

イオン移動度質量分析法を用いた炭素ナノオニオンの研究

¹東北大高教機構, ²東北大院理

○中野元善^{1,2}, 森山遼一², Jenna W. J. Wu², 大下慶次郎², 美齊津文典²

Carbon nano onions studied by ion mobility mass spectrometry

○Motoyoshi Nakano^{1,2}, Ryoichi Moriyama², Jenna W. J. Wu², Keiji Ohshimo²,
Fuminori Misaizu²

¹ Institute for Excellence in Higher Education, Tohoku Univ., Japan

² Graduate School of Science, Tohoku Univ., Japan

【Abstract】 We have observed structural isomers of carbon cluster cations in the large size range (C_n^{z+} , $n \geq 100$, $z = 1, 2$) by ion mobility mass spectrometry. Part of the singly charged carbon cluster ions were assigned to bilayer fullerene ion series, in addition to monolayer fullerene ion series. The former was observed in the broad size range of $n = 300 - 740$ with two-carbon intervals. From the comparison of the collision cross sections of monolayer and bilayer series, we have discussed the structures of bilayer fullerene ions. The inter-layer distance of the bilayer fullerene ions took a wide range depending on the combination of the inner and outer layer fullerenes. The lower limit of the distance almost agrees with the inter-layer distance of graphite, 3.4 Å. On the other hand, the upper limit corresponded to bilayer structures where the number of inner-layer carbon atom was constant about 30 - 40.

【序】炭素原子数 100 以下の小さいサイズ領域における炭素クラスターイオンは、原子数の増加に伴い 1 次元の鎖状構造から 2 次元の環状構造を経て、 C_{60}^+ に代表される 3 次元のかご状のフラレンへと成長することが知られている[1]。一方、さらに大きなサイズ領域ではグラフェンやカーボンナノチューブのほか炭素ナノオニオンと呼ばれる多層フラレンが観測されている[2]。本研究では、サイズ数百の領域における炭素クラスターイオンの構造成長を研究するため、イオン移動度質量分析法(IM-MS)を用いて炭素クラスター正イオン(C_n^{z+} , $n \geq 100$, $z = 1, 2$)の構造異性体を観測した。IM-MS は、イオンと不活性気体との相互作用の違いを利用して構造異性体を分離するイオン移動度分析法と質量分析法とを組み合わせた手法である。

【実験方法】 ディスク状の炭素へのレーザー蒸発法によって炭素クラスター正イオンを生成した。生成したクラスターイオンは緩衝気体 He を満たしたドリフトセルにパルス

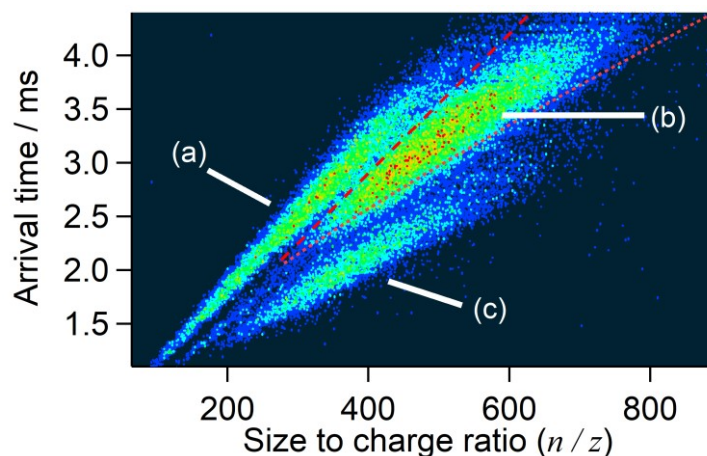


Figure 1: 2D plot of size-to-charge ratio vs. arrival time for carbon cluster cations measured by ion mobility mass spectrometry. The red dotted and broken lines correspond to the lower and upper limits of the bilayer fullerene monocations.

