

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 24 日現在

機関番号：22604

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23656591

研究課題名（和文） 高エネルギーイオンビーム照射による直鎖炭素分子の生成

研究課題名（英文） Formation of carbon-rich molecules by fast ion impact

研究代表者

城丸春夫 (SHIROMARU HARUO)

首都大学東京・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：70196632

研究成果の概要（和文）：ポリインに代表される直鎖炭素分子の生成を目指して、MeV イオンビームの照射実験を行った。標的には種々の有機溶媒やグラファイト、フラーレン（固体および溶液）、炭化水素気体を用い、生成物の分析には HPLC と紫外分光を用いた。フラーレン標的の実験では、孤立五員環則を満たさない新奇フラーレンや、水素原子を内包したフラーレンの探索も行った。種々の標的について、照射による新しい有機物の生成を確認したが、ポリインや新奇フラーレンの生成量は検出限界以下であった。

研究成果の概要（英文）：To study ion impact induced reactions yielding carbon-rich molecules so called polyynes and fullerenes, n-hexane and n-octane solvent near the melting point were set in rough vacuum conditions and irradiated by a 2 MeV ion beam of  $H^+$  or  $H_2^+$ . The solid carbon materials and the hydrocarbon vapor were also used as a target. The irradiated samples were analyzed by UV spectroscopy and high performance liquid chromatography. Ion-induced reactions of  $C_{70}$  solution, polyyne solution and the solid  $C_{60}$  were also performed.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：物理化学、放射化学

科研費の分科・細目：総合工学・原子力学

キーワード：ポリイン、フラーレン、高速イオン衝突

## 1. 研究開始当初の背景

ポリインは構造式  $H(C\equiv C)_nH$  で与えられる直線構造が特徴で、その機能性物質としての将来性が注目されている。グラフェン、単層カーボンナノチューブはそれぞれ 2 次元物質、擬似的 1 次元物質として知られているが、ポリインは原子スケールで 1 次元構造を示す点でさらに特異的ある。また、ポリインは代表的な星間分子としても知られており、その生成メカニズムや反応性を明らかにすることは重要である。当時、炭素数で 26 個までつながったポリインが合成されていたが、何らかの方法でもう一桁鎖長の大きいポリイン

が得られれば、理想的な 1 次元物質として、材料化学の分野に大きなインパクトが与えられる、という期待があった。またポリイン生成過程が明らかになれば、長鎖ポリイン生成の指針が得られるため、その意義は大きいと考えられていた。

本研究は、液相中におけるポリイン合成の研究に端を発している。九大グループ(辻他, Chem. Phys. Lett. 355(2002) 101)や近畿大の若林(分担者)らは、ヘキサン溶液中に分散させた炭素粉末に ns レーザーを照射することにより、サイズの異なる種々のポリインを合成することに成功していた。固体としては

不安定なポリインが溶媒和によって安定化されることがポイントである。一方、カナダ Waterloo 大学の Sanderson(研究協力者)らは、炭素粉末を使用せず、純アセトンに fs レーザーを照射することにより、ポリインが生成することを予備的実験の結果から推定していた (Hu et al. Carbon 46(2008)1823)。この反応は、fs レーザーの自己収束によって生成する光束 (フィラメント) によって誘起されたものである。申請者らは Sanderson らとの共同研究として、首都大において有機溶媒への fs レーザー照射実験を行った。照射試料は若林 (研究分担者) らが分析し、種々のポリイン (C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>–C<sub>12</sub>H<sub>2</sub>) の生成を初めて確認した。グラファイトのアブレーションを経由せずにポリインが生成したことは、ns レーザー照射とは全く異なった反応がそこで誘起されていることを意味しており、この手法が新物質を生成させる手法として有望であることが示されていた。

一方、fs レーザーを C<sub>70</sub> 溶液に照射すると速やかに沈殿が生成し、そこに C<sub>68</sub> などの孤立五員環則を満たさないフラレン (non-IPR フラレン) が大量に存在していることが示唆されていた。これは、効果的なエネルギー付与によるフラレン cage の破壊と後続反応の結果と考えられ、高密度励起による新奇フラレン生成に期待が高まっていた。

