

FT-ICR によるクラスターの質量分析

FT-ICR Mass Spectroscopy of Atomic Clusters

伝正 丸山 茂夫 (東大工)
機学 *吉田 哲也 (東大工学)

機学 林 秀明 (東大工院)
伝正 井上 満 (東大工)

Shigeo MARUYAMA, Hideaki HAYASHI, Tetsuya YOSHIDA and Mitsuru INOUE
Dept. of Mech. Eng., The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113

In order to investigate relatively large clusters with very high resolution, we have implemented a Fourier-Transform Ion-Cyclotron-Resonance (FT-ICR) mass spectrometer. The newly designed ICR cell was installed in an ultra high vacuum chamber of 10^{-9} Torr inserted to a 84 mm room-temperature bore of a 6 Tesla superconductive magnet. A solid sample material which was laser-vaporized and ionized near the ICR cell was trapped in the cell for the mass spectroscopy. The fullerene mixtures extracted from the arc-discharge fullerene generator were measured as the demonstration of the sound system operation and the high mass resolution.

Key Words: Molecular Scale, FT-ICR, Mass Spectrum, Fullerene

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、シリコンクラスター、銀クラスターなどの質量分析を飛行時間法 (TOF) を用いて行ってきた⁽¹⁾。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う⁽²⁾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。今後、レーザー蒸発クラスター源を取り付けて、各種のクラスターの光解離や化学反応特性についての研究を進める予定である。

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 セルの概略を図 1 に示す。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 (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 $f = qB/2\pi m$ となり、比

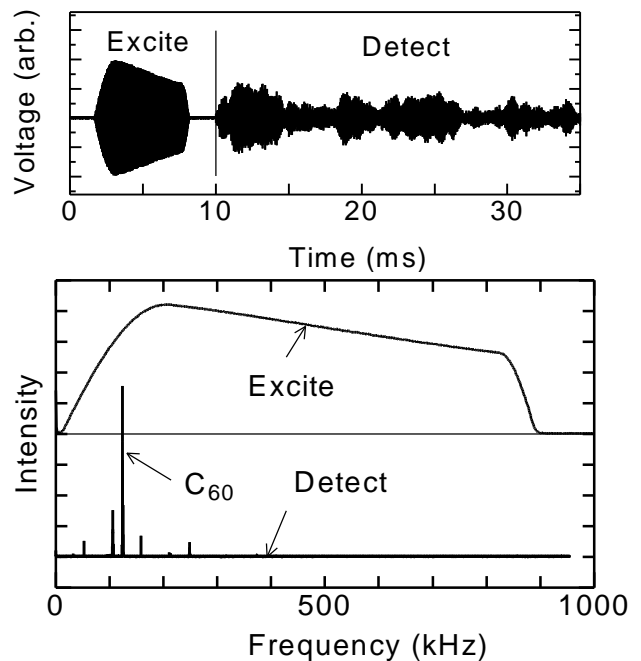


Fig. 2 Example of Excite and Detect waveforms.

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。将来的には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 という方法を用いるが、本報では簡単のために周波数掃引によって 10kHz ~ 900kHz の範囲を励起した (32K のデジタルデータを時間刻み $0.2 \mu\text{s}$ にて D/A 変換して出力)。その直後に観察された検出波形 (50 ns 幅で 50 ms サンプルング) は 30ms 程度の間続いており、これのフーリエ成分から、 C_{60} (123.8kHz) と C_{70} 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

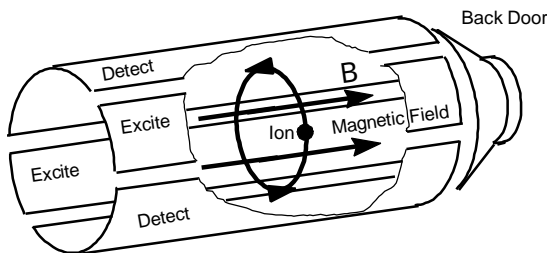


Fig. 1 Schematics of ICR cell.

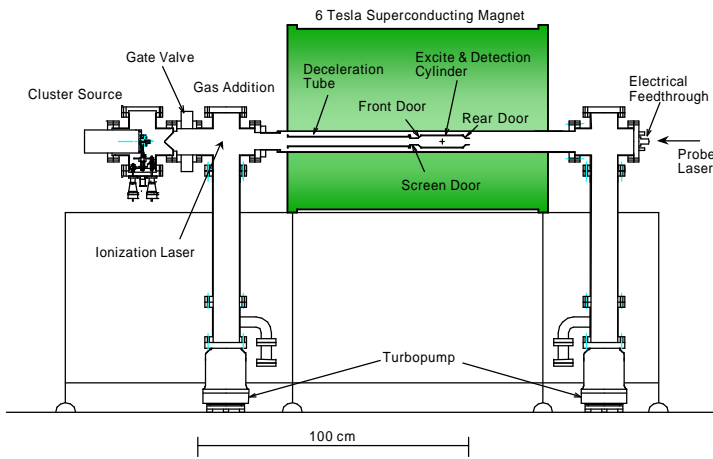


Fig. 3 FT-ICR apparatus with direct injection cluster beam source

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。

3. 実験装置と方法 設計した実験装置の概略を Fig.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 6 テスラの超電導磁石を貫く設計となっている。両側のターボ分子ポンプ(300ℓ/s)によって、背圧 3×10^{-10} Torr の高真空が実現できる。Fig. 3 の左部分にはレーザー蒸発クラスター源があるが本報の実験においてはこれは取り付けずに、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。クラスター源でイオンビームを生成した場合には、ヘリウムの超音速で飛行するクラスターイオンを減速する必要があり、パルス電圧の印可可能な減速管を有する。

