



液相中レーザーアブレーションを用いた新奇炭素系 ナノ構造の創製と物性に関する研究

田畑, 博史

(Degree)

博士 (理学)

(Date of Degree)

2007-03-25

(Date of Publication)

2012-05-08

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲4013

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1004013>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



博 士 論 文

**液相中レーザーアブレーションを用いた
新奇炭素系ナノ構造の創製と物性に関する研究**

平成19年2月

神戸大学大学院自然科学研究科

田畑 博史

目次

第 1 章	序論	1
1.1	はじめに	1
1.2	炭素物質	2
1.2.1	結合形態と炭素同素体	2
1.2.2	ナノ構造の炭素同素体	3
1.2.3	炭素物質のラマンスペクトル	4
1.3	ポリイン	5
1.4	フラーレンナノ粒子	7
1.5	液相中レーザーアブレーションを用いたナノ構造作製	9
1.5.1	レーザーアブレーション	9
1.5.2	液相中レーザーアブレーション	10
1.6	本論文の構成	12
参考文献		13
第 2 章	ダイヤモンド粒子の液相中レーザーアブレーションによる長鎖ポリイン の高収率生成	19
2.1	はじめに	19
2.2	実験方法	20
2.2.1	試料作製法	20
2.2.2	炭素源に用いたターゲット粒子	21
2.2.3	紫外可視吸収 (減光) 測定	22
2.2.4	ラマン分光測定	24
2.2.5	透過型顕微鏡観察	24
2.3	実験結果	25
2.3.1	レーザー照射によるポリイン混合溶液の生成	25

2.3.2	ポリイン生成量の評価	26
2.3.3	ダイヤモンド粒子から生成するポリイン	27
2.3.4	ダイヤモンド粒子の粒径の効果	34
2.3.5	ダイヤモンド粒子のグラファイト化の効果	36
2.4	考察	37
2.4.1	各炭素源から生成されるポリインの収率	37
2.4.2	長鎖ポリインの形成メカニズム	39
2.4.3	ポリインの収率	42
2.5	まとめ	43
参考文献		45
第 3 章 ポリイン分子のラマン分光		47
3.1	はじめに	47
3.2	実験方法	50
3.2.1	サイズ選別されたポリイン溶液試料の準備	50
3.2.2	ラマン分光測定	51
3.2.3	ラマン分光	51
3.2.4	理論計算	52
3.3	計算および実験結果と考察	52
3.3.1	計算結果	52
3.3.2	紫外可視吸収スペクトル	58
3.3.3	NR スペクトル	58
3.3.4	他のポリインとの比較	66
3.3.5	SERS スペクトル	69
3.3.6	SERS スペクトルの時間的变化	73
3.3.7	SERS スペクトルの濃度依存性	77
3.3.8	ポリイン混合溶液のラマンスペクトル解析	78
3.4	まとめ	82
参考文献		85
第 4 章 貧溶媒中のフラーレン結晶のレーザー照射による微粒子化		89
4.1	はじめに	89
4.2	実験方法	90

4.2.1	試料作製	90
4.2.2	紫外可視吸収測定	92
4.2.3	電子顕微鏡観察	92
4.2.4	ラマン分光・赤外吸収測定	92
4.3	実験結果と考察	93
4.3.1	レーザー照射によるフラーレン分散液の変化	93
4.3.2	分散液の安定性	94
4.3.3	分散粒子のキャラクタリゼーション	95
4.3.4	フルエンス依存性	99
4.3.5	照射時間依存性	104
4.3.6	波長依存性	105
4.3.7	微粒子の形成メカニズム	107
4.4	まとめ	108
参考文献		111
第 5 章 結論		113
謝辞		116
研究業績目録		117

第 1 章

序論

1.1 はじめに

直径が 100 nm 以下の大きさの固体構造は、ナノ粒子あるいはナノ構造とよばれ、比表面積の増大や量子閉じ込め効果等の影響で、様々な特性 (例えば、光学的、電子的、化学的、機械的特性など) においてバルクとは異なる性質を示す。とくに、クラスターと呼ばれる直径数 nm 程度以下の粒子となると、分子としての性格が強くなり、粒子の構成原子数や結合状態が粒子の物性を完全に支配するようになる。近年、このようなナノ構造の特異な性質に、多くの研究者が関心を寄せるようになり、ナノ構造の研究はナノサイエンスやナノテクノロジーと呼ばれる現在の先端科学技術の一翼を担う研究分野にまで、発展してきた。

このナノ構造研究の発展は、ナノ構造の作製プロセスの発展によって支えられてきたといっても過言ではない。これまで様々な作製プロセスが開発され、その度に新奇の構造を持ったナノ構造が発見されてきた。例えば、現在の代表的なナノ構造であるフラーレンやカーボンナノチューブの発見やその後の研究の進展にはレーザーアブレーション法やアーク放電法等の作製プロセスの発展は欠かせないものであった。

本論文で扱う液相中レーザーアブレーションは、多くの新奇ナノ構造を生み出す可能性を秘めた新しい方法として、近年注目されているプロセスである。著者は、この液相中レーザーアブレーション法で得られるナノ構造のうち、炭素物質に焦点を絞り、その生成メカニズム及びその物性について研究してきた。具体的には、sp 炭素で構成される一次元炭素鎖分子 (ポリイン) と粒径数十～数百 nm 程度の C₆₀ ナノ粒子である。

本章は以下のような構成となっている。まず、バルク状物質とナノ構造物質の多種多様な炭素同素体を、結合形態に基づいて分類した後、本論文で扱う炭素ナノ構造のポリインとフラーレンナノ粒子について述べる。続いて、本論文のナノ構造作製方法である液相中

レーザーアブレーションの特徴について述べる。最後に本論文の目的と構成について述べる。

1.2 炭素物質

1.2.1 結合形態と炭素同素体

炭素 C は原子番号 6、IV 族の元素である。炭素は sp^3 、 sp^2 、 sp の三種類の混成軌道を取ることができ、他の IV 族元素の Si や Ge にはない、様々な構造の同素体を持つという特徴がある [1, 2]。

最もよく知られた炭素の同素体はダイヤモンドとグラファイトである。ダイヤモンドは炭素原子が sp^3 混成軌道をとって結晶を構成したものであり、元素単体で最も高い硬度と熱伝導率を持つ。ダイヤモンドを構成する炭素原子は 4 個の価電子を正四面体方向に配置して隣接する原子と σ 結合を形成し、3 次元的な広がりを持った強固で等方的な結晶となっている。グラファイトは炭素原子が sp^2 混成軌道をとった場合の結晶形態である。グラファイトはグラフェンと呼ばれる六角網平面構造を基本構造としている。このグラフェンは、炭素原子の 3 個の価電子が同一平面内の隣接する炭素原子と σ 結合することで形成されている。残り 1 個の価電子はこの平面に対して垂直方向に配向した π 軌道を形成し、 π 電子の相互作用による弱い力 (van der Waals 力) でグラフェン同士を結びつけ、層状構造を形成している。この構造のためにグラファイトは異方性をもつ。

このダイヤモンドとグラファイト以外に、 sp 混成炭素で構成される炭素同素体としてカルビンと呼ばれる物質が存在すると考えられている [3]。カルビンは炭素原子の 4 個の価電子の内、2 個が隣の炭素原子と σ 結合で結びついて形成する無限に伸びた鎖状構造を基本構造としている。炭素原子の残り 2 個の価電子は σ 結合の軸を z 軸とした場合の x 軸、 y 軸方向にそれぞれ π 軌道を形成する。 π 軌道電子は共鳴の仕方によって、一重結合と三重結合とが交互に並んだ $[-C\equiv C-C\equiv C-]$ ポリイン (α -カルビン) と二重結合が連なった $[=C=C=C=C=]$ クムレン (β -カルビン) に区別される。この炭素鎖が互いに π 電子相互作用によって束状の結晶を構成する。このカルビンは炭素の高温状態の安定相と考えられており、通常の常温、大気下の環境では非常に不安定な物質である。そのため、現在までにマクロスコピックな量のカルビンの合成は成功しておらず、明確な構造や特性はよく分かっていない。このカルビンに代わってカルビノイド物質と呼ばれる、 sp 炭素から成る炭素鎖が他の混成状態の炭素に混じって高濃度に含まれる複合物質の研究が盛んに行われている [3]。カルビノイド物質は電気化学的方法やクラスター堆積法等、様々な方法で作製されており、カルビンを構成する一次元炭素鎖の性質を解明する上で重要な物質に位置

づけられている。

1.2.2 ナノ構造の炭素同素体

長い間、常温大気下で安定して存在する炭素同素体はダイヤモンドとグラファイトだけと考えられていた。ところが、1985年のKrotoとSmalleyら[4]によるフラーレン(C_{60} 、 C_{70} 、etc.)の発見により、その認識は一変した。もっともよく知られたフラーレン、 C_{60} は60個の炭素原子のみで構成され、12個の五員環と20個の六員環でできた接頭二十面体構造(サッカーボール状の構造)をもった直径0.7 nm程度の分子あるいはクラスターである。一般にフラーレンは12個の五員環と2個以上の六員環からなる、 C_{24} 以上のサイズの球殻状に閉じた一群の炭素分子の総称である。フラーレンは、Krotoらがレーザー蒸発によって発生させた炭素クラスターの質量分析を行っている際に偶然発見したものである。当初、この C_{60} がサッカーボール状の構造をしているということは単に推測でしかなかったが、その後、核磁気共鳴やその他の分析方法によってその推測が正しいことが確かめられている。しかし、発見されてしばらくは生成量が微量であるため、十分な分析は行われなかった。

フラーレンの本格的な研究は、1990年にKrätschmerとHufmannによって[5]、フラーレンの大量合成法が開発されて以降に始まった。Krätschmerらは、炭素電極を抵抗加熱で蒸発させて作った炭素煤の中に数%のフラーレンが含まれていることを発見した。フラーレン C_{60} や C_{70} は芳香族溶媒(トルエンやベンゼン等)に溶解し、この性質のおかげで、炭素煤の中から抽出することができた。こうして抽出されたフラーレン溶液から溶媒を蒸発させると、フラーレンは分子結晶を形成した。このフラーレン結晶は、時にフラーライトとも呼ばれ、ダイヤモンド、グラファイトにつづく炭素第3の固体形態となった。

この新しいナノメートルサイズの炭素同素体の発見が契機となって、炭素ナノ構造が注目されるようになり、次々に新たな構造が発見された。1991年には、Iijimaによって、アーク放電によるフラーレン形成プロセスの陰極堆積物中で、多層のグラファイトが同心円筒状構造になった多層カーボンナノチューブ(multi-walled carbon nanotube; MWCNT)が発見された[6]。続いて、単一層のグラフェンが円筒状にになった単層カーボンナノチューブ(single-walled carbon nanotube; SWCNT)も発見された[7-9]。このカーボンナノチューブの発見によってさらに炭素ナノ構造の研究に拍車がかかり、カーボンオニオン[10]、カーボンナノカプセル[11, 12]、カーボンナノホーン[13]、カーボンピーポッド[14]など新奇のナノ構造が続々と報告されている。このような炭素ナノ構造は閉じた籠状構造が基本となっており、一般的にフラーレンファミリーと呼ばれている。

このフラーレンファミリーはその構造の多様性と特殊性のために注目されることが多い

が、それ以外に、バルク炭素物質 (ダイヤモンド、グラファイト、カルビン) の基本構造と同じ構造をもつ炭素ナノ構造が存在する。ダイヤモンド構造を持つナノ構造としては、爆発法で形成されるナノダイヤモンドがある [15]。この物質は約 5nm の粒径を持ったダイヤモンドナノ結晶で、通常は強く結びついた凝集状態の 2 次粒子として存在している。最近、この凝集状態を解消できるようになり、新たな応用の可能性が注目されている。グラファイト構造をもつナノ構造には、10 nm 程度の広がりを持つ一層のグラフェンであるナノグラフェンがある [16]。ナノグラフェンの開いた構造では、エッジ構造が電子物性に重要な役割を果たし、閉じた π 電子系からなるフラーレンやカーボンナノチューブなどとは異なる電子状態を形成し、またバルクグラファイトとも異なったものになることが、最近の理論や実験から明らかにされつつある。カルビン構造の基本構造である一次元炭素鎖構造を持つナノ構造には、直鎖クラスターや本論文で扱うポリインが相当する [17]。カルビンの合成が実現できていない現段階において、これらの一次元炭素鎖ナノ構造もカルビンの物性解明につながる重要な物質に位置付けられている。

図 1.1 はバルク炭素物質と炭素ナノ構造物質をそれぞれの結合形態ごとに分類したものである。フラーレンファミリーに属する物質はグラフェン構造に曲率を持っているので、その炭素原子の混成軌道はひずみをうけ、純粋な sp^2 混成軌道ではなく sp^2 と sp^3 の中間状態になる。Haddon ら [18] の解析によれば、 C_{60} の混成軌道は $sp^{2.278}$ と報告されている。よりサイズの大きなフラーレンやカーボンナノチューブ、カーボンオニオン等では、グラフェンは曲率は小さくなるので、実際は、ほとんど sp^2 混成軌道と変わらない [19]。

1.2.3 炭素物質のラマンスペクトル

炭素物質の構造・物性に混成状態が大きく関係していることはすでに述べたとおりであるが、この混成状態を調べるのに、もっとも簡便で効果的な方法がラマン分光測定である。一般に、ラマンバンドの振動数は原子同士の結合強度が強いほど高波数側に表れる。炭素原子同士の結合強度は、 $C-C < C=C < C\equiv C$ であるので、 sp^3 、 sp^2 、 sp の順に振動数が高くなる。

図 1.2 に、ダイヤモンド、グラファイト、 C_{60} 結晶、直鎖状炭素を豊富に含んだクラスター堆積膜のラマンスペクトル [20] を示す。ダイヤモンドは 1330 cm^{-1} 付近、グラファイトは 1580 cm^{-1} 付近に特徴的なラマンバンドが現れる。 C_{60} 結晶のラマンスペクトルには複数のピークが現れているが、その中でも 1469 cm^{-1} に現れる pentagonal pinch mode [21] と呼ばれるバンドが圧倒的に強い強度をもっている。直鎖状炭素を豊富に含んだクラスター堆積膜のラマンスペクトルには、 1500 cm^{-1} 付近と、 2100 cm^{-1} 付近にブ

	sp^3	sp^2	sp	$sp^n_{(2 < n < 3)}$
Bulk crystalline form	diamond	graphite	carbyne	fullerites
Nano-structured or nano-crystalline form	nano-diamond	nano-graphene	linear-clusters POLYYNES	fullerenes (C ₆₀ , C ₇₀ , etc.) SWCNTs MWCNTs carbon onion carbon nanohorn peapod FULLERENE-NANOPARTICLES etc.

図 1.1 結合形態によるバルク炭素と炭素ナノ構造の分類

ロードなバンドが現れている。1500 cm^{-1} 付近のバンドは、主に sp^2 炭素からなるアモルファスカーボンによるラマンバンドである。一方、2100 cm^{-1} のバンドは sp 炭素から成る直鎖状炭素のラマンバンドである。このバンドはポリインとクムレンのバンドから構成され、ポリイン $[-C\equiv C-C\equiv C-]$ のバンドのほうがクムレン $[=C=C=C=C=]$ のバンドより振動数がわずかに高くなると考えられている [22]。しかし、試料の構造が明確でないため、これらのバンドの同定は現在でも十分に明らかになっていない。

1.3 ポリイン

ポリインは炭素三重結合 $C\equiv C$ が一重結合 $C-C$ を介して複数個繋がった鎖状炭素分子の総称である。炭素鎖の両端は別の原子あるいは分子団により終端されており、一般に $R-(C\equiv C)_m-R$ (m : 自然数、 R は原子、あるいは分子団) や C_nR_2 (n : 偶数) と表される。最も単純な構造をもつポリインは両端に水素原子がついた水素終端ポリイン C_nH_2 である。本論文では、この水素終端ポリインを単にポリインと呼ぶことにする。このポリインおよびその関連分子は特に天文学と物質科学の分野で関心の高い物質である [17]。この分子は星を取り巻く殻 (circumstellar shell) に豊富に存在すると考えられており [23]、天文学において正体不明の光の吸収スペクトルとして知られる『拡散星間バンド (diffuse interstellar bands)』の原因物質の候補に挙げられている [23, 24]。そのため、分光学的研究、特に紫

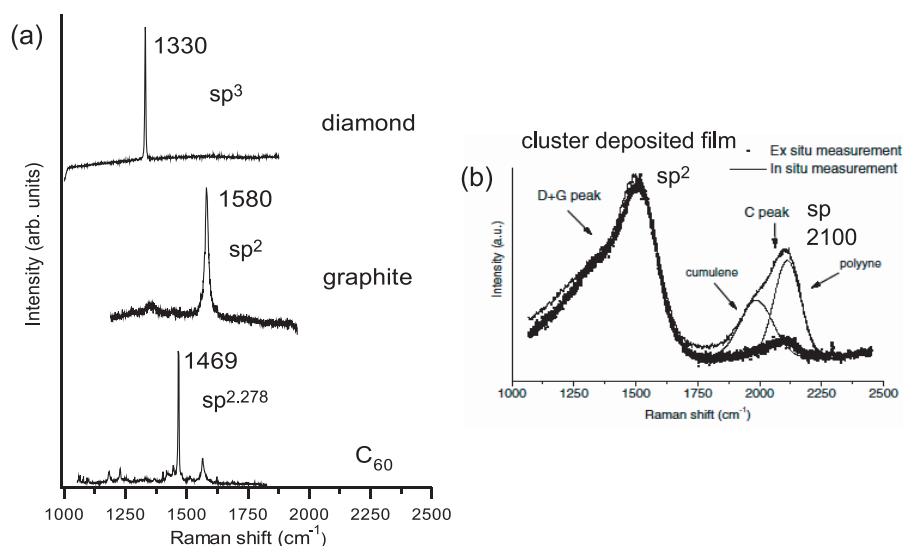


図 1.2 (a) ダイヤモンド、グラファイト、フラーレン C_{60} のラマンスペクトル、(b) 直鎖状炭素を豊富に含んだクラスター堆積膜のラマンスペクトル [20]

外・可視・赤外領域の吸収分光が盛んに行われている [29–35]。

ポリインは、他の炭素ナノ構造との関係も重要である。そもそもフラーレンの発見は、宇宙電波観測でシアノポリイン $H-(C\equiv C)_n-C\equiv N$ をみつけた Kroto が、それを実験室で再現しようと、ライス大学の Smalley や Curl と共にはじめたのがきっかけであった [4, 25]。このことから分かるように、ポリインはフラーレンやカーボンナノチューブの前駆体として生成に深くかかわっていると考えられている [26–28]。

ポリインの物質科学における関心は、やはりその特異な幾何学的構造に由来するもの中心となる。末端の水素原子以外は sp 混成炭素だけで構成される直線状の構造は、概念物質であるカルビンの構成要素にあたる。そのためポリインはカルビンの物性を推測するためのモデル物質として [3]、その電子構造や振動状態の研究が理論を中心として盛んに研究されている [36–43]。また、この分子は炭素骨格全体に広がる共役 π 電子を持つために、分子ワイヤーとして使うことのできる一次元導電性物質 [44] や非線形光学材料 [45] としての応用が期待されている。

しかし、このように様々な分野で興味をもたれているにもかかわらず、実際には、分光学的分析以外の実験的研究はほとんど進展していない。それには主に2つの理由が考えられる。1つ目はポリインの安定性が低いことである。ポリインをはじめとする sp 混成炭素は非常に不安定で、反応しやすい物質である [46]。常温・大気下では cross-linking 反応や酸素との反応によってより安定な sp^2 混成状態に変化しやすい。そのためポリインは固体として扱うことは困難であり、分析は通常、ガス中、低温マトリクス中、あるいは希釈

溶媒中に孤立分散させた状態で行われる。ポリインを安定化させる方法として、ポリイン鎖の両端をデンドリマーのような巨大分子団で終端する方法が提案されている [47]。また、最近ではポリインをカーボンナノチューブに内包させると、大気下でも長期にわたって安定に存在できるようになることが報告されている [48]。

2つ目の理由はポリインの作製が困難であることである。ポリインは市販されておらず、実験に用いようとすれば、自前で作製する必要がある。最もよく知られたポリインの合成法は、1972年に、Eastmondらによって初めて成し遂げられた方法で、アセチレン類を前駆体としてカップリング反応 (Hay coupling) を用いて炭素鎖を延ばす方法である [49]。この方法で Eastmond は、最長 $C_{24}H_2$ までの水素終端ポリインの単離に成功している。それ以降も、様々な合成方法が提案されているが [44]、基本的にカップリング反応を利用する方法は変わっていない。このカップリング反応による合成は、多段階の過程を必要とするため手順が複雑で、高度の有機合成の知識を必要とする。そのため有機合成を専門としない研究者にとって、敷居の高い物質である。

最近、これに変わる画期的なポリインの作製方法が Tsuji ら [50] と Cataldo [51] によって相次いで提案された。これらは従来から炭素ナノ構造を作製するのに用いられてきたレーザーアブレーションやアーク放電を液相中で行い、発生した炭素蒸気の凝集で、ポリインを自己形成させる物理的作製法である。これらの方法を、それぞれ液相中レーザーアブレーション法と液相中アーク放電法と呼ぶ。図 1.3 にその作製装置を示す。これらの方法では、 $C_8H_2 \sim C_{16}H_2$ のポリインを一度に生成することができ、生成されたポリインは溶媒中に蓄積される。これらの方法は、フラーレンやカーボンナノチューブなどの炭素ナノ構造を扱ってきた研究者にとって非常に身近な方法であるので、今後、炭素ナノ構造としてのポリインの研究が進展することが期待される。

1.4 フラーレンナノ粒子

Krättschmer ら [5] によるフラーレンの大量合成法の発見以降、フラーレンの物理的・化学的特性の研究は飛躍的に進展し、フラーレンやそれに関連する物質の多くの興味深い特性が明らかになり、また、これらの特性に基づいてさまざまな応用が提案されてきた。フラーレンの特性のうち最も重要なものの一つが一重項酸素の光増感剤としての特性である。基底状態にあるフラーレン C_{60} は可視光照射により光励起され一重項励起 C_{60} になり、この一重項励起 C_{60} はほとんど蛍光を発することなく系間交差反応により三重項励起 C_{60} に変換される。 C_{60} をベンゼンに溶かして 532 nm の光を照射した場合、生成した三重項励起 C_{60} は溶存酸素にエネルギーを渡して一重項酸素が生成する。この量子収率は 0.96 とほぼ定量的であり、代表的な一重項酸素生成剤のローズベンガルと同程度かそ

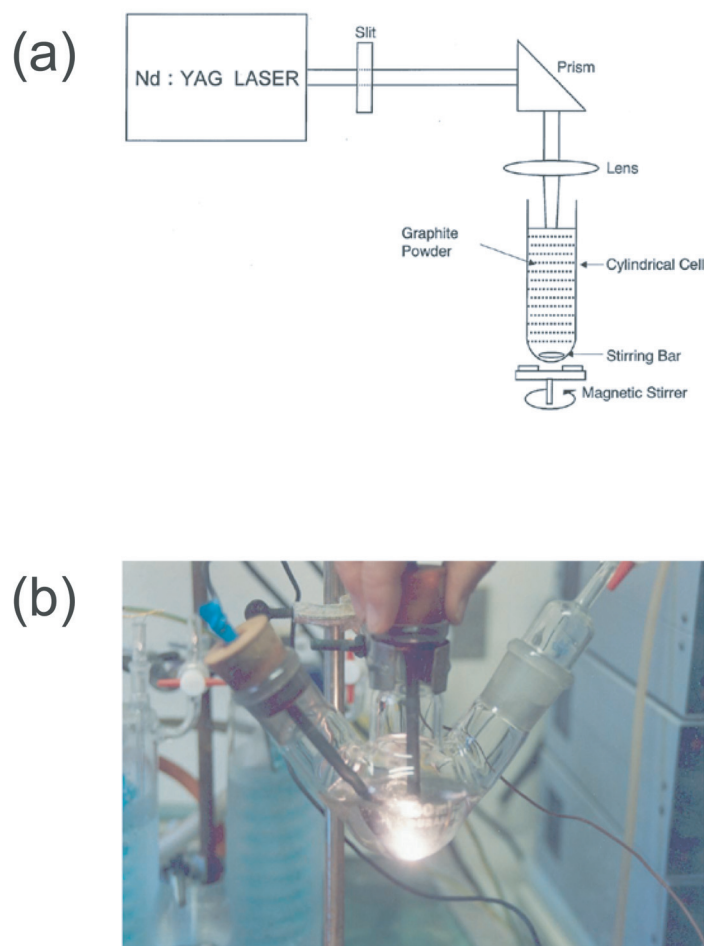


図 1.3 ポリインの物理的作製法。(a) 液相中レーザーアブレーション法 [50]、(b) 液相中アーク放電法 [51]

れ以上の値と報告されている [52, 53]。この一重項酸素は細菌や細胞に対して高い殺傷効果があることが知られており、例えば癌細胞に光増感剤を注入し、光照射で局所的に一重項酸素を発生させて癌治療を行う光線力学療法 (photodynamic therapy; PDT) への応用が考えられる [54, 55]。このように高い生物作用を示すフラーレンはバイオ・医療・食品等の分野への応用が期待されている [54, 56–58]。また、このフラーレンの生物作用のネガティブな面として、フラーレンが自然環境へ放出された場合の生物への影響が心配されており、最近ではフラーレンの生物への毒性を評価する研究も行われ始めている [59–62]。

フラーレンの生物試験を行う上で、まず最初の障害となるのが、フラーレンの難溶性の性質である。フラーレンは二硫化炭素やベンゼン系の有機溶媒には溶けるが、水や水と混和するアルコール等の極性溶媒にはほとんど溶けない [63]。そこで、生物試験を行う際に

は、フラーレンを誘導体化して水に対する溶解性を向上させる方法 [64,65] や未修飾のフラーレンを界面活性剤などに取り込ませて水溶化する方法 [56,66,67] が用いられている。これらはフラーレンを水に溶解させる有効な方法である一方で、フラーレン自体の性質を変えてしまう可能性がある。そこで、これらの方法とは別のアプローチとして、フラーレンを分子として溶解させるのではなく、ナノ粒子の形で水や極性溶媒に分散させる方法が提案されている [61,68–76]。

フラーレンナノ粒子はフラーレン分子が凝集あるいは結晶化してできた直径数 nm～数百 nm の粒子である。この粒子の特徴は、表面活性剤等を加えずとも、長期にわたって安定して極性溶媒中に分散することである。それゆえ、フラーレンナノ粒子は化学修飾されていないフラーレン自体の生物活性を評価するのに都合がよい。また、ある特定のサイズのナノ粒子は癌組織に選択的に集積することが報告されており [77,78]、適当なサイズを持ったフラーレンナノ粒子を PDT の光増感剤として用いれば、癌組織のみを選択的に壊死させることができるかもしれない。一方で、このフラーレンナノ粒子の光物理・光化学的性質は溶液中に存在するフラーレン分子とは大分異なっているという報告もあり [79,80]、更なる研究が必要である。

1.5 液相中レーザーアブレーションを用いたナノ構造作製

1.5.1 レーザーアブレーション

レーザーアブレーションは、パルスレーザー光を固体表面に照射する場合、その照射強度がある閾値以上になると、固体表面から中性原子、分子、正負のイオン、ラジカル、クラスター、電子、光 (光子) が爆発的に放出される現象である [81]。こうして放出される粒子群はプルームとよばれ、このプルーム内部の温度は、照射するフルーエンスの大きさにもよるが、数千℃～1 万℃になるといわれている。この放出される高密度の粒子群を He、Ar 等の希ガス雰囲気の中で凝集させると、クラスターやナノ粒子が形成される。このようにクラスター・ナノ粒子を形成させるための高密度蒸気を発生させる手段にレーザーアブレーション現象を用いる方法をレーザーアブレーション法と呼ぶ。同様に蒸気の凝集によるクラスター・ナノ粒子の作製方法には、他に抵抗加熱法やアーク放電法などがあるが、レーザーアブレーション法には次のような特長がある。

- (1) **ターゲット材料の高選択性**：レーザー光を吸収する材料であれば、どのようなターゲット材料でも蒸発させることができ、高融点材料や通電加熱が不可能な絶縁体材料などの蒸発に適する。また、複数の元素で構成される複合材ターゲットでも、元素構成比を保った化学量論的な蒸気を生み出すことができる。

- (2) **作製環境の高自由度**：光が透過する媒質という条件を満たせば、どのような環境下でもアブレーションが可能であり、媒質の温度・圧力の制御が容易なので、クラスター成長の制御性に優れる。

炭素材料に限っていえば、レーザーアブレーション法は、最初にフラーレンの発見につながった方法 [4] ということもあって、その後もカーボンナノチューブなどの炭素ナノ構造の作製に幅広く用いられてきた。現在では、より大量合成のできるアーク放電法やCVD法などが主流となっているが、現在でも、レーザーアブレーション法は金属原子内包フラーレンやドーピングフラーレンの研究、純度の高い単層カーボンナノチューブの合成研究などに用いられている [19]。

1.5.2 液相中レーザーアブレーション

液相中レーザーアブレーションは、液相中でターゲット材料のレーザーアブレーションし、従来の気相環境の代わりに液相環境をクラスター・微粒子の形成場 (反応場) として用いる方法である。この液相中レーザーアブレーションは、ここ数年で急激に関心が高まってきた方法であり、これまでにこの方法を用いて金属、酸化物、半導体、有機物等様々な材料の微粒子作製の研究が行われている [82–84]。この方法は、気相中のレーザーアブレーションと比較して成長環境の圧力・温度制御の自由度は劣るものの、レーザー光のパラメーター (波長、フルエンス、パルス幅)、溶媒の種類、表面活性剤の有無等の選択によって得られる粒子のサイズや形状が制御できる。液相環境を用いる利点としては、高価な真空装置を必要としないので装置を小型化できることが挙げられる。また形成された微粒子は溶媒中に蓄積されるので、凝集が抑えられ、回収率が格段に高くなる。しかし、このような実用的な面もさることながら、液相環境特有の特殊な形成場 (反応場) を利用した新奇のナノ構造の形成の可能性が高い関心を集めている。

レーザーアブレーションで生み出される液相中の反応場には次のような特徴があると考えられている [83]。

- (1) **高温高圧環境**：放出された粒子群 (プルーム) の膨張が液体の慣性力で抑制されるので、高エネルギーを持った粒子群が高密度状態で狭い環境に閉じ込められて、著しい高温高圧環境が生み出される (閉じ込め効果) [85]。あるいは、プルームの発生によって形成されたキャビテーションバブルが崩壊することによって、高温・高圧状態が生み出される [86]。
- (2) **急激な温度勾配**：アブレーションで放出される粒子の温度は、レーザー光のフルエンスにもよるが、気相の場合と同じく数千～1 万℃と考えられている。一方で、周

りの溶媒はせいぜい沸点以下 ($\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$) 程度である。放出された粒子群はこの急激な温度勾配の下で急冷される。

- (3) **溶媒との反応**：アブレーションで放出される粒子の多くは反応性の高い活性状態に励起されている。そのため溶媒を構成する分子との衝突によって反応が生じる。

もちろん、このような特徴のいずれが顕著に現れるかは、ターゲット材料と溶媒の組み合わせ、照射レーザー光のパラメーターに依存する。実際に、上記の特徴を反映した実験結果がいくつか報告されている。例えば、Pearce らは水あるいはシクロヘキサン中に浸したグラファイトターゲット基板に Nd:YAG レーザーの 532 nm の波長のレーザー光を非常に高強度 (66 J/cm^2 , 10 ns) で照射すると、ナノ結晶ダイヤモンドが生成することを報告している [87]。彼らはこのダイヤモンドナノ結晶の形成を、アブレーションルーム中に発生するキャビテーションバブルによる高温・高圧環境を反映した結果と解釈している。Sakka ら [88] は、水や有機溶媒中に浸したグラファイトロッドのレーザーアブレーションを行い、その照射面で発生するクラスターの発光を観測し、アブレーションで放出された元素と溶媒分子に由来する元素の化学反応で生成される小さな分子の発光スペクトルを観察している。また、Zn らは、表面活性剤として知られる sodium dodecyl sulfate (SDS; $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$) の水溶液中で Zn 基板を液相中でレーザーアブレーションすると、表面活性剤分子が 2 次元層状構造になった無機/有機ハイブリッドナノ物質が形成されることを報告している [89,90]。

液相中レーザーアブレーションで形成される粒子には、気相中のレーザーアブレーション法で得られる粒子のように一旦、蒸発した原子・クラスターの凝集による形成 (ボトムアッププロセス) ではなく、レーザー照射による直接的な結晶の粉砕 (トップダウンプロセス) によって形成されていると考えられるものもある [84]。このような粉砕プロセスが起こるターゲット材料として、結合力の弱い有機分子結晶が挙げられる。このプロセスでは分子構造を破壊せずに、結晶だけを粉砕するので、用いられるレーザー光のフルエンスは通常よりも $1\sim 2$ 桁小さい。一般的に機械的粉砕法のようなトップダウンプロセスでは結合力の弱い分子結晶であっても、 100 nm 以下のナノ粒子を作製することは困難とされている。しかし、この液相中レーザーアブレーションでは容易に 100 nm 以下のナノ粒子を実現できる。本論文では、このレーザーアブレーションを従来の液相中レーザーアブレーションと区別するために、低フルエンスレーザーアブレーションと呼ぶことにする。

1.6 本論文の構成

レーザーアブレーション法は炭素ナノ構造の作製において、非常の多くの研究がなされ、そして多大な成果をあげてきた。しかし、液相中レーザーアブレーションによる炭素ナノ構造の作製の研究はまだ、数えるほどしか行われておらず、まだ、多くの可能性を秘めていると考えられる。そこで、本研究では、液相中レーザーアブレーションを炭素材料に適用し、炭素ナノ構造の作製の可能性を明らかにすると同時に、形成された炭素ナノ構造の物性解明を行うことを目的とする。本論文の構成は以下の通りである。

第2章では、液相中レーザーアブレーションで得られるポリインの長鎖化と生成効率の向上を目指して行った研究結果を報告する。形成されるポリインの収率とサイズ分布に対して、炭素源の結晶形態や粒子サイズの及ぼす影響について検討した結果を示し、従来から用いられてきたグラファイト粒子よりもダイヤモンド粒子の方が高収率でポリインが得られることを示す。また、ダイヤモンド粒子を炭素源とする場合には、粒径が小さいものほど、長鎖ポリインの割合が高くなることを示す。レーザー照射時間に伴う、ダイヤモンド粒子のグラファイト化と、形成されるポリインのサイズ分布の変化との相関関係を示し、初期のダイヤモンド粒子からの直接蒸発で形成されるポリインが最も長鎖ポリインが多く生成されていることを明らかにする。

第3章では、前章で得られたポリインのラマン分光分析による振動状態の研究結果を示す。高速液体クロマトグラフィによって炭素鎖長ごとに分離されたポリインの、通常のラマンスペクトルと銀島状薄膜を用いて測定した表面増強ラマンスペクトルを示す。そして、炭素鎖長の変化に伴う振動状態の変化を明らかにする。得られたラマンバンドの同定は密度汎関数法に基づく理論計算で得られた計算値との比較によって行う。さらに表面増強ラマンスペクトルの時間的变化やポリイン濃度依存性に注目し、銀表面で起きるポリインの吸着過程や分解、構造変化を明らかにする。

第4章では、低フルエンスレーザーアブレーションによるフラーレン微粒子の微粒子化について報告する。水およびエタノール中に分散させた C_{60} 粉末にパルス光レーザー照射を行うと、 C_{60} 粉末が粉碎、ナノ微粒子化され、溶媒に安定に分散するようになることを示す。また照射光の波長およびフルエンスがナノ粒子の粒径分布に与える影響を明らかにする。

第5章では、本論文を総括し、今後の展望について述べる。

参考文献

- [1] A.M. Rao, M.S. Dresselhaus, in G. Benedek, P. Milani, V.G. Ralchenko editors, *Nanos-structured Carbon for Advanced Applications*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2001.
- [2] R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press, London, 1998.
- [3] R.B. Heimann, S.E. Evsyukov, L. Kavan, editors. *Carbyne and carbynoid structures. Physics and chemistry of materials with low dimensional structures. vol. 21*, Dordrecht: Kluwer Academic; 1999.
- [4] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, *Nature* **318**, 162 (1985).
- [5] W. Krätschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman, *Nature* **347**, 354 (1990).
- [6] S. Iijima, *Nature* **354**, 56 (1991).
- [7] S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature* **363**, 603 (1993).
- [8] D.S. Bethune, C.H. Kiang, M.S. de Vries, G. Gorman, R. Savy, J. Vazquez, R. Beyers, *Nature* **363**, 605 (1993).
- [9] T. Guo, C.-M. Jin R.E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **243**, 49 (1995).
- [10] D. Ugarte, *Nature* **359**, 707 (1992).
- [11] R.S. Ruoff, D.C. Lorents, B. Chan, R. Malhotra, S. Subramoney, *Science* **259**, 346 (1993).
- [12] M. Tomita, Y. Saito, T. Hayashi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, L280 (1993).
- [13] S. Iijima, M. Yudasaka, R. Yamada, S. Bandow, K. Suenaga, F. Kokai, K. Takahashi, *Chem. Phys. Lett.* **309**, 165 (1999).
- [14] B.W. Smith, M. Monthieux, D.E. Luzzi, *Nature* **396**, 323 (1998).
- [15] A. Krüger, F. Kataoka, M. Ozawa, T. Fujino, Y. Suzuki, A.E. Aleksenskii, A.Ya. Vul', E. Osawa, *Carbon* **43**, 1722 (2005).
- [16] A.M. Affoune, B.L.V. Prasad, H. Sato, T. Enoki, Y. Kaburagi, Y. Hishiyama, *Chem.*

- Phys. Lett. **348**, 17 (2001).
- [17] F. Cataldo, editor. *Polyynes: Synthesis, properties and applications*, Boca Raton: CRC Taylor & Francis; 2006.
- [18] R.C. Haddon, Acc. Chem. Res. **25**, 127 (1992).
- [19] 篠原久典, 斉藤弥八 著, フラーレンの化学と物理, p.58 名古屋大学出版会, 1997.
- [20] L. Ravagnan, F. Siviero, C. Lenardi, P. Piseri, E. Barborini, P. Milani, C.S. Casari, A. Li Bassi, C.E. Bottani, Phys. Rev. Lett. **89**, 2855061 (2002).
- [21] P.C. Eklund, A.M. Rao, P. Zhou, Y. Wang, J.M. Holden, Thin Solid Films **257**, 185 (1995).
- [22] H. Kürti, C. Magyar, A. Balázs, P. Rajczy, Synt. Metals **71**, 1865 (1995).
- [23] P. Thaddeus, M.C. McCarthy, Dspectrochim. Acta. A **57**, 757 (2001).
- [24] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, Astrophys. J. **314**, 352 (1987).
- [25] J. Baggott 著, 小林茂樹 訳, 究極のシンメトリー フラーレン発見物語 白揚社, 1996.
- [26] R.J. Lagow, J.J. Kampa, H.-C. Wei, S.L. Battle, J.W. Genge, D.A. Laude, C.J. Harper, R. Bau, R.C. Stevens, J.F. Haw, E. Munson, Science **267**, 362 (1995).
- [27] J. Hlavatý, L. Kavan, N. Kasahara, A. Oya, Chem. Commun. 737 (2000).
- [28] A. Yasuda, N. Kawase, T. Matsui, T. Shimidzu, C. Yamaguchi, H. Matsui, React. Funct. Polym. **41**, 13 (1999).
- [29] T. Pino, H. Ding, F. Güthe, J.P. Maier, J. Chem. Phys. **114**, 2208 (2001).
- [30] M. Grutter, M. Wyss, J. Fulara, J.P. Maier, J. Chem. Phys. A **102**, 9785 (1998).
- [31] E. Kloster-Jensen, H.-J. Haink, H. Christen, Helv. Chim. Acta **57**, 1731 (1973).
- [32] H. Ding, T.W. Schmidt, T. Pino, F. Güthe, J.P. Maier, Phys. Chem. Chem. Phys. **5**, 4772 (2003).
- [33] Fr. Shindo, Y. Bénilan, P. Chaquin, J.-C. Guillemin, A. Jolly, Fr. Raulin, J. Mol. Spectrosc. **210**, 191 (2001).
- [34] F. Shindo, Y. Benilan, J.-C. Guillemin, P. Chaquin, A. Jolly, F. Raulin, Planet. Space Sci. **51**, 9 (2003).
- [35] V. Vuitton, A. Scemama, M.-C. Gazeau, P. Chaquin, Y. Bénilan, Adv. Space Res. **27**, 283 (2001).
- [36] M.A. Watson, P. Salek, P. Macak, T. Helgaker, J. Chem. Phys. **121**, 2915 (2004).
- [37] C. Zhang, Z. Cao, H. Wu, Q. Zhang, Int. J. Quant. Chem. **98**, 299 (2004).
- [38] T. Dudev, B. Galabov, Spectrochim. Acta A **53**, 2053 (1997).

