

FT-ICR 質量分析装置によるレーザー蒸発炭素クラスターの研究

丸山 茂夫^{*1}, 吉田 哲也^{*2}, 河野 正道^{*3}

FT-ICR Studies of Laser Desorbed Carbon Clusters

Shigeo MARUYAMA, Tetsuya YOSHIDA and Masamichi KOHNO

For experimental treatments of atomic 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 cluster beam source condition was found where only C_{60}^+ was observed for pure carbon clusters. Furthermore, 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 : Microscale Heat Transfer, Cluster, Laser, 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渴望されている。例えば、光と物質の干渉の問題を取り扱うために開発されつつある量子分子動力学法⁽¹⁾によって最も取り扱いやすい物理的な境界条件は、原子や分子が数個から数百個集まったクラスターであり、実験的にもクラスターに関する知見が得られれば直接の比較が可能となる。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が高まってきている。

特に、炭素クラスターに関しては、Kroto ら⁽²⁾によって発見されたフラレンと呼ばれる新しい分子構造が

その後のアーク放電法^(3,4)や高温高压レーザー蒸発法^(4,5)の大量合成により実証され、マクロな新分子材料として注目をあびている。さらに、高次フラレン⁽⁶⁾、金属内包フラレン⁽⁷⁻⁹⁾やカーボンナノチューブ^(10,11)が発見されているが、その生成機構解明⁽¹²⁻¹⁴⁾については再びクラスターレベルでの研究が不可避と考えられる。

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、シリコンクラスター、銀クラスターなどの質量分析をレフレクトロン型飛行時間法 (TOF) を用いて行ってきたが⁽¹⁵⁾、炭素と金属原子との 2 成分クラスターのように複雑な質量スペクトルとなる場合や比較的大きなクラスターを取り扱う場合には質量分解能に限界があった。そこで、本報では、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おう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) 装置を設計製作し、その基本性能を確認した。さらに、FT-ICR 装置にレーザー

原稿受付

*1 正員, 東京大学工学部総合試験所 (〒113-8656 東京都文京区弥生 2-11-16)

*2 東京大学大学院工学系研究科機械工学専攻 (〒113-8656 文京区本郷 7-3-1)

*3 東京大学工学部総合試験所

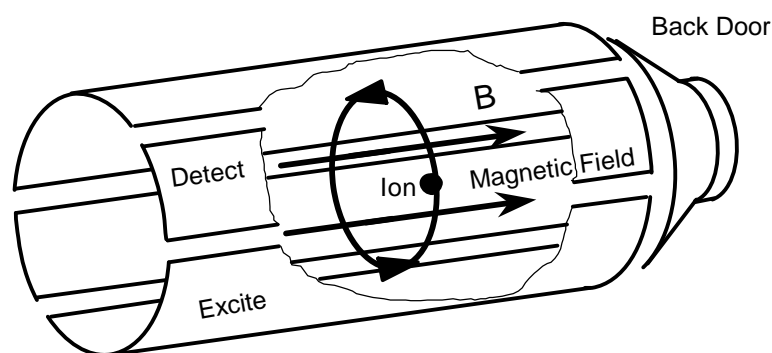


Fig. 1 Schematics of ICR cell.

蒸発・超音速膨張クラスタービーム源を取り付け⁽¹⁶⁾，レーザー蒸発によって生成される炭素クラスターおよび金属・炭素2成分クラスターの質量分析を行った。

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⁽¹⁷⁾．その心臓部である ICR セルは(図 1)，6 テスラの一様な強磁場中に置かれており，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 : 120° sectors)と 2 枚の検出電極(Detect : 60° sectors)がそれぞれ対向して配置され，その前後をドア電極(開口 22 mm)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，イオンの速度を v ，円運動の半径を r とすると $mv^2/r = qvB$ の関係より，イオンの円運動の周波数 f は $qB/2\pi m$ となり，クラスターの質量 m に反比例する．

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うえで検出電極間に誘導される電流を計測する．例として，図 2 に励起波形と後述のフラーレン混合物を励起したときの検出波形(2 枚の検出電極を差動アンプで増幅したもの)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(stored waveform inverse Fourier transform)という方法^(18,19)を用いており，図 2 では 10kHz ~ 900kHz の範囲を励起した．図 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，検出測定後の電気的特性によって若干変形している．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 50ms 程度以上の間続

