



筑波大学
University of Tsukuba

平成25年3月4日

京 都 大 学
Tel : 075-753-2071 (広報室)
筑 波 大 学
Tel : 029-853-2801 (広報室)

単結晶X線解析によるヘリウム原子の観測、ならびに 異種原子を同時に内包させたフラーレン^{*1}の合成に世界で初めて成功

ポイント

- ヘリウム原子の単結晶X線構造解析に世界で初めて成功
- 二種類の手法の組合せにより、異種原子を同時に内包した新規フラーレンを創出
- 有機太陽電池材料や有機トランジスタの性能向上に期待

京都大学 化学研究所の村田 靖次郎 教授、同 高等教育研究開発推進機構の加藤 立久 教授、同 福井謙一記念研究センターの永瀬 茂 シニアリサーチフェロー、ならびに筑波大学 生命領域学際研究センターの赤阪 健 教授らの研究グループは、世界で初めて、サブナノサイズの空間に閉じ込めたヘリウム原子の構造解析に成功し、さらにヘリウム原子と窒素原子を同時に内包したフラーレンの合成手法を開発しました。

ヘリウムは希ガスの中でも最も小さな原子であり、常圧では絶対0度付近においても液体であるため、単結晶X線解析による観測はこれまで例がありませんでした。また、フラーレン内部に原子や分子を挿入する手法としては「アーク放電法^{*2}」、「イオン注入法^{*3}」、「高温高压処理法^{*4}」、ならびに「有機化学的な分子手術法^{*5}」が知られていますが、それぞれ、特定の元素に対してのみ適用されるに過ぎませんでした。

本研究では、分子手術法により合成したヘリウム内包C₆₀の内包率を向上させるとともに、これをC₆₀の内部に閉じ込めたままで単結晶化し、SPring-8（ビームラインBL38B1）の強力なX線を用いることによって、単結晶解析においてヘリウム原子の観測に成功し、ヘリウム原子がフラーレン内部で動いている様子も明らかとなりました。

さらに、フラーレンC₆₀とC₇₀の内部には、ヘリウム原子が入っている状態でも狭い空間が残っています。そこで、この空間にイオン注入法の1種である窒素プラズマ法を用いて、窒素原子を追加で内包させることを試みました。その結果、C₆₀とC₇₀のいずれでも、ヘリウム原子と窒素原子が同時に内包されることが、窒素原子由来の電子スピン共鳴スペクトル^{*6}および質量分析スペクトルの測定から確認されました。

今回、「分子手術法」と「窒素プラズマ法」を段階的に組み合わせることにより、これまでに報告例の無い、異種原子を同時に内包したフラーレンを合成する手法を開発しました。この組合せは、多様な原子を内包したフラーレンの新しい合成法を提供するものであり、世界中の産学機関で研究されている次世代の有機薄膜太陽電池^{*7}や有機トランジスタの性能向上に向けたブレークスルーになります。

この研究成果は、2013年3月5日（英国時間）に英国科学誌「*Nature Communications*」のオンライン速報版で公開されます。

本研究は、京都大学大学院 工学研究科博士後期課程 森中 裕太 氏、京都大学 化学研究所の若宮 淳志 准教授、村田 理尚 助教らと共同で行ったものです。また、京都大学化学研究所 共同利用・共同拠点、文部科学省特別経費「統合物質創製化学推進事業」、公益財団法人高輝度光科学研究センター（JASRI）、ならびに文部科学省科学研究費補助金 新学術領域研究（研究領域提案型）「高次π空間の創発と機能開発」の協力を得て行いました。

<研究の背景と経緯>

風船の浮揚用ガスとしてよく知られているヘリウムは、最も軽くて小さな希ガス原子であり、常圧で絶対零度付近においても固体にならないという、極めて特徴的な性質を持っています。またこれまで、ヘリウム原子を選択的に固体中に閉じ込められる物質が存在しなかったため、単結晶 X 線構造解析によるヘリウムの観測例は全くありませんでした。この測定法は結晶性物質の構造解析に極めて有用で、結晶を構成する全ての原子の電子数に依存する反射データを解析することにより、構成原子の位置や熱振動の様子を決定することができますが、小さく軽いヘリウム原子がこの方法で観測され得るかどうかは全く未知でした。

