

# FT-ICR によるシリコンクラスターイオン( $\text{Si}_n^+$ , $n = 10-30$ )と エチレン分子の化学反応特性\*

河野正道<sup>\*1</sup>, 井上修平<sup>\*2</sup>, 丸山茂夫<sup>\*3</sup>

## Chemisorption of Silicon Cluster Ions ( $\text{Si}_n^+$ , $n = 10-30$ ) with Ethylene ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) by Using FT-ICR Mass Spectrometer.

Masamichi KOHNO, Shuhei INOUE and Shigeo MARUYAMA<sup>\*4</sup>

<sup>\*5</sup>Department of Mechanical Engineering, The University of Tokyo  
7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan

Mass-selected silicon cluster ions were levitated in a Fourier transform ion cyclotron resonance (FT-ICR) mass spectrometer and monitored during chemisorption reaction with ethylene ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ). Through measurements of "time-dependency" of this reaction process, large change of the reactivity depending on the number of absorbed ethylene was observed, in addition to the strong dependency to silicon cluster size. From  $\text{Si}_{15}^+$  to  $\text{Si}_{18}^+$  shows a special stability of  $\text{Si}_x\text{E}_y^+$  when  $x + y = 19$ , such as  $\text{Si}_{15}\text{E}_4^+$ . The large decrease in the reactivity of  $\text{Si}_n^+$  was observed due to the contamination of hydrogen atom to  $\text{Si}_n^+$ . Rate constants for the adsorption of the first  $\text{C}_2\text{H}_4$  molecules on  $\text{Si}_n^+$  were estimated. The reaction kinetics data suggest that structural isomers are present for all clusters except  $\text{Si}_{14}^+$  in the size range investigated.

**Key Words:** FT-ICR, Chemical Reaction, Silicon Cluster, Mass-Spectroscopy, Laser-Vaporization

### 1. はじめに

薄膜生成プロセスなどで原子・分子クラスターの挙動が重要な問題となり、理論的な興味に加えて、クラスターの基礎的な理解の必要性が高まってきている。クラスターとは原子が数個から数万個程度集まった状態のことをいい、原子・分子状態ともバルク状態とも異なった特性を持つ<sup>(1)</sup>ということがよく知られている。さらに数個から百個程度のサイズ領域においては、クラスターの原子数が1個変わるだけで、物性が大きく変化する特徴も併せ持っている。一方、半導体産業においてシリコン酸化膜や窒化膜が重要な役割を果たすことはよく知られているが、近年半導体プロセスの微細化が進むにつれ、これらの膜の厚さはクラスターの領域に近づいている。しかしながら薄膜レベルでの物理現象については不明な部分が多く、早急な解明が望まれている。これに加えて、プラズマ CVD

による薄膜成長プロセスに付着確率が大きくなるシリコンクラスターを積極的に利用するような技術も提案されている<sup>(2)</sup>。クラスターの構造に関しては古くから学問的興味の対象となっており近年のコンピューターの発達によりある程度の理論予測が可能となってきているが、そのような理論的研究の検証あるいは、理論展開へのフィードバックをかけることのできる実験的研究がますます必要とされている。

シリコンクラスターの反応性の研究は主にクラスターイオンを中心に行われており、過去にはアセチレン<sup>(3)</sup>、エチレン<sup>(4-9)</sup>、アンモニア<sup>(3, 10-15)</sup>、酸素<sup>(3, 9, 16)</sup>、一酸化炭素<sup>(1, 17)</sup>、水<sup>(3, 18)</sup>などとの反応が報告されている。10 量体以下の小さなサイズのクラスター ( $\text{Si}_1^+ \sim \text{Si}_7^+$ ) に  $\text{CH}_3\text{SiH}_3$  や  $\text{SiD}_4$  を反応させると付加物から水素分子や重水素分子が 1~2 分子脱離したものが得られ<sup>(19,20)</sup>、 $\text{NO}_2$  によるエッチング反応ではシリコン原子が 1 原子脱離して反応が進行することが知られている。一方、50 量体程度までの大きなシリコンクラスターイオンについては、反応生成物は主に付加体であるという結果が得られている<sup>(7)</sup>。またこれらのサイズでは異なる幾何構造を有する構造異性体が多数存在するようになるので、反応性の測定によって構造異性体の情報を得ることが出来る。理論面では、*ab initio* 法を用いて原子数が 8 以下のクラスターについての幾何

