

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 13 日現在

機関番号：32663

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26400419

研究課題名(和文) 薄膜堆積面を利用した磁性金属原子内包フラーレン生成法の開発

研究課題名(英文) Development of a method for the synthesis of endohedral magnetic metallofullerenes using curved surfaces covered with thin films

研究代表者

本橋 健次 (Motohashi, Kenji)

東洋大学・理工学部・教授

研究者番号：50251583

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：磁気共鳴画像診断の造影剤として期待される鉄内包フラーレンを生成すると同時に単離する新しい技術を開発するため、フェロセン終端チオール自己組織化単分子膜(Fe-thiol-SAM)へのフラーレンイオン散乱における散乱粒子の質量分析実験を行った。Fe-thiol-SAMを吸着した二枚の円筒凹凸レンズ及び二枚の平板レンズの隙間にフラーレンイオンビームを入射し、散乱粒子の質量分析を行った結果、鉄原子とフラーレン分子の結合イオンを検出した。さらに、その粒子を単結晶シリコン基板に堆積し、誘導結合プラズマ元素分析を行った結果、鉄原子を検出した。以上の結果より、鉄と結合したフラーレン分子の合成に成功した。

研究成果の概要(英文)：We performed a mass-spectrometric study of particles scattered from the surface of ferrocene-thiol self-assembled monolayer (Fe-thiol-SAM) in the presence of fullerene ions. We aimed to develop a novel technique by which we could synthesize and then separate out endohedral iron-fullerene molecules which we postulate to be used as contrast agents in magnetic resonance imaging. We succeeded in detecting iron-fullerene composite ions via mass-spectrometry. We applied this technique to the particles scattered when beams of energetic fullerene ion entered a gap between two cylindrical glass lenses covered with the Fe-thiol-SAMs. Furthermore, iron atoms were successfully detected on the iron-fullerene composite layer deposited on the surfaces of single crystals of silicon. We concluded that we had indeed achieved the synthesis of metallofullerenes via combining fullerene with iron atoms.

研究分野：原子分子物理学，表面物理学

キーワード：鉄内包フラーレン イオン表面散乱 フラーレンイオン フェロセン 自己組織化単分子膜

1. 研究開始当初の背景

(1) フラーレン分子は炭素骨格の中空分子であり、その内側に異なる原子を閉じ込め、いわゆる内包状態を実現することができる。このような原子内包フラーレンは、医療、情報、エネルギー分野における新しい材料として期待されており、効率のよい内包技術の開発が囑望されている。例えば、放射性同位体内包フラーレン(RI@C₆₀等)は細胞単位のがん治療を可能にするドラッグデリバリーシステム(DDS)として、鉄・ニッケル・コバルト等の磁性金属原子内包フラーレン(M@C₆₀等)は磁気共鳴画像診断(MRI)の造影剤として、窒素原子内包フラーレン(N@C₆₀等)は量子コンピュータの分子素子として、希ガス原子内包フラーレン(R@C₆₀等)は高温超電導材料として、その高効率生成法の研究が世界中で活発に行われている。原子内包フラーレンの生成にはいくつかの方法があり、主にレーザー蒸発法、気体接触法、分子手術法、プラズマ法、原子注入法がある。レーザー蒸発法は、グラファイトと内包原子を含む混合物にレーザーを照射し、フラーレン分子の生成と原子内包を同時に行う方法であり、他の方法に比べてプロセスが単純だが、生成効率が悪く、内包フラーレンの単離が困難であるという欠点を持つ。他の四つの方法は全てフラーレン分子生成後に対象原子を内包する二段階のプロセスを必要とするが、レーザー蒸発法に比べて内包効率は高い。特に、プラズマ法と原子注入法は重元素に対する内包効率が高いことから、近年注目されている。プラズマ法では、フラーレン分子と対象原子をイオン化し、これを磁場中に閉じ込めるため、多数回衝突による効率的な内包が引き起こされる。生成された原子内包フラーレンは質量と電荷を選別した状態で固体表面上に堆積するため、単離に有利である。その一方で、プラズマ粒子同士のような様々な衝突も避けられないため、分子解離や結合反応が内包効率を制限してしまう。原子注入法では、フラーレン分子を蒸着した固体表面上に、対象原子のイオンビームや高エネルギー反跳核を入射することにより内包を行う。この方法では、内包対象原子が高密度の粒子ビームとして高密度に堆積したフラーレン分子に衝突するため、内包確率が高い。その一方で、内包フラーレンと非内包フラーレンが混在して固体表面上に堆積するので、単離が困難である。プラズマ法では窒素原子、原子注入法では放射性同位元素(Na, Zn, Ge等)の内包が報告されているが、Fe, Co, Ni等磁性金属原子の内包に成功したという報告はない。