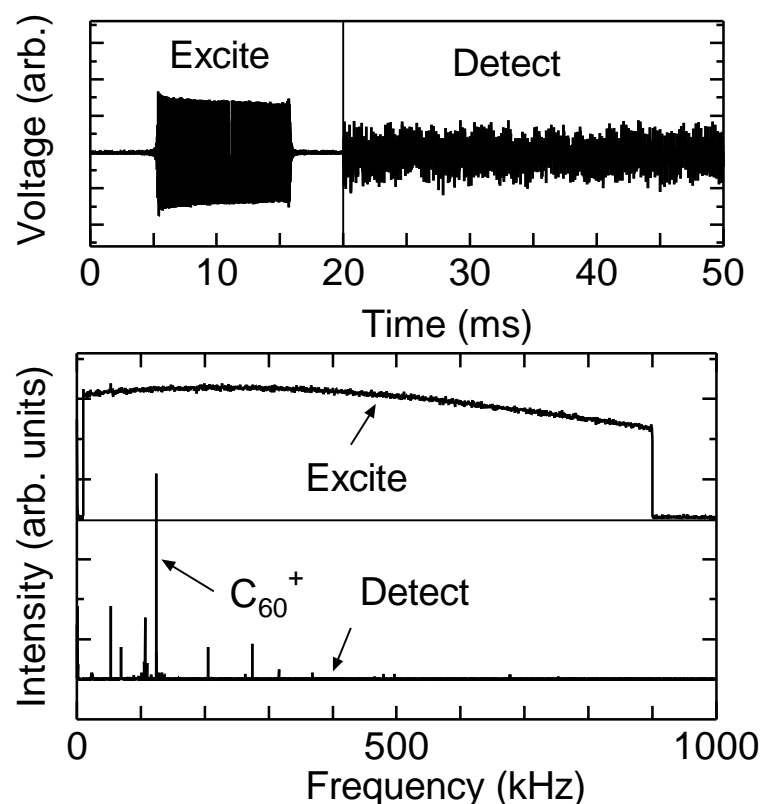


Fig. 2 A example of 'excite' and 'detect' waveforms.

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数分間閉じこめられる．この状態で，レーザーによる解離⁽¹⁷⁾や化学反応⁽²⁰⁾などの実験が可能である．

設計した実験装置の概略を図 3 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 用の均質な 6 テスラの超電導磁石(Oxford 250/84)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)が強磁場から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．

最初は，図 3 左部分のレーザー蒸発クラスター源を取り付けずに，固体試料を ICR セルの近傍(Front Door より 15 mm)に固定して，これを外部(図 3 の右側)からレーザー蒸発・イオン化させることによってクラスターイオンを生成した．最初の FT-ICR 装置の性能試験には，銀原子を用い， Ag^{107} ， Ag^{109} の 2 つの天然同位体のピーク周波数から磁場の強度を校正した．この結果， $B = 5.804$ T となり，初期励磁時の仕様 $B = 5.87$ T とよく一致する．本報の以下の質量分析の結果を整理すると，恐らくはクラスターイオンの励起半径の差異によって有効な磁場強度を $\pm 0.2\%$ 程度の範囲で補正す

