

令和 2 年 6 月 28 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2019

課題番号：18K14173

研究課題名(和文)イオン移動度質量分析法を用いた炭素ナノオニオンの探索

研究課題名(英文)Carbon nano onions searched by ion mobility mass spectrometry

研究代表者

中野 元善(Nakano, Motoyoshi)

東北大学・理学研究科・助教

研究者番号：00748816

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究ではクラスターサイズ(構成原子数)が数千のサイズ領域においてイオン移動度質量分析法を用いて炭素ナノオニオンを含む炭素原子のみで構成される炭素クラスターイオンの構造異性体を探索することを目標としていた。クラスター生成部及び観測部の改良を行った結果、以前までの研究では800程度であったクラスターサイズの観測範囲の上限を1500程度まで広げることができた。しかしながら、期待していた新しい系列の観測には至らなかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究にて達成したい項目とはクラスターサイエンスとナノサイエンスという近いようで遠い2つの分野の懸け橋となることである。自身の研究分野にとどまらず複数の研究分野に亘って得られた知見を還元することは、研究内容がそれらの境界領域的な触れ方をしていることから重要であると考えられる。特に本研究では様々な構造異性体が知られる炭素クラスター・炭素ナノ材料の成長過程における基礎的な知見を提供できるよう心掛けた。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study is to search for structural isomers of carbon cluster ions including carbon nano onions in the cluster size (number of atoms in the cluster) range about thousands by using ion mobility mass spectrometry. It was achieved that expanding upper limit of observing range of the cluster size of carbon cluster ions from about 800 to 1500. It was not achieved, however, that observing the expected new series.

研究分野：物理化学

キーワード：クラスター

1. 研究開始当初の背景

クラスターサイズ(構成原子数)が100以下の小さいサイズ領域における炭素クラスターはサイズの増加に伴い、1次元の鎖状構造から2次元の環状構造を経て、 C_{60} に代表される3次元構造を持つかご状のフララーレンへと成長することが知られている(H. W. Kroto et al., *Nature* (1985).)。そして、これらの炭素クラスター、特に C_{60} 、がどのような成長過程により生成するのかという点は議論の争点となっている。一方、サイズが大きくなるナノサイズ領域では、シート状のグラフェンや筒状のカーボンナノチューブのほか、炭素ナノオニオンと呼ばれる多層フララーレンなどの特徴的な構造を持つ。Krotoらはナノオニオンの構造として、 I_h 点群に属する対称性の高い $60 \times n^2$ 個の炭素原子からなるフララーレンが層状になっている $C_{60}@C_{240}@C_{540}@C_{960}...$ を提案した(Krotoの $C_{60}n^2$ 系列)(K. G. McKay et al., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* (1992).)。炭素ナノオニオンはその構造から、主にTEMを用いて観測されており、層数の多い構造については多数報告されている。そして、理論計算の側からは層の間に生じるvan der Waals相互作用がそれらの構造の安定性において重要であることが示唆されている。しかし、これら2つの間の領域にてどのような構造変化を伴ってこれらの特徴的な構造が形成されるのかはあまりわかっていない。これは、この中間の領域は、クラスターサイズとしては数百から数千であるためクラスターを対象とした研究としてはサイズが大きい領域となる一方、数nmスケールとなるためナノサイエンスの対象としては小さい領域となるため、研究例が少なかった。サイズ数百の領域では実験的には $C_{60}@C_{240}$ 、 $C_{240}@C_{540}$ 、 $C_{50}@C_{230}$ といったいくつかの二層構造が観測されているのみであった。また、それらの炭素原子数はTEM画像から見積もった値であるため正確ではないという点もある。理論計算においては $C_{60}@C_{240}$ や $C_{60}@C_{180}$ といった対称性の高い構造のみが対象となっていた。そのため、特に層数の少ない炭素ナノオニオンでは、どのようなサイズのフララーレンの組み合わせがあるのか。どのような成長過程を取っているのか。等のクラスターとナノ粒子の中間領域といえるサイズ領域にて解明されていない課題が多く存在している。

近年、研究代表者の所属するグループはサイズ数百の領域における炭素クラスターイオンの構造成長について議論するため、イオン移動度質量分析法を用いて炭素クラスター正イオン(C_n^{z+} , $100 \leq n \leq 800$, $z=1,2$)の構造異性体を観測した(R. Moriyama et al., *J. Phys. Chem. C* (2018).)。その結果、3つの系列が観測され、(1)1価の単層フララーレン、(2)2価の単層フララーレン($n/z \leq 300$)と1価の二層フララーレン(炭素ナノオニオン) ($n/z \geq 300$)、(3)2価の二層フララーレンにそれぞれ帰属された(4.研究成果 図2参照)。このように $n \sim 300 - 740$ の幅広い連続的な分布として初めて二層フララーレンを観測できた。しかしながら、この結果ではサイズが800以上の領域にはクラスターを観測することができなかった。