\*原稿受付 2004 年 1 月 5 日。

\*<sup>1</sup> 正員, 産業技術総合研究所 (〒305-8564 つくば市並木 1-2-1) [現: 九州大学大学院工学研究院 (〒812-8581 福岡市東区箱崎 6-10-1)]

\*<sup>2</sup> 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) [現: 広島大学大学院工学研究科 (〒739-8527 東広島市鏡山 1-4-1)]

\*<sup>3</sup> 正員, 東京大学大学院工学系研究科.  
E-mail: maruyama@photon.tu-tokyo.ac.jp

構造を明らかにしたもの<sup>(21,22)</sup> や LDA<sup>(23)</sup>によるより大きなクラスターの幾何構造に関する報告がある。また、化学反応については LMTO 法 (Linear-Muffin-Tin-Orbital method) を用いた一酸化炭素<sup>(24)</sup>、および水<sup>(25, 26)</sup>との反応に関する報告やシリコン - 水素混合系に関する DFT 解析<sup>(27)</sup>も報告されている。

シリコンクラスターとエチレンの反応はこれまで、Smalley と丸山らのフーリエ変換型イオンサイクロトロン共鳴質量分析装置 (Fourier transform ion cyclotron resonance (FT-ICR) mass spectrometer)を用いた研究例<sup>(8,12)</sup>と Jarrold らのイオンモビリティ装置を用いた研究例<sup>(7,9)</sup>が報告されている。両者の実験結果には相違が見られたが、両実験例とも対象としたクラスターサイズ領域が異なっていたため、同じクラスターサイズ領域での検討が必要であった。また FT-ICR<sup>(28-30)</sup>は高いクラスター保持能力を持つことから、反応過程の経時変化の観察が可能である。さらに、極めて高い質量分解能を持つことから、純粋なシリコンクラスターとそれに水素原子が1個付着したクラスターを見分けることが出来る。本研究では FT-ICR を用いてレーザー蒸発・超音速膨張クラスタービーム源にて生成されたシリコンクラスターイオンとエチレン分子の化学反応実験を行い、比較的長時間の反応によって反応が停止した状態である最終生成物の観測や反応速度定数を求めた。また水素原子がシリコンクラスターに付着することによって、反応性が大きく低下すること、さらにレーザーをクラスターに照射することによる“レーザーアニーリング”<sup>(12)</sup>によって、幾何構造が変化することを観測したので報告する。

## 2. 記号

- $I_0$ :  $t=0$  における  $\text{Si}_n^+$  の相対的な量  
 $I$ :  $t=t$  における  $\text{Si}_n^+$  の相対的な量  
 $k$ : 反応定数  
 $[\text{C}_2\text{H}_4]$ : エチレン分子の濃度  
 $m$ : クラスターサイズ  
 $n$ : クラスターサイズ  
 $t$ : 反応時間

## 3. 実験装置及び方法

図1に FT-ICR 質量分析装置の全体図を示す。ICR セルは内径 84mm の超高真空用のステンレス管 (SUS316) の中に納められており、この管が NMR 用の極めて均一な磁場を発生させる 5.826 Tesla の超伝導磁石を貫く設計となっている。2つのターボ分子ポンプ (300 l/s) と前段のターボ分子ポンプ (50 l/s) に

