

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 4 月 26 日現在

機関番号：32663

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K17491

研究課題名(和文)イオンビーム照射による磁性金属内包フラーレンの生成とその機能

研究課題名(英文)Synthesis of magnetic metallofullerenes by ion beam irradiation and their characterization

研究代表者

内田 貴司(Uchida, Takashi)

東洋大学・学際・融合科学研究科・准教授

研究者番号：90470343

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)：磁性金属内包フラーレンとして鉄内包フラーレンを対象とし、それを生成するための鉄イオンおよび塩化鉄イオンの低エネルギー照射技術の構築を行った。結果として、FeCl - フラーレン複合物の生成に成功した。液体クロマトグラフィ質量分析や量子化学計算によるFeCl - フラーレン複合物から、FeCl内包フラーレンの生成の可能性やその物性について新たな知見を得ることが出来た。

研究成果の概要(英文)：We developed a low energy irradiation technique of Fe and FeCl ions, aiming at synthesising endohedral Fe fullerenes, which are model materials of magnetic endohedral fullerenes. We succeeded in synthesising FeCl-fullerene complexes by FeCl ion beam irradiation. We obtained experimental and computational simulation results, that imply an endohedral structure and high stability of FeCl-fullerenes.

研究分野：ナノテクノロジー

キーワード：原子内包フラーレン フラーレン イオンビーム イオン照射

### 1. 研究開始当初の背景

原子内包フラーレンはフラーレンの発見当初からその構造や性質の特異性が予測され、基礎・応用の両面で盛んに研究されている物質である。これまでのレーザー蒸発法やアーク放電法といった生成手法では、 $C_{82}$  や  $C_{84}$  といった大きな炭素殻のフラーレンへの金属原子や金属クラスターの内包が行われている。これまでに内包された金属は La、Y、Sc、Gd など様々であるが、鉄などの遷移金属原子の報告例はない。一方で原子内包フラーレンの生成法としてプラズマを用いた生成手法(以下、プラズマ法)がその生成効率の高さから注目されている。プラズマ法は内包したい原子のプラズマをつくり  $C_{60}$  固体に対してそのプラズマを照射することで強制的に  $C_{60}$  の中に原子を押し込めて内包フラーレンをつくる方法である。特にリチウム(Li)内包  $C_{60}$  の生成についてはプラズマ法を用いると従来法よりも超高効率に生成でき、様々な応用研究に使用できるレベルに達している。プラズマ法により従来法に比べて超高効率化を実現できた理由は、Li は高純度プラズマ生成が可能であること、プラズマを用いることで  $C_{60}$  に対する Li イオンの照射エネルギーや量を精密に制御できることが挙げられる。実験・計算機シミュレーションの両方で、様々な元素種について内包フラーレン生成に必要なエネルギーが見積もられているが、元素によらずおおよそ数十 eV である。従って、イオン種や価数が均一な高純度プラズマを生成できれば、さまざまな元素でプラズマ法による原子内包フラーレン生成が可能だと考えられる。

上述の通り、鉄などの遷移金属の内包は実現していないが、実際にはフラーレンの発見当初より鉄内包フラーレン生成はレーザー蒸発法やアーク放電法、またプラズマ法により試行されてきた。レーザー蒸発法やアーク放電法で生成が困難な理由は未だ不明であるが、プラズマ法については高すぎる照射イオンエネルギーや、鉄の高純度プラズマの生成が困難であることが問題であったと考えられる。

そこで我々は電子サイクロトロン共鳴イオン源を用いたイオンビームラインにより不純物の多い鉄プラズマから鉄の 1 個イオンのみを分離し、イオンビーム減速システムにより精密にイオンエネルギーを制御してフラーレン薄膜に低エネルギー鉄イオンビームを照射することにより鉄-フラーレン複合物の生成に成功した。この複合物の生成に最適な鉄イオンのエネルギーや量も既に明らかにしている(最適イオンエネルギーは 50 eV、最適ドーズ量は  $3.3 \times 10^{13}$  ion/cm<sup>2</sup> ( $C_{60}$  分子 1 個に対して照射鉄原子 1 個と見積もられる))。そして、生成した鉄-フラーレン複合物の溶媒抽出や高速液体クロマトグラフィ(HPLC)質量分析等の詳細な分析により、その複合物が鉄内包  $C_{60}$  ( $Fe@C_{60}$ ) であることを示唆す

