

修士学位論文

題 名

室温ガス中のレーザーアブレーションによる
フラーレンとポリインの生成効率における逆相関

指導教授 城丸 春夫 教授

平成 2 8 年 1 月 8 日 提出

首都大学東京大学院

理工学研究科 分子物質化学 専攻

学修番号 1 4 8 8 0 3 1 1

氏 名 遠 藤 瞳

目次

1 序論.....	- 6 -
1-1 炭素	- 6 -
1-1-1 炭素骨格の多様性.....	- 6 -
1-1-2 炭素クラスター	- 7 -
1-2 フラーレン.....	- 8 -
1-2-1 特徴	- 8 -
1-2-2 C ₆₀ 研究の歴史	- 10 -
1-2-3 星間フラレン	- 11 -
1-2-4 フラーレン生成モデル	- 12 -
1-3 ポリイン	- 13 -
1-3-1 特徴, 生成法.....	- 13 -
1-3-2 星間ポリイン	- 14 -
2 目的.....	- 15 -
3 実験.....	- 16 -
3-1 レーザーアブレーション	- 16 -
3-2 照射中のターゲット温度測定	- 18 -
3-2-1 熱電対を用いた測定	- 18 -
3-2-2 パイロメーターを用いた測定.....	- 19 -
3-3 炭素蒸発量測定.....	- 20 -
3-3-1 直接測定	- 20 -
3-3-2 SEM 画像に基づく算出.....	- 20 -
4 結果.....	- 24 -
4-1 室温ガス中のグラファイトのレーザーアブレーションで生成した C ₆₀ の絶対収量.....	- 24 -
4-2 フラーレンとポリイン収量の逆相関	- 28 -
5 考察.....	- 31 -
6 参考文献.....	- 34 -
謝辞.....	- 39 -

Appendix 1: Polyyne formation by fs-laser induced breakdown under hydrocarbon gas phase	- 40 -
1. Introduction.....	- 40 -
2. Experiment	- 41 -
3. Result.....	- 43 -
4. Reference	- 48 -
Appendix 2: Papers	- 49 -

1 序論

1-1 炭素

1-1-1 炭素骨格の多様性

炭素原子は 6 電子系で、基底状態の電子配置は $[\text{He}](2s)^2(2p)^2$ と表記される。基底状態の炭素原子は主量子数 $n=2$ の軌道が 4 つの電子で占有されているが、エネルギー差の小さい $2s$ 軌道と $2p$ 軌道が相互に混成軌道を形成すると考えると化学結合を系統的に説明することができる。1 つの s 軌道と 3 つの p 軌道全ての相互作用によって形成された sp^3 混成軌道は 4 つの軌道が全て等しいエネルギー準位を持ち、メタンのような正四面体型配位の分子を形成する。1 つの s 軌道と 2 つの p 軌道によって構成された sp^2 混成軌道は互いに反発し、平面上に 120° ずれた状態で安定化する。混成軌道形成に使われなかった p 軌道は平面に対して垂直に分布するため、フラーレン、グラフェン、カーボンナノチューブは分子表面に広がった π 電子による電氣的性質を持つことが知られている。そして、 s 軌道と p 軌道 1 つずつから成る sp 混成軌道は同軸上に分布する。残りの p 軌道は垂直に離れて位置し、直線状分子を取り囲むように π 電子が分布する。アセチレンやポリインが例として挙げられる。

他にも、非常に特徴的な構造を持った炭素ファミリー分子が存在する。ナノチューブの先端が少し鋭い形状になったカーボンナノホーン[1]や、グラフェン層が何層にも球状に重なったカーボンオニオン[2]、ナノチューブの筒の中にポリインを内包したものや[3][4]、フラーレンを内包したもの（カーボンナノピーポッド[5][6]）が確認されている。最近では、炭素を用いた量子ドット発光体の研究も進んでいる[7]。

1-1-2 炭素クラスター

クラスターとは集団，群れといった意味を持つが，科学においては主に数個～数千個の原子や分子あるいはイオンなどの集合体を指す言葉である。そのうち，ある一定数の原子が集まってできた安定なクラスターが存在し，このとき集合した原子の数を魔法数（magic number）と呼ぶ[8]。魔法数は，特別に安定な状態を形成するために集まった粒子の数，という意味合いを持っている。

炭素原子が 60 個集まったフラーレン C_{60} は安定炭素クラスターの典型例である。炭素クラスターはグラファイトのレーザー蒸発やアーク放電法などの方法によって固体炭素から生成する。生成直後のクラスターはランダムなサイズ分布を持っており，高温炭素クラスターが解離によりエネルギーを失って冷却する過程において，魔法数が構成され则认为られている。炭素クラスター中には直線状分子，環状分子，球殻状分子などが含まれていることが，紫外光電子分光や到着時間分布測定によって示されている[9][10]。直線状分子はその両端が水素で終端された分子として，球殻状分子はフラーレンとしてマクロ量が単離されているが，環状分子はまだ単離されていない。

1-2 フラーレン

1-2-1 特徴

フラーレンは炭素のみで構成された球殻状分子である。12 個の五員環と複数の六員環の組み合わせで構成されている。オイラーの多面体定理により、頂点の数 (v) と面の数 (f) の和から辺の数 (e) を引いた値は 2 である ($v + f - e = 2$)。例えば、フラーレン C_{60} の場合、 $v = 60$, $f = 32$ (五員環 12, 六員環 20), $e = 90$ なので、 $60 + 32 - 90 = 2$ となり、多面体定理を満たす。六員環の数が n 変化しても、頂点は $6n/3 = 2n$, 辺は $6n/2 = 3n$ 変化するため、 $v + f - e$ の値は変化しない。一方、五員環の数は 12 でなければならない。また、フラーレンの骨格構造上、五員環に関して孤立五員環法則 (IPR, Isolated Pentagon Rule) という法則がある。 sp^2 炭素の構造で最も安定な結合角は 120° であり、グラファイトやグラフェンのような平面に広がる六員環配置になる。一方で五員環が隣同士になると空間的歪みが大きいため、六員環を 1 つ以上介した状態配置することで歪みを緩和することができる。 C_{60} は IPR を満たす最小の分子構造であり、 C_{62} や C_{66} などのフラーレンは IPR を満たすことができないため不安定であると言われている。 non -IPR のフラーレンを安定化し、単離を目指す研究は今でも各地で行われている。一般的に C_{60} と呼ばれる分子は " I_h " 点群に分類されるもので、IPR を満たさないものは non -IPR C_{60} と呼んで区別される。 I_h は Icosahedron (正二十面体) に由来し、まさしく切頂正二十面体 (正二十面体の頂点の周りを切った形) の構造をした C_{60} のサッカーボール型のことを示している。 C_{60} の次に大きいフラーレン C_{70} は D_{5h} 対称の分子であるが、さらに炭素数の多い高次フラーレンになると、IPR に則りながらも複数の構造異性体が現れるため、対称性は様々に変化する。

球殻状の表面に π 電子の広がりを持つフラーレンは分光的手法で同定されることが多く、高次フラーレンにおいては質量分析では分離できない構造異性体を区別して測定することが可能である。 C_{60} において最も明快で興味深いものは ^{13}C -NMR である。 C_{60} の全ての炭素原子はその構造より、等しい磁場の影響を受ける環境にあるため、 C_{60} の ^{13}C -NMR スペクトルは一本のみとなる[11]。また、可視紫外吸収スペクトル測定 (UV-Vis absorption spectroscopy) や高速液体クロマトグラフィー (HPLC, High Performance Liquid Chromatography) による測定もフラーレン同定には有効な手段である。トルエン溶液中の C_{60} の UV-Vis 吸収スペクトルを図 1 に示す。特徴的な 330 nm 付近のピークは閉殻 HOMO から LUMO+1 への電子励起 (${}^1T_{1u} \leftarrow {}^1A_g$) に対応しており、また、長波長側には HOMO-LUMO 禁制遷移による吸収も現れている[12][13]。 C_{70} のトルエン溶液中の UV-Vis 吸収スペクトルを図 2 に示す。 C_{60} , C_{70} のどちらも球殻状構造を持つ分子であるが、スペクトルの形状が非常

に異なっていることがわかる。このようにフラーレンの大きさ，構造によって吸収バンドが変動するために，我々は分光的手法を用いて種々のフラーレンを区別，同定することが可能である。HPLC においては，現在ではフラーレン分離に特化したカラムが開発されており，適切な展開溶媒やリサイクル手法についても研究が進んでいる。概してフラーレンの保持時間はフラーレンサイズに依存して長くなる傾向にある。また，構造異性体においても，カラム充填剤との相互作用による保持時間の違いが現れるため，分取することができる。

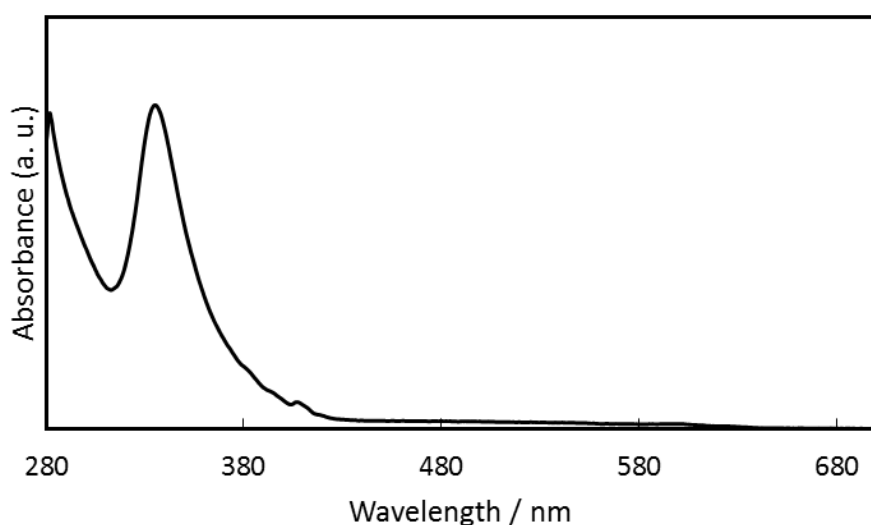


図 1 トルエン溶媒中 C₆₀ の UV-Vis 吸収スペクトル

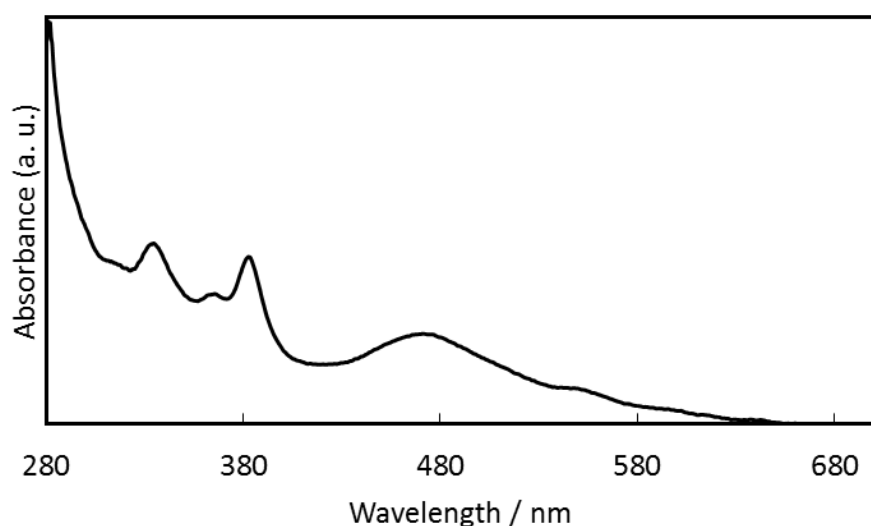


図 2 トルエン溶媒中 C₇₀ の UV-Vis 吸収スペクトル

1-2-2 C₆₀ 研究の歴史

1980 年代より、レーザー照射で放出した炭素蒸気の質量分析実験が行われ、多様なサイズ分布を持った炭素クラスターの構造について議論がなされてきた。1984 年には Exxon のチームによってレーザー蒸発により生成した炭素クラスターの質量分析が行われた[14]。質量スペクトルより、炭素数 60 のクラスターの強度が比較的大きくなっていることがわかるが、彼らはフラーレンを発見することができなかった。そして、1985 年、当時星間分子を実験室系で生成する研究を行っていた Kroto らのグループが、室温 He ガス中でレーザー蒸発させた炭素クラスターの光イオン化質量分析によって炭素数 60 と 70 の魔法数を持つ炭素クラスターの発見を報告した[15]。レーザー蒸発領域と質量分析器の間に、ガスの流れを滞らせるような”Integration cup”を設置することによって炭素数 60 と 70 のピークが顕著になったため(図 3)、高温炭素蒸気の冷却過程において炭素数 60 のクラスターが形成し、そして非常に高い安定性を持つサッカーボール型であると提唱した。この形は 1970 年にすでに大澤らによって超芳香族として理論考察されていたものである[16][17]。その後、室温ガス中のレーザー蒸発法を用いて C₆₀ を大量合成する研究が盛んに行われる中、1990 年に Krätschmer らによって抵抗加熱法が[18]、Smalley らによってアーク放電法が提唱された[19]。どちらもレーザー蒸発法より大量合成に優れた方法であった。同年、Meijer と Bethune によって室温レーザー蒸発法による C₆₀ の巨視的量生成が達成されたが[20]、上記のような新しい C₆₀ 大量合成法の出現によって室温レーザー蒸発法への注目は衰退した。また、翌年の 1991 年に Smalley らによってレーザー蒸発による C₆₀ の生成には 500 °C 以上の高温条件が必要であると結論付けられている[21]。その後、C₆₀ の工業的製法として燃焼法や、ナフタレンから合成する方法など、様々な製法が提案された[22][23]。