-
- [39] J. Kastner, H. Kuzmany, L. Kavan, F.P. Dousek, J. Kürti, *Macromolecules* **28**, 344 (1995).
- [40] A. L. Sobolewski, L. Adamowicz, *J. Chem. Phys.* **102**, 394 (1995).
- [41] T.D. Poulsen, K.V. Mikkelsen, J.G. Fripiat, D. Jacquemin, B. Champagne, *J. Chem. Phys.* **114**, 5917 (2001).
- [42] A.Scemama, P. Chaquin, M.-C. Gazeau, Y. Bénilan, *Chem. Phys. Lett.* **361**, 520 (2002).
- [43] Q. Fan, G.V. Pfeiffer, *Chem. Phys. Lett.* **162**, 472 (1989).
- [44] Y. Tobe, T. Wakabayashi, Carbon-rich compounds: acetylene-based carbon allotropes. In: F. Diederich, P.J. Stang, R.R. Tykwinski editors. *Acetylene chemistry, chemistry, biology and material science*, Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2005. p. 387-426.
- [45] A.D. Slepko, F.A. Hegmann, S. Eisler, E. Elliott, R.R. Tykwinski, *J. Chem. Phys.* **120**, 6807 (2004).
- [46] L. Ravagnan, F. Siviero, E. Salis, P. Piseri, P. Milani, C. Lenardi, A. Li Bassi, C.S. Casari, C.E. Bottani, p. 15 in F. Cataldo, editor. *Polyynes: Synthesis, properties and applications*, Boca Raton: CRC Taylor & Francis; 2006.
- [47] T. Gibtner, F. Hampel, J.-P. Gisselbrecht, A. Hirsch, *Chem. Eur. J.* **8**, 408 (2002).
- [48] D. Nishide, H. Dohi, T. Wakabayashi, E. Nishibori, S. Aoyagi, M. Ishida, S. Kikuchi, R. Kitauro, T. Sugai, M. Sakata, H. Shinohara, *Chem. Phys. Lett.* **428**, 356 (2006).
- [49] R. Eastmond, T.R. Johnson, D.R.M. Walton, *Tetrahedron* **28**, 4601 (1972).
- [50] M. Tsuji, T. Tsuji, S. Kuboyama, S.H. Yoon, Y. Korai, T. Tsujimoto, K. Kubo, A. Mori, I. Mochida, *Chem. Phys. Lett.* **355**, 101 (2002).
- [51] F. Cataldo, *Carbon* **42**, 129 (2004).
- [52] J.W. Arbogast, A.P. Darmany, C.S. Foote, Y. Robin, F.N. Diederich, M. Alvarez, S.J. Anz, R.L. Whetten, *J. Phys. Chem.* **95**, 11 (1991).
- [53] J.W. Arbogast, C.S. Foote, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 8886 (1991).
- [54] S.R. Wilson p. 437 in K.M. Kadish, R.S. Ruoff, editors. *FULLERENES, Chemistry, Physics, and Technology*, Wiley-Interscience, A John Wiley & Sons, INC., New York.
- [55] 筏義人, p.133 in 季刊化学総説 No.43, 1999 炭素第三の同素体 日本化学会編 学会出版センター
- [56] 山越葉子, 宮田直樹, p.119, p.214 in 季刊化学総説 No.43, 1999 炭素第三の同素体 日本化学会編 学会出版センター
- [57] S. Bosi, T. Da Ros, G. Spalluto, M. Prato, *Eur. J. Med. Chem.* **38**, 913 (2003).
- [58] 公開特許公報 特開平 10-45408

- [59] C.M. Sayes, J.D. Fortner, W. Guo, D. Lyon, A.M. Boyd, K.D. Ausman, Y.J. Tao, B. Sitharaman, L.J. Wilson, J.B. Hughes, J.L. West, V.L. Colvin, *Nano Lett.* **4**, 1881 (2004).
- [60] E. Oberdörster, S. Zhu, T.M. Blickley, P. McClellan-Green, M.L. Haasch, *Carbon* **44**, 1112 (2006).
- [61] S. Deguchi, S. Mukai, M. Tsudome, K. Horikoshi, *Adv. Matr.* **18**, 729 (2006).
- [62] J.D. Fortner, D.Y. Lyon, C.M. Sayes, A.M. Boyd, J.C. Falkner, E.M. Hotze, L.B. Alemany, Y.J. Tao, W. Guo, K.D. Ausman, V.L. Colvin, J.B. Hughes, *Environ. Sci. Technol.* **39**, 4307 (2005).
- [63] M.V. Korobov, A. L. Smith, p. 53 in K.M. Kadish, R.S. Ruoff, editors. *FULLERENES, Chemistry, Physics, and Technology*, Wiley-Interscience, A John Wiley & Sons, INC., New York.
- [64] M. Brettreich, A. Hirsch, *Tetrahedron Lett.* **39**, 2731 (1998).
- [65] M. Sano, K. Oishi, T. Ishi-i, S. Shinkai, *Langmuir* **16**, 3773 (2000).
- [66] 武隈真一, p.197 in 季刊化学総説 No.43, 1999 炭素第三の同素体 日本化学会編 学会出版センター
- [67] T. Andersson, K. Nilsson, M. Sundahl, G. Westman, O. Wennerström, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 604 (1992).
- [68] W. Scrivens, J. Tour, K. Creek, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 4517 (1994).
- [69] G.V. Andrievsky, M.V. Kosevich, O.M. Vovk, V.S. Shelkovsky, L.A. Vashchenko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1281 (1995).
- [70] N.O. Mchedlov-Petrosyan, V.K. Klochkov, G.V. Andrievsky, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **93**, 4343 (1997).
- [71] G.V. Andrievsky, V.K. Klochkov, E.L. Karyakina, N.O. Mchedlov-Petrosyan, *Chem. Phys. Lett.* **300**, 392 (1999).
- [72] G.V. Andrievsky, V.K. Klochkov, A.B. Bordyuh, G.I. Dovbeshko, *Chem. Phys. Lett.* **364**, 8 (2002).
- [73] S. Deguchi, R.G. Alargova, K. Tsuji, *Langmuir* **17**, 6013 (2001).
- [74] S. Deguchi, S. Mukai, *Chem. Lett.* **35**, 396 (2006).
- [75] J. Brant, H. Lecoanet, M. Hotze, M. Wiesner, *Environ. Sci. Technol.* **39**, 6343 (2005).
- [76] E. Oberdörster, Informal information on the toxicity of engineered nanomaterials; 2005. Available from: www.nanotox.info.
- [77] Y. Tabata, Y. Murakami, Y. Ikada, *J. Cont. Rel.* **50**, 123 (1998).
- [78] Y. Tabata, Y. Ikada, *Pure Appl. Chem.* **71**, 2047 (1999).

-
- [79] M. Fujitsuka, H. Kasai, A. Masuhara, S. Okada, H. Oikawa, H. Nakanishi, A. Watanabe, O. Ito, *Chem. Lett.* 1211 (1997).
- [80] M. Fujitsuka, H. Kasai, A. Masuhara, S. Okada, H. Oikawa, H. Nakanishi, O. Ito, K. Yase, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **133**, 45 (2000).
- [81] レーザーアブレーションとその応用, 電気学会レーザーアブレーションとその産業応用調査専門委員会編, p.1, コロナ社, 1999.
- [82] A. Kruusing, *Opt. Laser. Eng.* **41**, 329 (2004).
- [83] G.W. Yang, *Prog. Mater. Sci.* in press.
- [84] T. Asahi, K. Yuyama, T. Sugiyama, H. Masuhara, *Rev. Laser Eng.* **33**, 41 (2005).
- [85] T. Sakka, K. Saito, Y.H. Ogata, *Appl. Surf. Sci.* **197-198**, 246 (2002).
- [86] J.-C. Isselin, A.-P. Alloncle, M. Autric, *J. Appl. Phys.* **84**, 5766 (1998).
- [87] S.R.J. Pearce, S.J. Henley, F. Claeysens, P.W. May, K.R. Hallam, J.A. Smith, K.N. Rosser, *Diamond Rel. Mater.* **13**, 661 (2004).
- [88] T. Sakka, S. Iwanaga, Y.H. Ogata, *J. Chem. Phys.* **112**, 8645 (2000).
- [89] C. Liang, Y. Shimizu, M. Masuda, T. Sasaki, N. Koshizaki, *Chem. Mater.* **16**, 963 (2004).
- [90] H. Usui, T. Sasaki, N. Koshizaki, *Chem. Lett.* 34 (2005).

第 2 章

ダイヤモンド粒子の液相中レーザーアブレーションによる長鎖ポリインの高収率生成

2.1 はじめに

最近、有機溶媒中に分散させたグラファイト [1] やフラーレン C_{60} の粉末 [2] をレーザーアブレーションすると、水素終端されたポリイン C_nH_2 ($n=8-16$) が生成されることが Tsuji らによって報告された。溶媒中で生成されるポリインは室温中で比較的安定で、光学測定などいくつかの分析を行うのに十分な量であった。彼らはポリインの生成量や長さ分布と様々な実験条件との相関関係を調べ、それらは照射波長や溶媒の種類、炭素原料などに依存するということを明らかにした。彼らはポリインの生成には光化学過程が重要であること、またポリインの炭素鎖長の決定に溶媒の水素付加力が重要であると主張している。

この液相中レーザーアブレーション法に類似したポリインの物理的作製法に、Cataldo [3–7] が開発した液相中アーク放電法がある。この方法は有機溶媒中で対向させた 2 本のグラファイト電極の間で発生するアークによってポリインを生成させる方法である。この液相中レーザーアブレーション法と液相中アーク放電法のどちらの方法においても、ポリインは炭素蒸気から形成されるので、この 2 つの生成方法には共通の形成メカニズムが働いていると考えられている。

これらの合成方法が開発されたことにより、これまで合成には高度で複雑な有機化学合成の知識と技術を要したポリインが、容易に入手できるようになり、ポリインの化学的・物理的特性を調べる基礎研究やポリインを使った応用研究が可能になりつつある [8–10]。

しかしながら、これらの物理的作製法にはポリインの生成量が炭素鎖が長くなるにしたがって著しく減少し、長鎖ポリインの生成量が極端に少なくなるという問題がある。現在、この方法で得られるポリインは長いもので $C_{16}H_2$ であり、ある特別な条件の下でのみ $C_{18}H_2$ がわずかに生成される [4] 程度である。ポリインは炭素鎖が長くなるにしたがって不安定になることは知られているが、Eastmond ら [11] は化学的合成法で溶媒中で最長 $C_{24}H_2$ までのポリインの単離に成功しており、長鎖ポリインが安定に存在できないというわけではないようである。長鎖のポリインが高収率で得られる条件を見つけ出すことがこれらの物理的作製法に残された課題である。

本研究の目的は、液相中レーザーアブレーションで得られる長鎖ポリインの収率を改善し、より長鎖のポリインを作製することである。著者は Tsuji らによって報告されているグラファイト粉末とフラーレン粉末を原料として得られるポリインの長さ分布の著しい違いに注目した。同じ炭素原子のみでできた物質であるにもかかわらず、 C_{60} フラーレン粉末から得られるポリインは最長でも $C_{12}H_2$ と、グラファイトを原料として得られるものよりも明らかに短い。このことは炭素源の結晶構造や粒子サイズが生成されるポリインの生成量と長さ分布に関係しているということを示唆している。そこで、本実験では新たな炭素源としてダイヤモンド粒子を用いた。粒径 5 nm のダイヤモンドナノ粒子を炭素源としてポリインが生成されることを確かめ、生成されたポリインのサイズ分布をグラファイト粉末から得られるものと比較した。また、ダイヤモンドの粒径やグラファイト化の程度を変化させ、生成されるポリインの収率とサイズ分布に与える影響について調べ、長鎖ポリインを生み出す効果的な作製条件について検討した。

2.2 実験方法

2.2.1 試料作製法

図 2.1 に本実験でポリイン作製のために用いた液相中レーザーアブレーションの概略図を示す。容量 15 ml の蓋付の透明ガラス瓶に 5 ml の溶媒と後述するターゲット粒子 5 mg を入れ、超音波分散槽で一様に分散させて懸濁液を準備した。溶媒には、可視～紫外領域 (800～200 nm) で透明であり、副生成物が比較的少ない [6] という理由でエタノールを用いた。この懸濁液に、Nd:YAG レーザー (Spectra Physics, INDI-50) の二倍高調波のパルス光 (波長 532 nm、パルス幅 7 nsec、繰り返し周波数 20 Hz) を容器のガラス越しに照射した。ビームスポットはガラス壁面上で直径約 2 mm になるようにデフォーカスした。レーザー光のフルエンス (単位面積あたりのエネルギー密度) はガラス面での反射等による損失を考慮した上で約 1.3 J/cm^2 であった。照射中は攪拌子を用いて懸濁液を攪拌

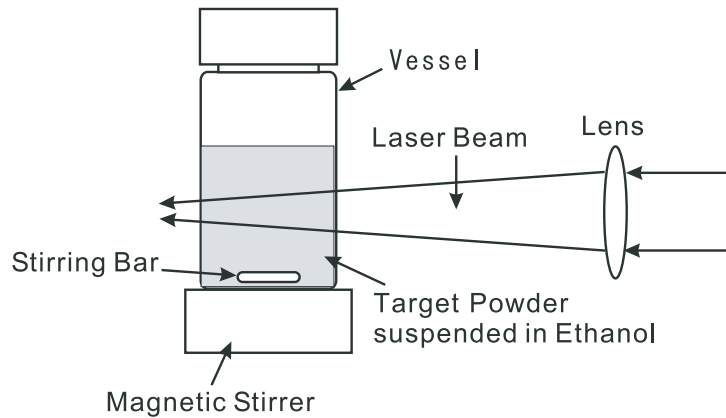


図 2.1 試料作製のための実験配置

し続け、分散粒子に効率よくレーザー光が当たるようにした。レーザー照射は分散粒子が完全に消失し、懸濁液が透明になるまで続けた。

2.2.2 炭素源に用いたターゲット粒子

本実験で炭素源として用いたターゲット粒子を表 2.1 にまとめる。ダイヤモンド粒子は市販の合成ダイヤモンド粉末であり、粒径約 5 nm, 100 nm, 1 μm の 3 種類の粉末を用意した。入手先はそれぞれロシアの Federal Research and Production Centre “ALTAI”、米国の Engis Corporation、住友電気工業（株）である。また、Tsuji らのグラファイト粉末を用いた実験結果を再現する目的で、粒径約 10 μm のグラファイト粉末（ナカライテスク）を用意した。以降、それぞれの粒子を 5nD、100nD、1 μ D、10 μ G と呼ぶことにする。

表 2.1 炭素源に用いたターゲット粒子

Name	Average diameter	Annealing temp. ($^{\circ}\text{C}$)	Material
5nD	5 nm	virgin	diamond
5nCO	5 nm	1700	carbon onion
100nD	100 nm	virgin	diamond
1 μ D	1 μm	virgin	diamond
	1 μm	1600	
	1 μm	2000	
10 μ G	10 μm	virgin	graphite

図 2.2 に、これらのターゲット粒子の走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope; SEM) 像を示す。5nD は一次粒径は約 5 nm であるが、図 2.2(a) を見ると明らかなように数百 nm 程度に凝集した状態で存在している。

さらにダイヤモンド粒子と同一粒径をもったグラファイト粒子を得るために 5nD と 1 μ D を真空中で熱処理を行った。熱処理条件は 5nD に対して 1700 °C で 30 分間、1 μ D に対しては 1600 °C、30 分間と 2000 °C、30 分間の 2 通りである。

図 2.3 に (a)5nD と (b) それを熱処理して得られる粒子の高分解能透過型電子顕微鏡 (High-Resolution Transmission Electron Microscope; HRTEM) 像を示す [12]。図 2.3(a) では、粒径 5 nm 程度のダイヤモンドナノ結晶がおそらくアモルファスカーボンと思われる層に覆われた状態で存在している様子が分かる。図 2.3(b) ではグラファイトの (002) 面とほぼ等しい面間隔を持つ格子縞をもつ層が同心球状に重なった球状の粒子が見られる。この粒子の粒径は約 5 nm であり、元の 5nD とほぼ同じである。HRTEM 像が横から切った玉葱の断面に似ているのでこの粒子は球状カーボンオニオンと呼ばれている。Tomita らの研究 [13, 14] により、この粒子はダングリングボンドを多数含むことによって曲率をもったグラフェンシートが閉殻構造を作り、これが同心球状に何層も重なった構造であることが明らかになった。この粒子は厳密には完全なグラファイト粒子とは異なるが、本実験ではこの粒子を粒径 5 nm のグラファイト粒子とみなすことにする。以降、この粒子を 5nCO と呼ぶ。

2.2.3 紫外可視吸収 (減光) 測定

懸濁液中に分散しているターゲット粒子の残量とアブレーションによって生成したポリインの量は紫外可視吸収 (減光) 測定によって見積もった。吸収測定と減光測定はまったく同じ測定であるが、測定試料が溶液であるか懸濁液であるかで用語を使い分けている。

測定は分光光度計 (島津製作所, UV-3101PC) を用いて行った。この装置はリファレンスと試料の吸収を同時に測定し、その比較から試料の吸収量を算出するダブルビーム方式である。試料側に光路長 10 mm の石英セルに入れた試料液をセットし、リファレンス側に同様の石英セルに溶媒に用いたエタノールをセットし、溶媒自身による吸収の影響を取り除いた。測定条件は波長領域 200~600 nm、スリット幅 1 nm、サンプリングピッチを 0.1 nm、スキャン速度を中速とした。ポリインは非常に大きいモル吸光係数を持つため、原液で測定すると装置のダイナミックレンジを大幅に超えてしまう。そこで試料液には原液をエタノールで 50 倍に希釈したものを用いた。

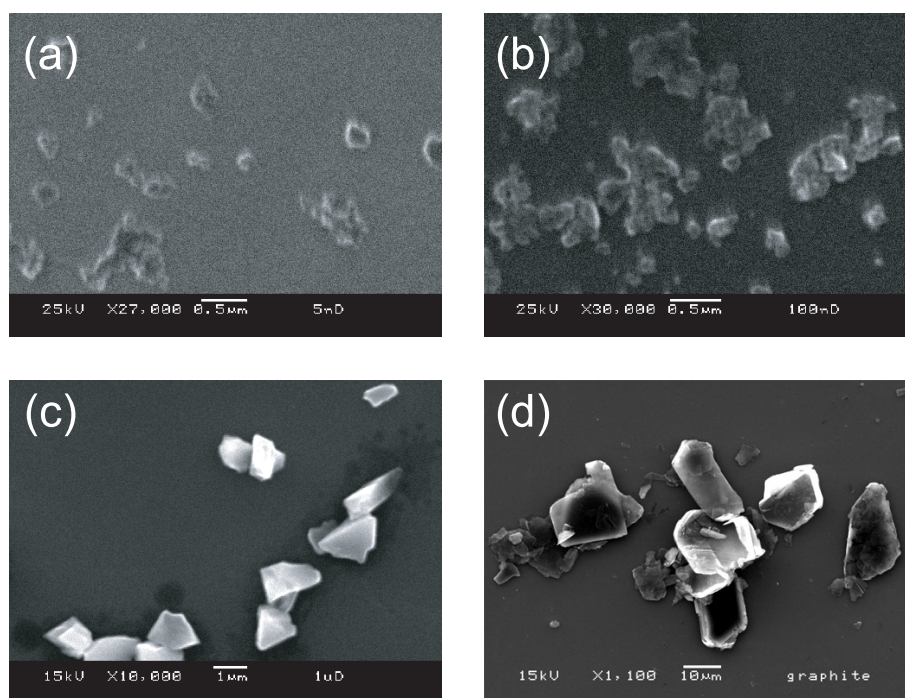


図 2.2 炭素源として用いた粒子の走査型電子顕微鏡 (SEM) 像：(a)5nD、(b)100nD、(c)1 μ D、(d)10 μ G

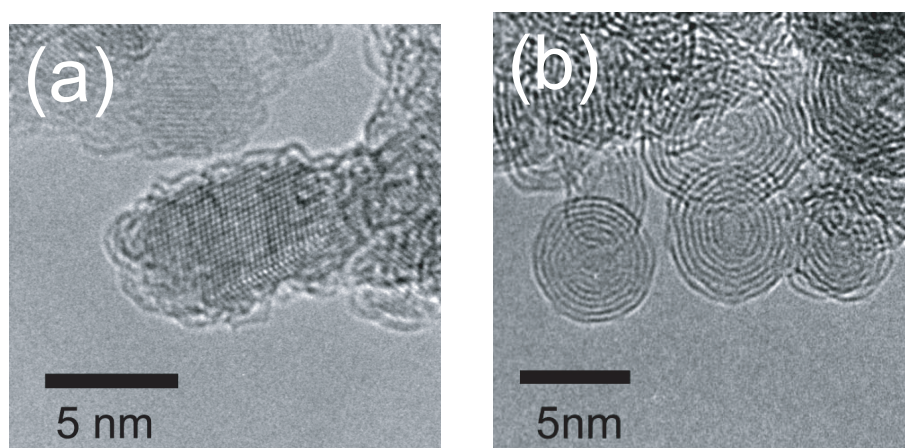


図 2.3 (a)5nD と (b)5nCO の高分解能透過型電子顕微鏡 (HRTEM) 像 [14]

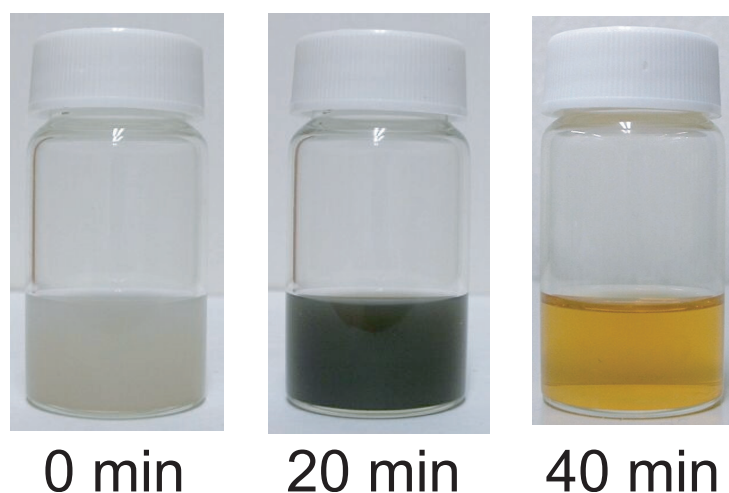


図 2.4 レーザー照射に伴う懸濁液の変化の様子

2.2.4 ラマン分光測定

グラファイト化したダイヤモンド粒子の評価はラマン分光測定で行った。励起光は Ar^+ レーザーの 514.5 nm または 488 nm の発振線を用いた。散乱光の測定は 90° 散乱の配置で行い、液体窒素冷却 CCD を備えたトリプルモノクロメータ分光器 (Spex, Triplemate) で分析した。

アブレーション途中の懸濁液中の分散粒子を測定する場合、測定用の試料は、遠心分離処理で懸濁液から取り出した分散粒子をエタノールで数回濯いだ後、 80°C で 24 時間乾燥させて準備した。

2.2.5 透過型顕微鏡観察

グラファイト化したダイヤモンド粒子の構造は透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope; TEM、JEM-2010(JEOL)) を使用して直接的に観察した。試料は懸濁液中の分散粒子を直接カーボンマイクログリッド (応研商事シートメッシュ 150-B メッシュ) 上に分散させて乾燥させた。加速電圧 200 kV で使用した。

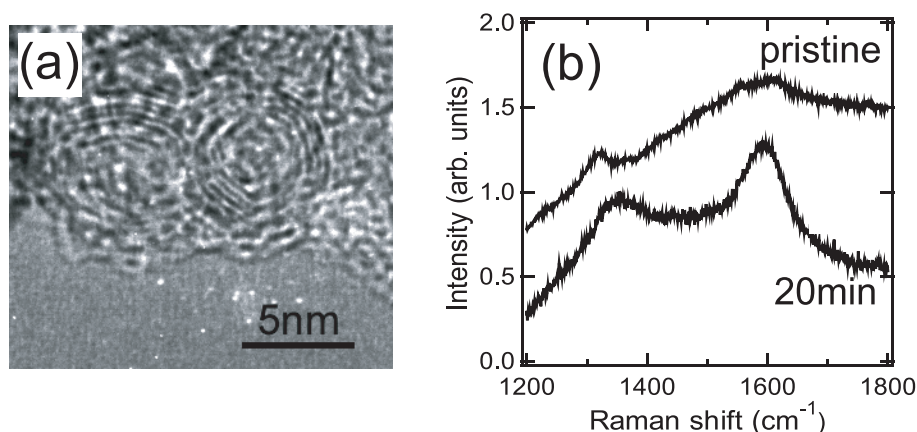


図 2.5 (a)20 分間のレーザー光照射後の 5nD 懸濁液に含まれる残留粒子の透過型電子顕微鏡像、(b) レーザー照射前の 5nD 粒子と 20 分間照射後の残留粒子のラマンスペクトル

2.3 実験結果

2.3.1 レーザー照射によるポリイン混合溶液の生成

レーザー光照射により、懸濁液の状態は著しく変化した。レーザー照射に伴う 5nD 懸濁液の変化の様子を図 2.4 に示す。照射前の 5nD 懸濁液は分散粒子が白色光を散乱してライトグレー色を呈しているが、この懸濁液に数分間レーザー光を照射すると 5nD 粒子がグラファイト化し、懸濁液が黒色に変化した。このグラファイト化は次に示す TEM 観察やラマン分光測定によって確かめられた。

図 2.5(a) に、20 分間照射した後の 5nD 懸濁液に含まれる残留粒子の HRTEM 像を示す。5nD の熱処理で得られるカーボンオニオンの構造 [14] によく似た、同心球状の閉殻構造が見える。図 2.5(b) にはレーザー照射前の 5nD 粒子と 20 分間照射後の残留粒子のラマンスペクトルを示す。照射前の 5nD のスペクトルにはダイヤモンドナノ結晶に特有な 1323 cm^{-1} の F_{2g} モードが現れている。一方、残留粒子のスペクトルには F_{2g} モードの代わりに、グラファイト構造に特有な 1350 と 1590 cm^{-1} 付近にピークを持つ 2 つのブロードなバンドが現れている。 1590 cm^{-1} のバンドはグラファイトの E_{2g} モードに対応するバンドであり、通称 G バンドと呼ばれる。一方、 1350 cm^{-1} のバンドはグラファイト結晶の有限性や欠陥等による結晶性の不完全さに起因すると考えられているバンドであり、通称 D バンドと呼ばれる。図 2.5(a)、(b) のいずれも、5nD がレーザー照射によってグラファイト化していることを示唆している。

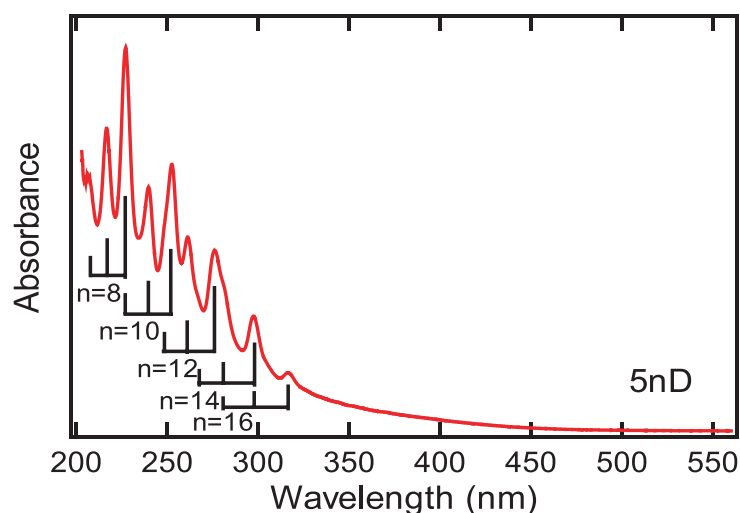


図 2.6 5nD 懸濁液のアブレーションによって得られたポリイン混合溶液の吸収スペクトル

さらにレーザー光を照射し続けると、懸濁液中の分散粒子は徐々に消失していき、それに伴い懸濁液の濁りが消えて最終的に茶色がかった黄色の透明溶液が得られた。

他のダイヤモンド粒子 (100nD、1 μ D) の懸濁液の場合も類似した状態変化が見られた。グラファイト粒子 (5nG、10 μ G) の懸濁液は最初から黒色をしているが、レーザー照射により、最終的にはやはり黄色い透明溶液へと変化した。

図 2.6 に 5nD 懸濁液のアブレーションによって最終的に得られた溶液の吸収スペクトルを示す。まずはじめに目を引くのは紫外領域に現れる複数の鋭い吸収ピークである。ポリインは紫外領域に鋭い吸収ピークを持つことが分かっているので、観察された複数のピークの波長を文献 [11] に報告されているポリインの吸収ピーク波長と照らし合わせた結果、観測されるすべてのピークを報告されているポリインのいずれかの吸収ピークに帰属させることができた。詳細なスペクトルの分析により、溶液には C_nH_2 ($n=8, 10, 12, 14, 16$) が含まれていることが判明した。これにより、ダイヤモンド粒子を炭素源に用いた場合も、グラファイト粒子等で報告されているように、様々な長さのポリインが生成されることが明らかになった。

2.3.2 ポリイン生成量の評価

溶液中に含まれる各々のポリインの量 (濃度) は紫外可視吸収スペクトルの解析によって定量的に見積もることができる。ここでは、この解析方法について説明する。測定されたポリイン混合溶液の吸収スペクトルが各々のポリイン C_nH_2 ($n=8-16$) の吸収スペクトルと連続的なバックグラウンド吸収の和で表せると想定すると、吸収スペクトル $F(\lambda)$ は

次の式で表される。

$$F(\lambda) = \sum_{n=8 \sim 16} A_{C_nH_2} f_{C_nH_2}(\lambda) + f_b(\lambda) \quad (2.1)$$

ここで、 λ は波長、 $f_{C_nH_2}(\lambda)$ はポリイン C_nH_2 の吸収スペクトルを最大吸収ピークの吸光度が 1 となるように規格化したスペクトル、 $A_{C_nH_2}$ は C_nH_2 の最大吸収ピークの吸光度である。 $f_{C_nH_2}(\lambda)$ のスペクトルは Cataldo によって報告されたポリイン C_nH_2 ($n=8-16$) の吸収スペクトル (図 2.7) を基にしている [4]。

$f_b(\lambda)$ は連続的なバックグラウンド吸収を表す。この連続的なバックグラウンドは経験的に次の式で表した。

$$f_b(\lambda) = B_1 + B_2 \exp(-B_3 \lambda) + B_4 \exp(-B_5 \lambda), \quad (2.2)$$

ここで B_i ($i=1-5$) は任意の係数である。

最小自乗法によるフィッティングを用いて、この $F(\lambda)$ が測定した吸収スペクトルを再現するように係数 $A_{C_nH_2}$ ($n=8-16$) と B_i ($i=1-5$) を決定する。このようにして、溶液中のポリイン濃度に比例する吸光度 $A_{C_nH_2}$ ($n=8-16$) が求められる。

2.3.3 ダイヤモンド粒子から生成するポリイン

ダイヤモンド粒子 (5nD) から得られるポリインのサイズ (炭素鎖長) 分布をカーボンオニオン粒子 (CO) やグラファイト粒子 (10 μ G) から得られるポリインのサイズ分布と一緒に図 2.8 に示す。図は溶液の吸収スペクトルをフィッティングすることによって得られた各々のポリインの吸光度 $A_{C_nH_2}$ の値をポリインの炭素鎖を構成する炭素原子数 n に対してプロットしたものである。縦軸は対数スケールで表示しているので、プロットした点をつないだ線の傾き具合を見ることで、吸光度の大きさにかかわらず、異なる炭素源から得られるポリインのサイズ分布同士を比較することが可能である。ただし、モル吸光係数はポリインのサイズによって異なるため、図に示した吸光度の分布がポリインの量の分布と比例関係にあるわけではないことに注意しなければならない。通常、ポリインのモル吸光係数は炭素鎖が長くなるにしたがって大きくなる。また、吸収スペクトルは、試料を 50 倍に希釈して測定しているので、実際の溶液に含まれるポリインの吸光度はここに示した値の 50 倍である。

図 2.8 から明らかなように、いずれの炭素源を使った場合も、ポリインの生成量は炭素鎖が長くなるにしたがって急激に減少している。だが、その減少具合は 5nD と他のグラファイト系の炭素源 (5nCO、10 μ G) とでは明確な違いが現れている。5nCO や 10 μ G から得られるポリインのサイズ分布と比較して、5nD からの得られるポリインの分布では炭

28第2章 ダイヤモンド粒子の液相中レーザーアブレーションによる長鎖ポリインの高収率生成

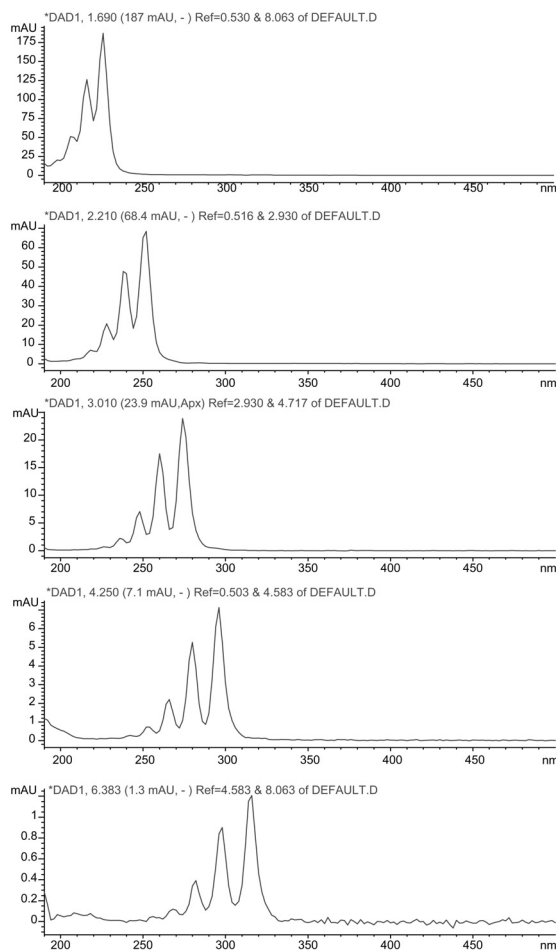


図 2.7 フィッティングに用いたポリインの吸収スペクトル [4]: 上から C₈H₂、C₁₀H₂、C₁₂H₂、C₁₄H₂、C₁₆H₂

素鎖長の増加に伴う生成量の減少具合が比較的緩やかである。これは、5nD から生成されるポリインは長鎖ポリインを豊富に含んでいることを意味している。実際、C₁₆H₂ の生成量は 5nCO、10 μ G から得られたポリインでは量が少なすぎるため、吸光度を見積もることができなかったが、5nD からのポリインでは吸光度を見積もるだけの十分な量が得られている。

この結果から、5nD が長鎖ポリインを生み出すことができる優れた炭素源であるということが明らかになった。同一粒径の 5nCO と比較しても明確な違いが現れていることから、5nD から得られるポリインに長鎖ポリインが豊富に含まれる原因は、粒子サイズではなく、結晶構造にあると推測される。また一方で、5nCO と 10 μ G から得られるポリインのサイズ分布を比較すると、生成量は 5nCO の方がおおいものの、サイズ分布はほとんど

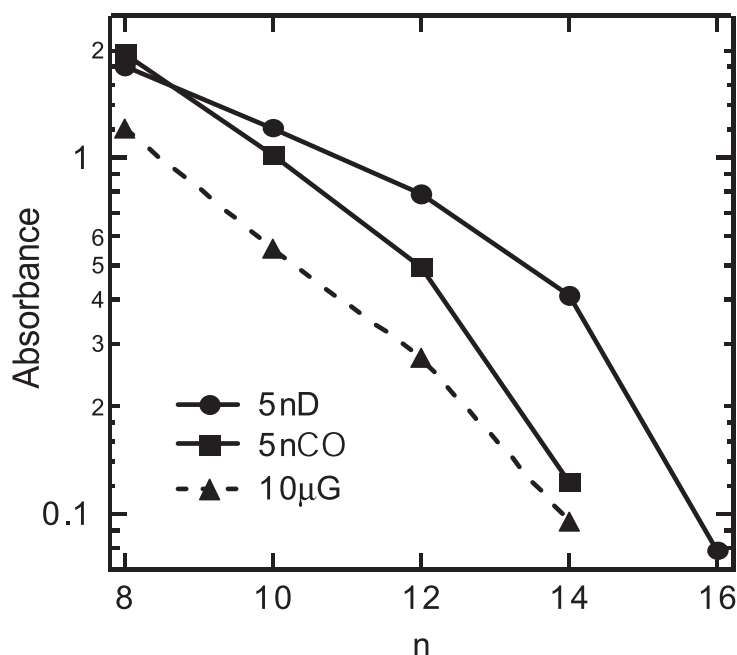


図 2.8 5nD、5nCO、10 μ G から生成されたポリイン C_nH_2 のサイズ分布。紫外可視光吸収スペクトルから見積もった、それぞれのポリインの極大波長における吸光度をプロットしている。

同じであることが分かる。この結果はグラファイト粒子から得られるポリインのサイズ分布は炭素源の粒径に依存せず、一定であることを示唆している。

既に示したように、ダイヤモンド粒子はアブレーション過程でグラファイト化する。生成されるポリインすべてがこのグラファイト化した粒子から得られるとするならば、長鎖ポリインが豊富に含まれる結果と明らかに矛盾が生じる。そこで、ダイヤモンド粒子から得られるポリインの生成過程についてより詳しい知見を得るために、適当な照射時間ごとに、懸濁液の紫外可視領域の減光スペクトルの測定を行い、含まれるポリインの量と残留している分散粒子の量を調べた。

図 2.9 に適当な時間ごとに測定した照射中の 5nD 懸濁液の紫外可視光領域の減光スペクトルを示す。縦軸は減光度 (Extinction) で表しており、これは懸濁液の透過率 (transmittance; T) に対して $-\log_{10} T$ で表した値である [15]。通常用いられる「吸光度 (absorbance)」ではなく、「減光度 (Extinction)」という用語を用いているのは、測定試料が懸濁液であるので、透過光の減衰の原因が分散している分子や粒子による吸収だけでなく、粒子による散乱も含まれているからである。

照射前のスペクトルでは減光度が紫外光領域に向かって単調に増加しており、また長波長側も 600 nm の可視光領域に至ってもなお、無視できないほどの減光度を示している。

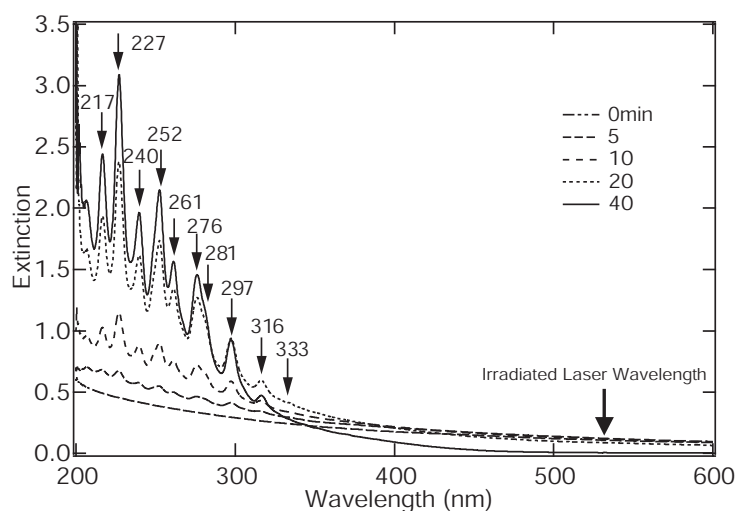


図 2.9 レーザー照射に伴う 5nD 懸濁液の減光スペクトルの変化

バルクダイヤモンドのバンドギャップは 5.45 eV であるので、この領域でのダイヤモンド本来の吸収は無視できるはずである。短波長へ向かっての連続的な減光度の増大の原因は主にダイヤモンド粒子とその凝集体による散乱と考えられる [12]。また、可視光領域の減光には 5nD 表面を覆うアモルファス層による光吸収が幾分含まれていると考えられる [12]。照射時間の増加に伴い、懸濁液中の分散粒子による光の散乱と吸収を反映する可視光領域の減光度は徐々に減少していき、代わりに紫外光領域のポリインの吸収ピークが現れ、次第に強くなっていく様子が分かる。

