

金属添加炭素試料からのクラスター生成と化学反応*

河野正道^{*1,*2}, 井上修平^{*1}, 丸山茂夫^{*1}

Mass Spectroscopy and Reaction Studies of Laser-Vaporized Clusters from Metal-Doped Carbon Materials

Masamichi Kohno^{*3,*4}, Shuhei Inoue^{*3} and Shigeo Maruyama^{*3}

^{*3} Dept of Mech. Eng., The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan

^{*4} National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST),
Namiki 1-2-1, Tsukuba, Ibaraki 305-8564, Japan

Metal-carbon binary clusters are believed to be important precursor clusters both for single-walled carbon nanotubes (SWNTs) and endohedral metallofullerene. Metal-carbon binary clusters (MC_n , $M = La, Ni$ or Co) and carbon clusters (C_n) were generated with a pulsed laser-vaporization supersonic-expansion cluster beam source directly connected to the FT-ICR (Fourier transform ion cyclotron resonance) mass spectrometer, and chemical reaction of MC_n^- and C_n^- with nitric oxide was studied. Depending on the metal element, the generation efficiency and the reactivity of metal-carbon binary clusters were completely different. LaC_n^- ($n = \text{even}, n \geq 36$) was much less reactive to NO than pure carbon clusters, while MC_n^- ($M = Ni$ or Co) was much more reactive than pure carbon clusters. It was speculated that LaC_n^- ($n = \text{even}, n \geq 36$) had a fullerene-like cage structure with a metal atom inside, and that MC_n^- ($M = Ni$ or Co) had an imperfect cage structure where a metal atom preferentially attached to the imperfect site.

Key Words: Cluster, Mass Spectroscopy, Chemical Reaction, FT-ICR, Fullerene, Nanotube

1. はじめに

1991年に発見されたカーボンナノチューブ⁽¹⁾は炭素原子の6員環と5員環で編まれたネットワーク構造をもち、単層のナノチューブ⁽²⁾(SWNT: single-walled carbon nanotube)と、複数のチューブが入れ子状になった多層ナノチューブ⁽¹⁾(MWNT: multi-walled carbon nanotube)の2種類に分類される。直径は単層ナノチューブで0.7~2 nm程度、多層ナノチューブの場合4~100 nm程度で、長さは数 μm に及ぶ。カーボンナノチューブはその幾何学的構造に基づく、様々な物理・化学的性質⁽³⁾から新しい材料としての応用が期待されており、ナノテクノロジーの代表的な新素材である。一例を挙げると、電子素子^(4,5)、平面型ディスプレイなどのための電界放出電子源^(6,7)、走査型プローブ顕微鏡の探針^(8,9)、熱伝導素子⁽¹⁰⁻¹²⁾、高強度材料⁽¹³⁾、導電性複合材料や水素吸蔵材^(14,15)として利用するための応用研究も活発に行われている

(16,17).

しかしながら、工業的に利用するためには、高純度のナノチューブを大量に生成するとともに、構造によってナノチューブの物性が異なってくるため、ネットワーク構造や直径、長さ等を制御して生成を可能とすることが重要な課題となっている。この課題を克服するためには、カーボンナノチューブの生成機構の解明が極めて重要である。

一方、フラーレンの発見⁽¹⁸⁾と同時に予想されていた金属内包フラーレン(金属原子をフラーレンケージ内に内包したもの)も、その後量的な生成⁽¹⁹⁾と単離⁽²⁰⁾が可能となり、理論面からの研究と例えばMRIの造影剤^(21,22)としての応用などの期待が高まってきているが⁽²³⁾、その生成収率は1%以下と極めて低く、応用上はより大量な合成が必須である。

SWNTや金属内包フラーレンを生成する方法としてよく知られたアーク放電法⁽²⁴⁻²⁶⁾やレーザーオープン法^(25,27)においては、黒鉛材料に添加する金属の種類以外はほとんど同じ実験条件で、SWNTと金属内包フラーレンを作り分けることができる。例えば、レーザーオープン法では、触媒として、NiとCoを1 at. %程度添加するとSWNTが生成され、Sc, Y, Laなどを添加するとこれらを内包する金属内包フラーレン

*原稿受付 2002年5月31日

*1 正員, 東京大学大学院工学系研究科 (〒113-8656 文京区本郷 7-3-1)