## 2. 研究の目的

fs レーザー照射は短時間に高密度の励起種を発生させることが特徴である。高エネルギーイオンビームを物質に照射した場合も高密度励起を誘起することが知られており、ポリインの有効な合成方法となる可能性がある。レーザー照射はマクロ量の物質合成法として魅力的であるが、高強度 fs レーザー照射が誘起する反応の詳細は、その初期過程を除いて良くわかっていない。励起源としてレーザーとイオンビームを比較すると、前者が本質的に標的分子の集団励起であるのに対し、後者は個々の衝突過程の繰り返しによる高密度励起になっていることが特徴である。イオンビーム照射実験には長い歴史があり、標的励起過程に関する知見の蓄積が膨大にある。またレーザー照射実験におけるアブレーションやフィラメント生成といった、実験的に制御が難しい非線形現象を対象としないため、ポリインが生成した場合には、生成過程の解明に大きな進展が期待でき、その後の合成研究の発展にも重要な寄与ができると考えた。本研究は高エネルギーイオンビームを様々な標的に照射し、高感度検出についてのノウハウが確立しているポリインの生成について調べることを第一の目的とした。

液体試料に対するイオン照射は、fs レーザ

ー照射実験と対をなすものであるが、固体試料に対するイオン照射実験はグラファイトの ns レーザー蒸発実験と対応している。希ガス雰囲気下でグラファイトのレーザー蒸発を行うと、直鎖、環状、球殻状の炭素クラスターが生成することが知られている。ポリインは、水素終端によって安定化された直鎖炭素クラスターと考えることができるので、生成した炭素クラスターを有機溶媒中に補足すればポリインが得られる可能性が高い。そこで、安定分子として存在する炭素クラスターやその誘導体を同定すること目的としてイオン照射実験を行った。また同様の条件でレーザーアブレーション実験も行った。

新奇フラレンの探索については、C<sub>70</sub> 溶液に高エネルギーイオンビームを照射して、fs レーザー照射と比較検討を行うこと、さらに照射試料中に新奇フラレンの探索を行うことを目的とした。また、高強度イオンビーム照射では、原子がマクロ量ドープされることもレーザー照射と大きく状況が異なる点である。本研究では水素原子内包フラレン (H@C<sub>60</sub> など) の生成について、その可能性を探ることも目的とした。

## 3. 研究の方法

照射実験は京大量子理工学教育研究センターのバンデグラフ型加速器で得られる 2MeV の H<sup>+</sup> ビームを主として用いて行った。液体試料約 1mL をガラスセルに入れ、イオンビーム射出ポートに設置した。図 1 に装置全体の概略を示す。射出口はカプトン膜で真空が保たれており、イオンは膜を通過して大気中に放出される。イオン電流は照射前後にイオン照射口 (大気側) とビーム輸送系内のワイヤーで測定した。

