

ランタン・炭素混合クラスターの生成と化学反応

丸山茂夫^{*}, 河野正道^{*}, 井上修平^{**}

Generation and Chemical Reaction of Lanthanum-Carbon Binary Clusters

Shigeo MARUYAMA^{*}, Masamichi KOHNO^{*} and Shuhei INOUE^{**}

Lanthanum-carbon binary clusters (LaC_n) and carbon clusters (C_n) were generated by a pulsed laser-vaporization supersonic-expansion cluster beam source directly connected to the FT-ICR (Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance) mass spectrometer. By the laser-vaporization of La doped graphite material, cluster ions with one La atom and even number of carbon atoms starting from LaC_{36}^+ were observed in positive mass spectrum. In negative spectra, small pure carbon clusters up to about C_{60}^- were observed in addition to LaC_{2n}^- clusters. With careful assignments of hydrogen contaminations, chemical reaction of LaC_n and C_n with nitrogen monoxide was studied in order to obtain the geometrical information of clusters. Even-odd alternations in chemical reactivity of C_n^- with hydrogen or NO were observed, and the contamination of hydrogen with C_n^- ($n = \text{odd}$) reduced its reactivity. In case of LaC_n ($n = \text{even}, n \geq 36$), chemical reaction to NO was not observed while pure carbon clusters were sufficiently reacted. Comparing with molecular dynamics simulations, a random-cage structure with no dangling bond for even-numbered clusters was proposed.

1. はじめに

フラーレンケージ内に一個または数個の金属原子を内包した金属内包フラーレン¹⁾²⁾は電子構造的および物性的に興味深い性質を示すと考えられることから新規材料として期待され、特に近年MRIの造影剤³⁾としての研究が活発に行われている。しかしながら、工業的に利用するためには、金属内包フラーレンの生成収率を向上させ大量に生成することや、炭素ネットワーク構造を制御することが課題となっている。これらの課題を克服するためには、未だに解明されていない生成機構を知ることが重要である。金属内包フラーレンとしては、La, Y, Sc, Gd等の遷移金属原子が内包されやすいことが分かっていることから、炭素クラスターとこれらの金属の間にどのような相互作用があるかを知ることが金属内包フラーレン生成機構解明の大きな手がかりとなると考えられる。金属内包フラーレンを生成する方法としてアーク放電法や高温レーザー蒸発法等の大量合成法がよく知られているが、このようなマクロな系における研究に加え、クラスターレベルでの理解が不可欠になってきている。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など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

スターを扱う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⁴⁾⁵⁾⁶⁾を用いて行ってきた。本研究ではこの装置を改良することにより、クラスターの化学反応実験を可能とし、金属内包フラーレンを生成する際に用いられる金属炭素混合試料を用いてレーザー蒸発法で生成した金属炭素混合クラスター (LaC_n) および炭素クラスター (C_n) の質量分析および化学反応実験を行い、グラファイト試料に混合した金属によるクラスター生成への影響や、炭素クラスターに配位する金属によってどのような影響をその幾何構造に及ぼすのかを、分子動力学法によるフラーレン生成シミュレーションの結果を参考にして検討した。

2. 実験

Fig.1 に強磁場中でのイオンのサイクロトロン運動に着目した FT-ICR 質量分析装置を示す。本研究においては、この装置に反応ガスを導入するためのパルスバルブを新たに装着した。クラスターイオンは、金属炭素混合ディスクを試料としたレーザー蒸発超音速膨張クラスター源によって生成した。本研究では3族遷移金属で、特に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いるLaに着目し、La-炭素混合試料(La含有