(2) 以上のような学術的背景の下、研究代表者はプラズマ法と原子注入法の利点を併せ持つ新たな方法を考案した。すなわち、プラズマ法の長所である多数回衝突と、原子注入法の長所である高密度衝突の両方を実現する曲面間チャンネル入射法とも呼べる方法である。

2. 研究の目的

本研究の目的は、鉄原子含有自己組織化単分子膜を吸着した二対の固体表面間の狭ギャップ(以降、面間チャンネルと呼ぶ)に C₆₀ フラーレンイオンビームを入射することにより、鉄原子とフラーレン分子との低エネルギーの多数回すれすれ角衝突を実現し、磁性金属原子内包フラーレン分子の高効率生成法を開発することである。

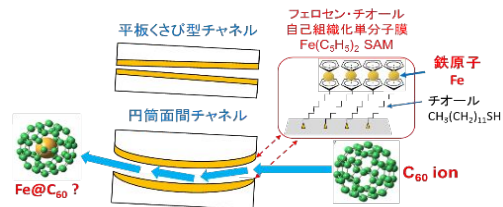


図1 本研究における実験方法の概念図

3. 研究の方法

(1) 本研究では、図1及び図2に示すように、C₆₀ フラーレンイオンビームを、フェロセンで終端されたチオール自己組織化単分子膜を吸着したガラス製の円筒面チャンネル(図2(a))または平板くさび型チャンネル(図2(b))に入射し、チャンネル内での多重散乱を経て出射した粒子の質量電荷比を「その場測定」とすると共に、それらを単結晶シリコン基板上に堆積した膜の元素分析を行った。

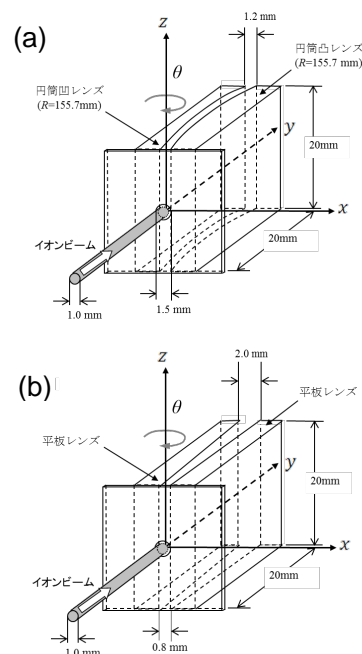


図2 円筒面チャンネル(a)と平板くさび型チャンネル(b)の構造

円筒面チャンネルと平板くさび型チャンネルはどちらも入射穴を通るZ軸の周りに回転でき、フラーレンイオンビーム軸に対して任意の角度θにチルトさせることができる。

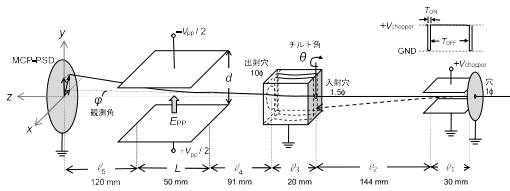


図3 質量電荷比の「その場」測定の様式図

これらのチャンネルを通過した粒子に対する質量電荷比の「その場測定」を行うため、図3のような実験装置を用いた。出射イオンの質量 m と価数 q の比(質量電荷比)は、外部電場 E_{PP} による変位 y と飛行時間 T を測定することにより、(1)式から求めることができる。

$$\frac{m}{q} = \frac{eLE_{PP}}{y} \left(\frac{L}{2} + l_5 \right) \left(\frac{T - \frac{l_1 + l_2}{v_0}}{l_3 + l_4 + l_5 + L} \right)^2 \quad (1)$$