*2 現: 産業技術総合研究所 (〒305-8564 つくば市並木 1-2-1)

E-mail: maruyama@photon.t.u-tokyo.ac.jp

ンが生成される。最近の触媒 CVD (CCVD)法⁽²⁸⁻³¹⁾や HiPco 法⁽³²⁾による SWNT 大量合成法においては生成状況が異なると考えられるが、レーザーオープン法やアーク放電法での反応初期における金属・炭素混合クラスターは、SWNT と金属内包フラーレンの生成機構を考える上で極めて重要なキーとなると考えられる。

本研究ではクラスター生成段階でこれらの金属がどのような影響を及ぼすかに着目し、SWNT や金属内包フラーレンを生成する際に用いられる金属添加炭素試料を用いてレーザー蒸発クラスタービーム源にてクラスターを生成した。これらのクラスターが SWNT や金属内包フラーレンの前駆体となっていると考えられることから、幾何構造や反応性などの基本的な性質を知ることが重要となってくる。これら生成された金属炭素混合クラスター (MC_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 FT-ICR (Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance)質量分析装置⁽³³⁻³⁴⁾にておこない、金属の種類による生成効率の違いや、その幾何構造等を検討した。

2. 実験装置と実験方法

FT-ICR 質量分析は強磁場中でのイオンサイクロトロン共鳴に着目した質量分析である。装置の詳細は既報^(33, 34)に述べているので概略のみ述べる。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したうえで、検出電極間に誘導される微小電流を計測し、得られた波形をフーリエ変換する。この質量分析装置は従来から良く用いられている二段加速⁽³⁵⁾やリフレクトロンを用いた飛行時間型質量分析装置⁽³⁶⁾よりはるかに高い分解能であるのに加え、クラスターイオンを数分のオーダーでトラップ出来ることが大きな特徴となっている。この状態でレーザーによる解離⁽³⁷⁾や化学反応⁽³⁸⁾などの実験が可能となっている。

クラスターイオンは、金属添加黒鉛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。蒸発用パルスレーザー(Nd:YAG: 2 倍波 532nm)を固体試料上に約 1mm に集光し、このレーザーと同期した高速パルスバルブからヘリウムガスを噴射する。ヘリウムガスと共にノズルに運ばれた試料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、その後ノズルからヘリウムガスと共に超音速膨張することによってヘリウムに冷却されながら噴射される。ICR 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⁽³⁹⁾、目的とするサイズ以外のクラスターイオンをセルから追い出した後、トラップされたクラスターイオンの内部温度を下げるために Ar ガス(1×10^{-5} Torr 室温)を数秒間導入した。その後反応ガス(一酸化窒素)を導入しクラスターイオンとの反応実験を行なった。反応させたのちに、前述の方法で質量スペクトルを得た。

3. 結果と考察

3.1 La 添加炭素試料 レーザーオープン法やアーク放電法等の大量合成法で金属内包フラーレンを最も生成しやすい金属として La 原子を選び、大量合成法で用いる試料そのもの (La を 0.8 at. % 含み熱処理を行った黒鉛材料) についてレーザー蒸発によって得られるクラスターの質量分析を試みた。図 1 に La 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源によって生成されたクラスターイオンの質量スペクトルを示す。図 1(a)が正イオン、図 1(b)が負イオンの結果である。La-炭素系の特徴として、正イオンでは、①主に LaC_{36}^+ より大きなサイズの炭素原子数が偶数個の LaC_n^+ が生成されている。② LaC_{44}^+ 、 LaC_{50}^+ や LaC_{60}^+ 等のクラスターが魔法数 (マジックナンバー) として観測されている。③ 純粋な炭素クラスターが極微量を除き、ほとんど生成されていない等が挙げられる⁽⁴⁰⁾。ただし、一般に金属炭素混合クラスターのイオン化ポテンシャルは純粋な炭素クラ