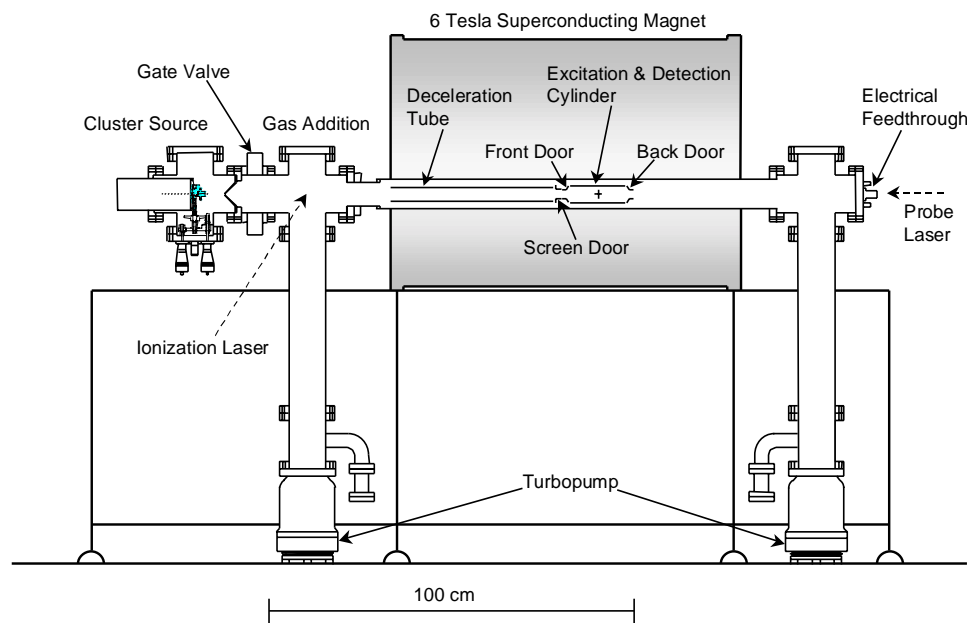


Fig. 1 FT-ICR mass spectrometer directly connected with laser-vaporization cluster beam source.

量 0.8 at %)を試料として用いた。炭素との混合比は、アーク放電法で金属内包フラーレンを最も生成しやすいとされている値である。

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 に集光し、サンプル試料を蒸発させる。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。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のパルス電圧が印加可能となっている。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 (5 V) に保つ Front Door と、クラスタービーム入射時にパルスの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 (10 V) の Back Door 電極を配置してある。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。セルにトラップされたクラスターに対し SWIFT (Stored Waveform Inversed Fourier Transform) という手法を用い、目的とするサイズ以外のクラスターをセルから追い出した後、トラップされたクラスターの内部温度を下げるために Ar ガス (1×10^{-5} Torr 室温) をパルスバルブより数秒間導入し、その後反応ガス (一酸化窒素, 1×10^{-5} Torr) を同じくパルスバルブより数秒間導入しクラスターイオンと反応させた。反応ガスと反応させたのちに、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した上で検出電極間に誘導される電流を計測し、得られた波形をフーリエ変換することにより質量スペクトルを得た。

3. 結果と考察

Fig.2 に La - 炭素混合試料を用いて生成されたクラスター正イオンおよび負イオンの質量スペクトルを示す。正イオンの結果 Fig. 2(a) は既報⁶⁾ のものと同様であり、その特徴として、LaC₃₆ 以上の炭素原子数が偶数個の LaC_n が主に生成されており、また今回の実験条件で観測された LaC_n はすべて金属原子 1 個が C_n に配意したものであった。近年、最小のフラーレン cage 状炭素クラスターとして、固体の C₃₆ が生成・単離された⁷⁾ことを考えると興味深い結果となっている。また、LaC₄₄, LaC₅₀

