

FT-ICR によるレーザー蒸発クラスターの質量分析

FT-ICR Studies of Laser-Vaporized Cluster Beam

丸山 茂夫 (東大工), 吉田 哲也 (東大院工), 河野 正道 (東大工), 井上 修平 (東大院工)

Shigeo Maruyama, Tetsuya Yoshida, Masamichi Kohno and Shuhei Inoue

For the experimental treatment of clusters, a FT-ICR (Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance) spectrometer with a direct injection supersonic cluster beam source was implemented. Newly designed ICR cell in 6 Tesla superconducting magnet was proved to give a high mass-resolution for positive and negative cluster ions. With this mass-spectrometer, pure carbon and metal-carbon binary clusters generated by the laser-vaporization supersonic-expansion cluster-beam source were studied. A special condition was found where only C_{60}^+ was observed for pure carbon clusters. Furthermore, the positive lanthanum-carbon, yttrium-carbon and scandium-carbon binary clusters showed only MC_{2n}^+ signal in the range of $36 \leq 2n \leq 76$ with strong magic numbers at MC_{44}^+ , MC_{50}^+ and MC_{60}^+ . Characteristics of these small clusters were compared with results of molecular dynamics simulations.

Key Words : Cluster, Mass Spectroscopy, Laser, Carbon

1. はじめに

分子動力学法や量子分子動力学法の適用によって分子スケールでの伝熱現象の理解が急速に進んでおり、これらの計算の結果を直接に評価できる実験的研究が渴望されている。さらに、薄膜生成プロセスなどで原子・分子クラスターの挙動が重要な問題となり、これらの基礎的な理解の必要性も高まってきている。そこで、著者らはレーザー蒸発・超音速膨張クラスタービーム源によって生成された炭素クラスターおよび金属原子が配位した炭素クラスターの質量分析を、潜在的に極めて高い質量分解能を有し、大きなクラスターを扱えるフーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴質量分析 (Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance, FT-ICR) 装置を用いて行った。

2. FT-ICR 質量分析の原理

FT-ICR 質量分析は強磁場中でのイオンのサイクロトロン運動に着目した質量分析手法であり、原理的に 10,000 amu 程度までの大きなイオンの高分解能計測が可能である⁽¹⁾。その心臓部である ICR セル (Fig. 1) は 6 テスラの一様な強磁場中に置かれている。内径 42 mm 長さ 150 mm の円管を縦に 4 分割した形で、2 枚の励起電極 (Excite) と 2 枚の検出電極 (Detect) がそれぞれ対向して配置され、その前後をドア電極が挟む。一様な磁束密度 B の磁場中に置かれた電荷 q 、質量 m のクラスターイオンは、ローレンツ力を求心力としたイオンサイクロトロン運動を行うことが知られており、その周波数 $f = qB/2\pi m$ は、比電荷 q/m によって決まる。

質量スペクトルを得るためには、クラスターイオン群に適当な変動電場を加え、円運動の半径を十分大きく励起した上で検出電極間に誘導される電流を計測する。例として、Fig. 2 に励起波形とフラーレン混合物を励起したときの検出波形を示す。励起波形としては周波数平面での任意の形を逆フーリエ変換して求める SWIFT⁽²⁾ という方法を用いてお

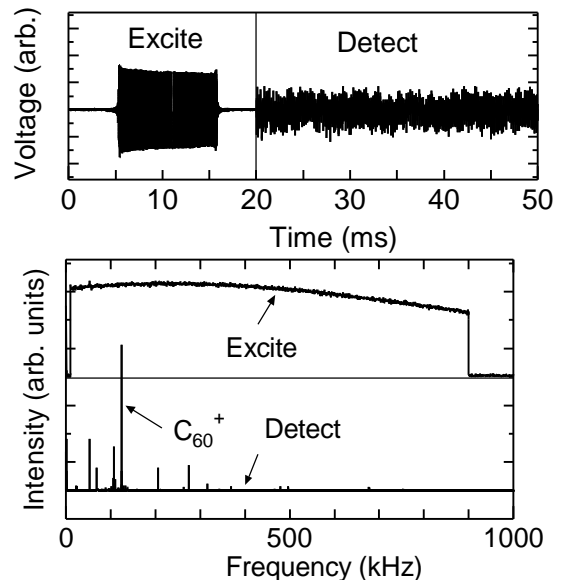


Fig. 2 Example of excite and detect waveforms.