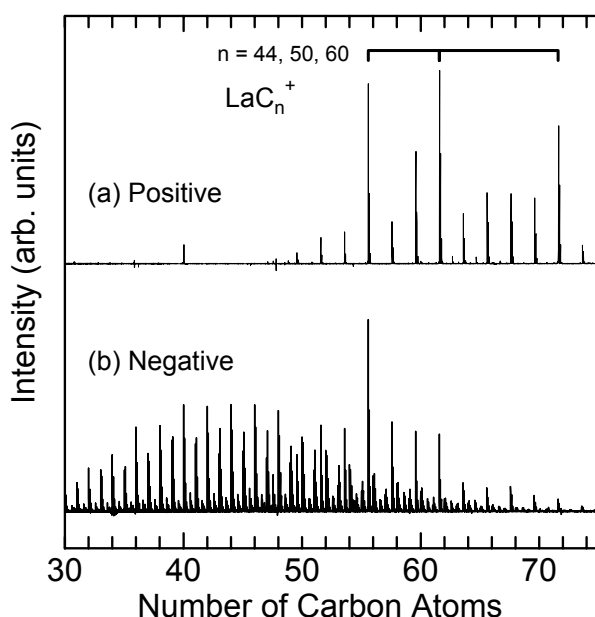


Fig. 1 Positive and negative clusters from La/C mixture as injected to ICR cell.

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%

スターよりも低いと考えられるので^(41, 42), イオン化しやすい LaC_n^+ が強調されることを考慮する必要がある. ①に関しては, 最近 Klingeler らが行なった金属炭素混合試料を用いたクラスター生成実験⁽⁴³⁾でも MC_{36}^+ 以上の炭素原子数が偶数個のクラスターが主に生成されている. また, C_{44} や C_{50} というサイズの炭素クラスターはクラスターの電荷の正負および金属付・金属無 (純粋な炭素クラスター) に関係なく, C_{60} や C_{70} の光解離⁽⁴⁴⁾ や, 放電を用いたレーザー蒸発クラスタービーム源⁽⁴⁵⁾ にも生成されることが知られている. しかし C_{44} や C_{50} が特にエネルギー的に安定であるとは考えられないことから, このようなクラスターが魔法数として観測される理由に, その生成過程が大きく効いていることが考えられる. 以上のことから C_{44} や C_{50} がフラーレンや金属内包フラーレンの生成過程の鍵を握っている可能性は大きい.

一方, クラスター負イオンは中性クラスターの分布をある程度反映するものと考えられる結果が, 真空紫外光を用いた中性クラスターの一光子イオン化実験⁽⁴⁶⁾ で得られている. 図 1(b) に示す質量スペクトルの特徴として, 正イオンの場合と同様に, ① LaC_{36}^- 以上の炭素原子数が偶数個の LaC_n^- が主に生成されている. ② LaC_{44}^- が強い魔法数として観測されている. ただし, ③ 正イオンではほとんど生成されなかった C_n^- が生成され, C_n^- に関しては偶奇性や魔法数が観測されず, その質量分布は純粋なグラファイト試料からのクラスターとほぼ同様の結果であった. この正イオンと負イオンにおける生成されるクラスターの種類や質量分布の違いは, クラスタービーム内における生成過程の違いに起因されるものと考えられる. この様に正負イオンの共通の特徴として, 主に LaC_{36} より大きなサイズの炭素原子数が偶数個の LaC_n^- が生成されている.

図 2(a) に図 1(b) の負イオンの質量スペクトルの拡大図を示した. 図 1 でみられたそれぞれ個々のピークは数本 (4 から 5 本) のピークから構成されていることがわかる. これらの各ピークの分布は理想的な C_n^- の同位体分布 (存在確率はそれぞれ ^{12}C が 98.9%, ^{13}C は 1.1%) の計算から求めたもの (図 2(b)) と異なり, 特に炭素原子数が奇数個のもので顕著である. 例えば,

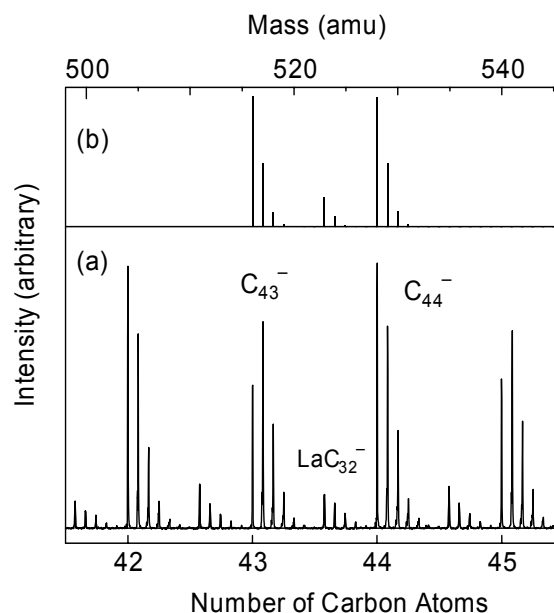


Fig. 2 Even-odd difference of hydrogen contamination of negative pure carbon clusters. (a) FT-ICR data, (b) Simulated isotope distribution.