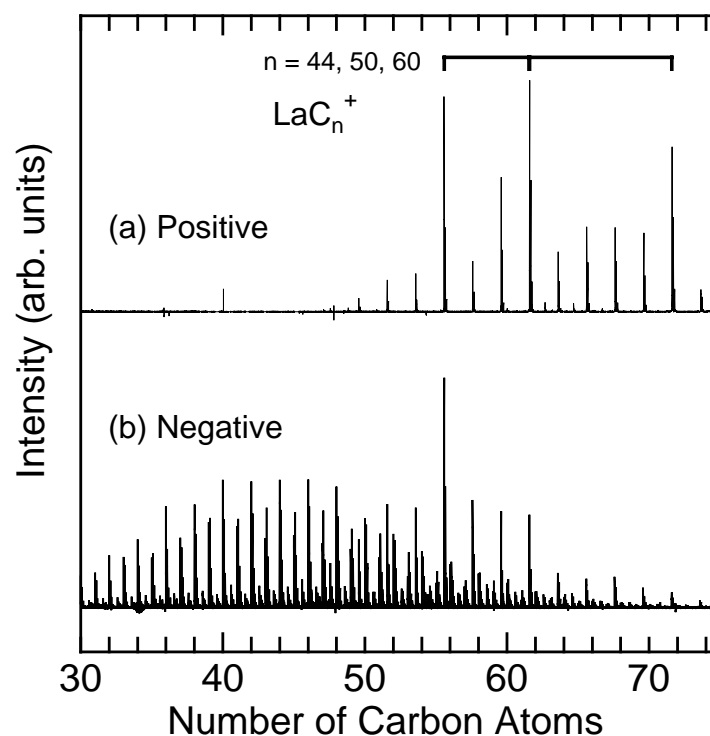


Fig. 2 Positive and negative clusters from La/C mixture as injected to ICR cell.

および LaC_{60} が強いマジック数として観測されている。過去のパルス放電を用いたレーザー蒸発法⁸⁾ やフラーレン類の解離実験⁹⁾ でも 44, 50, 60 量体のクラスターがマジック数として観測されている。さらに、純粋な炭素クラスターが極わずかな C_{60} を除いてほとんど生成されていない。現段階においてこの明白な理由は解明されていないが、一つの要因として、 LaC_n のイオン化ポテンシャル (IP) は C_n の IP より低いと考えられるので、イオン化し易い LaC_n が多く観測されたのではないかと考えられる。

Fig. 2(b) は負イオンの結果である。一光子イオン化による中性クラスターの研究¹⁰⁾ によると、クラスター負イオンの質量分布は、中性クラスターの分布を反映しているものと考えられる。正イオンの場合と同様な特徴として、 LaC_{36} 以上の炭素原子数が偶数個の LaC_n が主に生成されており、また今回の実験条件で生成された LaC_n は、すべて金属原子 1 個が C_n に配意したものであった。また正イオンと同様に LaC_{44} が強いマジック数として観測されている等があげられる。一方、正イオンの結果と異なる点として、 C_n も LaC_n と同程度生成されていることがあげられる。またこの C_n の質量分布は純粋なグラファイト試料を用いて C_n を生成した場合とほぼ同様な傾向であり、 C_n の質量分布において若干の偶奇性が観測された。しかしながらこれは後述するようにの C_n に水素原子が付着することに起因するものである。

Fig. 3 に Fig. 2(b) の横軸を拡大したものを示す。Fig. 2(b) で観測された一つのサイズの C_n に由来するそれぞれのシグナルは、数本(4 から 5 本)のピークから成っていることがわかるが、これは炭素原子の同位体の存在によるためである(炭素原子の天然同位体の存在比は、 ^{12}C が 98.90%, ^{13}C は 1.10%)。また、炭素原子数が偶数のものに由来するピークと奇数のものに由来するピークの微細構造を比較すると、偶数のものに由来するシグナルは一本目が二本目より高いのに対して、奇数のものに由来するシグナルは二本目のピークが一本目より高くなっていることが分かる。これは、それぞれのクラスターに水素原子が付着した結果であると考えられ、表 1 に C_{42} から C_{51} までのクラスターにどの位の割合で水素原子が付着しているかの概算値を示した。偶数の C_n の場合 70% 以上が水素の付着していない純粋な C_n であるのに対して、半数以上の奇数の C_n に水素原子が付着していることが分かる。この様に、奇数の C_n は水素原子が付着しやすいので、奇数のものに由来するシグナルは二本目