より背圧約  $4 \times 10^{-8}$  Pa ( $3 \times 10^{-10}$  Torr)、実験時でもおよそ  $1.3 \times 10^{-5}$  Pa ( $1 \times 10^{-7}$  Torr) の高真空を実現する。シリコンクラスターはレーザー蒸発・超音速膨張クラスタービーム源にて生成した。クラスター源で生成されたクラスターイオンはスキマーにより軸方向の速度成分を持つクラスタービームとなる。減速管の中央付近をクラスターが通過するとき瞬時に電圧を調整し、一定電圧分の並進エネルギーを奪うことで減速させることができる。この電圧を調整することによりおよそのクラスター分布を選択することが可能である。その後 5V と 10V の電圧をかけられている2枚の極板 (Front Door, Rear Door) 間において、Front Door を越え、Rear Door を越えることのできないエネルギーを持つクラスター群が ICR セル内部にトラップされる。ICR セル内部にトラップされたクラスターは数分程度保持可能であり、ここで化学反応やレーザー光解離実験など様々な試みが可能となっている。

## 4. 実験結果及び考察

図2に FT-ICR にて測定した一例としてシリコンクラスター正イオン 15 量体 ( $\text{Si}_{15}^+$ ) とエチレンの化学反応過程を示す。図2(a)はレーザー蒸発法によって生成されたシリコンクラスター正イオンを FT-ICR に直接導入することによって測定した質量スペクトルである。今回は  $\text{Si}_{11}^+ \sim \text{Si}_{20}^+$  が効率よく ICR セルにトラップされるように減速管の電圧を調整した。

さらにヘリウムキャリアガスを清浄に保ち、サンプル表面を何度もレーザー蒸発させることで酸化物をおさえた。ICR セルにトラップされたクラスターイオンに対してアルゴンガス ( $1.3 \times 10^{-3}$  Pa ( $1 \times 10^{-5}$  Torr), 5秒) を ICR セルに導入することにより、その内部温度を室温程度まで冷却した後、SWIFT (Stored Waveform Inverse Fourier Transform) と呼ばれる手法を

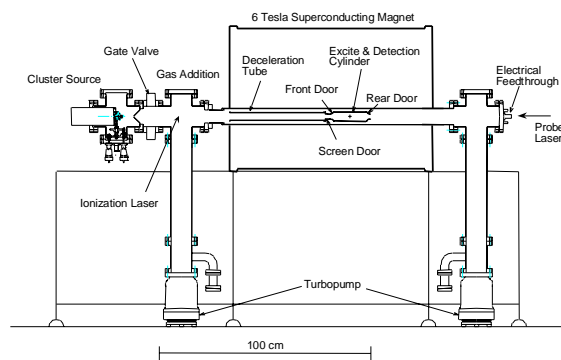


Fig.1 FT-ICR apparatus with direct injection cluster beam source.

用いて目的とするサイズのクラスターイオンのみを ICR セルに残したものが図 2(b)である。SWIFT 後、再度アルゴンガス ( $1.3 \times 10^{-3}$  Pa ( $1 \times 10^{-5}$  Torr), 5 秒) にてクラスターイオンを冷却した後に、反応実験を行った。

図 2 (c), (d), (e) はそれぞれエチレンガス [ $1.3 \times 10^{-3}$  Pa ( $1 \times 10^{-5}$  Torr)] と 0.5, 5, 15 秒反応させた場合の結果である。0.5 秒反応させた図 2(c)では、エチレン分子が一個付着した  $\text{Si}_{15}\text{E}_1^+$  が強く観測されていることが分かる。5 秒反応させた場合、図 2(d)では、さらに反応が進んだ様子が見え、 $\text{Si}_{15}\text{E}_1^+$  と  $\text{Si}_{15}\text{E}_4^+$  が多く生成されていることが分かる。

また 15 秒反応させた図 2(e)にて観測された反応生成物は 5 秒反応させた場合の図 2(d)とほぼ同様な結果であった。従って今回の実験条件では 5 秒以降においては反応が大きく進行していないと考えることが出来る。この最終状態の存在は、逆反応も含めた化学平衡とも考えられるが、シリコンクラスターに関しては多くの構造異性体が存在し、イオンドリフトチューブを用いた反応実験<sup>(9)</sup>や FT-ICR を用いたレーザーアニリング実験<sup>(12)</sup>によって異性体によって反応性が大