り、10kHz～900kHzの範囲を励起した。Fig. 2における励起信号は質量スペクトルを得ると同じ検出過程を経て測定しており、その過程の電気的特性によって少し変形している。励起が終わった直後に観察された検出波形 (50 ns 幅で 1M 個のデータサンプリング) は少なくとも 50ms 程度の間続いており、これのフーリエ成分から、 C_{60} (123.8kHz) に対応するピークが明瞭に観察される。

なお、イオンの半径方向の運動がサイクロトロン運動に変換され、さらに軸方向の運動をドア電極によって制限されるとイオンは完全にセルの中に閉じこめられる。この状態で、レーザーによる解離や化学反応などの実験が可能である^(1,3)。

3. 実験装置と方法

実験装置の概略を Fig. 3 に示す。ICR セルは内径 84mm の超高真空用ステンレス管 (SUS316) の中に納められ、この管が NMR 用の 6 テスラの超伝導磁石を貫く設計となっている。2 つのターボ分子ポンプ (300ℓ/s) とこれらの前段のターボ分子ポンプ (50ℓ/s) が強磁場の影響を避けて床に置かれている。この排気系によって、背圧 3×10^{10} Torr の高真空が実現できる。

Fig. 3 左部分のレーザー蒸発クラスター源は、著者らが

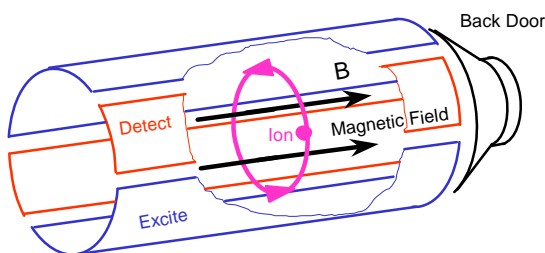


Fig. 1 Schematics of ICR cell.

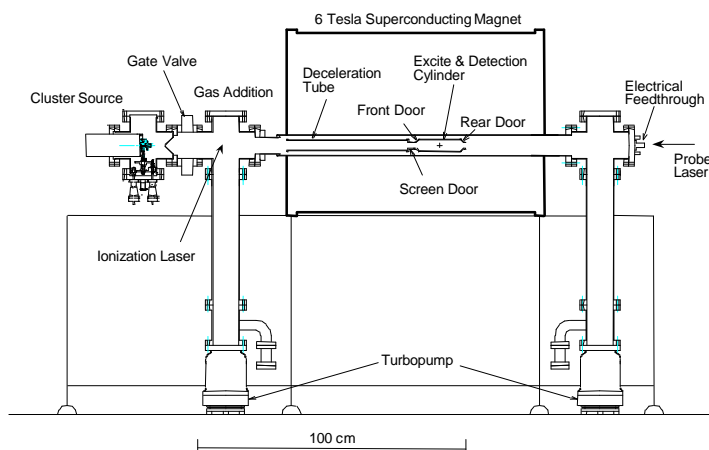


Fig. 3 FT-ICR apparatus with direct injection cluster beam source

TOF 質量分析に用いたものと同様の設計である⁽⁴⁾。クラスター源で生成されたクラスタービームはスキマーと減速管を通過した後 ICR セルに直接導入される。減速管はクラスターイオンが管の中央付近に到達するまで 0V に保たれており、その後瞬時のうちに負の一定電圧に下げられる。クラスターは減速管を出て Front Door に到達するまでの間に一定値の並進エネルギーを奪われる。ICR セルの前方には一定電圧に保つ Front Door と、クラスタービーム入射時にパルス的に電圧を下げイオンをセル内に取り込む Screen Door、後方には Back Door 電極を配置してある。それぞれ $\pm 10V$ の範囲で電圧を設定でき、減速管で減速されたクラスターイオンのうち Front Door の電圧を乗り越えて Back Door の電圧で跳ね返されたものがセル内に留まる設計である。

4. 実験結果

クラスタービームを ICR セルに直接導入した炭素クラスターの質量スペクトルが Fig. 4 である。ここでは蒸発用レーザーとして Nd:YAG 2 倍波を用い、炭素クラスターの正イオンをトラップした。図中の数値はパルスバルブに流す電流値を表しており、電流値が高いほどクラスター源に流れるガス圧が高いことを示している。Fig. 4 (a)では C_{60} のサッカーボール構造の発見の元となった炭素クラスターの正イオンの典型的な質量スペクトルが得られている⁽⁵⁾。Fig. 4 (b)の条件ではほとんど C_{60} のみが生成しており、さらにガス圧の低い(c)の条件では奇数個の炭素原子からなるクラスターも観察された。これらの圧力依存性を、著者らの分子動力学法によるシミュレーションの結果^(6,7)と比較すると極めて良い対応がみられる。すなわち、ガス圧が低い状態がシミュレーションの時間の短い場合と対応すると考えられ(衝突の回数が少ない)、クラスタリングの途中段階でフリーズしたものと考えると、 C_{50} 程度以下では、必ずしも閉じたケージ構造を取らずに、一定の割合でランダムケージとなるか多重環構造となるかが決まる。炭素数が増えるとともに、閉じたケージ構造にアニールする傾向が強まり、 C_{50} 程度以上ではほとんどが閉じた構造となる。幾何学のオイラーの定理によると全ての原子が sp^2 結合を持つとき、原子の数が偶数でない閉じた多面体構造を取り得ない。ただし、シミュレーションの結果によればこれらの場合も必ずしも完全なフラレン構造(5, 6員環のみ)とは限らない。衝突回数が増えるとともにクラスターの成長が進み、十分にアニールも進行していれば、ほとんどの場合に安定な C_{60} で成長が一旦止まる (Fig. 4(b))。ところが Fig. 4(b)の C_{60} はすべて完全な Ih 対称のものではなく、ここで十分なアニールの前に衝突があるとさらに成長したり、場合によっては

