

FT-ICR による金属内包フラレン生成過程の検討

FT-ICR Studies for Generation Mechanism of Metal-Containing Fullerene

伝正 丸山 茂夫 (東大工) 機学 *吉田 哲也 (東大工院)
化正 河野 正道 (東大工) 機学 井上 修平 (東大工院)
伝正 井上 満 (東大工)

Shigeo MARUYAMA^{1,2}, Tetsuya YOSHIDA¹, Masamichi KOHNO², Shuhei INOUE¹ and Mitsuru INOUE¹

¹Dept. of Mech. Eng., The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656

²Engineering Research Institute, The University of Tokyo, 2-11-16 Yayoi, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656

For the experimental treatment of clusters, a FT-ICR (Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance) mass spectrometer with a direct injection supersonic cluster beam source was implemented. The 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, metal-carbon binary clusters generated by the laser-vaporization supersonic expansion cluster beam source were studied. The FT-ICR mass spectra of metal-carbon composite clusters were compared for various sample materials used for arc-discharge generation of metal-containing fullerene; La-C, Y-C and Sc-C.

Key Words : Cluster, Laser Vaporization, Fullerene, Mass Spectroscopy, FT-ICR

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必要とされている。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。特に炭素クラスターに関しては、フラレンや金属内包フラレン等の発見により新分子材料として注目されているが、その生成機構は依然として未知であり、生成機構の解明に向けてフラレン生成の途中に現れるクラスターの実験的検討が渴望されている。そこで、レーザー蒸発・超音速膨張クラスタービーム源を、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う⁽¹⁾ 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)装置に取り付け、レーザー蒸発によって生成された金属・炭素混合クラスターを直接導入し FT-ICR 質量分析を行った。

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。その心臓部である ICR セルは 6 Tesla 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 枚の励起電極と 2 枚の検出電極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。

3. 実験装置 実験装置の概略を Fig. 1 に示す。ICR セルは内径 84 mm 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 Tesla 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(300 ℓ/s)とこれらの前段のターボ分子ポンプ(50 ℓ/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。

本報では ICR セルへのクラスタービーム直接導入を達成するために、前報⁽²⁾の装置に新たにレーザー蒸発・超音速膨張クラスタービーム源(Fig. 2)を取り付けた。このクラスター源は、著者らが TOF 質量分析に用いたもの⁽³⁾と同様の設計である。クラスター源で生成されたクラスタービームはスキマ

