

## FT-ICR 装置による原子クラスターの質量スペクトル

## FT-ICR Mass Spectroscopy of Atomic Clusters

丸山 茂夫 (東大工)

Shigeo Maruyama

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

A FT-ICR (Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance) mass spectrometer is introduced as a new experimental tool for molecular scale thermophysical studies. The FT-ICR apparatus directly connected with the laser-vaporization cluster beam source can generate and measure any cluster ions with extremely high mass-resolution. The preliminary mass-spectra of silicon and metal-carbon binary clusters are demonstrated. The results of molecular dynamics simulations leading to fullerene are compared with the La-C and Sc-C binary cluster distributions.

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

## 1. はじめに

分子スケールの熱流体現象を検討するために分子動力学法(MD)を用いた解析が急速に進んでいる。一方、これらの計算の結果を直接に検討できる実験的研究は少なく、結果として現れるマクロな量について実験データと比較する機会が多い。例えば化学反応を含むシミュレーションであればその途中段階の分子構造に対する実験的解明が望まれる。さらに、レーザー光と物質との干渉の問題などを取り扱うことを目的として量子分子動力学法の開発が進められているが、計算手法の妥当性を確認するためには最も物理的に簡単な境界条件となる原子・分子クラスターに関する実験が渴望されている。本報においては、原子クラスターを実験的に取り扱うフーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴(FT-ICR, Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance)質量分析装置とこれにクラスターを直接導入するレーザー蒸発・超音速膨張クラスタービーム源を紹介し、MD によるシミュレーションの結果と比較検討する。

## 2. 実験装置

著者らが原子クラスターのレーザー解離など実験を行ってきた TOF 質量分析装置<sup>(1)</sup>では、比較的質量数が大きくなるとその分解能には限界がある。そこで、米国ライス大学の FT-ICR 装置<sup>(2)</sup>を発展させて図 1 に示す FT-ICR 装置を開発している(装置と測定原理の詳細は別報<sup>(3)</sup>)。レーザー蒸発・超音速膨張クラスター源の設計は既報<sup>(1)</sup>とほぼ同一であ

り、生成されたクラスターイオンビームを直接に 6 Tesla の超伝導磁石の磁場中に導入する。磁場の中央に ICR セルを配置し、磁場によるイオンのサイクロトロン運動の周波数から極めて高精度にイオンの質量が求まる。さらに真空中でクラスターイオンを数分に渡って保持できることから化学反応<sup>(4)</sup>やレーザー解離<sup>(5)</sup>などの実験も可能である。

## 3. シリコンクラスター

代表的半導体材料であるシリコンのクラスターについて、FT-ICR 質量分析結果を図 2 に示す。図 2(a), (b)ともクラスター源の条件は同一であるが、クラスター源と ICR セル部間の減速管電圧を変えることで異なるサイズレンジの測定を行っている。図 2(a)の  $Si_{10} \sim Si_{30}$  程度の質量分布形状はヘリウムの超音速流で加速されたクラスターの並進エネルギー分布と対応し、実際に生成されるクラスターの量はサイズによらずにほぼ一様と考えられる。それぞれのサイズのシグナルに一定の幅があるように見えるが、 $Si_{20}$  と  $Si_{21}$  のところで横軸を拡大した挿入図を見ると実際にはシリコンの同位体分布を表していることが分かる。挿入図の下部には天然同位体 ( $Si_{28}$ : 92.23%,  $Si_{29}$ : 4.67%,  $Si_{30}$ : 3.1%) から確率的に求まる質量分布を示しており実測とほぼ完全に一致している。さらに、 $Si_x$  クラスターの間に見えるシグナルは酸化物によるものである。図 2(b)の質量スペクトルは  $Si_{33}$  の部分を中心にへこんだ形の分布となっているが、これは各サ