る結果を見いだしている。しかし、鉄-フラーレン複合物の単離には至っておらず、 $Fe@C_{60}$  を示す直接的な実験的証拠(詳細な構造)や物性に関する実験的知見を示すことが我々の課題であった。

また、鉄原子以外にも鉄クラスター内包の可能性について、実験・計算機シミュレーションの両面から知見を得ることが重要である。

### 2. 研究の目的

鉄内包フラーレンや鉄クラスター内包フラーレンなどの新規金属内包フラーレンについて、実験・計算機シミュレーションの両面から研究を行い、新規磁性粒子としての有用性を示すことが本研究の目的である。

したがって本研究については以下の 3 項目を個別の課題に設定し研究を遂行した。

低エネルギー鉄イオンビーム照射による鉄フラーレン複合物の生成とその分離技術と安定構造の検討  
塩化鉄イオン照射による塩化鉄フラーレン複合物の生成方法の検討  
量子化学計算による塩化鉄フラーレン複合物の安定構造および物性の予測

### 3. 研究の方法

【低エネルギー鉄イオンビーム照射による鉄フラーレン複合物の生成とその分離技術と安定構造の検討】

鉄 1 個イオンを約 50 eV のエネルギーでフラーレン薄膜に照射し、鉄フラーレン複合物を得た。得られた複合物をトルエンに抽出し、液体クロマトグラフィによる分離条件の検討を行った。また、量子化学計算により鉄フラーレン複合物の安定構造とその構造における電子エネルギー状態の計算から鉄フラーレン複合物の物性を予測した。

【塩化鉄イオン照射による塩化鉄フラーレン複合物の生成方法の検討】

塩化鉄プラズマを生成し、それに含まれる鉄・塩素・塩化鉄( $FeCl$ )イオンを一定のエネルギーでフラーレン薄膜や気相のフラーレン分子に照射・衝突するための実験装置を準備した。その後、塩化鉄プラズマの生成の確認を行った。そして、フラーレンとして  $C_{60}$  もしくは  $C_{70}$  を使って、鉄・塩素・ $FeCl$  イオンを 10~40 eV のエネルギーで照射・衝突させ、装置中に装備された質量分析機構により、照射・衝突により生じたイオンを分析した。また照射・衝突により装置内壁に生じた堆積物は装置外部に取り出し、液体クロマトグラフィ質量分析法により分析した。

【量子化学計算による塩化鉄フラーレン複合物の安定構造および物性の予測】

塩化鉄( $FeCl$ )とフラーレン( $C_{60}$  もしくは  $C_{70}$ )との複合物の安定構造を量子化学計算により予測した。具体的には塩化鉄がフラーレ

ン殻の内側に位置する場合と外側に位置する場合に分けて、それぞれで塩化鉄が最も安定に存在する位置を見出した。最安定構造の塩化鉄フラレン複合物について、さらに電子エネルギー状態の計算を行い、複合物のHOMO-LUMO エネルギーギャップや複合物内の電荷分布を算出し、複合物の物性を予測した。

#### 4. 研究成果

【 低エネルギー鉄イオンビーム照射による鉄フラレン複合物の生成とその分離技術と安定構造の検討】

約 50eV の鉄 1 価イオンをフラレン薄膜に照射し、鉄フラレン複合物を生成した。生成した複合物は、装置外部に取り出し、レーザー脱離イオン化とフーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴による高分解能質量分析を行い解析した。結果として鉄フラレンを示す質量の信号は得られなかった。液体クロマトグラフィ質量分析においても鉄フラレンを示す信号が得られなかった。量子化学計算による最安定構造の予測を行い、鉄内包フラレン ( $C_{60}$  もしくは  $C_{70}$ ) について鉄がフラレン殻の外側に付着するよりも安定になる結果が得られた。

【 塩化鉄イオン照射による塩化鉄フラレン複合物の生成方法の検討】

塩化鉄 (無水和物) 粉末を約  $10^{-4}$ Pa 程度の真空中で 400 °C 程度に加熱すると昇華し、塩化鉄のプラズマを生成できることがわかった。図 1 には塩化鉄プラズマ中に含まれるイオンの質量電荷比スペクトルを示す。鉄・原子状塩素、分子状塩素、塩化鉄 ( $FeCl$ ) の一価イオンが観察できる。