ここで、 v_0 は入射イオンの速さである。なお、チャンネルを出射した粒子の変位 x と y は二次元位置敏感型イオン検出器(MCP-PSD)で測定した。

(2) 一方、円筒面間チャンネルまたは平板くさび型チャンネルを出射した粒子を単結晶シリコン基板に堆積した後、誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS)により、元素分析を行った。その場合、図3における平行平板電極とチャンネル出口の間にシリコン基板を設置した。シリコン基板には正のバイアス電圧を印加することにより、チャンネル出射イオンを減速できるようにした。

(3) フラーレンイオンビームは東洋大学バイオ・ナノエレクトロニクス研究センターのバイオナノ ECRIS ビームライン(図4)により生成した。ECRIS から引出した 4.8keV の C_{60}^+ 及び C_{60}^{2+} イオンを質量選別磁石により90度偏向させると共に、2組のアイントゥエルレンズにより集束し、衝突真空槽内に導入した。真空槽内の残留気体圧力は 1.0×10^{-6} Pa 以下程度である。

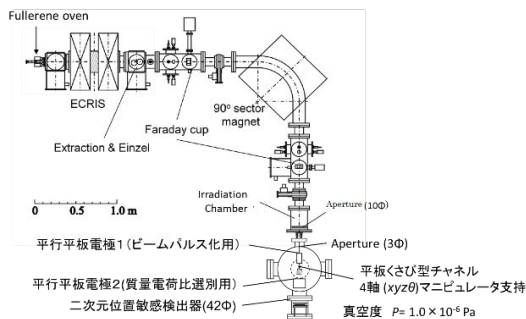


図4 東洋大学バイオナノ ECRIS ビームライン

4. 研究成果

(1) チャンネル通過粒子に対する質量電荷比

の「その場測定」の結果

4.8 keV の C_{60}^{2+} イオンを円筒面チャンネルと平板くさび型チャンネルに入射した際のチャンネル通過粒子に対する検出位置 xy 画像と価数 q 分布をそれぞれ、図5と図6に示す。

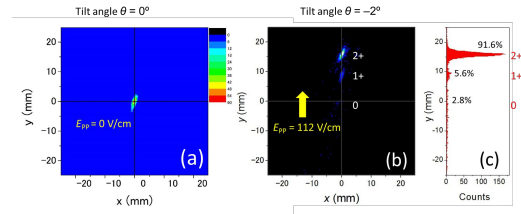


図5 円筒面チャンネルへの C_{60}^{2+} イオン入射時のチャンネル通過粒子に対する(a) xy 画像 ($\theta = 0^\circ$, $E_{PP} = 0$ V/cm), (b) xy 画像 ($\theta = -2^\circ$, $E_{PP} = 112$ V/cm), (c) 価数 q 分布 ($\theta = -2^\circ$, $E_{PP} = 112$ V/cm)

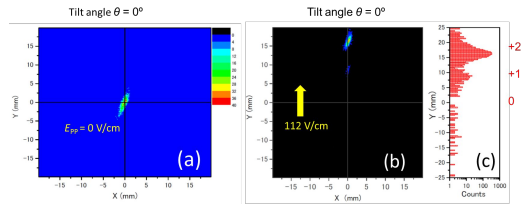


図6 平板くさび型チャンネルへの C_{60}^{2+} イオン入射時のチャンネル通過粒子に対する(a) xy 画像 ($\theta = 0^\circ$, $E_{PP} = 0$ V/cm), (b) xy 画像 ($\theta = 0^\circ$, $E_{PP} = 112$ V/cm), (c) 価数 q 分布 ($\theta = 0^\circ$, $E_{PP} = 112$ V/cm)

