を行った[1]。

炭素数が最も少ないケージ(籠)構造である C_{20} フラーレンはその新奇性から数多くの理論的な研究が行われている。その中には、1 次元重合体の予想外の安定性を主張したものや[2]、1 次元重合体に電子ドープを行うと、比較的高い温度で超電導転移を起こすという予想[3]、 C_{20} フラーレンを前駆体として生成する QGP(quasi-graphite)など多数の興味深い研究が含まれている。また、 C_{20} フラーレンをナノギャップ間に架橋させた際のコンダクタンスであるとか、金属原子との相互作用、各種分子による修飾などの基礎的な研究も多数見つけることができる。

一方で、実験的な合成の報告は限られている。単分子の形での生成としては $C_{20}H_{20}$ から水素を電子線照射によってはぎ取る方法での生成が、 C_{20} フラーレンの生成を初めて確認した例となっている[4]。その形状は明らかではないが、炭素数が 20 の炭素クラスターがカーボンナノチューブ(CNT)からの電界蒸発実験で生成することが報告されており、 C_{20} フラーレンの可能性が高いと考えられる[5]。1 次元重合体に関しては、前述の我々の報告(2016年)とほぼ同時期に Co の炭素過飽和固溶体からの析出によって C_{20} フラーレンが連なった形の構造(1 次元重合体)が透過型電子顕微鏡(TEM)にて観察されたとの報告が一例ある[6]。

このように C_{20} フラーレンに関しては様々な興味ある研究がなされているものの、これまでのところ、選択性よく簡便に生成する方法が知られていなかったこともあり、実験的研究はほとんど手が付けられていないのが現状である。その点、我々の方法は、比較的簡便であり、また驚くべきことに、ほぼ 100%の選択性をもって構造が生成されることが明らかになっている。

2. 研究の目的

我々の過去の研究により生成された C_{20} 1 次元重合体と考えられる炭素ナノ構造は、その長さが粒単位で自発的に変化したり、ナノ構造全体の角度が変化する現象が STM によって観察された[1]。このことはこの構造が表面上である程度動きやすいということであり、STM 探針によって操作が可能である可能性がある。また、 C_{20} フラーレンは 1 次元重合体だけでなく、2 次元重合体も理論的な報告がある[7]。うまく重合化させることができれば、ナノ構造のビルディングブロックとしての使用の可能性が見えてくる。このことを研究することを目標とした。

またもう一つの大きな目的として、その形成メカニズムの解明がある。本構造はこれまでに実験的な報告がほぼ皆無であるため、その同定には慎重を要する。そのため、生成メカニズムについても検討を行い、我々の予測どおりの構造が形成されるのか否か検討を行う必要がある。もちろん、形成過程が明らかになれば、そこから新たな構造の生成等に道が開かれる可能性もある。

3. 研究の方法

研究目的の達成のため、以下の実験・研究を行った。

1: フーリエ変換赤外分光の再実験

我々はこれまでラボの装置での赤外分光を試みており、 1343 cm^{-1} 、 1406 cm^{-1} の箇所吸収ピークが出現する場合があることを確かめている[1]。この吸収波数はガウシアンによるシミュレーションによる結果と、表面の選択律まで加味した場合、非常に良い一致を示しており、我々の主張の根拠の一つとなっている。今回 spring-8 43IR ビームラインでの放射光(赤外)を用いた実験を行い、その再現性を確かめるとともに、実験条件を変化させた場合の生成物に関する知見を得ることを試みた。

2: 条件を変更させた場合にどのような構造が形成されるかの実験および走査トンネル分光による電子状態測定

我々の見出した構造は、単純な炭素蒸着では生成しない。生成にはカソードアーク法の 1 種であるアークプラズマガン(APG)を用いており、これを超高真空中で動作させるという少し特殊な方法を用いている。(He などのガス導入は行わない)。この方法では炭素プラズマが発生している。この方法での炭素イオンの運動エネルギーが 20 eV 程度と予想されることから、炭素イオンは subsurface 領域に侵入すると考えられ、この様子を変えることで、生成される構造にどのような変化が出るか実験し生成メカニズムに関する知見を得ることとした。また走査トンネル分光法により電子状態測定を行い、シミュレーション結果との比較を行った。

実験には以前より使用している室温・超高真空 STM、APG 蒸着装置を用いた。

3: 反応経路の MD 計算による解明

我々は、これまでに第一原理計算による分子動力学 (MD) 計算を試みており、結果「2 個の炭素ダイマーが接近すると間に Ag 原子を挟んだ状態となり Ag 原子が表面から引き抜かれる」ということが明らかになっている。我々はこの構造が炭素ナノ構造形成になんらかの形でかかわっていると考えており、これを計算機によるアプローチで解明を試みた。代表的なオープンソースの第一原理計算ソフト quantum espresso, NIMS 提供の第一原理計算ソフト phase, それから今回初の試みとして Advance soft 社製の Neural MD を用いてシミュレーションを行った。