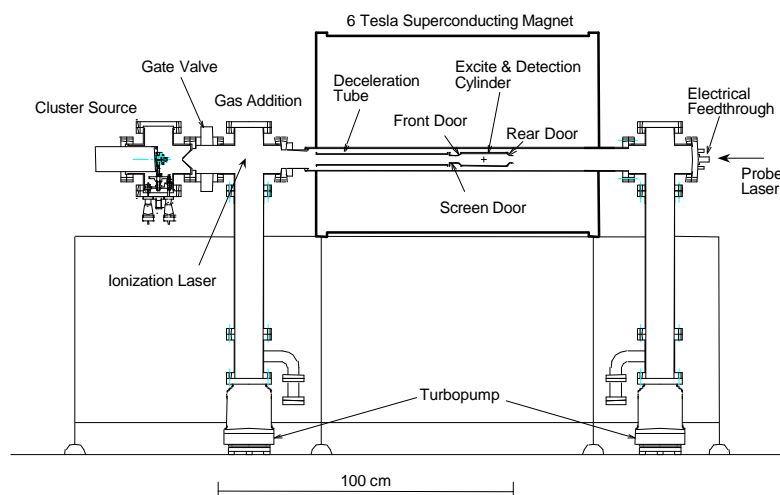


Fig. 1 FT-ICR apparatus with direct injection cluster beam source

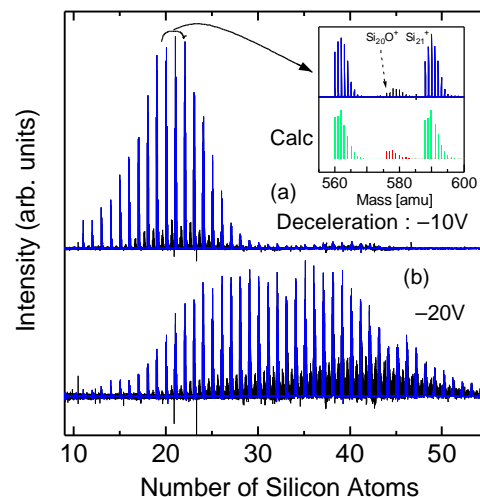


Fig. 2 FT-ICR mass spectra of silicon clusters

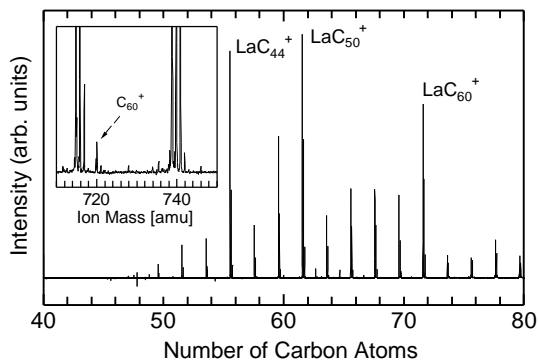


Fig. 3 Lanthanum-carbon binary clusters

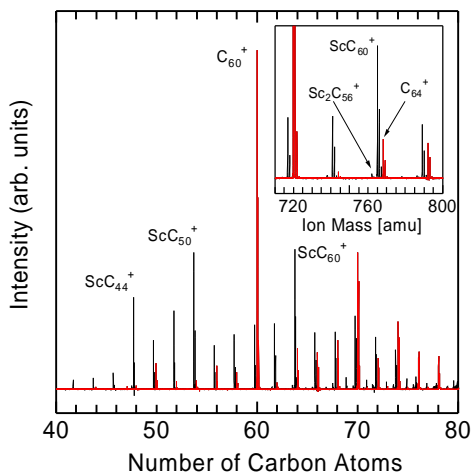


Fig. 4 Scandium-carbon binary clusters

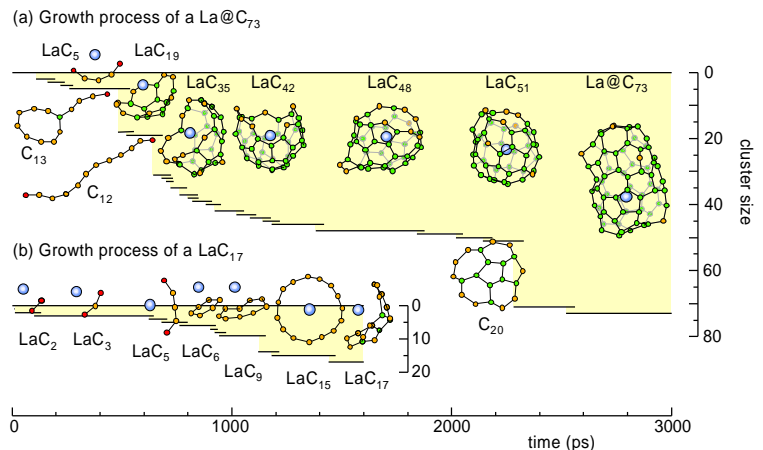


Fig. 5 Growth process of La attached clusters: (a) La@C<sub>73</sub> and (b) La@C<sub>17</sub>.