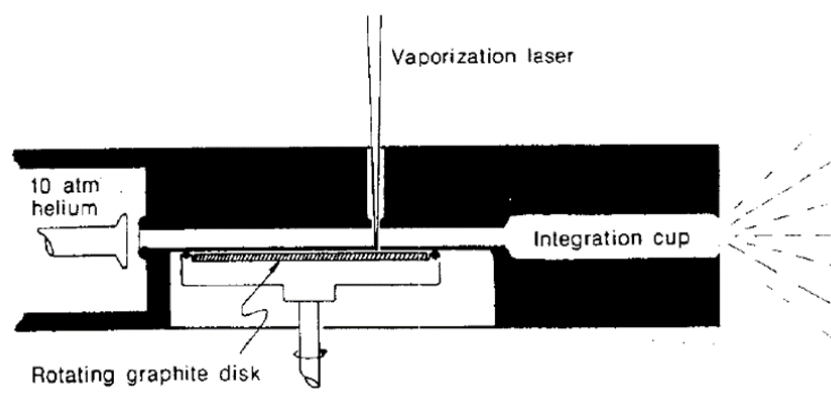


図 3 実験装置図(参考[15])

1-2-3 星間フラレン

2010 年、Cami らによって C_{60} および C_{70} が惑星状星雲の赤外分光スペクトルより検出された[24]。また C_{60} やそのイオンは C_{60} 発見当時から DIB (Diffuse Interstellar Band) を構成する分子の候補であった。DIB とは、ある星の可視～近赤外観測をした際に、星と望遠鏡の間の分子雲の存在により現れる線幅の広い吸収線のことである。これまで分子雲を構成する星間物質によって固有の DIB が現れることは知られているが、どのバンドがどの原子または分子と対応関係にあるのかは完全に特定されていなかった。1994 年、Ne マトリックス中 C_{60}^+ の吸収バンドと近い 2 本の赤外ピークが観測され[25]、そして 2015 年に C_{60}^+ の気相スペクトルが測定され、1994 年に観測した DIB の 2 本の吸収線は C_{60}^+ と一致することが報告された[26]。現在では、フラレン類、PAH、直鎖炭素分子およびそれらの中間物とされる非直鎖炭素分子が有力だと考えられている[27]。

宇宙空間に比較的大きな分子である C_{60} が存在するという報告を受け、星間での C_{60} 生成メカニズムに関する研究が行われるようになった[28]。しかし、宇宙空間と同様の環境を作って C_{60} 生成を検証することは困難であり、まずは地上実験で生成した場合における C_{60} 生成プロセスの解明が急がれている。

1-2-4 フラーレン生成モデル

フラーレンは偶発的に発見された分子であり、その生成過程はわかっていない。しかし、先に述べたように、フラーレン生成メカニズムの解明は炭素クラスター研究における重要性だけでなく、宇宙でのフラーレン組成に関して非常に重要である。これまでフラーレン生成過程としてペンタゴンロードモデル、リングスタッキングモデルなどいくつかのモデルが提唱されている[29]。ペンタゴンロードモデルは炭素クラスターが成長していく過程で五員環を導入していくとダングリングボンド数が減り、IPR に則った安定構造に近づくというものである[21][30][31]。しかし、ペンタゴンロードモデルは C_{60} に適用可能であるが、高次フラーレン生成の説明には至っていない。リングスタッキングモデルはいくつかの適当な大きさの環状炭素分子が層状に重なってフラーレンが形成されるとするものであり、 C_{60} だけでなく高次フラーレンの生成に関しても通用する生成モデルである[32][33]。また、実験事実に基づいた考察のみならず、コンピュータシミュレーションにおいてもフラーレン生成過程の推測がなされている[29]。しかし実際、どのモデルにおいても確定的な証拠が得られておらず、今後の展開に期待されている。

1-3 ポリイン

1-3-1 特徴, 生成法

ポリインは分子式 $X-(C\equiv C)_n-Y$ ($X, Y = H, CH_3, CN, I$, 等, $n \geq 2$) で示される直鎖炭素分子で, 単結合と三重結合が交互に連なったカルビン構造を持っている。両端の炭素原子を水素で終端された $H-(C\equiv C)_n-H$ が代表的な“ポリイン”で, 端に他の置換基が付加したポリイン誘導体はその置換基名を前置して“～ポリイン”のように呼称することが多い。先に述べたように, ポリインは sp 混成軌道から成る π 電子共役系分子であるため, 今後, 導電性ナノ分子としての発展が期待されている。

ポリインの有機合成的な製法は確立されているが, 直線状炭素の反応性が高いため, 反応を阻害するかさ高い置換基が必要である[34][35]。一方, レーザー蒸発による製法では高温炭素クラスターの冷却過程で自然発生的に得られるため, 巨大な置換基を持たないポリインが生成する傾向にある。現在, 液相レーザーアブレーション法により $C_{30}H_2$ の長さまでのポリインが生成・同定されている[36]。液相レーザーアブレーションによるポリインの生成は, メタノールやヘキサンなどの有機溶媒中にグラファイトターゲットを設置してアブレーションを行う方法や, トルエンやベンゼン中での高強度フェムト秒レーザーブレイクダウンによる溶媒分子の解離と再結合による生成法などがある[36][37][38][39]。しかし, どの方法においても, 炭素クラスターが放出するレーザー標的分子の周りに無数の溶媒分子が存在しているため, ポリインの生成に関する知見を得ることが難しい。そして 2015 年, 首都大グループが, アルゴンとプロパンの混合ガス中でのグラファイトのレーザーアブレーションによるポリインの生成を報告した。 $C_6H_2 \sim C_{14}H_2$ の各ポリインの収量とプロパンガス混合割合の傾向を調べ, アブレーションで生成した直鎖状炭素クラスターが放出後のあるタイミングにおいて水素原子と反応し, ポリインを形成することを示した[40]。

1-3-2 星間ポリイン

星間分子の同定には回転遷移に由来するマイクロ波の電波望遠鏡による観測が一般的である。これまで、 HC_{2n+1}N や HC_n 、 $\text{CH}_3\text{C}_4\text{H}$ のように両端がヘテロ終端されているポリイン分子や[41][42][43]、炭素骨格のみの C_n が星間で観測されていた[44][45]。一方で、両端が水素原子で終端されたポリイン ($\text{H} - (\text{C} \equiv \text{C})_n - \text{H}$) は永久双極子を持たないため、電波望遠鏡を用いた観測が不可能であった。2001年、ISO (Infrared Space Observatory, 赤外線宇宙天文台) によって、 C_4H_2 および C_6H_2 の振動遷移による赤外放射の観測および同定がなされ、水素終端ポリインの星間での存在が確認された[46]。また、 C_nH^\cdot や C_n^\cdot のようなカルベン構造を持った負イオンも観測されるなど[47][48][49]、これまでに数多くのポリインが星間分子として観測されている。

2 目的

C₆₀は1985年に室温Heガス中のグラファイトのレーザーアブレーションにおける魔法数として発見されたが[15]、マクロ量のC₆₀は抵抗加熱法など高温の雰囲気ガスが存在する条件でのみ得られること[18]、レーザーアブレーションでも500 °C以上の雰囲気ガスが必要であること[21]が明らかになり、最初に発見されたC₆₀はごく微量であったと考えられている。フラーレン生成の一般的な方法はアーク放電法と高温ガス中のレーザーアブレーション法であるが、高温の反応場に対して、反応素過程の研究手段であるレーザー分光法や質量分析法によるアプローチは難しい。室温レーザーアブレーションによるC₆₀の生成実験は、フラーレン生成過程を解明するための手段として有効である。本実験ではまず室温レーザーアブレーションによるC₆₀の収量を測定することを第一の目的とした。

また、グラファイトのレーザーアブレーションで生成した直線炭素クラスターは、水素源が存在すればその両端が水素で終端されて安定分子であるポリインに変換されると考えられている[40]。一方、レーザーアブレーションによるフラーレンの生成には高温環境が必要であるほか[21]、炭素原子のみから成るフラーレンは水素を含まないため、水素源の存在はフラーレン生成を妨害することになる[50]。本研究では、アブレーション領域に水素源を少量加えてフラーレンとポリインを同時生成し、それぞれの生成過程について知見を得ることを第二の目的とした。

3 実験

3-1 レーザーアブレーション

図 4 に照射装置概要を示す。照射に用いられたガラスセルは上部の照射セル、下部の捕捉セルに分かれている。Q-スイッチ Nd:YAG レーザー (Spectra Physics GCR-230-10, レーザー波長 532 nm, 繰り返し周波数 10 Hz, レーザーパルス幅 8 ns) を平均出力 3.0W で、レーザー光を凸レンズ ($f = 400 \text{ mm}$) によって絞り、レンズから 200 mm 離れた地点に設置したグラファイト (スポットサイズ 20 mm^2) に照射した。レーザーフルエンスは 15 mJ/mm^2 であった。照射標的である半円柱型グラファイトの平面が照射面になるように照射セル内壁に両面テープで貼り付けて固定した。グラファイト面はガスの流れと平行であり、初期速度の遅い成分がガス流により移送され捕捉セル中の溶媒に捕捉された。残りの生成物は照射セル内壁の全体にすすのようになって付着した。照射時間は 30 分間で、アブレーション効率を上げるため、レーザー照射スポットを水平方向に 3 分毎に 1.5 mm 移動した。ガラスセル内部にアルゴンガス(99.9999 %)を流し、流速は 100 mL/min に固定した。ガス排気側は大気開放になっているため、セル内部はほぼ大気圧になっている。溶媒にはメタノール ($-40 \text{ }^{\circ}\text{C}$) によって凝固点付近まで冷やされた *cis/trans*-mixed デカリン (decahydronaphthalene) 5 mL を用いた。デカリンはフラーレン、ポリイン両方にとって溶解度の高い溶媒である[51][52]。冷媒によって溶媒の蒸気圧を下げ、照射セルの先をしぼって十分な流速のガスを流出させることにより、捕捉セル中の溶媒分子が蒸発して照射セル内を汚染することを防止した。

また、 C_{60} 前駆体の反応性を調べるため、アルゴンガス(純度 99.9999 %)とプロパンガス(プロパンガス(純度 99.5 %)またはアルゴン 99 %, プロパン 5 %の混合ガス)の混合ガスを照射セル中に導入した。混合ガス流量($f_A + f_P$)を 100 mL/min とし、アルゴンガス流量(f_A)に対するプロパンガス流量(f_P)の割合($R = f_P / (f_A + f_P)$)を 0~0.1 の間で変化させた。

アブレーション後、低温の溶媒を捕捉セルごと水に浸して室温まで戻し、溶液からプロパンガスを蒸発させた。プロパンの沸点は $-42 \text{ }^{\circ}\text{C}$ で溶媒の温度に近いので、アブレーション生成物と共にガスの流れに乗って捕捉溶媒中に溶け込んでいる。プロパンガスを導入していない場合においても、同様にした。照射セルはアブレーションによって放出した炭素化合物が多く付着していたため、それらをスパチュラで掻き取り 5 mL のデカリン中に溶解した。以降、捕捉セル、照射セルから得られた試料をそれぞれ移送成分、付着成分と呼ぶこととする。移送成分および付着成分は不溶な炭素化合物を含んでいるため、シリンジフィルター (Whatman 13 mm GD/X シリンジフィルター (PTFE メンブレン孔径 $0.2 \text{ }\mu\text{m}$)) を用いてシリンジろ過して取り除いた。

生成物の評価のため、UV-Vis 吸収スペクトル (Shimadzu UV-3600) を測定した。デカリンは約 200 nm 以下の紫外領域で光吸収を持つため、試料の測定は 200～700 nm の範囲で行った。フラーレン C₆₀, C₇₀ の収量を見積もるため、HPLC (COSMOCIL Buckyprep, 展開溶媒トルエン, 流速 0.5 mL/min, 打ち込み量 1mL) を用いて試料を分離し、340 nm の吸光度を測定した。HPLC ピークと収量の相関を得るため、濃度が異なる C₆₀ 試料を 3 種類用意し、UV-Vis 吸収スペクトルと HPLC による 340 nm の吸光度測定の結果を用いて検量線を作成した。

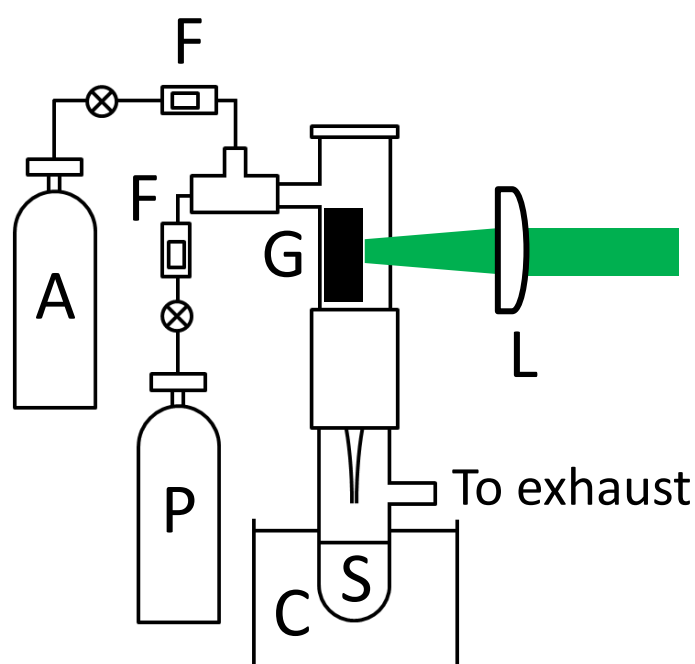


図 4 実験装置図

A: アルゴンガス, P: プロパンガスまたはアルゴン/プロパン混合ガス, F: フローメーター, G: グラファイト, S: 溶媒 (デカリン), C: 冷媒 (-40 °C メタノール), L: レンズ (f=400)