この照射時間変化を詳しく解析するために、図 2.10(a) に図 2.9 に示した 5nD 懸濁液の減光スペクトルから見積もった C_nH_2 ($n=8-16$) の吸光度と可視光領域の減光度を代表して波長 532 nm における減光度を照射時間の関数としてプロットした。ここで、ポリインの吸光度は、分散粒子の吸収と散乱の影響を含む懸濁液のスペクトルに対するフィッティングで求めているわけであるが、バックグラウンド吸収を表す関数 $f_b(\lambda)$ に分散粒子の影響を含めることによって、溶液に対して用いた解析方法をそのまま適用することができた。

波長 532 nm における減光度は最初の数分間、わずかな増加が見られた。その後、急激に減少し、約 40 分でほぼに零に漸近した。波長 532 nm における減光度は分散粒子の減光断面積 (吸収断面積 + 散乱断面積) と濃度を反映している値である。ゆえに、このような減光度の変化は次のように解釈することができる。

まず、最初の段階では、分散粒子の大半は吸光断面積の小さいダイヤモンド粒子であるので、アブレーションによる分散粒子濃度の減少は小さい。代わりにダイヤモンド粒子か

ら吸光断面積の大きいグラファイト粒子への変化が起こる。これに続いて、グラファイト化した粒子のアブレーションが効率的に起こり、分散粒子濃度の劇的な減少が起こる。

ポリインの吸光度の増加は当然ながら、532 nm における減光度の変化に同期する形で起こっている。最初の数分間の吸光度の増加は非常にゆっくりである。これは照射光のエネルギーの大部分がダイヤモンド粒子のグラファイト化に費やされるからである。その後、グラファイト化した粒子の効率的なアブレーションに伴って、ポリインが生成されるので吸光度が一気に増加する。そして、炭素源の粒子の減少に伴いポリインの生成量も減少し、すべての分散粒子が消失した時点でポリインの生成は停止する。

図 2.10(b)、(c) に 5nCO と 10 μ G の懸濁液に対する同様のプロットを示す。図 2.10(a) のプロットと違い、532 nm の減光度はレーザー照射開始直後から減少し始めており、同様にポリインも生成も一気に増加している。図 2.10(a)、(b)、(c) の比較から、ダイヤモンド粒子とグラファイト粒子でポリインのサイズ分布に違いが現れる原因はアブレーション初期過程にあると考えられる。

そこで、短時間照射の懸濁液から遠心分離処理で分散粒子を除去し、得られるポリイン混合溶液の吸収スペクトルを測定した。図 2.11 に 3、5、10、40 分間照射後のそれぞれの 5nD 懸濁液から分散粒子を除去して得られるポリイン混合溶液の吸収スペクトル (a) と含まれるポリイン C_nH_2 ($n=8-16$) のサイズ分布 (b) を示す。(a) の吸収スペクトルはすべて 227 nm のピーク強度で規格化し、(b) は C_8H_2 の吸光度に対する相対強度で表した。図 2.11(b) から、ポリインのサイズ分布は照射時間とともに変化し、照射時間が短いほど長鎖ポリインの割合が高くなっている。さらに、図 2.12(a) の 3 分間照射後のスペクトルには $C_{16}H_2$ のピークよりも長波長側、334 と 350 nm にピークが現れている。これらのピークはそれぞれ $C_{18}H_2$ と $C_{20}H_2$ の最大吸収ピークに一致する [11]。

同様に、5nCO に対しても生成されるポリインのサイズ分布の照射時間変化を調べた。図 2.12 に 5、40 分間照射後のそれぞれの 5nCO 懸濁液から分散粒子を除去して得られるポリイン混合溶液の吸収スペクトル (a) と含まれるポリイン C_nH_2 ($n=8-16$) のサイズ分布 (b) を示した。5nD の場合と異なり、ポリインのサイズ分布は照射時間によってほとんど変化しないことがわかる。

以上の結果から、5nD から生成するポリインに多く含まれる長鎖ポリインは、分散粒子の大半がまだ非照射のダイヤモンド粒子の状態にあるレーザー照射初期段階で生成されているということが明らかになった。

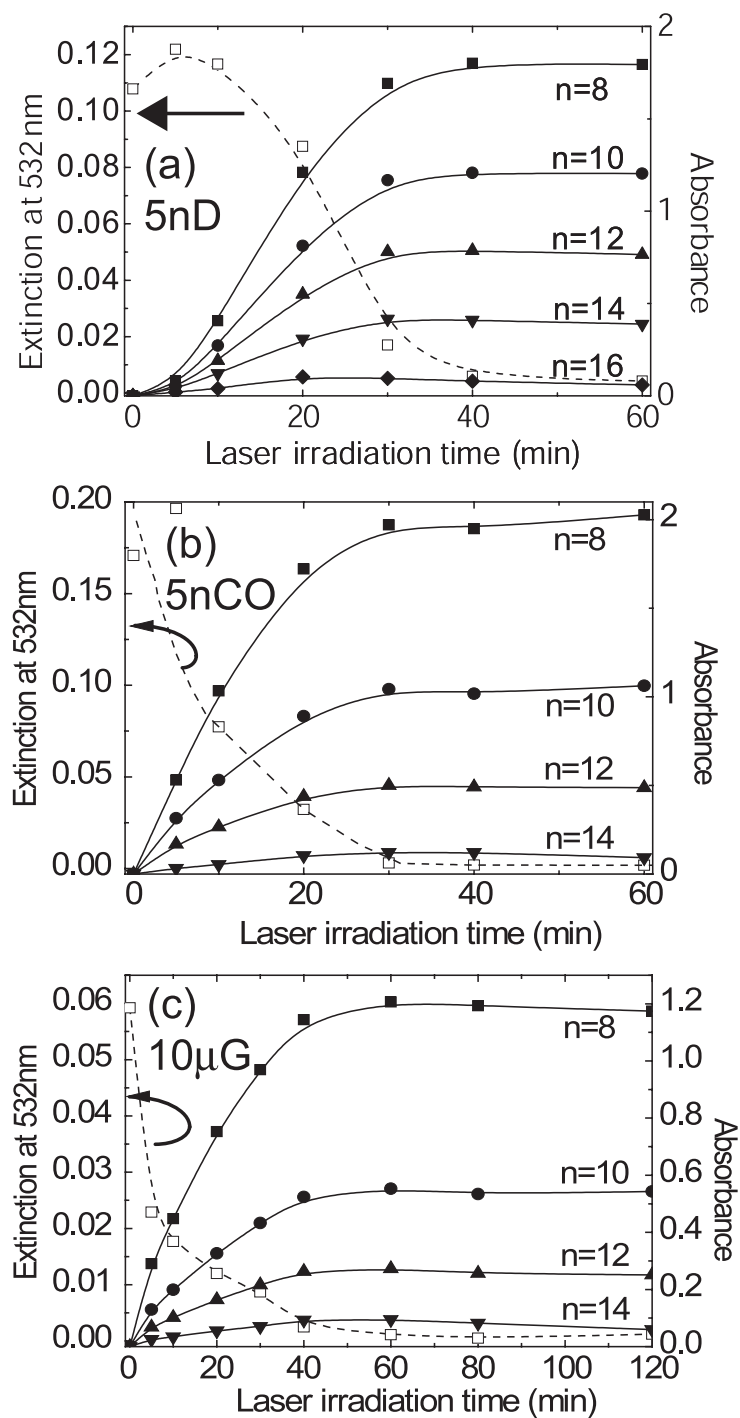


図 2.10 5nD、5nCO、10 μ G 懸濁液中に存在するポリイン C_nH_2 ($n=8, 10, 12, 14, 16$) の吸光度と波長 532 nm における減光度のレーザー照射時間変化。

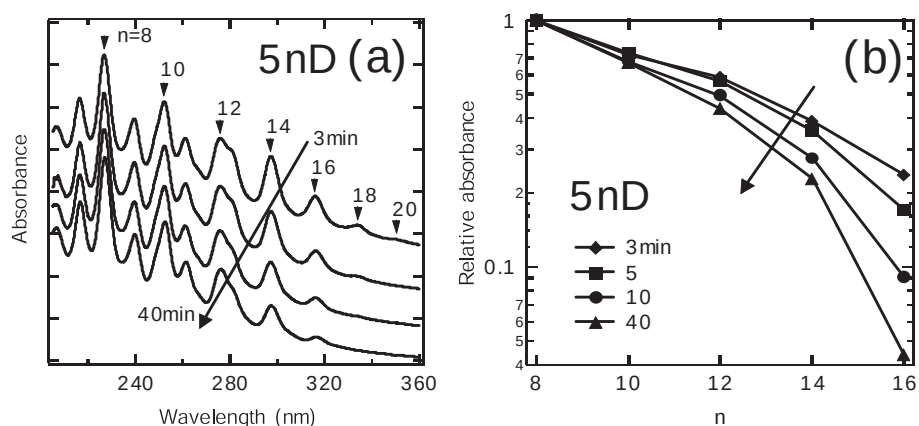


図 2.11 (a)5nD 懸濁液のアブレーションで生成されるポリイン溶液の照射時間に伴う吸収スペクトルの変化。スペクトルは懸濁液から分散粒子を除去した後得られるポリイン溶液に対して測定したもの。スペクトルは 227 nm のピーク強度で規格化してオフセット表示した。照射時間は上から 3、5、10、40 分間。(b)5nD 懸濁液に含まれるポリイン C_nH_2 ($n=8-16$) のサイズ分布の照射時間変化。(a) に示した吸収スペクトルから見積ったそれぞれのポリインの吸光度を C_8H_2 の値に対する相対値で示した。

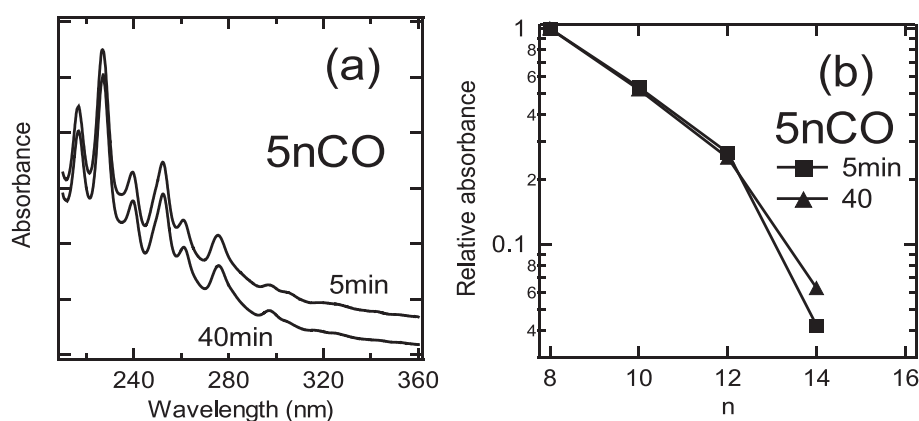


図 2.12 (a)5nCO 懸濁液のアブレーションで生成されるポリイン溶液の照射時間に伴う吸収スペクトルの変化。(b)5nCO 懸濁液に含まれるポリイン C_nH_2 ($n=8-16$) のサイズ分布の照射時間変化。表示の仕方は図 2.11 に従う。

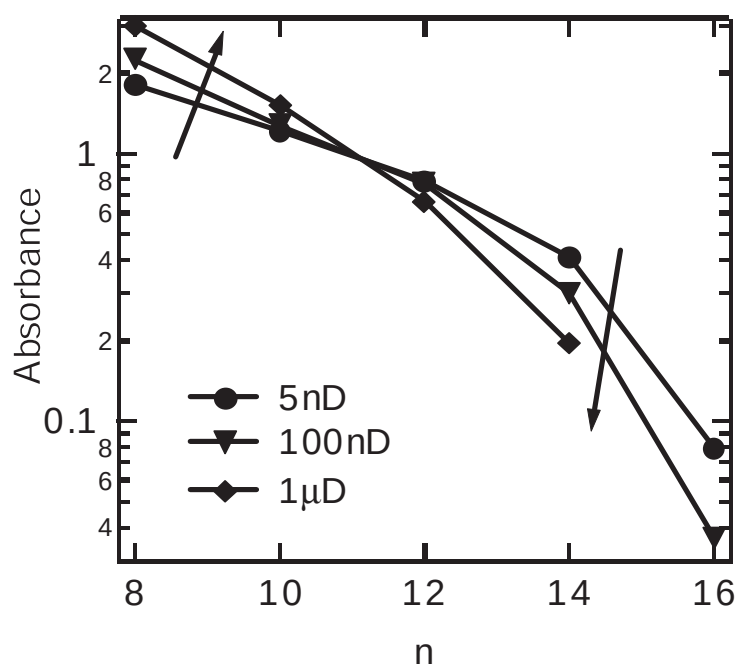


図 2.13 同一質量で粒径の異なるダイヤモンド粒子から最終的に得られるポリインのサイズ分布。

2.3.4 ダイヤモンド粒子の粒径の効果

5nD を炭素源に用いたときの長鎖ポリインの生成が、5nD に特有の効果であるのか、他のダイヤモンド粒子を用いても見られる普遍的な効果であるかを検証する必要がある。そこで次に様々な粒径のダイヤモンド粒子を炭素源に用いて生成されるポリインの生成量とサイズ分布を調べた。図 2.13 にサイズの異なる 3 種類のダイヤモンド粒子 (5nD、100nD、1μD) から得られるポリインのサイズ分布を比較した。ポリインのサイズ分布は明らかにダイヤモンド粒子の粒径に依存しており、粒径が大きくなるほど、長鎖ポリインの割合が低下している。

C_8H_2 や $C_{10}H_2$ のような短鎖ポリインは、大きい粒子を用いるほど生成量が多くなり、逆に $C_{14}H_2$ や $C_{16}H_2$ のような長鎖ポリインは、小さな粒子を用いるほど生成量が多くなっている。いずれにせよ、生成されるポリインの大部分は短鎖ポリインが占めているので、得られるポリインの総量は、大きな粒子を用いるほど多い。

図 2.14 に 100nD と 1μD の懸濁液に含まれるポリイン C_nH_2 ($n=8-16$) の吸光度と 532 nm の減光度を照射時間に対してプロットした。図 2.10 の 5nD 懸濁液の場合と同じように、532 nm の減光度はレーザー照射初期段階では余り変化しない期間がある。これはダイヤモンド粒子のグラファイト化を示唆していると思われる。アブレーションの完了する

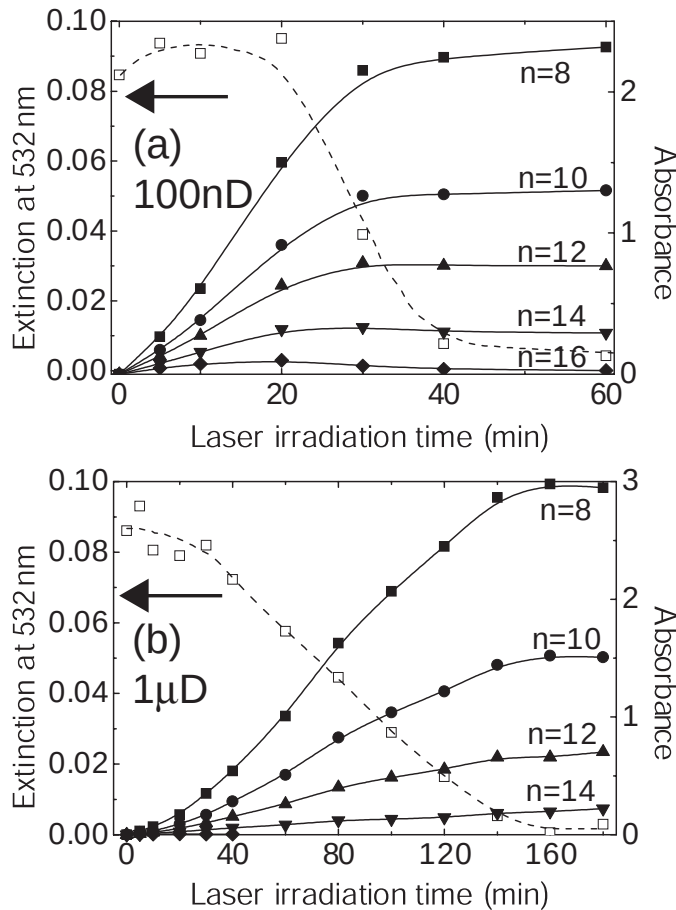


図 2.14 懸濁液に含まれるポリイン C_nH_2 ($n=8, 10, 12, 14, 16$) の吸光度と懸濁液の波長 532 nm の減光度のレーザー照射時間変化。(a)100nD 懸濁液、(b)1μD 懸濁液。

までに要する時間は、粒子サイズが大きくなるほど長くなっており、5nD の場合で約 40 分間であったのに対して、100nD の場合で約 60 分間、1μD の場合で約 160 分間も要している。これは結晶粒子が大きくなるほど、表面のアモルファス層や欠陥等の光の吸収に寄与する部分の割合が小さくなるので、粒子のもつ吸収断面積が小さくなることが原因である。この緩やかな (非効率な) アブレーションが結果として、粒径の大きなダイヤモンド粒子からのポリインの収率を高めている。このメカニズムについては後ほど述べる。

100nD と 1μD に対しても 5nD と同様にレーザー照射初期段階に生成されるポリインのサイズ分布を調べた。図 2.15 に 100nD と 1μD の懸濁液の 3 分照射後とアブレーション完了直後のポリイン溶液の吸収スペクトルを示した。いずれの場合でも、レーザー照射初期段階では長鎖ポリインがたくさん含まれていることが分かる。

いずれのダイヤモンド粒子を炭素源に用いた場合も、レーザー照射初期段階において長鎖ポリインが生成されているので、長鎖ポリインの生成はダイヤモンド粒子を用いた場合

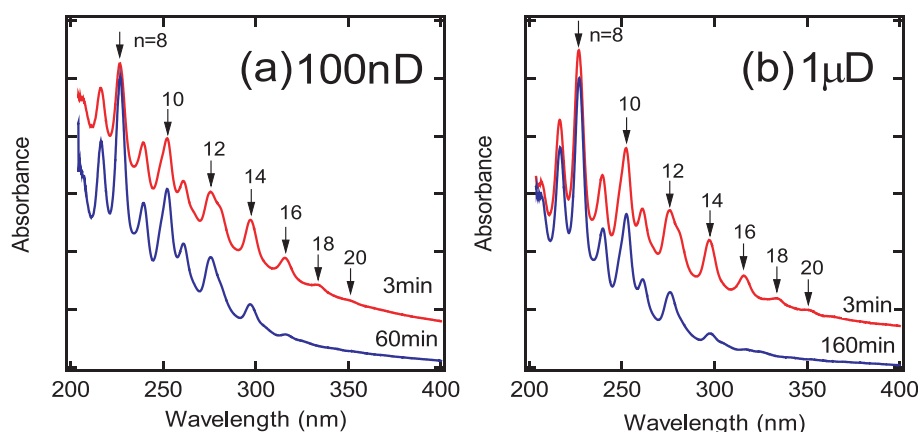


図 2.15 懸濁液のアブレーションで生成されるポリイン溶液の照射時間に伴う吸収スペクトルの変化。(a)100nD 懸濁液、(b)1 μ D 懸濁液

におこる普遍的な効果だと言える。しかし、最終的に得られるポリインのサイズ分布はアブレーション過程で生じるすべてのポリインの積算量で決まるために、図 2.13 のように炭素源の粒径によってポリインのサイズ分布の違いが現れると考えることができる。

2.3.5 ダイヤモンド粒子のグラファイト化の効果

5nD とそれを熱処理して作製した 5nCO を炭素源に用いた場合に、生成されるポリインのサイズ分布は熱処理前の 5nD から得られるものと比べて、長鎖ポリインの生成量が著しく減少することは 1.3.3 節で既に述べた。次により大きな粒径をもつ 1 μ D のグラファイト化の効果について調べた。

図 2.16(a) に 1600 $^{\circ}$ C と 2000 $^{\circ}$ C で 1 μ D を熱処理して作製した粒子のラマンスペクトルを 1 μ D とともに示す。また、図 2.16(b) にこれらの粒子を炭素源にして作製したポリインのサイズ分布を示す。比較のために、10 μ G から得られるポリインのサイズ分布も示す。(a) に示すように、高い温度で熱処理した粒子ほど、ダイヤモンド構造に由来する 1330 cm^{-1} のバンド (A_{1g} モード) の強度が減少し、代わりにグラファイト構造を示唆する G モードと D モードが現れており、グラファイト化が進んでいることが分かる。グラファイト化の程度が大きいほど、粒子が効率的に光を吸収ようになるため、分散粒子がすべて消失しアブレーションが完了するまでの時間が短くなる。アブレーションが完了するまでに要する時間は熱処理前の 1 μ D が 160 分であるのに対し、1600 $^{\circ}$ C で熱処理した粒子では 60 分、2000 $^{\circ}$ C で熱処理した粒子は 50 分であった。5nD の場合と異なり、1 μ D から得られるポリインのサイズ分布は 10 μ G の場合とほぼ同じ分布であり、熱処理後のダイヤモ

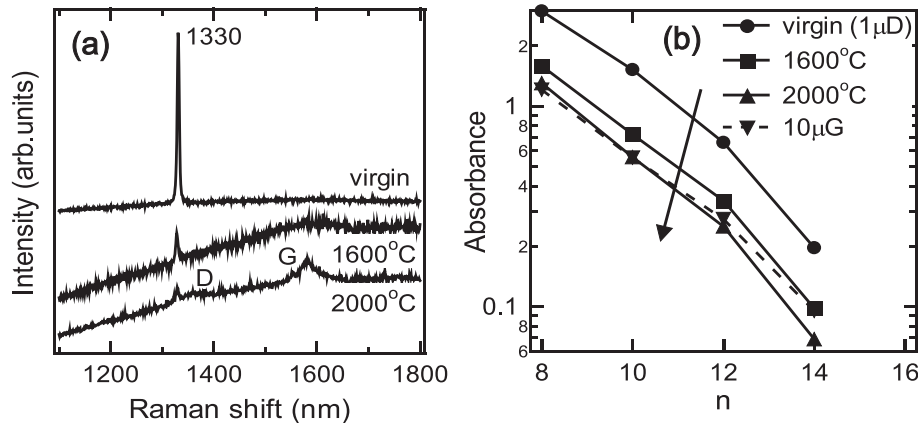


図 2.16 (a) 熱処理前の $1\mu\text{D}$ と 1600、2000 $^{\circ}\text{C}$ で熱処理した $1\mu\text{D}$ のラマンスペクトル。
(b) これらの炭素源から得られたポリインのサイズ分布。比較のために $10\mu\text{G}$ から得られるポリインのサイズ分布も示した。

ンド粒子の場合も、サイズ分布はほとんど変化しなかった。一方で、ポリインの生成量はダイヤモンド粒子のグラファイト化が進行するにしたがって単調に減少し、2000 $^{\circ}\text{C}$ で熱処理したダイヤモンド粒子からの生成量は、 $10\mu\text{G}$ から得られる量と同程度であった。

2.4 考察

2.4.1 各炭素源から生成されるポリインの収率

ポリイン混合溶液中に含まれる各々のポリインの濃度および収率を以下の手順で見積もった。まず、紫外可視吸収スペクトルの解析によって得られる、各々のポリインの吸光度 $A_{\text{C}_n\text{H}_2}$ の値を 50 倍する。これは紫外可視吸収スペクトルの測定時に溶液を 50 倍に希釈しているためである。こうして得られた吸光度の値が Lambert-Beer の法則に従うと仮定すると、 C_nH_2 の濃度 $c_{\text{C}_n\text{H}_2}(\text{M})$ が次の式で算出される。

$$c_{\text{C}_n\text{H}_2} = \frac{50A_{\text{C}_n\text{H}_2}}{\epsilon_{\text{C}_n\text{H}_2}l} \quad (2.3)$$

$\epsilon_{\text{C}_n\text{H}_2}$ は C_nH_2 のモル吸光係数、 l は光路長 ($=1\text{ cm}$) である。ここで $\epsilon_{\text{C}_n\text{H}_2}$ は C_nH_2 の値が必要なのだが、残念なことにエタノール中のモル吸光度の値はいずれのポリインについても分かっていない。そこで C_nH_2 ($n=8, 12, 16$) のモル吸光度については文献 [11] にあるメタノール中の値を代用した。また C_nH_2 ($n=10, 14$) の値は C_nH_2 ($n=8, 12, 16$) の値を直線的に内挿して求めた値を用いた。

こうして得られた様々な炭素源粒子から得られる混合溶液中の各々のポリインのモル分率と総モル濃度 ($C_8H_2 \sim C_{16}H_2$ のポリインのモル濃度の和) を表 2.2 にまとめた。また、これらの値から、下の式 (2.4) に基づいてポリインの収率 (炭素源粒子を構成する炭素原子のうち、ポリインを構成する炭素に使われる割合) を求め、あわせて表に示した。

$$\text{収率 (\%)} = \frac{\sum_{n=8-16} 12n \times C_nH_2 \text{の濃度 (mol/l)} \times \text{溶液量 (5ml)}}{\text{炭素源粒子の質量 (5mg)}} \times 100 \quad (2.4)$$

このとき、ポリインを構成する炭素原子はすべて炭素源粒子から供給されたものとし、溶媒のエタノールからの炭素原子の供給はないものと仮定した。表 2.2 に示したように、5 ml の溶液に含まれるポリインの総濃度は約 0.5~1.3 mM であるので、炭素源 5 mg のうち約 6~14 % がポリインの形成に使われたことになる。残りの炭素原子は有機分子等の副生成物の形成に消費されたと考えられる。

表から、従来炭素源として用いられてきたグラファイト粉末 (10 μ G) に比べて、ダイヤモンド粒子が、収率と長鎖ポリイン生成能のいずれの点においても優れていることが分かる。また、ポリインの収率は炭素源の結晶構造 (グラファイト・ダイヤモンド) や粒子サイズに依存することがわかる。一般的にダイヤモンド粒子から得られるポリインの収率はグラファイトよりも高い。この傾向は粒子サイズが大きくなるほど顕著になる。たとえば、5nD と 5nCO から得られるポリインの収率はそれほど大差ないが、1 μ D からの収率は 10 μ G のものと比べて約 2.5 倍も高い。この理由については後ほど議論する。

表 2.2 様々なターゲット粒子から生み出されるポリイン混合溶液に含まれる、各々のポリインのモル分率、含まれるポリインの総モル濃度、収率 (ターゲット粒子の炭素原子の質量に対するポリインに使われる炭素原子の質量の割合)。

Polyne	mol%				
	5nD	5nCO	100nD	1 μ D	10 μ G
C_8H_2	51.9	63.2	58.0	64.3	65.5
$C_{10}H_2$	26.1	24.8	24.8	24.7	22.6
$C_{12}H_2$	13.6	9.6	12.0	8.5	8.9
$C_{14}H_2$	7.0	2.4	4.6	2.5	3.1
$C_{16}H_2$	1.3	0.0	0.6	0.0	0.0
Total conc. (mM)	1.0	0.9	1.1	1.3	0.5
Yield (%)	11.5	9.6	12.4	14.3	5.7

2.4.2 長鎖ポリインの形成メカニズム

1.3.3 節や 1.3.5 節において、ダイヤモンドを炭素源に用いた場合、グラファイトを用いた場合に比べて、長鎖ポリインの生成割合が高くなることを示した。そして、この長鎖ポリインはレーザー照射初期段階でより高い割合で生成されていることが分かった。この実験結果に基づき、著者はダイヤモンド粒子から得られるポリインは次にあげる 2 通りの生成過程によって生成されるというモデルを提案する。一つ目はダイヤモンド粒子から直接ポリインが生成される過程 (過程 I)、二つ目はダイヤモンドがグラファイト化を経てポリインが生成される過程 (過程 II) である。前者では長鎖ポリインが多く得られ、後者ではグラファイト粒子 (5nCO や 10 μ G) を炭素源とした場合と同じサイズ分布のポリインが得られる。

このモデルを実験結果に照らし合わせてみる。まず、図 2.11 や図 2.15 に示した、ダイヤモンド粒子を炭素源とした場合にみられる照射時間に伴うポリインの長さ分布の変化について考察する。レーザーの照射時間が長くなるにしたがってダイヤモンド粒子のグラファイト化が進む。そうすると過程 II から生成されるポリインの割合が増加する。生成されたポリインは溶液中に累積されていくので、照射時間が長くなるほど、溶液に含まれるポリインの長さ分布は過程 II で生成されるポリインの分布に近づき、これが長さ分布の変化につながる。

次に、図 2.13 に示したダイヤモンド粒子の粒径の増大に伴うポリインのサイズ分布の変化について考察する。ダイヤモンドのバンドギャップエネルギーは 5.45 eV と入射光のフォトンエネルギー 2.44 eV より十分大きい。ゆえに、ダイヤモンド粒子にはじめて照射されたパルス光は粒子表面の欠陥やアモルファス構造でのみ吸収される。吸収されたフォトンエネルギーはピコ秒オーダーで熱エネルギーに緩和され、一時的に粒子表面層が高温になり、表面付近からの蒸発が生じる。こうして、ダイヤモンドからの直接蒸発が起こり、長鎖ポリインが生成される (過程 I)。照射を受けたダイヤモンド粒子は発生した熱によってグラファイト化が進行する。そのため、以降、この粒子の蒸発によって生成するポリインは過程 II によるものとなる。つまり、ダイヤモンド粒子の粒子サイズに関係なく、粒子に照射される一度目の照射でのみ長鎖ポリインが生成されることになる。表面/体積比が大きい粒径の小さなダイヤモンド粒子ほど過程 I で生成されるポリインの割合が高くなるので、最終的に得られるポリインのサイズ分布では長鎖ポリインの割合が高くなる。

では、なぜダイヤモンドから直接蒸発するほうが長鎖のポリインが効率的に生成されるのだろうか。この答えは現段階ではまだよく分かっていない。だが、この疑問を解く手がかりになりそうな研究が Cataldo と Keheyen [16] によって報告されている。彼らは真空

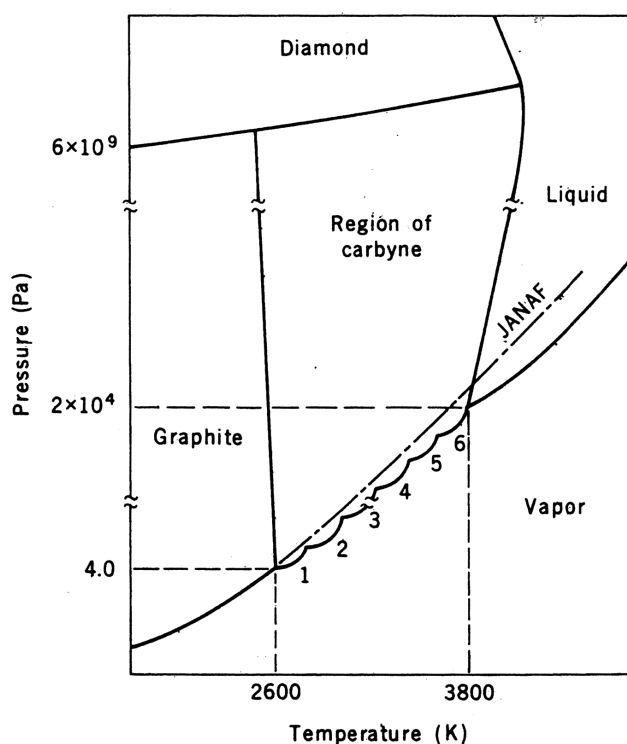
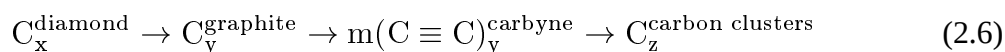
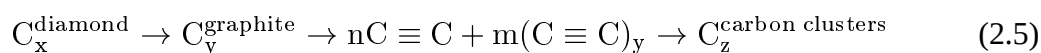


図 2.17 Whittaker によって提案された炭素の相図 [17]

中でダイヤモンド粒子をレーザー照射することによって生じる炭素クラスターの形成について研究を行った。ダイヤモンドは sp^3 結合炭素から構成されているが、他の炭素源から生じるものがそうであるように、そこから蒸発する炭素は sp 混成状態にある。それゆえ、ダイヤモンドからの炭素クラスターの形成は $C\equiv C$ のフラグメントやポリインの誘導体(派生物)を介しておこると彼らは主張している。さらに、図 2.17 に示した炭素の相図 [17] に基づくと、ダイヤモンドは高温低圧状態において直接蒸発することはできず、グラファイトやカルビンに相転移した後蒸発すると指摘している。2600 °C 以下ではダイヤモンドは蒸発前にグラファイトに相転移し、2600 °C 以上ではカルビンに変化するとしている。この変化を式で表すと次のようになる。



彼らは、レーザー照射後のダイヤモンド粒子表面上で乱雑配向したグラファイトや他の

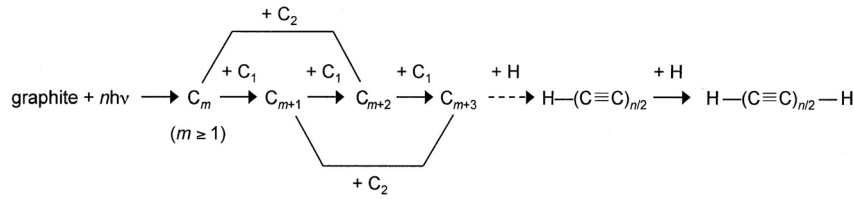


図 2.18 Tsuji らによって提案されたポリイン形成モデル [1]

炭素ナノ構造の形成を示すラマンスペクトルが測定されたことがこの説を裏付ける結果だと主張している。もし、彼らの主張が正しく、かつカルビン構造を経て生成するクラスターがグラファイト構造を経て生成するクラスターとは異なった特性（例えば、サイズ分布の違い）を持つのであれば、今回の我々の結果を説明できるかもしれない。しかし、液相中に分散させたダイヤモンド粒子から効果的に長鎖ポリインが生み出されることを説明するには液相中でのクラスター形成のメカニズムについてより詳細に検討する必要がある。

液相中での炭素源のレーザーアブレーションによるポリイン形成のメカニズムはよく分かっていないが、アブレーション直後に放出された炭素種の状態は気相中の場合と同じであると考えられる。

Tsuji ら [1, 2] は液相中アブレーションで得られるポリインの形成モデルを図 2.18 のように提案している。アブレーションで生成した C や C₂ 等の炭素種は初期段階で凝集を繰り返して炭素鎖が形成される。炭素鎖はさらに炭素種を吸収して成長しようとするが、溶媒分子由来の水素原子が末端に結合することで安定化され、それ以上の成長が阻害される。このようにしてポリインが形成されるというモデルである。

このモデルは He キャリアガスに H₂、H₂O、NH₃、CH₃CN ガス等を加えた雰囲気ガス中でグラファイトをレーザーアブレーションしたときに生じるポリインに対して考案された形成メカニズムを基にして作られたモデルである [18]。このメカニズムを想定すると、生成されるポリインのサイズ分布はクラスター成長の初期段階で形成される炭素鎖のサイズ分布を反映することになる。そうであるならば、ダイヤモンド粒子とグラファイト粒子で炭素鎖のサイズ分布が異なるはずである。

グラファイトターゲットの気相中レーザーアブレーションでは、放出される炭素種はターゲットの表面原子があちこちから 1 個ずつ個別に放出されるのではなく、一度にある程度の塊 (ナノクラスター) として放出された後、高い内部エネルギーのために、分解 (フラグメンテーション) を繰り返して形成され则认为られている。この考えに基づけば、ダ

ダイヤモンド粒子はグラファイト粒子よりも光エネルギーの吸収効率が低いので、ダイヤモンド粒子から放出されるナノクラスターの内部エネルギーはグラファイト粒子のそれに比べて低いはずである。そうすると、このナノクラスターは完全に分解せずに、少し大きめの初期クラスターを形成すると考えられる。これを基にして成長する炭素鎖は結果として、グラファイトから得られるものよりも長いものが得られることになるはずである。そしてこれが長鎖ポリインを生み出す原因となると考えられる。

2.4.3 ポリインの収率

表 2.2 に示したように、ポリインの収率はグラファイト粒子や炭化させたダイヤモンド粒子よりも光の吸収効率の低いダイヤモンド粒子の方が高くなる。また同じダイヤモンド粒子でも、粒径が大きくなるほど高くなる。一般的な傾向として、アブレーションの効率が低いほうが、ポリインの収率が高くなるようである。この傾向は、グラファイト粒子 (10 μ G) の場合にもみられ、低フルーエンスでアブレーションするほど、アブレーションが完了するまでの時間が長くなる代わりに、収率が高くなるという結果が得られている [19]。

この実験結果の定性的解釈のために次のようなモデルを導入した。図 2.19 は溶媒中に単独で存在する炭素源粒子に一発のレーザーパルス光を照射したときに粒子近傍に発生する炭素種が形成するガスキャビティの様子を描いたものである。ポリインはこのガスキャビティ内で形成されるわけだが、このキャビティがポリインの形成段階に基づき 2 層構造になっていると考えた。すなわち、炭素源から放出された炭素種が互いに衝突を繰り返し直鎖クラスターに成長する内部領域と内部領域で成長した直鎖クラスターと溶媒分子がはげしく衝突しポリインが形成されるキャビティの表層領域である。

ここでガスキャビティが均一密度の球状構造であり、かつ表層領域が内部領域に比べて非常に薄いと仮定する。この仮定に基づくと、一度のアブレーションで放出される炭素種の質量 m はキャビティの体積 V に比例し、この放出された炭素種から形成されるポリインの質量 p (正確にはポリインに含まれる炭素原子の質量) はキャビティの表面積 S に比例することになる。

この関係から p と m の間には次の関係が成り立つ。

$$p \propto m^{\frac{2}{3}} \quad (2.7)$$

それゆえ、一度のアブレーションで放出される炭素種の量に対するポリイン形成に消費される炭素種の量の比率 (p/m) は

$$\frac{p}{m} = m^{-\frac{1}{3}} \quad (2.8)$$

と表される。このことは炭素種の放出量が少ないほど、ポリインの収率が高くなることを意味している。炭素種の放出量はターゲット粒子の幾何学的断面積や吸収断面積の増加に伴い、増加する。アブレーションの度にターゲット粒子の幾何学的断面積は減少し、またダイヤモンド粒子はグラファイト化により吸収断面積が増加する。ゆえに m や p の値は 1 ショットごとに変化する。しかし生成したポリインは溶媒中に蓄積されるので、ターゲット粒子の特徴は最終的に得られるポリイン溶液の収率に反映される。

上述したモデルに基づけば、図 2.8 の $10\mu\text{G}$ よりも 5nCO から得られるポリインの収率の方が高いという結果は炭素源粒子の幾何学的断面積の違いによって説明可能である。すなわち、 5nCO と $10\mu\text{G}$ はいずれもグラファイト構造をもつので、同程度の吸光係数を持つと考えられ、より小さな幾何学的断面積を持つ 5nCO の方が一度に放出される炭素種 (m) は少なくなる。その結果、ポリインの収率は大きくなる。

これとは対称的に、図 2.16 に示した $1\mu\text{D}$ を異なる程度で炭化させた炭素源に対する結果は炭素源の吸光係数の違いで説明可能である。ダイヤモンド粒子炭化が進行すると、幾何学的断面積はほとんど変化しない (ダイヤモンドとグラファイトの密度の違いを考慮した場合、最大で約 1.3 倍程度の増大である) が、吸光度が著しく増加し、 m の値が大きくなる。その結果、ポリインの収率は小さくなる。

図 2.13 に示したダイヤモンド粒子の粒径の増大に伴うポリインの収率の向上を解釈するのは少し厄介である。この場合、粒子の吸収係数と幾何学的断面積の両方が変化すると考えなければならない。既に述べたように、ダイヤモンド粒子は表面層での光吸収により、レーザー照射初期段階でグラファイト化が起こる。図 2.14 に示した 532 nm における減光度の変化は小さな粒子ほど容易く (短時間で) グラファイト化し、光を吸収しやすくなることを示唆している。幾何学的断面積は粒子サイズが大きいくほど大きくなるが、この場合は吸光係数の変化のほうが主要な役割を果たし、小さな粒子ほど収率が低くなる。

2.5 まとめ

エタノール中に分散させたダイヤモンド粒子を炭素源としたレーザーアブレーションによって、ポリイン C_nH_2 ($n=8, 10, 12, 14, 16$) の作製に成功した。炭素源にダイヤモンド粒子を用いると、グラファイト粒子を用いる場合に比べ、長鎖ポリインの収率が高くなることが分かった。ダイヤモンド粒子の粒径を大きくすると、ポリインの総収率は増加したが、長鎖ポリインの割合は低下した。しかし、粒径に関わらず、いずれのダイヤモンドを用いた場合でも、ポリインのサイズ分布はレーザー照射時間とともに変化し、照射時間が短いほど長鎖ポリインの割合が高くなった。とくにレーザー照射初期段階では C_{18}H_2 や C_{20}H_2 のようなさらに長鎖のポリインまで生成していることが分かった。逆に、照射時

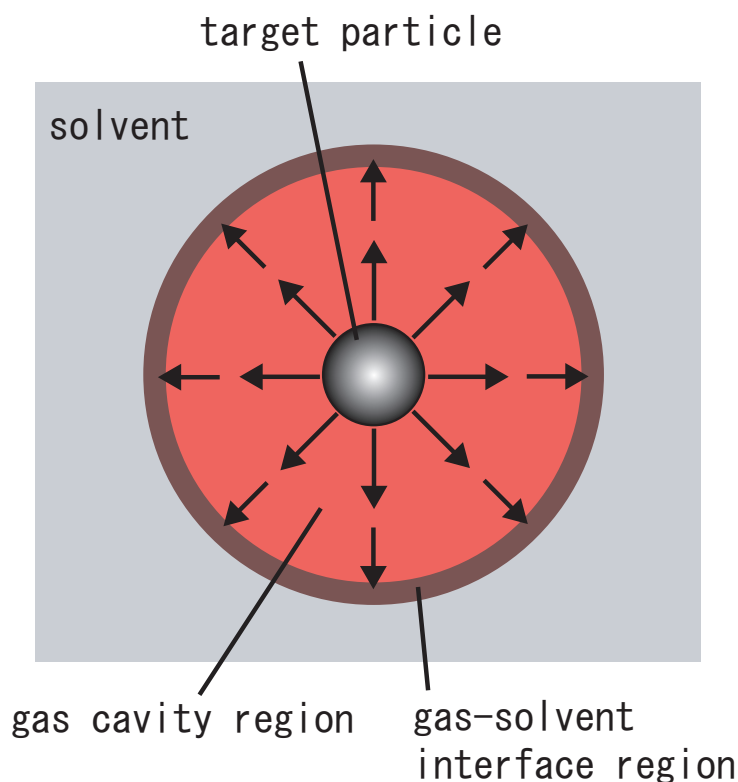


図 2.19 単一パルスのレーザー光照射の直後に粒子近傍に形成されるガスキャビティの概念図。

間が長くなると、ターゲット粒子がグラファイト化し、生成されるポリインのサイズ分布はグラファイトから得られるものに近づいた。この結果から、これらの長鎖ポリインはおもにレーザー照射初期段階において、ダイヤモンド粒子の最初のアブレーション、すなわちダイヤモンド粒子から直接蒸発した炭素種によって生み出されていると結論付けられた。また、ポリインの総収率はダイヤモンド粒子から得られるものでは11～14%程度であり、粒子を熱処理してグラファイト化すると～6%程度まで低下することが分かった。

今回の結果からダイヤモンド粒子が長鎖ポリインの生成に適していることが明らかになった。長鎖ポリインの収率は粒子のグラファイト化によって減少するので、現在のバッチ方式からオンライン方式へ装置を改善し、常に新しいダイヤモンド粒子にレーザー光を照射できるようにすれば、長鎖ポリイン生成のさらなる効率化が期待できる。

参考文献

- [1] M. Tsuji, T. Tsuji, S. Kuboyama, S-H. Yoon, Y. Korai, T. Tsujimoto, K. Kubo, A. Mori, I. Mochida, Chem. Phys. Lett. **355**, 101 (2002).
- [2] M. Tsuji, S. Kuboyama, T. Matsuzaki, T. Tsuji, Carbon **41**, 2141 (2003).
- [3] F. Cataldo, Carbon **41**, 2671 (2003).
- [4] F. Cataldo, Carbon **42**, 129 (2004).
- [5] F. Cataldo, Tetrahedron Lett. **45**, 141 (2004).
- [6] F. Cataldo, Tetrahedron **60**, 4265 (2004).
- [7] F. Cataldo, Polyhedron **23**, 1889 (2004).
- [8] D. Heymann, Carbon **43**, 2235 (2005).
- [9] A. Lucotti, M. Tommasini, M. Del Zoppo, C. Castiglioni, G. Zerbi, F. Cataldo, C.S. Casari, A. Li Bassi, V. Russo, M. Bogana and C.E. Bottani, Chem Phys. Lett. **417**, 78 (2006).
- [10] D. Nishide, H. Dohi, T. Wakabayashi, E. Nishibori, S. Aoyagi, M. Ishida, S. Kikuchi, R. Kitaura, T. Sugai, M. Sakata, H. Shinohara, Chem. Phys. Lett. **428**, 356 (2006).
- [11] R. Eastmond, T.R. Johnson, D.R.M. Walton, Tetrahedron **28**, 4601 (1972).
- [12] S. Tomita, M. Fujii, S. Hayashi, Phys. Rev. B **66**, 2454241 (2002).
- [13] S. Tomita, M. Fujii, S. Hayashi, Chem. Phys. Lett. **395**, 138 (2004).
- [14] S. Tomita, T. Sakurai, H. Ohta, M. Fujii, S. Hayashi, J. Chem. Phys. **114**, 7477 (2001).
- [15] C.F. Bohren, D.R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, Wiley-Interscience, New York, 1998.
- [16] F. Cataldo, Y. Keheyan, Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures **10**, 313 (2002).
- [17] A. G. Whittaker, Science **200**, 763 (1978).
- [18] J.R. Heath, Q. Zhang, S.C. O'Brien, R.F. Curl, H.W. Kroto, R.E. Smalley, J. Am. Chem. Soc. **109**, 359 (1987).