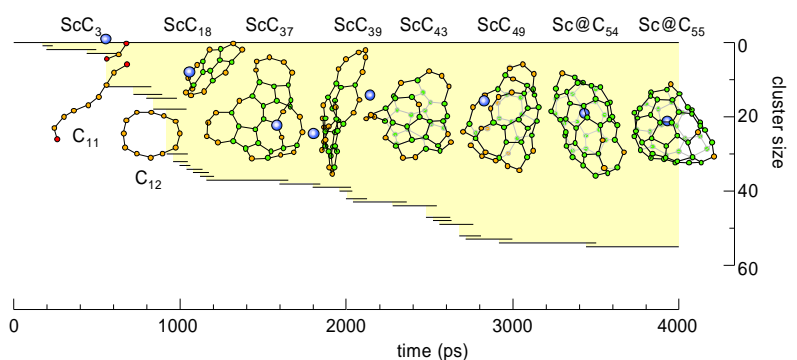


Fig. 6 Growth process of a Sc attached cluster

イズのシリコンの反応性の差異によって現れたものと考えられる。クラスターの反応性については、ICRセル中でガスと衝突させることでさらに明確な測定が可能である<sup>(4)</sup>。

#### 4. 金属・炭素 2 成分クラスターと金属内包フラーレン

固体材料として黒鉛を用いたときの炭素クラスターの FT-ICR 質量スペクトル<sup>(3)</sup>と MD 結果<sup>(6,7)</sup>を直接に比較することは困難であるが、クラスター源で生成されるクラスターの質量分布がノズル圧力による一定回数衝突後に凍結した状態と考えたとシミュレーションの途中段階とよく似た様相を示す<sup>(3)</sup>。本報では、フラーレンケージに内包されることの知られている<sup>(8,9)</sup>金属原子 La と Sc を含む材料から生成される金属・炭素混合クラスターと MD シミュレーションの結果を比較する。

図 3, 4 にそれぞれ La と Sc を炭素に混合した材料をサンプルとした 2 成分クラスター質量分布を示す。いずれの場合にも炭素と金属を原子数比 130:1 で混合し焼結したものをを用いた。また、これらの質量スペクトルとの比較のために図 5, 6 には、それぞれ La と Sc を含む炭素クラスター成長過程の MD シミュレーションの結果<sup>(10)</sup>を示す。MD は実験とほぼ同様に炭素原子 500 個と金属原子 5 個をランダムな気体状態に配置したものを初期条件として 3000K に温度制御を行ってクラスター成長過程を計算したものであり、最終的に得られた金属内包のフラーレンが途中でどのような成長過程を経てきたかを図示してある。シミュレーションは現実よりも構造のアニーリングが不足していることに注意が必要である。

図 3 の La-C クラスターは、ほとんどが La 原子 1 個のみを含み、純粋炭素クラスターは殆ど観察されなかった（括

大図中の C<sub>60</sub><sup>+</sup>参照)。一方、図 4 の Sc の場合は、純粋炭素クラスターも同レベルに存在し、空の炭素クラスターだけを見ると純粋な炭素を用いた実験<sup>(3)</sup>と極めてよく似ており、途中で金属の干渉を一切受けていないように見える（Sc の質量数が 44.96 amu で C<sub>4</sub>分の質量と近いが FT-ICR では容易に分解できる）。また、Sc が 2 個入ったクラスターもわずかであるが観察された（図 4 拡大図）。MD の計算によれば、La から C への電子移動による強いクーロン力により La 原子を核として炭素原子が効率よく集まるとともに複数 La クラスターを嫌う<sup>(10)</sup>。一方、Sc の場合はケージの端に張り付きケージが閉じる直前に滑り込む様子が観察されており、この差が質量分布の差と考えられる。また、いずれの金属の場合も MC<sub>44</sub><sup>+</sup>、MC<sub>50</sub><sup>+</sup>、MC<sub>60</sub><sup>+</sup>がシグナルの強い魔法数として観測された。MD の結果をアニールするとおよそ MC<sub>44</sub><sup>+</sup>以上の大きさでは無理をすればケージを閉じることができると考えられるが、具体的に閉じやすい炭素数を予測することはできていない。また、図 3,4 のサイズ領域ではすべての混合クラスターが偶数個の炭素原子を含むものであった。このことはすべての炭素原子が sp<sup>2</sup>結合を持つことを強く示唆し、図 5,6 のクラスターがアニールして閉じたような不完全金属内包構造であると考えられる。

**参考文献** (1) S. Maruyama et al., *Microscale Thermophysical Engineering*, 1-1, 39 (1997). / (2) S. Maruyama et al., *Rev. Sci. Instrum.*, 61-12, 3686 (1990). / (3)丸山ら, *熱工*, D122, (1998). / (4) S. Maruyama et al., *J. Chem. Phys.*, 93-7, 5349 (1990). / (5) S. Maruyama et al., *Z. Phys. D*, 19, 409 (1991). / (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). / (10) Y. Yamaguchi et al., *ISSPIC 9*, Lausanne, (1998).