4 : 2 次元重合体の試み

C₂₀ フラーレンをナノ構造体のビルディングブロックとして用いるのは良いアイデアであると考えられる。STM 探針での構造変化の試みおよび 2 次元重合化を試みた。実験装置は研究 2 と同じである。

4 . 研究成果

4-1 フーリエ変換赤外分光の結果

図 1 は APG にて炭素蒸着を行った後の STM 像である。(a)は従来通りの蒸着条件で炭素蒸着を行った表面で、[1-10]方向に C₂₀ フラーレンと考えられる粒状構造が連なった構造が観察された。また(b)はより炭素蒸着量を増加させた表面での STM 観察の結果である。一面に不定形の粒状構造が観察されたが、一部大きさが 0.5 ~ 0.6nm の構造も観察された。この大きさは C₂₀ フラーレンの 1 次元重合体における繰り返し周期であり、炭素蒸着量が増加した場合にもこの構造が 1 部残っている可能性がある。

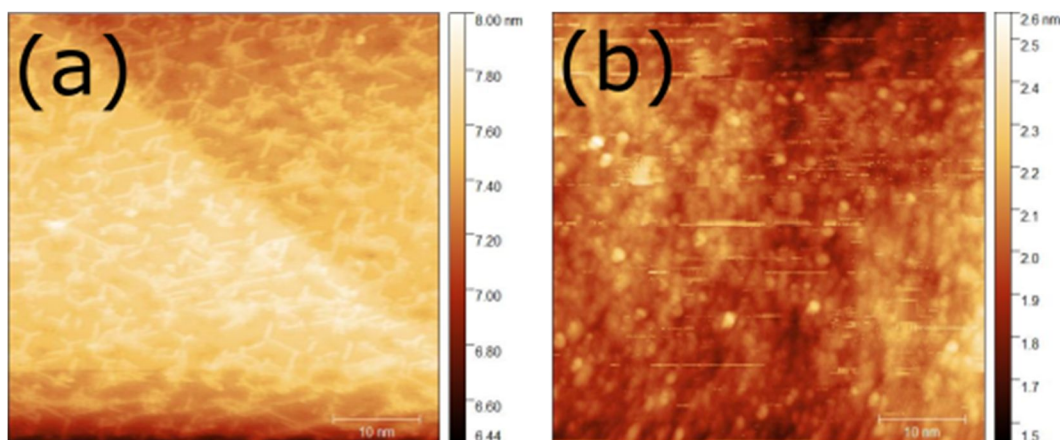


図 1 : フーリエ赤外分光測定を行った表面の STM 像。(a)炭素蒸着量を適切な量とし、C₂₀ 1 次元重合体を形成したもの (b)炭素蒸着量を増加させた表面

図 2 は図 1 (b)の表面で得られた FT-IR の結果である。ピークが分離していないが 1343 cm⁻¹, 1406 cm⁻¹ の領域にピークが生じていることがわかる。また 従来 の測定では見られなかった 1580-1640 cm⁻¹ 近傍にもピークをみることができ る。1580-1640 cm⁻¹ はラマン分光における炭素の G バンドに相当している周波数である。一般に赤外分光とラマン分光は相補的であり、この領域に赤外吸収ピークが表れるかどうかは不明であるが、過去に我々の方法と類似の方法で炭素薄膜を形成した結果においてはこの領域に小さな吸収ピークが表れているものもある[8]。STM 観察結果と併せて考えると、1 次元重合体に加えて炭素のアモルファス構造が形成され、これらのピークが表れたものとも考えることもできる。しかしながら、図 1(a)の表面では期待される 1343 cm⁻¹, 1406 cm⁻¹ の領域には、炭素非蒸着表面で行った対照実験と比べた場合、判別が難しい程度のごく弱い吸収ピークしか観測されなかった。この原因としては、ビームラインの測定が局所的な測定のためのセットアップになっており、絶対的な信号強度としてラボの装置と比較して必ずしも有利でなかった点、試料の輸送には可能な限りの配慮をしたが、それでも真空装置から取り出して 5 ~ 6 時間経過してからの測定になる点などを考えることができる。また、もう一つの問題として図 2 に示したような吸収ピークが Ag 表面のすぐ隣の Mo 製の試料フォルダ上でも観察された点を挙げることができる。この箇所も炭素蒸着は Ag と同様に施されてはいるが、Mo 表面上での炭素構造の詳細は不明で、これらのことからビームラインでの測定によって十分に信頼性のある再現性を得ることはできなかった。