3-2 照射中のターゲット温度測定

3-2-1 熱電対を用いた測定

グラファイト表面に K 型熱電対を照射スポットに隣接させて銅テープで貼り付け、デジタルマルチメータを接続して表面温度を測定した。照射条件はフーレン生成実験時と同様に、Nd:YAG レーザー (532 nm, 10 Hz, 8 ns, 3.0 W) を 30 分間照射した。照射スポットを 3 分ごとに 1.5 mm 平行移動させた。

グラファイト表面温度測定の結果を図 5 に示す。照射開始から 5 分で温度上昇がゆるやかになり、照射開始 10 分で 200 °C 近傍に達して以降、レンズを移動させた 3 分ごとに下がるもののほぼ一定である。

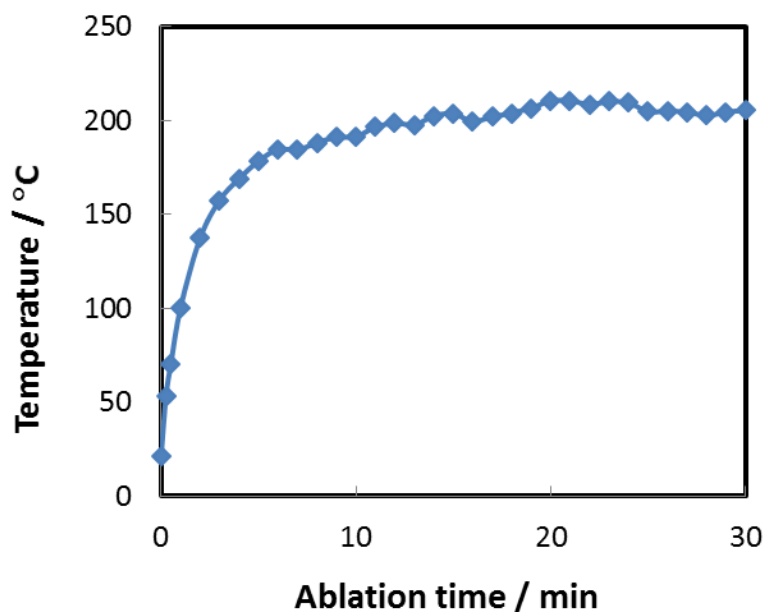


図 5 K 型熱電対によるグラファイト表面温度測定

3-2-2 パイロメーターを用いた測定

照射中のグラファイトに照準を当て、パイロメーター（レック株式会社 KTL-PRO）によって表面温度を測定した。照射条件はフラーレン生成実験時と同様であった。パイロメーターにレーザー反射光が直接当たるのを防ぐため、受光部分に 532 nm の光をカットするレーザー用保護メガネを挟んだ。

グラファイトにレーザーを照射した直後は、瞬間的に 300 °C 付近まで上昇したように見えたが、すぐに検出下限の 200 °C 以下になってしまい「lo」の表示としばしば 202 °C までの表示が出続けていた。

パイロメーターは物体から放射される IR や可視光の強度より温度を測定するため、目的物質とパイロメーターの間にフィルター等を挟むと正しい温度測定が困難になる。先の測定では、照射されるグラファイトを Pyrex 製ガラスセルの中に設置し、更に、レーザー用保護メガネを挟んでいた。したがって、Pyrex ガラスとレーザー用保護メガネレンズの計 2 つのガラスフィルターがグラファイトとパイロメーターの間にあったこととなる。そこで、高温物質（温度可変はんだごて 200~300 °C）の温度をパイロメーターで測定し、Pyrex ガラスとレーザー用保護メガネの有無による温度測定への影響を調べた。

図 6 に結果を示す。Pyrex ガラス、レーザー用保護メガネの両方の影響により、パイロメーターは実際の温度よりも 10 °C 低く感知していたことがわかった。よって前節に示した結果も加味すると、フラーレン生成時のグラファイトの表面温度は 210 °C であるとわかった。

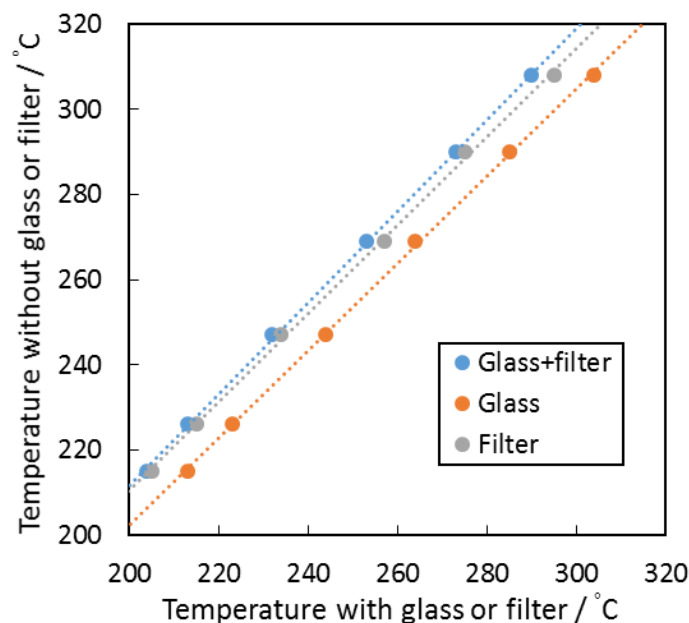


図 6 温度測定の影響

3-3 炭素蒸発量測定

3-3-1 直接測定

400 °C の電気炉で 1 時間ベーキングした円盤状グラファイトに Nd:YAG レーザーをフラーレン生成実験時と同様の条件で照射した。レーザー照射前後の質量差を取り、その値を炭素蒸発量とした。測定を 3 回行い、炭素蒸発量は 13.37 ± 0.31 mg と定まった。

3-3-2 SEM 画像に基づく算出

照射後のグラファイトを超音波洗浄にかけて自然乾燥させた後、照射面の断面図画像を走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM) (KEYENCE VE-9800)によって撮影した。断面図および投影図より、照射によって放出した炭素の体積を計算で求めた。撮影した断面図および投影図をそれぞれ写真 1, 写真 2 に示す。

放出したグラファイトの体積を求めるため、次のように仮定した。

- 1) 柱状領域の空間充填率は約 0.5 である。
- 2) アブレーションによって 100%消失した領域を㊤, 柱状領域を㊦とする。断面における境界線 AB および AC は円で近似した。
- 3) 照射面において、実際に損失した領域の形状は円ではなく角丸長方形である(図 7)。断面は長軸側であり、損失した体積は算出した体積の約 5/7 である。

まず、直線 AB と曲線 AB で囲まれた領域㊤について、その面積を計算した。断面が図 8 の球を想定し、斜線部が領域㊤にあたるとする。直線 AB, 曲線 AB の長さはそれぞれ, 5.60 mm, 5.62 mm であった。

$$\text{直線 AB} = 2 \times r_{AB} \times \sin \theta_{AB}$$

$$\text{曲線 AB} = 2r_{AB}\theta_{AB}$$

したがって,

$$\frac{\text{直線 AB}}{\text{曲線 AB}} = \frac{\sin \theta_{AB}}{\theta_{AB}}$$

であり, θ_{AB} の値は $\theta_{AB} = 8^\circ$ となった。曲線 $\text{AB} = 2r_{AB}\theta_{AB}$ なので, $r_{AB} = 20.125$ mm となった。ここで, 図 6 中の x_{oAB} は三平方の定理より,

$$\begin{aligned} x_{oAB} &= \sqrt{r_{AB}^2 - \frac{\text{直線 AB}^2}{4}} \\ &= 19.93 \text{ mm} \end{aligned}$$

と求められる。よって、斜線部（この場合領域㊸にあたる）の体積は、

$$\int_{x_{oAB}}^{r_{AB}} \pi(r_{AB}^2 - x^2) dx = \pi r_{AB}^2(r_{AB} - x_{oAB}) - \frac{\pi}{3}(r_{AB}^3 - x_{oAB}^3)$$

$$= 2.396 \text{ mm}^3$$

と算出した。

直線 AC と曲線 AC で囲まれた領域㊸+㊹においても同様に計算した。各数値は、直線 AC=7.53 mm, 曲線 AC=7.60 mm, $\theta_{AC} = 13^\circ$, $r_{AC} = 16.75 \text{ mm}$, $x_{oAC} = 16.32 \text{ mm}$ となった。そのため、領域㊸+㊹の体積は、同様に計算して 9.646 mm^3 となった。

よって、領域㊹は

$$9.646 - 2.396 = 7.25 \text{ mm}^3$$

と導かれた。仮定 1), 3) を考慮すると、損失した領域の体積は

$$\left(2.396 + \frac{7.25}{2}\right) \times \frac{5}{7} = 4.30 \text{ mm}^3$$

グラファイトの密度は 2.26 g/cm^3 なので、蒸発炭素量は

$$4.30 \times 2.26 \times 10^{-3} = 9.72 \text{ mg} \cong 10 \text{ mg}$$

と求めることができた。この値は、直接測定で得られた値 13 mg と矛盾していなかった。

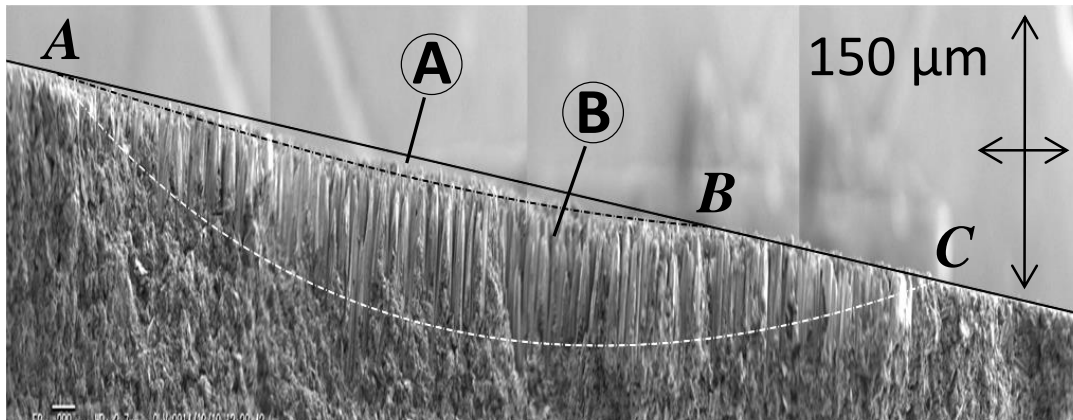


写真 1 グラファイト断面 SEM 画像

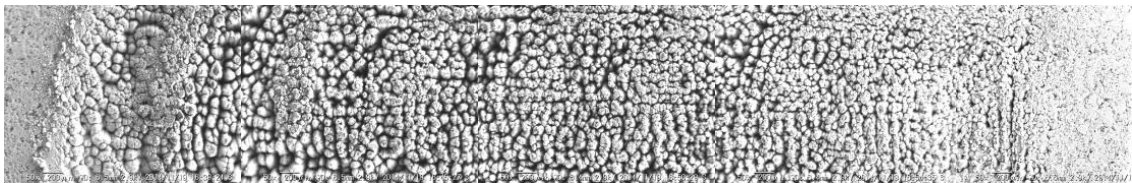


写真 2 グラファイト表面 SEM 画像

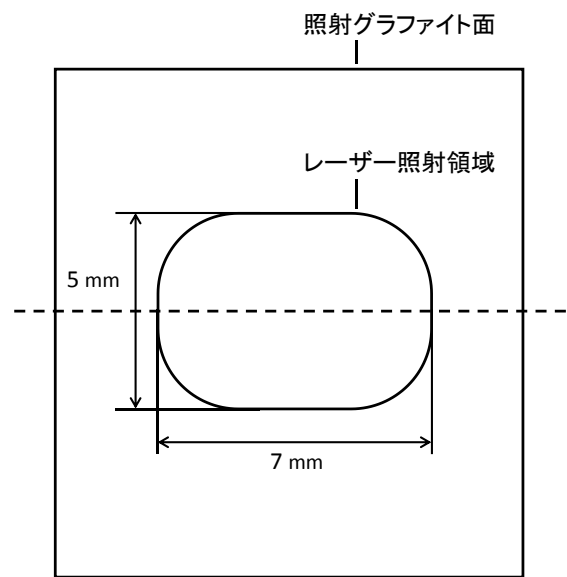


図 7 グラファイト表面レーザー照射領域
点線は断面線を示す。

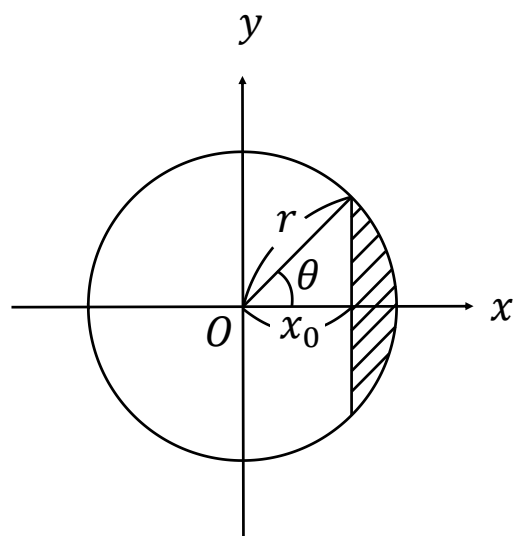


図 8 グラファイト計算に用いた模式図
斜線部分が蒸発したグラファイトの断面と一致すると仮定する。

また、SEM 画像（写真 1，写真 2）より、アブレーション後の領域は円錐状のような柱が無数に並んでいることがわかった。この柱状物質のラマンスペクトルを測定したが、偏光性等に特異的な結果は得られなかった。写真 1，写真 2 のグラファイトは超音波洗浄後のものであったが、洗浄前のグラファイトの表面には、写真 3 の SEM 画像で示すように表面には埃のようなものが付着していた。これはデブリ¹であると考えられる。表面にデブリが付着することによって二次照射時に小突起が形成されるプロセスを経て円錐状の柱が生じたと推測される[53]。