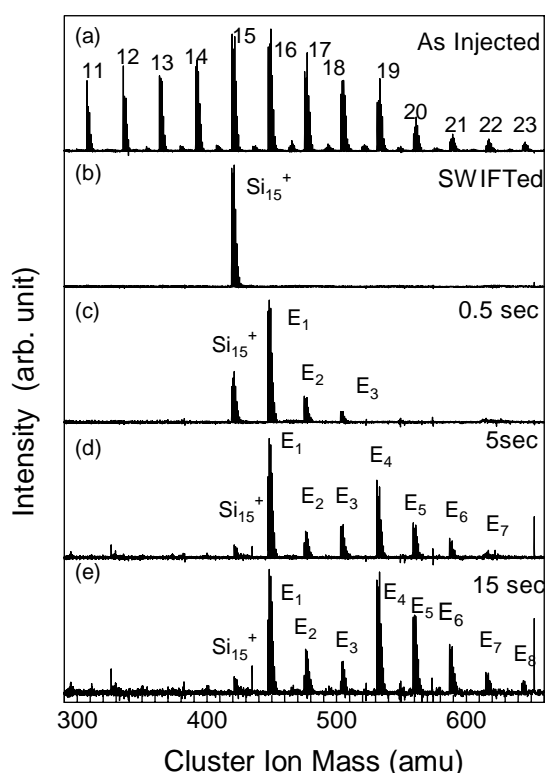


Fig. 2 Reaction process of  $\text{Si}_{15}^+$  with  $\text{C}_2\text{H}_4$ . (a) Mass spectra measured by the direct-injection. (b) After mass selection by SWIFT technique. (c) Reacted for 0.5 s. (d) 5 s. (e) 15 s. The  $\text{Si}_n(\text{C}_2\text{H}_4)_y$  chemisorption products are marked with the symbol  $\text{E}_y$ .

きく異なることが知られていることから、各構造異性体の反応が終わった状態であるとも考えられる。また場合によってはエチレンの化学吸着後、その吸着サイトに応じた異性化が起こっている可能性もある。

図 3 に各サイズのシリコンクラスター正イオン ( $\text{Si}_n^+$ ,  $n=11\sim 20$ ) とエチレンを 5~20 秒間反応させた場合の最終反応生成物を示す。いずれのサイズのクラスターでも、これ以上の時間をかけて反応を行っても、ほとんど反応の進行が確認できなかったものを示す。一見して 12, 15, 16, 17, 20 量体では親クラスターはほとんど残っていないが、11, 13, 14, 18, 19 量体では相当量残っている。特に  $\text{Si}_{13}^+$  はこの条件ではほとんど反応していない。反応生成物では、 $\text{Si}_{11}\text{E}_5^+$ ,  $\text{Si}_{15}\text{E}_1^+$ ,  $\text{Si}_{15}\text{E}_4^+$ ,  $\text{Si}_{16}\text{E}_1^+$ ,  $\text{Si}_{16}\text{E}_3^+$ ,  $\text{Si}_{17}\text{E}_2^+$ ,  $\text{Si}_{18}\text{E}_1^+$ ,  $\text{Si}_{19}\text{E}_2^+$ ,  $\text{Si}_{20}\text{E}_1^+$  などが安定に残るマジックナンバーになっている。なかでも  $\text{Si}_{15}\text{E}_4^+$ ,  $\text{Si}_{16}\text{E}_3^+$ ,  $\text{Si}_{17}\text{E}_2^+$ ,  $\text{Si}_{18}\text{E}_1^+$  等のシリコン原子数とエチレン分子数の合計が 19 となる反応生成物が特異的に安定的である点は非常に興味深く、吸着サイトがエチレンによって埋められているようなモデルを予想させる。このスペクトルを詳細に検討した結果、一部に水素原子が付着しているシリコンクラスターが存在していることが分かった。図 3 のスペクトルにおいて、ピークに印を付けたものがそれである。一例として図 4 に  $\text{Si}_{18}^+$  の反応結果を示す。ここで図 4(a)