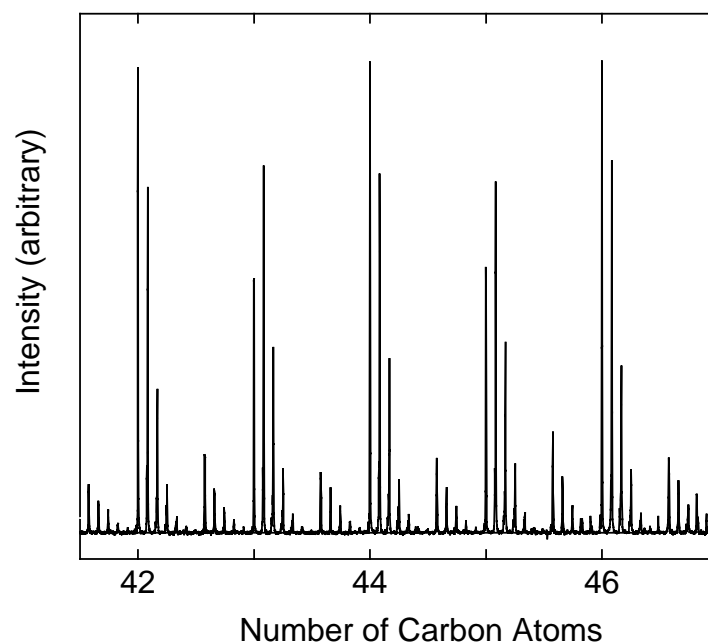


Fig. 3 Even-odd difference of hydrogen contamination of pure carbon clusters.

のピークが一本目より高くなっている。このように、一見、奇数の C_n の方が水素原子と付着し易そうに思えるが、水素原子が 2 つ付着したクラスター C_nH_2 に着目すると、偶数の C_nH_2 の方が奇数の C_nH_2 より存在比が多いことがわかる。また奇数の C_n に由来するシグナルのうち一番高いものに注目すると水素の付着により、偶数の C_n に由来する一番高いピークより低くなっているが、それぞれのサイズに由来している一連のピークを積分して比べてみると、偶数・奇数でそれほど差がないことが分かる。したがって、負イオンの C_n の質量スペクトルにおいて観測された若干の偶奇性は水素原子の付着によって現れたものであり、本質的な生成量の差を表したものではないと考えられる。この水素原子の付着の理由はまだ判明していないが、純粋なグラファイト試料を用いてクラスターを生成する際は、キャリアガスの汚れに影響されないことから、 La 原子が触媒として働くことによって、キャリアガス内や試料表面に存在する水分の影響が大きく現れたものと考えられる。

純粋な炭素クラスターに対しての水素原子の付着において偶奇性が観測されたことから、金属炭素混合クラスターと NO との反応実験の前に、 C_n と NO の反応実験を行った。Fig. 4 は C_n と NO の FT-ICR による反応過程を示したものである。Fig. 4(a) はクラスターイオン源によって生成されたクラスター負イオンの質量スペクトルである。その後、クラスターを 1×10^{-5} Torr のアルゴンガスとの衝突によって室温程度まで冷却し、SWIFT によって C_{37} と C_{40} を典型的な偶数の C_n と奇数の C_n の例として ICR セル内に残した様子を示したのが Fig. 4(b) である。

Table 1 Estimated amount of hydrogen contamination.

	C_n	C_nH	C_nH_2	C_nH_3
n: even	71.6%	19.6%	7.2%	1.6%
n: odd	47.0%	43.0%	6.4%	3.6%

