

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 17 日現在

機関番号：22604

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26600006

研究課題名(和文)単環状炭素クラスターのマクロ量合成と単離

研究課題名(英文)Macroscopic production and isolation of ring-form carbon clusters

研究代表者

城丸 春夫 (Shiromaru, Haruo)

首都大学東京・理工学研究科・教授

研究者番号：70196632

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は種々の方法で生成した炭素クラスターを溶媒和により安定化し、未同定の成分から単環状炭素クラスターを単離することを目的とした。グラファイトの室温レーザー蒸発(ただしグラファイトはレーザーにより約200度に温められている)で生成するC60の収率を求め、C60とポリインが同時に生成する条件を見出した。C60の収率は高温における収率からの外挿値より1～2桁高い値を示した。また直鎖状のクラスターからポリインが生成する反応を調べた。以上の結果はそれぞれ論文として発表した。直鎖状と球殻状のクラスターが共存する条件で得られた試料を精査したが、単環状炭素クラスターと明確に同定できる信号は得られなかった。

研究成果の概要(英文)：Graphite laser ablation was conducted and the products carried by argon gas flow were captured by an organic solvent. Then the solution was analyzed with UV absorption spectroscopy and HPLC, to identify and evaluate the yields of carbon-rich species. Special care was focused on monocyclic ring clusters. First, we confirmed that the soluble C60 was formed by the room temperature laser ablation. The absolute yield was found to be 1-2 order high than the value extrapolated from the yield at high-temperatures. Polyynes formation by H-capping reaction of the chain-form carbon clusters. The solution obtained under the condition that the fullerenes and polyynes coexist did not contain detectable amount of ring-form carbon clusters.

研究分野：物理化学

キーワード：炭素クラスター ポリイン フラーレン レーザー蒸発

1. 研究開始当初の背景

1980年代の初頭に出現したレーザー蒸発法は、炭素クラスター研究にブレークスルーをもたらした。様々なサイズの炭素クラスターが容易に得られるようになり、質量スペクトルにおける顕著な魔法数の出現やサイズ領域の違いによる構造の劇的な変化が多くの研究者を引き付け、球殻状クラスター $C_{60}$ 、 $C_{70}$ の発見へとつながった。その後のフラーレン、ナノチューブ、グラフェンに代表される炭素ナノ物質研究の爆発的な発展は良く知られているところである。気相炭素クラスターについては9量体以下で直鎖構造、10量体以上では単環状構造が、40量体以上で球殻構造が有利となることも早い時期に知られていた。そして、これら直鎖状、単環状、球殻状の炭素クラスターのうち、単環状構造のクラスターだけがマクロ量の物質として取り出されていない。

炭素クラスターに由来する安定物質として、フラーレンとポリインが知られている。フラーレンは球殻状炭素クラスターそのものであるが、ポリインは直鎖炭素クラスターの両端が水素で終端された誘導体で、炭素鎖20以上のものが溶液中に安定に存在し、理想的な1次元分子として興味を持たれている。またフラーレンとポリインは重要な星間分子でもある。単環状炭素クラスターは、周期的境界条件を有するモデル系であり、やはり星間分子としての重要性が指摘されている。以下、各グループのクラスターの生成について状況を概括する。

フラーレンは良く知られているように1985年にグラファイトのレーザー蒸発生成物を質量分析することによりその存在が推定され[1]、1990年に大量合成された[2]。その後の研究で、レーザー蒸発法で $C_{60}$ を生成するためには、 $500^{\circ}\text{C}$ 以上の高温の雰囲気ガスの存在が必要であることがわかっている[3]。従って、1985年の室温レーザー蒸発実験で得られた魔法数が $I_h-C_{60}$ であることについて、厳密な意味でそれを裏付ける結果はまだ得られていないと言える。2010年に大量の $C_{60}$ 、 $C_{70}$ 分子が星間に発見され[4]、最近ではDIBのキャリアとして $C_{60}^+$ が同定されるなど[5]、星間分子としてのフラーレンの重要性が非常に高まっている。星間フラーレンの生成を理解するためには、積年の課題である実験室におけるフラーレン生成過程を明らかにする必要がある。

長鎖のポリインは1972年にEastmondらによって有機化学的手法によって合成された。2002年、九大の辻らは有機溶媒中のグラファイトレーザーアブレーションによって、比較的長鎖のポリインが容易に合成できることを明らかにした[6]。その後近大の若林らはポリインの生成メカニズムに対して、少なくともその主要なパスは、まず直鎖炭素クラスターが生成し、その後溶媒から水素を引き抜く反応であることを示している[7]。