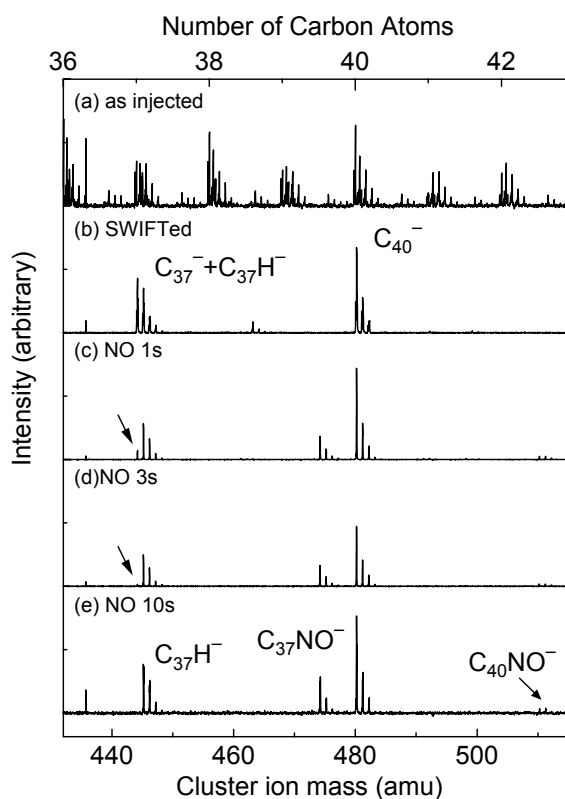


Fig. 3 Reaction of carbon clusters with NO.

C_{43}^- と C_{44}^- とを比べると、 C_{44}^- では1本目のピーク(すべて ^{12}C による)が2本目のピーク(^{13}C を一つ含む)よりも高い理想的な C_n^- の同位体分布と同様な傾向であるのに対して、 C_{43}^- では2本目のピークが1本目のピークよりも高い。これは、2本目以降のピークが同位体と、不純物である水素原子が1個配位した炭素クラスターとの重ね合わせよりなるため、 n が奇数の C_n^- の方が不純物の水素を含むことが多いことを表している。観察された C_n^- ($38 \leq n \leq 43$)のうち水素を不純物として含む(C_nH^- , $C_nH_2^-$ 等)クラスターの平均割合を表1に示した。表1によると n が偶数のクラスターは7割強が純粋なクラスターである一方、 n が奇数のクラスターは純粋なものが5割弱しか生成されておらず、 C_nH^- が優位に生成されていた。尚、この水素原子の由来は、ヘリウムガスに含まれる微量な水分から発生し、クラスター生成時にビーム源内にてクラスターに付着しているものと考えられる。

3.2 純粋炭素クラスターとNOの反応

C_n^- に対しての水素原子の付着に明確な偶奇性が観測されたので、 C_n^- とNOの化学反応実験を行い反応性の詳細を検討した。図3に各反応段階における質量スペクトルを示す。図3(a)は生成されたクラスターの質量スペクトルであり、図3(b)はSWIFTによって、 C_{37}^- , C_{40}^- のみをICRセルに残した様子を示したものである。