本研究では大気側をヘリウムで置換するか真空排気することにより、イオンが標的に至るまでの減衰を抑えた。液体を標的とする場合、試料を液体状態に保ちながら蒸気圧を

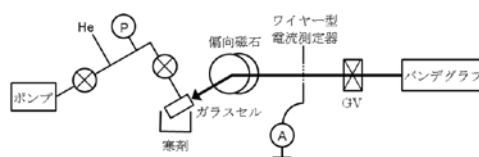


図 1 ビームラインおよび標的の典型的な構成の概略図。GV: ゲートバルブ A: 電流計 P: 圧力計

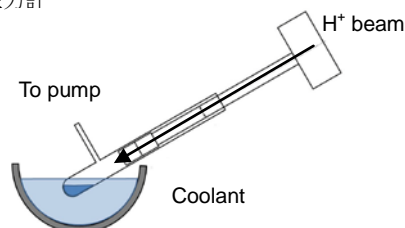


図 2 真空中におけるビーム照射のための液体試料セル

下げるために、ガラスセルを種々の寒剤（氷水、ドライアイス/アセトニトリル、ドライアイス/メタノール）で冷却した。液体用照射セルの模式図を図2に示す。照射時の真空度は試料と冷媒の組み合わせに依存するが概ね0.1 Torr前後であり、1時間程度の照射中に蒸発による影響は無視できる程度であった。炭素数5から10までの直鎖炭化水素を中心に種々の有機物を標的とし、He雰囲気下の照射実験を予備実験として行った。真空

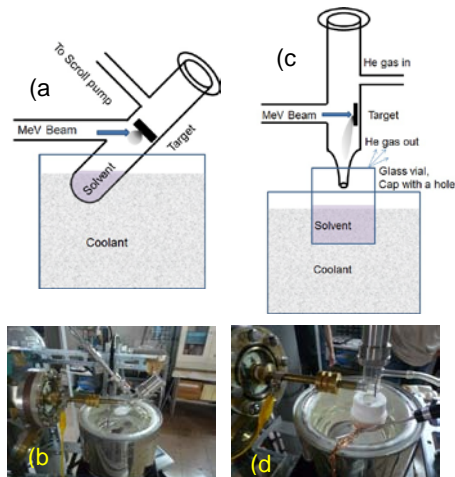


図3 固体標的照射セルの概略図と照射時の写真。(a, b)は真空型、(c, d)はキャリアガス型。

中における照射実験ではオクタン、ヘキサン純溶媒およびポリイン溶液として、精製 $C_{10}H_2$ のヘキサン溶液を標的とした。固体標的の場合は図3に示す真空型およびキャリアガス型のセルを使用した。

このタイプのセルを使用して、気化した有機溶媒に対する照射実験も行った。照射後の気体試料は冷媒により液化して収集し、分析を行った。

$H@C_{60}$  生成実験では $C_{60}$ 粉末を圧縮して錠剤を形成し、これを真空槽に固定した。照射直前の写真を図4に示す。イオンエネルギーは2 MeVで、大電流が得られる $H_2^+$ ビームを照射した。 $H_2^+$ の方が核子あたりのエネルギーが小さいことも利点で、ペレット内でH原子が静止する確率が高くなると期待された。数時間の照射で錠剤の表面に変化は見られなかった。照射試料中の $H@C_{60}$ の探索はESR測定により行った。

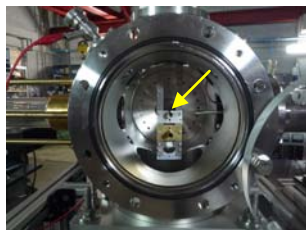


図4  $C_{60}$ 錠剤(矢印で示す)を標的とした照射真空槽

#### 4. 研究成果

He雰囲気下で20nAの $H^+$ ビームを純オクタンに1時間および3時間照射した溶液の紫外吸収スペクトルを図5に示す。照射による反応生成物のものと思われるピークが現れた。より長い時間照射することにより、反応生成物の生成量が増した。これはオクタン以外の試料でも同様であった。

イオンビームを照射したヘキサン溶液、および参照用試料としてフェムト秒レーザーを照射したヘキサン溶液のHPLCチャートを図6に示す。既知であるポリインの保持時間付近のフラクションを抜き出している。 $C_6H_2 \sim C_{12}H_2$ はそれぞれ199nm、227nm、252nm、276nmにピークを持つ。フェムト秒レーザーを照射した試料では $C_6H_2 \sim C_{10}H_2$ のポリインのピーク