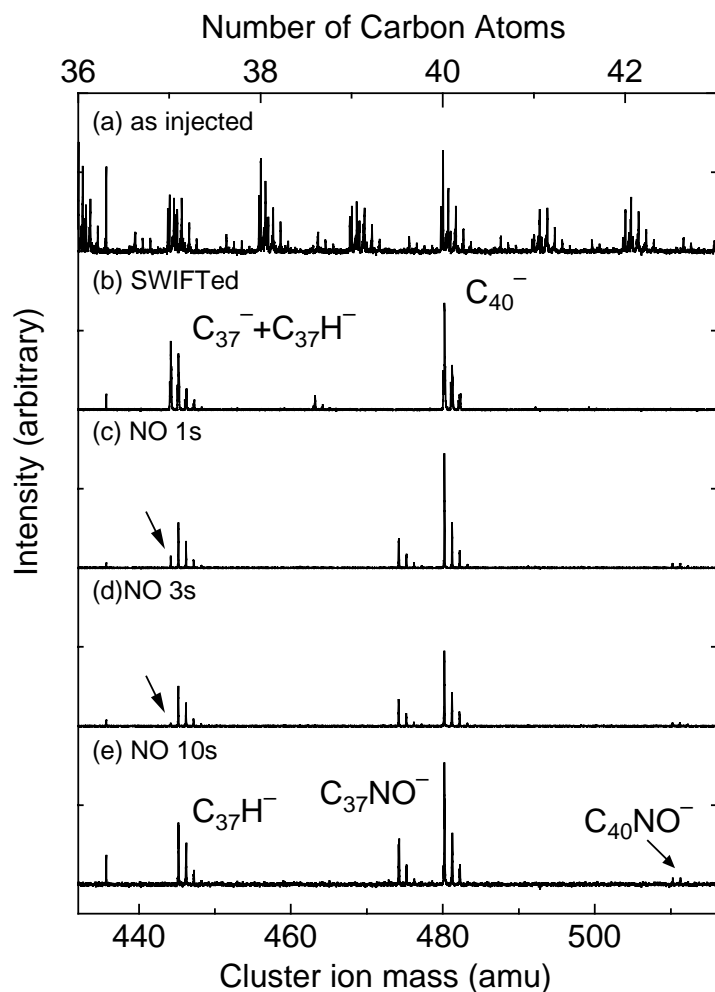


Fig. 4 Reaction of carbon clusters with NO.

そしてこれらのクラスターと 1×10^{-5} Torr の NO をそれぞれ 1, 3, 10 秒間反応させたものが, (c), (d), (e) である。

C_{37}^- が C_{40}^- に比べて NO と良く反応し, $C_{37}(NO)^-$ を生成していることが分かる。また NO と 1 秒反応させた結果(c)を良く見ると, C_{37} のピークのうち一番軽い質量に由来するピーク ($^{12}C_{37}$, 444 amu, 矢印にて示している)のみが 1/4 程度まで減少し, 3 秒反応させた結果(d)に於いては, ほとんど消欠してしまっていることが分かる。このことから, ほとんどの C_{37}^- は 3 秒間のうちに反応しているのに対し, 水素原子が C_{37}^- に付着した $C_{37}H^-$ や C_{40}^- は, その大部分が反応していないことが分かる。今回の一連の

測定において他のサイズの奇数の C_n^- や偶数の C_n^- もそれぞれ C_{37}^- および C_{40}^- と反応性において同様な傾向が見られた。したがって, 奇数の C_n^- は偶数の C_n^- より反応性が高いが, 水素原子が付着するとその反応性が急激に低下することが今回の反応実験から分かる。

この様に炭素クラスターへの水素原子の付着や NO との反応性に於いて偶奇性が観測された理由を, 分子動力学シミュレーションから得られて結果と比較して検討した¹¹⁾¹²⁾¹³⁾。古典分子動力学法を用いて計算し, 温度 2500K においてほぼ球形のランダム構造にアニールされた炭素クラスター (30 ~ 60 量体) の典型的な構造を示したものが Fig. 5(a)および(b)である。ランダムケージ構造を出発点とした場合, ほとんどのクラスターはダングリグボンド (結合相手が無い結合手) を減らす方向に構造変化していき, これらのサイズ領域に於いて偶数のクラスターでダングリグボンドを持つ炭素原子の数は 0, 2, 4, ... と偶数個であることが分かった。一方, 奇数のクラスターでは 1, 3, 5, ... と奇数個となっていることから, 少なくともダングリグボンドが 1 つは必ず存在することが分かる。我々が以前行った¹²⁾, IPR 則 (Isolated Pentagon Rule: フラーレン構造において 5 員環同士は隣り合わない) を満たす完全なフラーレン構造への C_{60} や C_{70} のアニーリング過程をシミュレーションしたものは, その構造変化の過程は 3 段階に分かれており, 最初はダングリグボンドを解消する方向へと構造変化をし, クラスターのケージが 5 員環と 6 員環のみによって構成されるようになる。その後, Stone-Wales 変換をしながら完全に IPR 則を満たす構造へと変化することがわかった。