- [19] 影井敬義, 神戸大学卒業論文 (2004).
- [20] M. Kohno, S. Suzuki, H. Shiromaru, T. Moriwaki, Y. Achiba, *Chem. Phys. Lett.* **282**, 330 (1998).
- [21] K. Kaizu, M. Kohno, S. Suzuki, H. Shiromaru, T. Moriwaki, Y. Achiba, *J. Chem. Phys.* **106**, 9954 (1997).
- [22] T. Moriwaki, K. Kobayashi, M. Osaka, M. Ohara, H. Shiromaru, Y. Achiba, *J. Chem. Phys.* **107**, 8927 (1997).

第 3 章

ポリイン分子のラマン分光

3.1 はじめに

ラマン分光測定は炭素原子の混成状態あるいは結合状態に対して非常に敏感な測定方法であり、炭素物質の研究に幅広く用いられている [1]。ポリイン分子や鎖状クラスター等の sp 混成炭素で構成される一次元炭素鎖のラマンスペクトルには 2100 cm^{-1} 付近に $-C\equiv C$ -伸縮振動、正確には $-C\equiv C-C$ -伸縮振動に関連する特徴的なラマンバンドが現れる。Kastner ら [2] は Longuet-Higgins-Salem model [3] に基づいた理論的計算で、このラマンバンドの振動数が炭素鎖長に依存し、炭素鎖長の増大によって低波数シフトすると予測している。

sp 混成炭素鎖を含む炭素物質のラマンスペクトルはこれまで数多く報告されているが [4–9]、大抵の場合、この 2100 cm^{-1} のバンドはブロードな形状をしている。これは炭素鎖が幅広い長さ分布をもち、また sp^2 炭素のネットワーク中に組み込まれた多様な環境の下で存在しているためである。故に、このブロードなラマンスペクトルから得られる情報は試料に含まれる多様な炭素鎖についての平均情報であり、各々の炭素鎖についての情報を直接知ることができない。

sp 混成炭素鎖はその高い反応性のために、隣接する炭素鎖同士が cross-linking 反応 [4, 10, 11] によるポリマー化で容易に sp^2 混成炭素のネットワークを形成してしまう。それ故、周囲の影響を受けない孤立した状態で、なおかつ、構造が明確に同定されている sp 混成炭素鎖のラマンスペクトルを測定することは容易ではない。

それでも、過去に、大きな分子団による終端で安定化されたポリイン分子の同類体が合成され、これらのラマンスペクトルが溶媒中あるいは固体状態で測定されている [12–14]。これらのラマンスペクトルには炭素鎖の $-C\equiv C$ -伸縮振動に由来するシャープなラマンバンドが 2000 cm^{-1} 付近に現れており、このバンドの振動数が炭素鎖の増大に伴って、理論

予測の通りに低波数シフトすることが報告されている。これらのラマンスペクトルの形状や振動数は大きな終端分子団によって少なからず影響を受けていると思われる。

水素終端ポリインは最も単純な構造をもつポリインであり、 $D_{\infty h}$ の高い対称性をもつ。それゆえ、この分子は sp 混成炭素鎖の振動特性を研究する上で最も関心の高いモデル分子であり、実験、理論の両面で幅広く研究されている [15–19]。しかしながら、著者の知る範囲で単離された水素終端ポリインのこの $-C\equiv C-$ 伸縮振動領域のラマンスペクトルの報告例は皆無である。理由は定かではないが、恐らくラマンスペクトルが測定できるくらい高濃度で純度の高い溶液試料を準備するのが困難であったためだと考えられる。

この困難を克服する有効な手段として、共鳴ラマン散乱現象や表面増強ラマン散乱効果を用いてラマン散乱強度を強める方法が考えられる。共鳴ラマン散乱は励起光のエネルギーを分子の吸収帯のエネルギーに一致させることでラマン散乱断面積が 1000 倍程度増強される現象である。最近、著者らはこの共鳴ラマン散乱現象を応用してポリインのラマンスペクトルを測定することに成功している [20]。しかし、ポリインの吸収帯は 350 nm 以下の紫外領域にあるため、紫外光レーザーが必要であり、また紫外光励起では不純物による発光の影響が大きくなることから、一層、高純度な試料が求められる。

表面増強ラマン散乱 (Surface-enhanced Raman scattering; SERS) は微細構造をもつ Au や Ag 等の金属表面や金属コロイドの凝集体に吸着した分子のラマン散乱強度が溶液中のそれに比べて $10^4 \sim 10^6$ 倍増大する現象をいう [21]。この現象を利用すると非常に高感度なラマン測定が可能になり、単分子の検出なども報告されている。

この増強を引き起こす原因については今日でもなお議論の残るところではあるが、ほぼ定着している考え方として、電磁氣的機構と化学的機構が提案されている。電磁氣的機構は金属表面の微細構造上に局在する表面プラズモンによる電場増強の効果によるものである [22]。一方、化学的機構は化学吸着した分子と金属間にできる電荷移動状態を介した共鳴ラマン散乱効果によるものである [23]。一般には 2 つの機構が相乗的に寄与していると考えられており、電磁氣的機構による増強度が $10^2 \sim 10^5$ 、化学的機構による増強度は $10 \sim 10^2$ と見積もられている。さらに電磁氣的機構によれば、この増強度は金属微細構造全体における平均的な値であり、実際には微細構造の一部に Hot Site と呼ばれる局所的に著しく電場が集中する部分があり、この部分に存在する分子のラマン散乱強度が主に測定されるスペクトルに寄与していることが示されている [24]。この部分の増強度は $\sim 10^{14}$ にもなるとされている [25]。

著者は、ポリインのラマンスペクトル測定の第一段階として、液相中レーザーアブレーションで作製した水素終端ポリインを含む混合溶液に対して、通常のラマン分光 (normal Raman; NR) 測定と銀島状薄膜を用いた表面増強ラマン散乱 (SERS) 測定を行った。NR 測定では副生成物に由来する強い発光成分に邪魔されて、ラマン信号を検出することがで

きなかった。一方、SERS 測定では、発光成分と同程度の強度に増強されたラマンスペクトルを測定することができた。このラマンスペクトルには $1800\sim 2200\text{ cm}^{-1}$ の波数領域に複雑なバンド構造が現れた。この $1800\sim 2200\text{ cm}^{-1}$ の構造は銀表面に吸着したポリインのサイズ分布を反映していると考えられたが、この段階では、それ以上の議論はできなかった。

我々と同時期に、ミラノ工科大学の Lucotti ら [26] は、Cataldo との共同研究で、液相中アーク放電法で作製したポリイン混合溶液の FT-Raman 測定と SERS 測定を行っている。FT-Raman スペクトルには $2000\sim 2300\text{ cm}^{-1}$ の領域に構造が現れており、 2170 cm^{-1} に最大のピークが現れていた。彼らは密度汎関数法を用いた解析により、ラマンスペクトルに現れる構造が計算で得られた各々のポリインのラマン活性モードの足し合わせで再現されることを示している。しかしながら、この測定されたラマンスペクトルは SN 比が非常に悪いために、計算ラマンスペクトルが各ポリインのスペクトルを正確に再現しているかどうか明らかではない。

一方、彼らの SERS スペクトルは、ポリイン混合溶液の中に SERS 基質として銀コロイド粒子を加えて測定している。この SERS スペクトルは、FT-Raman スペクトルとは形状がまったく異なっており、 1975 と 2108 cm^{-1} に現れる 2 本の強いバンドと数本の弱いバンドから構成されていた。彼らはこのスペクトル形状の違いは、ポリインが銀コロイド粒子と化学的相互作用を起こしているためと主張している。しかし、現段階では、SERS スペクトルに現れるこれらのバンドを正確に同定するまでには至っていない。

著者の研究および Lucotti らの研究によって、SERS 測定によってポリインのラマンスペクトルを高感度に測定することができることが明らかになった。しかし、より踏み込んだスペクトル解析を行うには、単離したポリインのラマン測定が必要である。

そこで、著者は混合溶液に含まれる水素末端ポリイン $\text{C}_8\text{H}_2\sim\text{C}_{16}\text{H}_2$ を高速液体クロマトグラフィーを用いて分離・精製を行い、得られた各ポリイン溶液に対して NR 測定と SERS 測定を行った。本章では、これらの測定結果を示し、密度汎関数法の B3LYP/cc-pVDZ レベルの計算結果と比較することによって、各スペクトルに現れるラマンバンドの同定を行う。この解析結果に基づいて、SERS スペクトルと NR スペクトルの違いについて議論する。また、SERS スペクトルの時間変化や溶液濃度依存性を示し、銀表面で生じるポリインの吸着過程や構造変化について議論をする。最後に、こうした単一系の試料に対して得られた知見を基に、ポリイン混合溶液 (複合系) から得られるスペクトルについて議論する。

3.2 実験方法

3.2.1 サイズ選別されたポリイン溶液試料の準備

ポリインは前章で述べた方法と同じ液相中レーザーアブレーション法で作製したが、本実験ではラマン散乱測定が可能となるだけの高濃度ポリインが必要でなので作製方法の詳細は異なっている。具体的な方法を以下に示す。

炭素源にグラファイト粉末 0.3 g(E. Mark AG, Darmstadt) を用い、これをガラス容器に入った n-ヘキサン (Sigma-Aldrich, 純度 95 % 以上) に分散させて懸濁液を作った。この懸濁液を攪拌しながら、液面から Nd:YAG レーザー (Continuum PL8010-KM5) の 2 倍高調波 (波長 532 nm, 繰り返し周波数 10 Hz, パルス幅 5 ns) を照射した。レーザー照射は約 5 時間行い、その間、容器を氷で冷却し溶媒の蒸発を最小限に抑えた。照射レーザー光のエネルギーは 0.21 J/pulse でビームスポット径は液面上で約 9 mm であった。照射後、残留しているグラファイト粉末をフィルターで除去しポリイン混合溶液を得た。この手順を数回繰り返し、約 1.5 l の混合溶液を準備した。こうして得られた混合溶液を 10 °C 以下に保ちながらロータリーエバポレーターで約 1/20 に濃縮した。

次に、この濃縮した混合溶液を高速液体クロマトグラフィ (High-Performance Liquid Chromatography; HPLC) で、溶液中に含まれるポリインをサイズごとに分離した。この HPLC 処理には、ポリメリック-オクタデシルシリカ (Octadecyl Silica; ODS) カラム (Wakosil 5C18AR, 250 mm × 10 mm i.d.) を備えた HPLC システム (島津, LC-3A) を使用し、移動相に n-ヘキサンを用いて、4 ml/min の流速で抽出した。抽出物の検出は重水素ランプを備えた UV 検出器で行った。この HPLC 処理は粗分離と精製の 2 段階で行った。まず、混合溶液を数 ml ずつ室温下で HPLC カラムに通し、 $C_8H_2 \sim C_{16}H_2$ のポリインをサイズごとに分離した (粗分離処理)。こうして得られた溶液にはまだ多くの不純物が含まれているので、次に 0 °C に冷却したカラムに再度、この溶液を通し不純物を除去した (精製処理)。カラムを冷却するのは、保持時間を長くして分離精度を向上させるためである。こうして得られた $C_8H_2 \sim C_{16}H_2$ の各溶液をポリマー化を起こさない程度に適度に濃縮し、ラマン分光測定用の試料とした。

得られたポリイン溶液の濃度や純度の評価は、紫外可視吸収測定で行った。測定にはダブルビーム方式の分光光度計 (島津製作所、UV-3101PC、分解能 1nm) を用いた。ポリイン濃度はスペクトルの吸光度から見積もった。このときポリインのモル吸光係数は文献 [27] の n-ヘキサン中の値 (C_8H_2 , $C_{12}H_2$, $C_{16}H_2$) とそれらから内挿して求められた値 ($C_{10}H_2$, $C_{14}H_2$) を用いた。

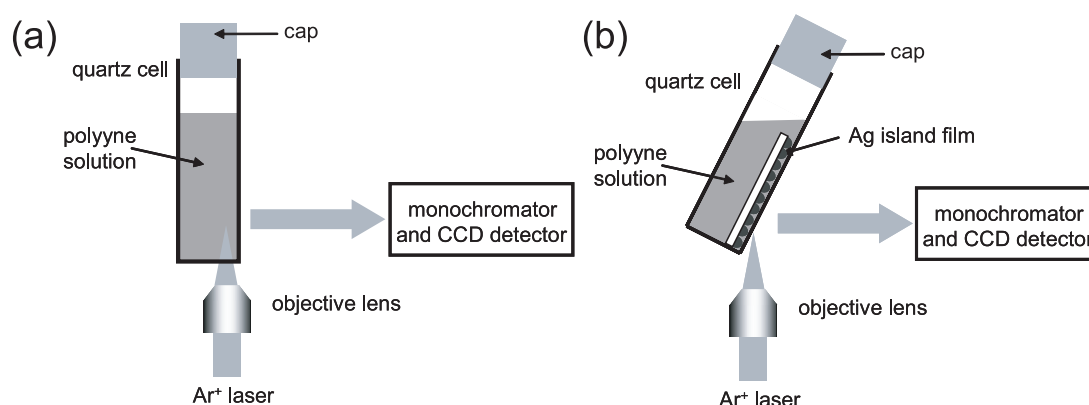


図 3.1 ラマン分光測定 of 光学配置。(a) 通常のラマン測定用、(b)SERS 測定用

3.2.2 ラマン分光測定

3.2.3 ラマン分光

NR スペクトルと SERS スペクトルはいずれも液体窒素冷却 CCD を備えたトリプルモノクロメータ分光器 (Spex, Triplemate, 分解能: 約 1.3 cm^{-1}) を用いて室温下で測定した。励起光は Ar^+ レーザーの 514.5 nm の発振線を用いた。

NR ラマン測定は図 3.1(a) に示すような配置で行った。全面透明の石英セル ($1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm} \times 4.5 \text{ cm}$) に入れた試料溶液に対して、励起光をセルの底面から照射した。微弱なポリインの信号を現実的な時間で測定するために、励起強度は通常のラマン測定に用いる強度としては少々高い 600 mW とした。この励起強度でも、ポリインのスペクトル形状やピーク位置は変化せず、照射中にポリインが壊れることはなかった。

SERS 測定は図 3.1(b) に示すような配置で行った。SERS 基質として銀を真空蒸着法でスライドガラス基板上に質量膜厚で約 5 nm 堆積させた薄膜を用いた。この銀薄膜基板を試料溶液に浸し、蒸着面を石英セルの壁面に向かい合わせて固定した。この銀薄膜表面上に s 偏光の励起光を集光し、 90° 散乱配置で散乱光を検出した。試料溶液に浸した後、10 分間放置して銀薄膜にポリインを十分吸着させてから測定を行った。吸着したポリインが照射光で壊れるのを防ぐため、レーザー光の励起強度は 0.5 mW 以下に保ち、測定する積算時間の 10 秒間だけ照射するようにした。

図 3.2 に銀薄膜の AFM 像と吸収スペクトルを示す。この AFM 像に示したように、ガラス基板上に蒸着された銀薄膜は、幅数百 nm 、高さ数 nm の島状の微細構造を形成する。この銀の島状構造を反映して、吸収スペクトルには 550 nm を中心とした局在表面プラズ

モンによる吸収バンドが現れている。SERS 信号はこの表面プラズモン吸収に励起光とラマン散乱光が両方重なるときに強くなるとされている [21]。この銀薄膜のプラズモン吸収と励起波長 (514.5 nm) の関係を見ると、プラズモン吸収のピークが励起波長よりもわずかに長波長側に位置している。この関係は励起波長よりも長波長側に現れるストークス散乱光の SERS スペクトルを測定するのに最適な関係になっていることが分かる。

この銀薄膜を使って SERS 測定する場合、銀薄膜自体が発する SERS 信号に注意する必要がある。銀薄膜自体のラマンスペクトルを測定すると、 1600 cm^{-1} 以下の領域に複数のピークから構成される複雑な構造のラマン信号が必ず現れる [28]。この信号の起源は銀薄膜に吸着した有機分子の SERS スペクトルであると考えられている。この信号の影響を除くために、試料溶液の測定前に銀薄膜自体のスペクトルを測定しておき、試料溶液を測定して得られた SERS スペクトルから引くことによって、ポリイン本来の SERS スペクトルを得た。

銀薄膜を用いて SERS 測定を行うと、度々、再現性の得られないスペクトルが測定されることがあった。これを回避するには、経験上、銀薄膜をポリイン溶液中に浸す前に溶媒に用いた純粋な液体に浸すことが有効である。この手順を踏むことによって、SERS 増強度は減少するものの、再現性のあるスペクトルが得られる。本実験で示すスペクトルはすべてこの手順を踏んで測定している。

3.2.4 理論計算

密度汎関数法 (Density functional theory; DFT) 計算により、 $\text{C}_8\text{H}_2\sim\text{C}_{18}\text{H}_2$ の振動モードを解析した。DFT 計算には Gaussian98 プログラム [29] を使用した。B3LYP(Becke 3-parameter-Lee-Yang-Parr) を汎関数として用い、cc-pVDZ(correlation consistent polarized valence double ζ) を基底関数として使用した。まず、分子の最適化構造を決定し、その構造に基づいて、基準振動モードの振動数とラマン散乱強度 (Raman scattering activity) を計算した。

3.3 計算および実験結果と考察

3.3.1 計算結果

B3LYP/cc-pVDZ で最適化された $\text{C}_8\text{H}_2\sim\text{C}_{18}\text{H}_2$ の各結合長を表 3.1 に示す。CC 結合長は三重結合と一重結合を反映して短長が交互に繰り返されていることが分かる。また、炭素鎖長の増大に伴って、一重結合と三重結合の結合長の差は小さくなる傾向が見られる。

これらの最適化構造に基づいて計算した基準振動モードの振動数と Raman scattering

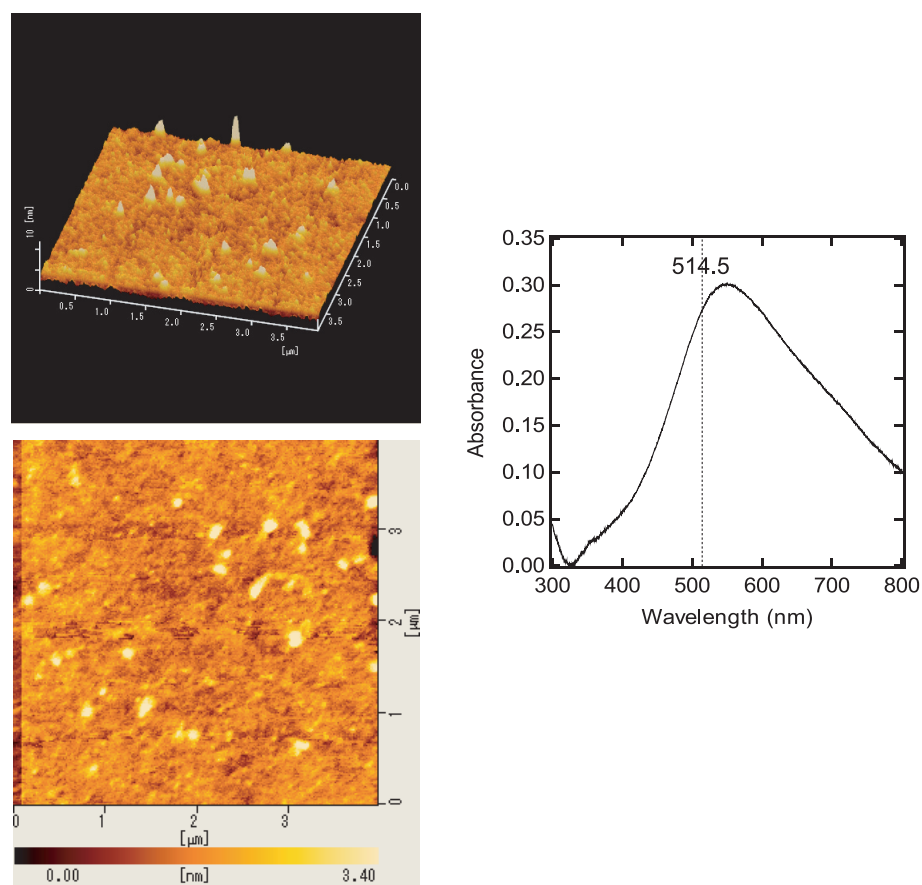


図 3.2 銀薄膜の AFM 像 (左図)(上：3D 表示, 下：2D 表示) と吸収スペクトル (右図)。

表 3.1 B3LYP/cc-pVDZ で最適化された C_nH_2 ($n=8-18$) の各結合長 (Å)

	C_8H_2	$C_{10}H_2$	$C_{12}H_2$	$C_{14}H_2$	$C_{16}H_2$	$C_{18}H_2$
H-C1	1.0725	1.0725	1.0726	1.0726	1.0727	1.0727
C1-C2	1.2211	1.2216	1.2218	1.2219	1.2220	1.2220
C2-C3	1.3604	1.3592	1.3586	1.3583	1.3581	1.3579
C3-C4	1.2318	1.2334	1.2342	1.2345	1.2348	1.2349
C4-C5	1.352	1.3482	1.3465	1.3456	1.3451	1.3448
C5-C6		1.2362	1.2381	1.239	1.2395	1.2398
C6-C7			1.3438	1.3419	1.3409	1.3403
C7-C8				1.2401	1.2412	1.2418
C8-C9					1.3396	1.3385
C9-C10						1.2423

activity (RSA) を表 3.2 にまとめた。計算振動数は非調和性の効果を無視しているために実際の値よりも大きくなる傾向がある。表の値はこれを補償するために計算で得られる振動数に一律に 0.96 を掛けた値である。RSA は分極率テンソルの微分から得られる値であり、直線偏光の入射光の波数ベクトルと電場ベクトルの両方に対して垂直な方向に散乱されるラマン散乱光の強度に比例する値である [30]。

一般に N 個の原子で構成される直線分子は $3N-5$ 個の振動自由度を持つ。ゆえに水素終端ポリイン C_nH_2 は $3(n+2)-5=3n+1$ 個の基準振動モードをもつ。だが、ポリインの高い対称性のために多くの振動モードは縮退している。各々のポリインの基準振動は次のように簡約される。

$$\Gamma_{C_8H_2} = 5\sigma_g + 4\sigma_u + 4\pi_g + 4\pi_u$$

$$\Gamma_{C_{10}H_2} = 6\sigma_g + 5\sigma_u + 5\pi_g + 5\pi_u$$

$$\Gamma_{C_{12}H_2} = 7\sigma_g + 6\sigma_u + 6\pi_g + 6\pi_u$$

$$\Gamma_{C_{14}H_2} = 8\sigma_g + 7\sigma_u + 7\pi_g + 7\pi_u$$

$$\Gamma_{C_{16}H_2} = 9\sigma_g + 8\sigma_u + 8\pi_g + 8\pi_u$$

$$\Gamma_{C_{18}H_2} = 10\sigma_g + 9\sigma_u + 9\pi_g + 9\pi_u$$

全対称モードの σ_g と π_g に属する基準振動のみがラマン活性となるので、 C_8H_2 、 $C_{10}H_2$ 、 $C_{12}H_2$ 、 $C_{14}H_2$ 、 $C_{16}H_2$ 、 $C_{18}H_2$ でそれぞれ 9、11、13、15、17、19 個のラマン活性モードが存在する。表 3.2 を見ると確かにその数のラマン活性モードが存在することが確かめられる。

表 3.2 B3LYP/cc-pVDZ 計算で得られた C_nH_2 の基準振動モードの振動数と Raman scattering activity (RSA)。振動数はスケール因子 0.96 をかけた値。

				C ₁₀ H ₂					
		$\tilde{\nu}$	RSA			$\tilde{\nu}$	RSA		
		(cm ⁻¹)	(Å ⁴ amu ⁻¹)			(cm ⁻¹)	(Å ⁴ amu ⁻¹)		
C ₈ H ₂									
	σ_g	ν_1	3338	6.53×10		σ_g	ν_1	3337.2	5.28×10
		ν_2	2181	1.23×10^4	A		ν_2	2173	2.60×10^{-1}
		ν_3	2098	3.31×10^3	B		ν_3	2128	4.40×10^4
		ν_4	1301	2.80×10			ν_4	2017	2.28×10^3
	ν_5	470	8.92×10^{-1}			ν_5	1082	3.80×10	
σ_u		ν_6	3338	—		ν_6	380	4.04×10^{-1}	
		ν_7	2203	—		σ_u	ν_7	3336.7	—
		ν_8	2023	—			ν_8	2210	—
		ν_9	910	—			ν_9	2078	—
		ν_{10}	619	$1.78 \times 10 \times 2$			ν_{10}	1376	—
π_g		ν_{11}	528	$8.20 \times 10 \times 2$			ν_{11}	744	—
		ν_{12}	443	1.10×2		π_g	ν_{12}	620	$2.83 \times 10 \times 2$
		ν_{13}	167	7.40×2			ν_{13}	551	$1.17 \times 10^2 \times 2$
		ν_{14}	619	—			ν_{14}	480	4.51×2
		ν_{15}	533	—			ν_{15}	301	6.65×2
π_u		ν_{16}	290	—			ν_{16}	110	8.12×2
		ν_{17}	63	—		π_u	ν_{17}	620	—
							ν_{18}	557	—
							ν_{19}	435	—
							ν_{20}	204	—
						ν_{21}	41	—	

表 3.2 (つづき)

$C_{12}H_2$		$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	RSA ($\text{\AA}^4 amu^{-1}$)	$C_{14}H_2$		$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	RSA ($\text{\AA}^4 amu^{-1}$)
σ_g	ν_1	3336.6	3.70×10	σ_g	ν_1	3336	2.14×10
	ν_2	2201	2.69×10^3		ν_2	2205	7.46×10^3
	ν_3	2089	8.13×10^4 A		ν_3	2118	1.68×10
	ν_4	2058	3.13×10^4 B		ν_4	2044	2.29×10^5 A
	ν_5	1424	5.23×10		ν_5	2008	1.67×10^4 B
	ν_6	922	4.14×10		ν_6	1268	7.97×10
	ν_7	319	6.16		ν_7	801	4.37×10
σ_u	ν_8	3336.1	—	σ_u	ν_8	275	2.44×10
	ν_9	2194	—		ν_9	3336	—
	ν_{10}	2140	—		ν_{10}	2181	—
	ν_{11}	2013	—		ν_{11}	2167	—
	ν_{12}	1192	—		ν_{12}	2051	—
	ν_{13}	628	—		ν_{13}	1456	—
π_g	ν_{14}	620	$4.48 \times 10 \times 2$		ν_{14}	1046	—
	ν_{15}	572	$1.52 \times 10^2 \times 2$	π_g	ν_{15}	543	—
	ν_{16}	497	$1.35 \times 10 \times 2$		ν_{16}	622	$8.01 \times 10 \times 2$
	ν_{17}	420	$1.20 \times 10 \times 2$		ν_{17}	592	$1.79 \times 10^2 \times 2$
	ν_{18}	229	6.53×2		ν_{18}	513	$1.63 \times 10 \times 2$
	ν_{19}	77	9.38×2		ν_{19}	461	$2.80 \times 10 \times 2$
π_u	ν_{20}	620	—		ν_{20}	313	3.28×2
	ν_{21}	577	—		ν_{21}	175	7.55×2
	ν_{22}	485	—	π_u	ν_{22}	57	$1.05 \times 10 \times 2$
	ν_{23}	309	—		ν_{23}	622	—
	ν_{24}	147	—		ν_{24}	595	—
	ν_{25}	28	—		ν_{25}	514	—
					ν_{26}	415	—
					ν_{27}	248	—
					ν_{28}	110	—
					ν_{29}	21	—

表 3.2 (つづき)

$C_{16}H_2$				$C_{18}H_2$			
		$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	RSA ($\text{\AA}^4 amu^{-1}$)			$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	RSA ($\text{\AA}^4 amu^{-1}$)
σ_g	ν_1	3336	9.39	σ_g	ν_1	3335	3.55
	ν_2	2197	1.51×10^4		ν_2	2184	3.14×10
	ν_3	2159	2.50×10^3		ν_3	2182	3.36×10^4
	ν_4	2045	7.73×10^3		ν_4	2084	4.87×10^2
	ν_5	2006	4.78×10^5		ν_5	2002	9.48×10^3
	ν_6	1479	5.01×10		ν_6	1976	8.85×10^5
	ν_7	1136	9.65×10		ν_7	1364	1.14×10^2
	ν_8	708	4.48×10		ν_8	1025	1.03×10^2
	ν_9	241	6.29×10		ν_9	634	4.59×10
	ν_{10}	3335	—		ν_{10}	215	1.31×10^2
σ_u	ν_{11}	2197	—	σ_u	ν_{11}	7.82×10^2	—
	ν_{12}	2142	—		ν_{12}	2201	—
	ν_{13}	2097	—		ν_{13}	2142	—
	ν_{14}	2005	—		ν_{14}	2112	—
	ν_{15}	1323	—		ν_{15}	2035	—
	ν_{16}	929	—		ν_{16}	1496	—
	ν_{17}	478	—		ν_{17}	1204	—
	ν_{18}	625	$2.14 \times 10^2 \times 2$		ν_{18}	834	—
π_g	ν_{19}	611	$1.22 \times 10^2 \times 2$	π_g	ν_{19}	427	—
	ν_{20}	532	$1.15 \times 10 \times 2$		ν_{20}	637	$4.23 \times 10^2 \times 2$
	ν_{21}	480	$5.26 \times 10 \times 2$		ν_{21}	619	$1.55 \times 10^{-1} \times 2$
	ν_{22}	407	$6.43 \times 10^{-1} \times 2$		ν_{22}	552	7.53×2
	ν_{23}	261	6.79×2		ν_{23}	495	$8.15 \times 10 \times 2$
	ν_{24}	138	7.77×2		ν_{24}	444	$9.00 \times 10^{-4} \times 2$
	ν_{25}	44	$1.16 \times 10 \times 2$		ν_{25}	320	6.18×2
	ν_{26}	625	—		ν_{26}	215	6.08×2
	ν_{27}	612	—		ν_{27}	110	8.44×2
	ν_{28}	537	—		ν_{28}	35	$1.27 \times 10 \times 2$
π_u	ν_{29}	457	—	π_u	ν_{29}	639	—
	ν_{30}	317	—		ν_{30}	619	—
	ν_{31}	198	—		ν_{31}	556	—
	ν_{32}	85	—		ν_{32}	486	—
	ν_{33}	16	—		ν_{33}	404	—
					ν_{34}	272	—
					ν_{35}	160	—
					ν_{36}	68	—
					ν_{37}	13	—

3.3.2 紫外可視吸収スペクトル

HPLC で分取された C_nH_2 ($n=8-16$) の *n*-ヘキサン溶液の紫外可視吸収スペクトルを図 3.3 に示す。それぞれのスペクトルには紫外領域に突出した吸収バンドとそれに伴う振電バンドが現れている。炭素鎖が長くなるにしたがって、吸収バンドは系統的に赤方シフトし、振電バンドの平均間隔は減少する [31, 32]。これらのスペクトルは既に報告されている水素終端ポリインのスペクトルとよく一致している [33, 34]。このことから、ポリインはそれぞれのサイズごとにうまく分離されていることがわかる。ただし、(a) と (b) のスペクトルには矢印で示した不純物由来の弱い吸収ピークが現れている。これらの不純物は、抽出時間が C_8H_2 や $C_{10}H_2$ のものとほとんど同じであるため、完全に除去することはできなかった。

3.3.3 NR スペクトル

C_8H_2 溶液の NR スペクトルとバックグラウンドの *n*-ヘキサン溶媒のスペクトルを図 3.4(a) に示す。2000~2200 cm^{-1} の領域に C_8H_2 に由来するラマン信号が現れていることが分かる。この信号は *n*-ヘキサンの弱いスペクトル構造に埋まっており、さらにこれに発光によるブロードなバックグラウンドが重なっている。この C_8H_2 溶液の NR スペクトルから、*n*-ヘキサンのスペクトルと連続的な発光成分を引き去って、図 3.4(b) に示す C_8H_2 のスペクトルを得た。同様の手順で $C_{10}H_2 \sim C_{16}H_2$ の NR スペクトルを得た。1900~2300 cm^{-1} の範囲の $C_8H_2 \sim C_{16}H_2$ の NR スペクトルを図 3.5(a)-(e) に示す。いずれのスペクトルにも 2000~2200 cm^{-1} の領域に一つの強いバンドと数個の弱いバンドが現れている。強いバンドは炭素鎖が長くなるにしたがって、系統的に低波数シフトしている。今後の議論のために、この一連の強いバンドを、一括して α バンドと呼ぶことにする。そしてこの α バンドの近傍に現れるバンドのうち、 $C_8H_2 \sim C_{14}H_2$ のポリインでは α バンドの低波数側に、 $C_{16}H_2$ ではすぐ高波数側に現れているバンドを β バンドと呼ぶことにする。

図 3.5 には、また表 3.2 にまとめた振動モードのうち、この表示領域に現れるラマン活性モードを棒グラフで表示してある。棒の長さは RSA の相対的な強度を示している。この領域には複数のラマン活性モードが存在するが、図中で確認できるのはそのうちの数個の比較的強度の高いモードだけである。

$C_{10}H_2$ のスペクトルを除けば、棒グラフで表した計算ラマンスペクトルは振動数や強度比に関して実測スペクトルを十分に再現できているとは言い難い。だが、いずれの計算ス

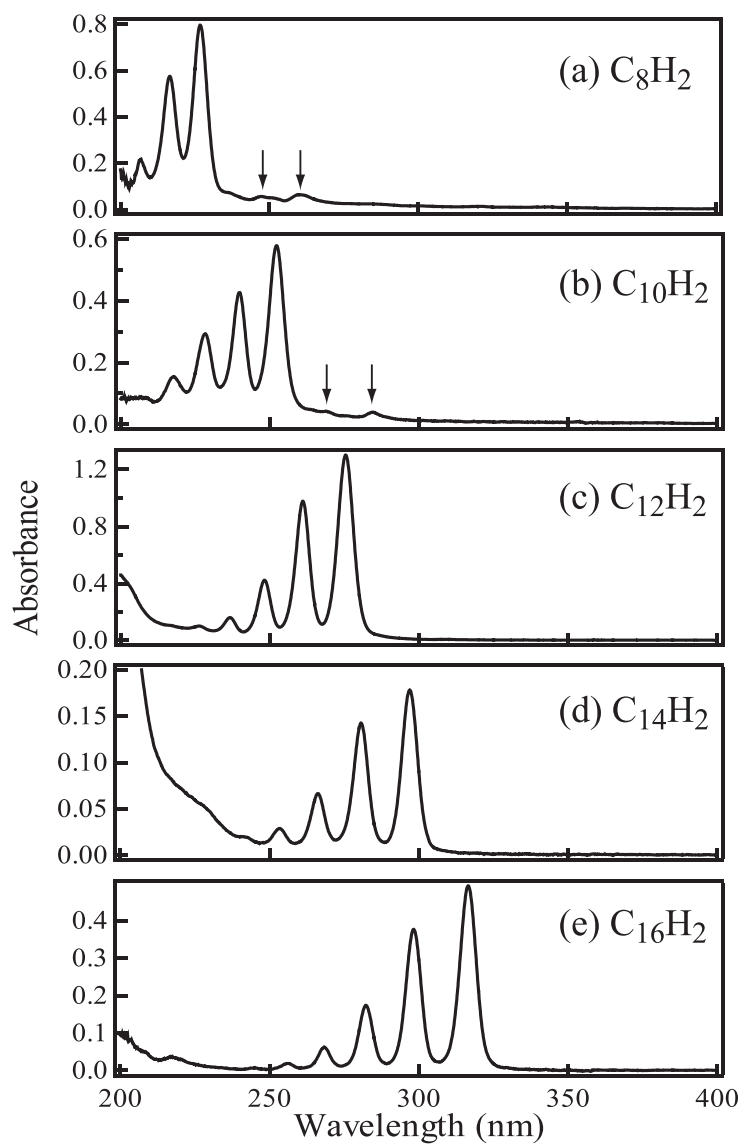


図 3.3 ポリインの *n*-ヘキサン溶液の吸収スペクトル：(a) C_8H_2 , (b) $C_{10}H_2$, (c) $C_{12}H_2$, (d) $C_{14}H_2$, (e) $C_{16}H_2$ 。矢印で示したピークは不純物による吸収である。