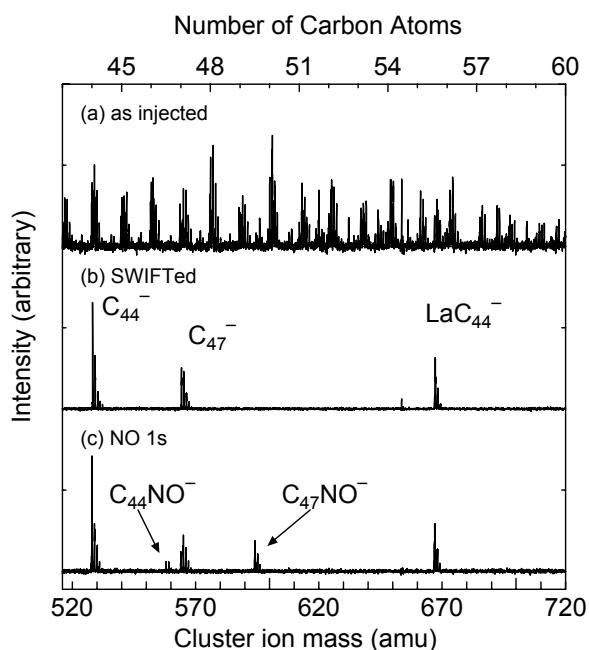


Fig. 4 Chemical reaction of LaC_{44}^- with NO compared with bare clusters. (a) As injected, (b) C_{44}^- , C_{47}^- , LaC_{44}^- clusters were selected, (c) After reaction with NO at 10^{-5} Torr.

図3(c)は、 10^{-5} Torrのアルゴンによってクラスターの内部温度を5秒間冷却した後、 10^{-6} TorrのNOと1秒間反応を行ったものである。 C_{37}^- とNOが若干反応し $C_{37}(NO)^-$ を生成している様子が伺える。その後、3秒、10秒と反応を行ったものがそれぞれ図3(d),(e)である。一見して、 C_{37}^- と C_{40}^- の反応性を比べると C_{37}^- の反応性が高いことが分かる。他のサイズのクラスターに対しても同様な実験を行なったが、炭素原子数が奇数個のクラスターが偶数個のクラスターよりNOとの反応性が高いことがわかった。また、 C_{37}^- のピークを詳細に検討すると、 C_{37}^- と $C_{37}H^-$ の重ね合わせで構成されていることが分かる。矢印で示した一番軽い C_{37}^- のピークは ^{12}C のみで構成された $^{12}C_{37}^-$ (444 amu)であることから、 C_{37}^- のみに由来するものである。この $^{12}C_{37}^-$ のピークが一秒間の反応で高さが1/4程になり、3秒間の反応でほとんど消失しているのに対して、他のピークは10秒間の反応でもピークが消失していない。このことから、 C_{37}^- の反応性が高いのに対して水素原子が付着し、 $C_{37}H^-$ になると反応性が大幅に低下していることが分かる。今回の一連の研究ではこの様に奇数のクラスターの反応性が高く、偶数のクラスターの反応性が低い傾向が他のサイズのクラスターでも観測された。また奇数のクラスターに水素原子が付着するとその反応性が大きく低下する傾向も同様に観測された。この理由として炭素原子が sp^2 混成軌道を持つと仮定すると、理論的に閉じたかご状の形状をとるとき原子数偶数個からなるクラスターでは0,2,4,...また奇数個からなるクラスターでは1,3,5,...本の結合手が余ることになる⁽⁴⁸⁾。クラスターが十分にアニールされていれば理想的にはダングリングボンドは少なくなることが考えられ、この場合1本のダングリングボンドを持つものが多く、ここが反応サイトになると考えられる。そして水素原子がクラスターのダングリングボンドと結合することにより、反応サイトを塞いでしまい、NOとの反応が阻害されると考えられる。

3.3 LaC_n^- とNOの反応

次に生成された LaC_n^- の幾何構造をプローブするためにNOとの化学反応実験を行なった。図4に各反応段階における質量スペクトルを示す。図4(a)は生成されたクラスターの質量スペクトルであり、図4(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る。図4(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。

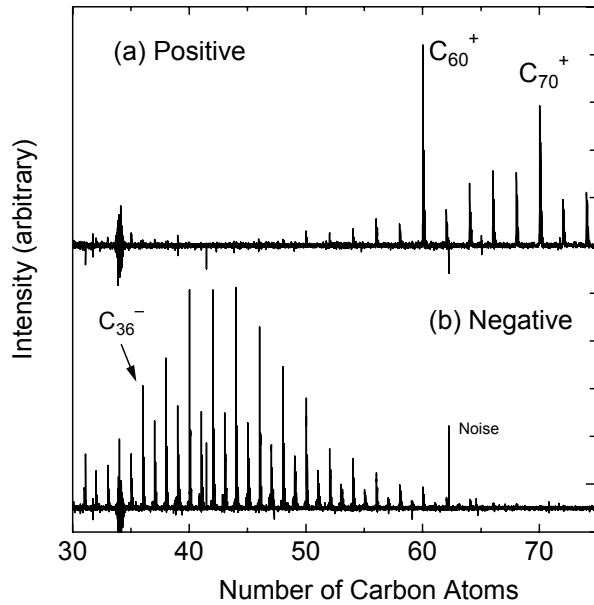


Fig. 5 As injected positive and negative clusters from Ni/Co doped graphite material.