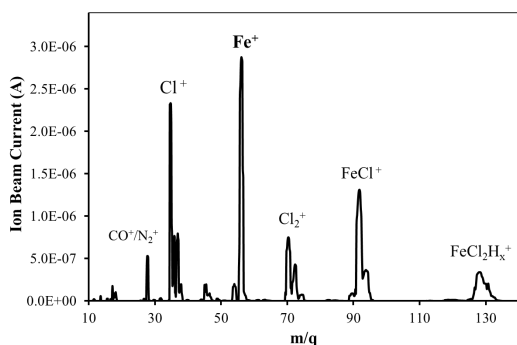


図 1. 塩化鉄プラズマのイオンビームスペクトル。

上記のイオンを含む塩化鉄プラズマをその生成室からイオンのみを金属メッシュで隔てられた隣接する真空容器へ引出し、フラレン蒸気と気相で混合し、再度質量電荷比スペクトルおよび装置内壁への堆積物を得た。図 2 はその質量電荷比スペクトルである。図 1 で観察されたイオン種に加え、フラレン (図 2 の場合は  $C_{70}$ ) のイオンを観察できる。さらにフラレン 1 価イオンよりも質量電荷比の高いイオン種も観察できた。これらは

塩素・鉄・塩化鉄等とフラレンとの混合物イオンと考えられる。特に質量電荷比 932 に観察されたイオンは  $FeClC_{70}$  であると考えられる。

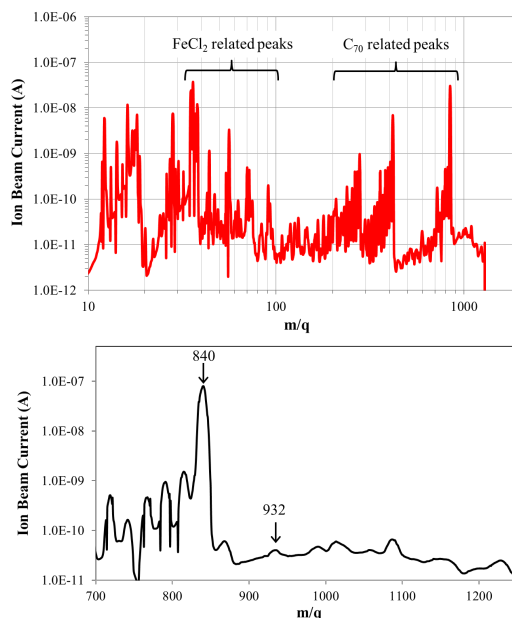


図 2. 塩化鉄 -  $C_{70}$  混合プラズマのイオンビームスペクトル。上図：全体図。下図：拡大図。

さらに装置内壁の堆積物をトルエンにより抽出し、フラレン類の溶液をイオントラップ型の質量分析により調べた (図 3)。質量が 932 の信号が観察できた。これは  $FeClC_{70}$  であると考えられる。図 2 にも示した通り、気中のイオンとしても装置内の堆積物としても  $FeClC_{70}$  が存在することがわかった。 $C_{60}$  をフラレンとして用いた場合も同様に、 $FeClC_{60}$  の生成を示す結果が得られた。興味深いことに、 $FeC_{70}$  や  $FeC_{60}$  は観察できなかった。これは、塩素が鉄フラレン複合物を形成するうえで何らかの役割を担っていることを示唆している。

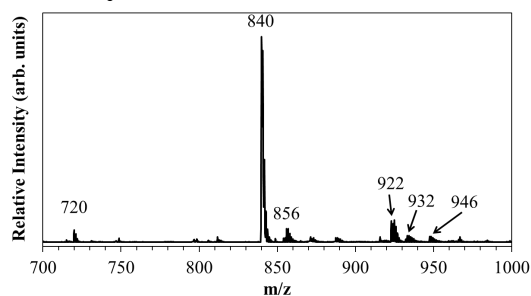


図 3. 装置内堆積物のトルエン抽出物の質量スペクトル。

【 量子化学計算による塩化鉄フラレン複合物の安定構造および物性の予測】

塩化鉄フラレン複合物として  $FeClC_{60}$  と  $FeClC_{70}$  について検討した。 $FeCl$  内包  $C_{60}$  については、 $FeCl$  が  $C_{60}$  内で直線状に配置し、 $Fe$  が  $C_{60}$  分子の 6 員環と接し、 $Cl$  は  $C_{60}$  分子の中心側に位置する配置が最も安定であることがわかった。 $FeCl$  が  $C_{60}$  の外側に位置する