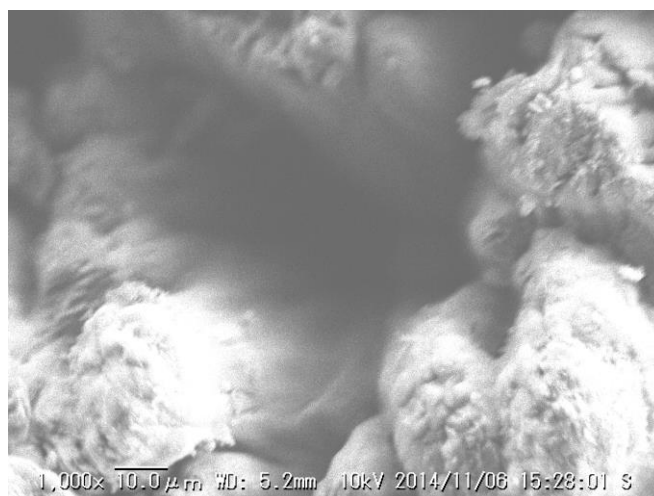


写真 3 洗浄前のグラファイト表面 SEM 画像



写真 4 洗浄後のグラファイト表面

¹放出した粒子の一部が周りのガスとの衝突によってアブレーション表面に再付着したものの。

4 結果

4-1 室温ガス中のグラファイトのレーザーアブレーションで生成した C_{60} の絶対収量

写真 5 に照射中のセルの様子を示す。レーザーの反射光がカメラ受光部に直接入らないようにするために、カメラレンズにレーザー保護眼鏡をかけた状態で撮影した。グラファイトの表面から垂直に高温蒸発物の放出に伴う発光が観測された。

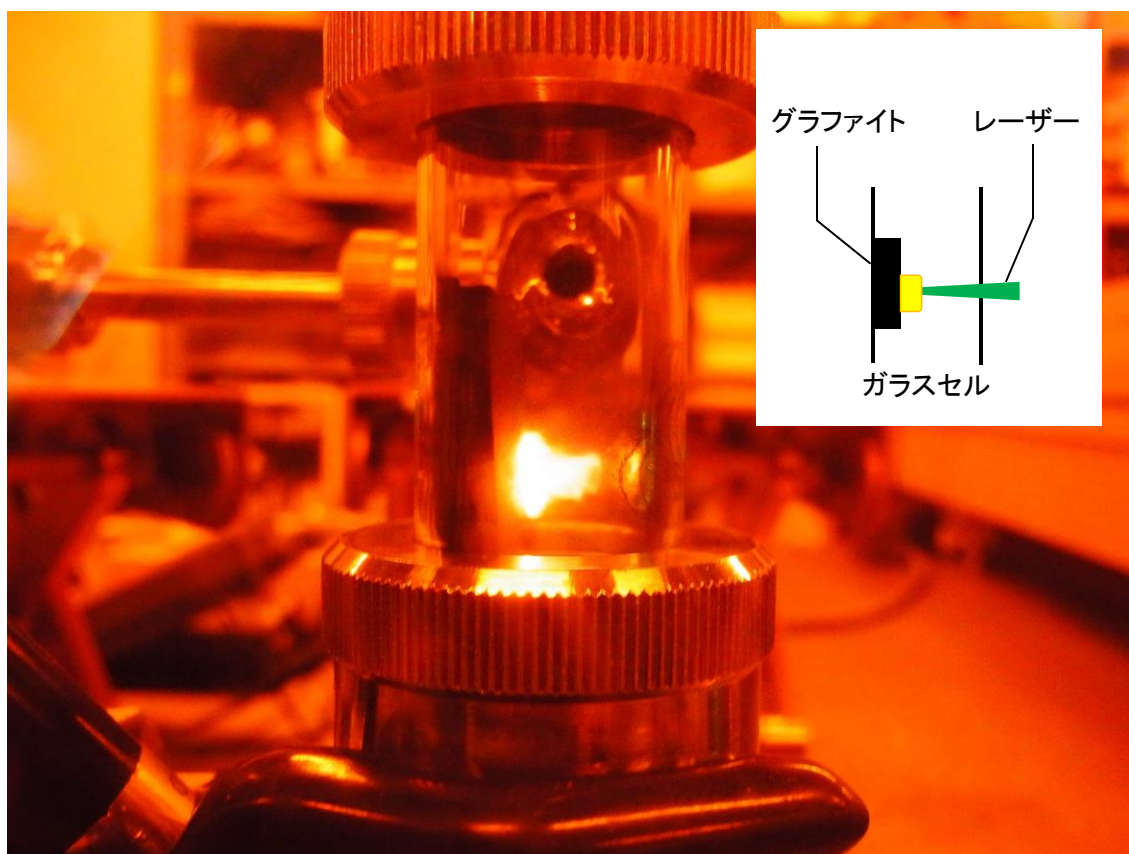


写真 5 レーザーアブレーションの様子

図 9 に純アルゴンガス中の照射実験で得た UV-Vis 吸収スペクトルおよび HPLC による分離の結果を示す。吸収スペクトルのピークは図 9(a), (b) に示す帰属のとおり C_{60} と C_{70} によるもので、ポリインのピークはなかった。 C_{60} と C_{70} のピークの重なりが大きいので、定量分析は HPLC によって行った。純 C_{60} 、 C_{70} を使って HPLC の保持時間を求めたところ、それぞれ 17 分、27 分に検出された。純 C_{60} 溶液の UV-Vis 吸収スペクトルおよび HPLC を測定し、HPLC チャートから溶出時間を含むデータ 280 点分（保持時間 15 分～20 分）の積分値を求め、UV-Vis 吸収スペクトルから得た ${}^1T_u \leftarrow {}^1A_g$ 遷移の吸光度（330 nm 付近）との関係を検量した（図 10）。アブレーションで得た試料に

関しては、作成した検量線の傾きを用いて HPLC 積分値から吸光度を求めてフラーレンの収量を見積もった。検量線の近似式は HPLC 積分値を x 、UV 吸光度を y とすると、 $y = 0.0101x + 0.0033$ であった。切片は UV-Vis 吸収測定での純 C_{60} 試料に含まれていた不純物によるものであると考えられるため、収量算出には影響がないものとした。335.6 nm における C_{60} および C_{70} のモル吸光係数はそれぞれ 54230, 37380 mol/L · cm を用い[54]、その他の波長に関しては吸収スペクトルの吸光度の比より求めた。 C_{70} の収量算出においても C_{60} 溶液の検量線を用いた。

移送成分の C_{60} に対する C_{70} の収量比(C_{70}/C_{60})は 0.3 であり、高温レーザー蒸発実験における収量比と同程度であった[55]。一方、付着成分の C_{70}/C_{60} は 0.5 となり、 C_{70} 収率が高くなっていた。

本実験で得た移送成分と付着成分の C_{60} 収量は、それぞれ 0.4×10^{-3} mg, 1.0×10^{-3} mg であった。この結果より、移送成分の C_{60} 収量は 6×10^{-10} mol であり、レーザーショットあたり 2×10^{10} 個の C_{60} が生成していたことが明らかとなった。したがって、1985 年の室温レーザー蒸発による C_{60} 生成実験では本実験における移送成分の C_{60} が検出されていたと考えられるため、確実にマクロ量の I_h-C_{60} が生成していたと結論付けられた。本実験で得た移送成分および付着成分の総収量は 1.4×10^{-3} mg で、レーザーアブレーションによる炭素蒸発量 13 mg より C_{60} の収率は 0.011 wt% と見積もられた。

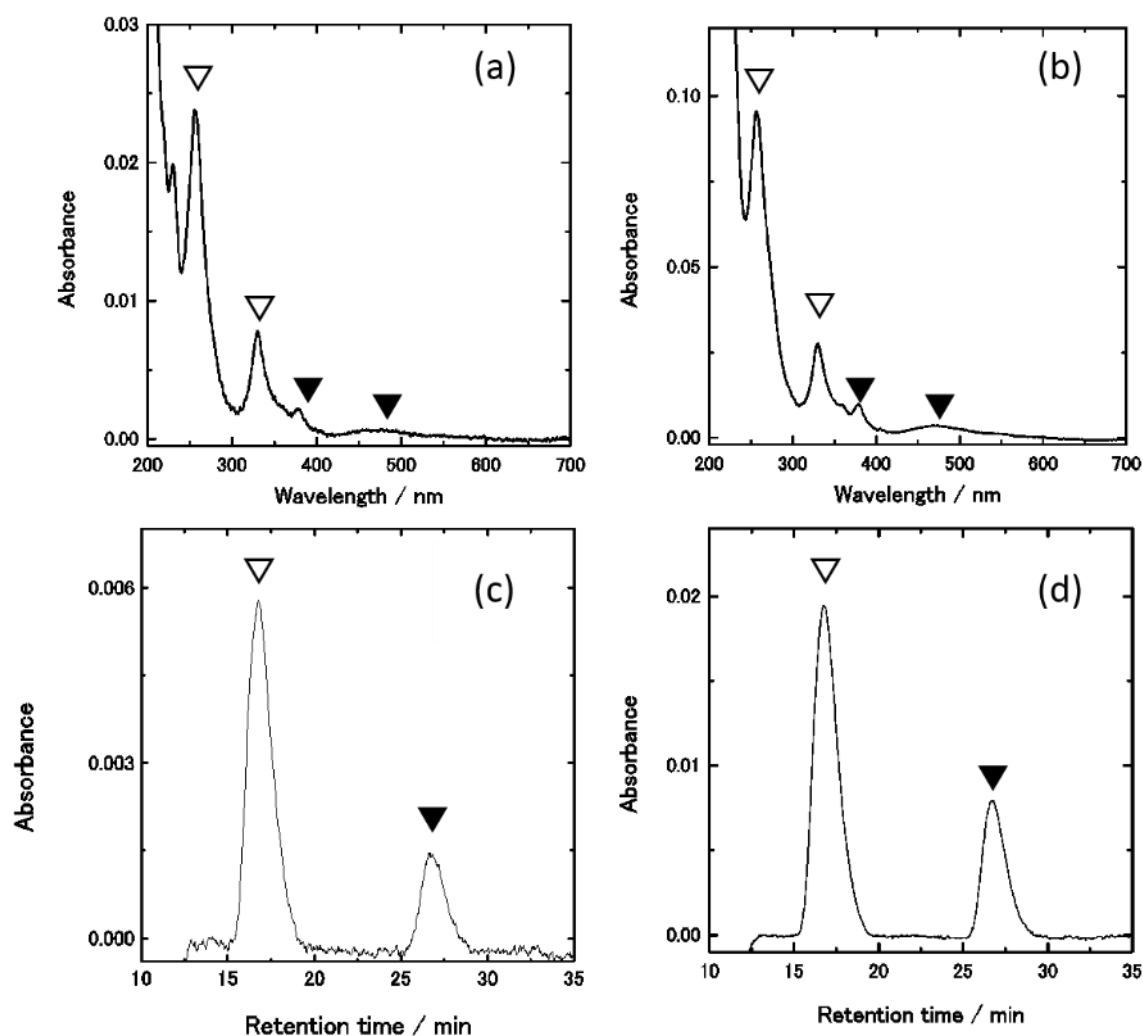


図 9 $R=0$ の移送成分および付着成分の(a), (b) UV スペクトル, (c), (d) HPLC チャート
 左が移送成分, 右が付着成分である。図中の▽と▼はそれぞれ C_{60} と C_{70} を示す。UV ス
 ペクトルでは C_{60} と C_{70} それぞれの吸収が重なってしまうが, HPLC チャートではカラム
 による溶質の時間分離がされ, 異なる保持時間にそれぞれの吸収(波長 340 nm)が現れる
 ため, 各収量の見積もりが可能である。

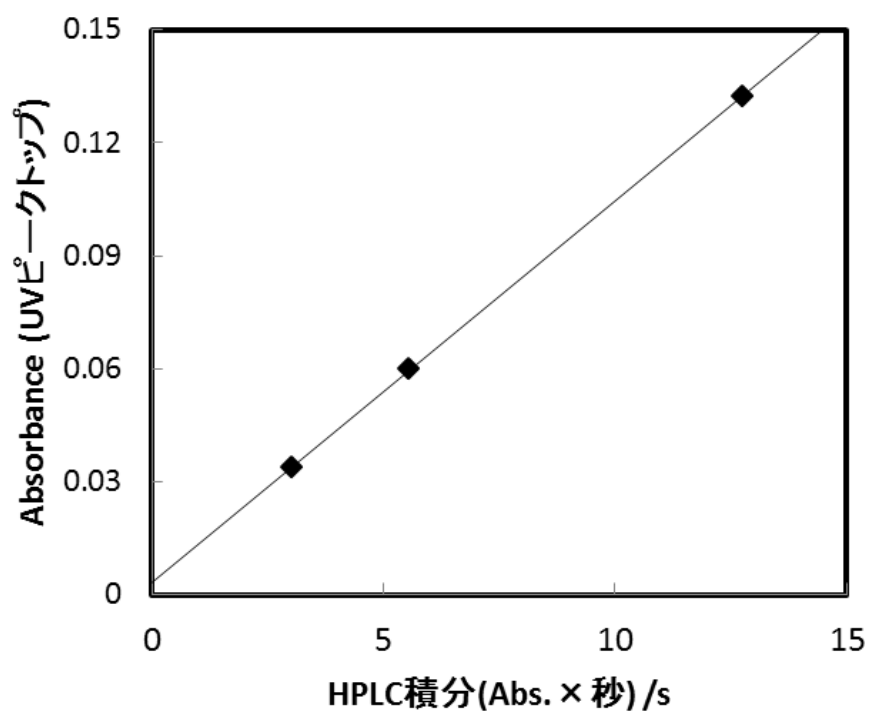


図 10 HPLC 検量線

切片 0.0033 は UV-Vis 吸収スペクトル測定における C_{60} デカリン溶液中の不純物に由来していると考えられる。 C_{60} 収量の見積もりには切片 0.0033 を 0 として計算した。