ペクトルにも、実測スペクトルの α バンドと β バンドと同じような振る舞いをするモードがあることが分かる。これらを A モードと B モードと呼ぶことにし、図 3.5 に示した。A モードは α バンドと同じように、炭素鎖が長くなるにしたがって系統的に低波数シフトする。また B モードは β バンドと同じように $C_8H_2 \sim C_{14}H_2$ では A モードの低波数側に、 $C_{16}H_2$ では高波数側に現れている。

この対応関係をより明確にするために、 α バンドの振動数と A モードの計算振動数を図 3.6(a) に、 β バンドの振動数と B モードの計算振動数を図 3.6(b) に、それぞれポリイン鎖の炭素原子数 n を横軸にとってプロットし、両者の振動数の振舞いを比較した。 α バンドは炭素鎖が長くなるにしたがって、ほぼ直線的に振動数が減少しており、これは A モードの計算振動数の振る舞いとほぼ一致している。プロットされた α バンドと A モードの振動数をそれぞれ一次関数でフィッティングすると、 α バンドに対する直線の傾きは三重結合一つ当たり 34.4 cm^{-1} であり、これは A モードに対する値 41.2 cm^{-1} よりわずかに小さいことがわかった。一方、 β バンドの振動数は炭素鎖長の増加に伴って、振動を繰り返しながら減少した。これは B モードの計算振動数の振る舞いとよく一致している。この結果から、 α バンドと A モード、 β バンドと B モードがそれぞれ対応関係にあることが確認された。

図 3.7 に、A、B モードに分類された各々のポリインの振動モード、すなわち C_8H_2 の ν_2 と ν_3 、 $C_{10}H_2$ の ν_3 と ν_4 、 $C_{12}H_2$ の ν_3 と ν_4 、 $C_{14}H_2$ の ν_4 と ν_5 、 $C_{16}H_2$ の ν_5 と ν_4 、これに $C_{18}H_2$ の ν_6 と ν_5 を加えて、これらの振動パターンを示した。左列が A モード、右列が B モードに分類された振動パターンである。図の棒グラフは表 3.1 に示した平衡状態の結合距離からの変化量をバーの長さで相対的に表している。A モードの振動パターンを示した左列のパネルを見ると、これらは共通した振動パターンをもっていることが容易に理解することができる。これはポリイン鎖のすべての三重結合とすべての一重結合が交互に伸縮する振動パターンである。別の見方をするならば、隣り合う原子がすべて逆位相で振動するパターンとも言える。唯一の例外として、 $C_{12}H_2$ の一番外側の三重結合だけがこのパターンから外れている。一方、B モードの振動パターンを示した右列のパネルは、一見して共通するパターンを見つけるのは難しい。実は、これらの振動パターンはさらに 2 つのパターン、すなわち $C_{4m}H_2$ に対するものと $C_{4m+2}H_2$ (m は自然数) に対するものに分類される。 $C_{4m}H_2$ は一重結合を対称中心に持ち、 $C_{4m+2}H_2$ は三重結合を対称中心に持つ。図 3.7 の右列のパネルで、この中心を構成する結合とその同種の結合に注目してみる。そうすると、 $C_{4m}H_2$ は隣り合う一重結合が伸張と収縮を交互に繰り返しており、 $C_{4m+2}H_2$ は隣り合う三重結合が同様に伸張と収縮を交互に繰り返していることがわかる。図 3.6(b) を振り返ってみると、 $C_{4m}H_2$ 、 $C_{4m+2}H_2$ のいずれに所属する B モードも m が大きくなるにしたがって単調に振動数が減少していることがわかる。この B モード

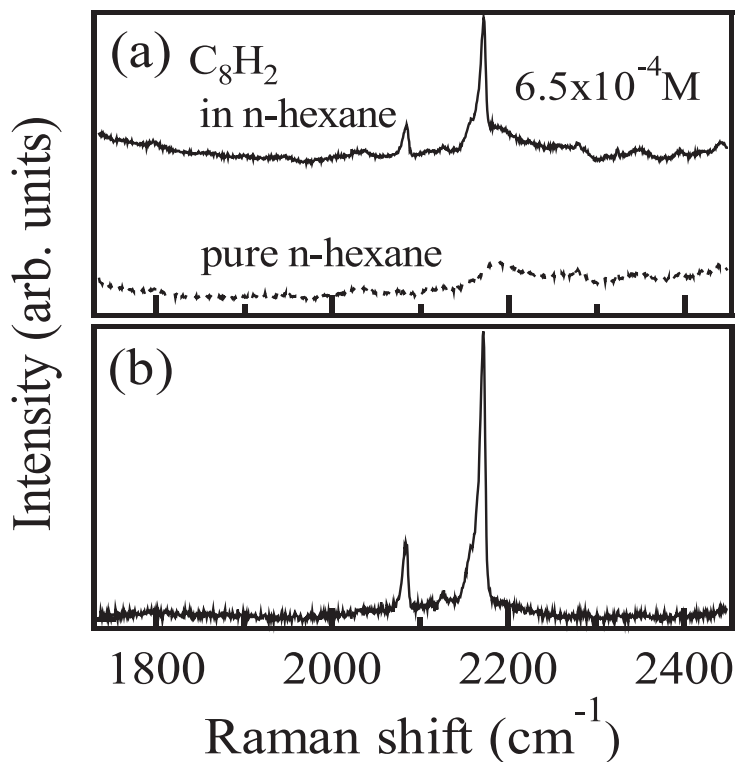


図 3.4 (a) 実測した C_8H_2 溶液と n -ヘキサンの NR スペクトル。(b) C_8H_2 溶液のスペクトルから n -ヘキサンのスペクトルと連続的な発光成分を差し引いて得られたスペクトル

の振動数は $C_{4m}H_2$ の方が $C_{4m+2}H_2$ よりも常に高いので、B モードの振動数は n に対して振動を繰り返して減衰する振舞いになるのである。

次に α バンドと β バンド以外のバンドについて見てみる。図 3.5(b) の $C_{10}H_2$ のスペクトルには計算で ν_2 モード (2173 cm^{-1}) が現れる領域に、同程度の強度を持った 2 つのバンドが 2161 cm^{-1} と 2186 cm^{-1} に現れている。この 2 つのバンドは ν_2 と $2\nu_5$ のフェルミ共鳴 [35] による分裂として説明することができる。このことは ν_2 モードの計算振動数 (2173 cm^{-1}) が ν_5 の倍音の振動数 ($2 \times 1082 = 2164\text{ cm}^{-1}$) と偶然近い値を持ち、なおかつ ν_5 と ν_2 が同じ σ_g に属していることに裏付けられる。

図 3.5(c)、(d) のスペクトルでも、 α バンドの長波長側に弱い数個のバンドが現れている。これらのバンドは明瞭でないので、不純物由来のバンドの可能性は否定できないが、帰属候補として、(c) の 2180 cm^{-1} のバンドに対して ν_2 が、(d) の 2102 cm^{-1} と 2186 cm^{-1} のバンドに対してはそれぞれ ν_3 と ν_2 が挙げられる。図 3.5 中に現れるすべてのラマンバンドの振動数と α バンドに対する各々のバンドのピーク強度の相対値と帰属候補を表 3.3 にまとめた。

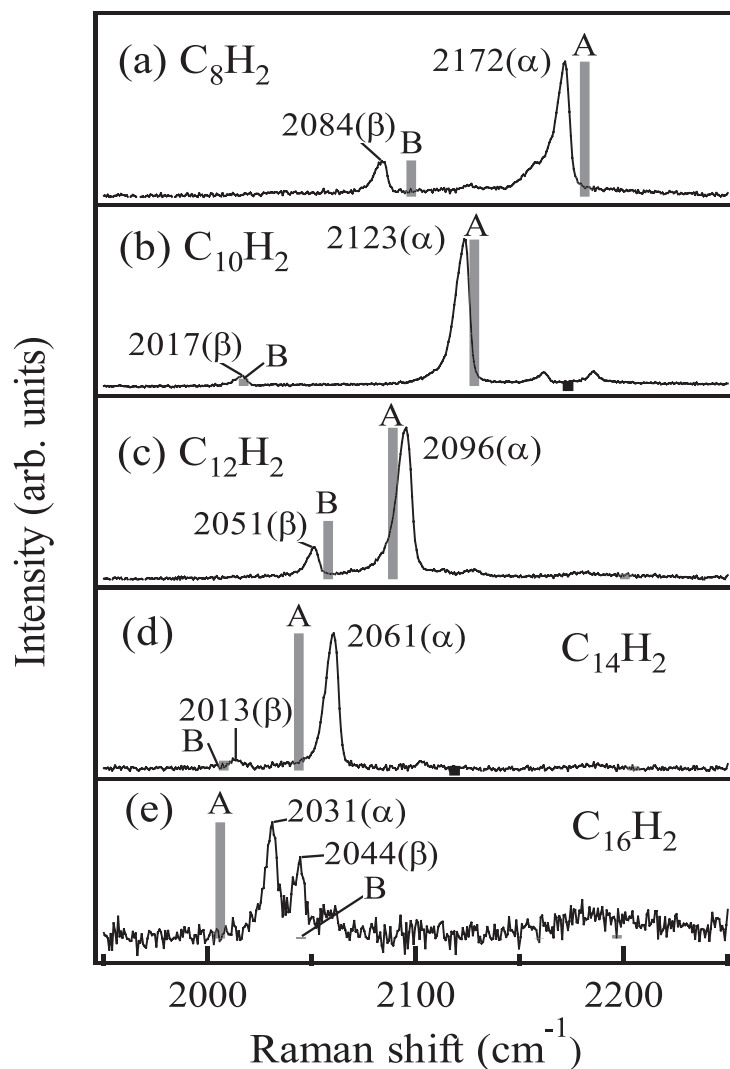


図 3.5 図 3.4 と同じようにして得られた (a) C_8H_2 、(b) C_{10}H_2 、(c) C_{12}H_2 、(d) C_{14}H_2 、(e) C_{16}H_2 の NR スペクトル。同図に DFT 計算によって得られたラマン活性モードを棒グラフで示した。棒の長さは Raman scattering activity の相対強度を表している。A、B と記されているモードはそれぞれ図 3.7 の左側のパネルと右側のパネルに示された振動パターンとの関連で分類されている。測定に用いた溶液のポリイン濃度は (a) 6.5×10^{-4} 、(b) 4.0×10^{-4} 、(c) 7.7×10^{-5} 、(d) 2.2×10^{-5} 、(e) 2.3×10^{-6} M。

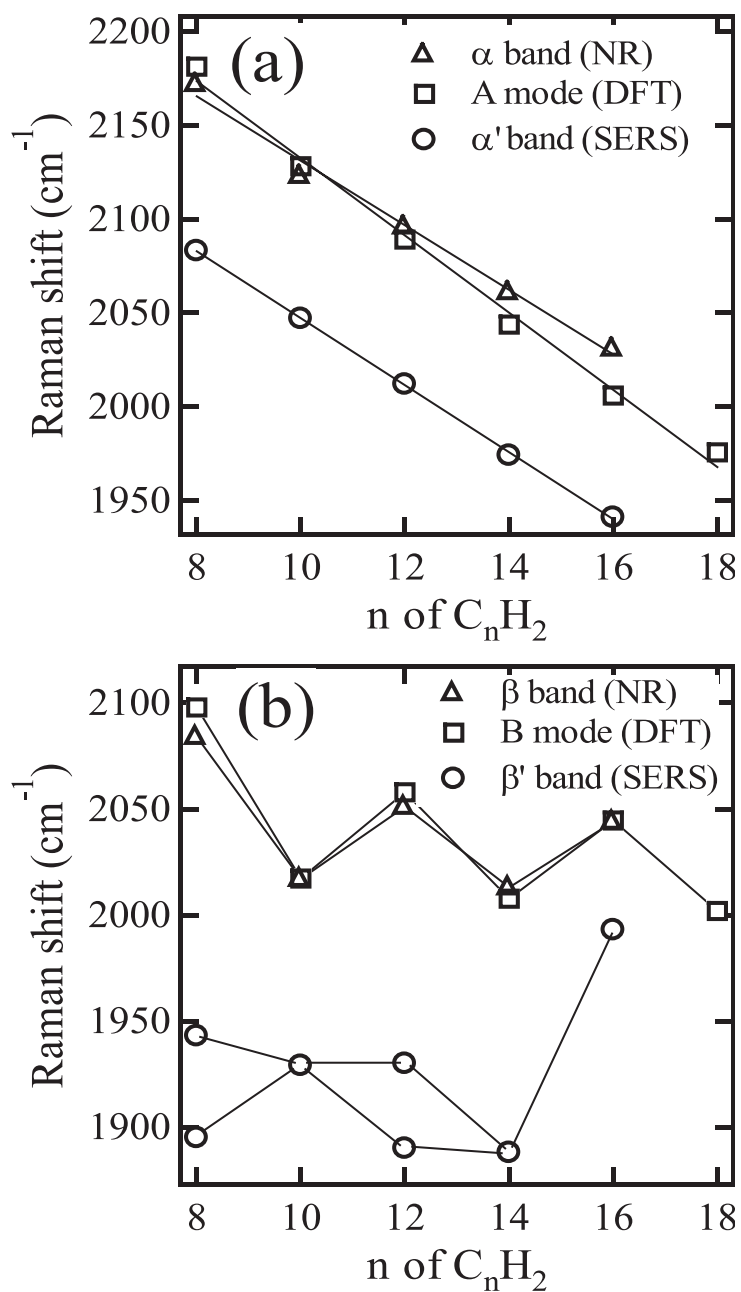


図 3.6 (a) ポリインの NR スペクトルにおける α バンドと SERS スペクトルにおける α' バンドのラマンシフト、および A モードの計算振動数をポリイン鎖の炭素原子数 n を関数としてプロットした図。(b) ポリインの NR スペクトルにおける β バンドと SERS スペクトルにおける β' バンドのラマンシフト、および B モードの計算振動数をポリイン鎖の炭素原子数 n を関数としてプロットした図。(a) の直線はそれぞれのデータ点を最小自乗法でフィッティングして得られた直線、(b) の線は振動数変化がわかりやすくなるようにデータ点を結んだ直線。

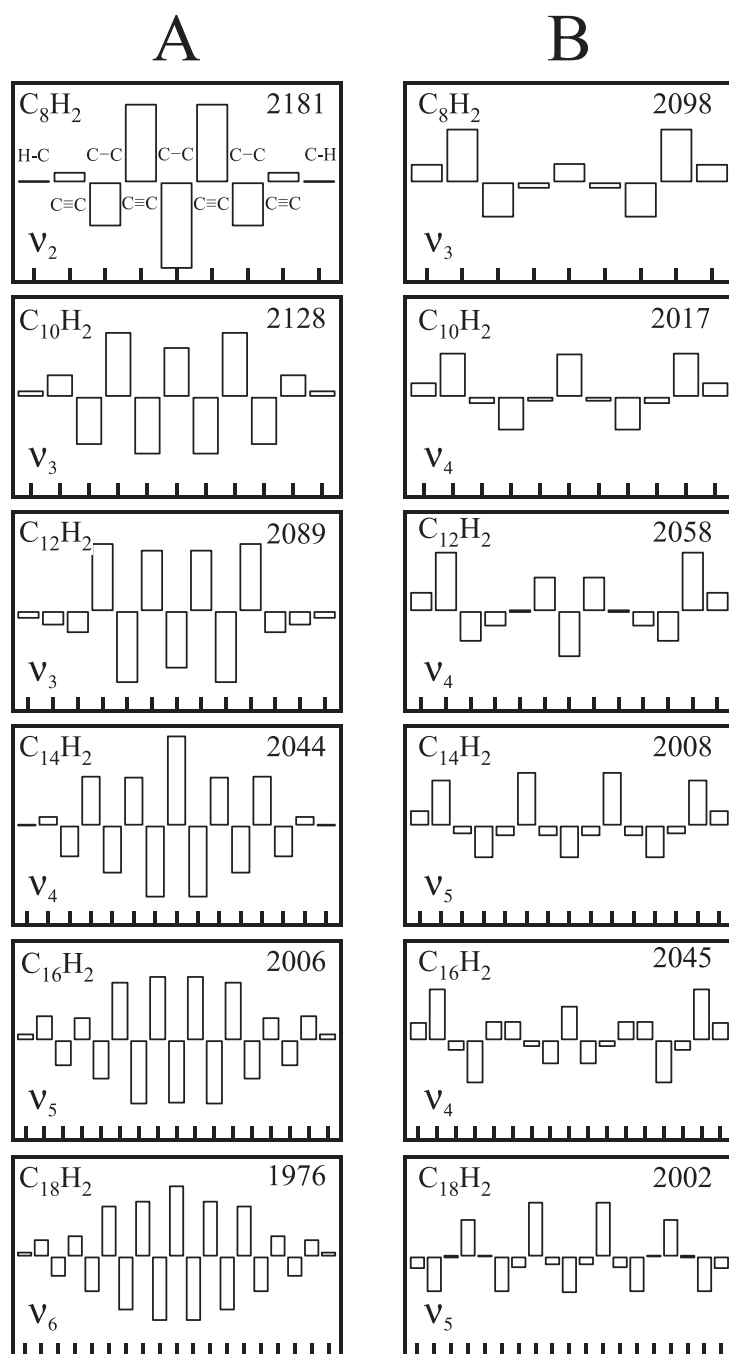


図 3.7 DFT 計算によって得られた CC 伸縮振動モードの振動パターン。パネルに対応する振動モードとその振動数を示した。左側のパネルは強度が最も強い (C_8H_2 では 2 番目に強い) モード (A モード)、右側のパネルはその最も強いモードの隣に現れるモード (B モード) の振動パターンである。棒グラフの棒は表 3.1 に示した平衡状態にある結合距離からの結合長の変化量を相対的に表している。

表 3.3 n-ヘキサン溶媒中で測定したポリイン
C_nH₂(n=8-16) のラマンバンド

C _n H ₂	Raman shift cm ⁻¹	Intensity relative	Assignment
C ₈ H ₂	2084(β)	0.25	ν_3
	2172(α)	1	ν_2
C ₁₀ H ₂	2017(β)	0.07	ν_4
	2123(α)	1	ν_3
	2161	0.1	$\nu_2 + 2\nu_5^*$
	2186	0.1	$\nu_2 + 2\nu_5^*$
C ₁₂ H ₂	2051(β)	0.2	ν_4
	2096(α)	1	ν_3
	2180	0.05	ν_2
C ₁₄ H ₂	2013(β)	0.08	ν_5
	2061(α)	1	ν_4
	2102	0.07	ν_3
	2186	0.05	ν_2
C ₁₆ H ₂	2031(α)	1	ν_5
	2044(β)	0.7	ν_4

* Fermi resonance

3.3.4 他のポリインとの比較

これまでに、水素終端ポリインに限らず様々な分子団で終端されたポリインの系統的に炭素鎖長を変化させた同類体 (ポリインシリーズ) が合成されており、紫外可視吸収、赤外吸収、NMR、MS 等の測定による分析が行われている [36]。だが、ラマン分光測定に関しての報告例は意外に少ない。著者が知る限りでは過去に単離されたポリインシリーズのラマンスペクトルを報告しているのは Hirsch ら [12]、Hlavaty ら [13]、Dembinski [14] らの3グループだけである。Hirsch らは末端が巨大な分子団で終端されたポリイン (図 3.8, series 1-3) を系統的に合成し、 CH_2Cl_2 溶媒中でラマン測定を行っている。彼らの報告では、ポリインの CC 伸縮振動モードのラマン振動数は終端基の種類にほとんど依存しないことが示されている。Hlavaty らはトリメチルシリル基やイソプロピルシリル基で終端されたポリインシリーズ (図 3.8, series 4, 5) を系統的に合成し、固体状態のラマン測定を行っている。また Dembinski らはポリインの遷移金属錯体 (図 3.8, series 6) を系統的に合成し、 CH_2Cl_2 溶媒中でラマン分光測定を行っている。彼らによって報告されているラマンバンドの振動数と我々が今回測定した C_nH_2 のラマンバンドの振動数 (α バンドと β バンドのみ) を表 3.4 にまとめた。太字で書かれた数字は炭素鎖長の変化に伴う振動数の系統的な振る舞いから判断して C_nH_2 の A モードに対応すると考えられるバンドの振動数である。この太字の振動数をポリイン鎖の炭素原子の数 n を横軸にとって図 3.9 にプロットした。Hirsch らが報告している series 1-3 のラマン振動数と Hlavaty らが報告している series 4, 5 のラマン振動数は非常に近い値を持ち、炭素鎖長の変化に伴う振動数の変化もよく似た振る舞いをしていることがわかる。これらの振動数の振舞いは C_nH_2 のものとよく似ているが、振動数は C_nH_2 のものよりも若干 ($18\sim 39\text{ cm}^{-1}$) 低い。一方 series 6 は他のポリインとはかなり異なった振る舞いを示している。金属原子による終端はポリインの振動特性を大きく変えてしまうようである。この結果から、終端の原子あるいは分子団がポリインの CC 伸縮振動の振動数に影響を与えていることは明らかである。

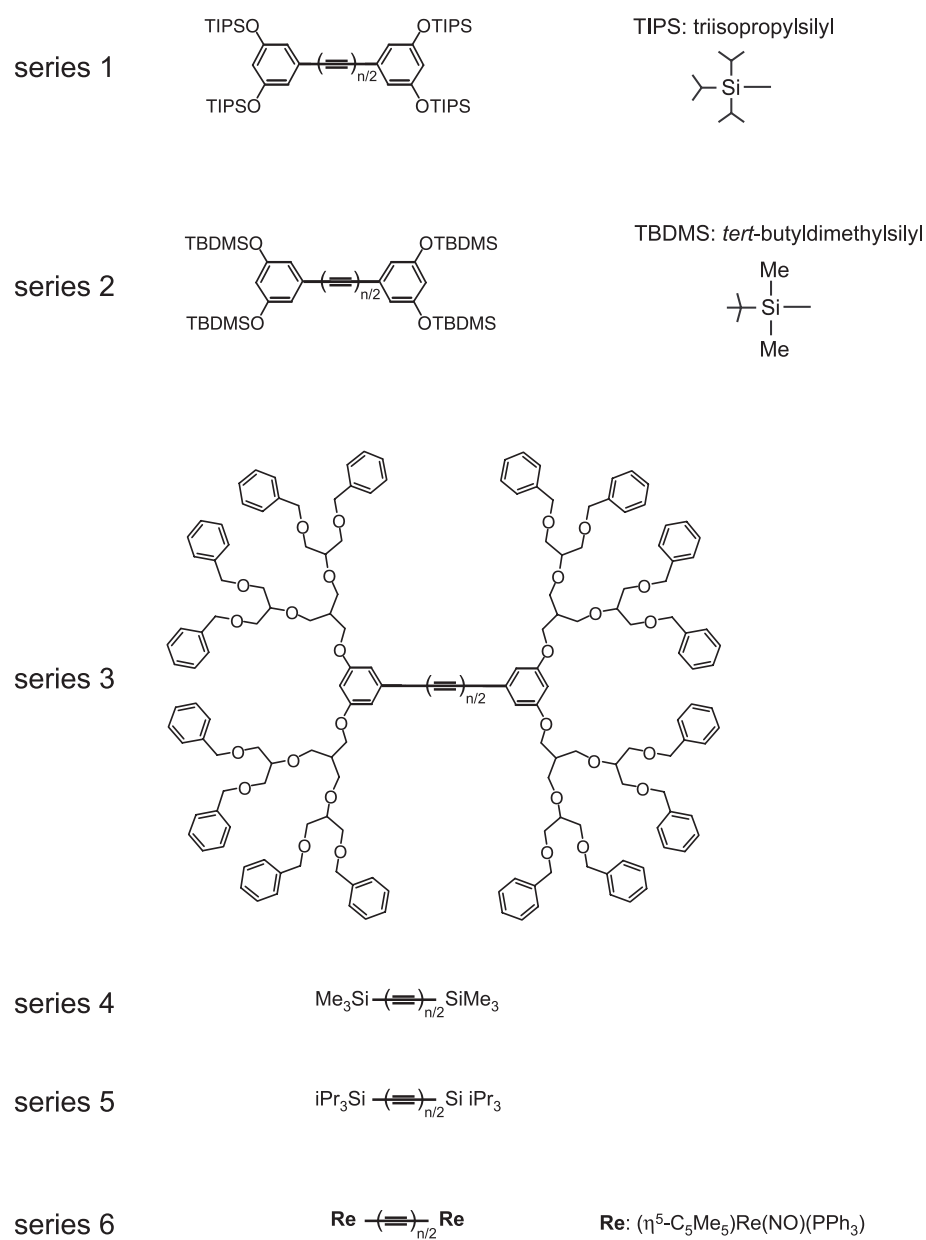


図 3.8 過去にラマン振動数が報告されている様々なポリイン [12–14]

表 3.4 過去に報告されている様々なポリイン (図 3.8 を参照) と今回測定した水素終端ポリイン C_nH_2 のラマン振動数の比較。太字の数字は C_nH_2 の A モードに対応すると考えられるバンドの振動数

n	series 1 [12]	series 2 [12]	series 3 [12]	series 4 [13]	series 5 [13]	series 6 [14]	H_nH_2
4	2230 w	2232 w			2161	2056 s	
6				2054	2215 2050	1951 s	
8	2138 s 2170 w	2135 s 2171 w		2176 2130	2174	2100 s 2000 s 2100 s	2084 m 2172 s 2017 w
10							2123 s 2051m 2096 s
12	2060 m	2060 m	2057 m		2000 2070	1951 s 2030 m 2135 w	2013 w 2061 s 2031 s 2044 s
14							
16		2012 s	2013 m			1921 s 2000 w 2101 vw 2140 vw	
20			1982 w			1899 s 1984 w 2068 vw 2102 vw	

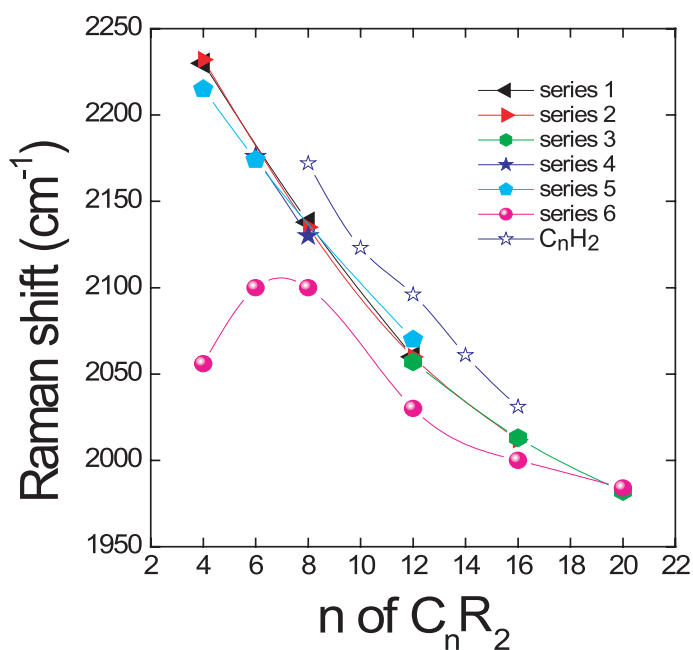


図 3.9 様々なポリインにおけるラマン振動数の炭素鎖長依存性。表 3.4 に太字で示した振動数をプロットした。

3.3.5 SERS スペクトル

単離した $C_8H_2 \sim C_{16}H_2$ の SERS スペクトルを図 3.10 に示す。銀薄膜の SERS 増強度には個体差があるため、異なる銀薄膜を用いて測定したスペクトル間の強度を比較することはできない。それゆえ、スペクトル強度は最も強いピークの強度で規格化してある。測定に用いた溶液のポリイン濃度は NR 測定の場合に用いた濃度に比べて 10～1000 倍低い。さらに励起光の強度も 3 桁低い。それにもかかわらず、SERS 測定では NR 測定と同程度の信号強度が得られている。測定配置が異なるので両者の強度を単純に比較することはできないが、この SERS 測定で得られるラマン信号は著しく増強されており、これが銀薄膜の SERS 効果によるものであることは間違いない。

SERS スペクトルには n -ヘキサンのラマンバンドは一切現れなかった。後に示すが、ポリインの SERS スペクトルはポリイン濃度に強く依存し、濃度の増加に伴いスペクトル形状が複雑になる。図 3.10 に示したスペクトルは比較的低濃度の溶液で測定したものである。濃度は図の説明文に記載した。これよりさらに 10 倍に希釈した溶液でも基本的に同じ形状のスペクトルが得られるので、図に示したスペクトルの形状は最もシンプルな形状

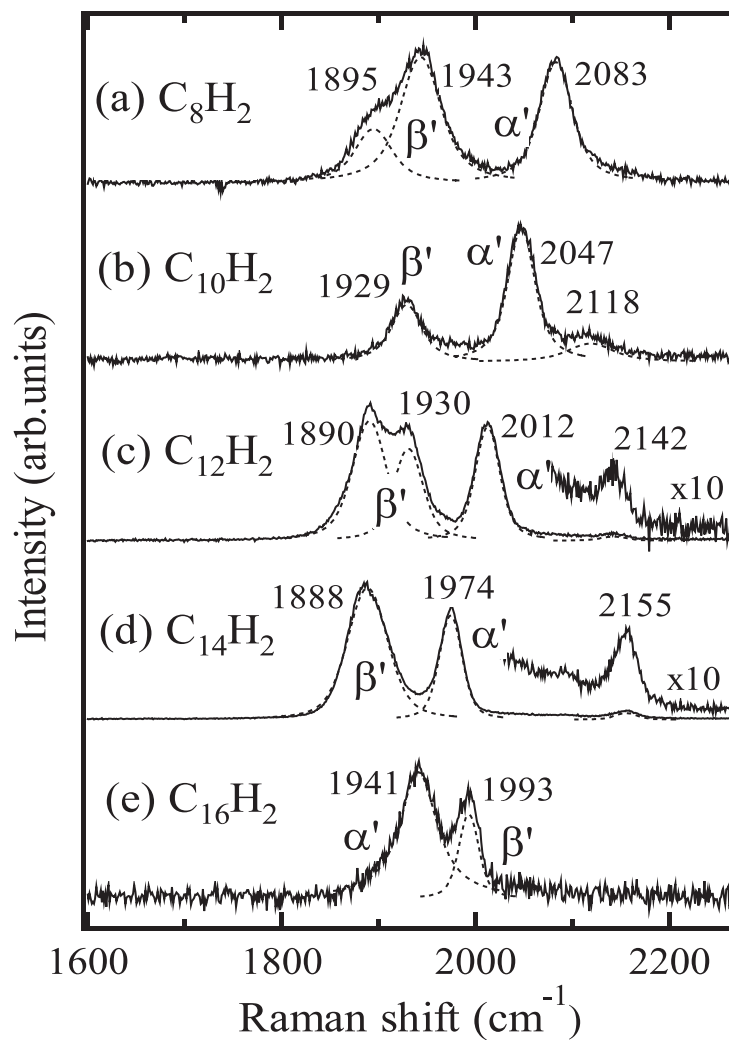


図 3.10 銀島状薄膜の存在下で測定した n-ヘキサン溶媒中の (a) C_8H_2 、(b) C_{10}H_2 、(c) C_{12}H_2 、(d) C_{14}H_2 、(e) C_{16}H_2 の SERS スペクトル。点線のバンドはスペクトルを構成している成分を表している。測定した溶液のポリイン濃度は (a) 4.6×10^{-7} 、(b) 3.0×10^{-6} 、(c) 3.5×10^{-8} 、(d) 4.6×10^{-8} 、(e) 1.4×10^{-7} M。

と考えられる。このことは、図に示したスペクトルが分子間相互作用の影響が少ないポリインの振動を反映したものであることを意味している。 $C_{10}H_2$ 、 $C_{14}H_2$ 、 $C_{16}H_2$ のポリインのスペクトルには $1800\sim 2200\text{ cm}^{-1}$ の領域に 2 つの強いバンドが現れている。 C_8H_2 と $C_{12}H_2$ のスペクトルでも同様の 2 つのバンドが現れるが、低波数側のバンドが 2 つに分裂している。この他に $C_{10}H_2$ 、 $C_{12}H_2$ 、 $C_{14}H_2$ では弱いバンドが強いバンドの高波数側に現れている。これらのラマンスペクトルを Voigt 関数（Gaussian 関数と Lorentzian 関数を任意の重みで重畳させた関数）形のバンドに分離し、得られたバンドのピーク振動数を図に示した。

いずれのポリインについても、SERS スペクトルの形状は NR スペクトルのものと比べて著しく異なっている。SERS スペクトルに現れるバンドは全体的に NR スペクトルに現れるバンドよりも低波数シフトしており、バンド幅が約 4 倍に広がっている。これらは一見まったく異なるスペクトルに見えるが、以下に述べるような類似点も見られる。図 3.10 において、強いバンドの一方は、NR スペクトルに見られた α バンド同じように、ポリイン鎖長の増大に伴いほぼ直線的に低波数シフトしている。このバンドを α' バンドと呼ぶことにする。もう一方のバンドは C_nH_2 ($n=8-14$) では α' バンドの低波数側に、 $C_{16}H_2$ では高波数側に位置している。これは NR スペクトルにおける β バンドの α バンドに対する位置関係と同じである。このバンドを β' バンドと呼ぶことにする。

この α' バンド、 β' バンドの α 、 β バンドとの相関関係をより明確にするために、図 3.6(a) と (b) にこれらのバンドの振動数をプロットした。 α' バンドは α バンドや計算で得られた A モードと比べて約 80 cm^{-1} 低波数シフトしている。また α' バンドの点をフィッティングして得られる直線の傾きは三重結合一つ当り 35.8 cm^{-1} であり、これは α バンドに対する直線の傾きの値 (34.4 cm^{-1} /三重結合) とほぼ同じ値である。この類似性から α' バンドは NR スペクトルの α バンドに対応するものであることが分かる。

一方、 β' バンドの振舞いはいくらか複雑で、 β' バンドと β バンドの相関は α' バンドと α バンドの関係ほど高い類似性は見られなかったが、やはり β' バンドが NR スペクトルにおける β バンドに対応していると考えるのが妥当である。この考えが正しいとすると、 β バンドは α バンドに比べてかなり大きく増強されていることになる。このように特定のバンドが優先的に増強される現象は様々な SERS スペクトルでたびたび報告されている [37]。ポリインが銀表面に吸着すると対称性が崩れるので、振動特性が変化すると考えられる。この振動特性の変化が β バンドの相対強度の増大やバンドの分裂につながっているのかもしれない。これを確かめるにはより詳細な理論的解析が必要である。

他に考えられる β' バンドの解釈としては、Lucotti ら [26] が自身の測定したポリイン溶液の SERS スペクトルを説明するために提案した 2 つの説がある。一つは銀表面上で $-C\equiv C-$ を構成単位とするポリイン鎖がより低い振動数を持つ $=C=C=$ を構成単位とする

クムレン鎖に変化するという説、もう一つは銀表面上で2つのポリイン分子が繋がって1つのより長鎖のポリインが形成されるという説である。今のところ、これらの可能性を判断するのに十分な実験データは得られていない。

α' バンドと β' バンド以外の弱いバンド、すなわち $C_{10}H_2$ の 2118 cm^{-1} 、 $C_{12}H_2$ の 2142 cm^{-1} 、 $C_{14}H_2$ の 2155 cm^{-1} に現れるバンドはそれぞれ、表 3.2 に示した計算振動モード $\nu_2(C_{10}H_2, 2173\text{ cm}^{-1})$ 、 $\nu_2(C_{12}H_2, 2201\text{ cm}^{-1})$ 、 $\nu_2(C_{14}H_2, 2205\text{ cm}^{-1})$ と比較して、共通して約 50 cm^{-1} 低波数側に現れている。それゆえ、これらのバンドはそれぞれのポリインの ν_2 モードに帰属されるのかもしれない。

SERS スペクトルの形状が NR スペクトルのものと異なる原因は銀島状薄膜と吸着ポリインとの相互作用であると考えられる。現段階では、どのような相互作用が働いているかは明らかではない。しかしながら、過去に報告されている銀表面上に吸着したアセチレン分子 C_2H_2 に関する SERS の結果が、今回の結果を理解する上で大きな手がかりとなる。Pockrand [37] は著書に、自らが行った基板を冷却しながら蒸着した銀薄膜 (cold-evaporated Ag film) 上に吸着した C_2H_2 の SERS 測定の結果と、Manzel ら [38] によって行われた Ar/ C_2H_2 マトリクス中のコロイド銀粒子の SERS 測定の結果をまとめている。彼はアセチレン分子が銀表面に吸着することによって、 $C\equiv C$ 伸縮振動のバンドに次に述べるようないくつかの特徴的な変化が生じることを指摘している。 π 電子の弱い相互作用で銀表面に近似的に平行に吸着したアセチレンの $C\equiv C$ 伸縮振動のバンドはガス状態の C_2H_2 に比べて 40 cm^{-1} 低波数シフトする。また、銀表面上の特定のサイトで反応して σ 結合で吸着している C_2H の $C\equiv C$ 伸縮振動のバンドは 86 cm^{-1} 低波数シフトする。そのバンドは吸着サイトの異なる局所的環境を反映して不均一にブロードになる。加えて、 $C\equiv C$ 伸縮振動バンドの $150\sim 200\text{ cm}^{-1}$ の低波数シフトはアセチレンの銀化合物でも見られる [39]。

Lucotti らは $Ag-C_n-H$ や $Ag-C_n-Ag$ のような構造を仮定し、DFT 計算によって $C\equiv C$ 伸縮振動に由来するラマンバンドの振動数を計算している。彼らの計算によれば、これらの振動数は $H-C_n-H$ に対して計算された値と比較して約 60 cm^{-1} 低波数シフトすることを示している。このシフトは今回の実験で見られたシフト ($76\sim 90\text{ cm}^{-1}$) よりもわずかに小さい。これらの実験事実および理論予測から、SERS スペクトルに見られたバンドの低波数シフトはポリインが銀表面に物理吸着あるいは化学吸着することによって引き起こされる $C\equiv C$ 伸縮振動の振動特性の変化が原因であり、バンドのブロード化は吸着サイトの多様性に起因すると考えられる。

3.3.6 SERS スペクトルの時間的变化

SERS スペクトルの時間的变化を観察するとポリインが銀表面に吸着していく過程や吸着したポリインの状態変化の過程を追跡することができる。ここでは一つの例として、 $C_{14}H_2$ 溶液 (濃度: 4.6×10^{-8} M) の SERS スペクトルの経時変化を図 3.11 に示す。左図には銀薄膜を溶液に浸した時間を起点として、そこから適当な時間間隔で測定した 1 分後から 121 分後まで SERS スペクトルを示した。スペクトルの強度変化を明瞭にするために、スペクトルは縦にずらして表示している。前半の 61 分間はスペクトルの測定に要する積算時間 10 秒のみレーザー光を照射し、後半の 60 分間は常時レーザー光を照射し続けた。照射光の励起強度は 0.5 mW に保った。

右図は左図に示した SERS スペクトルに現れる α' バンドと β' バンドの積分強度を銀薄膜を溶液に浸してから経過時間 (液浸時間) を横軸にとってプロットしたものである。縦軸は対数スケールで表示してある。同時に β' バンドの α' バンドに対する相対強