一方、フラーレンは、球状に結合した炭素原子で構成される分子であり、その内部にはサブナノスケールの完全な真空の空間が存在します。そこに物質が存在するものが内包フラーレンであり、空のフラーレンとは異なった電子物性や化学反応性を有しているために、機能性有機材料として世界中で大きな注目を集めています。従来、その合成法は、アーク放電法、イオン注入法、高温高圧処理法、の3つに限られており、そのいずれも、金属イオン・原子を内包する物質合成の効率はあまり良くありませんでした。しかし近年、温和な条件下で内包フラーレンを合成できる「分子手術法」が開発され、本研究グループではこれを応用して、小分子やヘリウム原子の内包体を極めて効率よく合成する手法を開拓してきました。ただし、これまでいずれの手法も単独で用いられるだけであり、複数の手法を組み合わせることができれば、多彩な内包フラーレンの創出につながると期待されていました。

<研究の内容>

本研究グループは、ヘリウム原子を内包したフラーレン C_{60} を分子手術法によって合成し、その内包率を HPLC（高速液体クロマトグラフィー）により 30% から 95% に向上させ、さらにポルフィリンとのサンドイッチ型の分子錯体として単結晶作製に成功しました。また、この単結晶について、SPring-8 において放射光を用いた X 線回折実験を行い、その結果、 C_{60} の内部に捕獲されているヘリウム原子の観測に世界で初めて成功しました。摂氏マイナス 100 度の測定温度においても、内部のヘリウム原子が動いている様子が観測されました（図 1、図 2）。このことは、 C_{60} の内部には、ヘリウム原子が内包されていても、もう少し余分な空間が存在していることを示しています。

そこで、イオン注入法の一つであるプラズマ放電法により、ヘリウム原子を内包したフラーレンに窒素原子を追加で挿入することを試みました。窒素原子由来の電子スピン共鳴スペクトルおよび質量分析スペクトルの測定から、得られた生成物はヘリウム原子と窒素原子の異種 2 原子を内包していることが確認され、異種原子が近接することにより原子の位置が変化し、また分子の対称性が低下することによって生じる電子構造の変化も理論的に説明されました。これは、2 種類の内包フラーレン合成法を段階的に適用することによって、これまでにない異種原子を内包したフラーレンを合成した初めての成功例です（図 3）。

<今後の展開>

本研究により、既存の内包フラーレンに対してイオン注入法を適用することが、異種原子を内包する新しいフラーレンの創成に有効であることが示されました。さらにリチウムなど他の原子を内包させる可能性を検討し、多様な内包フラーレンの合成方法を確立していきます。

フラーレンは、次世代有機薄膜太陽電池や有機トランジスタの基盤材料として広く使われており、このような新しい内包フラーレンを利用することにより、各種デバイスの性能向上を実現するブレークスルーが得られ、また、量子コンピューターへの応用も期待されます。