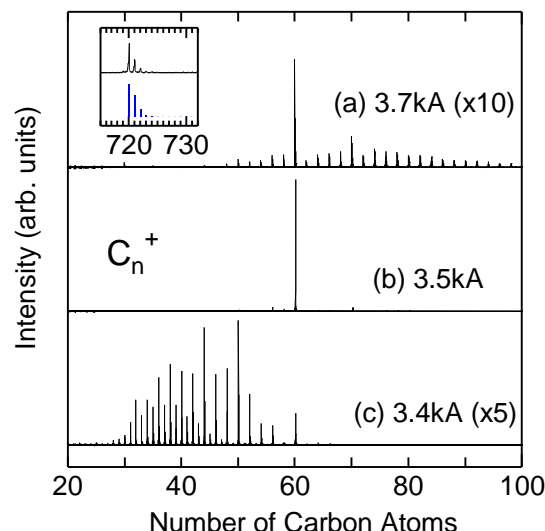


Fig. 4 Dependence of Helium gas pressure on the carbon cluster cation mass distribution.

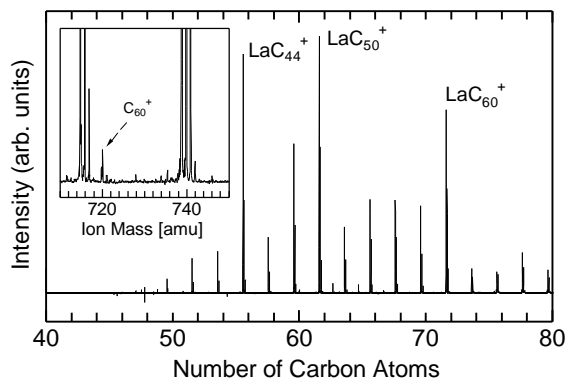


Fig. 5 Lanthanum-carbon binary clusters

一旦比較的不安定な大きめのクラスターに成長した後で解離も起こりえて、Fig. 4(a)となると考えられる。

Fig. 5 は、ランタン・炭素混合クラスターの質量スペクトルである。La は金属内包フラレンを生成しやすい金属として良く知られており^(8,9)、アーク放電法で効率よく La 内包フラレンを生成する材料(炭素と La を 130:1 で混合し焼結したもの)をサンプルとして用いた。得られたクラスターのほとんどが La 原子 1 つを含む混合クラスターになっている(LaC_{2n}^+ : $36 \leq 2n \leq 76$), 純粋な炭素クラスターはほとんど観測されない(拡大図中の C_{60}^+ 参照)。また LaC_{44}^+ , LaC_{50}^+ , LaC_{60}^+ が魔法数として観測された。また、観察された領域では奇数個の炭素と金属混合クラスター (LaC_{2n+1}^+) は生成されず、偶数個の炭素・金属混合クラスター (LaC_{2n}^+) のみが生成された。このことよりすべての炭素原子が sp^2 結合を持っていると考えられ、すべての金属・炭素混合クラスターがほぼ閉じた構造を取っていると予想される。さらにフラレンに内包されることが知られている Y, Sc, Gd との混合クラスターも La と同様の結果となった。

参考文献

- (1) S. Maruyama et al., Rev. Sci. Instrum., 61-12, 3686 (1990).
- (2) A. G. Marshall et al., Fourier Transforms in NMR, Optical, and Mass Spectrometry, Elsevier (1990).
- (3) S. Maruyama et al., J. Chem. Phys., 93-7, 5349 (1990).
- (4) S. Maruyama et al., Microscale Thermophysical Engineering, 1-1, 39 (1997).
- (5) H. W. Kroto et al., Nature, 318, 162 (1985).
- (6) Y. Yamaguchi et al., Chem. Phys. Lett., 286-3,4, 336 (1998).
- (7) S. Maruyama et al., Chem. Phys. Lett., 286-3,4, 343 (1998).
- (8) Y. Chai et al., J. Phys. Chem., 95, 7564 (1991).
- (9) K. Kikuchi et al., Chem. Phys. Lett., 188, 177 (1992).