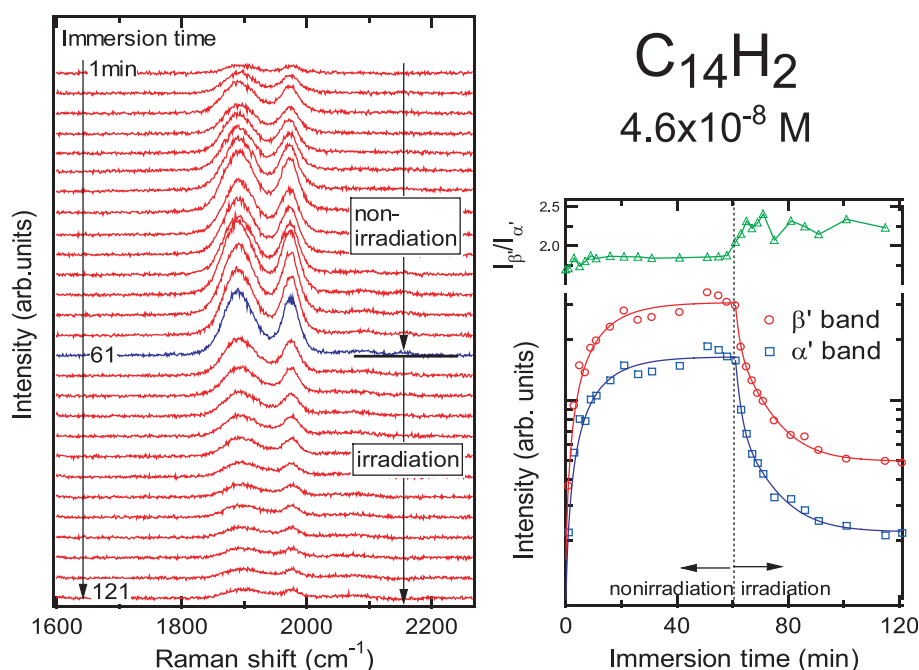


図 3.11 (左図) $C_{14}H_2$ の SERS スペクトルの時間変化。銀薄膜を溶液に浸した直後
を起点として 1 分から 61 分まではスペクトル測定時以外はレーザー光を照射せず、61
分以降は常にレーザー光を照射し続けた。溶液濃度は 4.6×10^{-8} M、照射光強度は 0.5
mW、積算時間 10 秒である。(右図) 左図のスペクトルに現れる α' バンドと β' バンド
の積分強度の時間変化。同図には β' バンドの α' バンドに対する相対強度の時間変化
も示してある。

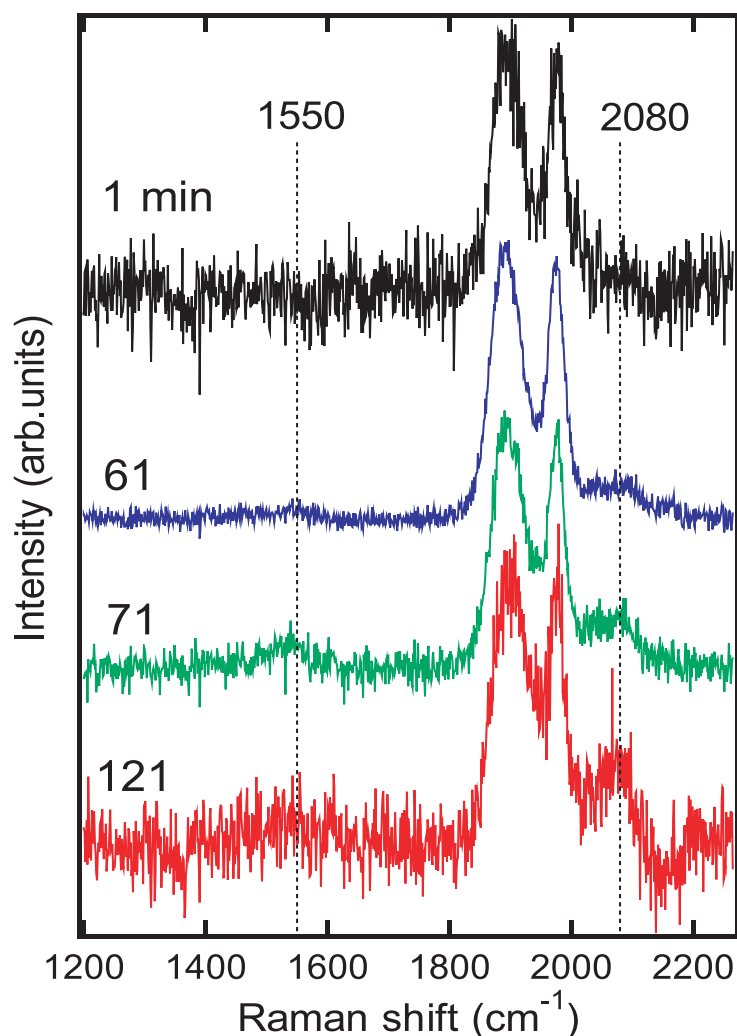


図 3.12 レーザー照射によるスペクトル形状の変化。図 3.11 に示した 1 分、61 分、71 分、121 分後のスペクトルを強度を規格化し、より広い波数範囲で示した。

度 I_{β}/I_{α} もプロットしている。

右図の前半部分では、液浸時間の増加に伴い、ポリインの SERS 信号 (α バンドと β バンド) は単調に増加し、次第に飽和傾向を示すようになる。このスペクトル変化はポリインが銀表面へ吸着する過程を反映していると考えられる。この強度変化の振舞いをポリインの吸着過程を Langmuir [40, 41] によって提案された単分子層吸着モデルを仮定して考察した。

単分子層吸着モデルでは、ポリインは銀表面に単分子層でしか吸着しないと考えている。SERS 信号はこの吸着したポリインからのみ発せられるとし、銀表面のラマン散乱の増強度は場所によらず一様であると仮定した。また、吸着ポリインの分解は無視できると

仮定した。

銀表面の吸着サイトがある時間にポリインによって占有されている割合を被覆率 $\theta(t)$ としたとき、ポリインが吸着サイトに吸着する速度 v_a は、空席の吸着サイトの割合と溶液の濃度に比例し次の式で表される。

$$v_a = k_a(1 - \theta(t))C \quad (3.1)$$

ここで k_a は吸着反応速度定数、 C は溶液中のポリイン濃度を表している。

吸着サイトから脱離する速度 v_d は被覆率 $\theta(t)$ に比例し、次の式で表される。

$$v_d = k_d\theta(t) \quad (3.2)$$

ここで k_d を脱離反応速度定数を表している。よって被覆率の時間変化は次の式で表される。

$$\frac{d\theta(t)}{dt} = v_a - v_d = k_a(1 - \theta(t))C - k_d\theta(t) \quad (3.3)$$

平衡状態では $d\theta(t)/dt = 0$ となるので、平衡状態の被覆率 θ_{eq} は次の式で表される。

$$\theta(t)_{eq} = \frac{k_a C}{k_d + k_a C} = \frac{KC}{1 + KC} \quad (3.4)$$

ここで K (吸着定数) $= k_a/k_d$ とした。これは Langmuir の吸着式である。

(1.3) の微分方程式を $\theta(0) = 0$ の初期条件の下で解くと被覆率 $\theta(t)$ は次のような時間の関数として表すことができる。

$$\theta(t) = \theta_{eq} [1 - \exp(-kt)] \quad (3.5)$$

ここで k (速度定数) $= k_b + k_f C$ とおいた。

SERS 信号の強度は被覆率 $\theta(t)$ に比例すると考えられるので SERS 信号の時間変化は次のように表すことができる。

$$I(t) = A\theta_{eq} [1 - \exp(-kt)] \quad (3.6)$$

ここで A は比例定数とする。

図 3.11 の右図の前半部分の実線は式 (1.6) で実験値をフィッティングした結果である。実線は大体において実験結果を再現できていることから、金属表面に直接吸着した分子のみが SERS 信号に寄与しているという単分子層吸着モデルが、少なくともこの溶液濃度の範囲では、正しいと考えられる。またこの吸着過程の間、 α' バンドと β' バンドの強度比がほぼ一定で変化しないことは、この 2 つのバンドが同じ起源、すなわち $C_{14}H_2$ に由来していることを裏付ける証拠と考えることができる。

一方、図 3.11 の右図の後半部分 (61 分後以降) に見られる α' バンドと β' バンドの減衰はレーザー照射によって引き起こされる吸着ポリインの減少を示唆している。この減少の原因として考えられるのは被覆率 θ_{eq} の低下とポリインの分解・構造変化である。

前者は、レーザー照射による銀表面温度の上昇が原因となって、ポリインの脱離速度 k_d が増加し、式 (3.4) に従って被覆率 θ_{eq} が低下するというものである。しかし、一旦減少した SERS 強度はレーザー照射を止めた後もほとんど回復しないので、この可能性は否定される。

後者は銀表面で起こる化学反応である。先にも述べたように溶媒中に分散しているポリインは 514.5 nm の励起光を直接吸収しないので光分解は起こり得ない。ポリインの分解・構造変化は銀表面に吸着することによって起こりやすくなる。銀表面で生じるポリインの分解・構造変化として考えられるのは以下の 3 つ、(1) 銀表面で起こる熱分解反応、(2) ポリインと銀表面間の結合により形成される吸収帯を介した光分解反応、(3) 近接するポリイン鎖同士の cross-linking 反応である。(2) は照射光によって直接的に、(1)、(3) は照射光が銀薄膜のプラズモンによって吸収され熱に変換されることによって間接的に起こる。いずれの反応が支配的に起こっているかは明らかではないが、今回のようにポリイン鎖が銀表面を覆うほど密集している場合は cross-linking 反応が起こりやすいと考えられる。cross-linking 反応はポリイン炭素鎖同士が結合して、 sp^2 混成炭素のランダムネットワークを形成する反応である。この反応は炭素鎖間の距離が近いほど起こりやすいため [42]、ポリインが密集する吸着面で反応が起こりやすい。この cross-linking 反応はラマンスペクトルにおいて sp 炭素鎖に由来する 2100 cm^{-1} 付近のラマンバンドの減衰に伴って、 sp^2 炭素のランダム構造 (アモルファスカーボン) に由来する 1550 cm^{-1} を中心とする G+D バンドが出現することで確認することができる。図 3.12 に図 3.11 の 1 分、61 分、71 分、121 分のラマンスペクトルを、G+D バンドが現れる領域も含めて改めて表示した。ポリインの SERS バンドが減衰した 71 分や 121 分のスペクトルには、ごくわずかではあるが 1550 cm^{-1} 付近に G+D バンドが現れることが確認できる。ポリインのラマンバンドの減衰量に比べて G+D バンドの強度の増強度が著しく小さいのはラマン散乱断面積の違いによるものである。より高濃度のポリイン溶液で測定した場合には、この G+D バンドはもっと明確に見られた。このことから、cross-linking 反応が起こっていることは間違いないと考えられる。一旦減衰したポリインの SERS 信号が、レーザー照射を止めても回復しないのは、銀表面がこうしてできたアモルファスカーボンに覆われてしまうことが原因だと考えられる。

ポリインの SERS 信号 (α バンドと β バンド) の減衰は単一の指数関数ではフィッティングすることはできず、次に示す異なる時定数を持つ二つの指数関数的減衰曲線でフィッ

ティングされた。

$$I(t) = R_0 + R_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + R_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad (3.7)$$

τ_1 、 τ_2 はそれぞれ速い減衰成分と遅い減衰成分の時定数を表しており、 α' バンドでそれぞれ 1.6 分と 10.2 分、 β' バンドでそれぞれ 1.3 分と 9.8 分であった。

ここで用いた式 (3.7) は、Casari ら [5, 6] が超音速クラスター堆積法で作製した炭素膜に含まれる sp 混成炭素鎖に対して用いたものと同じである。彼らはこの炭素膜を加熱しながら、sp² 混成炭素由来の G+D バンドに対して sp 混成炭素鎖由来の 2100 cm⁻¹ 付近のバンドが減衰していく過程を追跡している。彼らの実験でも速い減衰成分 (数十分オーダー) と遅い減衰成分 (数時間オーダー) があり、それぞれ構造の再配列と cross-linking 反応に対応付けられている。我々の実験系は彼らのものとはまったく異なるものなので、そのまま適用できるわけではないが、何らかの手がかりになるかもしれない。

時定数の違いから分かるように、後半部分では α' バンドと β' バンドの振舞いは少し異なっている。これを裏付けるように β' バンドの α' バンドに対する強度比 (I_{β}/I_{α}) は、レーザー照射し始めてから約 10 分間で約 25 % 増加している。図 3.12 でスペクトル形状変化を比較すると、わずかに β' バンドのバンド幅がわずかに広がっていることがわかる。また 2080 cm⁻¹ 付近に新たに弱いバンドが現れ、照射時間が長くなるほど、このバンドの相対強度が強くなっている。このバンドの起源は明らかではないが、振動数から察するに、分解反応で断片化されたポリイン炭素鎖か、あるいは cross-linking 反応で sp² ネットワークの中に取り残されたポリイン炭素鎖によるものと考えられる。この振動数は C₈H₂ のポリインの α' バンドものとよく一致している。もし、C₈H₂ あるいはそれに類する構造であるとすれば、 β' バンドのブロードニングは C₈H₂ あるいはそれに類する物質の β' バンドが加わったためかもしれない。

ここに示したスペクトル強度の経時変化は普遍的なものではなく、ポリインの種類や測定条件、例えば溶液濃度や励起強度が異なれば、また違った変化が見られるだろう。銀表面で起こっているポリインの反応を解析するためには更なる実験が必要である。

3.3.7 SERS スペクトルの濃度依存性

図 3.13 と図 3.14 にそれぞれ C₈H₂ と C₁₂H₂ の SERS スペクトルの濃度依存性を示す。10~1000 倍に希釈した溶液を作製し、同じ銀薄膜を用いて低濃度溶液から順に測定しているので、各々のスペクトル強度は定性的には比較することが可能である。C₈H₂ のスペクトルにはポリインの SERS 信号以外に 1550 cm⁻¹ にピークを持つシャープなバンドが現れている。ポリインはこの領域にラマンバンドを持たないのでこれは不純物によるものと考えられる。

まず、濃度変化に伴うスペクトル強度の変化に注目する。 C_8H_2 の α' バンドと β' バンドでは、溶液濃度が増加するとともにポリインの強度が増加するが、次第に飽和していき、最も濃度の高い $4.6 \times 10^{-5} M$ の溶液では逆に強度が低下している。 $C_{12}H_2$ の場合でも同様の傾向が見られる。これは次のように説明することができる。

先にも述べたように SERS 強度は銀表面に吸着したポリインの被覆率 θ に比例する。平衡状態の被覆率 θ_{eq} は式 (3.4) に従って変化するので、溶液濃度 C が高くなると次第に被覆率は 1 に近づく。その結果、SERS 強度は飽和傾向を示す。吸着面でのポリイン密度が高くなると、室温下で自発的な cross-linking 反応が起こり、ポリインの SERS 強度が低下する。このことを裏付けるように、 C_8H_2 ではポリインの SERS バンドの減少に伴ってアモルファスカーボンに由来する G+D バンドが現れている。

高濃度ポリイン溶液のスペクトルには、ポリインの SERS バンドの付近に新たなバンドが現れている。このバンドの起源としては、(1) 溶液中にわずかに含まれる不純物、おそらくポリイン鎖を構造の一部に含んでいるポリイン誘導体分子、(2) ポリインの cross-linking 反応で断片化し、 sp^2 ネットワークに組み込まれた sp 混成炭素鎖、の可能性が考えられる。

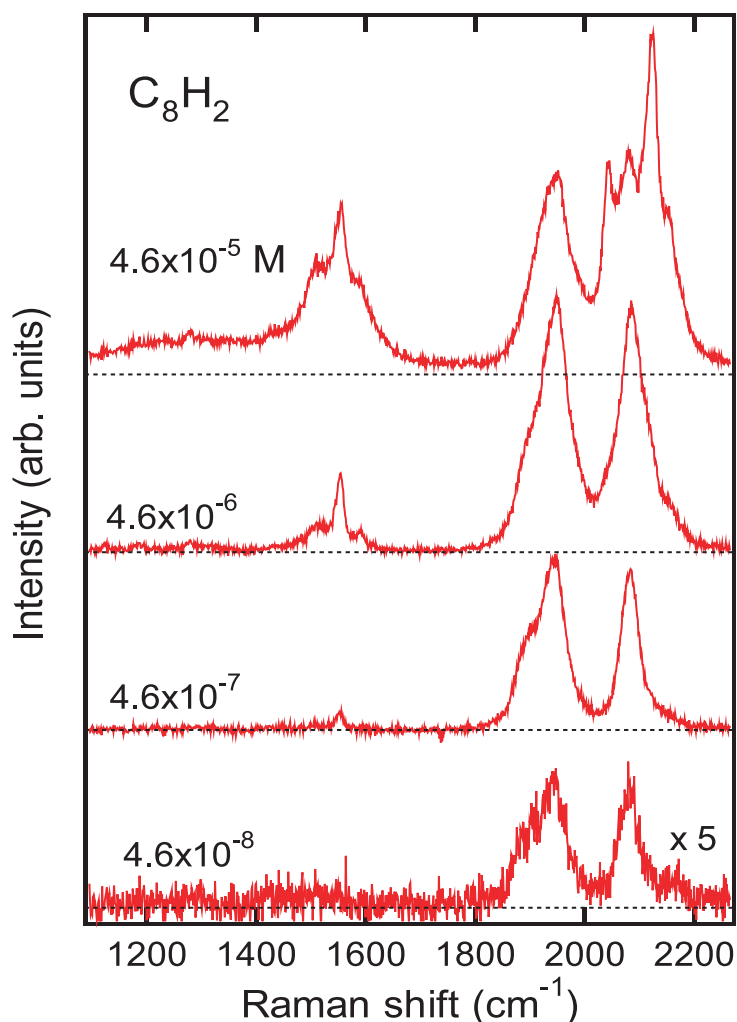
3.3.8 ポリイン混合溶液のラマンスペクトル解析

各々のポリインの NR スペクトルと SERS スペクトルが明らかになったことで、著者や Lucotti らが以前報告したポリイン混合溶液、すなわち分離・精製処理前の溶液に対して測定したラマンスペクトルに現れるバンドの起源を議論することができるようになった。本節ではこれらの複合系の試料に対する SERS スペクトルについて議論する。

まず、著者の実験結果について考察する。測定試料として前章で述べた 5nD 懸濁液のアブレーションで作製された混合溶液を用いた。溶液に含まれるポリインの総濃度は約 1 mM であり、その内訳は表 2.2 に示した通りである [43]。またこの溶液はポリイン以外に未同定の多数の有機物を含んでいる。不純物由来の強い発光のために、この試料の NR ラマンスペクトルは得られなかった。一方、銀薄膜基板を用いた SERS 測定では、発光と同程度に増強されたラマン信号を検出することができた。この SERS スペクトルの形状は測定する溶液濃度によって著しく変化した。

図 3.15 に原液の混合溶液とそれを $10 \sim 10^8$ 倍に希釈した溶液で測定した SERS スペクトルを示す。強度比較ができるように、同一銀薄膜を用いて、低濃度の溶液から順に測定している。各々のポリインの SERS 信号が分かるように、図に、 $C_8H_2 \sim C_{16}H_2$ の SERS スペクトルの α' バンドのピーク位置を縦線 (点線) で示している。

濃度の低い順にスペクトルを見ていくと、まず最初に $C_{12}H_2$ の SERS 信号が現れる。 $10^{-6} M$ まではこの SERS 信号が支配的に現れており、それ以上の濃度では減少し始める。

図 3.13 C_8H_2 溶液の SERS スペクトルの濃度依存性。

次に現れるのが $C_{14}H_2$ の SERS 信号で $10^{-6} M$ から現れ始め、 $10^{-5} M$ では $C_{12}H_2$ の強度を追い越している。 $10^{-4} M$ 以上になるとこちらも強度が減少し始める。バンド強度の減少は前節で説明したとおり、cross-linking 反応によるものと考えられる。事実、これらのバンドの減衰に伴って、cross-linking 反応によって生じるアモルファスカーボンの G+D バンドが次第に強くなってきている。一方、 C_8H_2 や $C_{10}H_2$ の SERS 信号ははっきりとしたピークとして現れることはなかった。これらのポリインの α' バンドが現れる位置にはわずかな構造が見られるが、 $C_{12}H_2$ や $C_{14}H_2$ のバンドに比べて信号強度が微弱であるため、これが C_8H_2 や $C_{10}H_2$ のバンドであるかどうかは明らかではない。興味深いことに、この混合溶液の主要成分である C_8H_2 や $C_{10}H_2$ の SERS バンドが現れず、含有量の少ない $C_{12}H_2$ や $C_{14}H_2$ の SERS バンドが現れている。これはおそらく各々のポリイ

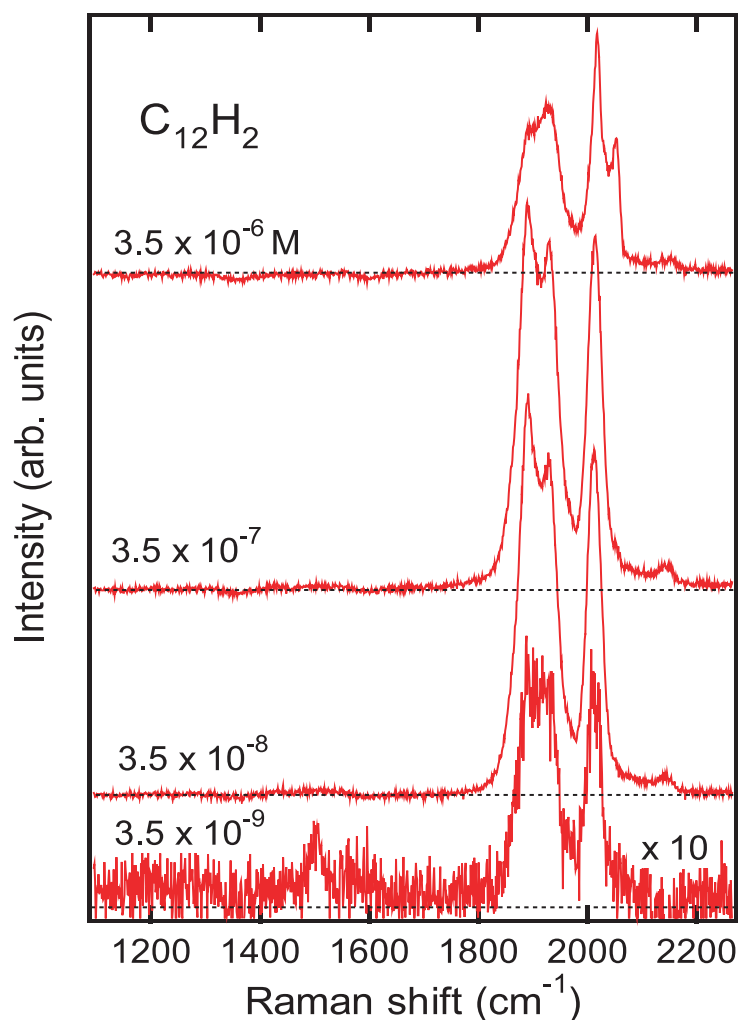


図 3.14 $C_{12}H_2$ 溶液の SERS スペクトルの濃度依存性。

ンの SERS 断面積の大きさと銀表面への吸着しやすさに関係があると考えられる。銀表面に吸着する各々のポリインの比率が溶液のモル分率に比例すると仮定すると、 $C_{12}H_2$ と $C_{14}H_2$ の SERS 断面積が C_8H_2 や $C_{10}H_2$ のものより大きいと言える。

1900 cm^{-1} 付近に現れる比較的ブロードなバンドは各々のポリインの β' バンドが重なって現れたものだと考えられる。このことは、このバンドが $C_{12}H_2$ や $C_{14}H_2$ の α' バンドの強度変化に伴って強度やピーク位置が変化していることから確認することができる。

次に Lucotti らが文献 [26] に報告しているスペクトルについて検討する。彼らの試料はメタノール中でグラファイト電極間のアーク放電をすることにより作製したポリイン混合溶液である。ポリインの総濃度は約 5 mM で、そのうちの 74.2% が C_8H_2 であり、その他に C_6H_2 、 $C_{10}H_2$ 、 $C_{12}H_2$ 、 $C_{14}H_2$ 、 $C_{16}H_2$ のポリインを含む。この溶液の FT-Raman ス

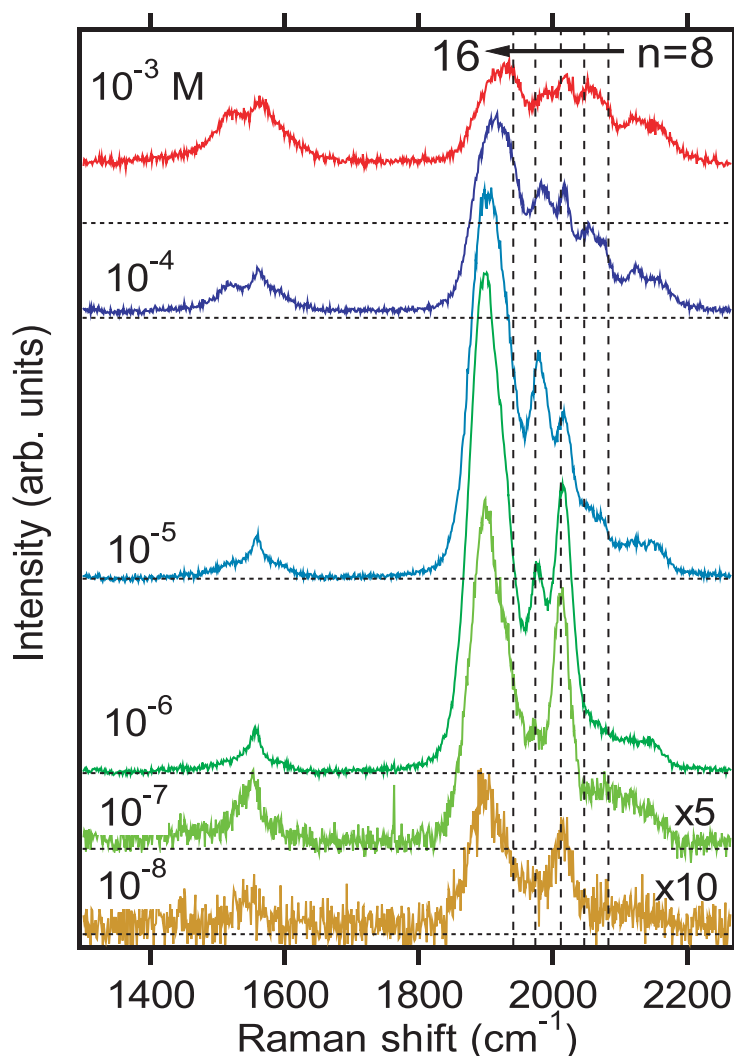


図 3.15 ポリイン混合溶液の SERS スペクトルの濃度依存性。

ペクトルには 2170 cm^{-1} を頂点として複数のバンドが現れている。この 2170 cm^{-1} に現れるバンドは今回報告した C_8H_2 の NR ラマンスペクトルの α バンドの振動数と一致する。一方で、この溶液に銀コロイドを加えて測定した SERS スペクトルは我々の測定したものとはだいぶ異なるものであった。彼らの示したスペクトルには 1975 と 2108 cm^{-1} に現れる 2 本の強いバンドと数本の弱いバンドが現れていた。2 本の強いバンドの相対強度やバンド幅、バンドの間隔は今回報告した C_8H_2 の SERS スペクトルのものと似ている。だが、それらのバンドの振動数は今回報告したものよりもそれぞれ 32 と 25 cm^{-1} 高波数側に表れている。無論、他のポリインの SERS スペクトルとも一致しない。前述したように、SERS スペクトルは SERS 基質とそれに吸着するポリインの相互作用の性質や強さによって変化する。故に我々と Lucotti らの SERS スペクトルの違いはポリインと SERS 基

質との相互作用の違いに由来するものと考えられる。

3.4 まとめ

ポリイン混合溶液に含まれる各ポリイン C_nH_2 ($n=8-16$) を HPLC を用いてサイズごとに分離し、通常のラマン測定が可能な高濃度、高純度の溶液を作製することに成功した。そしてこの溶液を用いて、 $C_8H_2 \sim C_{16}H_2$ の系統的な NR スペクトルと SERS スペクトルを測定した。

測定された NR スペクトルには $2000 \sim 2200 \text{ cm}^{-1}$ の $C \equiv C$ 伸縮振動の現れる領域に 1 本の強いバンドと数本の弱いバンドが現れ、強いバンドは炭素鎖の増加とともに直線的に低波数シフトする傾向が見られた。この傾向は B3LYP/cc-pVDZ レベルの DFT 計算によって再現された。DFT 計算による解析により、観測されたこれらのバンドはすべてポリインの $-C \equiv C-C-$ 伸縮振動に帰属されることが分かった。この NR バンドを過去に報告されている様々な分子団で終端されたポリインのラマン振動数と比較したところ、炭素鎖長変化に対する振動数の変化は他のポリインとよく似ているが、振動数が全体的に高くなっていることが分かった。

一方 SERS スペクトルではすべてポリインに共通して、 $1800 \sim 2200 \text{ cm}^{-1}$ 領域に 2 つの強いバンドが現れた。これらのバンドは NR バンドと比較して全体的に低波数に位置しており、バンド幅もブロードになっている。強いバンドの一方は炭素鎖の増加とともに直線的に低波数シフトし、これは NR バンドに見られた直線的な低波数シフトとほぼ等しい傾きであった。このバンドの振舞いの類似性から、この連続的シフトを示すバンドは NR バンドの最も強いバンドに対応することが明らかになった。この SERS バンドが対応する NR バンドに比べて低波数シフトするのは、銀表面に吸着したアセチレン分子で報告されているようなポリインと銀表面との相互作用によるものと考えられる。

また、SERS スペクトルの時間的変化を調べることによって、ポリインの銀表面への吸着過程と、レーザー照射による分解・構造変化に伴うスペクトル変化を観測することに成功した。吸着過程ではポリインの信号増加の振る舞いは単分子層吸着に従う振る舞いが見られた。またレーザー照射による分解・構造変化の過程ではポリインが cross-linking 反応を起こして sp^2 結合炭素からなるアモルファスネットワーク構造に変化していることを示す G+D バンドの出現が確認された。SERS スペクトルの溶液濃度依存性ではポリイン溶液が一定以上の濃度になると、cross-linking 反応を起こして、ポリインの SERS バンドの信号強度が減少することが分かった。

これらの単一系試料から得られた知見を元に、 C_nH_2 ($n=8-16$) のポリインを含む混合溶液の SERS スペクトルの解釈を行った。その結果、モル分率の低い $C_{12}H_2$ や $C_{14}H_2$ のス

ペクトルがモル分率の高い C_8H_2 や C_{10}H_2 のスペクトルよりも優先的に現れることが分かった。

参考文献

- [1] L. Kavan, J. Kaster, p. 343 in R.B. Heimann, S.E. Evsyukov, L. Kavan, editors. *Carbyne and Carbynoid Structures, Physics and Chemistry of Materials with Low dimensional Structures. vol. 21*, Dordrecht: Kluwer Academic; 1999.
- [2] J. Kastner, H. Kuzmany, L. Kavan, F.P. Dousek, J. Kürti, *Macromolecules* **28**, 344 (1995).
- [3] J. Kürti, H. Kuzmany, *Phys. Rev. B* **44**, 597 (1991).
- [4] L. Kavan, *Chem. Rev.* **97**, 3061 (1997).
- [5] L. Ravagnan, F. Siviero, C. Lenardi, P. Piseri, E. Barborini, P. Milani, C.S. Casari, A. Li Bassi, C.E. Bottani, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 2855061 (2002).
- [6] C.S. Casari, A. Li Bassi, L. Ravagnan, F. Siviero, C. Lenardi, P. Piseri, G. Bongiorno, C. E. Bottani, P. Milani, *Phys. Rev. B* **69**, 075422 (2004).
- [7] L. Ravagnan, F. Siviero, C.S. Casari, A. Li Bassi, C. Lenardi, C.E. Bottani, P. Milani, *Carbon* **43**, 1337 (2005).
- [8] J.A. Lenz, C.A. Perottoni, N.M. Balzaretti, J.A.H. da Jornada, *J. Appl. Phys.* **89**, 8284 (2001).
- [9] X. Zao, Y. Ando, Y. Lui, M. Jinno, T. Suzuki, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 187401 (2003).
- [10] Y. Yamaguchi, T. Wakabayashi, *Chem. Phys. Lett.* **388**, 436 (2004).
- [11] M. Springborg, L. Kavan, *Chem. Phys.* **168**, 249 (1992).
- [12] T. Gibtnier, F. Hampel, J-P. Gisselbrecht, A. Hirsch, *Chem. Eur. J.* **8**, 408 (2002).
- [13] J. Hlavatý, L. Kavan, J. Kubišta, *Carbon* **40**, 345 (2002).
- [14] R. Dembinski, T. Bartik, B. Bartik, M. Jaeger, J.A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 810 (2000).
- [15] C. Zhang, Z. Cao, H. Wu, Q. Zhang, *Int. J. Quant. Chem.* **98**, 299 (2004).
- [16] T. Dudev, B. Galabov, *Spectrochim. Acta A* **53**, 2053 (2003).
- [17] E. Bjarnov, D.H. Christensen, O.F. Nielsen, E. Augdahl, E. Kloster-Jensen, A. Rogstad,

- Spectrochem. Acta **30A**, 1255 (1974).
- [18] Fr. Shindo, Y. Bénilan, P. Chaquin, J.-C. Guillemin, A. Jolly, Fr. Raulin, J. Mol. Spectrosc. **210**, 191 (2001).
- [19] J. Kürti, C. Magyar, A. Balázs P. Rajczy., Synth. Met. **71**, 1865 (1995).
- [20] T. Wakabayashi, H. Tabata, T. Doi, H. Nagayama, K. Okuda, R. Umeda, I. Hisaki, M. Sonoda, Y. Tobe, T. Minematsu, K. Hashimoto, S. Hayashi, Chem. Phys. Lett. **433**, 296 (2007).
- [21] A. Otto, in: M. Cardona, G. Güntherodt (Edt.), *Light Scattering in Solids IV, Electronic Scattering, Spin Effects, SERS, and Morphic Effects, Topics in Applied Physics*. vol. 54, Springer-Verlag, Berlin, 1984, pp. 289-418.
- [22] J.A. Creighton, M.G. Albrecht, R.E. Hester, J.A.D. Matthew, Chem. Phys. Lett. **55**, 55 (1978).
- [23] R. Lombardi, R.L. Birke, L.A. Sanchez, I. Bernard, S.C. Sun, Chem. Phys. Lett. **104**, 240 (1984).
- [24] K. Kneipp, Y. Wang, R.R. Dasari, M.S. Feld, Appl. Spectrosc. **49**, 780 (1995).
- [25] S. Nie, S.R. Emory, Science **275**, 1102 (1997).
- [26] A. Lucotti, M. Tommasini, M. Del Zoppo, C. Castiglioni, G. Zerbi, F. Cataldo, C.S. Casari, A. Li Bassi, V. Russo, M. Bogana, C.E. Bottani, Chem. Phys. Lett. **417**, 78 (2006).
- [27] R. Eastmond, T.R. Johnson, D.R.M. Walton, Tetrahedron **28**, 4601 (1972).
- [28] S. Hayashi, M. Samejima, Surf. Sci. **137**, 442 (1984).
- [29] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.C. Burant, V.G. Zakrzewski, J.A. Montgomery, R.E. Stratmann, S. Dapprich, J.M. Millam, A.D. Daniels, K.N. Kudin, M.C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G.A. Petersson, P.Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J. Cioslowski, J.V. Ortiz, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B.G. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, M. Head-Gordon, E.S. Replogle, and J.A. Pople, Gaussian 98, Revision A.9, 1998.
- [30] C.V. Caillie, R.D. Amos, Phys. Chem. Chem. Phys. **2**, 2123 (2000).
- [31] M. Grutter, M. Wyss, J. Fulara, J.P. Maier, J. Phys. Chem. A **120**, 9785 (1998).
- [32] T. Pino, H. Ding, F. G"uthe, J.P. Maier, J. Chem. Phys. **114**, 2208 (2001).

-
- [33] M. Tsuji, T. Tsuji, S. Kuboyama, S-H. Yoon, Y. Korai, T. Tsujimoto, K. Kubo, A. Mori, I. Mochida, *Chem. Phys. Lett.* **355**, 101 (2002).
- [34] F. Cataldo, *Carbon* **42**, 129 (2004).
- [35] G. Herzberg, *Molecular spectra and molecular structure II. Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules*, Van Nostrand Reinhold Company Inc. New York, 1945.
- [36] Y. Tobe, T. Wakabayashi, Carbon-rich compounds: acetylenebased carbon allotropes. In: F. Diederich, P.J. Stang, R.R. Tykwinski, editors. *Acetylene chemistry, chemistry, biology and material science*, Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2005: 387-426.
- [37] I. Pockrand, *Surface Enhanced Raman Vibrational Studies at Solid/Gas Interfaces. Springer Tracts in Modern Physics. vol. 104*, Berline, Springer-Verlag. 1984: 76-83.
- [38] K. Manzel, W. Schulze, M. Moskovits, *Chem. Phys. Lett.* **85**, 183 (1982).
- [39] G.E. Coates, C. Parkin, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **22**, 59 (1961).
- [40] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **40**, 1361 (1918).
- [41] 近藤精一, 石川達雄, 安部郁夫 著 “吸着の科学” 丸善 (2001).
- [42] M. Springborg, p. 215 in R.B. Heimann, S.E. Evsyukov, L. Kavan, editors. *Carbyne and Carbynoid Structures, Physics and Chemistry of Materials with Low dimensional Structures. vol. 21*, Dordrecht: Kluwer Academic; 1999.
- [43] H. Tabata, M. Fujii, S. Hayashi, *Carbon* **44**, 522 (2006).