ここで, 偶数および奇数の炭素クラスターが持つダングリグボンドの数はオイラーの定理によって簡単に説明ができる。閉じた多面体構造における面の数 f , 辺の数 e , 頂点の数を v , とすると, オイラーの定理は, 下記のように表せる。

$$f + v = e + 2 \quad (1)$$

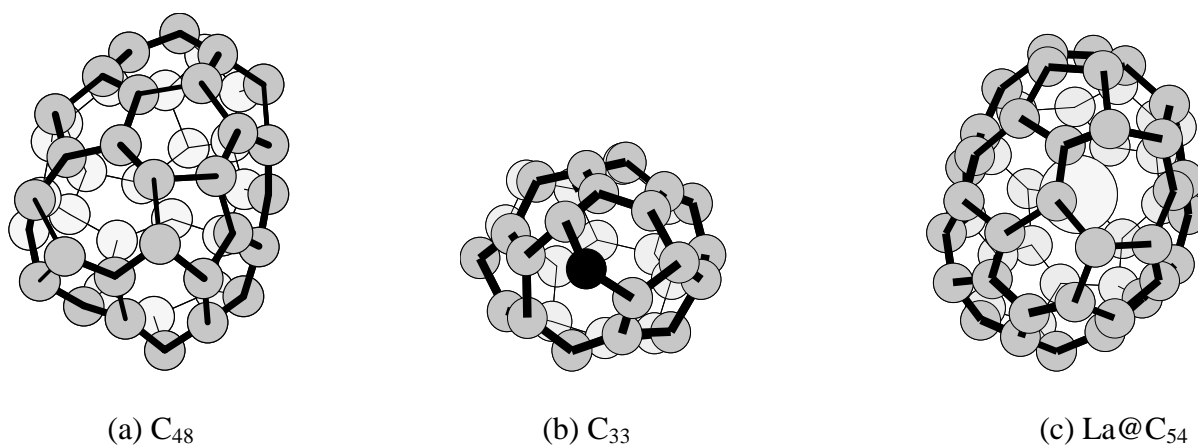


Fig. 5 Typical random-caged structures picked up from the molecular dynamics simulations. (a) C_{48} without dangling bonds. (b) C_{33} with one dangling bond (in black atom). (c) Even-numbered carbon cluster with La atom inside: $La@C_{54}$.

さらにフラレンにおける5員環の数 f_5 と6員環の数 f_6 の関係を加えると以下の関係が成り立つ

$$2e = 5f_5 + 6f_6, \quad 3v = 5f_5 + 6f_6 \quad (2)$$

以上の関係からフラレンに関しては原子数が偶数個であるとともに5員環の数は常に12個であることが説明されている。

$$f_5 = 12, \quad v = 20 + 2f_6 \quad (3)$$

しかしながら、仮にすべての原子が3本の結合手を持っている(ダングリリングボンドを持たない)とすると、多面体に於ける各面の大きさに関係なく原子の数は偶数個でなければならないことが下記の議論で説明できる。すべての原子が3本の結合手を持った場合は以下を満たす。

$$e = \frac{3}{2}v \quad (4)$$

この条件とオイラーの定理のみから直接以下の関係式を得ることができ、原子の総数が偶数でなければならないことを決められる。

$$v = 2f - 4 \quad (5)$$

この条件は、多面体の面がすべて5員環と6員環になる前にすべてのダングリリングボンドが偶数のクラスターへと変化したMDによる炭素クラスターのアニーリング過程を説明しており、面の大きさと無関係な拘束条件となる。また、物理的にもダングリリングボンドを減らすことによって極めて大きなエネルギー安定化を得ることができることからこの条件が先に満たされる方向にアニールが進むことは自然である。