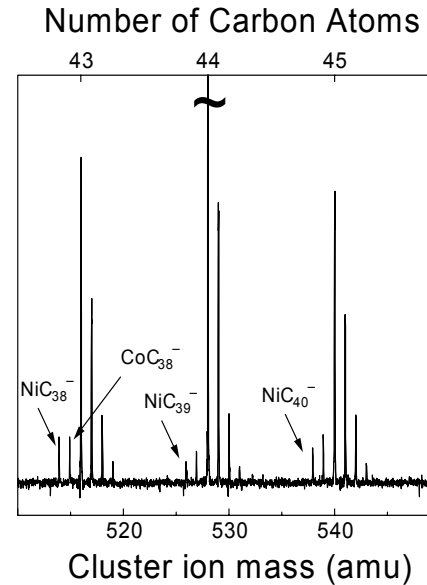


Fig. 6 Expanded view of Fig. 6(b).

一方、今回の実験条件では LaC_{44} と NO の反応は観測されなかった。金属原子がフラーレンケージの外側に付着している MC_n は高い反応性を示す⁽⁴⁷⁾ことが知られていることから、仮に La 原子がフラーレンケージの外に配位またはケージ上に組み込まれた構造であると仮定すると、高い反応性を持つ La 原子への反応が予想される。従って、この LaC_{44} は La 原子を内包したフラーレン構造をしているものと考えられる。今回の一連の測定で、 LaC_n^- ($n = \text{偶数}, n \geq 36$) の反応は観測されなかったことから、これらのクラスターも金属を内包しているものと考えられる。また質量スペクトルにおいて LaC_{36} から炭素原子数が偶数個のクラスターが優位的に生成されていることを併せて考えると、今回我々の生成条件では、 LaC_{36} が最小の金属内包炭素クラスターである可能性が高い。また今回はランタンの系の他に、イットリウム (Y)炭素混合試料およびスカンジウム (Sc)炭素混合試料を用いて同様の実験を行なったが、ランタンと同じ傾向の実験結果が得られた。なお Y も Sc もランタン同様に金属内包フラーレンを生成しやすい金属である。

3.4 Ni/Co 添加黒鉛からのクラスター レーザーオープン法によって SWNT を生成する場合には Ni および Co を添加した黒鉛材料が使われる。実際にレーザーオープン法で用いる試料を用いたクラスター生成と質量分析を試みた。図 7 に Ni/Co 炭素混合試料 (Ni および Co の含有量約 0.6%) 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クラスターイオンの質量スペクトルを示す。上段が正イオン、下段が負イオンの結果である。図 5(a) の正イオンにおいて Ni または Co が配位した炭素クラスター MC_n は観測されなかった。また C_n に着目しても純粋なグラファイト試料を用いてクラスターを生成した場合とほぼ同様な結果となった。一方、図 5(b) の負イオンにおいても C_n に着目する限り、純粋なグラファイト試料を用いた場合と同様な結果であったが、図 5(b) の横軸を拡大して図 6 に示すように、若干の量であるが Ni または Co が配位した NiC_n^- や CoC_n^- の生成が観測された。またこの NiC_n^- や CoC_n^- の生成量に関して偶奇性が観測されたが、これは C_n の生成量を反映したものであると思われる。尚、Ni や Co が配位した炭素クラスターの報告例はこれまでにない。

3.5 Ni-炭素, Co-炭素混合クラスターの反応 LaC_n の場合と同様に Ni および Co が配位したクラスターの構造を化学反応性から検討した。反応実験の様子を図 7 に示す。この場合は、 MC_n クラスターのシグナル強度が極めて弱いため、反応に先立つ SWIFT による質量選別は行わなかった。図 7(a) は反応前の Ni/Co 炭素系の質量スペクトルである。図 7(b) はクラスターを NO と 2 秒間反応させた結果であり、 NiC_{38} 、 CoC_{38} が NO と反応し $\text{NiC}_{38}(\text{NO})^-$ および $\text{CoC}_{38}(\text{NO})^-$ 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、 $\text{C}_{43}(\text{NO})^-$ の生成も観