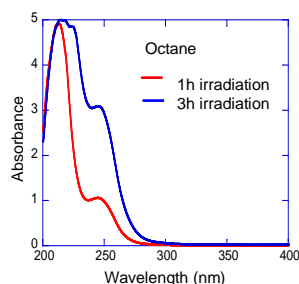


図5  $H^+$ 照射したオクタン溶液の紫外吸収スペクトル。参照溶液は照射前のオクタン

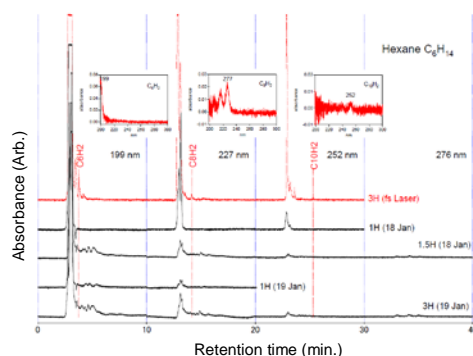


図6  $H^+$ を照射したヘキサン溶液のHPLCチャート

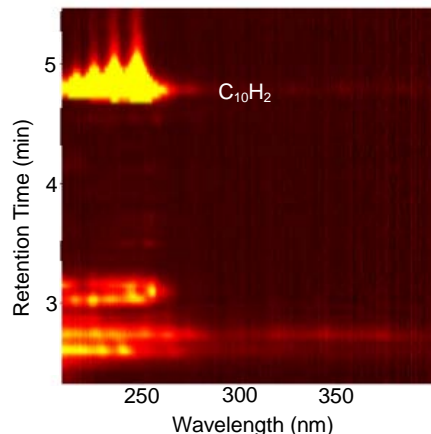


図7  $C_{10}H_2$ 溶液にイオン照射した試料のHPLCとUVの2次元マップ。3分前後に溶出した成分が照射生成物。

が検出されているが、イオンビームを照射した試料では、様々な反応生成物のピークが検出され、ポリインのピークは明確には検出されなかった。ほぼ同様の結果が、ヘキサン溶媒、オクタン溶媒に真空中で照射した場合も得られた。

高純度の  $C_{10}H_2$  ヘキサン溶液にイオンビームを照射した試料の HPLC チャートを図 7 に示す。 $C_{10}H_2$  よりも保持時間の短い位置にイオン照射由来の信号が検出された。ピークは少なくとも 4 種類の化学種に由来し、それぞれの吸収スペクトルには直鎖炭素分子特有の振動構造が観測されたことから、数種類のポリイン誘導体が生成したと考えられる。生成物の帰属については検討中である。

固体試料についてはヘリウムガス流中や真空中でグラファイトやフラーレン膜に 2MeV のプロトンビームを照射し、気体中に放出された分子種をヘキサン溶媒に補足して生成物分析を行ったが、ポリイン特有の吸収を示す照射試料はなかった。一方、真空中でグラファイトにレーザーを照射して生成物を補足した場合には、図 8 に示すように、従来法よりも高純度のポリインが得られることがわかった。

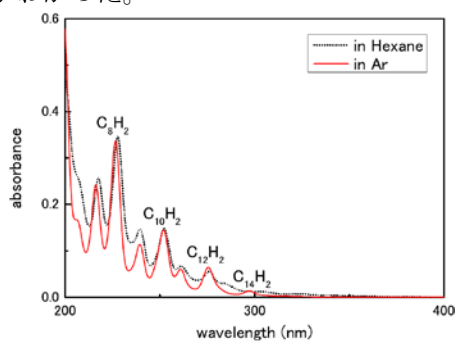


図 8 従来法である有機溶媒中のグラファイトレーザーアブレーションで得られた溶液と、希ガス中レーザーアブレーション生成物を有機溶媒に補足してえられた溶液の吸収スペクトル

気体試料についても、様々な化学種の生成は確認されたものの、ポリインに由来する吸収は観測されなかった。

フラーレン溶液を標的とした照射実験では、沈殿が生成したという点では fs レーザーの場合と同様であったが、沈殿の形状は異なっていた (fs レーザー：黒色沈殿、イオン照射：茶色沈殿)。生成物の同定はできな