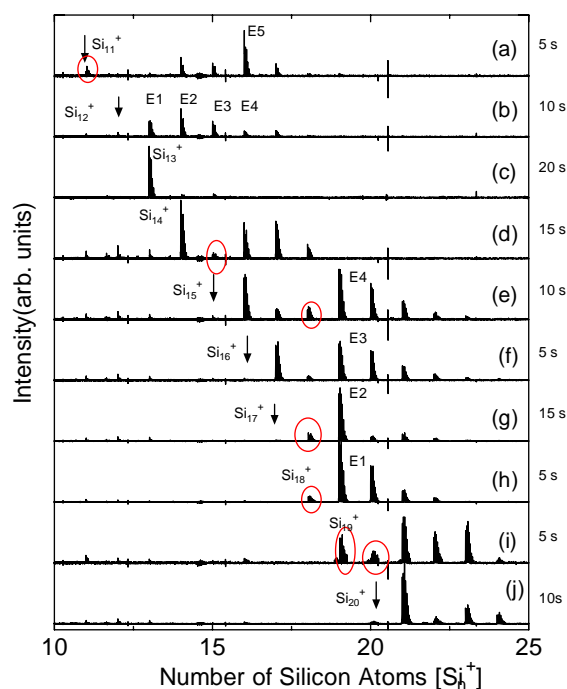


Fig. 3 Saturated reaction products of  $\text{Si}_n^+$  ( $n = 10\text{-}20$ ) with  $\text{C}_2\text{H}_4$ . Signals marked in circle had almost 100% hydrogen atom.

の横軸を拡大したものが、図 4(b)である。図 4(b)の実際に測定されたスペクトルに対して、図 4(c)は同位体分布を考慮して理論的に予測される  $\text{Si}_{18}^+$  のスペクトルである。両者を比較すると図 4(b)(c)のスペクトル形状がほぼ同一で、図 4(b)のスペクトルが 505 amu から始まり図 4(c)と比較すると 1 amu 分だけ質量が増加していることが分かる。このシフトの原因は、水素原子のクラスターへの付着と考えられる。したがって、 $\text{Si}_{18}^+$  に関しては、本来  $\text{Si}_{18}^+$  は高い反応性を持つのに対して、水素原子が付着すること( $\text{Si}_{18}\text{H}^+$ )により反応性が大きく低下して、エチレンとの未反応クラスターとして観察されると考えられる。同様な水素原子の付着による反応性の低下は、 $\text{Si}_{11}^+$ 、 $\text{Si}_{14}\text{E}_1^+$ 、 $\text{Si}_{15}\text{E}_2^+$ 、 $\text{Si}_{17}\text{E}_1^+$ 、 $\text{Si}_{19}^+$ 、 $\text{Si}_{19}\text{E}_1^+$  においても観測された。吸着サイトが水素原子によって塞がれた結果、反応性が大きく低下したものであると考えている。

図 5 は各サイズのシリコンクラスター正イオン ( $\text{Si}_n^+$ ,  $n=21 \sim 30$ ) とエチレンを 10 秒間反応させた場合の最終反応生成物である。11 ~ 20 量体の反応実験では特徴的なマジックナンバーが観測されたのに対して、21 ~ 30 量体においては特徴的な分布は観測されなかった。この理由として、これらのサイズ領域のクラスターには、反応性に富んだ吸着サイトが特にある訳でもなく、単なる吸着反応であるためであると考え

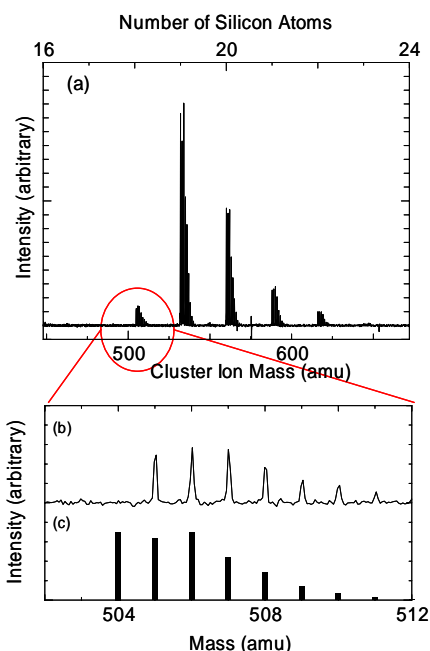


Fig. 4 Saturated reaction products of  $\text{Si}_{18}^+$  with  $\text{C}_2\text{H}_4$  (a). Expanded view of (a) is shown in (b). (c) shows the ideal mass distribution of  $\text{Si}_{18}^+$  calculated from natural isotope distribution