第 4 章

貧溶媒中のフラーレン結晶のレーザー照射による微粒子化

4.1 はじめに

第 1 章で、既に述べたようにフラーレンナノ粒子は水やその他の貧溶媒として知られる極性溶媒に安定に分散することから、フラーレンやその誘導体と同様にその生物活性や光学特性への関心が高まっている。このようなフラーレンナノ粒子を作製する方法は、分子の凝集によって生み出す bottom-up 法とバルク粒子を機械的に粉碎して生み出す top-down 法の 2 つに分類される。最もよく知られた方法は bottom-up 法に属する再沈法や溶媒置換法である。例えば、Scrivens ら [1] はフラーレンのベンゼン飽和溶液をテトラヒドロフラン (tetrahydrofuran; THF)、アセトン、水に順に混ぜて、最後に有機溶媒を留去する方法でフラーレン水分散液を作製している。また Andrievsky ら [2–5] はフラーレンのトルエン溶液を水に加え、超音波照射により分散させると同時にトルエンを留去する方法を提案している。最近では Deguchi ら [6] がフラーレンを THF に溶解させた後、水と混合し、THF を N_2 ガスパージで除去する方法を提案している。しかし、これらの方法ではあらかじめフラーレンをトルエンなど毒性の高い有機溶媒に溶かすために、得られるフラーレンナノ粒子の内部に有毒な有機溶媒が取り込まれており安全性に問題がある。最近の研究で、比較的毒性の低い THF を用いる方法で作製されたフラーレンナノ粒子でさえ、有機溶媒を含まない後に述べる方法で作製されたものよりも高い毒性を示すことが指摘されている [7–9]。

そのため、フラーレン自体の生物作用を研究するためには、ナノ粒子の作製過程で有毒な有機溶媒を一切排除する必要がある。このような目的に合致する方法としては top-down 法が適している。これに属する方法としては、フラーレン粉末を機械的に粉碎

して微粒子化させる方法 [7, 10] やフラーレン粉末を水中で数週間～数ヶ月攪拌し続ける方法 [11, 12] が提案されている。この様な top-down 法は、簡易で有毒な有機溶媒を含まない安全性の高いプロセスであるが、生成される粒子のサイズ分布が非常に広く、サイズ制御が難しいという欠点がある。

最近、新しい top-down 法として、液相中レーザーアブレーション法を用いた方法が、Asahi ら [13–17] や Li ら [18] によって提案されている。この方法は、貧溶媒中に分散させた有機結晶にパルスレーザー光を照射することにより、結晶を粉碎しナノ粒子を得る方法である。これまでに代表的な有機色素分子であるバナジルフタロシアニンやキナクリドンのナノ粒子化が報告されている。この方法を用いると、添加剤を一切加えずに溶媒中で粒子を安定に分散させることができるという利点がある。

本研究では、この液相中レーザーアブレーション法をフラーレン結晶に応用し、水をはじめとする極性溶媒に安定に分散するフラーレン微粒子を作製することを目的とする。作製された分散微粒子のキャラクタリゼーションは分光学的分析および電子顕微鏡観察によって行い、さらにレーザー照射条件による分散粒子の粒径制御の可能性を検討した。

4.2 実験方法

4.2.1 試料作製

試料作製に用いた装置の概略図を図 4.1 に示す。ターゲット材料として粉末状の C_{60} 固体 (MTR 社製、純度 99.5 %) を購入したままの状態で精製せずに用いた。このフラーレン粉末 5 mg を容量 15 ml の透明ガラス瓶容器に入れた蒸留水 (導電度: 約 2×10^{-6} S/m) あるいはエタノール (和光化学工業、純度 99.5 %) に加え、超音波槽で 10 分間の超音波分散処理を行った。この処理後、すなわちレーザー照射直前の分散液に含まれるフラーレン粉末を図 4.2 に示す。この粉末の粒子サイズは数 $10 \mu\text{m}$ ～数 100 nm であった。

分散液を入れた容器はガスの出入り口のある蓋を備えており、分散液に連続的なガスバブリングができるようになっている。分散液中の溶存酸素を除去するために、レーザー照射前に 30 分間の Ar ガスバブリングを行い、また、レーザー照射中も緩やかに Ar ガスを流し続けた。レーザー光はガラス瓶容器の側壁面を通して照射した。照射光は Nd:YAG レーザー (Spectra Physics, INDI-50) の二倍高調波 (532 nm) を標準で使い、その他、基本波 (1064 nm) と三倍高調波 (355 nm) も用いた。パルス幅は 7 ns、繰返し周波数は 20 Hz とした。レーザー光はガラス瓶の側壁面上でビームスポットが直径約 2 mm となるよう緩やかに集光した。レーザー光照射の間、マグネット攪拌子で分散液を攪拌し続けた。

1 時間のレーザー光照射後、生成された分散液試料を緩やかな条件 (1000 rpm, 10 min)

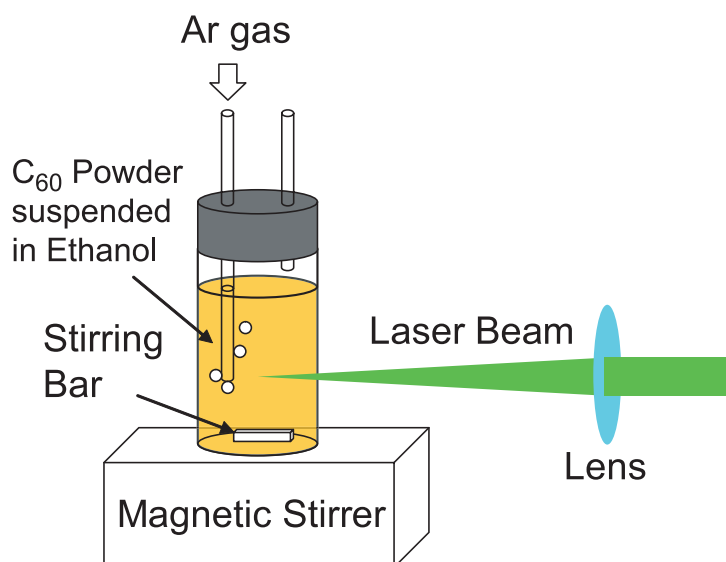


図 4.1 試料作製装置の概略図

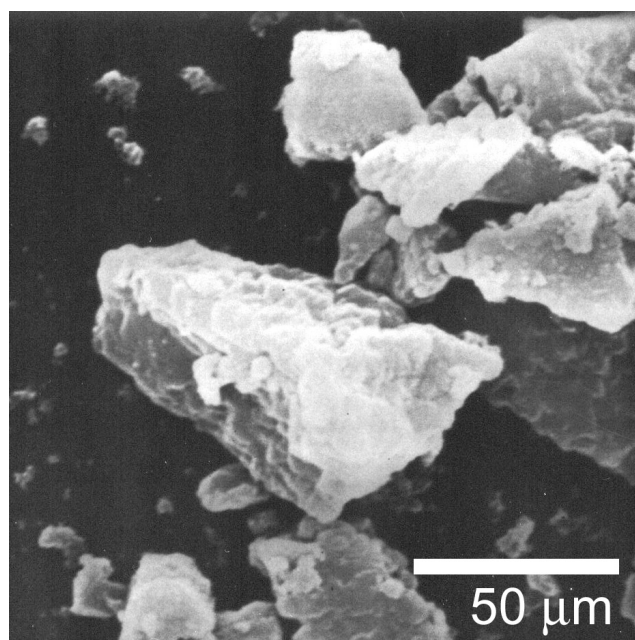


図 4.2 レーザー照射前の分散液に含まれるフラーレン粉末の走査型電子顕微鏡像

で遠心分離器にかけ、残留している大きな粒子を除去して上澄み液を得た。特に明記しない限り、以下に述べる各種測定はすべて、この遠心分離処理後の上澄み液とそこに含まれる粒子に対して行うものとする。

4.2.2 紫外可視吸収測定

レーザー照射による分散粒子の生成過程は紫外可視吸収測定で評価した。分散液試料のスペクトルはダブルビーム方式の分光光度計（島津製作所、UV-3101PC）を用いて室温下で測定した。分散液試料は光路長 1 cm の石英セルに入れて試料側にセットし、試料の分散媒に用いた液体と同じものリファレンス側にセットし、分散媒の吸収をキャンセルした。試料の吸光度が大きすぎる場合は、10 倍希釈した試料を測定し、ソフトウェア上で吸光度を 10 倍にした。

4.2.3 電子顕微鏡観察

作製した分散粒子の形状・サイズの評価は透過型電子顕微鏡 (Transmission electron microscope; TEM) (JEOL, JEM-2010, 加速電圧 200 kV) を用いて行った。濃縮した分散液をカーボンマイクログリッド (応研商事、150-B メッシュ) (高分解能像用) あるいはエラスチックカーボン支持膜 (応研商事、STEM100Cu グリッド) (粒径分布観察用) 上に数滴滴下・風乾させて観察試料とした。水分散液の液滴はメッシュに馴染みにくいので、分散液にエタノールを加えて分散しやすくした。

4.2.4 ラマン分光・赤外吸収測定

作製された分散粒子の状態はラマン分光測定と赤外吸収測定で分析した。ラマン分光測定は分散液状態と乾燥させた状態の二種類の試料に対して行った。分散液試料は全面透明の石英セル (1 cm × 1 cm × 4.5 cm) に入れ、集光したレーザー光をセル底面から照射し、ビーム光路からの散乱光を 90° 散乱配置で検出した。こうして測定したスペクトルから別に測定した溶媒のスペクトルを差し引いて、分散粒子のスペクトルを得た。基板上的試料は、分散液の分散媒を減圧蒸発させて、析出した固形物を少量のエタノールに再度分散させ、これを KBr 基板上に滴下、風乾させたものを使用した。この試料の測定も 90° 散乱配置で行った。どちらの試料に対しても、励起光は Ar⁺ レーザーの 514.5 nm の発振線を用い、励起強度は 100 mW とした。基板上的試料は強い照射光でポリマー化を起こすので、レーザー光は集光せずに照射した。このときの試料上でのパワー密度は約 30 mW/mm² であった。散乱光は液体窒素冷却 CCD を備えたトリプルモノクロメータ分光器 (Spex, Triplemate) で分析した。

赤外吸収測定は KBr 基板上の試料に対して行った。赤外透過スペクトルはフーリエ変換赤外分光光度計 (Fourier Transform Infrared; FT-IR) (PerkinElmer, Spectrum GX) を

用い、分解能 4 cm^{-1} で測定した。

4.3 実験結果と考察

4.3.1 レーザー照射によるフラーレン分散液の変化

分散媒に用いた水、エタノールはいずれもフラーレン C_{60} に対して貧溶媒であるが、照射前の分散液の状態は両者の間で大きな違いが見られた。水の場合、超音波分散処理の間やその直後でも、フラーレン粉末は溶媒中にはほとんど分散せず、水面に浮かぶかあるいは瓶の底に沈み、上澄み液はほとんど無色透明なままであった。一方、エタノールの場合にはフラーレン粉末は、超音波処理で容易に分散し、懸濁液になった。しばらく放置するとこの懸濁液中の粒子の大部分は瓶の底に沈殿したが、一部の粒子は遠心分離処理後もエタノール中に安定して分散しており、上澄み液はほのかに黄色がかった色を呈した。 C_{60} 分子の水への溶解度は 298 K の下で $1.8 \times 10^{-24}\text{ M}$ と非常に低い値であるのに対して、エタノールへの溶解度は同温度下で $1.4 \times 10^{-6}\text{ M}$ と水に比べると比較的大きい値を持つ [19]。この溶解度の違いが分散性の違いに関係していると考えられる。

フルエンス約 130 mJ/cm^2 のレーザー光の照射により、水分散液は黄色を呈するほとんど透明な分散液に変化した。エタノール分散液は水の場合よりも、さらに濃い淡褐色を呈する透き通った分散液になった。1時間のレーザー光照射の後、遠心分離処理したそれぞれの分散液の紫外可視光吸収スペクトルを図 4.3(A, B) に示す。エタノール分散液は 10 倍希釈した分散液のスペクトルである。比較のために照射前のエタノール分散液 (遠心分離処理後) の吸収スペクトル (C) とエタノール中に溶解した C_{60} 分子の吸収スペクトル (D) を同図に示した。

スペクトル A、B には共通して、 $200\sim 400\text{ nm}$ の波長範囲に C_{60} 分子に見られる特徴的な 3 本の強い吸収バンドが現れている。これらのバンドは C_{60} 分子のスペクトル (D) のバンドに比べて形状がブロードで、ピーク波長が長波長側にシフトしている。これらの吸収バンドに加えて、分子のスペクトルには見られないブロードな吸収が $400\sim 550\text{ nm}$ の波長領域に現れている。この吸収構造は C_{60} 固体に特有の構造であり、一般に C_{60} 分子間に広がった励起子状態に起因するものと考えられている [20,21]。類似したスペクトルは様々な方法で作製した C_{60} ナノ粒子の分散液で報告されている [3,5,6,8,22]。このスペクトルから、フラーレンは固体粒子の状態で分散液中に分散していることを確かめることができる。

照射前のエタノール分散液のスペクトル C にも同様の吸収バンドが現れている。このことからエタノール分散液には照射前から既に、ある程度フラーレン粒子が分散している

ことが分かる。このスペクトルには粒子の散乱の影響がバックグラウンドとして強く現れており、比較的大きな粒子が含まれていることが示唆されている。エタノール分散液のスペクトル (B, C) には C_{60} 分子の吸収スペクトル D が重なって現れるため、バンド形状が非対称な形状をしている。この分子の吸収を差し引いて、スペクトル B と C の C_{60} 固体粒子に由来する吸光度を比較することにより、分散しているフラーレン粒子の濃度がレーザー照射によって約 18 倍に増加していることがわかった。

また同様にエタノール分散液と水分散液の粒子濃度を吸光度の大きさを比較すると、エタノール分散液の粒子濃度は水分散液の約 10 倍であることがわかった。この違いはレーザー照射前の分散液におけるターゲット粒子の分散性に関係すると考えられる。すなわち、ターゲット粒子が一様に分散するエタノールの方が、レーザー光が効率的にターゲット粒子に照射されるので、生成される微粒子の量が多くなると考えられる。

エタノール分散液のスペクトルには少なからず C_{60} 分子の吸収の影響が現れる。この吸収のために、エタノール分散液の分散粒子に由来する吸収スペクトルの変化を正確に議論することは困難である。よって後述する紫外可視吸収スペクトルの議論はすべて水分散液に対して行うことにする。

4.3.2 分散液の安定性

液相中レーザーアブレーションで作製されたフラーレン粒子は、高い分散安定性を示した。図 4.4 に水中で作製したフラーレン分散液のレーザー照射直後のスペクトルと約 11 ヶ月後に測定したのスペクトルを示す。約 11 ヶ月後でも吸光度の低下は 25% 以下と小さく、非常に安定な分散液であることが分かる。エタノール中で作製した分散液でも同程度の分散安定性が見られた。一方で、これらの分散液に電解質を加えると、分散液の吸光度は劇的に低下して、分散粒子は数時間のうちに凝集を起こして褐色の沈殿を生じた。

Deguchi らは分散液中のフラーレン微粒子の電荷を測定し、粒子表面が負に帯電 (ζ ポテンシャルが約 -30 mV) していることを示している [6, 23]。フラーレン微粒子の溶媒中の分散安定性にはこの表面電荷による粒子間に働く静電反発力が重要な役割を果たしていると説明している。

フラーレン微粒子の分散メカニズムは現段階でも十分に解明されていないが、今回のレーザーアブレーションで形成される微粒子の分散性にも同様のメカニズムが働いているものと考えられる。

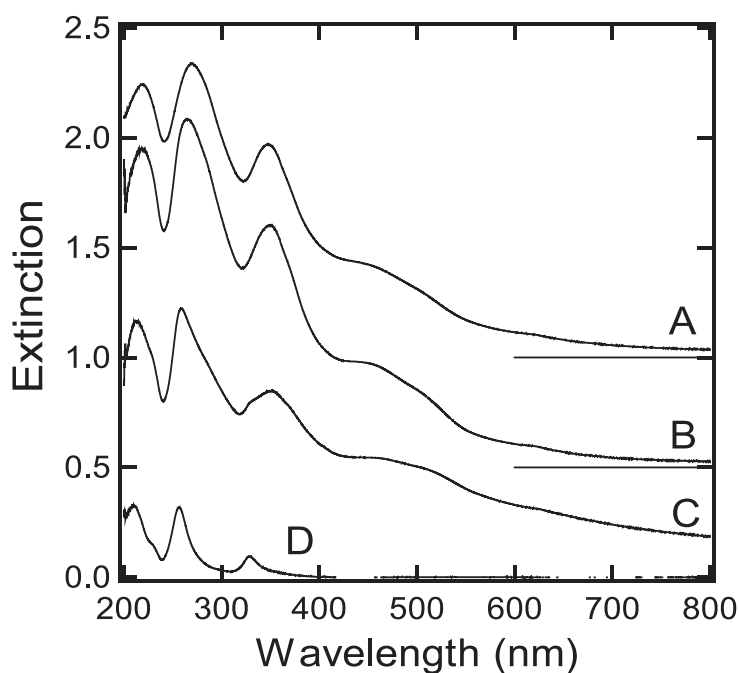


図 4.3 分散液の紫外可視吸収スペクトル。レーザー照射 (532 nm , 130 mJ/cm^2 , 1 時間) 後の水分散液 (A) とエタノール分散液 (B)、及び照射前のエタノール分散液 (C)。いずれも遠心分離処理後の上澄み液を測定した。スペクトル B は 10 倍希釈して測定した。(D) は比較のために示した C_{60} 分子の吸収スペクトルである。スペクトル A、B は見やすいように上にずらして表示している。横線がスペクトル A、B それぞれのベースライン。

4.3.3 分散粒子のキャラクタリゼーション

透過型電子顕微鏡観察

図 4.5 に 130 mJ/cm^2 , 1 時間の照射条件で水中で作製された微粒子の明視野像 ((a)、(c)) と電子線回折像 ((b)、(d)) を示す。(a)、(c) はそれぞれ同一試料の異なる領域を観察したものであり、(b)、(d) はそれぞれ (a)、(c) の領域の電子線回折像である。(b) と (d) には面心立方 (face-centered cubic; fcc) 構造をもつ C_{60} 結晶の ICDD (International Center for Diffraction Data) カードのデータ [24] に基づき計算した回折像も同時に示してある。バーの長さは回折強度を表している。(a) と (c) のいずれの領域にでも $30\sim150\text{ nm}$ のサイズの粒子が著しく凝集した状態で観察された。そのため、粒子の形状や輪郭が不鮮明で、正確なサイズ分布を見積もることはできなかった。しかしながら、レーザー照射によって、分散したフラレン粒子のナノ粒子化が起って、粒子が小さくなっていることは確かである。

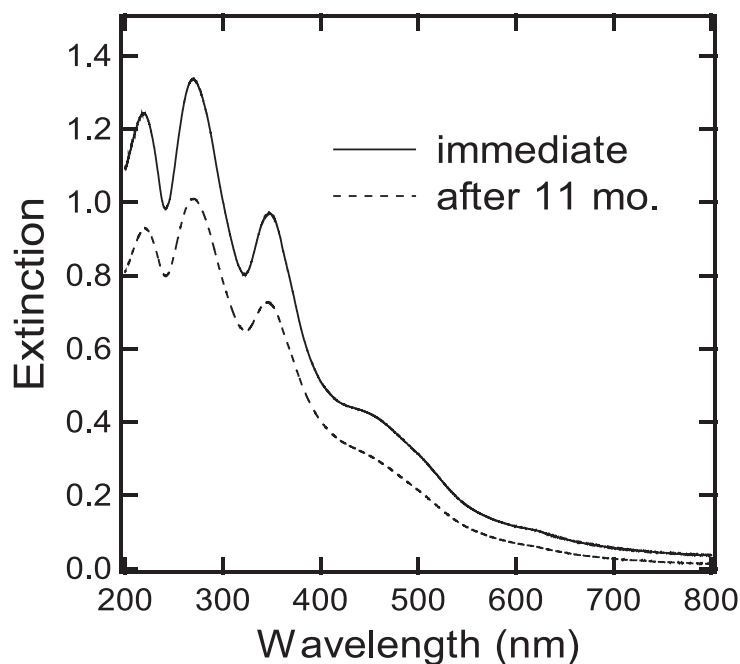


図 4.4 フラーレン微粒子の水分散液の紫外可視吸収スペクトル。作製直後と 11 ヶ月経過後に測定。

試料には場所によって図 (b) のように回折リングが現れる領域と、図 (d) のようにハローなリングしか現れない領域があった。図 (b) に現れる回折リングのパターンは、 C_{60} の fcc 構造結晶の回折パターンと一致した。一方で図 (d) のようにハローな環状パターンは C_{60} の fcc 構造結晶の回折リングの近辺に広がっていることから考えて、 C_{60} 分子がランダムに配列したアモルファス状態に由来するものと考えられる。以上の観察結果から、水中で作製されたナノ粒子は C_{60} の fcc 構造のナノ結晶とアモルファス構造のナノ粒子の混合物であると考えられる。

図 4.6 に図 4.5 と同条件でエタノール中で作製された微粒子の明視野像 (a) と対応する電子線回折像 (b) を示す。これらの微粒子もわずかに凝集が見られたが、水中で作製した粒子の場合とは対照的に形状や輪郭は鮮明に観察された。水の場合よりも 100 nm を超える大きな粒子が比較的多く見られたが、溶媒の違いによって粒子サイズに顕著な差は見られなかった。一方で水の場合のようにアモルファス的な部分はほとんど見られず、図 4.6(b) に示すように、電子線回折像には C_{60} の fcc 構造結晶を示す明確な回折リングが観察された。

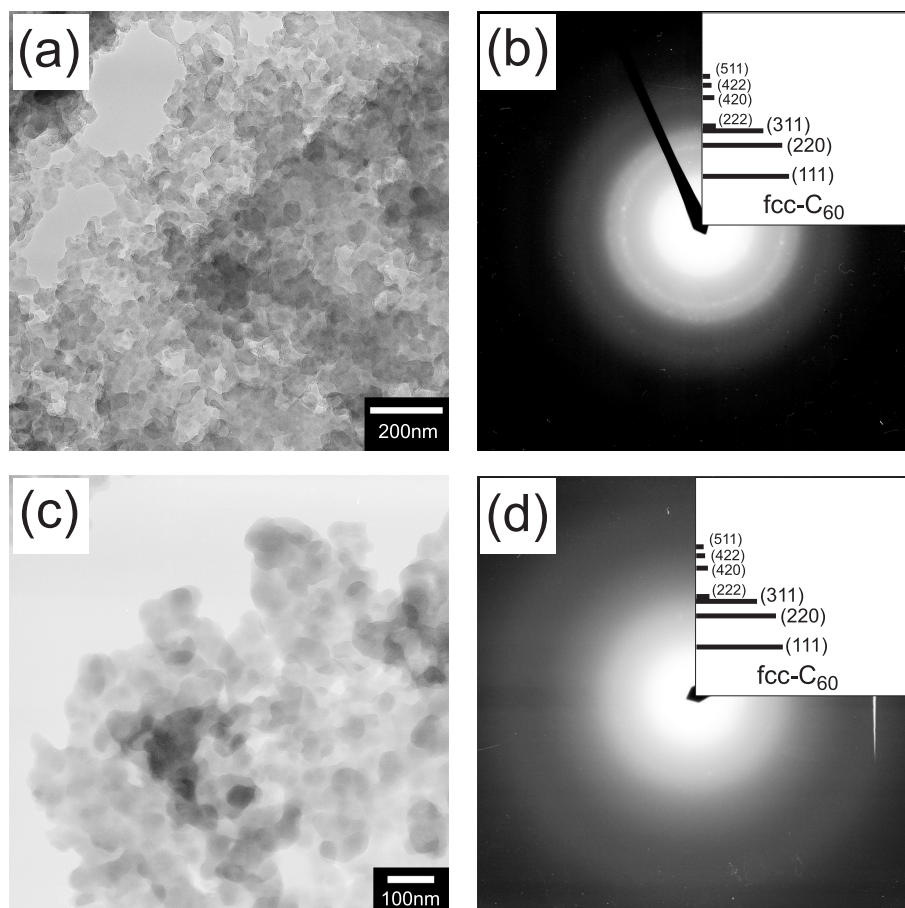


図 4.5 130 mJ/cm^2 , 1h の照射条件の下で水中で作製されたフラーレン微粒子の明視野像 (a,c) とそれぞれに対応する制限視野電子線回折像 (b), (d)。(a) と (b) は同じ試料の異なる部分で撮影した。

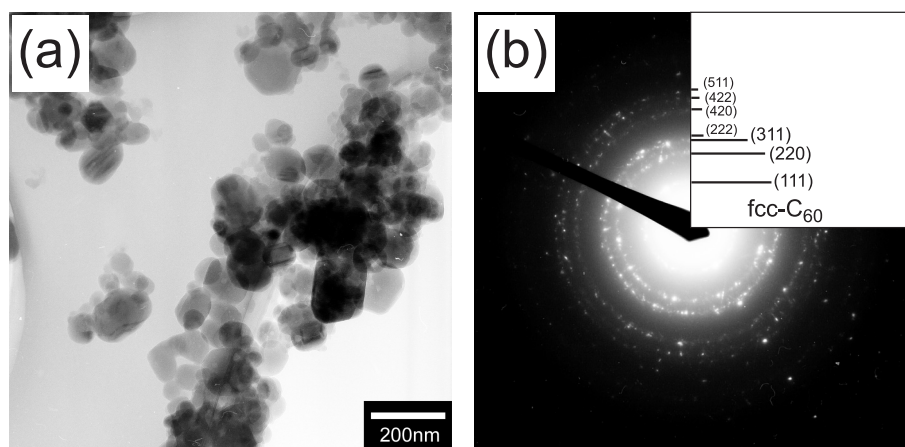


図 4.6 130 mJ/cm^2 , 1h の照射条件の下でエタノール中で作製されたフラーレン微粒子の TEM 写真 (a) と対応する制限視野電子線回折像 (b)。

ラマンスペクトルと赤外透過スペクトル

C₆₀ のラマンスペクトルと赤外透過スペクトルはフラーレンの分子構造の同定に重要な役割を果たした経緯があり、詳細な研究が行われている [25]。C₆₀ が結晶を組んだ場合も、そのスペクトルは孤立した C₆₀ のスペクトルと非常に似ている。このラマン・赤外透過スペクトルは、フラーレン結晶のポリマー化や酸化に対して敏感に変化する [26–28] ので、このような結晶の状態変化を調べる有力な手がかりとなる。例えば、C₆₀ 固体は紫外光や可視光の照射によって容易に光ポリマー化をおこす。この光ポリマー化はラマンスペクトルの、C₆₀ の A_{2g} モードに帰属される 1469 cm⁻¹ に現れるバンドがブロードになって、振動数が 1460 cm⁻¹ まで低波数シフトすることで知ることができる。

水中で作製されたナノ粒子のラマンスペクトルと赤外透過スペクトルを図 4.7(a) に、エタノール中で作製されたナノ粒子のラマンスペクトルと赤外透過スペクトルを図 4.7(b) に示す。ラマンスペクトルは分散液状態と乾燥させた状態の両方の試料を測定したが、スペクトル形状に実質的な違いは見られなかった。図 4.7(a) と (b) に示したラマンスペクトルはいずれも、これまでに報告されている C₆₀ 固体のスペクトルとよく一致した [25, 26]。そして、強いレーザー光の照射にもかかわらず、ポリマー化を示すラマンスペクトルの変化はまったく見られなかった。

図 4.7(a) と (b) に示した赤外透過スペクトルでもラマンスペクトルと同じように、スペクトル上に現れる主要なバンドはすべて C₆₀ 固体のバンドと一致した。そしてどちらのスペクトルにも C₆₀ 固体のポリマー化を直接的に示すスペクトル変化は見られなかった。

しかし、水中で作製した試料の赤外透過スペクトル (図 4.7(a)) には C₆₀ 固体のバンド以外に、900~1700 cm⁻¹ の広い範囲にわたってブロードな吸収が見られた。このようなブロードな吸収構造はある種のポリマー化フラーレン相のスペクトルに現れることが報告されている。例えば、Rao ら [26] が示した高温高压条件下で生じるポリマー化 C₆₀ 薄膜 (rhombohedral(R)、tetragonal(T)、orthorhombic(O) 相) の赤外吸収スペクトルにこのような構造が現れることが報告されている。この構造は不完全な、つまりランダムな分子間結合に由来するものと解釈されている。

また Sun ら [29] はトルエン／アセトニトリル混合液に分散したフラーレンナノ粒子に紫外光を照射して、光ポリマー化させた粒子を作製しているが、このポリフラーレンの赤外透過スペクトルには低波数領域 (450~800 cm⁻¹) に現れるポリマー化を示す吸収ピークとともに、900~1700 cm⁻¹ の領域に C₆₀ 薄膜の光ポリマー化では現れないブロードな吸収構造が現れることが報告されている。彼らの報告ではこの吸収の起源について直接言及されていないが、分散液中の粒子は様々な角度から光照射をうけるので、粒子を構成する C₆₀ 分子はランダムな方向に結合を形成し、C₆₀ 薄膜に見られる通常の光ポリマーとは

異なる構造になると考えられている。

本実験で作製された分散媒中の粒子はこの Sun らの実験とよく似た環境におかれている。すなわち、レーザー照射によって生成されたフラーレンナノ粒子は、分散媒中に蓄積されるので、分散した状態でさらにレーザー光に曝される。このレーザー照射によって一部の粒子が上述したようなポリマー化をおこしているのかもしれない。

このブロードな吸収構造は水中で作製された試料のスペクトルで顕著に見られたが、エタノール中で作製された試料のスペクトル (図 4.7(b)-I) ではほとんど見られなかった。これはエタノール分散液の粒子濃度が水分散液と比べて高いことが原因だと考えられる。前述したように、エタノール分散液の粒子濃度は水分散液の粒子濃度の約 10 倍であった。そのため分散液中に蓄積された粒子にレーザー光が再照射される頻度が水分散液の場合に比べて少なくなるので、結果として粒子のポリマー化が抑えられると考えられる。

実際、このエタノール分散液を 10 倍希釈して、さらに 1 時間のレーザー光照射を行った後の分散液に含まれる粒子の赤外透過スペクトル (図 4.7(b)-II) には、水の場合と同じようなブロードな吸収構造が現れている。

ポリマー化したフラーレンナノ粒子は結晶の周期性が乱れるので、アモルファス的になると考えられる。水中で作製された粒子の TEM 像に観察されたアモルファス構造 (図 4.5(c)、(d)) はこのポリマー化したフラーレンナノ粒子かもしれない。

以上の結果から、貧溶媒中のレーザーアブレーションにより作製されたナノ粒子は一部ポリマー化した構造が含まれるものの、水・エタノールのいずれの場合でも、主に fcc 構造をした C_{60} 結晶粒子であることが分かった。

4.3.4 フルエンス依存性

照射時間を 1 時間に固定し、フルエンスを変化させて、分散液の紫外可視吸収スペクトルの測定を行った。紫外可視吸収スペクトルの代表的な結果として、水分散液の吸収スペクトルを図 4.8(a) に示す。先に述べたように吸収スペクトルの紫外領域には C_{60} に特徴的な 3 つのバンドが現れる。これらのバンドを便宜的に、短波長側から 1st バンド、2nd バンド、3rd バンドと呼ぶことにする。スペクトルの形状変化が明瞭になるように、各スペクトルは 2nd バンドの吸光度で規格化し、縦にずらして表示している。また、この 2nd バンドの吸光度をフルエンスの関数として図 4.8(b) にプロットした。フルエンスの増加とともに吸光度は増加し、 250 mJ/cm^2 で最大となった。さらにフルエンスを上げると逆に吸光度は低下した。この吸光度の低下はレーザー照射によって発生する熱によってフラーレンがグラファイト化したことが原因である。このことは次に示すラマンスペクトルで確かめられた。

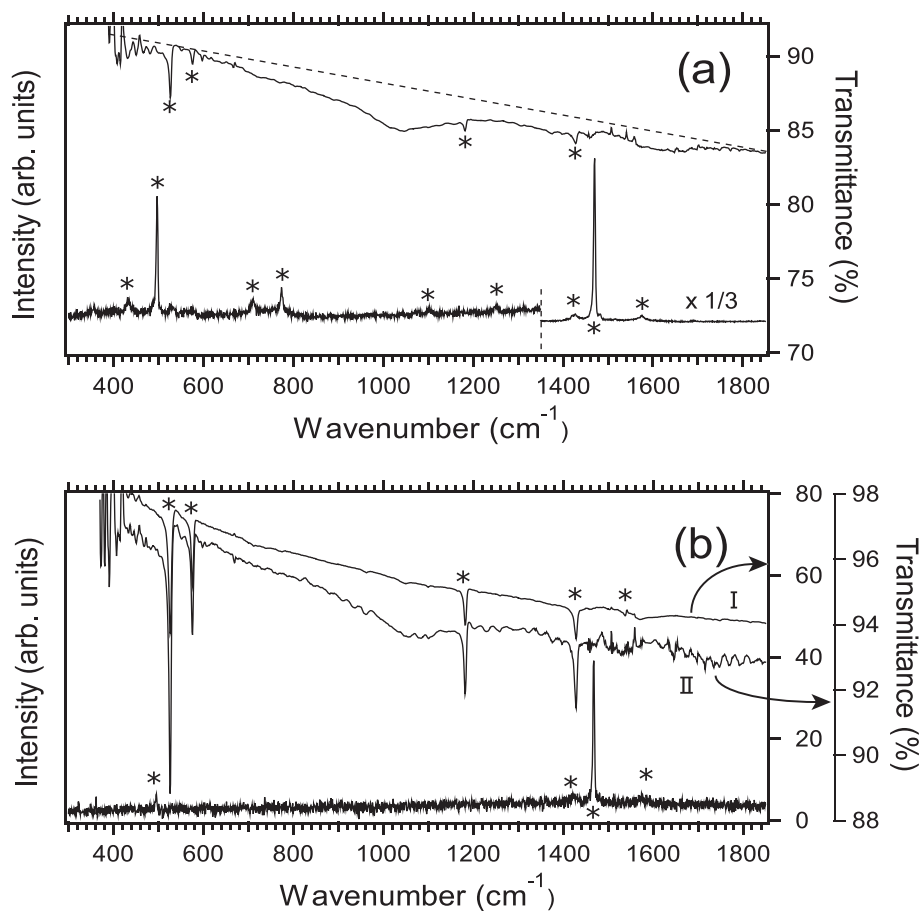


図 4.7 (a) 水分散液に含まれる微粒子のラマンスペクトルと赤外透過スペクトル。ラマンスペクトルは分散液の状態で測定し、赤外透過スペクトルは KBr 基板上に載せて測定した。(b) エタノール分散液に含まれる微粒子のラマンスペクトルと赤外透過スペクトル (I, II)。I は 1 時間照射後の分散液に含まれる試料、II は一時間照射後の分散液を 10 倍希釈してさらに一時間照射した後の分散液に含まれる試料。各スペクトルは KBr 基板上に載せて測定した。図中の*は C_{60} 固体のスペクトルと一致するバンド。

図 4.9 には $60 \sim 380 \text{ mJ/cm}^2$ のフルエンスで作製した分散液に含まれる粒子のラマンスペクトルを示した。スペクトルは強度を C_{60} の A_{2g} モードのピークで規格化し、縦、横にずらして表示している。図から明らかなように、 250 mJ/cm^2 以下のフルエンスで作製された分散液では、 C_{60} のラマンスペクトルと一致するスペクトルが得られており、 380 mJ/cm^2 ではじめて、グラファイト化を示す G+D バンドが現れている。

図 4.8(a) の 250 mJ/cm^2 以下のフルエンスで作製した分散液のスペクトルにおいて、フルエンスの増加とともに、2nd バンドと 3rd バンドのピーク波長が短波長側にシフトし、バンド幅が狭くなる傾向が見られた。このようなピーク波長の短波長化とバンドのシャープニングを伴う吸収スペクトル変化はフラーレンナノ結晶や有機ナノ結晶の結晶サイズが数百 nm～数十 nm の範囲で減少するときに観察されることが報告されている [8, 30–32]。ゆえにこの観察されたスペクトル変化は粒子サイズの減少を示唆するものなのかもしれない。

これを確かめるために、TEM 観察による粒子サイズ分析を行った。先に示したように、水中で作製した粒子は凝集が激しく、粒子サイズ分布を見積もることが困難なので、エタノール中で作製した試料について調べた。

40 、 60 、 130 、 250 mJ/cm^2 のフルエンスで作製されたそれぞれの分散液に含まれるフラーレン微粒子の TEM 写真とそこから見積もった粒子サイズ分布を図 4.10(a)～(d) に示す。粒子サイズの分布は 5 nm 刻みのヒストグラムで示した。実線はこの分布を対数正規分布関数 ((1.1) 式) でフィッティングして得られた曲線である。

$$f(d) = \frac{A}{\sqrt{2\pi}d\ln\sigma_g} \exp \left\{ - \left(\frac{\ln(d/d_g)}{\sqrt{2}\ln\sigma_g} \right)^2 \right\}, \quad (4.1)$$

A は変数、 d_g は粒子サイズの幾何平均 (geometric mean; GM)(nm)、 σ_g は幾何標準偏差 (geometric standard deviation; GSD) である。このフィッティングで得られた GM と GSD の値を図に示した。(a) や (b) に示すような低フルエンス条件で作製された微粒子は平均サイズ、サイズ分布ともに大きく、 $50 \sim 300 \text{ nm}$ の粒子が含まれていた。一方で (d) のような高フルエンスで形成される微粒子は平均粒径が 30 nm と他のフルエンスと比べて明らかに小さく、サイズ分布も小さい。

図 4.11 に幾何平均 (GM) の値とフルエンスの関係をプロットした。全粒子の約 68.2% が含まれる $d_g\sigma_g \sim d_g/\sigma_g$ の範囲を error bar で示した。図からフルエンスと粒子サイズの間には明白な相関が見られ、フルエンスが高くなるほど、形成される微粒子のサイズおよびサイズ分布は小さくなることがわかる。

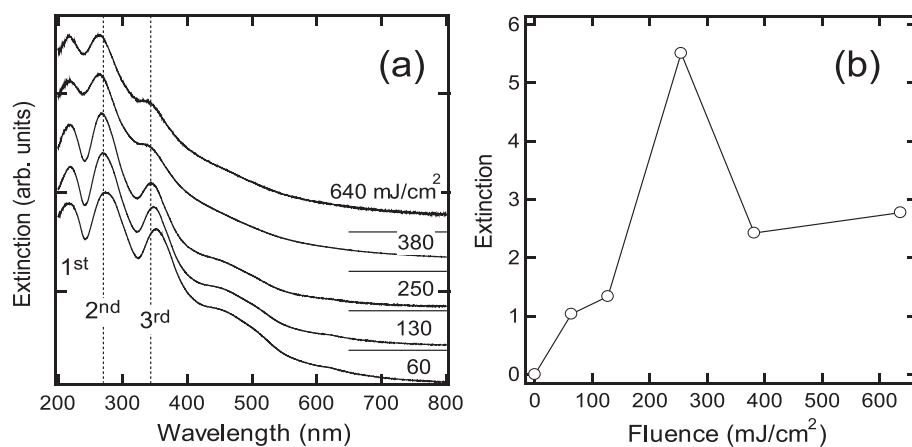


図 4.8 (a) 照射レーザーのフルエンスを変化させたときのフラーレン微粒子水分散液の UV-Vis スペクトル。各スペクトルは 2nd バンドの吸光度で規格化した。(b) 2nd バンドの吸光度のフルエンス依存性

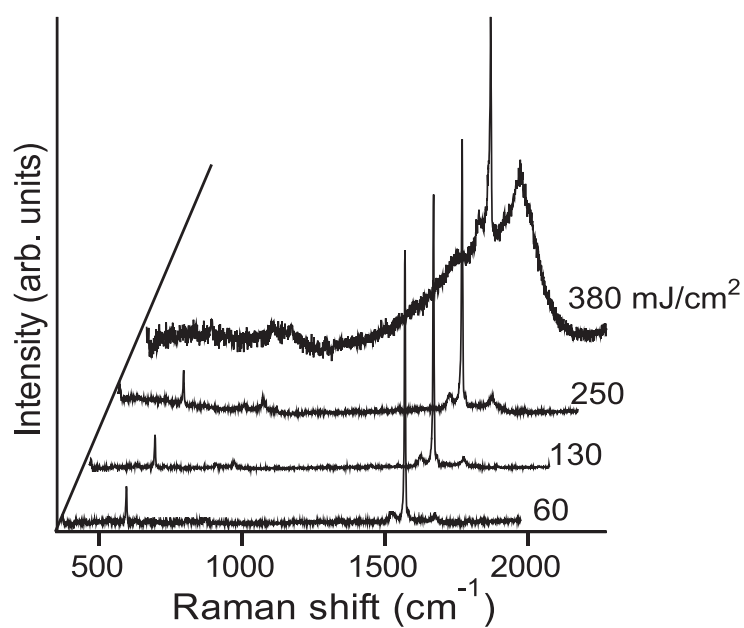


図 4.9 フルエンスを変化させて作製した水分散液中のフラーレンナノ粒子のラマンスペクトル。

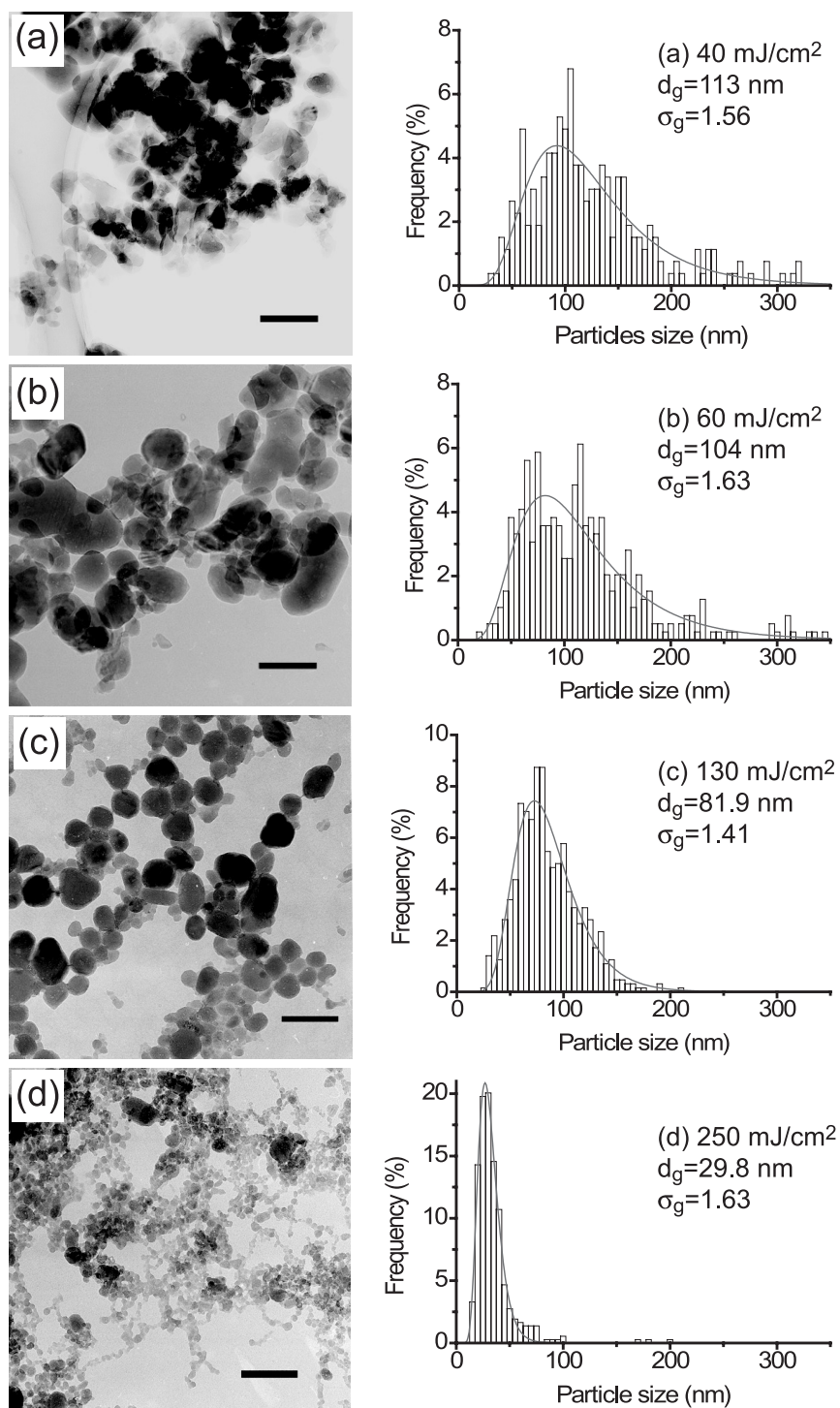


図 4.10 エタノール中で様々なフルエンスの照射で作製したフラーレン微粒子の TEM 像と粒子サイズ分布。(a)40 mJ/cm², (b)60 mJ/cm², (c)130 mJ/cm², (d)250 mJ/cm²。スケールバーの長さは 200 nm。