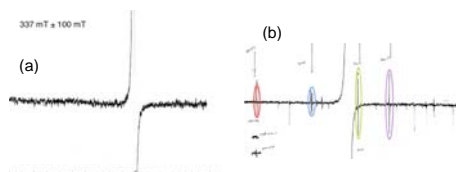


図 9 (a) 室温および (b) 77K で測定した照射試料の ESR スペクトル。328.7 mT ( $\nu = 9.214$  GHz) の強い信号は  $C_{60}^0$ 、低温で出現する 4 本の信号は  $O_2$  による。

った。 $H@C_{60}$  探索については、大電流水素分子イオンビームを長時間照射した  $C_{60}$  錠剤の ESR 測定を行った。室温および低温における測定結果を図 9 に示す。 $H@C_{60}$  が存在すれば 50mT の間隔で 2 本のピークが出現すると予想されている。図 9 の結果は、 $H@C_{60}$  の信号が検出限界以下であることを示している。

今までの結果を見る限り、高エネルギーイオンビームによるポリイン生成は非常に困難であると結論せざるを得ない。有機溶媒に対する fs レーザー照射実験でも、ポリインの収率はグラファイトのレーザーアブレーションと比べてはるかに低かったことから、標的に対するエネルギー付与の密度が重要であると考えられる。

本研究は京大バンデグラフ型加速器のビームタイムをいただいて行いました。お世話いただいた量子理工学教育研究センターのメンバー、特に加速器の運転スタッフに深く感謝いたします。照射試料の迅速な診断のために、京大の村田靖次郎教授、加藤立久教授に大変お世話になりました。改めて感謝の意を表します。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

(1) Y. Sato, T. Sato, Y. Wada, T. Wakabayashi, B. Wales, Y. Iriki, T. Majima, H. Shiromaru, “Formation of carbon-rich molecules by fast ion impact”, Annual Report of Quantum Science and Engineering Center (査読なし), 13, 127-130 (2011).

(2) Y. Sato, T. Sato, Y. Wada, T. Kodama, T. Wakabayashi, T. Majima, H. Shiromaru, “Formation of carbon-rich molecules by fast ion impact”, Annual Report of Quantum Science and Engineering Center (査読なし), 14, 107-109 (2011).

(3) H. Sugimoto, A. Togashi, Y. Wada, M. Tomioka, T. Kodama, T. Wakabayashi, T. Majima, H. Shiromaru, “Formation of carbon-rich molecules by fast ion impact”, Annual Report of Quantum Science and Engineering Center (査読なし), 15, xxx (2012).

(4) Y. Wada, Y. Morisawa, T. Wakabayashi, “Spectroscopic characterization of a series of polyyne-iodine molecular complexes  $H(C\equiv C)_nH(I_6)$  of  $n = 5-9$ ”, Chem.

Phys. Lett. (査読あり) 541, 54-59 (2012).

[学会発表] (計 2 件)

(1) 佐藤祐旭, 佐藤智子, 和田資子, 若林知成, Wales Benjamin, 入来仁隆, 間嶋拓也, 兒玉 健, 城丸春夫「炭素クラスターを骨格とする分子の生成を目指した高速イオン照射実験」

第 5 回分子科学討論会, 2011 年 9 月 (札幌市)

(2) 杉本寛征, 兒玉健, 城丸春夫, 和田資子, 若林知成, 阿知波洋次「希ガス中グラファイトレーザーアブレーションによるポリインの生成」第 6 回分子科学討論会, 2012 年 9 月 (東京)

[その他]

ホームページ

<http://www.comp.tmu.ac.jp/physchem3/main/mainmenu1.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

城丸春夫 (SHIROMARU HARUO)

首都大学東京・大学院理工学研究科・教授  
研究者番号 : 70196632

### (2) 研究分担者

間嶋拓也 (MAJIMA TAKUYA)

京都大学・工学系研究院・助教  
研究者番号 : 50515038

若林知成 (WAKABAYASHI TOMONARI)

近畿大学・理工学部・准教授  
研究者番号 : 30273428