

(京大院理,¹ 阪大院工,² 都立大院理,³ マックス・プランク核物理学研究所⁴)

○ 若林知成,¹ 山口康隆,² 加藤将樹,¹ 百瀬孝昌,¹ 鈴木信三,³
阿知波洋次,³ 片浦弘道,³ ウォルフガング・クレッチマー⁴

【序】炭素は結合様式の多様性から、直鎖/環状構造、平面的グラファイト構造、三次元的ダイヤモンド構造など様々な形態をとる。フラーレンやナノチューブはグラファイト構造を基調とする同素体であり、これまで無定形あるいはアモルファスと呼ばれてきた物質群の中から純物質あるいは新しい結晶形態として特徴づけられたものととらえることができる。

結合様式の違いは物質の熱力学的な安定性を規定する。従って、ある同素体から他のより安定な同素体への構造変化の過程は発熱的である。単層ナノチューブに写真用のフラッシュ光を照射すると希ガス中や真空中で発熱的に反応し、開いたグラファイト構造に変化する[1]。不飽和度の高いデヒドロアヌレン骨格を有する炭化水素は真空中 200°C 以上で激しく反応し、グラファイト微粒子に変化する[2]。フラーレン生成の実験では、パルスレーザー光照射から一定時間経過の後に、炭素蒸気からの黒体輻射の強度の増加が観測されており、フラーレン分子の生成に伴う発熱過程に起因するとされている[3]。

本研究では炭素分子を低温マトリックス中に捕足した後にマトリックスのみを蒸発させる手法を用いて、炭素分子の凝集過程における構造変化と発熱過程との関係を調べている[4]。

【実験】炭素棒にパルスレーザー光を集光して得られる炭素蒸気を過剰のネオンガスとともに約 4 K に冷却した基板上に吹付けて固化し、マトリックス試料とした。次に試料をネオンの昇華する温度まで昇温し、その変化を可視吸収分光法、ラマン分光法を用いて追跡した。

【結果と考察】直鎖構造の炭素分子 C_n ($n=3-17$) が試料中に捕足されていることを電子スペクトルおよび文献[5]で確認した。昇温実験では可視吸収スペクトルの変化を調べた (図 1)。サイズの小さな C_3 ($\tilde{A}^1\sigma_u \rightarrow \tilde{X}^1\sigma_g^+$, 405 nm) や C_6 (${}^3\sigma_u \rightarrow \tilde{X}^3\sigma_g^+$, 511, 461, 450 nm) はネオンが激しく昇華し始める ~14 K に到るまでに減少し、一方、より大きな C_{15} ($\sigma_u^+ \rightarrow \tilde{X}^1\sigma_g^+$, 420 nm) や C_{17} ($\sigma_u^+ \rightarrow \tilde{X}^1\sigma_g^+$, 460 nm) は増加した。16 K までにマトリックスはほぼ昇華し尽くすが、その間に分子吸収帯は消失し、連続吸収帯が現われた (無色から褐色に変化)。この変化は、マトリックスの昇華に伴い、マトリックス中に埋め込まれていた分子が表面で凝集することで説明できる。連続帯の出現は非局在化したパイ電子をもつポリマーの形成を示唆する。

このポリマーの特徴を調べるために昇温途中の試料 (~16 K) を 4 K に冷却し、*in situ* ラマン分光を行った (励起光 532 nm, 分解能 0.4 nm)。図 2 にそのスペクトルを示す。振動数が 1650 cm^{-1} 以下のバンドはいわゆるグラファイト的なアモルファスカーボンのバンドに似ている[6]。フィッティングに用いた 3 つのガウス関数は低波数側からそれぞれ、グラファイトの disorder-induced A_{1g} 、 E_{2g} 、および disorder-induced split E_{2g} モードに対応する。高振動数側の $1800-2200\text{ cm}^{-1}$ のバンドは鎖状炭素結合の伸縮振動に由来すると考えられる。その根拠は、① 直鎖構造をもつ炭素分子が前駆体として試料中に豊富に存在すること、② 直鎖分子 C_n ($n=3-20$) がこの振動数領域に赤外またはラマン活性の振動モードをもつこと[7]、③ ラマンバンドの位置と波形が他の方法で生成したカルビン化合物のそれに類似すること[8,9]が挙げられる。以上の結果から、直鎖構造をもつ炭素分子の凝集によって鎖状炭素結合を保持する凝集体が生成することが明らかになった。