的に導入した。セルには静電場が印加されており、静電場による加速と緩衝気体との衝突による減速とのバランスにより、イオンはセル内を一定の速度で移動させた。クラスターイオンの衝突断面積(かさ高さ)が大きいほどセルを抜けるために必要な時間(Arrival time)は長くなる。この Arrival time の違いを利用して構造異性体を分離し、最終的にセルを抜けたイオンを飛行時間質量分析計により観測した。イオン輸送特性の理論[3]を用い、各クラスターイオンの Arrival time から衝突断面積を決定した。

【結果・考察】 Figure 1 に IM-MS により得られた 2 次元図を示す。横軸は質量分析法により得られた炭素原子数/価数であり、縦軸がイオン移動度分析法により得られた Arrival time (衝突断面積/価数にほぼ比例する量) である。(a)から(c)の 3 つの系列が観測され、質量スペクトルの解析から各クラスターイオンの原子数と価数を見積もり、衝突断面積の実験値と理論値の比較により構造を帰属した。解析の結果、3 つの系列は (a) 1 価の単層フラレーン、(b) 2 価の単層フラレーン($n/z \leq 300$)と 1 価の二層フラレーン(炭素ナノオニオン) ($n/z \geq 300$)、(c) 2 価の二層フラレーンにそれぞれ帰属された。すなわち本実験条件では、系列(b)のサイズ $n \sim 300 - 740$ の幅広い範囲に、偶数原子数個の炭素原子からなる二層フラレーン 1 価イオンが観測された。このようなイオンの系統的な観測例は初めてのものである。

実験により得られた単層及び二層フラレーンの衝突断面積を Figure 2 に示す。どちらもサイズの増加とともに衝突断面積は単調に増加した。両者の増加傾向を比較すると、二層の方が単層に比べて緩やかに増加することが見出された。この増加傾向の違いから、二層フラレーンの成長過程に関する以下の知見を得た。まず、両者の傾きの比を求めると、約 1.355 であった。これは、観測された二層フラレーンの系列は、外層の炭素原子数が 44 個増えるとき内層の原子数が 16 個増える成長モデルを示すことを意味する($1.355 \approx (44 + 16) / 44$)。この成長モデルに従うと、 $n = 300$ は $[C_{40}@C_{260}]^+$ 、420 は $[C_{72}@C_{348}]^+$ 、600 では $[C_{120}@C_{480}]^+$ といった構造を持つことが示唆される。本研究で観測された単層フラレーンの最小サイズは約 40 であり、観測された二層フラレーンの最小構造が $[C_{40}@C_{260}]^+$ であることと矛盾しない。

また、系列(b)の二層フラレーンの Arrival time の分布は上下に幅広く、様々な構造異性体の存在が予想されたため、その下限と上限について考察した。ここで、二層フラレーンの断面積は外層のみで決定されると仮定した。Arrival time の下限 (Figure 1 の赤色点線) は外層が小さく内層が大きい構造を意味し、これは層間距離がバルクのグラファイトと同じ約 3.4 \AA となる系列に対応した。一方、Arrival time の上限 (Figure 1 の赤色破線) は、外層が大きく内層が小さい構造を意味し、こちらは内層の構成原子数が 40 のまま外層が成長していく系列に対応した。以上の結果は観測された二層フラレーンが各層の安定性を保持する範囲で生成していることを意味している。

【参考文献】

- [1] N. G. Gotts et al., *Int. J. Mass Spectrom.*, **149/150**, 217 (1995).
- [2] S. Iijima, *J. Cryst. Growth*, **50**, 675 (1980).
- [3] E. A. Mason and E. W. McDaniel, "Transport Properties of Ions in Gases," (John Wiley, New York, 1988).

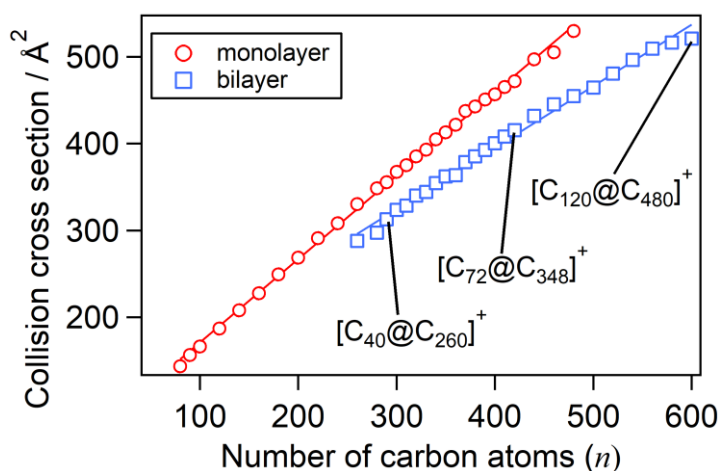


Figure 2: Plots of collision cross sections of large-sized carbon cluster cations.