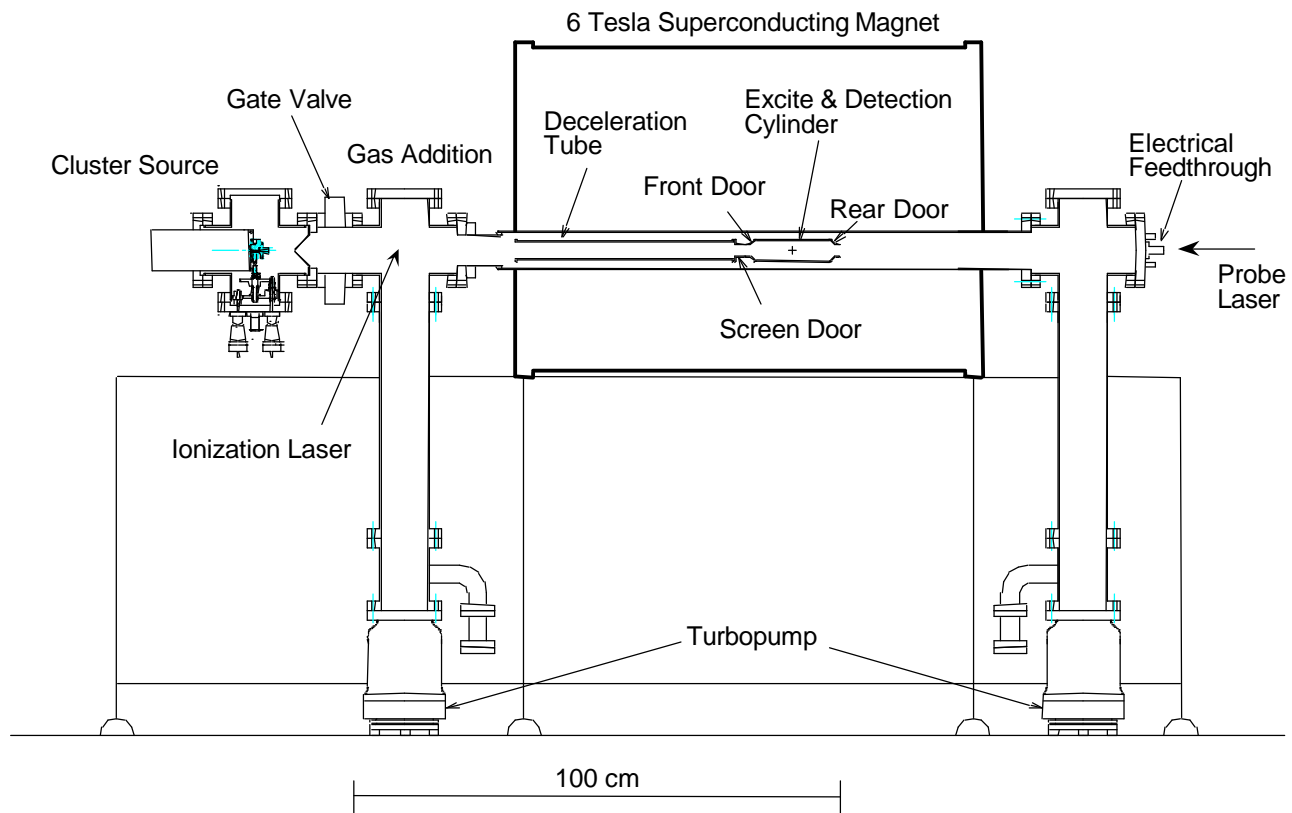


Fig. 3 FT-ICR apparatus with direct injection cluster beam source

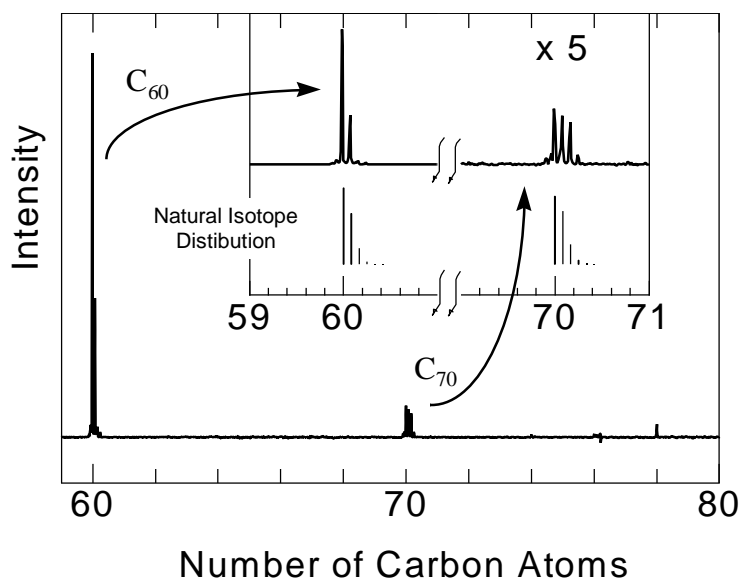


Fig. 4 Mass spectrum of extracted fullerene sample.

る必要があった．この補正は，1000 amu の質量範囲で ± 2 amu 程度と対応する．

図 4 に本研究室のアーカ放電装置⁽²¹⁾で生成したフラーレンサンプルの質量スペクトルの例を示す．フラーレンサンプルは，黒鉛のアーカ放電によって得られた陰極堆積物に，同じく黒鉛のアーカ放電によって得られたフラーレンをトルエンによって染み込ませ，乾燥させて作った．この試料を ICR セル近傍に配置してレーザー蒸発 (Nd:YAG 2 倍波, 1.5 mJ/pulse, 直径約 0.5mm に集光, 10 Hz で 3 s 照射) させた． C_{60}^+ と C_{70}^+ に相当する質量に顕著なピークが見られ，かつ，これらの解

離クラスターに対応するピークは一切現れていないことが分かる．また， C_{60}^+ および C_{70}^+ ピークの横軸を引き延ばしたものを 1.108% の C^{13} 天然同位体から計算した同位体分布と比較するとよい一致が見られ，少なくとも 1000 amu 程度の質量範囲で 1 amu の質量分解能が極めて容易に得られることが分かる．二段加速やリフレクトロンを用いた TOF 質量分析装置⁽¹⁵⁾ よりはるかに高い分解能であるとともに，測定段階で分解能を向上させるための調整が一切必要ない．

3. クラスター源と クラスタービーム直接導入

図 5 に示すレーザー蒸発クラスター源は，6 インチの 6 方向 UHV クロスにパルスバルブ，サンプル駆動機構，レーザー窓，ターボポンプ，スキマーを配置したものである．およそ 50 μ s のヘリウムガスパルスと同期して蒸発用レーザー (Nd: YAG 2 倍波) をサンプル上に約 1 mm に集光する．ヘリウムガスと共にノズルに運ばれたサンプルの蒸気はヘリウム原子と衝突することで冷却されクラスター化し，その後右方のノズルからヘリウムガスと共に超音速膨張しヘリウムに冷却されながら噴射する．こうして生成されたクラスタービームはスキマー (直径 2 mm) によって軸方向直進成分のみが後方に送られる．また，ノズル形状がフラーレンなどのクラスターの生成条件と密接に関係するため，