励起電極には、パソコンで計算した励起信号を高速任意波形発生ボードから入力し、検出電極の出力は差動アンプとデジタルオシロを介してパソコンに取り込む。ICR セルの前方には、一定電圧に保つ Screen 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 Front Door、後方には Back Door 電極を配置してある。それぞれ $\pm 20V$ 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、Screen 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 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、 $B = 5.807$ T となり、この値を用いて以下のフラレンの質量分析を行った。

フラレンサンプルは、黒鉛のアーク放電⁽³⁾によって得られた陰極堆積物に、同じく炭素のアーク放電によって得られたフラ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。このときの質量スペクトルを Fig. 4 に示す。 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

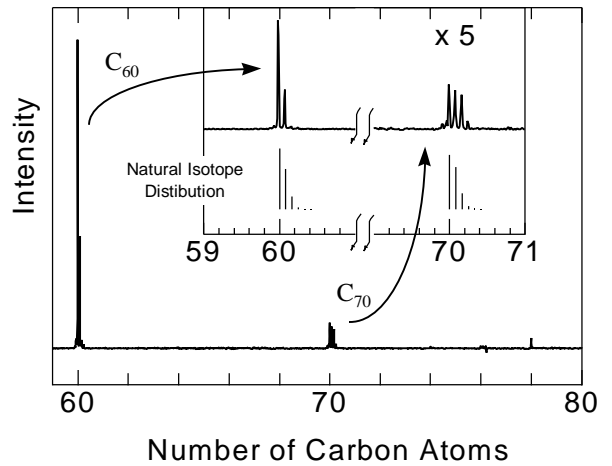


Fig. 4 Isotope effects for C_{60} and C_{70} .

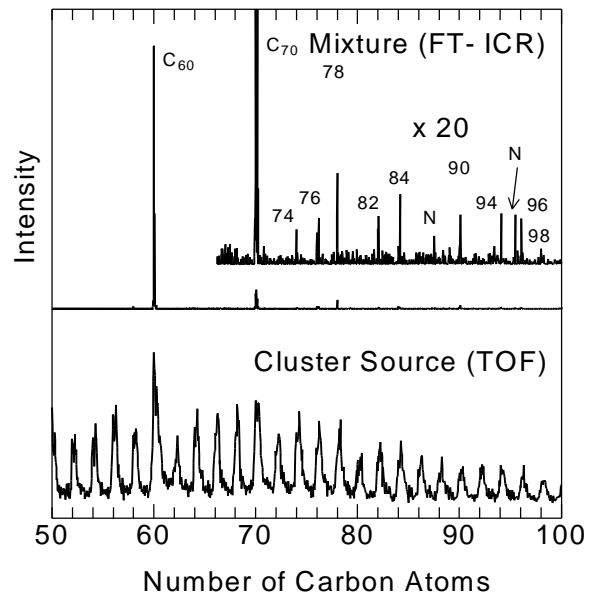


Fig. 5 The comparison of FT-ICR spectrum with TOF mass spectrum.

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 1amu の質量分解能があることが分かる。

Fig. 5 には、 C_{70} より大きなフラレンの部分を拡大して示したが、アーク放電法で得られる典型的なマジック数 C_{74} 、 C_{76} 、 C_{78} 、 C_{82} 、 C_{84} 、 C_{90} 、 C_{94} 、... が明瞭に計測されている。また、Fig. 5 下部にはクラスター源によって生成された炭素クラスターのレフレクトロン TOF による質量分布⁽¹⁾を合わせて示した。これらを比較すると FT-ICR と TOF との質量分解能の差が明らかである。また、クラスター源で生成されるクラスターとマクロに生成されるフラレンの質量スペクトルの違いがあまりに大きいことが見て取れ、フラレン生成機構と関連してクラスター源で生成されたものがすべて完全なフラレンであるとは考えにくくなる。

この研究の遂行に当たり、文部省科学研究費基盤研究 07555068 の補助を受けた。また、超電導磁石に関して米国 Rice 大学 R. E. Smalley 教授にご援助頂いた。

文献 (1) Shigeo Maruyama et al., *Microscale Thermophysical Engineering*, 1-1 (1997), 39.
 (2) S. Maruyama et al., *Rev. Sci. Instrum.*, 61-12 (1990), 3686.
 (3) 丸山・他 3 名, 32 回伝熱シンポ, (平 7), 569.