4-2 フラーレンとポリイン収量の逆相関

図 11 にプロパン分率 $R=0.0005$, 0.1 の移送成分の UV-Vis 吸収スペクトルを示す。図中に示された通り、プロパン濃度の低い(a)と比較して(b)はポリインの収量が圧倒的に多く、フラーレンの吸収ピークが見られない。一方、(a)はポリインと共に C_{60} の典型的ピークが現れていることがわかる。なお、プロパン濃度が比較的高い実験で得られた溶液は電動泡立て器のような独特のにおい（機械油のにおい）がし、プロパン蒸発後もそのにおいが継続した。これは、ポリインの特異臭と考えられている。

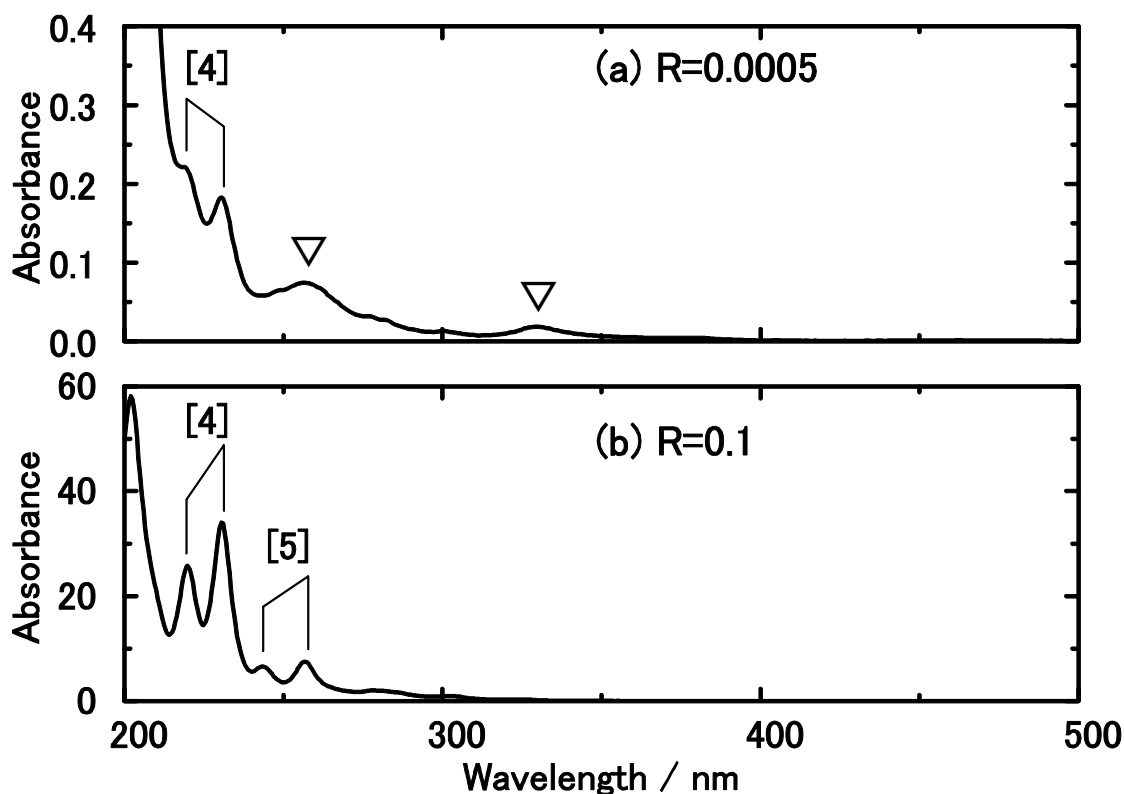


図 11 混合ガス(a) $R=0.0005$, (b) $R=0.1$ 中照射の移送成分の UV-Vis 吸収スペクトル
図中の[n]はポリイン($H-(C\equiv C)_n-H$)の三重結合数、 ∇ は C_{60} を示す。(b)はポリインの濃度が非常に高かったため、希釈溶液の吸収スペクトルを測定した後、希釈の割合に応じて縦軸の値を算出した。

ポリインとフラーレンは同じ吸収波長を持つ箇所があるため、UV-Vis 吸収スペクトルでは同時生成が厳密に判断できない。また、首都大で使用している HPLC のカラムではポリインを分離することができないため、近畿大学にある HPLC (和光純薬 Wakosil 5C18-AR, 展開溶媒ヘキサン, 流速 4 mL/min) でポリインとフラーレン両方を分離し、保持時間と吸収波長の二次元マップを作成した (図 12)。図中に示されている通り、保持時間 $5\sim 6$ 分に $C_{10}H_2$, $7\sim 8$

分に $C_{12}H_2$ のピークが分離されている。捕捉溶媒のデカリンが *cis-trans*-の混合物であるため、 $C_{10}H_2$ のピークが分裂していると考えられる。HPLC で得た保持時間 4.6 分の分画の UV 吸収スペクトルを図 13 に示す。図 12 では高濃度であり吸光度が大きすぎるため同定ができなかった C_8H_2 の第 1 ピークが 227 nm に、さらに短波長側に約 9 nm の等間隔でプロGRESSION が現れている。また、257, 335 nm に図 1 と同様な形状の幅広い C_{60} のピークもある。ポリインと C_{60} のピークの両方の検出より、ポリインとフラーレンの同時生成がされていると判断した。

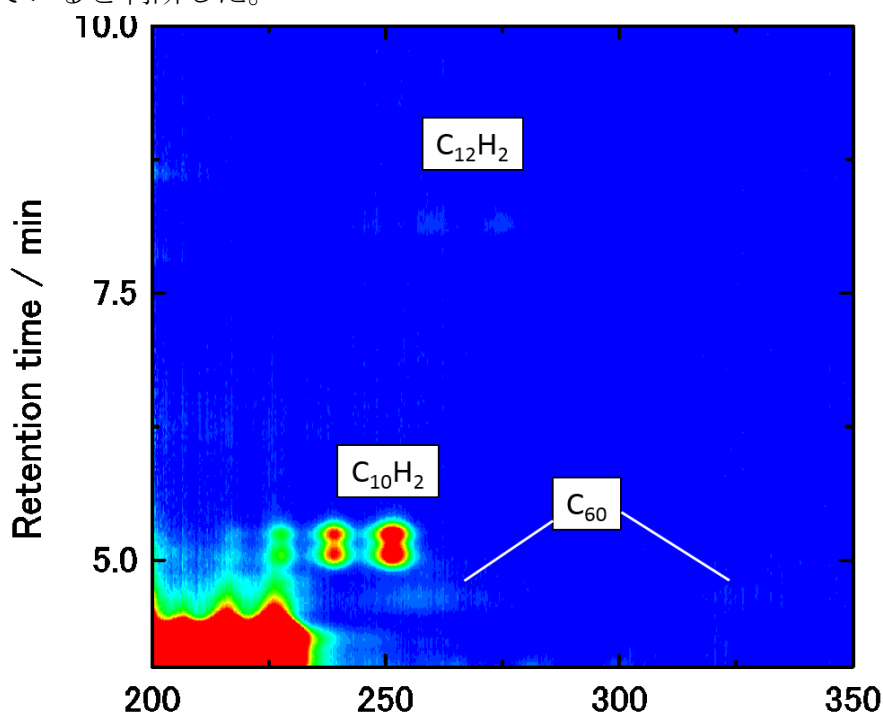


図 12 HPLC 二次元マップ($R=0.0025$)

z 方向（紙面手前方向）およびグラフ右のカラーマップは Absorbance を示している。

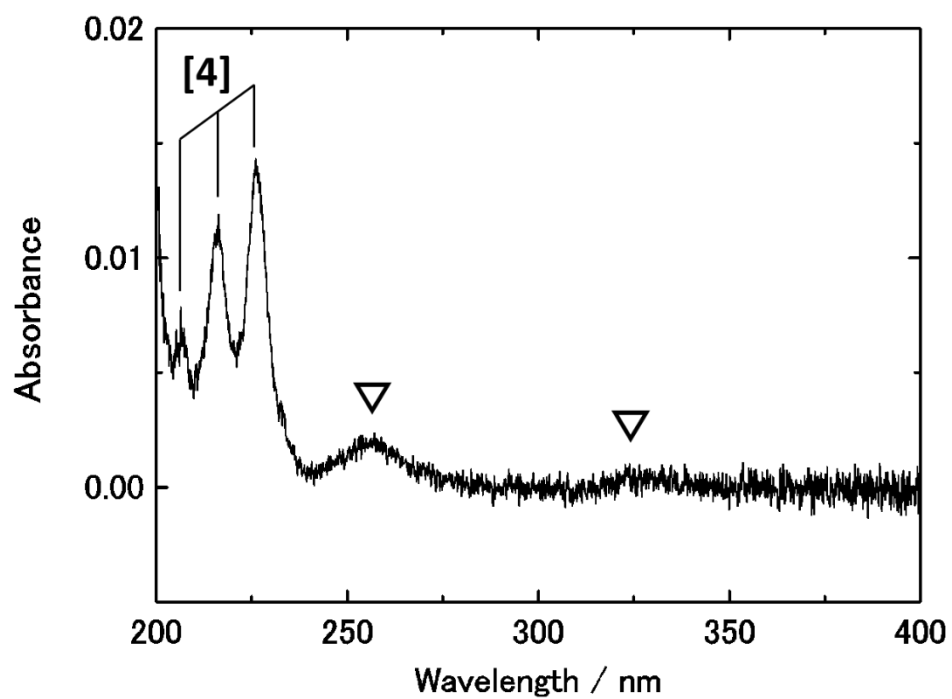


図 13 保持時間 4.6 分の UV 吸収スペクトル

図中の[n]はポリイン($\text{H}-(\text{C}\equiv\text{C})_n-\text{H}$)の三重結合数, ∇ は C_{60} を示す。

5 考察

グラファイトのレーザー蒸発によるフラーレン生成実験環境を高温にするために、電気炉が用いられる。電気炉内部の石英管にグラファイトを設置し、石英管ごと加熱することでグラファイトと周辺ガスの温度を高温に保つことができる。アルゴンガス雰囲気中のグラファイトのレーザー蒸発によるフラーレンの生成研究において、フラーレン収率の温度依存性とガス圧力依存性が報告されている[55][56]。フラーレン生成の下限温度である 500 °C から 1000 °C まで温度上昇に伴って収率が指数的に増加し、1300 °C で最大収率になる[55]。ガス圧力に関しては、75 Torr 以下の低圧や大気圧以上の高圧条件でフラーレンの収率が小さく、温度が 1150 °C で約 350 Torr のときに収率が最大になることが報告されている[56]。C₆₀ 収率と温度の関係を図 14 に示す。本実験は室温ガス中であるためグラファイト表面温度が 210 °C と低く、さらにガス圧力がほぼ大気圧というフラーレン生成に適した条件とはかなり離れているのにも関わらず、収率が 0.011 % である。仮に、500 Torr における収率（参考[56]）のプロットを 210 °C まで低温側に外挿すると、0.011 % よりも 1~2 桁低い収率になり、本実験で得られた収率が非常に大きいことがわかる。フラーレン生成過程については解明されていないが、500 °C 以下の温度条件でガス圧力が大気圧でも十分に検出可能量の C₆₀ の生成ができ、またその収率が高温条件のような指数関数には乗らないということが示された[57]。

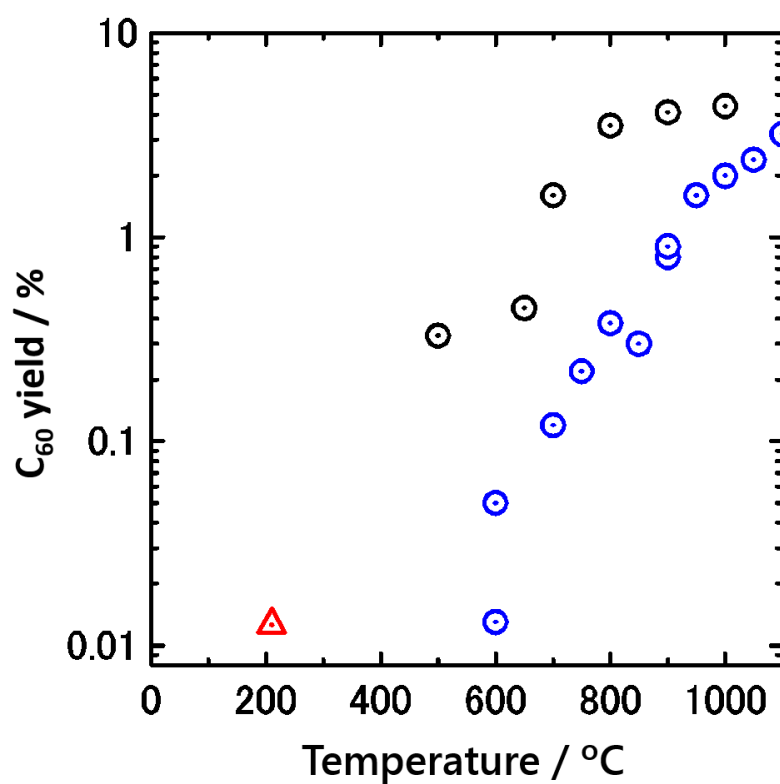


図 14 C₆₀ 収率温度依存性

△(赤): 本実験で得た収率, ~760 Torr

○(黒): レーザー蒸発で得た収率, 200 Torr, [55]

○(青): レーザー蒸発で得た収率, 500 Torr, [56]