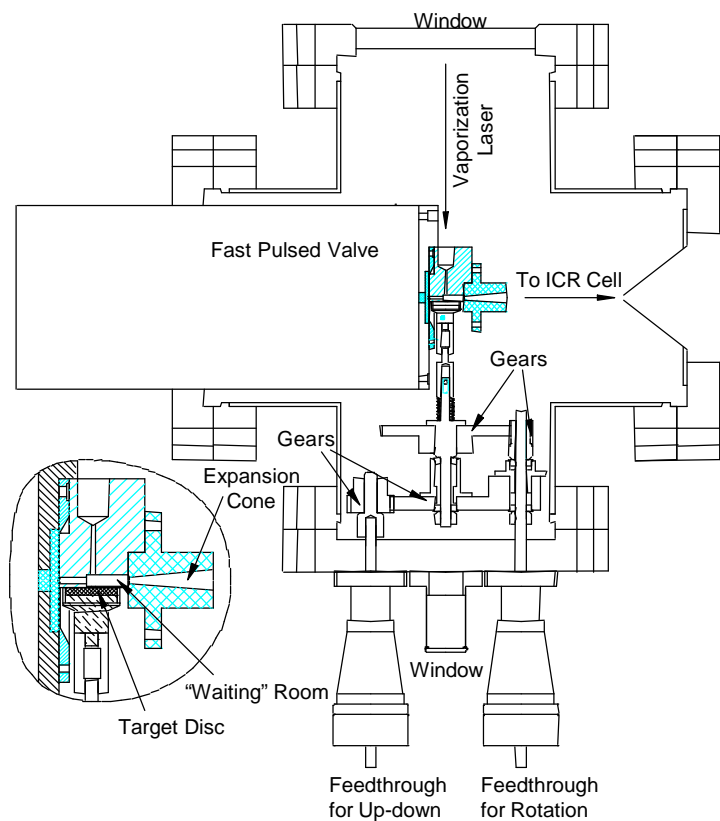


Fig. 5 Supersonic laser-vaporization cluster beam source

ノズル部分の交換が容易にでき、かつ、サンプルの移動を簡単な機構で実現できるような設計になっている。

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。減速管はヘリウムの超音速で飛行するクラスターイオンの並進エネルギーを一定値だけ奪うために、パルス電圧が印可可能となっている。クラスターイオンが減速管の中央付近に到達するまで 0 V に保ち、その後瞬時のうちに負の一定電圧に下げる。こうすることで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並進エネルギー分だけ減速される。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、後方には一定電圧の Back Door 電極を配置してある。それぞれ $\pm 10\text{V}$ 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。

減速管を用いた実験の例を図 6 に示す。サンプルはシリコンウェハーをディスク状に加工したものを用いた。減速管の電圧を -10V にすると、計算上 $15 \sim 20\text{eV}$ の並進エネルギーをもったクラスターイオンが ICR セルに留まる。これは約 $750\text{amu} \sim 1000\text{amu}$ (or $\text{Si}_{27} \sim \text{Si}_{36}$) に相当する。また、 -20V に減速管の電圧を設定すると

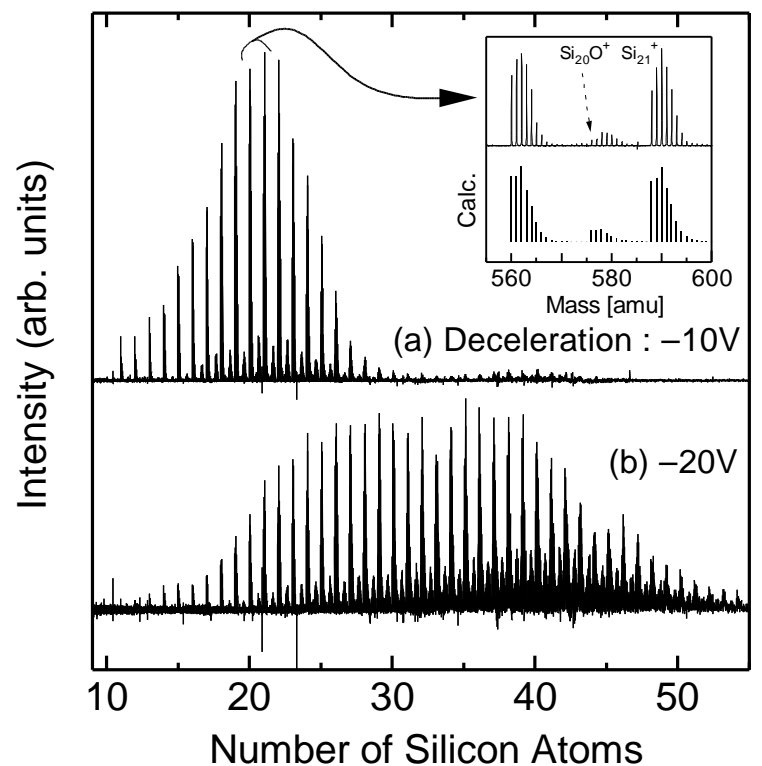


Fig. 6 Mass selection by decelerator (silicon clusters)

$\text{Si}_{45} \sim \text{Si}_{54}$ が留まる計算になる。イオンのサイクロトロン運動による並進エネルギーの損失を考慮にいと図 6 の質量分布は妥当な結果となる。以上の手法で減速管によるおおまかな質量選別が可能である。図 6 の各サイズのクラスターのシグナルは一定の幅をもつように見えるが、図 6 上部に示した Si_{20}^+ 、 Si_{21}^+ 範囲の横幅を拡大した図より明らかなように、この幅は Si の天然同位体 (Si^{28} : 92.23%, Si^{29} : 4.67%, Si^{30} : 3.1%) 分布による。挿入図下部は天然同位体分布より確率的に計算した質量分布であり、実測とほぼ完全に一致している。またシリコンクラスター同士の間のシグナルは酸化物 Si_nO によるものである。

4. 炭素クラスターの生成

クラスタービームを ICR セルに直接導入した形での炭素クラスターの質量スペクトルが図 7 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留めた。図中(a), (b), (c) の各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の圧力が高いことを示している。図 7(a)では C_{60} のサッカーボール構造の発見^(2,22)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。(a)の状態よりもクラスター源のノズル内ヘリウムガス圧が低い条件での質量スペクトルは全く違ったものになることが図 7(b), (c)より容易に観察できる。図 7(b)の条