(a)はチルト角 $\theta = 0^\circ$ で平行平板電極の電場 $E_{PP} = 0$ V/cm の時に、チャンネルを通過した粒子の到達位置をカラーマップで表示した図である。これに対し、(b)はチルト角 $\theta = 0^\circ$ または -2° で平行平板電極の電場 $E_{PP} = 112$ V/cm の時に、チャンネルを通過した粒子の到達位置をカラーマップで表示した図である。(a)に比べて、電場により $+y$ 方向に変位すると共に3つのスポットに分裂した様子がはっきりと分かる。この3つのスポットへの分裂はチャンネル通過粒子の価数に起因するものであり、(c)はその価数分布を表している。大多数は2価イオンであるが、5%程度は1価イオンに、3%程度が中性であることが分かった。図5では、円筒面チャンネルを入射ビーム軸に対してわずかに傾けることにより、入射イオンとチャンネル内壁との衝突が顕著になった結果、チャンネル通過粒子の価数変化が大きくなった。この傾向は平板くさび型チャンネルでも見られた。どちらのチャンネルでも、価数 q に応じて分布がはっきりと分離したため、以降の分析に於いて、(1)式の質量電荷比 m/q に上述の価数 q を代入することにより、質量 m 分布を求めることが可能になった。

次に、チャンネル通過粒子の飛行時間 T 分布の結果、変位 y 、飛行時間 T 、及び上記の価数 q を(1)式に代入することにより求めた質量 m 分布の結果を、それぞれ図7と図8に

示す．図7は円筒面チャンネル，図8は平板くさび型チャンネルで，どちらも，(a)は飛行時間分布，(b)は質量 m 分布である．

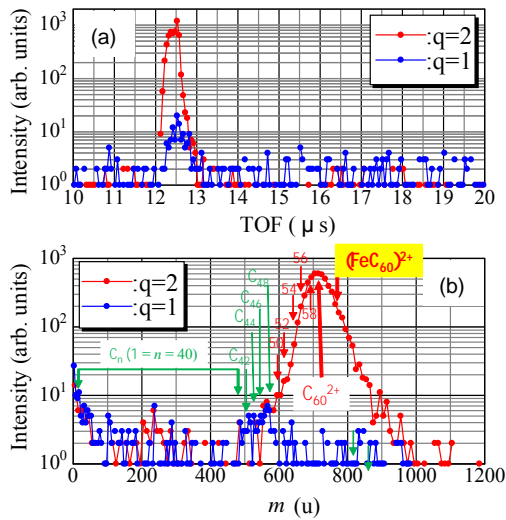


図7 4.8 keVの C_{60}^{2+} イオンを円筒面チャンネルに入射した時のチャンネル通過粒子の(a)飛行時間分布と(b)質量分布

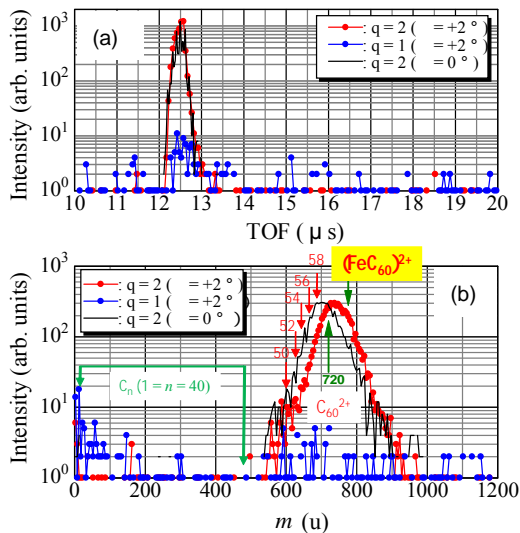


図8 4.8 keVの C_{60}^{2+} イオンを平板くさび型チャンネルに入射した時のチャンネル通過粒子の(a)飛行時間分布と(b)質量分布

1 価イオン (青) は，2 価イオン (赤) に比べて飛行時間分布の立ち上がりやや遅く， $m < 100$ u の解離断片イオンや 500 u $< m < 600$ u の小さめのサイズのフラレンイオン種が生成された．これは，チャンネル内壁で生じた電荷交換衝突がフラレン分子の炭素間結合の切断に寄与したためであると考えられる．これに対し，2 価イオンは電荷交換衝突を起こさない弾性的衝突が支配的に起こったため，クラスターサイズの大きな変