各プロパンガス割合 R に対するフラーレン C_{60} , C_{70} , ポリイン C_8H_2 , $C_{14}H_2$ の収量を図 15 に示す。フラーレンは $R=0$ と同様に検量線を用いて収量を求め、ポリインは UV 吸収スペクトルの第一ピークの吸光度より収量を算出した。フラーレンの収量はプロパンガスの導入に応じてすぐに減少し、ポリインの収量はゆっくりと増加した。ポリインの生成は、グラファイトのアブレーションで生成した鎖状炭素クラスターの反応性の高い両端が水素によって終端されることによって成り立つと推測されている[40]。また、フラーレンは水素源の導入に伴って急速に収量が落ちる一方で、ポリインの収量は $R=1$ においても飽和しておらず鎖状炭素クラスターが残されていることから、フラーレン前駆体はポリイン前駆体よりも反応性が高いと考えられる[57]。

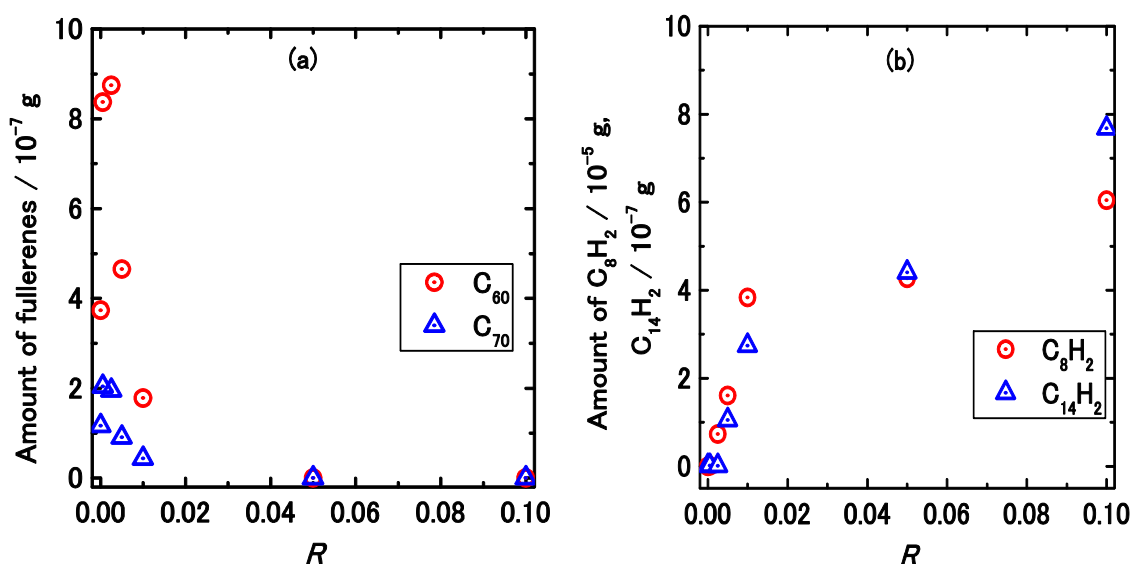


図 15 プロパンガスの割合に対する
(a)フラーレン(C_{60} , C_{70})の収量 (b)ポリイン(C_8H_2 , $C_{14}H_2$)の収量

6 参考文献

- [1] S. Iijima, T. Ichihashi, and Y. Ando, "Pentagons, heptagons and negative curvature in graphite microtube growth," *Nature*, **356**, 776, 1992.
- [2] D. Ugarte, "Curling and closure of graphitic networks under electron-beam irradiation," *Nature*, **359**, 707, 1992.
- [3] D. Nishide, H. Dohi, T. Wakabayashi, E. Nishibori, S. Aoyagi, M. Ishida, S. Kikuchi, R. Kitaura, T. Sugai, M. Sakata, and H. Shinohara, "Single-wall carbon nanotubes encaging linear chain $C_{10}H_2$ polyyne molecules inside," *Chem. Phys. Lett.*, **428**, 356, 2006.
- [4] T. Wakabayashi, T. Murakami, H. Nagayama, D. Nishide, H. Kataura, Y. Achiba, H. Tabata, S. Hayashi, and H. Shinohara, "Raman spectral features of longer polyyynes $HC_{2n}H$ ($n=4-8$) in SWNTs," *Eur. Phys. J. D*, **52**, 79, 2009.
- [5] P. M. Ajayan and S. Iijima, "Capillarity-induced filling of carbon nanotubes," *Nature*, **361**, 333, 1993.
- [6] B. W. Smith, M. Monthieux, and D. E. Luzzi, "Encapsulated C_{60} in carbon nanotubes," *Nature*, **396**, 323, 1998.
- [7] X. Xu, R. Ray, Y. Gu, H. J. Ploehn, L. Gearheart, and K. Raker, "Electrophoretic Analysis and Purification of Fluorescent Single-Walled Carbon Nanotube Fragments," *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 12736, 2004.
- [8] 篠原久典, 齋藤弥八, フラーレンとナノチューブの科学, 初版. 愛知: 名古屋大学出版会, 2011.
- [9] S. Yang, K. J. Taylor, M. J. Craycraft, J. Conceicao, C. L. Pettiette, O. Cheshnovsky, and R. E. Smalley, "UPS of 2-30-atom carbon clusters: chain and rings," *Chem. Phys. Lett.*, **144**, 431, 1988.
- [10] G. Helden, M.-T. Hsu, P. R. Kemper, and M. T. Bowers, "Structures of carbon cluster ions from 3 to 60 atoms: Linears to rings to fullerenes," *J. Chem. Phys.*, **95**, 3835, 1991.
- [11] R. Taylor, J. P. Hare, A. K. Abdul-Sada, and H. W. Kroto, "Isolation, Separation and Characterisation of the Fullerenes C_{60} and C_{70} : The Third Form of Carbon," *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1423, 1990.
- [12] J. R. Heath, R. F. Curl, and R. E. Smalley, "The UV absorption spectrum of C_{60} (buckminsterfullerene): A narrow band at 3860\AA ," *J. Chem. Phys.*, **87**, 4236, 1987.

- [13] S. Larsson, A. Volosov, and A. Rosén, “Optical spectrum of the icosahedral C₆₀ - ‘Follene-60,’” *Chem. Phys. Lett.*, **137**, 501, 1987.
- [14] E. A. Rohlfing, D. M. Cox, and A. Kaldor, “Production and characterization of supersonic carbon cluster beams,” *J. Chem. Phys.*, **81**, 3322, 1984.
- [15] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O’Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley, “C₆₀: Buckminsterfullerene,” *Nature*, **318**, 162, 1985.
- [16] 『化学』編集部, 別冊科学C60・フラーレンの化学, 京都: 化学同人, 1993.
- [17] 大澤英二, “超芳香族,” 化学, **25**, 850, 1970.
- [18] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, and D. R. Huffman, “Solid C₆₀: a new form of carbon,” *Nature*, **347**, 354, 1990.
- [19] R. E. Haufler, J. Conceicao, L. P. F. Chibante, Y. Chai, N. E. Byrne, and S. Flanagan *et al.*, “Efficient Production of C₆₀ (buckminsterfullerene), C₆₀H₃₆, and the Solvated Buckide Ion,” *J. Phys. Chem.*, **94**, 8634, 1990.
- [20] G. Meijer and D. S. Bethune, “Laser deposition of carbon clusters on surfaces: A new approach to the study of Fullerenes,” *J. Chem. Phys.*, **93**, 7800, 1990.
- [21] R. E. Haufler, Y. Chai, L. P. F. Chibante, J. Conceicao, C. Jin, L.-S. Wang, S. Maruyama, and R. E. Smalley, “Carbon Arc Generation of C₆₀,” *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **206**, 627, 1991.
- [22] J. B. Howard, J. T. McKinnon, Y. Makarovsky, A. L. Lafleur, and M. E. Johnson, “Fullerenes C₆₀ and C₇₀ in flames,” *Nature*, **352**, 139, 1991.
- [23] R. Taylor, G. J. Langley, H. W. Kroto, and D. R. M. Walton, “Formation of C₆₀ by pyrolysis of naphthalene,” *Nature*, **366**, 728, 1993.
- [24] J. Cami, J. Bernard-Salas, E. Peeters, and S. E. Malek, “Detection of C₆₀ and C₇₀ in a Young Planetary Nebula,” *Science*, **329**, 1180, 2010.
- [25] B. H. Foing and P. Ehrenfreund, “Detection of two interstellar absorption bands coincident with spectral features of C₆₀⁺,” *Nature*, **369**, 296, 1994.
- [26] E. K. Campbell, M. Holz, D. Gerlich, and J. P. Maier, “Laboratory confirmation of C₆₀⁺ as the carrier of two diffuse interstellar bands,” *Nature*, **523**, 322, 2015.

- [27] P. Ehrenfreund and B. H. Foing, "Fullerenes and Cosmic Carbon," *Science*, **329**, 1159, 2010.
- [28] O. Berné and A. G. G. M. Tielens, "Formation of buckminsterfullerene (C_{60}) in interstellar space," *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **109**, 401, 2012.
- [29] S. Irle, G. Zheng, Z. Wang, and K. Morokuma, "The C_{60} Formation Puzzle 'Solved' QM/MD Simulations Reveal the Shrinking Hot Giant Road of the Dynamic Fullerene Self-Assembly Mechanism," *J. Phys. Chem. B*, **110**, 14531, 2006.
- [30] R. F. Curl and R. E. Smalley, "Fullerenes," *Sci. Am.*, **265**, 32, 1991.
- [31] R. E. Smalley, "Self-Assembly of the Fullerenes," *Acc. Chem. Res.*, **25**, 98, 1992.
- [32] T. Wakabayashi and Y. Achiba, "A model for the C_{60} and C_{70} growth mechanism," *Chem. Phys. Lett.*, **190**, 465, 1992.
- [33] T. Wakabayashi, K. Kikuchi, H. Shiromaru, S. Suzuki, and Y. Achiba, "Ring-stacking consideration on higher fullerene growth," *Z. Phys. D*, **26**, S258, 1993.
- [34] R. J. Lagow, J. J. Kampa, H.-C. Wei, S. L. Battle, J. W. Genge, D. A. Laude, and C. J. Harper *et al.*, "Synthesis of Linear Acetylic Carbon: the '*sp*' Carbon Allotrope," *Science*, **267**, 362, 1995.
- [35] W. A. Chalifoux and R. R. Tykwinski, "Synthesis of polyynes to model the *sp*-carbon allotrope carbyne," *Nat. Chem.*, **2**, 967, 2010.
- [36] R. Matsutani, K. Inoue, T. Sanada, N. Wada, and K. Kojima, "Preparation of long-chain polyynes of $C_{28}H_2$ and $C_{30}H_2$ by liquid-phase laser ablation," *J. Photochem. Photobiol. A*, **240**, 1, 2012.
- [37] M. Tsuji, T. Tsuji, S. Kuboyama, S.-H. Yoon, Y. Korai, and T. Tsujimoto *et al.*, "Formation of hydrogen-capped polyynes by laser ablation of graphite particles suspended in solution," *Chem. Phys. Lett.*, **355**, 101, 2002.
- [38] A. Hu, J. Sanderson, A. A. Zaidi, C. Wang, T. Zhang, Y. Zhou, and W. W. Duley, "Direct synthesis of polyyne molecules in acetone by dissociation using femtosecond laser irradiation," *Carbon*, **46**, 1823, 2008.
- [39] Y. Sato, T. Kodama, H. Shiromaru, J. H. Sanderson, T. Fujino, Y. Wada, T. Wakabayashi, and Y. Achiba, "Synthesis of polyyne molecules from hexane by irradiation of intense femtosecond laser pulses," *Carbon*, **48**, 1673, 2010.

- [40] Y. Taguchi, H. Endo, Y. Abe, J. Matsumoto, T. Wakabayashi, T. Kodama, Y. Achiba, and H. Shiromaru, "Polyynes formation by graphite laser ablation in argon and propane mixed gases," *Carbon*, **94**, 124, 2015.
- [41] L. W. Avery, N. W. Broten, J. M. MacLeod, T. Oka, and H. W. Kroto, "Detection of the heavy interstellar molecule cyanodiacetylene," *Astrophys. J.*, **205**, L173, 1976.
- [42] H. Suzuki, M. Onishi, N. Kaifu, S. Ishikawa, T. Kasuga, S. Saito, and K. Kawaguchi, "Detection of the Interstellar C₆H Radical," *Publ. Astron. Soc. Japan*, **38**, 911, 1986.
- [43] J. M. MacLeod, L. W. Avery, and N. W. Broten, "The detection of interstellar methyldiacetylene (CH₃C₄H)," *Astrophys. J.*, **282**, L89, 1984.
- [44] K. W. Hinkle, J. J. Keady, and P. F. Bernath, "Detection of C₃ in the Circumstellar Shell of IRC+10216," *Science*, **241**, 1319, 1988.
- [45] P. F. Bernath, K. W. Hinkle, and J. J. Keady, "Detection of C₅ in the Circumstellar Shell of IRC+10216," *Science*, **244**, 562, 1989.
- [46] J. Cernicharo, A. M. Heras, A. G. G. M. Tielens, J. R. Pardo, F. Herpin, M. Guélin, and L. B. F. M. Waters, "Infrared Space Observatory's Discovery of C₄H₂, C₆H₂, and Benzene in CRL 618," *Astrophys. J.*, **546**, L123, 2001.
- [47] M. C. McCarthy, C. A. Gottlieb, H. Gupta, and P. Thaddeus, "Laboratory and Astronomical Identification of the Negative Molecular Ion C₆H⁻," *Astrophys. J.*, **652**, L141, 2006.
- [48] M. Agúndez, J. Cernicharo, M. Guélin, M. Gerin, M. C. McCarthy, and P. Thaddeus, "Search for anions in molecular sources: C₄H⁻ detection in L1527," *Astron. Astrophys.*, **478**, L19, 2008.
- [49] S. Brünken, H. Gupta, C. A. Gottlieb, M. C. McCarthy, and P. Thaddeus, "Detection of the Carbon Chain Negative Ion C₈H⁻ in TMC-1," *Astrophys. J.*, **664**, L43, 2007.
- [50] X. K. Wang, X. W. Lin, M. Mesleh, M. F. Jarrold, V. P. Dravid, J. B. Ketterson, and R. P. H. Chang, "The effect of hydrogen on the formation of carbon nanotubes and fullerenes," *J. Mater. Res.*, **10**, 977, 1995.
- [51] R. S. Ruoff, D. S. Tse, R. Malhotra, and D. C. Lorents, "Solubility of C₆₀ in a Variety of Solvents," *J. Phys. Chem*, **97**, 3379, 1993.