また結合手を2つしか持たない原子(ダングリリングボンドを1本持つ)の数を v_2 とし、結合手を3持つ原子の数を v_3 とすると式(4)に代わって、

$$e = \frac{3}{2}v_3 + v_2 \quad (6)$$

の関係が得られる。この結果、式(5)に代わって、

$$v = 2f - 4 + v_2 \quad (7)$$

の関係が求まる。式(7)は、クラスターに於ける総原子数 $v = v_2 + v_3$ が偶数であれば、ダングリリングボンドを持つ原子の数 v_2 も偶数であり、逆に総原子数が奇数であればダングリリングボンドを持つ原子の数 v_2 も奇数であることを示している。なお、当然ながらMDによるシミュレーションに於いても、ダングリリングボンドを持つ原子の数 v_2 を減少させる途中でこの関係が満たされている。以上のことを考慮すると、奇数のクラスターは少なくともダングリリングボンドを1つ持っているために、ダングリリングボンドと水素原子が結合でき、水素原子の付着が起こりやすいと考えられ、また偶数のクラスターにおいて水素原子が2つ付着した C_nH_2 の量が若干多いことが説明できる。従って、NOと炭素クラスターとの反応は、NOがダングリリングボンドを持つ炭素原子と反応すると考えられ、また水素原子が炭素原子

が奇数個の C_n に付着した場合は、ダングリリングボンドが消滅することによりNOと炭素クラスターが反応しにくくなっているものと考えられる。

Fig. 6は金属炭素混合クラスター LaC_{44}^- と典型的な偶奇の炭素クラスターとして C_{44}^- および C_{47}^- のNOとの反応性を比較した結果である。Fig. 6(a)は反応前のLa炭素系の質量スペクトルであり、Fig. 6(b)はSWIFTによって C_{44}^- , C_{47}^- , LaC_{44}^- をセルの中に残した様子を示したものであり、Fig. 6(c)はArガスにて3秒間冷却しNO (1×10^{-5} Torr) と1秒間反応させた後の様子を示している。 C_{47}^- が高い反応性を示し $C_{47}NO^-$ を生成しており、 C_{44}^- も若干反応し $C_{44}NO^-$ を生成していることがわかる。この C_{44} とNOの反応性に関しては、一部にダングリリングボンドを持つ C_{44} が異性体として存在し、その C_{44} がNOと反応したのと考えられる。一方、今回の実験条件では LaC_{44} の反応がまったく観測されなかった。仮にLa原子がフラレンケージの外に付着しているのであれば、高い反応性を示すことが予想されることから、この LaC_{44} はLa原子を内包したフラレン構造をしているものと考えられる。炭素原子数が同じ C_{44} の一部が反応していることを考えると、La原子を内包した C_n のほとんどのものが、ダングリリングボンドを持たない構造であると考えられる。また炭素原子数が奇数の金属炭素混合クラスターの生成量が偶数のそれよりも極端に少なかったことから、 LaC_{44} のように、炭素原子数が偶数の金属炭素混合クラスター、 LaC_{2n} の方が純粋な炭素クラスターより、早い段階でアニールが進むものと考え