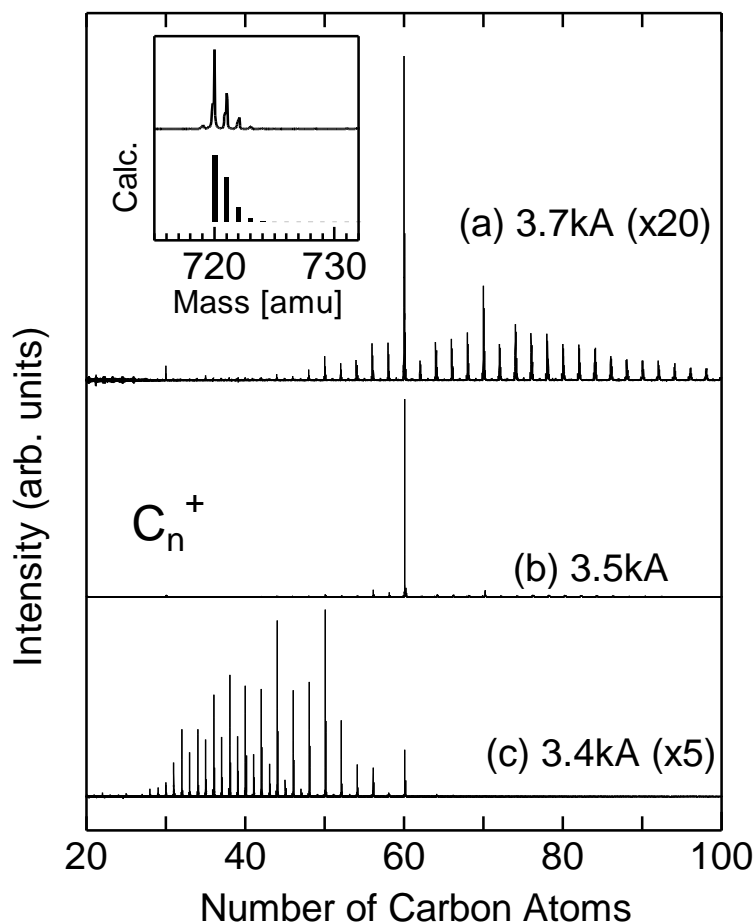


Fig. 7 Dependence of Helium gas pressure on the carbon cluster cation mass distribution.

件ではほとんど C_{60} のみが生成していることが分かり、それよりもガス圧の低い(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。

図 8 はパルスバルブへのパルスからレーザー照射するまでの時間を変えて実験を行った結果であるが、図 7 と非常に似た傾向が得られた。レーザー蒸発する際のノズル内圧力はこのタイミングと電流値の関数であり、図 7 と図 8 では圧力の減少がクラスター生成の初期段階に相当する結果を示していると考えられる。

従来の炭素クラスターの質量スペクトルの測定においては、 C_{30} 以上の陽イオンはすべて偶数個の炭素原子よりなることが知られ^(22,2)、このような炭素奇数個のクラスターによるスペクトルは報告されたことがない。さらに、図 7(b)や図 8(b)に示すように殆ど C_{60} のみのスペクトルは Kroto らの測定⁽²⁾があるものの再現が極めて困難とされてきた。本報のクラスター源ではノズルに適切なサイズの Waiting Room⁽¹⁶⁾を配置することによって、広範囲の実験条件を実現できるものとなっていると考えられる。炭素クラスターはレーザー蒸発直後に成長を開始し、Waiting Room に滞在するおよそ $50\mu\text{s}$ ⁽¹⁶⁾の間に成長とアニーリングを行うと考えられる。ここでのヘリウムガスの圧力が、初期炭素プラズマの