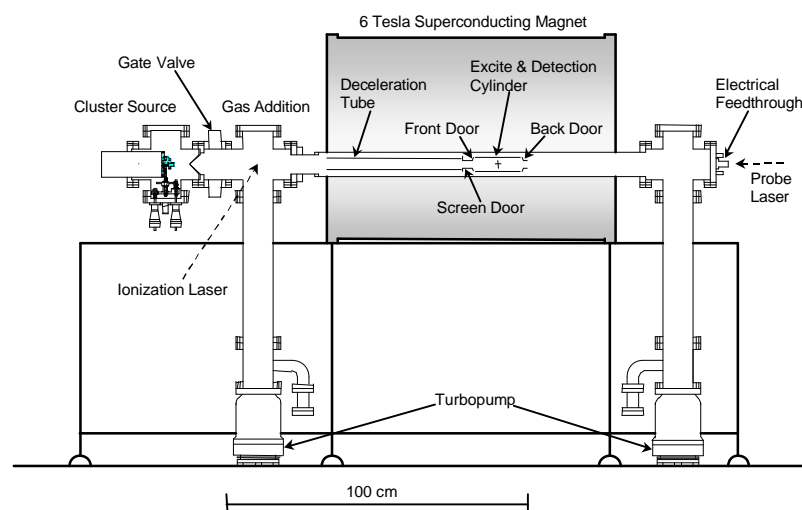


Fig. 1 FT-ICR apparatus with direct injection cluster beam source

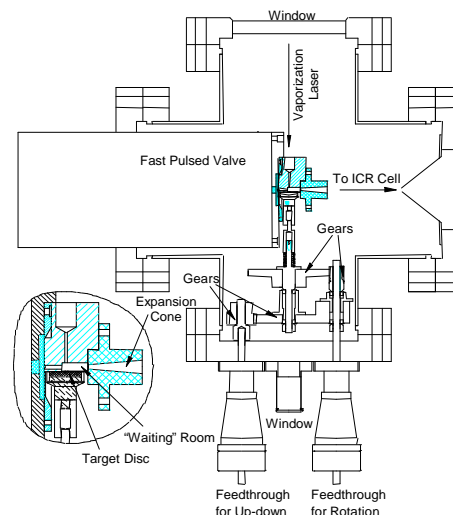


Fig. 2 Cluster beam source

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±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. 結果と考察

Fig. 3は、金属・炭素混合クラスター、Sc-C (同(a)), Y-C (同(b)), La-C (同(c))の質量スペクトルである。族のSc, Y, Laは金属内包フラーレンを生成しやすい金属として知られており、アーク放電法で効率よく金属内包フラーレンを生成する材料(炭素と金属の割合が原子数比で130:1となるように混合し焼結したものを)をサンプルとして用いた。La-CとY-Cに関しては得られたクラスターのほとんどが金属原子1個を含む混合クラスターになっており、純粋な炭素クラスターはほとんど観測されない。一方Sc-Cの場合純粋な炭素クラスターのほうがわずかに優位であった。配位する金属原子の種類に関係なく共通の傾向として、生成した金属・炭素混合クラスターのほとんどのもが金属原子が1個だけ炭素クラスターに配位しているものであり(MC_{2n}^+ ; $36 \leq 2n \leq 76$), また MC_{44}^+ , MC_{50}^+ , MC_{60}^+ が魔法数として観測された。さらに、奇数個の炭素と金属の混合クラスター(MC_{2n+1}^+)は生成されず、偶数個の炭素・金属混合クラスター(MC_{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 結合で閉じた炭素ケージ構造を取っていると予想される。

また、クラスター源でのガス圧を大きくしてより大きなサイズのクラスターが生成される条件で実験を行うと(Fig. 4), Sc-CとY-Cでは金属原子が2個配位した混合クラスターが観測された。Fig. 4(a)の横軸を拡大したFig. 5より、炭素のみクラスターと金属原子が1個あるいは2個配位した混合クラスターを明瞭に見分けることができる。 $M_2C_{2n}^+$ が観測される炭素数は、Sc-C, Y-Cについてそれぞれ下限が存在し、 $Sc_2C_{54}^+$, $Y_2C_{64}^+$ より小さいクラスターは観測されなかった。金属原子が炭素ケージの外に付いているとするとこのような明瞭なサイズ下限は考えにくく、これらのクラスターはすべて金属内包型と考えられる。

これらの結果から、純粋な炭素クラスターがほとんど観測されないLa-Cでは、クラスターの成長過程においてかなり早い段階でほとんどの場合La原子が核となり金属内包フラーレンを形成すると考えられる。またSc-Cの場合純粋な炭素クラスターがかなり観察されており、このことからもクラスター生成過程における金属原子の影響は比較的小さいものと思われる。実際、観察された純粋な炭素クラスターの質量分布は典型的な正イオン炭素クラスターの分布とほぼ一致しており、これらのクラスターが金属原子の干渉をほとんど受けずに生成したことを示唆している。単純な比較は困難であるがこれらの結果は分子動力学法による金属内包フラーレン生成機構に関する計算結果⁽⁴⁾とよく付合する。

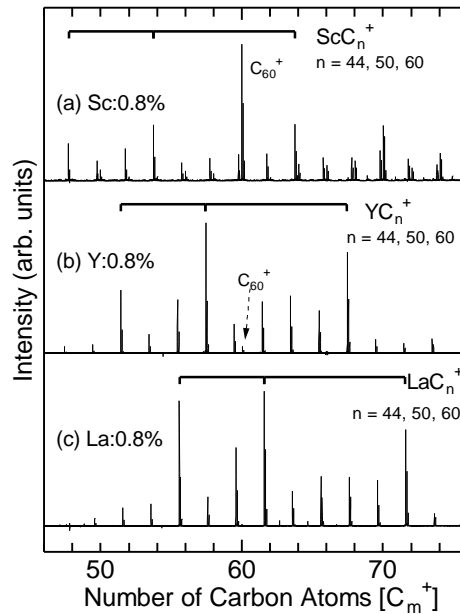


Fig. 3 Mass spectra of metal-carbon binary clusters (lower pressure)