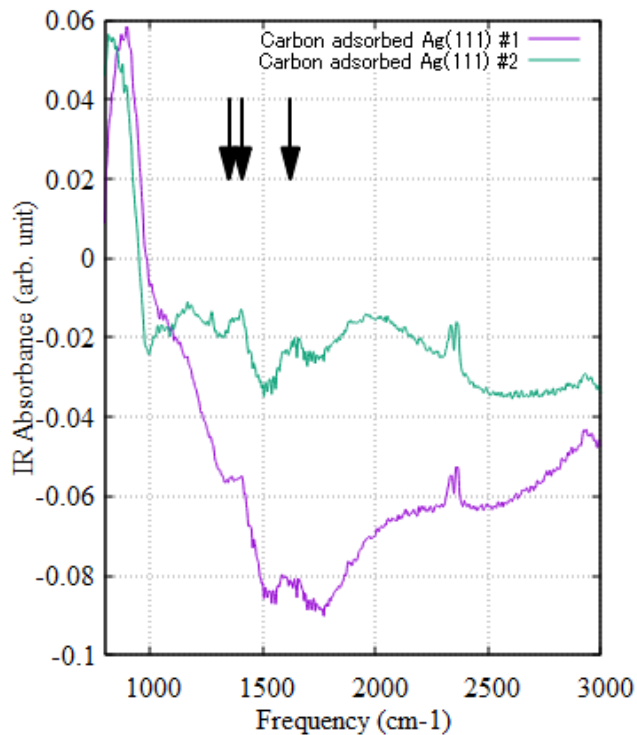


図2：図1(b)のSTM像が得られた表面におけるFT-IRの結果。過去に得られたピーク位置1360-1410 cm^{-1} のほか、1580-1640 cm^{-1} の位置にもピークがみられる。それぞれ矢印を付した。

4-2 APGによる蒸着条件を変えた場合の構造の観察と走査トンネル分光

図3は、APG蒸着時に試料の電位を変化させた場合の表面でのSTM観察の結果である。これまでの実験によってAPGでは放出される電荷は大きく負に傾いており、つまり電子のほうが多く、試料表面に到達していることが明らかになっている。試料の負電圧を加えると、電子の流入を抑えることができるが、我々のセットアップでは-10V程度の負電圧を印加すると、APG蒸着時には電流がほぼ流れなくなり、つまりこの条件では少なくとも大きく電子過多にはなっていないと考えられる。また、入射の炭素イオンは-10Vだけでなく加速されているものと考えられる。大変興味深いことに、通常ほぼ単独で[1-10]方向に延びている炭素ナノ構造が平行に密集して生成することが明らかになった。我々はこれを「バンドル構造」と名付けた。

炭素ナノ構造と基板との相互作用の詳細を調べるため、我々はこのバンドル構造内部における炭素ナノ構造間距離を調べた。その結果、細かく見ると炭素ナノ構造間の距離には分布があり、例えば、下地Agのこの方向の繰り返し周期の整数倍になっているといった傾向はみられなかった。つまりこの構造は基板と比較的弱く相互作用しており、おそらくファンデアワールス力を介してバンドル構造を形成しているものと考えられる。

既に述べたように、この構造は比較的動きやすいため、その幅も小さいため、STS測定が比較的困難であった。特にSTS測定時のバイアス電圧スイープによって表面が変化してしまうため、測定I-Vカーブに飛びが出やすく、有意な結果を得にくかった。今回バンドル構造が見出され、この構造は比較的安定であったため、この構造を主な対象として、STS測定を行った。その結果、-2.3 eV, -1.7 eV, +1.2 eV, +2.0 eVのところに電子状態密度のピークが得られた。第一原理計算ソフトウェアを用いてAg(111)へのC₂₀ 1次元重合体の吸着構造とその電子状態密度計測を行ったところ、吸着構造によっては、実験を再現しうることが明らかになった。ただし、計算された吸着構造は吸着構造にいくつかのパターンがあることが明らかになった。構造によっては電子状態密度が必ずしも実験と一致しない場合もあり、より詳細な検討が必要であるとの結論となった。ファンデアワールス力を取り入れた計算も必要であると考えられる。

4-3：反応経路の分子動力学(MD)計算による解明

この研究では、計算機によって我々の炭素ナノ構造の形成過程の解明を試みた。Agは炭素との相互作用が小さい金属として知られているが、既に述べたようにAgダイマーは比較的Agと強く相互作用し、表面からAgを引き抜き安定化することが確かめられている。今回の一連の研究においても、可能な限り時間をかけてMDシミュレーションを行ったが、それ以上の大規模な構造を再現することは困難であった。