単環状クラスターについては、気相ビーム実験や理論計算でその存在が強く示唆されているにもかかわらず、固体や溶液として得たという確実な報告は無い。極低温マトリクスにおける $C_{18}$ と $C_{22}$ の吸収スペクトル[8]が唯一の例であるが、キャリアが明確でなく、マクロ量の単離に成功したとは考えられていない。

2. 研究の目的

本研究は種々の方法で生成した炭素クラスターを溶媒で安定化し、未同定の成分から単環状炭素クラスターを単離することを目的とした。単環状炭素クラスターが存在すると考えられているサイズ領域は直鎖状が少なくなる10量体から孤立系で球殻状が出現する40量体の間である。従って直鎖状と球殻状のクラスターが共存する領域に単環状炭素が存在すると考えられる。そこで単環状生成物の探索は、以下の手順で進めた。

まず、室温レーザー蒸発によって $I_h-C_{60}$ が生成することを確認し、その収量を測定することを第一の目的とした。この条件における $I_h-C_{60}$ 生成は過去に一度否定されているが、現在では $C_{60}$ の検出感度ははるかに高くなっているために実現した。またこれは1985年に得られた60量体の魔法数の解釈を改めて与えた実験でもある。ついで、キャリアガス中に水素源として炭化水素を導入し、ポリインとフラーレンが同時に生成する条件を求めた。その条件で得られた試料をHPLCとUVの2次元計測によって詳細に検討し、単環状炭素と同定される分子を見出すことを最終的な目的とした。

3. 研究の方法

ナノ秒レーザー蒸発実験は首都大で行い、生成物の分析は首都大および近大で行った。またウォータールー大学においてフェムト秒レーザーによるポリイン生成実験を行った。フラーレンポリイン同時生成実験装置を図1に示す。照射セルに設置したグラファイトにQスイッチNd:YAGレーザー(532 nm, 10 Hz)を平均出力3.0 Wで30分間照射した。キャリアガスとしてアルゴンガスを使用し、流速は100 mL/minに固定した。レーザー照射

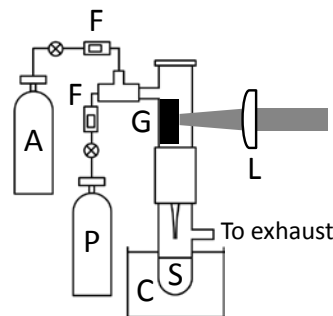


図1 フラーレン・ポリイン同時生成実験装置  
図[9] A:アルゴンガス, P:プロパンガス, F:フローメーター, G:グラファイト, S:溶媒, C:冷媒, L:レンズ

中のグラファイトの表面温度は 210 °C であった。アブレーションによって生じた炭素クラスターを、ガスの流れに乗せてセル外の溶媒中に捕捉した。試料溶液を HPLC によって分析し、 $C_{60}$  およびポリインの収量を評価した。アブレーションによってグラファイトから蒸発した炭素量は、アブレーション前後のグラファイトの質量差およびグラファイトの断面図より計算した

図 2 に直鎖炭素クラスターの反応装置を示す。セルに多数の小さな穴の開いたグラファイトを固定し、アルゴン/プロパン混合ガス中でグラファイトに Nd:YAG レーザーの 2 倍波 (532 nm, 150 mJ/pulse, 10 Hz) を 1 分間照射した。アルゴン流量( $f_A$ )とプロパンガス流量( $f_P$ )の総和を 50 mL に固定し、プロパン流量の分率( $R=f_P/(f_A+f_P)$ )を 0~0.1 の間で変化させた。各条件につき 4 回実験を行った。アブレーション生成物を、放出と同方向のガス流により -80°C に冷却したヘキサン中 (5 mL) に移送した。この温度でプロパンは液化しヘキサン中に溶け込むため、アブレーション生成物の高効率捕捉が可能である。アブレーション後に溶液を室温にすることで、プロパンの大部分を除去し、UV 吸収スペクトルによりポリインの収量を測定した。

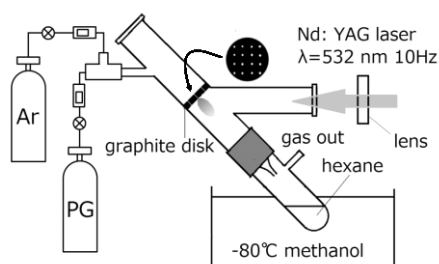


図 2 直鎖炭素クラスター反応実験装置図 [10] グラファイト板の穴からガスが流出し、アブレーション生成物を効率よく捕捉し

また、アルゴン中で照射後、プロパンを混合させる実験も行った。試料溶液を可視紫外吸収スペクトル測定と HPLC によって分析し、生成物の収量を評価した。

#### 4. 研究成果

本実験の室温レーザー蒸発で生成した  $C_{60}$  はレーザーショットあたり  $10^{10}$  個であった。1985 年の  $C_{60}$  質量分析は本実験と反応場の大きさに 1 桁の差があるが、十分に検出可能な量の  $C_{60}$  が生成していたと考えられる。また、 $C_{60}$  の収量は  $1.4 \times 10^{-3}$  mg で炭素蒸発量に対する  $C_{60}$  の収率は 0.01 wt% であった。これは、高温レーザー蒸発における温度依存性の結果を外挿した値より 2 桁大きい。この原因については現在検討中である。