- [52] K. Inoue, R. Matsutani, T. Sanada, and K. Kojima, "Preparation of long-chain polyynes of $C_{24}H_2$ and $C_{26}H_2$ by liquid-phase laser ablation in decalin," *Carbon*, **48**, 4209, 2010.
- [53] 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, レーザーアブレーションとその応用, 初版. 東京: コロナ社, 2002.
- [54] A. P. Moravsky, P. V. Fursikov, N. V. Kiryakov, and A. G. Ryabenko, "UV-VIS Molar Absorption Coefficients for Fullerenes C_{60} and C_{70} ," *Mol. Mat.*, **7**, 241, 1996.
- [55] D. Kasuya, T. Ishigaki, T. Suganuma, Y. Ohtsuka, S. Suzuki, H. Shiromaru, Y. Achiba, and T. Wakabayashi, "HPLC analysis for fullerenes up to C_{96} and the use of the laser furnace technique to study fullerene formation process," *Eur. Phys. J. D*, **9**, 355, 1999.
- [56] T. Wakabayashi, D. Kasuya, K. Kikuchi, H. Shiromaru, and Y. Achiba, "The Arrhenius Activation Energy for the Formation of Fullerenes." *Structure and Dynamic of Clusters*. Tokyo: Universal Academy Press Inc., 1996.
- [57] H. Endo, Y. Taguchi, J. Matsumoto, Y. Achiba, T. Kodama, H. Shiromaru, and T. Wakabayashi, "Anticorrelated formation of fullerenes and polyynes upon laser ablation of graphite under various concentrations of hydrogen sources," *Chem. Phys. Lett.*, **642**, 35, 2015.

謝辞

本研究を進めるにあたり、多くの方々にご協力いただきましたことを心より感謝いたします。学部4年生の時に反応物理化学研究室に配属されてから大学院前期課程修了までの3年間、城丸先生には丁寧かつ熱心に指導していただきました。私の在籍中に2度も専攻長を務めて多忙であったにも関わらず、私の初歩的な質問や研究に関する小さな相談事にも親身になって答えていただいたことは忘れません。松本さんには実験準備や輪読、勉強面でお世話になりましたが、何より居室が同じということもあって研究の合間にいろいろとお話できたことが印象的です。阿知波先生にも多くの鋭いアドバイスをいただき、私の知らないフラーレンの世界を知ることができました。共同研究として、物性物理化学研究室の兒玉先生、近畿大学構造物理化学研究室の若林先生には多くのアドバイスをいただき、University of Waterloo Femtosecond laser lab.のJ. H. Sanderson 博士、B. Wales 氏には理工 GP 海外研修で非常にお世話になりました。反応物理化学研究室の学生の皆様、原子物理実験研究室の皆様には、研究活動だけでなく学生生活を有意義なものにさせていただきました。私が研究室に所属してから、研究を通じて多くの方々と出会い、各方面で様々な助言をいただきながら研究を遂行することができました。私の研究室生活に関わってくださった全ての方々に深く感謝し、心よりお礼申し上げます。

Appendix 1: Polyynes formation by fs-laser induced breakdown under hydrocarbon gas phase

In the Appendix I, the experiments of polyynes formation by fs-laser, conducted at University of Waterloo, are presented. This work is supported by TMU program “The Global Human Resource Program Bridging across Physics and Chemistry”.

1. Introduction

As mentioned in the introduction of the main text, the experiments on polyynes formation have been mainly conducted by laser ablation of graphite or other carbon-rich materials. A focused fs-laser irradiated to an organic solvent also gives rise to polyynes while the relative yield among the laser-induced products, namely the selectivity in polyynes formation, is much lower. Very recently we have found that a focused ns-laser irradiated to a hydrocarbon gas flow also produces polyynes. The yield was comparable to that by laser ablation whereas the long-chain polyynes were not identified. It is natural to expect that irradiation of a focused fs-laser to a hydrocarbon gas flow will provide polyynes efficiently. To confirm the expectation, cooperative research with Femtosecond Laser Lab at University of Waterloo, Canada, was conducted.

2. Experiment

A schematic drawing of the apparatus, which consists of a gas line, an irradiation cell, and a trap of the laser-induced products, is shown in Figure 1. The glassware was carried from TMU. The target was argon seeded hydrocarbons with the saturated vapor pressure, prepared by bubbling of argon in liquid hexane, or toluene. The flow rate was obtained from the volume of the exhaust. In the present study, it was kept to be about 50 mL/min. The irradiation products were captured by 5 mL of hexane, which was cooled down to $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ to enhance the collection efficiency. Methanol was employed as the coolant.

The fs-laser (Spectra physics, Spitfire Ace, 800 nm, 1 kHz, 30 fs) was focused by lens ($f=80\text{ mm}$) at the center of the irradiation cell with the power of 1.5 W (1.5 mJ/pulse) to induce breakdown. The exposure time was 5 minutes for hexane and 10 minutes for toluene. After irradiation, the product solution was immersed in water to warm up at room temperature and filtered by glass syringe through the syringe filter (PALL; PN 4602). The samples were measured by UV absorption spectrometry (Perkin Elmer; Lambda 1050).

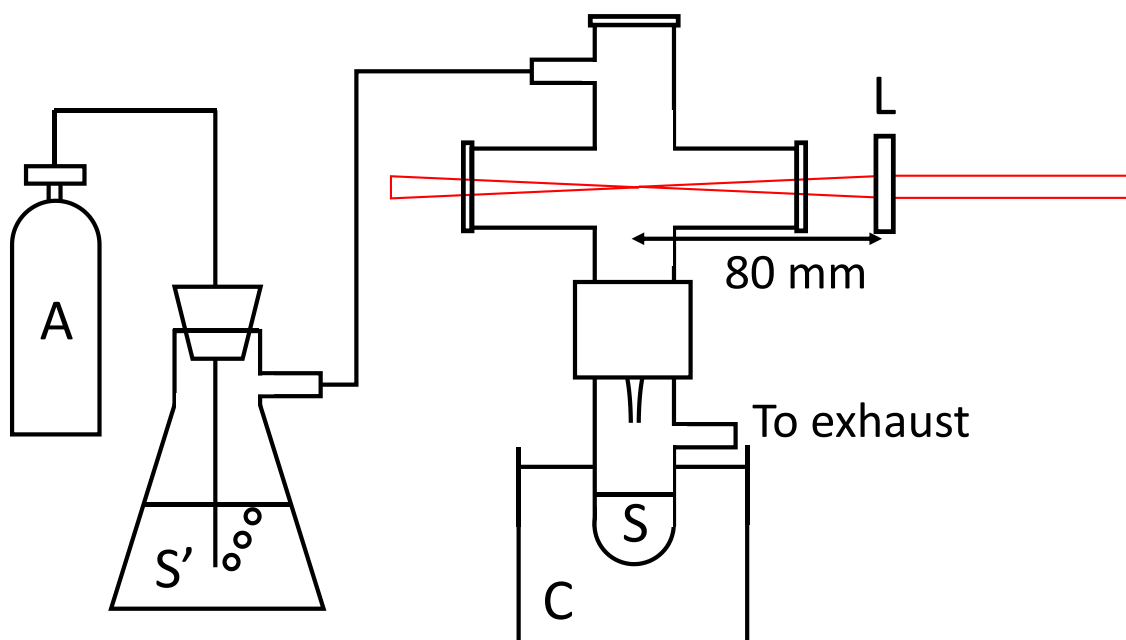


Figure 1 Experimental setup

A: Argon, S: Solvent (hexane), S': Solvent for bubbling (hexane or toluene), C: Coolant ($-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ methanol), L: Lens ($f=80$)

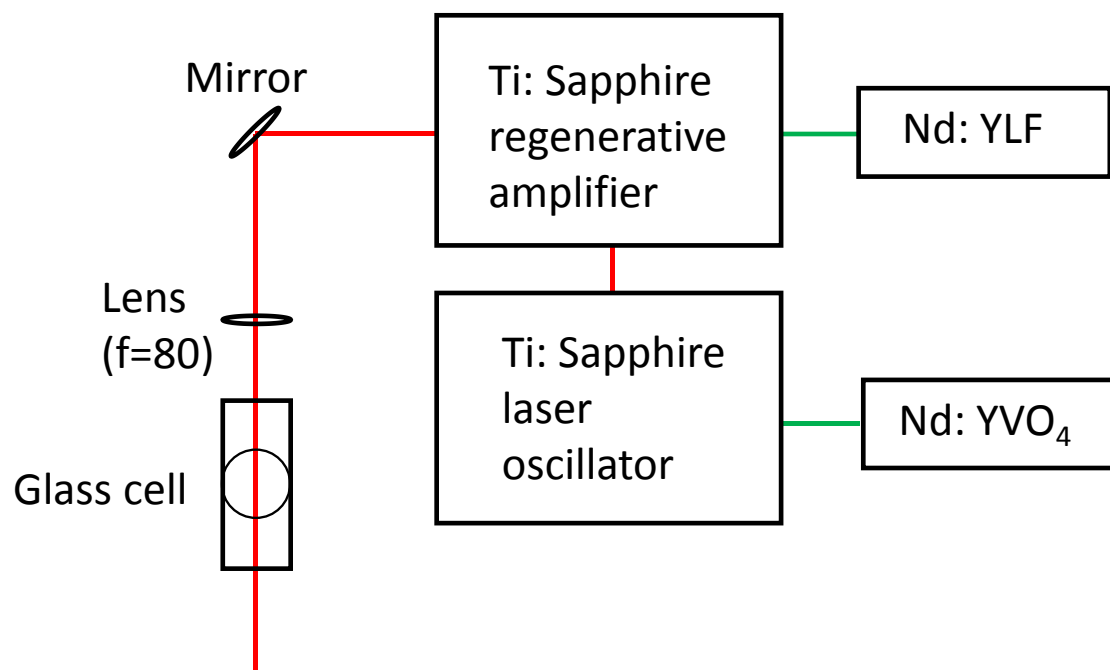
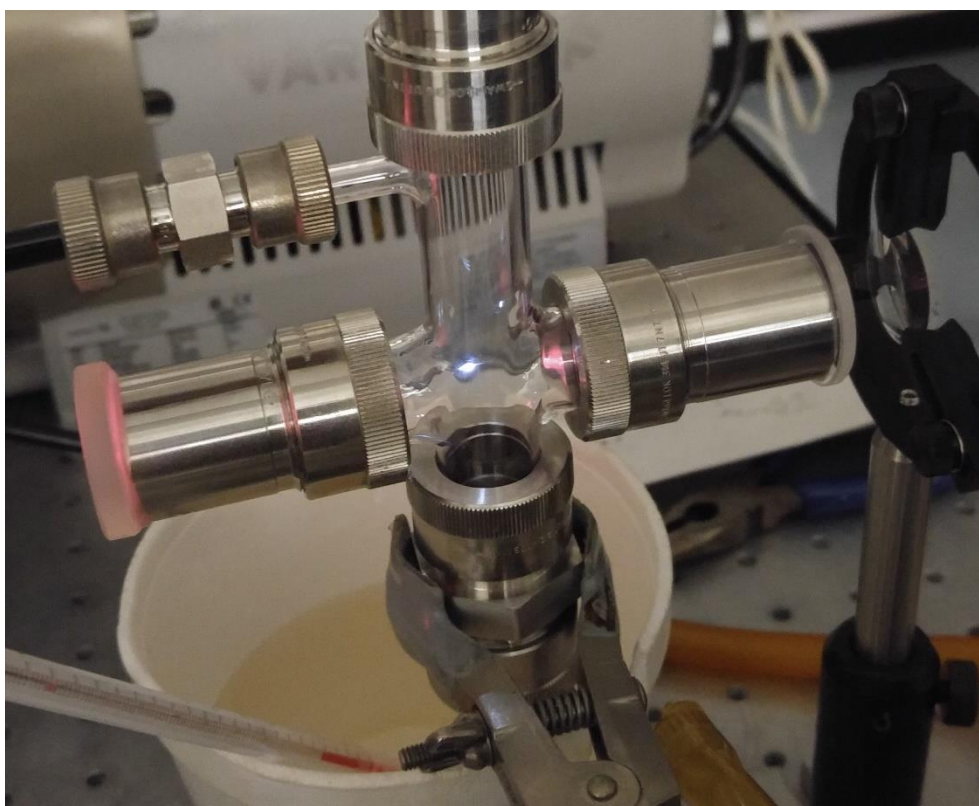


Figure 2 The fs-laser generation system

3. Result

When fs-laser was tightly focused to argon seeded hexane, a bright spot of the laser-induced breakdown was observed as shown in Picture 1. The solution gave a characteristic smell of polyynes. The UV absorption spectrum of the irradiated solution is shown in Figure 3, where the characteristic peaks of polyynes up to $C_{12}H_2$ are clearly seen, and those of $C_{14}H_2$ are discernible. The spectrum in expanded scale around in the 230 ~270 nm region is shown in Figure 4, together with that obtained by the ns-laser breakdown experiment at Tokyo Metropolitan University for comparison. The peaks indicated by downward triangles are not due to the polyynes since the 1st peak of $C_{10}H_2$ should be most prominent in this region if polyynes of such a size are formed. According to the HPLC analyses at Kindai University, these peaks are assigned to derivatives of polyynes. On the other hand, the peaks of long polyynes are observed for fs-laser irradiated samples and such derivatives are not found. In short, the fs-laser induced breakdown seems to be more favorable for polyyne formation.