昇温実験では表面に生成した凝集体が閃光を放ちながら瞬時に反応する現象（フラッシュ現象）がしばしばみられた[4]。その発光スペクトルは約 2500 K の黒体輻射で説明できる。輻射温度と継続時間およびマトリックス中に含まれる炭素の量から見積った輻射エネルギーは ~ 0.21 eV/atom であった。われわれはこの発熱を、鎖状構造からより安定なグラファイト構造への結合組み換えに伴うポテンシャルエネルギーの解放ととらえている[4]。この実験値は平均的な結合エネルギーから見積った炭素鎖構造とグラファイト構造とのエネルギー差 1.2-1.4 eV/atom よりも数倍小さいが、このことは、フラッシュ後の生成物（微粒子）が完全なグラファイトではなく（ラマン分光および電子顕微鏡観察の結果に一致）、グラファイトに比べてかなり不安定なものであると考えるとうまく説明できる。ここで述べたフラッシュ現象の描像と熱力学的考察は、最近行った分子動力学計算の結果と矛盾しない[10]。

【参考文献】

- [1] P. M. Ajayan *et al.*, *Science* **296**, 705 (2002).
- [2] R. Boese, A. J. Matzger, K. P. C. Vollhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 2052 (1997).
- [3] S. Suzuki *et al.*, *Eur. Phys. J. D* **16**, 369 (2001).
- [4] 若林知成, 分子構造総合討論会 2002, 講演要旨集 p. 15.
- [5] M. Wyss, M. Grutter, J. P. Maier, *Chem. Phys. Lett.* **304**, 35 (1999), and references therein.
- [6] J. R. Dennison, M. Holtz, G. Swain, *Spectroscopy* **11**, 38 (1996).
- [7] P. Freivogel, M. Grutter, D. Forney, J. P. Maier, *Chem. Phys.* **216**, 401 (1997).
- [8] J. Kastner, H. Kuzmany, L. Kavan, F. P. Dousek, J. Kürti, *Macromolecules* **28**, 344 (1995).
- [9] L. Ravagnan *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 285506 (2002).
- [10] 山口康隆, 若林知成, 本討論会次講演.

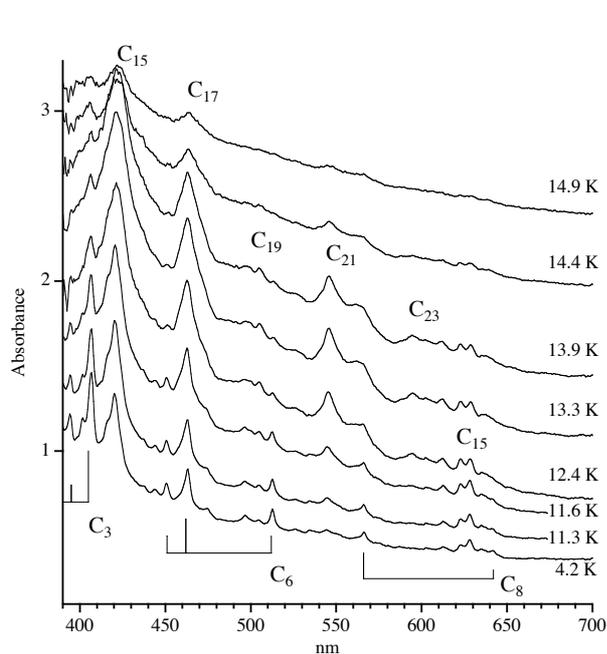
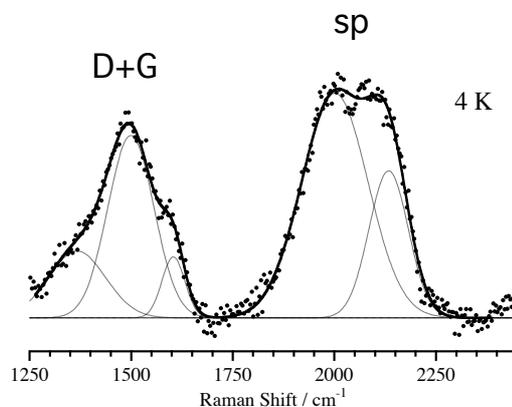


図 1 (上). 炭素分子を含むネオンマトリックス昇温時の可視吸収スペクトルの変化。



Frequency*	Width*	Amplitude	Assignment
λ	$\Delta \lambda_{FWHM}$	A	
2134	113	81	sp polyyne [§] (≡C≡C≡)
2001	191	123	sp cumulene [§] (=C=C=)
1603	65	33	sp ² disorder-induced (E_{2g})
1499	133	100 [†]	sp ² graphitic (E_{2g})
1367	165	36	sp ² disorder-induced (A_{1g})

*In cm^{-1} . †Relative amplitudes normalized to this value. §Ref. [9].

図 2 (右上). 鎖状炭素分子凝集体のラマンスペクトル。

表 1 (右). ラマンスペクトルのガウス関数によるフィッティングパラメーターおよび帰属。