化は生じなかったと考えられる．

円筒面間チャンネルも平板くさび型チャンネルも，2 価イオンの主な成分は入射イオンと同じ C_{60}^{2+} イオンであるが，その分布は両者ともにクラスターサイズの大きい側に長く裾を引いている．このことは，チャンネル内壁に吸着しているフェロセン終端チオール分子との衝突によりフラレンイオンが標的の原子・分子を取り込んで出射したことを示している．さらに，図8の平板くさび型チャンネルにおいては，その質量変化はチルト角を 0° (黒線) から $+2^\circ$ (赤線) に傾けることによって $m \sim 35$ u 程度高質量側にシフトする現象が見出された．平板くさび型チャンネルの場合 (図8)，平板は元來入射ビーム軸に対して 2° 傾いているため，チャンネル自体を 2° チルトさせることにより，入射イオン全てが一方の平板の内壁に約 4° の角度で衝突することになる．内壁と衝突せずに通過するイオンがほとんどなくなり，かつ，入射角が2倍に増大したため，衝突による質量の増加が顕著になったと考えられる．高質量側への 35 u のシフトと高質量側への裾を有する質量分布は，鉄原子を結合した $(FeC_{60})^{2+}$ を含む領域にあるため，そのような複合イオンの生成が示唆される．以上の結果より， C_{60}^{2+} イオンとフェロセン・チオール分子との衝突により $(FeC_{60})^{2+}$ 複合イオンが生成されたと考えられる．

(2) 単結晶シリコン基板への堆積膜の誘導結合プラズマ質量分析結果

図9に，平板くさび型チャンネルを通過した粒子を単結晶シリコン基板に堆積した膜の誘導結合プラズマ質量分析(ICP-MS)結果を示す．

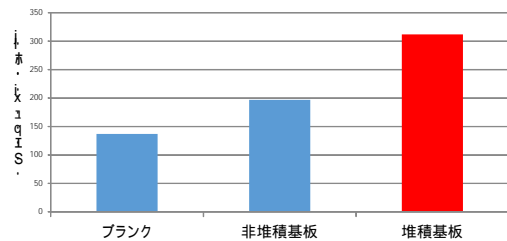


図9 平板くさび型チャンネルを通過した粒子を単結晶シリコン基板に堆積した膜の誘導結合プラズマ質量分析(ICP-MS)結果

ここで，図9における「ブランク」は試料を分析装置内に入れないときに得られた鉄原子強度，「非堆積基板」は堆積基板と共に衝突真空槽内に置いた非照射基板に対して得られた鉄原子強度をそれぞれ表す．これら二つの鉄原子強度 (水色) に比べ，「堆積基板」に対して検出された鉄原子強度 (赤) は有意に大きい．この結果から，チャンネル内壁での衝突の結果，少なくとも鉄原子を結合した複合粒子がチャンネルを通過したことが確

認められた。

(1) のその場質量分析結果と (2) の堆積膜の元素分析の結果を総合的に判断すると、フラレン分子と鉄原子の結合したフラレン・鉄複合クラスターの生成に成功したと結論できる。すなわち、本研究の目的の一つである鉄原子とフラレン分子との低エネルギーのすれすれ角衝突を実現することに成功し、新しいフラレン・鉄複合クラスター分子の生成を確認した。一方、现阶段では鉄原子の内包を確認するまでには至らず、それが今後の課題である。

<引用文献>

- S. Biri *et al.*, **77** (2006) 03A314.
S.K. Saha *et al.*, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B **243** (2006) 277.