Picture 1 During breakdown experiment

At the center of irradiation cell, there is tiny breakdown spot.

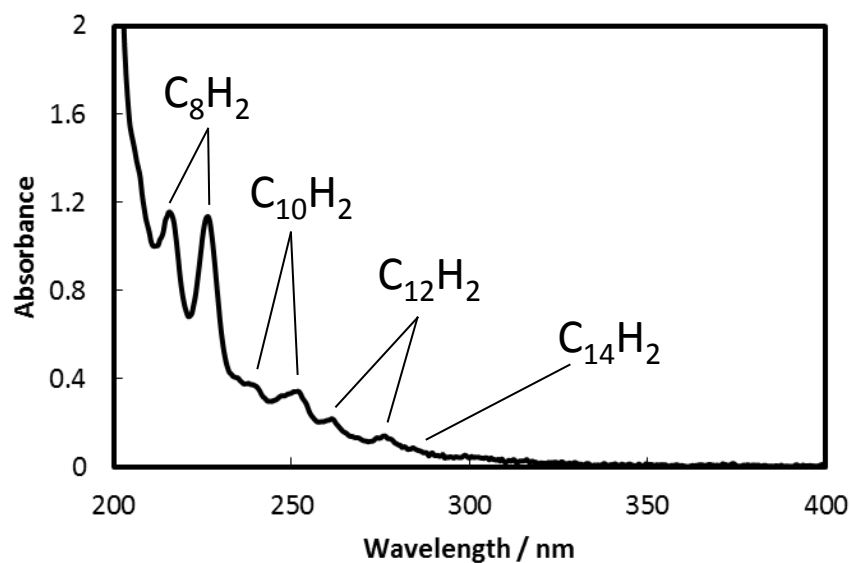


Figure 3 UV absorption spectrum of fs-laser breakdown products in hexane

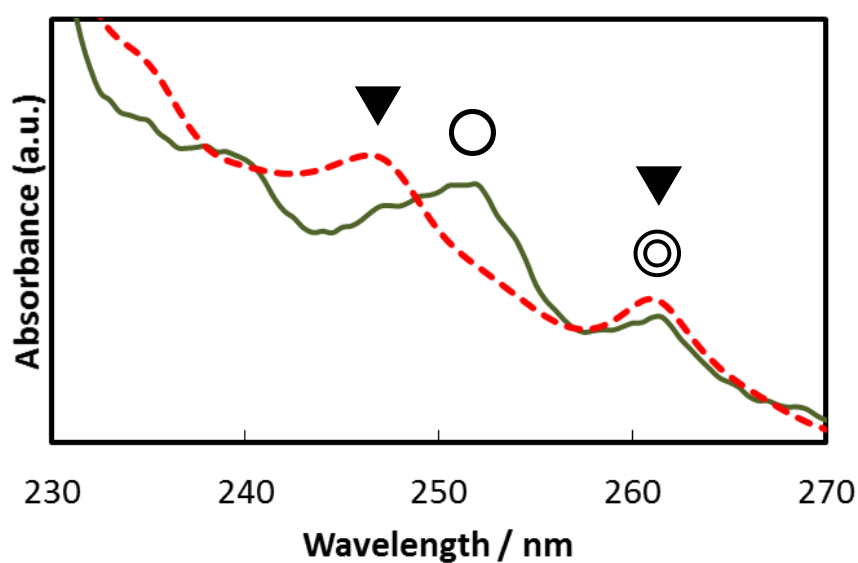


Figure 4 Comparing absorption spectrum with fs-laser and ns-laser experiment
Green line is from fs-laser and red dashed line is from ns-laser. There are the peaks of polyynes depicted in ○ and ⊙, the main peak of $C_{10}H_2$ and the second vibrational peak of $C_{12}H_2$, respectively. ▼ shows the derivative of polyne.

The parameters of fs and ns-lasers employed in the present and reference experiments, respectively, are summarized in Table 1 and Table 2. Since the peak power of the fs-laser is 10^3 times higher than that of ns-laser, the focused laser tends to induce complete fragmentation (atomization) of the target molecules. Then fast growth of carbon chains would take place and polyynes are formed eventually. In the ns-laser breakdown, remaining hydrocarbon fragments may interfere with the long-chain growth. The other important factor is the effect of multiple exposures to the laser. Assuming that the diameter of the reactive area is 1 mm, in average, 3 shots of ns-laser were irradiated to the target molecules whereas 100 shots of fs-laser were irradiated. In fact, the reproducibility in the polyyne yields is lower for the fs-laser experiments probably due to lower operability of the flow rate control in that preliminary setup.

Table 1 Peak power of ns- and fs-laser

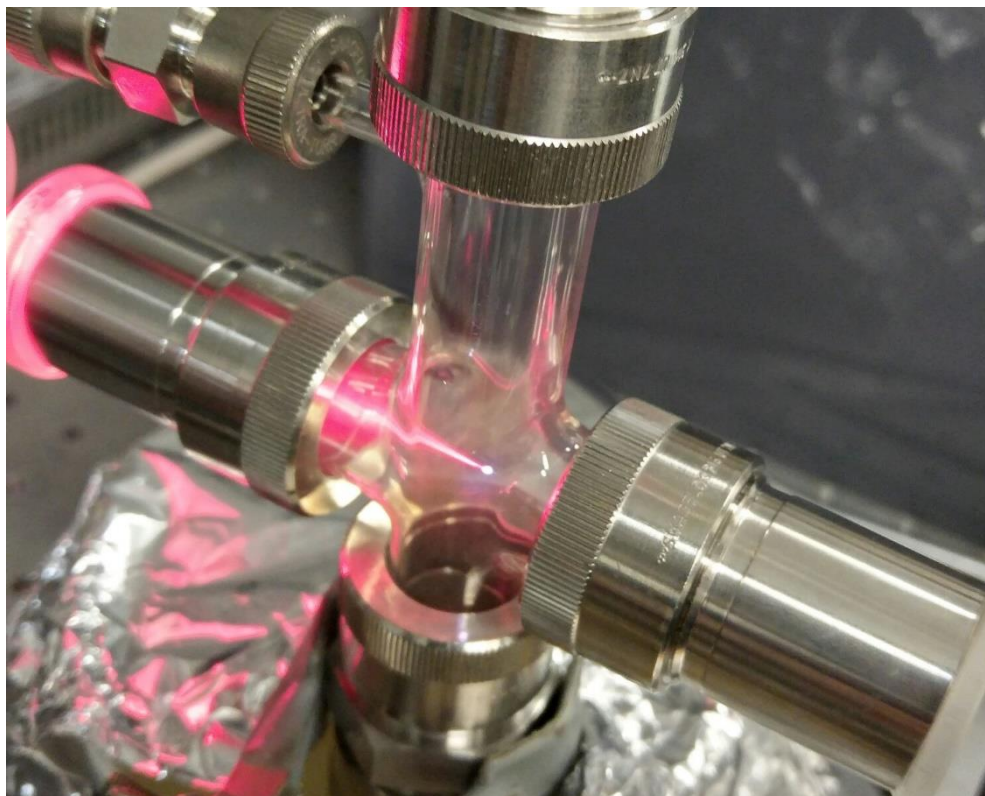
	ns-laser	fs-laser
Pulse width	~10 ns	30 fs
Laser power /pulse	150 mJ	1.5 mJ
Peak power	~ 10^7 W	~ 10^{10} W

Table 2 Effective of repetitive exposure in ns- and fs-laser

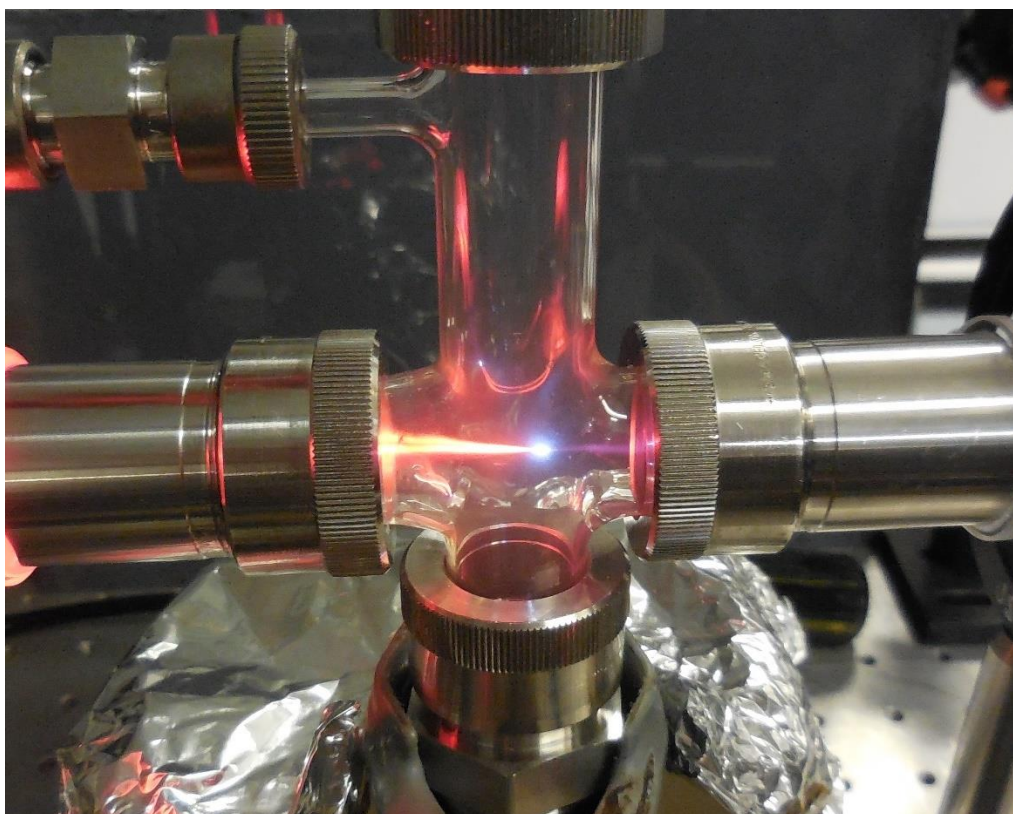
	ns-laser	fs-laser
Repetition rate	30 Hz	1 kHz
Drift time across the reactive area	100 ms	
Repetitive exposure	3	100

When argon-seeded toluene was exposed to the focused 1.0 W fs-laser, as shown in Picture 2, the cone-shaped reddish light appeared downstream of the focused spot. Such a phenomenon, which seems to be due to high-harmonic generation, was not observed for argon-seeded hexane. The color and the shape of the bright cone depended on the laser power. At 1.5 W as shown in Picture 3, the cone was orangish and dark area emerged in the center, likely due to generation of the UV light. After 1 minute irradiation, the products dissolved in hexane were analyzed by the UV spectroscopy. As

shown in Figure 5, the peaks of polyynes are not observed. The absence of the polyynes is understandable considering that the injected photon energies would not be effectively used for fragmentation because of the more efficient non-linear optical processes.



Picture 2 High harmonic generation (1.0 W)



Picture 3 High harmonic generation (1.5 W)

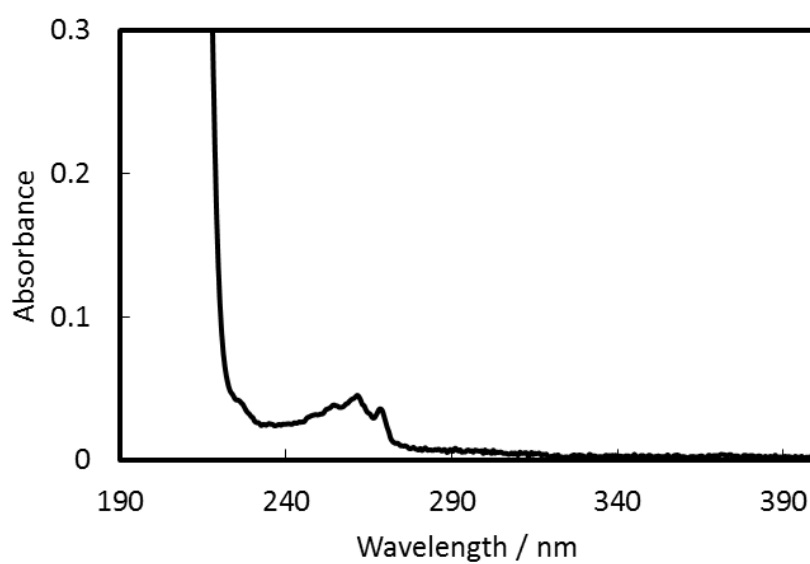


Figure 5 UV absorption spectrum (toluene)

In conclusion, fs-laser induced breakdown offers a unique reaction field suitable for the polyyne formation. Although the details of the reactions are not clear, as in the case of ns-laser breakdown, the mechanism of the polyyne formation by gas-phase reactions are considered to be still much simpler than the reactions in solution. An approach combined with mass spectrometry will provide further information on the long-standing question that how the polyynes are formed. So far, polyyne formation by fs-laser irradiation to liquid acetone is discussed by the Waterloo group, referring the mass spectroscopic study on fs-laser induced fragmentation in gas phase [1]. The polyyne-forming reactions in gas phase will be studied by the mass spectroscopy in near future.

4. Reference

1. A. Hu, J. Sanderson, A. A. Zaidi, C. Wang, T. Zhang, Y. Zhou, and W. W. Duley, "Direct synthesis of polyyne molecules in acetone by dissociation using femtosecond laser irradiation," *Carbon*, **46**, 1823, 2008.

Appendix 2: Papers