場合、FeCl は C<sub>60</sub> 分子から放射状に直線的に結合し Fe が C<sub>60</sub> 分子の 6 員環と接する配置が最安定構造であることがわかった。

FeClC<sub>70</sub> の場合は、FeCl が内包する場合、C<sub>60</sub> と同様に FeCl は直線的に配置し、Fe が C<sub>70</sub> 殻と接するが、接する位置は、楕円形の C<sub>70</sub> 分子の長軸方向の頂点に位置する 5 員環に隣接する 6 員環に接し、Cl は C<sub>70</sub> 分子の中心付近に位置するような配置が最安定であることがわかった。FeCl が C<sub>70</sub> 分子の外側に位置する場合、内包の場合と同様に FeCl は直線的に配置し、Fe が内包の場合と同じ位置の 6 員環に接する場合が最安定であることがわかった。

得られた最安定構造をもとに、電子エネルギー状態を計算した結果、HOMO-LUMO エネルギーギャップは FeCl 内包 C<sub>60</sub> の場合、約 2.2eV であり、FeCl 内包 C<sub>70</sub> では、約 1.8eV、参考として C<sub>60</sub> および C<sub>70</sub> については、約 2.8eV であることがわかった。C<sub>60</sub> および C<sub>70</sub> の HOMO-LUMO エネルギーギャップは実験から得られている文献値よりも約 0.6eV 高く見積もられているがこれは計算手法によるものと考えられる。したがって本研究では空のフラレンと内包フラレンの HOMO-LUMO エネルギーギャップ値の差分に注目し評価したが、これまで得られている一般的な金属内包フラレンの HOMO-LUMO エネルギーギャップ値の差分よりも小さい値が得られている。つまり本研究で得られた FeCl 内包 C<sub>60</sub> と FeCl 内包 C<sub>70</sub> の HOMO-LUMO エネルギーギャップ値は、一般的な金属内包フラレンのそれよりも高いことがわかった。

HOMO-LUMO エネルギーギャップが小さい金属内包フラレンの場合、安定化するために他の分子と反応し、結果として溶媒抽出や単離を行うことが難しくなることが知られている。本研究で得られた結果は、FeCl 内包 C<sub>60</sub> や FeCl 内包 C<sub>70</sub> が単体として安定に存在し得ることを示唆している。

また、自然電子密度解析により複合物内の電荷密度分布を解析した結果、FeCl 内包 C<sub>60</sub> と FeCl 内包 C<sub>70</sub> の両方で、内包された FeCl にフラレン殻から電荷がわずかに移動していることがわかった。通常の金属内包フラレンでは内包金属からフラレン殻へ電荷が移動することが知られており、逆の傾向を示す本研究の複合物は非常に興味深い。

#### 【まとめ】

本研究では鉄内包フラレンを生成するための低エネルギーイオン照射技術の構築を行った。結果として、FeCl - フラレン複合物の生成に成功した。液体クロマトグラフィ質量分析や量子化学計算による FeCl - フラレン複合物から、FeCl 内包フラレンの生成の可能性やその物性について新たな知見を得ることが出来た。

#### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

Two-chamber configuration of Bio-Nano electron cyclotron resonance ion source for fullerene modification, 内田貴司ほか 6 名 (1 番目), Review of Scientific instruments, 査読有, 第 87 巻, 02A720, 2016 年, DOI: 10.1063/1.4934649.

〔学会発表〕(計 11 件)

Yuri Tanuma, Seiji Hosoda, Toru Maekawa, Takashi Uchida, Chromatographic Separation of FeCl-Fullerene Complexes, 第 54 回フラレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム, 3P-1, 東京大学伊藤国際学術研究センター伊藤謝恩ホール, (2018 年 3 月).

内田貴司ほか 6 名(1 番目), On the Formation Mechanism of Modified Fullerenes in the Two-Chamber Configuration of the Bio-Nano ECRIS, The 17th International Conference on Ion Sources, T8\_We\_64, 15th – 17th October 2017 (Geneva, Switzerland).