2. 研究の目的

本研究の目的は、イオン移動度質量分析法を用いてクラスターサイズ数千の領域における炭素クラスターイオンの構造異性体を探索することである。主な探索対象は三層以上の炭素ナノオニオンであり、それ以外にもグラフェンやカーボンナノチューブの初期構造についても探索を行う。炭素ナノオニオンの成長過程に関する情報が得られれば、そこから、未解明である C_{60} の成長過程をトップダウン的に明らかにすることが可能になるだろう。

3. 研究の方法

本研究にて用いるイオン移動度質量分析法とは、イオン移動度分析法と質量分析法とを組み合わせた測定手法である。前者のイオン移動度分析法とは、気相における電気泳動法であり、構造の異なるイオンと緩衝気体との相互作用の違いを利用して異性体分離を行う手法である。具体的には、真空チェンバ内の緩衝気体(He)で満たされたドリフトセルに静電場を印加し、標的のイオンを導入する。導入されたイオンは静電場による加速と衝突気体との衝突により減速により一定の速度になってセルの出口まで導かれる。衝突気体との衝突断面積が大きいイオンほど、つまり、かさ高いイオンほど、衝突気体との衝突回数が多くなるため、セル内での移動速度が遅くなり、セルを通過する時間(到達時間)が長くなる。そのため、到達時間を測定することにより、対象のイオンの衝突断面積を見積もることが可能となる。そしてこの手法と質量分析法とを組み合わせることにより、対象のクラスターイオンの衝突断面積と質量電荷比とを同時に測定することができるようになる。

また、クラスター生成部はSmalleyらにより開発されたレーザー蒸発法(T. G. Dietz et al., *J. Chem. Phys.* (1981).)を用いる。この手法では、真空中にて炭素標的の表面にパルスレーザー光を集光して表面を局所的に高温にすることにより炭素原子や炭素イオンを蒸発させる。ここにレーザーと同期させた高圧のヘリウムガスを瞬間的に吹くことにより、原子やイオンを凝集させクラスターを作ることができる。この手法の特徴は「延長管(Extension Channel)」というクラスター生成部直後に設置する数mmから数cmの細長い管の長さを調整することにより、生成するクラスターサイズの範囲を制御できるということである(J. B. Hopkins et al., *J. Chem. Phys.* (1983).)。

4. 研究成果

図 1(左)に本研究によって得られた炭素クラスターカチオンの飛行時間 - 到達時間 2 次元プロットを示す。図 1(右)にはその横軸を質量分析計の飛行時間(TOF)からサイズ電荷比(n/z)へと変換したプロットを示す。そして図 2 に比較のため以前の条件により得られた炭素クラスターカチオンの飛行時間 - 到達時間 2 次元プロット及びサイズ電荷比 - 到達時間 2 次元プロットを示す。図 2 に示した以前の条件では飛行時間が $500\mu\text{s}$ ほどのところに壁がありそれより飛行時間が長いイオンが観測されていなかった。これはサイズ電荷比ではおよそ 800 (質量電荷比 $m/z \sim 10000$) に相当する。本研究にてクラスター生成側だけでなくクラスター観測側にも改良を加えたことにより、観測可能な飛行時間の領域を伸ばし、結果としてサイズ電荷比がおよそ 1500 ($m/z \sim 18000$) の範囲までクラスターイオンを観測することができた。

Kroto の C_{60n^2} 系列を基に考えると、本研究にて観測したい三層構造は $60+240+540=840$ より構成炭素原子数の総数が 840 あたりから出来始めると考えられる。これが 1 価イオンであればサイズ電荷比(n/z)は 840 となる。しかし、残念ながらそのあたりから新たな系列が現れるような傾向を観測するまでには至らなかった。TEM を用いた三層構造の報告例($C_{120}@C_{390}@C_{760}$) (D. Ugarte, *Europhys. Lett.* 22, 45 (1993).)はあるため、そもそも存在しないということはないはずである。