図 3 に R と収量の関係を示す。フラレンの収量(図 3a)はプロパンガスの導入に伴って急速に減少したが、ポリインの収量(図 3b)は R と共に比較的緩やかに増加し、 $R=0.1$  で

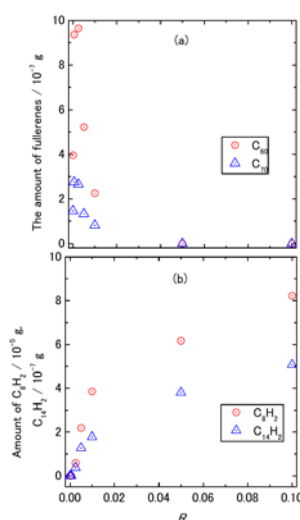


図 3 ポリインとフラレンの収率の水生源濃度 (R) 依存性。R<0.01 の領域でポリインとフラレンが同時に生成している。 [9]

は飽和しなかった。ポリイン収量の不飽和は  $R=0.1$  でも未反応の直鎖状炭素クラスターがあることを表す。一方、フラレンは  $R=0.05$  以上では検出されない。この結果は、フラレン前駆体は、ポリイン前駆体である直鎖状炭素クラスターよりも反応性が非常に高いことを示している [9]。ポリインとフラレンが同時に生成する条件で得られた試料について、HPLC および UV 吸収スペクトルを測定し、溶媒依存性も含めて慎重に検討を行ったが、単環状炭素クラスターに同定される成分は見つからなかった。より幅広い条件における探索が必要であると思われる。

直鎖状炭素クラスターから気相反応でポリインを生成する実験では  $C_{2n}H_2$  ( $n=3 \sim 9$ ) とメチルポリイン ( $CH_3C_{14}H$ ,  $CH_3C_{16}H$ ) が高効率で生成した。従来の溶媒中のアブレーションと比較して、ポリイン以外の成分が圧倒的に少なく、気相ではポリイン生成反応が選択的に進んでいることがわかった。短鎖のポリイン ( $C_6H_2$ ,  $C_8H_2$ ) と長鎖のポリイン ( $C_{12}H_2$ ,  $C_{14}H_2$ ) の収量のプロパン濃度依存性を図 4 に示す。短鎖のポリインは R の増加に対して収量は急に立ち上がり、飽和する傾向が見られた。一方、長鎖のポリインでは  $R=1$  まで徐々に増加した。この結果から、短鎖の炭素クラ

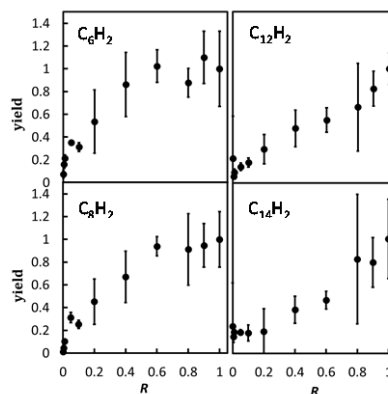


図 4  $C_{2n}H_2$  ( $n=3, 4, 6, 7$ ) の収量のプロパン濃度依存性 ( $R=1$  の生成量で規格化) [10]

スターは長鎖クラスターと比べて水素終端反応が起こりやすいことが分かった。また、アルゴン中で照射後、プロパンを混合させる実験ではポリインは生成されず、ポリイン生成には照射直後の炭素クラスターが関与していることが明らかになった。また炭化水素ガス中にパルスレーザーを集光してブレークダウンを誘起し、反応生成物を有機溶媒で捕捉して分析をしたところ、ポリインが高効率で生成していることがわかった。以上の条件ではフラレンは生成せず、単環状炭素クラスターも検出されなかった。

ポリイン生成に関しては、カナダ・ウォータールー大学の Femtosecond Laser Lab. (Sanderson 研) に大学院生を 1 ヶ月間派遣し、フェムト秒パルスレーザーを用いたポリイン生成実験を行った。ナノ秒レーザーの結果と合わせて解析中である。

#### [文献]

- [1] H. Kroto et al., Nature 318 (1985) 162.
- [2] W. Krätschmer et al., Nature 347 (1990)354.
- [3] E. Haufier et al., Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 206 (1991) 627.
- [4] J. Cami et al., Science 329 (2010) 1180.
- [5] E. K. Campbell et al., Nature 523 (2015) 322.
- [6] M. Tsuji et al., Chem. Phys. Lett. 355 (2002) 101.
- [7] T. Wakabayashi et al., Carbon 50 (2012) 47-56.
- [8] A. E. Boguslavskiy et al., J. Chem. Phys. 123, (2005) 034305.
- [9] H. Endo et al., Chem. Phys. Lett., 642 (2015) 35.
- [10] Y. Taguchi et al., CARBON, 94 (2015) 124.