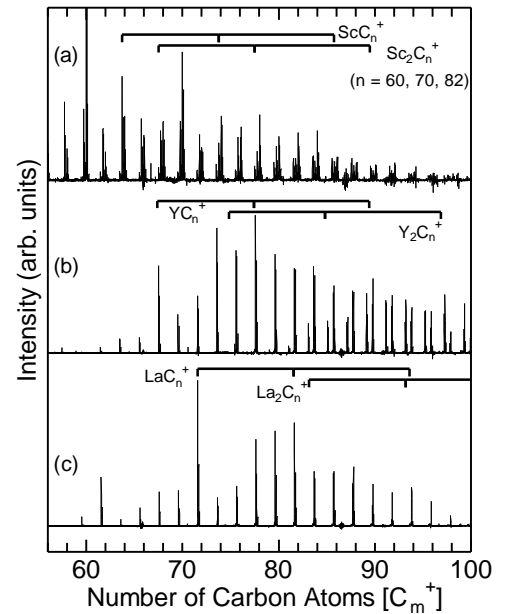


Fig. 4 Mass spectra of metal-carbon binary clusters (higher pressure)

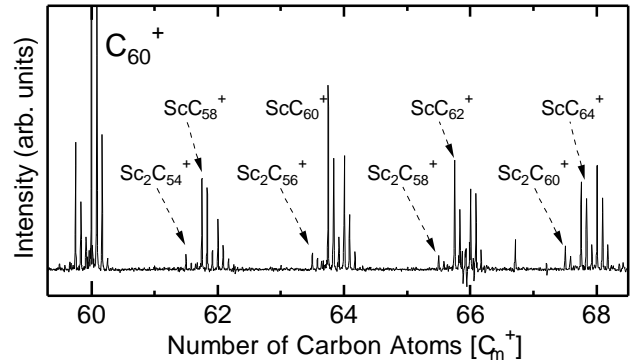


Fig. 5 Mass spectrum of Sc-C binary clusters (around ScC_{70}^+)

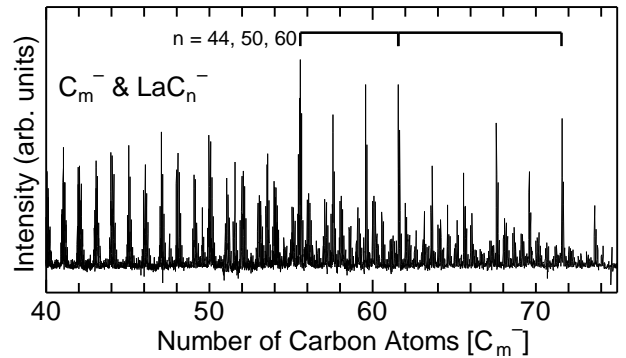


Fig. 6 Mass spectrum of La-C binary cluster anions

Fig. 6はLa-C混合クラスター負イオンの質量スペクトルである。一般にクラスターの温度が低いものが負イオンとして観察されると考えられる。偶奇の純粋炭素クラスターが観察されることから純粋炭素クラスターは閉じていないと考えられるが、金属を含むクラスターは陽イオンと同様の傾向を示し、恐らく反応性の極めて高い金属を内包したクラスターのみが測定されているものと考えられる。この結果も前述のLa原子が核となりクラスタリングが進むことを強く示唆している。

参考文献 (1) S. Maruyama et al., *Rev. Sci. Instrum.*, **61-12** (1990), 3686. / (2) 丸山, 他3名, *第34回伝熱シンポ* (1997), 685. / (3) S. Maruyama et al., *Micro. Thermophys. Eng.*, **1-1** (1997), 39. / (4) Y. Yamaguchi & S. Maruyama, *Proc. 5th ASME/JSME Thermal Engng. Conf.* (1999), AJTE99-6508.