本研究では測定範囲を広げることには成功したが、本来の目的である新しい構造異性体を探索するという目標は達成できなかった。

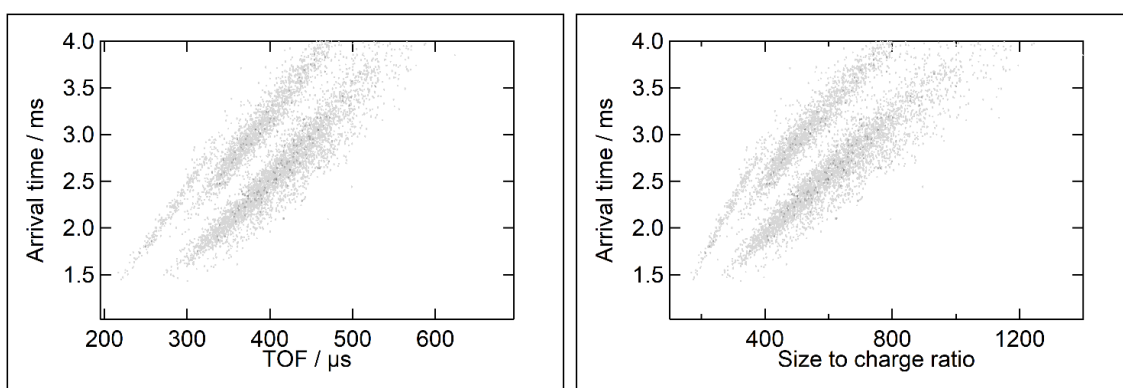


Figure 1: 2D plots of carbon cluster cations measured by ion mobility mass spectrometry in the new condition. Left: Time of flight vs. Arrival time plot. Right: size to charge ratio vs. Arrival time plot.

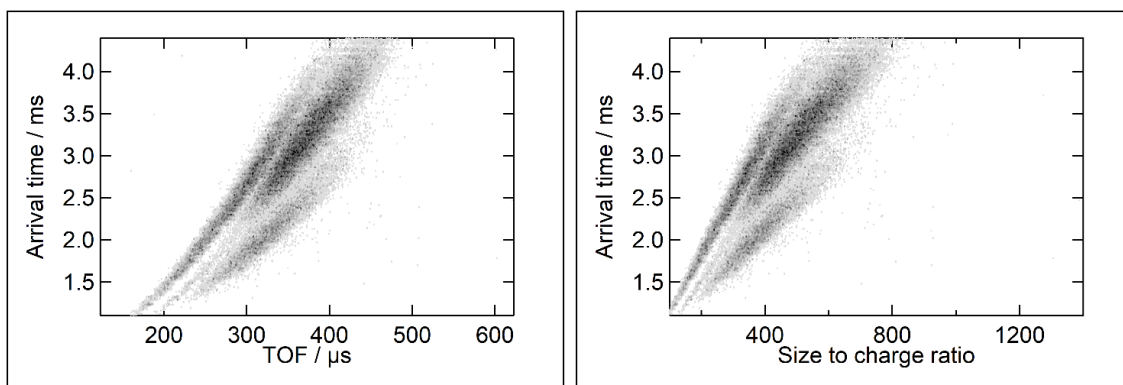


Figure 2: 2D plots of carbon cluster cations measured by ion mobility mass spectrometry in the previous condition. Left: Time of flight vs. Arrival time plot. Right: size to charge ratio vs. Arrival time plot.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4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 Abdul Latif M., Wu Jenna W. J., Moriyama Ryoichi, Nakano Motoyoshi, Ohshimo Keijiro, Misaizu Fuminori	4. 巻 3
2. 論文標題 Stable Compositions and Structures of Copper Oxide Cluster Cations $Cu_nO_m^+$ ($n = 2-8$) Studied by Ion Mobility Mass Spectrometry	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 18705 ~ 18713
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) DOI: 10.1021/acsomega.8b02466	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 Motoyoshi Nakano, Yudai Ishimura, Riki Hotta, Daiki Hebiguchi, Toshiaki Nagata, Fuminori Misaizu	4. 巻 32
2. 論文標題 Structures of Stoichiometric Sodium Oxide Cluster Cations Studied by Ion Mobility Mass Spectrometry	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chinese Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 193 ~ 199
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	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 -
1. 著者名 Okutsu Kenichi, Yamazaki Kenichiro, Nakano Motoyoshi, Ohshimo Keijiro, Misaizu Fuminori	4. 巻 122
2. 論文標題 Ion Imaging of MgI^+ Photofragment in Ultraviolet Photodissociation of Mass-Selected $Mg+ICH_3$ Complex	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry A	6. 最初と最後の頁 4948 ~ 4953
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) DOI: 10.1021/acs.jpca.8b01944	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 -
1. 著者名 Nakashima Yuji, Okutsu Kenichi, Fujimoto Keita, Ito Yuri, Kanno Manabu, Nakano Motoyoshi, Ohshimo Keijiro, Kono Hirohiko, Misaizu Fuminori	4. 巻 21
2. 論文標題 Visible photodissociation of the CO_2 dimer cation: fast and slow dissociation dynamics in the excited state	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 3083 ~ 3091
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) DOI: 10.1039/C8CP07068G	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1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 M. Nakano, R. Moriyama, J. W. J. Wu, K. Ohshimo, and F. Misaizu
2. 発表標題 Bilayer fullerenes studied by ion mobility mass spectrometry
3. 学会等名 19th International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters (国際学会)
4. 発表年 2018年～2019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
--	---------------------------	-----------------------	----