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)

- Kenji Motohahi, Nobumasa Miyawaki, Yuichi Saitoh, Shiro Matoba, Guiding of 4MeV C^+ and C^{4+} ion beams using cylindrical glass channel, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, Vol. 56, 2017, pp. 046301 - 1 - 046301 - 6 10.7567/JJAP.56.046301
Kenji Motohahi, Yuichi Saitoh, Nobumasa Miyawaki, Kazumasa Narumi, Shiro Matoba, Kinetic Energy Distribution of 4-MeV- C^{4+} Ions Transmitted through a Curved Glass Channel, JAEA Takasaki Annual report 2014, 査読有, Vol. JAEA-Review 2015-022, 2016, p. 131 - 131 10.11484/jaea-review-2015-022

[学会発表](計21件)

- 立川 知樹、内田 貴司、本橋 健次、フェロセンで覆われた C_{60} イオンを入射した際の出射粒子の質量分析、第 64 回応用物理学会春季学術講演会、2017 年 3 月 16 日、パシフィコ横浜(神奈川県・横浜市) 石井 州、真瀬 透仁、本橋 健次、一對の光学レンズの隙間に入射した低速多価イオンビームの透過特性、第 64 回応用物理学会春季学術講演会、2017 年 3 月 15 日、パシフィコ横浜(神奈川県・横浜市) 本橋 健次、齋藤 勇一、宮脇 信正、鳴海 一雅、ガラス円筒面間チャンネルでガイドされた 4MeV- C^{q+} イオン($q=1, 4$)のエネルギー分布、第 1 回 QST 高崎研シンポジウム、2017 年 1 月 26 日、量子科学技術研究開発機構高崎量子応用研究所(群馬県・高崎市) Takashi Uchida, Synthesis and Modification of Carbon Nanostructures utilizing Plasma and Ion Beam, 2016 RBS International

Workshop on Biocompatible Nanomaterials and Nanodevices for Bio-Medical Applications, December 15-17, 2016, Kuala Lumpur (Malaysia)

- 本橋 健次、立川 知樹、内田 貴司、フェロセン終端チオール自己組織化単分子膜表面での C_{60} イオン散乱、原子衝突学会第 41 回年会、2016 年 12 月 10 日、富山大学五福キャンパス(富山県・富山市) Kenji Motohashi, Tomoki Tachikawa, Takashi Uchida, Mass spectroscopy of fullerene ions scattered on glass surfaces covered with ferrocene molecules, The 14th International Symposium on Bioscience and Nanotechnology, November 24, 2016, Kawagoe campus, Toyo University, (Japan) 立川 知樹、内田 貴司、本橋 健次、フェロセン終端チオール自己組織化単分子膜表面での 4.8keV- C_{60} イオンの散乱過程、日本物理学会 2016 年秋季大会、2016 年 9 月 14 日、金沢大学角間キャンパス(石川県・金沢市) 立川 知樹、内田 貴司、本橋 健次、フェロセン終端チオール自己組織化単分子膜表面での 4.8keV- C_{60} イオンの散乱過程、日本物理学会第 71 回年会、2016 年 3 月 19 日、東北学院大学泉キャンパス(宮城県・仙台市) Takashi Uchida, Carbon nanostructures for Biomedical Imaging/sensing, First SQU International Chemistry Conference "Recent Trends in Drug Development", November 10-12, 2015, Muscat (Sultanate of Oman) 本橋 健次、齋藤 勇一、宮脇 信正、的場 史朗、鳴海一雅、円筒ガラス凹凸レンズの面間チャンネルに入射した 4MeV- C^{q+} イオン($q=1, 4$)のビームガイド効果、第 10 回高崎量子応用研究シンポジウム、2015 年 10 月 8 日、日本原子力研究開発機構高崎量子応用研究所(群馬県・高崎市) 立川 知樹、内田 貴司、本橋 健次、自己組織化単分子膜表面での 4.8-keV C_{60}^{2+} イオン散乱による鉄原子内包の試み、原子衝突学会第 40 回年会、2015 年 9 月 28 日、首都大学東京南大沢キャンパス(東京都・八王子市) 本橋 健次、立川 知樹、対向するガラス円筒凸面と凹面の隙間に入射した 4.8-keV C_{60}^{q+} ($q=2, 3$)イオンの透過特性、原子衝突学会第 40 回年会、2015 年 9 月 28 日、首都大学東京南大沢キャンパス(東京都・八王子市) 本橋 健次、立川 知樹、4.8keV- C_{60}^{q+} ($q=2, 3$)イオンのガラス円筒面間チャンネル透過、日本物理学会 2015 年秋季大会、2015 年 9 月 16 日、関西大学千里山キャンパス(大阪府・吹田市) Takashi Uchida, Richard Racz, Masayuki Muramatsu, Yushi Kato, Atsushi Kitagawa, Sandor Biri, Yoshikazu Yoshida,