#### 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 2 件)

①H. Endo, Y. Taguchi, J. Matsumoto, Y. Achiba, H. Shiromaru, T. Kodama, T. Wakabayashi, “Anti-correlated formation of fullerenes and polyynes upon laser ablation of graphite under various concentrations of hydrogen source”, Chem. Phys. Lett., 642 (2015) 35-38. 査読あり

②Y. Taguchi, H. Endo, Y. Abe, J. Matsumoto, T. Wakabayashi, T. Kodama, Y. Achiba, H. Shiromaru, “Polyne formation by graphite laser ablation in argon and propane mixed gases”, CARBON, 94 (2015) 124-128. 査読あり

#### [学会発表] (計 8 件)

①遠藤 瞳, “室温レーザーアブレーションによるフラレン生成の絶対収量”, 原子衝突学会第 40 回年会, 首都大学東京 (東京都・八王子市) 2015 年 9 月 28-30 日

②田口裕貴, “プロパン中レーザー誘起ブレークダウンによるポリイン生成”, 原子衝突学会第 40 回年会, 首都大学東京 (東京都・八王子市) 2015 年 9 月 28-30 日

③ A. Ramadhan, M. Wesolowski, T. Wakabayashi, H. Shiromaru, T. Fujino, T. Kodama, W. Duley, J. Sanderson, “Generation of polyne and methylpolyne molecules from toluene by intense femtosecond laser pulse irradiation” (ICPEAC) (Toledo) 2015 年 07 月 22-28 日

④若林知成, 和田資子, 森澤勇介, 遠藤瞳, 田口裕貴, 松本淳, 兒玉健, 阿知波洋次, 城丸春夫, “レーザー蒸発条件下における直線炭素分子からフラレンまで”, 第 48 回 フラレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム, 東京大学 (東京都・文京区) 2015 年 2 月 22 日

⑤田口裕貴, 遠藤瞳, 阿部百合香, 松本淳, 若林知成, 兒玉健, 阿知波洋次, 城丸春夫, “グラファイト面に垂直なガスフローによって運ばれるグラファイトレーザーアブレーション生成物”, 第 48 回 フラレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム, 東京大学 (東京都・文京区) 2015 年 2 月 21-23 日

⑥H. Endo, Y. Taguchi, J. Matsumoto, T. Wakabayashi, T. Kodama, Y. Achiba, H. Shiromaru, “Absolute yield of fullerene formed by graphite laser ablation at room temperature”, 第 48 回 フラレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム, 東京大学 (東京都・文京区) 2015 年 2 月 21-23 日

⑦Y. Taguchi, H. Endo, Y. Abe, Y. Achiba, T. Wakabayashi, H. Shiromaru, “Effective formation of polyynes by laser ablation of graphite in gas phase”, 原子衝突学会第 39 回年会, 東北大学 (宮城県・仙台市) 2014 年 10 月 4-6 日

H. Endo, Y. Taguchi, Y. Abe, T. Wakabayashi, T. Kodama, Y. Achiba, H. Shiromaru, “Simultaneous formation of fullerenes and polyynes by laser ablation in gas phase at room temperature”, International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters (ISSPIC VXII) 九州大学 (福岡県福岡市) 2014 年 9 月 7-12 日

[その他]

ホームページ等

<http://www.comp.tmu.ac.jp/shiromaruharu/o/cluster.htm>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

城丸春夫 (Shiromaru Haruo)

首都大学東京理工学研究科教授

研究者番号：70196632

### (2) 研究分担者

兒玉健 (Kodama Takeshi)

首都大学東京理工学研究科准教授

研究者番号：20285092

若林知成 (Wakabayashi Tomonari)

近畿大学工学部教授

研究者番号：30273428

### (3) 研究協力者

Joseph Sanderson (Joseph Sanderson)

Physics and Astronomy,

University of Waterloo,

Associate Professor

遠藤瞳 (Endo Hitomi)

首都大学東京理工学研究科大学院生

田口裕貴 (Taguchi Yuki)

首都大学東京理工学研究科大学院生