

SWNT 生成用試料からのレーザー蒸発クラスター生成と化学反応

(東大工) 河野正道, 井上修平, 向江俊和, 丸山茂夫

【はじめに】未だに解明されていない単層カーボンナノチューブ(SWNT)の生成機構は興味深い問題であるが, SWNT を生成するには触媒として, Ni や Co 等の金属の存在が不可欠であることから, 炭素とこれら金属の間にはどのような相互作用があるかを知ることは SWNT 生成機構解明の大きな手がかりとなる. 本研究では SWNT 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超音速膨張クラスタービーム源で生成した金属炭素混合クラスター(MC_n , $M = Ni$ or Co)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 FT-ICR 質量分析装置にておこない, これら金属が炭素試料に混合されることにより, 生成された C_n の質量分布や幾何構造におよぼす影響や, 生成された MC_n の幾何構造等を検討したので報告する.

【実験】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である. MC_n および C_n は, Ni/Co 炭素混合試料 (Ni および Co の含有量はそれぞれ 0.6%) および Ni/Y 炭素混合試料 (Ni および Y の含有量はそれぞれ 4.2% および 1.0%) を試料としてレーザー蒸発超音速膨張クラスター源によって生成され, 6 Tesla の超伝導磁石内の ICR セルに直接導入される. なお, これら試料中における金属の含有量は, 大量合成法で生成する場合に SWNT を最も生成しやすいとされている量である. この際にヘリウムとともに超音速で飛行するクラスターイオン群を減速し, 電場を用いることによって ICR セル内にトラップする. トラップした後にクラスターの内部温度を下げるため Ar ガス(1×10^{-5} Torr 室温)を導入し, その後 NO ガス(1×10^{-7} Torr 室温)を導入して, クラスターの反応実験を行った.

【結果と考察】Fig.1 に Ni/Co 炭素混合試料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された $NiC_{38}(NO)$ および $CoC_{38}(NO)$ の反応過程を示す. Fig.1(a) は ICR セル内にトラップされたクラスター負イオンの質量スペクトルである. Fig.1(b) はクラスターを NO と 2 秒間反応させた結果であるが, NiC_{38}^- , CoC_{38}^- が NO と反応し $NiC_{38}(NO)^-$ および $CoC_{38}(NO)^-$ が生成されていることがわかる. また奇数の炭素クラスターも一部が NO と反応し, $C_{43}(NO)$ の生成も観測された. 10 秒反応させた結果 Fig.1(c) では, ほとんどすべての MC_n が NO と反応したことがわかる. 過去におこなった LaC_n および C_n の反応実験の結果と合わせると NO とクラスターの反応性が $MC_n (M = Ni \text{ or } Co) > \text{奇数の } C_n > \text{偶数の } C_n > LaC_n (n = \text{偶数}, n \leq 36)$ の順で高いことがわかった. 以上の結果から今回我々が生成した $MC_n^- (M = Ni \text{ or } Co)$ の構造について考察すると, 金属原子が内包されていることはありえず, 恐らく炭素ゲージの不完全なサイトに付着している外付構造であると考えられる. また生成されたクラスターの質量分布と純粋な炭素試料を用いて生成したときのクラスターの質量分布とを比較すると, 正イオンに於いて C_{60}^+ や C_{70}^+ の生成量が増える傾向がみられた. また負イオンにおいては, C_{36}^- 以上の炭素原子数が偶数個の C_n^- が選択的に良く生成されることが観測された.

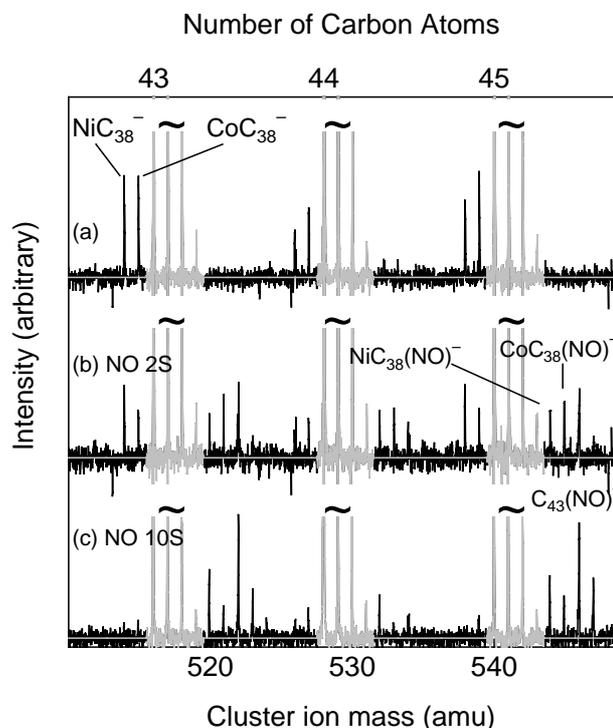


Fig.1 FT-ICR mass spectra of the reaction process of NiC_{38}^- , CoC_{38}^- and C_{43}^- . Notice all pure carbon spectra are out of scale.