<参考図>

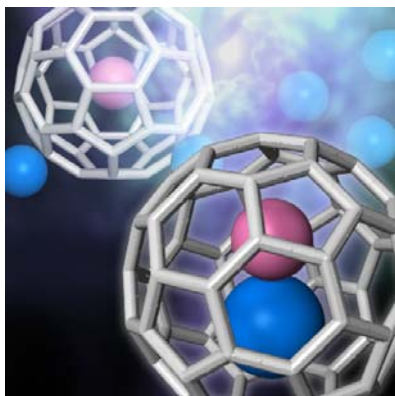


図1. ヘリウム原子（赤い球）を内包したフラーレン C60 とヘリウム原子・窒素原子（青い球）の両方を内包したフラーレン C60

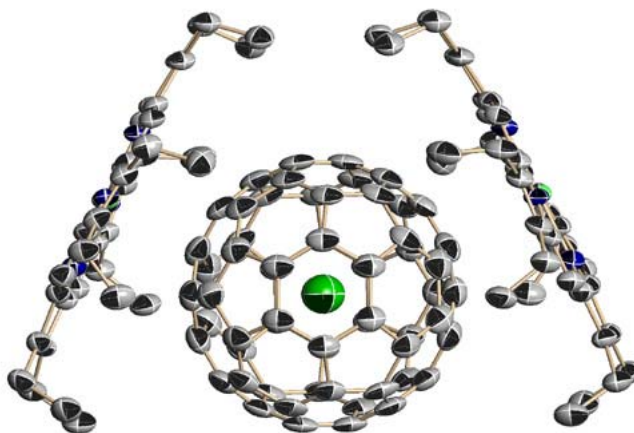


図2. 単結晶 X 線回折により得られたヘリウム内包フラーレン (He@C₆₀) の構造（緑の球がヘリウム原子）

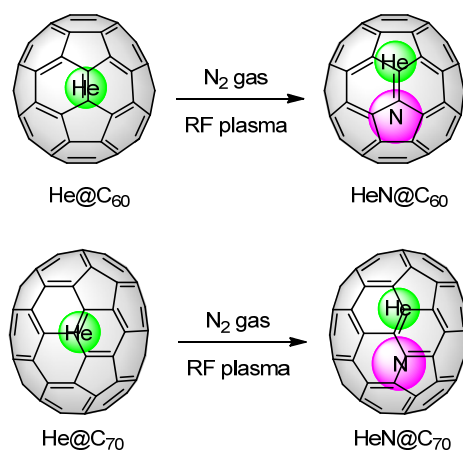


図3. ヘリウム原子内包フラーレン (「He@C₆₀」と「He@C₇₀」) に、それぞれ窒素ガス存在下で高周波プラズマ放電することにより、ヘリウム原子と窒素原子を内包するフラーレン「HeN@C₆₀」と「HeN@C₇₀」が合成される。

<用語解説>

※1 フラーレン：

炭素原子が球状に結合して構成される球状分子。1985年に最初のフラーレン C₆₀が発見され、1990年にアーク放電法による大量合成法が確立された。1996年のノーベル化学賞は、フラーレンを発見した3人の研究者に与えられた。

※2 アーク放電法：

中空のフラーレンや金属内包フラーレンを合成する代表的な手法。金属を練り込んだグラファイト棒を低圧のヘリウムガス存在下でアーク放電させ、ススを発生させる。そのススを有機溶媒によって抽出することによって、ススの質量の1割程度のフラーレン混合物が得られる。その大部分は中空の C₆₀ ならびに C₇₀ であり、金属内包フラーレンが少量生成する。

※3 イオン注入法：

中空のフラーレン C₆₀ あるいは C₇₀ を真空下で昇華させ、そこへ窒素やリチウムのプラズマを作用させることによって、窒素原子を内包したフラーレン、あるいは、リチウム内包フラーレンを合成する手法。

※4 高温高圧処理法：

中空のフラーレンに希ガス (ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン) を 3000 気圧、650 度程度の高温高圧で接触させることにより、極少量の希ガス内包フラーレンを合成する手法。

※5 分子手術法：

京都大学 化学研究所の小松紘一教授・村田靖次郎教授らによって開発された、新しい内包フラーレン合成法。穏和な条件下での有機化学反応によりフラーレンに開口部を構築し、そこから水素分子・ヘリウム原子・水分子を内部に高効率で挿入し、その後開口部を修復することによって、元のフラーレン骨格を再生させる。

※6 電子スピン共鳴スペクトル：

磁気共鳴吸収法のひとつで、有機化合物中の不対電子（ラジカル）の構造を解明するのに非常に優れた測定法。

※7 有機薄膜太陽電池：

可視光を効率良く吸収する半導体ポリマーとフラーレン誘導体の混合薄膜の上下に電極を取り付けた次世代太陽電池。シリコンを用いないため、軽くフレキシブルな電池の作製が可能である。

<掲載論文>

題名： X-ray observation of a helium atom and placing a nitrogen atom inside He@C₆₀ and He@C₇₀

(ヘリウム原子のX線観測、ならびにヘリウム原子内包C₆₀とC₇₀への窒素原子挿入)

著者： Yuta Morinaka, Satoru Sato, Atsushi Wakamiya, Hidefumi Nikawa, Naomi Mizorogi, Fumiyuki Tanabe, Michihisa Murata, Koichi Komatsu, Ko Furukawa, Tatsuhisa Kato, Shigeru Nagase, Takeshi Akasaka & Yasujiro Murata

ジャーナル名： Nature Communications, 2013, 4 doi: 10.1038/ncomms2574

発行日： 2013年3月5日

<問い合わせ先>

村田 靖次郎 (むらた やすじろう)

京都大学 化学研究所 教授

赤阪 健 (あかさか たけし)

筑波大学 生命領域学際研究センター 教授