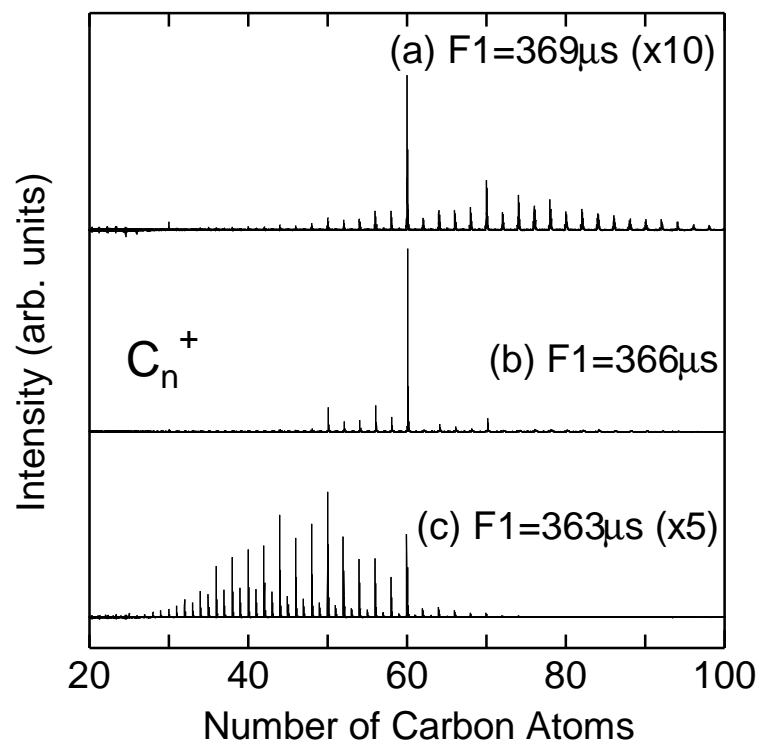


Fig. 8 Dependence of vaporization laser irradiation timing relative to gas pulse

封じ込めによって炭素同士の衝突とクラスタリングを促進すると同時にその後の冷却・アニーリングにも寄与する。本報のクラスター源では、高速パルスバルブを用いることによって圧力の急速な立ち上がりの瞬間にレーザー照射を行い、初期の封じ込めは比較的弱く、後のアニーリングは十分にできるように設計している。Waiting Room もこのアニーリングを十分に行うための工夫である。 C_{60} などの比較的安定なクラスターを生成するためには、これらの微妙な条件が必須であり、単純に圧力を上げると巨大なススが生成するし、最初から圧力が低いと小さな不安定クラスターができるのみである。図 5 のノズルは、ライス大学における各種ノズル形状や寸法などの試験の結果採用したものである⁽¹⁶⁾。単純な比較は困難であるが、本研究でバルブ電流やタイミングを変えて圧力を増減させる状況は、分子動力学法によるクラスターリングシミュレーション^(12,13)での成長過程の進行状況とよく符合する。シミュレーションの結果では、 C_{30} 程度までの大きさのうちは平面的あるいは 3 次元環状の構造が主であり、これより大きくなるとランダムケージと呼べるケージ構造が徐々に増えてくる。恐らく炭素原子奇数個よりなるクラスターは平面的あるいは 3 次元環状の構造のもので、炭素数偶数のものは、ランダムケージが一応はアニールしてすべての炭素原子が sp^2 構造(結合手が 3 本)となったものと考えられる。ここで、幾何学のオイラーの定理によってすべての頂点が 3 つの辺を有するような

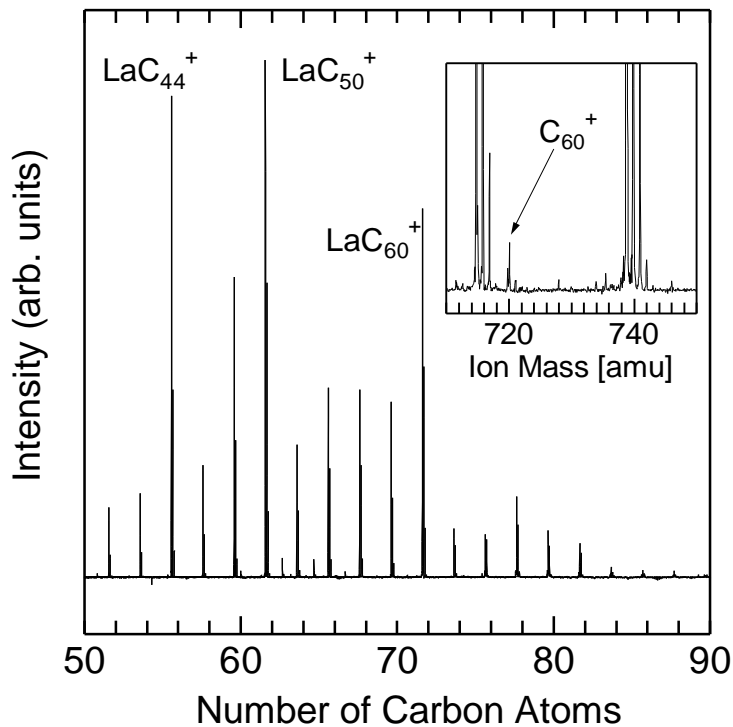


Fig. 9 Lanthanum-carbon binary clusters

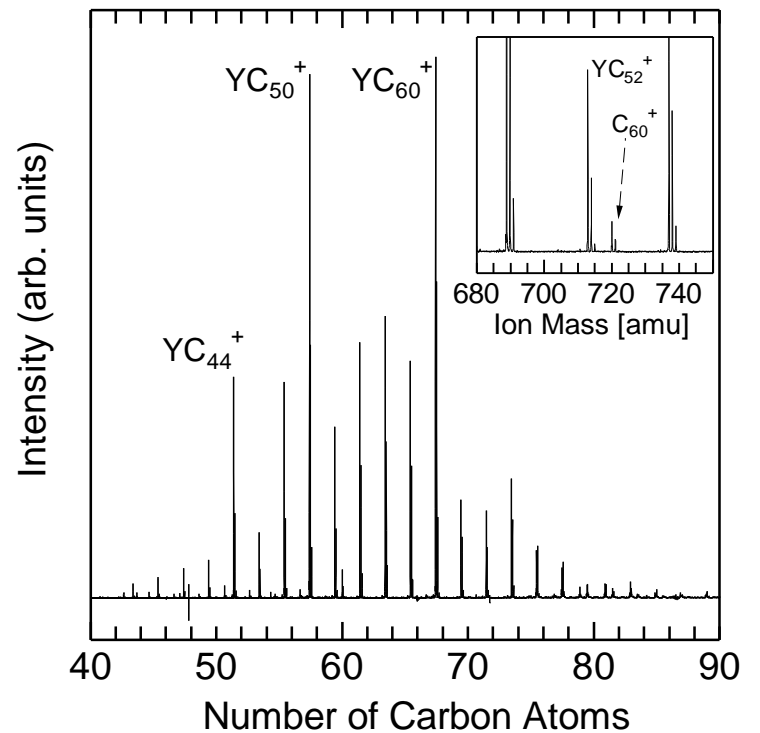


Fig. 10 Yttrium-carbon binary clusters

閉じた多面体では必ず頂点の数が偶数になることから⁽¹³⁾、これらのクラスターが偶数炭素数となることの説明が付く。その後、原子や小さなクラスターの衝突によって十分な成長とアニーリングが進めば C_{60} のように安定な構造となったところで成長が停止する。一方、最初から圧力が高くヘリウムに封じ込められた状態で急速にクラスタリングが進行すると途中での十分なアニーリングが起らずに、7,8員環などを含むランダムケージのまま成長が進行し、 C_{60} や C_{70} での安定な形になりきれずにより大きなクラスターまで生成すると考えられる[図 7(c), 8(c)]。