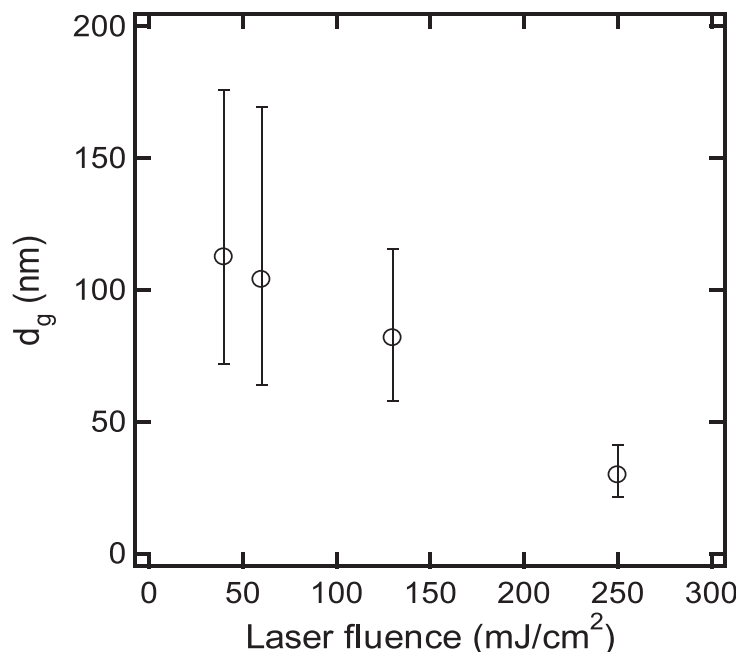


図 4.11 フラーレン微粒子の粒径 (d_g) とフルエンスの関係。

4.3.5 照射時間依存性

水分散液について照射フルエンスを 130 mJ/cm^2 に固定し、照射時間を変化させて測定した吸収スペクトルを図 4.12(a) に、(a) のスペクトルを 2nd バンドの吸光度で規格化して表示したスペクトルを図 4.12(b) には示す。ここに示した吸収スペクトルは遠心分離処理をせずに測定したものである。そのため、これまで示してきたスペクトルとは違い、粒径の大きな粒子を多く含んでおり、散乱の影響が大きい。

照射時間が長くなるとともに吸光度は単調に増加しており、分散粒子の濃度が増加していることがわかる。測定した時間内では飽和傾向は見られなかった。図 4.12(b) に示すように、照射時間が長くなるにしたがって、長波長側の吸光度が相対的に低下し、同時にフルエンス依存性のときと同じようにピーク波長の短波長化とバンドのシャープニングが見られた。一定以上の照射時間でスペクトルの変化は収束した。

長波長側の吸光度の減少は、散乱の相対寄与が大きい大粒径の粒子の割合の減少を示していると考えられる。このことは、スペクトル形状の変化が示す粒子の平均サイズの減少と一致する。レーザー照射でバルク結晶から生成される微粒子のサイズには大きなばらつきがあって、大粒径の粒子も含まれているが、このような粒子はレーザー光が再び照射されることによって細かく粉碎される。照射時間の増加によって、粒子のばらつきが小さ

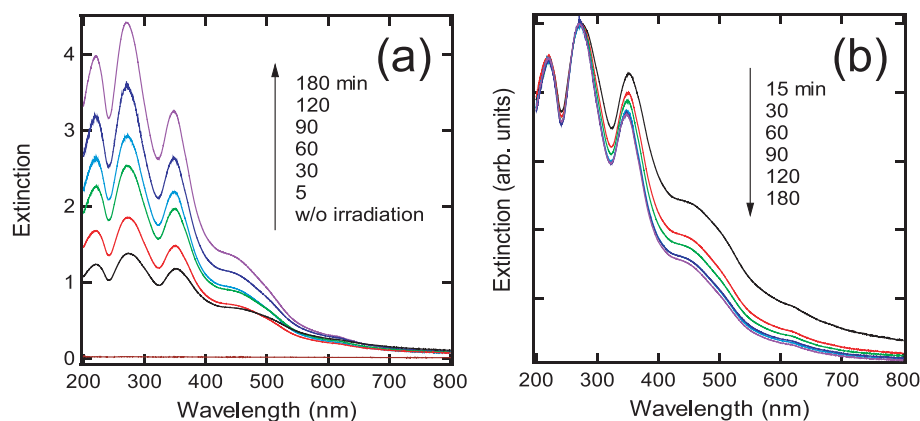


図 4.12 (a) フルエンス 130 mJ/cm^2 で照射したときのフラーレン水分散液の紫外可視吸収スペクトルの変化。(b)(a) のスペクトルを 2nd ピークで規格化したスペクトル。

くなっていると考えられる。

図 4.12(a) に示した 2nd バンドの吸光度を含め、様々なフルエンスで照射したときの吸光度の照射時間変化を図 4.13 にプロットした。 250 mJ/cm^2 までのフルエンスで作製した分散液の吸光度は照射時間に対して単調に増加し、フルエンスが大きいほど、この吸光度の増加割合は大きい。この吸光度の増加割合はそのままアブレーションの効率と考えることができる。一方でグラファイト化の閾値を超えた 640 mJ/cm^2 では最初は吸光度が効率的に増加したが、途中から吸光度の減少が起きている。これは生成されたフラーレンナノ粒子が高強度のレーザー光照射で壊れているためと考えられる。

4.3.6 波長依存性

フラーレンナノ粒子の生成に対する照射波長の効果を明らかにするために、355、532、1064 nm の 3 種類の波長のレーザー光照射で作製した分散液の吸収スペクトルを比較した。図 4.14 にこの水分散液の紫外可視吸収スペクトルを示す。照射フルエンスは 355 nm と 532 nm の波長の場合は 60 mJ/cm^2 、1064 nm の波長の場合は 240 mJ/cm^2 とした。フラーレンの吸収バンドに重なる 355 nm 照射では、532 nm 照射の場合と同じようにフラーレンナノ粒子の吸収が現れており、微粒子が生成されていることが分かる。一方で、フラーレン結晶の吸収帯が存在しない 1064 nm 照射では十分に高いフルエンスで照射しても粒子の吸収はあらわれず、微粒子はほとんど生成されなかった。このことは粒子生成にターゲット粒子の光励起が重要であることを示唆している。

355 nm 照射で作製された分散液の吸収スペクトルは同じフルエンスの 532 nm 照射で作製された分散液のスペクトルと比べて、バンドのシャープニングやピークの短波長シフト

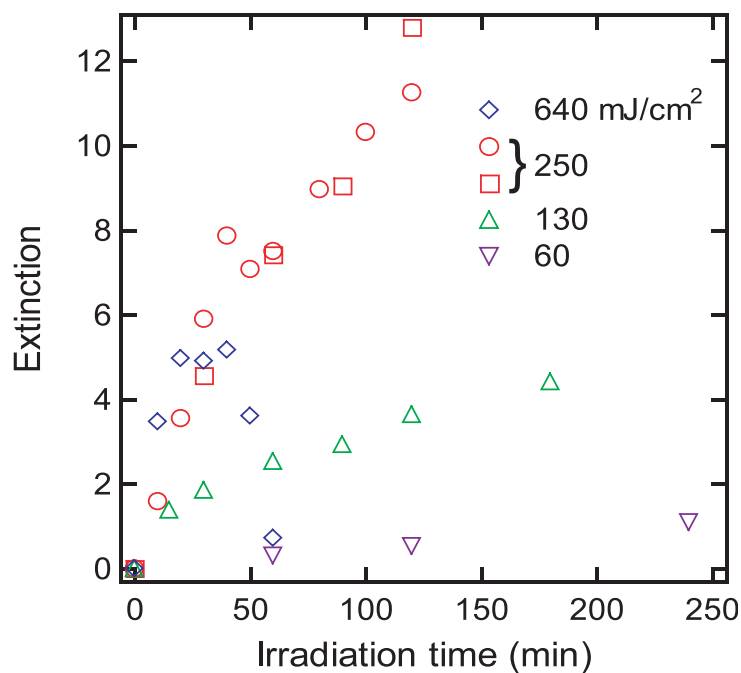


図 4.13 様々なフルエンスで照射したときのフラーレン水分散液の 2nd ピークの吸光度の照射時間変化。

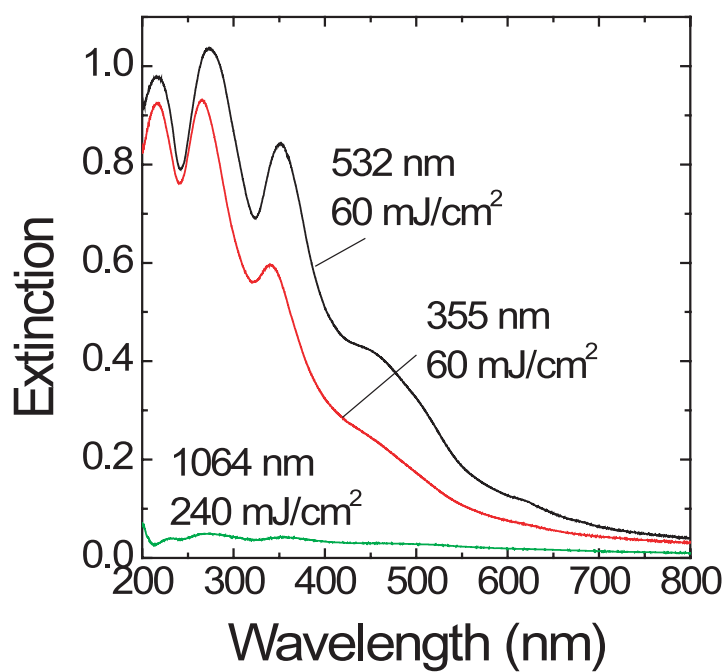


図 4.14 レーザー光の基本波 (1064 nm)、2 倍波 (532 nm)、3 倍波照射 (355 nm) で作製したフラーレン微粒子水分散液の紫外可視吸収スペクトルの比較。

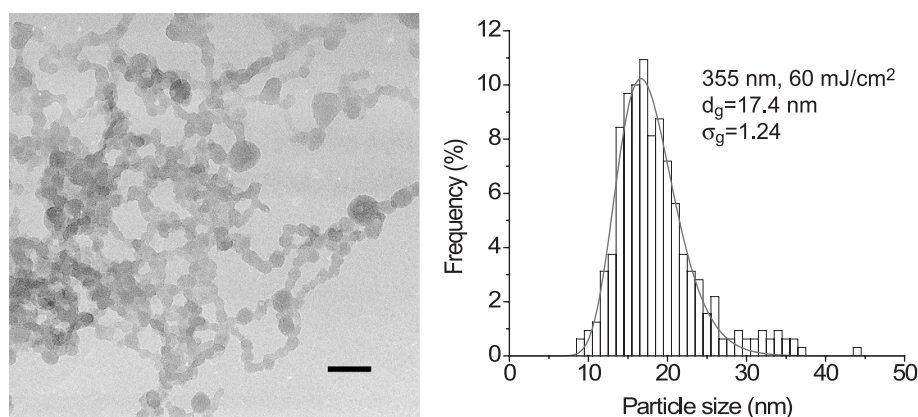


図 4.15 エタノール中で 355 nm のレーザー光照射で作製されたフラーレン微粒子の TEM 写真と粒子サイズ分布。スケールバーの長さは 50 nm。

ト、3rd バンドの強度低下など、532nm 照射ではより高フルエンスのときに見られるスペクトルの特徴が見られた。このことは 355 nm 照射では、より粒子サイズが小さくなっていることを示唆している。

エタノール中で波長 355 nm、フルエンス 60 mJ/cm² のレーザー光照射で作製したフラーレンナノ粒子の TEM 観察結果を図 4.15 に示す。左図はフラーレンナノ粒子の TEM 像、右図は TEM 像から見積もった粒子のサイズ分布を 2 nm 刻みでヒストグラムとして表示している。このサイズ分布を対数正規分布関数でフィッティングして求めた平均 (幾何平均) 粒子サイズは 17.4 nm であった。この値は 532 nm 照射で最も小さくなる条件で得られる平均粒子サイズ (約 104 nm) よりも明らかに小さい。

4.3.7 微粒子の形成メカニズム

フラーレンナノ粒子の形成には、Asahi らによる貧溶媒中の有機物結晶のレーザーアブレーションによるナノ粒子の生成と基本的に同じメカニズムが働いていると考えられる。彼らはこのメカニズムを次のように考えている。有機固体に照射した光は結晶表面から光の進入深さ程度しみこみ、この領域が高密度に励起され光熱過程によりナノ秒の時間スケールで急激に温度上昇が起こる。その結果、温度上昇がある閾値を超えると、結晶表面からナノ粒子が噴出し、貧溶媒に分散し、ナノ粒子コロイドが得られる。また、こうした表面フラグメント過程と競争して、微結晶が粉碎されナノ粒子化が起きる [17]。図 4.16 は彼らが示した形成メカニズムの概要図 [17] である。

そして彼らはナノ微粒子の最小サイズは上昇温度あるいはその速度によって決まると考えている [17]。この上昇温度はレーザー励起による試料の加熱過程と周囲の溶媒への熱拡

散による冷却過程の競合で決まる。粒子サイズが小さくなると表面積の増大により、光加熱速度に比べ、溶媒による冷却速度が上回り、粒子は高温にならなくなる。その結果、ある一定のサイズ以下の粒子では、アブレーションが起こるのに十分な温度上昇に至らず、それ以上の微細化が起こらなくなる。この考えは照射時間依存性に見られたスペクトル変化を矛盾なく説明することができる。また、フルエンス増加に伴う粒子サイズの減少も、光加熱速度が大きくなることで、より小さな粒子にまで粉碎されるようになるためと解釈することができる。

またこの考えに基づくと、粒子サイズの照射波長依存性は次のように説明することができる。照射波長は光の侵入深さに関係する。ナノ粒子の生成がターゲット粒子の表面から光の侵入深さ程度の領域で起こっていると考えると、形成される粒子サイズの上限は光の侵入深さと同程度になるはずである。

光の侵入深さ d_0 は吸光係数 α の逆数として定義され、入射光強度が $1/e$ にまで減衰する深さである。波長 355 nm と 532 nm における C_{60} 固体の吸光係数は Milani ら [33] が報告している消衰係数 κ の値を用いて、式 (4.2) に代入して求めることができる。

$$\alpha = \frac{4\pi\kappa}{\lambda} \quad (4.2)$$

355 nm と 532 nm の波長における消衰係数 κ 、吸光係数 α 、侵入深さ d_0 を表 4.1 にまとめた。同表には、フルエンス 60 mJ/cm^2 で作製された粒子の平均サイズも示している。表から 355 nm における C_{60} 結晶の吸光度は一桁程度大きいことが分かる。そのため光の侵入深さは一桁程度小さく、生成される粒子のサイズも小さくなると考えられる。実際、平均粒子サイズと光の侵入深さを比較すると同程度の大きさになっていることが分かる。

また、侵入長が短いと、同じフルエンスの照射でも高密度に励起が起こるので、光加熱速度が大きくなることも粒子が小さくなる原因と考えられる。実際、高密度励起のために 355 nm 照射では 120 mJ/cm^2 程度のフルエンスでグラファイト化が確認された。この粒子サイズの波長依存性の結果は、照射波長の選択によって生成されるフラーレン粒子のサイズを制御できる可能性を示唆している。

4.4 まとめ

水中あるいはエタノール中に分散させたマイクロメートルサイズのフラーレン粉末にパルスレーザー光を照射することにより、フラーレンナノ粒子を作製し、貧溶媒中に安定に分散させることに成功した。紫外可視吸収測定、電子顕微鏡観察、ラマン分光測定、赤外透過測定の分析により、生成されたフラーレン微粒子は一部ポリマー化が見られたが、大

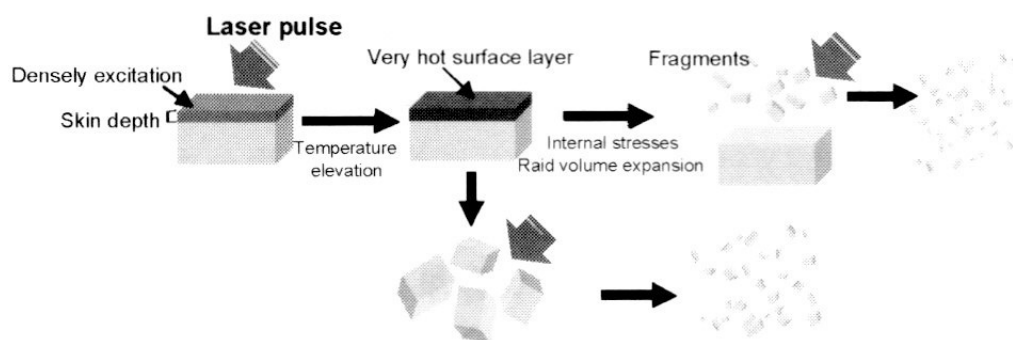


図 4.16 Asahi らによって提案された貧溶媒中に分散したマイクロサイズ結晶のレーザーアブレーションによるナノ粒子形成過程 [17]

表 4.1 フラーレン結晶に対する波長 355 nm と 532 nm の光の侵入深さ d_0 とそれぞれの波長のレーザー光照射 (フルエンス: 60 mJ/cm^2) によって形成されたフラーレンナノ粒子の幾何平均粒径 d_g

wavelength (nm)	κ	$\alpha \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$d_0 \text{ (nm)}$	$d_g \text{ (nm)}$
355	1.16	4.11×10^5	24.4	17.4
532	0.21	4.96×10^4	202	104

半は fcc 結晶構造を保っていることが分かった。

グラファイト化を起こす閾値以下のフルエンスでは、フルエンスを高くするほど、微粒子の形成効率が上がり、形成される粒子の粒子サイズや粒径分布は小さくなる傾向が見られた。また、フラーレンナノ粒子の生成はフラーレン結晶の吸収のある波長でのみ起こり、照射波長によって形成される粒子サイズが異なることが分かった。これらの結果はフルエンスや照射波長によって粒径を制御できる可能性を示している。

液相中レーザーアブレーション法は表面活性剤や分散剤等の添加物を一切加えずに、フラーレンナノ粒子安定分散液を作製できる新たな方法として、フラーレンの生物作用等の研究において有用な方法になると期待される。

参考文献

- [1] W. Scrivens, J. Tour, K. Creek, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 4517 (1994).
- [2] G.V. Andrievsky, M.V. Kosevich, O.M. Vovk, V.S. Shelkovsky, L.A. Vashchenko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1281 (1995).
- [3] N.O. Mchedlov-Petrosyan, V.K. Klochkov, G.V. Andrievsky, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **93**, 4343 (1997).
- [4] G.V. Andrievsky, V.K. Klochkov, E.L. Karyakina, N.O. Mchedlov-Petrosyan, *Chem. Phys. Lett.* **300**, 392 (1999).
- [5] G.V. Andrievsky, V.K. Klochkov, A.B. Bordyuh, G.I. Dovbeshko, *Chem. Phys. Lett.* **364**, 8 (2002).
- [6] S. Deguchi, R.G. Alargova, K. Tsuji, *Langmuir* **17**, 6013 (2001).
- [7] S. Deguchi, S. Mukai, M. Tsudome, K. Horikoshi, *Adv. Matr.* **18**, 729 (2006).
- [8] J.D. Fortner, D.Y. Lyon, C.M. Sayes, A.M. Boyd, J.C. Falkner, E.M. Hotze, L.B. Alemany, Y.J. Tao, W. Guo, K.D. Ausman, V.L. Colvin, J.B. Hughes, *Environ. Sci. Technol.* **39**, 4307 (2005).
- [9] S. Zhu, E. Oberdörster, M.L. Haasch, *Mar. Environ. Res.* **62**, S5 (2006).
- [10] S. Deguchi, S. Mukai, *Chem. Lett.* **35**, 396 (2006).
- [11] J. Brant, H. Lecoanet, M. Hotze, M. Wiesner, *Environ. Sci. Technol.* **39**, 6343 (2005).
- [12] E. Oberdörster, Informal information on the toxicity of engineered nanomaterials; 2005. Available from: www.nanotox.info.
- [13] Y. Tamaki, T. Asahi, H. Masuhara, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, 2725 (2003).
- [14] Y. Tamaki, T. Asahi, H. Masuhara, *Appl. Surf. Sci.* **168**, 85 (2000).
- [15] Y. Tamaki, T. Asahi, H. Masuhara, *J. Phys. Chem. A* **106**, 2135 (2002).
- [16] T. Sugiyama, T. Asahi, H. Masuhara, *Chem. Lett.* **33**, 724 (2004).
- [17] T. Asahi, K. Yuyama, T. Sugiyama, H. Masuhara, *Rev. Laser Eng.* **33**, 41 (2005).
- [18] B. Li, T. Kawakami, M. Hiramatsu, *Appl. Surf. Sci.* **210**, 171 (2003).

- [19] M.V. Korobov, A. L. Smith, p. 53 in K.M. Kadish, R.S. Ruoff, editors. *FULLERENES, Chemistry, Physics, and Technology*, Wiley-Interscience, A John Wiley & Sons, INC., New York.
- [20] T. Tsubo, K. Nasu, KOTAIBUTURI **29**, 945 (1994).
- [21] S. Kazaoui, N. Minami, Y. Tanabe, H.J. Byrne, A. Eilmes, P. Petelenz, Phys. Rev. B **58**, 7689 (1998).
- [22] P. Scharff, K. Risch, L. Carta-Abelmann, I.M. Dmytruk, M.M. Bilyi, O.A. Golub, A.V. Khavryuchenko, E.V. Buzaneva, V.L. Aksenov, M.V. Avdeev, Yu.I. Prylutsky, S.S. Durov, Carbon **42**, 1203 (2004).
- [23] R.G. Alargova, S. Deguchi, K. Tsuji, J. Am. Chem. Soc. **123**, 10460 (2001).
- [24] *Powder diffraction file SET 44 Inorganic and Organic data book*, p. 236 ICDD.
- [25] D.S. Bethune, G. Meijer, W.C. Tang, H.J. Rosen, W.G. Golden, H. Seki, C.A. Brown, M.S. de Vries, Chem. Phys. Lett. **179**, 181 (1991).
- [26] A.M. Rao, P.C. Eklund, J-L. Hodeau, L. Marques, M. Nunez-Regueiro, Phys. Rev. B **55**, 4766 (1997).
- [27] A.M. Rao, K-A. Wang, J.M. Holden, Y. Wang, P. Zhou, P.C. Eklund, C.C. Eloi, J.D. Robertson, J. Mater. Res. **8**, 2277 (1993).
- [28] P.C. Eklund, A.M. Rao, P. Zhou, Y. Wang, J.M. Holden, Thin Solid Films **257**, 185 (1995).
- [29] Y-P. Sun, B. Ma, C.E. Bunker, B. Liu, J. Am. Chem. Soc. **117**, 12705 (1995).
- [30] S. Mochizuki, M. Sakaki, R. Rupp, J. Phys.: Condens. Matter **10**, 2347 (1998).
- [31] B. Li, X. Tao, H. Kasai, H. Oikawa, H. Nakanishi, Mater. Lett. in press.
- [32] H-B. Fu, J-N. Yao, J. Am. Chem. Soc. **123**, 1434 (2001).
- [33] P. Milani, M. Manfredini, G. Guizzetti, F. Marabelli, M. Patrini, Solid State Commun. **90**, 639 (1994).

第 5 章

結論

本論文では、液相中レーザーアブレーションで得られる炭素ナノ構造の作製と物性に関する研究の結果について述べてきた。以下に本研究で得られた成果をまとめる。

第 1 章では、さまざまな炭素同素体について結合形態に基づき系統的な分類を行った後、本論文で取り上げたポリインおよびフラーレンナノ粒子についての概要を述べた。また、本論文の試料作製方法である液相中レーザーアブレーションの特徴についてまとめた。

第 2 章では、液相中レーザーアブレーションで形成されるポリインの高効率合成についての研究を報告した。これまでも、グラファイトやフラーレン粉末をターゲットとして、同方法で $C_8H_2 \sim C_{16}H_2$ のポリインが混合溶液の形で得られるという報告はあったが、これには、ポリインの炭素鎖長の増大に伴い、その生成量が急激に減少するという問題があった。本研究では、様々な粒径のダイヤモンド粒子とグラファイト粒子を炭素ターゲットとして、生成されるポリインの収率とサイズ分布のターゲット依存性を調べた。その結果、長鎖ポリインの高効率生成を可能にするターゲット材料としてダイヤモンド粒子、特に粒径が小さいものが有効であることを明らかにした。ダイヤモンド粒子から生成されるポリインのサイズ分布はレーザー照射時間の増加に伴い、長鎖ポリインの割合の低下が見られた。ダイヤモンド粒子のレーザー照射に伴う状態変化と生成されるポリインのサイズ分布の相関を調べることにより、この原因がターゲット粒子のグラファイト化であることを突き止めた。未照射のダイヤモンド粒子が多く含まれるレーザー照射初期段階の溶液には長鎖ポリインの割合が高く、 $C_{18}H_2$ や $C_{20}H_2$ のようなさらに長い炭素鎖をもつポリインも生成していることが確認された。また、この研究で初めてポリインの収率を定量的に見積もることに成功し、本研究の条件ではダイヤモンド粒子の場合でおよそ 11～14 %、グラファイト粒子の場合では 6 %程度であることを明らかにした。

第 3 章では、液相中レーザーアブレーションで大量生成が可能になったポリインを用い

て行ったラマン分光分析について報告した。ポリインやその他の sp 炭素鎖を含む物質のラマンスペクトルには 2100 cm^{-1} 付近に $C\equiv C$ 伸縮振動に由来する特徴的なバンドが現れることが知られており、このラマンバンドの振動数は sp 炭素の共役長が長くなるほど、低波数シフトすることが理論的に予測されていた。しかし、単一分布の炭素鎖で、構造が明確に同定できる試料をラマン分光分析ができるほどに大量に合成することが困難であったため、それぞれのサイズごとに分離された炭素鎖のラマンスペクトルの測定は、大きな分子団による終端で安定化させた一部のポリイン誘導体を除けば、皆無であった。著者は高速クロマトグラフィを用いて混合溶液に含まれる各ポリイン C_nH_2 ($n=8\sim 16$) をサイズごとに分離し、高濃度・高純度のポリイン溶液 (単一系試料) を作製することに成功した。そして、この溶液を用いて、 $C_8H_2\sim C_{16}H_2$ の通常のラマンスペクトル (NR ラマンスペクトル) と、銀島状薄膜の表面増強ラマン散乱効果を用いた SERS スペクトルの測定を行った。測定されたこれらのラマンスペクトルは B3LYP/cc-pVDZ レベルの DFT 計算結果との対比によって解析された。測定された NR スペクトルには $2000\sim 2200\text{ cm}^{-1}$ の $C\equiv C$ 伸縮振動の現れる領域に 1 本の強いバンドと数本の弱いバンドが現れた。DFT 計算結果との比較により、これらのラマンバンドはすべて $C\equiv C$ 伸縮振動、より正確には $C\equiv C-C$ 振動に帰属されることが分かった。また、強いバンドの位置は炭素鎖の増加とともに直線的に低波数シフトする傾向が見られた。この傾向は DFT 計算によって再現された。SERS スペクトルは、NR スペクトルとは明らかに異なる形状を示した。すべてポリインに共通して、 $1800\sim 2200\text{ cm}^{-1}$ 領域には強いバンドが 2 本現れ、これらのバンドは NR バンドと比較して全体的に低波数に位置し、バンド幅もブロードであった。しかし、NR スペクトルとの類似点も見られ、例えば、強いバンドの一方は炭素鎖の増加とともに直線的に低波数シフトし、これは NR バンドに見られた直線的低波数シフトとほぼ等しい傾きであった。このバンドの振舞いの類似性から、この連続的シフトを示すバンドは NR バンドの強いバンドに対応するものであることが分かった。この SERS スペクトルの形状は、ポリインと銀表面の相互作用によるものと考えられたが、詳しいメカニズムの解明には至らなかった。

本研究では、さらに、SERS スペクトルの時間的变化やポリイン濃度依存性に注目し、銀表面で起きるポリインの吸着過程や分解、構造変化を調べた。その結果、(I) ポリインの吸着過程は少なくとも低濃度領域では単分子層吸着の振る舞いに従うこと、(II) 銀表面に密集して吸着したポリインは cross-linking 反応を起こしランダムネットワーク構造を形成することを明らかにした。(I) の反応は、レーザー光照射によって発生する熱エネルギーによって活性化されること、また、ポリイン濃度がある一定以上になると、光照射なしでも自発的に起こることを示した。最後に、これらの単一系試料から得られた知見を基に、 C_nH_2 ($n=8-16$) のポリインを含む混合溶液 (複合系試料) で得られる SERS スペクトル

ルの解釈を示した。

第4章では、水やその他の極性溶媒にほとんど分散しない C_{60} 結晶粉末を液相中レーザーアブレーションで粉碎し、これらの貧溶媒に安定分散するフラーレンナノ粒子の作製に関する研究を報告した。ターゲットの C_{60} 結晶 (～数十 μm) を、水あるいはエタノール中で攪拌しながらパルスレーザー光を照射すると、 C_{60} 結晶は数十 nm から数百 nm のナノ粒子に粉碎され、溶媒に分散するようになった。得られたナノ粒子は数ヶ月にわたって安定に分散することが分かった。得られたナノ粒子を電子顕微鏡観察、ラマン分光測定、赤外透過測定等で分析した結果、適度なフルエンスで照射した場合、ナノ粒子の大半はダメージを受けることなく、 C_{60} 結晶の fcc 構造を保っていることが明らかになった。また、レーザー照射の条件 (フルエンス・波長) が形成される粒子に及ぼす効果について調べた結果、グラファイト化を起こす閾値以下のフルエンスでは、フルエンスを高くするほど、微粒子の形成効率が上がり、また形成される粒子の粒子サイズや粒径分布は小さくなる傾向が見られた。また、フラーレンナノ粒子の生成はフラーレン結晶の吸収のある波長でのみ起こり、照射波長によって形成される粒子サイズが異なることが分かった。これらの結果は、フルエンスや照射波長の調整によって粒径を制御できる可能性を示している。

本研究で、液相中レーザーアブレーションはポリインおよびフラーレンナノ粒子という炭素ナノ構造を簡便かつ高効率に作製する方法として、非常に有効な方法であることが分かった。高濃度のポリインを作製できるようになったことで、これまで不可能であったサイズ選別したポリインのラマンスペクトルの測定が可能になった。このポリインの大量合成の実現により、今後、ポリインをはじめとする sp 炭素物質の研究が一層発展し、応用への道が開かれることが期待される。また、今回得たポリインのラマンスペクトルデータは、今後のポリイン研究を進めるにあたり、重要な基礎的データになると思われる。フラーレンナノ粒子は様々な生物活性が期待できることから、今後は、このフラーレン粒子の一重項酸素の生成能力等を検証していく必要がある。

謝辞

本研究を遂行するに当たり、指導教官として直接的に実験上のアドバイスから論文作成指導まで多大なるご支援して下さいました、神戸大学大学院自然科学研究科情報・電子科学（工学部電気電子工学科） 林真至教授に心から深く感謝すると共に厚く御礼を申し上げます。

本研究をまとめるにあたり、数多くの貴重なご助言を頂きました、神戸大学自然科学研究科分子物質科学専攻(理学部化学科) 富宅喜代一教授、ならびに、神戸大学自然科学研究科情報・電子科学専攻(工学部電気電子工学科) 小川真人教授に深く感謝いたします。

本研究を遂行するに当たって、数多くの貴重なご助言・ご協力をしてくださった神戸大学工学部電気電子工学科 藤井稔助教授、ならびに神戸大学自然科学研究科 森協和幸助教授に深く感謝いたします。

ポリイン分子の単離・精製試料は、近畿大学理工学部の若林知成講師、及び四回生の土井達也氏にご協力いただき作製しました。また、汎密度関数法によるポリインの振動モードの計算データも提供していただきました。共同研究者として多くのご協力とご助言を頂きました両氏に深く感謝いたします。

本研究を進めるにあたり、共同研究者として多くのご協力を頂いた、元神戸大学大学院自然科学研究科博士前期課程 赤松雅哲氏、影井敬義氏に感謝いたします。

在学中、また卒業後においても、研究活動に限らず、様々な相談に乗っていただき、研究者としてあるべき姿勢を示していただいた、奈良先端大学院大学 富田知志助手に感謝いたします。

在学中、博士課程の先輩として様々なアドバイスをしてくださった、松下電器産業株式会社 歳清公明博士、福島正憲博士、NTT フォトニクス研究所 渡邊啓博士に感謝いたします。

本研究室で博士課程の学生として共に切磋琢磨し、幾度となく共に深い議論を行った神戸大学大学院自然科学研究科博士後期課程 松本公久氏、中村俊博氏に感謝いたします。

神戸大学工学部及び自然科学研究科の林研究室に属し、長年にわたり、研究をともにしたすべての卒業生、在学生、特に、カーボングループの同胞の方々に深く感謝いたします。

研究業績目録

(*博士論文に使用)

学術論文

- (1) * Hiroshi Tabata, Minoru Fujii, Shinji Hayashi:
“Laser ablation of diamond nanoparticles suspended in solvent: synthesis of polyynes”
Chem. Phys. Lett. **395** pp.138-142, (2004).
- (2) * Hiroshi Tabata, Minoru Fujii, Shinji Hayashi:
“Laser ablation of diamond particles suspended in ethanol: Effective formation of long polyynes”
Carbon **44** pp.522-529, (2006).
- (3) * Hiroshi Tabata, Minoru Fujii, Shinji Hayashi:
“Surface-enhanced Raman scattering from polyynes solutions”,
Chem. Phys. Lett. **420** pp.166-170, (2006).
- (4) * Hiroshi Tabata, Minoru Fujii, Shinji Hayashi, Tatsuya Doi, Tomonari Wakabayashi:
“Raman and surface-enhanced Raman scattering of a series of size-separated polyynes”
Carbon **44** pp. 3168-3176, (2006).
- (5) Tomonari Wakabayashi, Hiroshi Tabata, Tatsuya Doi, Hiroyuki Nagayama, Koji Okuda, Rui Umeda, Ichiro Hisaki, Motohiro Sonoda, Yoshito Tobe, Toshie Mine-matsu, Kenro Hashimoto, Shinji Hayashi:
“Resonance Raman spectra of polyynes molecules $C_{10}H_2$ and $C_{12}H_2$ in solution”
Chem. Phys. Lett. **433** pp.296-300, (2007).
- (6) * Hiroshi Tabata, Masaaki Akamatsu, Minoru Fujii, Shinji Hayashi:
“Formation of C_{60} colloidal particles suspended in poor solvent by pulsed laser irra-

diation”

submitted to Jpn. J. Appl. Phys.

国際会議の Proceeding に掲載された論文

- (1) * Hiroshi Tabata, Minoru Fujii, Shinji Hayashi:
“Synthesis of polyynes by laser ablation of diamond nanoparticles suspended in solution”
Eur. Phys. J. D **34**, pp. 223-225 (2005).

国際学会発表

- (1) Hiroshi Tabata, Minoru Fujii, Shinji Hayashi:
“Synthesis of polyynes by laser ablation of diamond nanoparticles suspended in solution”
12th International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters (ISSPIC12),
Nanjing, China, September 6-10, 2004.
- (2) Hiroshi Tabata, Minoru Fujii, Shinji Hayashi:
“Synthesis of polyynes by laser ablation of diamond nanoparticles suspended in solution”
The 10th International Conference on New Diamond Science and Technology (ICNDST-10), AIST, Tsukuba, Japan, May 11-14, 2005.
- (3) Hiroshi Tabata, Tatsuya Doi, Tomonari Wakabayashi, Minoru Fujii, Shinji Hayashi:
“Vibrational properties of hydrogen-capped polyynes: Normal Raman and surface-enhanced Raman study”
13th International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters (ISSPIC13),
Göteborg, Sweden, July 23-28, 2006.
- (4) Tomonari Wakabayashi, Tatsuya Doi, Koji Okuda, Hiroshi Tabata, Minoru Fujii, Shinji Hayashi:
“Production and Characterization of Hydrogen-Capped Linear Carbon Molecules”
13th International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters (ISSPIC13),
Göteborg, Sweden, July 23-28, 2006.
- (5) Hiroshi Tabata, Tatsuya Doi, Tomonari Wakabayashi, Minoru Fujii, Shinji Hayashi:

“Vibrational properties of hydrogen-capped polyynes: Normal Raman and surface-enhanced Raman study”

Tsukuba Satellite Symposium on Single Molecule and Tip-enhanced Raman Scattering (Satellite Meeting of 20th International Conference on Raman spectroscopy), AIST, Tsukuba, Japan, August 17-19, 2006.

国内学会発表

- (1) 田畑博史, 影井敬義, 林真至:
“グラファイトの液体中レーザーアブレーション”
第 50 回応用物理学会学術講演会, 神奈川大学, 2003 年 3 月.
- (2) 田畑博史, 林真至:
“グラファイトの液体中レーザーアブレーションによるナノ微粒子生成”
ナノ学会創立大会, 神戸大学, 2003 年 5 月.
- (3) 田畑博史, 影井敬義, 林真至:
“ダイヤモンドナノ結晶の液相中レーザーアブレーション”
第 51 回応用物理学会学術講演会, 東京工科大学, 2004 年 3 月.
- (4) 田畑博史, 林真至:
“ダイヤモンドナノ粒子の液相中レーザーアブレーションによるポリインの合成”
ナノ学会第 2 回大会, 学術総合センター・一橋記念講堂, 2004 年 5 月.
- (5) 田畑博史, 赤松雅哲, 藤井稔, 林真至:
“Preparation of an aqueous colloidal solution of fullerenes by laser ablation in water”
第 27 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム, 東京大学, 2004 年 7 月.
- (6) 田畑博史, 林真至:
“ダイヤモンド粒子の液相中レーザーアブレーション”
第 52 回応用物理学会学術講演会, 埼玉大学, 2005 年 3 月.
- (7) 赤松雅哲, 田畑博史, 林真至:
“水中レーザー照射によるフラーレン水溶液の調製”
ナノ学会第 3 回大会, 仙台市民会館, 2005 年 5 月.
- (8) 田畑博史, 土井達也, 若林知成, 林真至:
“ポリイン分子 (C_nH_2) のラマン分光と表面増強ラマン (SERS) 分光”
ナノ学会第 4 回大会, 京都大学, 2006 年 5 月.
- (9) T. Wakabayashi, H. Nagayama, Y. Sasa, Y. Kokado, T. Yamamoto, K. Okuda,

H. Tabata, S. Hayashi:

“The Raman Spectroscopic Study on the UV Irradiation of Polyyne Molecules in Solution”

第 31 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム（津）三重県総合文化センター, 2006 年 5 月.

(10) 若林知成, 永山寛幸, 土井達也, 田畑博史, 林真至, 梅田壘, 戸部義人:

“ポリイン分子 $C_{10}H_2$ の NMR およびラマンスペクトル”

分子構造総合討論会 2006（静岡）静岡県コンベンションアーツセンター, 2006 年 9 月.