測された。10秒反応させた結果の図7(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。前述のLaが配位した炭素クラスターと比較すると、配位する金属の種類によって生成効率、反応性が大きく異なってくるのが分かる。本報の一連の化学反応実験からNOとクラスターの反応性が MC_n ($M = Ni$ or Co) > 奇数の C_n > 偶数の C_n > LaC_n ($n =$ 偶数, $n \geq 36$)の順で高いことがわかった。以上の結果から本報で生成された負イオンの MC_n ($M = Ni$ 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とは考えにくく、恐らく炭素ゲージの不完全なサイトに付着していると考えられる。

4. おわりに

FT-ICR 質量分析装置を用いて、様々な種類の金属炭素混合試料のレーザー蒸発によって生成したクラスターイオンの質量分析・化学反応実験を行なった。質量スペクトルから、配位する金属の種類によって金属炭素混合クラスターの生成効率が大きく異なってくることを明らかとした。また、NiやCoが配位した金属炭素混合クラスターの生成をはじめて観測した。化学反応実験から各クラスターの反応性が MC_n ($M = Ni$ or Co) > n が奇数の C_n > n が偶数の C_n > LaC_n ($n =$ 偶数, $n \geq 36$)の順で高いことがわかった。またこの反応性から、 LaC_n は金属をフラーレン

ゲージ内に内包した構造であり、最小のサイズは LaC_{36} であると考えられる。一方、 MC_n ($M = Ni$ or Co)の場合には、恐らく炭素ゲージの外側の不完全なサイトに金属が付着していると結論した。

最後に、本研究の一部は科学研究費補助金(#12450082, #13555050, #13GS0019)によって行なった。

文 献

- (1) Iijima, S., *Nature*, **354** (1991), 56-58.
- (2) Iijima, S. & Ichihara, T., *Nature*, **363** (1993), 603-605.
- (3) Saito, R., ほか2名, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press (1998).
- (4) Tans, S. J., ほか6名, *Nature*, **386** (1997), 474-477.
- (5) Bockrath, M., ほか6名, *Science*, **275** (1997), 1922-1925.
- (6) de Heer, W. A., ほか2名, *Science*, **270** (1995), 1179-1180.
- (7) Saito, Y., ほか2名, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37** (1998), 346-348.
- (8) Dai, H. J., ほか4名, *Nature*, **384** (1996), 147-150.
- (9) Nishijima, H., ほか6名, *Appl. Phys. Lett.*, **74** (1999), 4061-4063.
- (10) Berber, S., ほか2名, *Phys. Rev. Lett.*, **84** (2000), 4613-4616.
- (11) Kim, P., ほか3名, *Phys. Rev. Lett.*, **82** (2001), 215502-1-215502-4.
- (12) Maruyama, S., *Micro. Thermophys. Eng.*, (2002), submitted.
- (13) Yokobson, B. I., ほか3名, *Comp. Mat. Sci.*, **8** (1997), 341-348.
- (14) Dillon, A. C., ほか5名, *Nature*, **386** (1997), 377-379.
- (15) 丸山茂夫, 応用物理, **71-3**, (2002), 323-326.
- (16) 田中一義 (編), *カーボンナノチューブ-ナノデバイスへの挑戦*, 化学同人 (2001).
- (17) Osawa, E. (Ed.), *Perspectives of Fullerene Nanotechnology*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (2002).
- (18) Kroto, H. W., ほか4名, *Nature*, **318** (1985), 162-163.
- (19) Chai, Y., ほか8名, *J. Phys. Chem.*, **95** (1991), 7564-7568.
- (20) Shinohara, H., ほか4名, *J. Phys. Chem.*, **96** (1992), 3571-3573.
- (21) D.W. Cagle, ほか3名, *Electrochem. Soc. Proc.*, **97-14**, (1997), 361-368.
- (22) Mikawa, M., ほか6名, *Biocojugate Chem.*, **12** (2001), 510-514.
- (23) Akasaka, T. & Nagase, S. (Ed.), *Endofullerenes: A New Family of Carbon Clusters*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (2002).
- (24) Krätschmer, W., ほか3名, *Nature*, **347** (1990), 354-358.
- (25) Haufler, R. E., ほか7名, *Proc. Mat. Res. Soc. Symp.* **206** (1991), 627-638.
- (26) Journet, C., ほか8名, *Nature*, **388** (1997), 756-758.