5. 金属炭素 2 成分クラスターの生成

図 9~図 11 には、金属・炭素混合クラスター、La-C (図 9)、Y-C (図 10)、Sc-C (図 11) の質量スペクトルを示す。これらの金属はフラーレンゲージの中に内包される金属として知られ⁽⁷⁻⁹⁾、金属内包フラーレンは物理的・化学的に興味深い特性を持っていると予想されている。オープン・レーザー蒸発法やアーク放電法によって金属原子が 1 個ないし 2,3 個内包されたものが単離されているが、その収率は 0.1% 程度以下にとどまり、生成も生成後の分離作業も極めて困難で、微量実験用のサンプルを入手するのも困難なのが現状である。それ故に、生成機構の解明が急がれている。本報においては、アーク放電法で金属内包フラーレンの収率が最大となると考えられる割合で金属原子を含む炭素材料を用いて、レーザー蒸発・クラスター生成実験を行

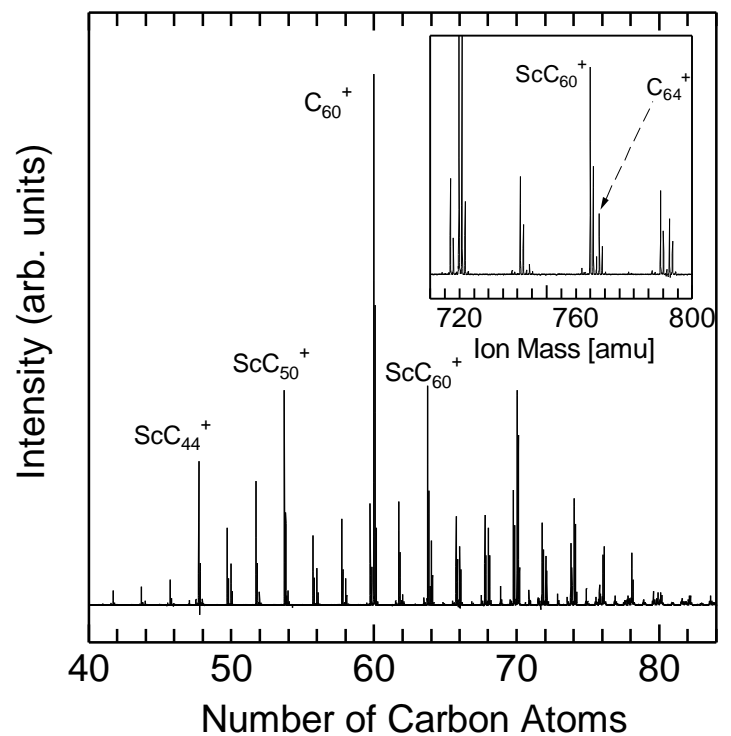


Fig. 11 Scandium-carbon binary clusters

った。これらの材料は粉末の金属酸化物(La_2O_3 , Y_2O_3 , Sc_2O_3)と炭素を炭素系のバインダーで焼結して(およそ 1200)、最終的に炭素と金属の割合が原子数が 130:1 となるように生成したものである(株)東洋炭素)。

La-C と Y-C の質量スペクトルでは驚くべき結果が得られた。この 2 つの場合得られたクラスターのほとんどが金属・炭素混合クラスターになっており、炭素原子のみのクラスターはほとんど観察されない(拡大図中の C_{60}^+ 参照)。一方 Sc の場合裸炭素クラスターのほ

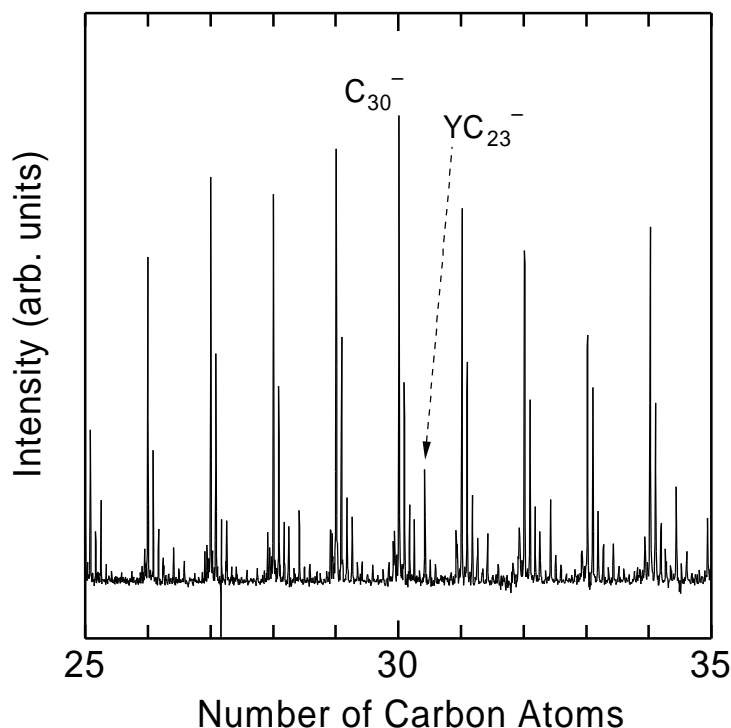


Fig. 12 Example of negative cluster mass spectrum for Y-C cluster.