より大規模な系に対して長時間のシミュレーションを行うためには、一般に経験的なポテンシャルを用いたMDシミュレーションが行われるが、既に述べたようにAg-C系では必ずしも単純な相互作用が実現していないようであり、実際レナードジョーンズ型のポテンシャルのパラメータ設定では構造の生成を再現できなかった。

このようなことから本研究では、第一原理計算の結果を教師データとしたHigh Dimensional Neural Network Potentialの構成を試みた。計算には市販のソフトNeural MD (advance soft社製)を

使用した . 期間内に十分な精度のポテンシャルを完成させることができなかったが , 引き続き研究を進めている .

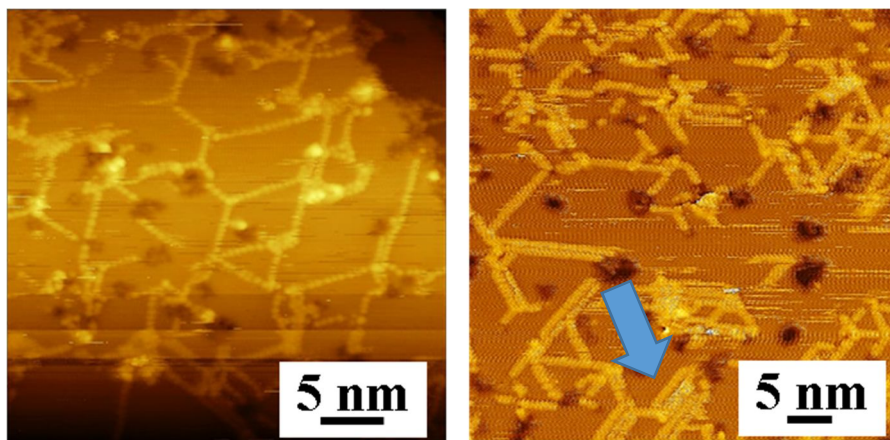


図 3 : 蒸着条件を変えた場合の STM 像 . 左図 APG 蒸着時試料電圧 0 V , 右図 APG 蒸着時試料電圧 -10 V . 矢印の先が , 1 次元重合構造が同方向にならんだ「バンドル構造」

4-4 2次元重合体生成の試み

当初の研究計画では電子線照射を予定していたが , 実験の結果 100 程度の弱い加熱でバンドル構造とは異なるアイランド構造が形成されることが明らかになり , 2 次元重合体の可能性があることからこの構造の STS 測定を行った . 測定結果 , -2.5 eV から -1.0 eV の領域にブロードなピークが , +1.2 eV の位置にピークを示す電子状態密度のエネルギー依存性が得られた . この特徴は C_{20} 1 次元重合体の場合とは明らかに異なっており , 2 次元的な結合が生じたものと解釈できる . ただし , これまでに提案されている C_{20} 2 次元重合体の構造から計算した電子状態密度は実験結果とは必ずしも一致しなかった . なんらかの異なる構造となっている可能性があるが , これに関しては今後の課題であると考えられる .

結論

研究の結果 , 我々の構造が C_{20} フラーレン 1 次元重合体であるとする仮説と矛盾しない実験結果が得られた . また当初の目的の一つである 2 次元重合化に成功した . なお , STM 探針による個々の粒子の位置の制御に関しては現時点では成功していない . 生成過程の解明に関しては引き続き研究を進めている .

参考文献

- [1] S. Kurokawa et. al., APPLIED PHYSICS EXPRESS **9** art. 049201 (2016).
- [2] I. V. Davydov et. al., Physics of the Solid State, **47** 778 (2005)
- [3] Y. Miyamoto and M. Sato, Phys. Rev. **B63** 161401 (2001).
- [4] H. Prinzbach et. al., Nature **407** 60 (2000).
- [5] K. Hata, M. Ariff, K. Tohji, Y. Saito, Chem. Phys. Lett., **308**, 343 (1999).
- [6] F. Bomdhane et. al., Nanoscale, **8**, 2561 (2016).
- [7] I. V. Davydov et. al., Russian Physics Journal, **52**, 11 (2009).
- [8] O.S. Panwara et. al., Thin Solid Films, **472**, 180 (2005).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 山下元気
2. 発表標題 Ag(111)面上における鎖状ナノカーボン物質の生成とその形態的特徴
3. 学会等名 応用物理学会 67回春季
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山下元気
2. 発表標題 Ag(111)面上における鎖状ナノカーボンの構造と生成機構
3. 学会等名 応用物理学会 81回秋季
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------