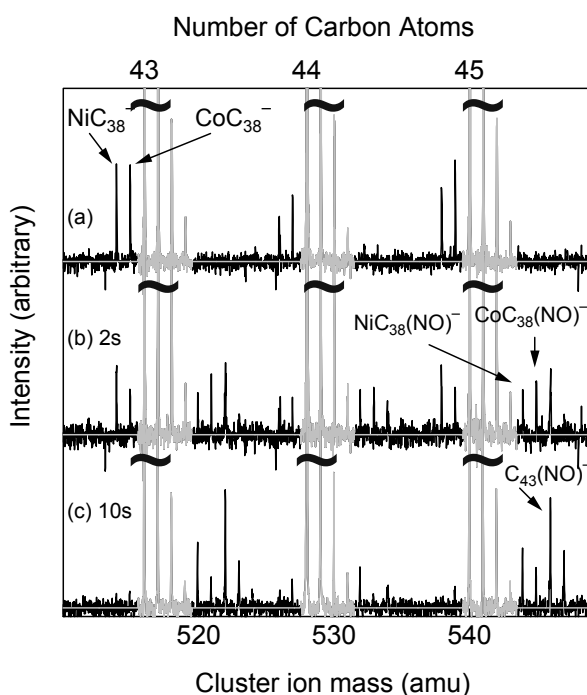


Fig. 7 Reaction of NiC_{38}^- and CoC_{38}^- with NO.

- (27) Thess, A., ほか 14 名, *Science*, **273** (1996), 483-487.
- (28) Dai, H., ほか 5 名, *Chem. Phys. Lett.*, **260** (1996), 471-475.
- (29) Colomer, J.-F., ほか 5 名, *Chem. Phys. Lett.*, **345** (2001), 11-17.
- (30) Tang, S., ほか 7 名, *Chem. Phys. Lett.*, **350** (2001), 19-26.
- (31) Maruyama, S., ほか 4 名, *Chem. Phys. Lett.*, (2002) in press.
- (32) Nikolaev, P., ほか 6 名, *Chem. Phys. Lett.*, **313** (1999), 91-97.
- (33) Maruyama, S., ほか 2 名, *Rev. Sci. Instrum.*, **61**-12 (1990), 3686-3693.
- (34) 丸山茂夫, ほか 2 名, 機論 (B 編), **65**-639 (1999), 253-260.
- (35) Wiley, W. C. & McLaren, I. H., *Rev. Sci. Instrum.*, **26** (1955), 1150-1157.
- (36) Mamyrin, B. A., ほか 3 名, *Sov. Phys. JETP*, **37** (1973) 45-48.
- (37) Maruyama, S., ほか 4 名, *Z. Phys. D*, **19** (1991), 409-412.
- (38) Maruyama, S., ほか 2 名, *J. Chem. Phys.*, **93**-7 (1990), 5349-5351.
- (39) Marshall, A. G. & Verdun, F. R., *Fourier Transforms in NMR, Optical, and Mass Spectrometry*, Elsevier, Amsterdam (1990).
- (40) Maruyama, S., ほか 3 名, *Fullerene Sci. Tech.*, **7**-4 (1999), 621-639.
- (41) Seifert, G., ほか 2 名, *J. Phys. B-At. Mol. Opt.* **29**-21 (1996), 5183-5192. (42) Wakahara, T., ほか 3 名 *Endofullerenes: A New Family of Carbon Clusters*, (2002), 231-272.
- (43) Klingeler, R., ほか 3 名, *J. Chem. Phys.*, **115** (2001) 1420-1425.
- (44) Kohno, M., ほか 5 名, *Eur. Phys. J. D*, **9** (1999), 359-362.
- (45) Handschuh, H., ほか 4 名, *Phys. Rev. Lett.*, **74** (1995) 1095-1098.
- (46) Kaizu, K., ほか 5 名, *J. Chem. Phys.*, **106** (1997) 9954-9956.
- (47) McElvany, S. W., *J. Phys. Chem.*, **96** (1992) 4935-4937.
- (48) Maruyama, S., *Endofullerenes: A New Family of Carbon Clusters*, (2002), 273-293.