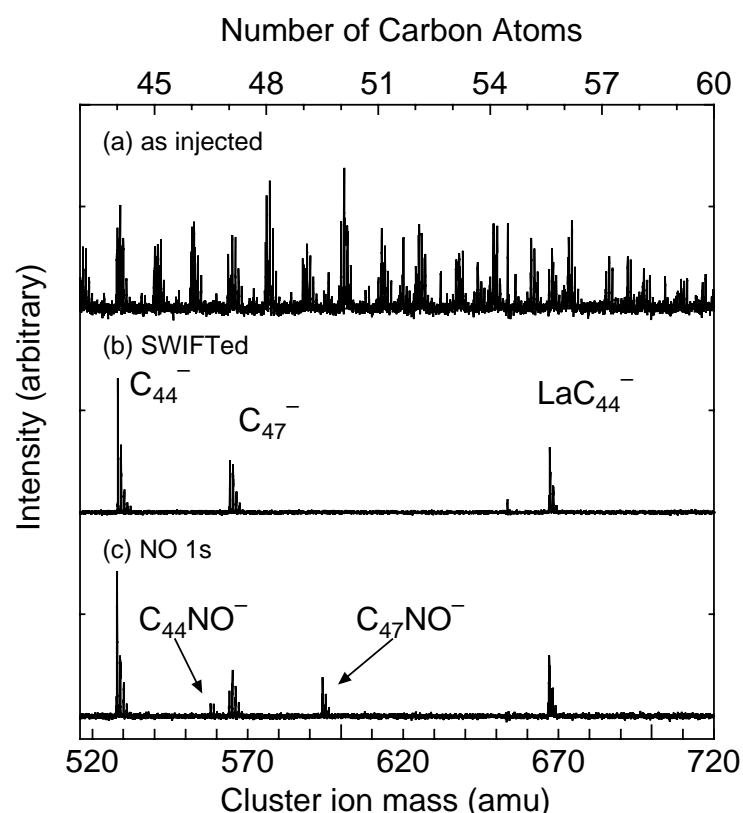


Fig. 6 Chemical reaction of LaC_{44}^- with NO compared with bare clusters. (a) As injected, (b) C_{44}^- , C_{47}^- and LaC_{44}^- clusters were selected, (c) After reaction with NO at 10^{-5} Torr.

られる。またもし、金属原子が内包されているのであれば、それらの幾何構造は前述した Fig. 5(c)の様であると予想される。Fig. 5(c) は分子動力学シミュレーションに於いて観測された、準安定状態にある典型的な炭素クラスターの構造を示したものであり、ケージ構造に7員環が含まれているものの、すべての炭素原子が3つの結合手を持つという第一段階のアニールはすすんでいる。

4. 結論

金属内包フラーレンを生成する際に用いられる金属炭素混合試料をサンプルとし、レーザー蒸発超音速膨張クラスターイオン源によって生成された、金属炭素混合クラスターおよび炭素クラスターの質量分析や一酸化窒素との化学反応を FT-ICR 質量分析装置にて行った。正イオンにおいて、La 原子が一個配位した LaC_{36} よりサイズの大きい炭素原子数が偶数個の金属炭素混合クラスターが生成し、 LaC_{44} 、 LaC_{50} および LaC_{60} がマジック数として観測された。しかしながら、純粋な炭素クラスターは極わずかの C_{60} のみしか生成が観測されなかった。一方、負イオンに於いては金属炭素混合クラスターおよび純粋な炭素クラスターが同時に生成していることが観測された。炭素クラスター負イオンと水素原子および一酸化窒素との化学反応では、奇数のクラスターが偶数のクラスターより反応性が高いことが観測されたが、奇数の炭素クラスターに水素原子が付着すると一酸化窒素との反応性が急激に低下することが分かった。また LaC_{36} よりサイズの大きい炭素原子数が偶数個の金属炭素混合クラスター負イオンと一酸化窒素との反応は、純粋な

炭素クラスターが反応する条件下でも反応が観測されなかったことから、La 原子を内包したランダムケージ構造かフラーレン構造をしているものと考えられる。

5. 謝辞

本研究の遂行にあたり、文部省科学研究費基盤研究(B) 12450082 および奨励研究 11750155 の補助を受けた。

6. 参考文献

1. Y. Chai, et al., *J. Phys. Chem.*, **95**, 7564 (1991).
2. M. Takata, et al., *Nature*, **377**, 46 (1995).
3. D. W. Cage et al., *Electrochem. Soc. Proc.*, **97-14**, 361 (1997).
4. M. Maruyama, et al., *Rev. Sci. Instrum.*, **61-12**, 3686 (1990).
5. 丸山ら, *機論*, **65-639**, 3791 (1999).
6. S. Maruyama et al., *Fullerene Sci. Tech.*, **7(4)**, 621 (1999).
7. C. Piskoti, et al., *Nature*, **393**, 771 (1998).
8. H. Handschuh, et al., *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 1095 (1995).
9. S. C. O'Brien, et al., *J. Chem. Phys.*, **88**, 220 (1988).
10. K. Kaizu et al., *J. Chem. Phys.*, **160**, 9954 (1997).
11. Y. Yamaguchi, et al., *Chem. Phys. Lett.*, **286**, 336 (1998).
12. S. Maruyama, et al., *Chem. Phys. Lett.*, **286**, 343 (1998).
13. Y. Yamaguchi et al., *Eur. Phys. J. D*, **9**, 385 (1999).