うがわずかに優位であった。この場合に金属・炭素混合クラスターを無視すると、炭素クラスターの質量分布は前述の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いることが分かる。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のが金属原子が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。さらにクラスターサイズが $n=30$ のサイズ領域では奇数個の炭素・金属混合クラスター (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。

空のフラレンと同様に炭素が偶数個であることから、すべての炭素原子が sp^2 結合をもって閉じた幾何学形状をもつと考えられるが、分子動力学シミュレーションの結果⁽¹⁴⁾と比較すると金属原子がケージの外側に消極的に付着している状況は考えにくく、恐らく、 MC_{44}^+ 程度の大きさのうちから金属がランダムケージに内包されているものと予想される。

また、負イオンクラスターの例として Y-C 混合クラスターの質量スペクトルを図 12 に示す。負イオンのスペクトルは減速管とドア電極にかかる電圧を単に正負逆にするだけで得ることができる。ここでの負イオンによるシグナルの強度は図 10 の正イオンとくらべて著しく小さくなっている。一般に正・負イオンそれぞれの質量スペクトルは明らかに違うことが多く、中性

クラスターの質量スペクトルを直接知ることは困難である。正イオンによる測定では、イオン化ポテンシャルの小さいものを強調し、負イオンでは比較的溫度が低く、電子の付きやすいクラスターが観察される。生成機構の解明のためにはさらに正負イオンクラスターの系統的实验が必要となる。

6. 結論

レーザー蒸発クラスター源からのクラスタービーム直接導入による FT-ICR (Fourier Transform Ion Cyclotron) 質量スペクトルが得られた。また、正イオンのシリコン、炭素、金属・炭素混合クラスターならびに負イオン金属・炭素混合クラスターの高分解能質量分析を達成できた。炭素クラスターに関しては、条件によって、 $C_{30} \sim C_{50}$ の領域で奇数個の原子から構成される炭素クラスターが現れたり、 C_{60} のみが強く現れたり、また典型的なパターンが得られることが分かった。金属・炭素混合クラスターに関しては MC_{44}^+ , MC_{50}^+ , MC_{60}^+ ($M=La, Y, Sc$) が魔法数として観測された。

謝 辞

本研究の遂行にあたり、文部省科学研究費基盤研究 09450085 の補助を受けた。また、東京大学工学部の高度情報化超機械創造システムの一部を用いた。さらに、ライス大学の R. E. Smalley 教授には超電導磁石設置に関する援助を頂くとともに、東京都立大学大学院阿知波洋次教授と鈴木信三助手に金属・炭素混合サンプルと貴重な議論を頂いた。ここに感謝の意を表する。

文 献

- (1) Shibahara, M. & Kotake, S., *Int. J. Heat Mass Transfer*, **40**-13 (1997), 3209-3222.
- (2) Kroto, H. W., ほか 4 名, *Nature*, **318**-6042 (1985), 162-163.
- (3) Krätschmer, W., ほか 3 名, *Nature*, **347** (1990), 354-358.
- (4) Haufler, R. E., ほか 7 名, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **206** (1991), 627-638.
- (5) Wakabayashi, T., ほか 5 名, *Z. Phys. D*, **40** (1997), 414-417.
- (6) Kikuchi, K., ほか 11 名, *Chem. Phys. Lett.*, **188** (1992), 177-180.
- (7) Chai, Y., ほか 8 名, *J. Phys. Chem.*, **95** (1991), 7564-7568.
- (8) Kikuchi, K., ほか 8 名, *Chem. Phys. Lett.*, **216**-1,2 (1993), 23-26.
- (9) Takata, M., ほか 6 名, *Nature*, **377** (1995) 46-48.
- (10) Iijima, S., *Nature*, **354** (1991), 56-58.

- (11) Thess, A., ほか 14 名, *Science*, **273** (1996), 483-487.
- (12) Yamaguchi, Y. & Maruyama, S., *Chem. Phys. Lett.*, **286**-3,4 (1998), 336-342.
- (13) Maruyama, S. & Yamaguchi, Y., *Chem. Phys. Lett.*, **286**-3,4 (1998), 343-349.
- (14) Yamaguchi, Y., ほか 2 名, *5th ASME/JSME Thermal Engng. Conf.*, San Diego, (1999), ASJT99-6508.
- (15) Maruyama, S., ほか 3 名, *Microscale Thermophysical Engineering*, **1**-1 (1997), 39-46.
- (16) Maruyama, S., ほか 2 名, *Rev. Sci. Instrum.*, **61**-12 (1990), 3686-3693.
- (17) Maruyama, S., ほか 4 名, *Z. Phys. D*, **19** (1991), 409-412.
- (18) Marshall, A. G., ほか 2 名, *J. Am. Chem. Soc.*, **107** (1985), 7893-7897.
- (19) Marshall, A. G., & Verdun, F. R., *Fourier Transforms in NMR, Optical, and Mass Spectrometry*, Elsevier, Amsterdam (1990).
- (20) Maruyama, S., ほか 2 名, *J. Chem. Phys.*, **93**-7 (1990), 5349-5351.
- (21) 丸山・ほか 3 名, 第 32 回日本伝熱シンポジウム講演論文集 (1995), 569-570.
- (22) Rohlfing, E. A., ほか 2 名, *J. Chem. Phys.*, **81** (1984), 3322-3330.