Yuri Tanuma, Seiji Hosoda, Takashi Uchida, Toru Maekawa, Synthesis of Fullerene Complexes Containing Fe and Cl atoms by Arc Discharge, 第 53 回フラレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム, 2P-6, 京都大学宇治キャンパス, (2017 年 9 月).

内田貴司, Metallic Endofullerenes, Nanotech17 Carbon Nanoscience and Nanotechnology, 招待講演, 30th August – 2nd September 2017 (Nantes, France)

Yuri Tanuma, Seiji Hosoda, Takashi Uchida, Toru Maekawa, Synthesis of an FeCl-Fullerene Complex by Arc Discharge, Nanotech17 Carbon Nanoscience and Nanotechnology, 30th August – 2nd September 2017 (Nantes, France).

内田貴司, Racz Richard, Biri Sandor, 川畑智大, 村松正幸, 北川敦志, 加藤裕史, 吉田善一, 2 つの独立した ECR プラズマを用いた原子内包フラレン生成法の開発, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 17p-315-6, パシフィコ横浜, (2017 年 3 月).

Takashi Uchida, Synthesis and Modification of Carbon Nanostructures utilising Plasma and Ion Beam, 2016 RBS International Workshop on Biocompatible Nanomaterials and Nanodevices for Bio-Medical Applications, 招待講演, 15th – 17th December 2016 (Kuala Lumpur, Malaysia)  
Takashi Uchida, Carbon Nanostructures for Biomedical Imaging/sensing, First SQU International Chemistry Conference “Recent Trends in Drug Development”, 招待講演, 10th – 12th November 2015 (Muscat, Sultanate of Oman)

Takashi Uchida, Richárd Rácz, Masayuki Muramatsu, Yushi Kato, Atsushi Kitagawa, Sándor Biri, and Yoshikazu Yoshida, Functionalisation of Fullerenes Utilising Plasma and Ion Beam, NanoteC15 (Carbon nanoscience and Nanotechnology), Corpus Christi College, Oxford, UK, 14th – 17th September 2015.

Takashi Uchida, Richárd Rácz, Masayuki Muramatsu, Yushi Kato, Atsushi Kitagawa, Sándor Biri, and Yoshikazu Yoshida, Two-Chamber Configuration of Bio-Nano ECRIS for Fullerene Modification, 16th International Conference on Ion Sources (ICIS2015), ThuPS22, New York City, 23rd – 28th August 2015.

Takashi Uchida, Synthesis and Modification of Carbon-based Nanostructures, International Conference on Contemporary Advances of Science & Technologies 2015, 招待講演, 7th – 9th August 2015 (Varanasi, India)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

内田 貴司 (UCHIDA, Takashi)

東洋大学・学際・融合科学研究科・准教授  
研究者番号：90470343

### (4) 研究協力者

川畑 智大 (KAWABATA, Tomohiro)

東洋大学・理工学部・生体医工学科

田沼 友理 (TANUMA, Yuri)

東洋大学・大学院・学際・融合科学研究科

細田 誠司 (HOSODA, Seiji)

東洋大学・理工学部・生体医工学科

吉田 善一 (YOSHIDA, Yoshikazu)

東洋大学・理工学部・生体医工学科・教授  
研究者番号：50273032

前川 透 (MAEKAWA, Toru)

東洋大学・理工学部・生体医工学科・教授  
研究者番号：40165634

村松 正幸 (MURAMATSU, Masayuki)

放射線医学総合研究所・物理工学部  
研究者番号：10626419

北川 敦志 (KITAGAWA, Atsushi)

放射線医学総合研究所・物理工学部  
研究者番号：40280739

加藤 裕史 (KATO, Yushi)

大阪大学・工学研究科・准教授  
研究者番号：40224547

ラクツ リチャード (RACZ, Richard)

Institute for Nuclear Research, Hungarian  
Academy of Science

ビリ サンドール (BIRI, Sandor)

Institute for Nuclear Research, Hungarian  
Academy of Science

ユールズ クリス (EWELS, Chris)

Institute of Materials at Nantes, CNRS

ダンク ポウル (DUNK, Paul)

Florida State University