Functionalisation of Fullerenes Utilizing Plasma and Ion Beam, NanotechC15 (Carbon nanoscience and Nanotechnology), September 14-17, 2015, Corpus Christi College, Oxford (UK)

Takashi Uchida, Richard Racz, Masayuki Muramatsu, Yushi Kato, Atsushi Kitagawa, Sandor Biri, Yoshikazu Yoshida, Two-Chamber Configuration of Bio-Nano ECRIS for Fullerene Modification, 16th International Conference on Ion Source, August 23-28, 2015, New York (USA)

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

本橋 健次、齋藤 勇一、宮脇 信正、的場 史朗、鈴木 優紀、円筒ガラス凹凸レンズの面間チャネルに入射した 4MeV-C⁴⁺ イオンの透過特性、第 9 回高崎量子応用研究シンポジウム、2014 年 10 月 9 日、高崎シティーギャラリー(群馬県・高崎市)

Takashi Uchida, Introduction to Carbon Nanomaterials and Lectures at the Graduate School of Interdisciplinary New Science, Toyo University-JEOL Visit Programme, September 17, 2014, Sultan Qaboos University, (Sultanate of Oman)

石原 聖也、内田 貴司、吉田 善一、鉄イオン照射による鉄内包フラーレンの生成と高速液体クロマトグラフィによる分析、第 75 回応用物理学会秋季学術講演会、2014 年 9 月 17 日、北海道大学札幌キャンパス(北海道・札幌市)

Takashi Uchida, Introduction to Carbon Nanomaterials, 1st International Seminar on Application of Bio-Nano Technology in Medicine, September 16, 2014, Riyadh (Kingdom of Saudi Arabia)

- ② 本橋 健次、齋藤 勇一、宮脇 信正、的場 史朗、鈴木 優紀、ガラス円筒凸レンズと凹レンズの狭ギャップに入射した C⁴⁺(4MeV)イオンの透過特性、日本物理学会 2014 年秋季大会、2014 年 9 月 8 日、中部大学春日井キャンパス(愛知県・春日井市)

〔図書〕(計 0 件)
なし

〔産業財産権〕

出願状況(計 1 件)

名称：金属原子内包フラーレン生成装置
発明者：本橋 健次、内田 貴司、吉田 善一
権利者：学校法人東洋大学
種類：特許
番号：特願 2014-264024、特開 2016-124712

出願年月日：2014 年 12 月 26 日
国内外の別：国内

取得状況(計 1 件)

名称：イオンビーム軌道制御装置
発明者：本橋 健次
権利者：学校法人東洋大学
種類：特許
番号：第 5550042 号
取得年月日：2014 年 7 月 16 日
国内外の別：国内

〔その他〕
ホームページ等
東洋大学理工学部生体医工学科教員紹介(本橋健次)
<http://ris.toyo.ac.jp/profile/ja.09d82e3d424baf4235d89d03011450fa.html>
東洋大学理工学部生体医工学科原子物理工
学研究室
<http://www.toyo.ac.jp/nyushi/undergraduate/sce/d/bme/laboratory/motohashi.html>
東洋大学大学院学際・融合科学研究科バイ
オ・ナノサイエンス融合専攻教員紹介(内田
貴司)
<http://ris2.toyo.ac.jp/profile/ja.081e31a2227269e95ed65988f8f9fc9b.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

本橋 健次 (MOTOHASHI, Kenji)
東洋大学・理工学部・教授
研究者番号：5 0 2 5 1 5 8 3

(2)研究分担者

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：9 0 4 7 0 3 4 3

(3)連携研究者

なし

(4)研究協力者

なし