られる。

FT-ICR では SWIFT の特徴を生かし、反応によって生成された反応生成物に対して化学反応実験を行うことが出来る。図 6 および図 7 は  $\text{Si}_{15}^+$  にエチレン分子が一個吸着した、 $\text{Si}_{15}\text{E}_1^+$  とエチレン分子の反応結果を示したものである。図 6(a) は SWIFT 直後のもので、この  $\text{Si}_{15}^+$  とエチレンを 15 秒反応させたのが図 6(b) である。 $\text{Si}_{15}^+$  とエチレンの反応では 15 秒以上反応させても、反応の進行は観測されなかった。SWIFT によって、この反応生成物  $\text{Si}_{15}\text{E}_1^+$  のみを ICR セルに残した様子を示したのが、図 6(c) である。そしてこの  $\text{Si}_{15}\text{E}_1^+$  とエチレンを 5 秒および 10 秒間反応させたときの結果が、図 6(d) および図 6(e) である。スペクトルを見ての通り、 $\text{Si}_{15}\text{E}_1^+$  とエチレンの反応は観測されなかった。

図 6 における  $\text{Si}_{15}\text{E}_1^+$  は  $\text{Si}_{15}^+$  とエチレンをこれ以上、反応が進まなくなるまで十分に時間をかけて生成したものであるが、図 7 に  $\text{Si}_{15}^+$  とエチレンを 1 秒間だけ反応させた後 (図 7(b)) に、SWIFT によって ICR セルに  $\text{Si}_{15}\text{E}_1^+$  のみを残した様子を示す図 7(c)。この  $\text{Si}_{15}\text{E}_1^+$  とエチレンを 1, 5, 10 秒と反応させたものが図 7(d), (e), (f) である。今回は  $\text{Si}_{15}\text{E}_1^+$  とエチレンが反応し、 $\text{Si}_{15}\text{E}_4^+$  等の反応生成物を生成していることが分かる。一方、反応を示さない  $\text{Si}_{15}\text{E}_1^+$  のシグナルも観測されることから、エチレンと反応しなかった  $\text{Si}_{15}\text{E}_1^+$  も同時に

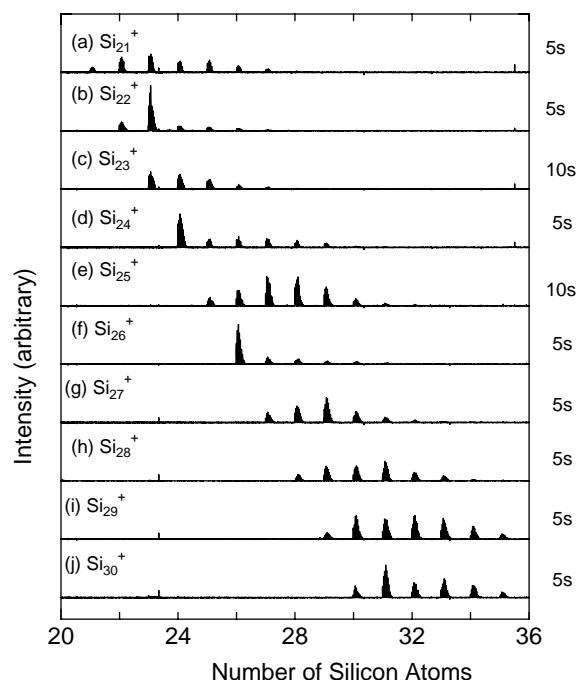


Fig. 5 Saturated reaction products of  $\text{Si}_n^+$  ( $n = 21-30$ ) with  $\text{C}_2\text{H}_4$ .

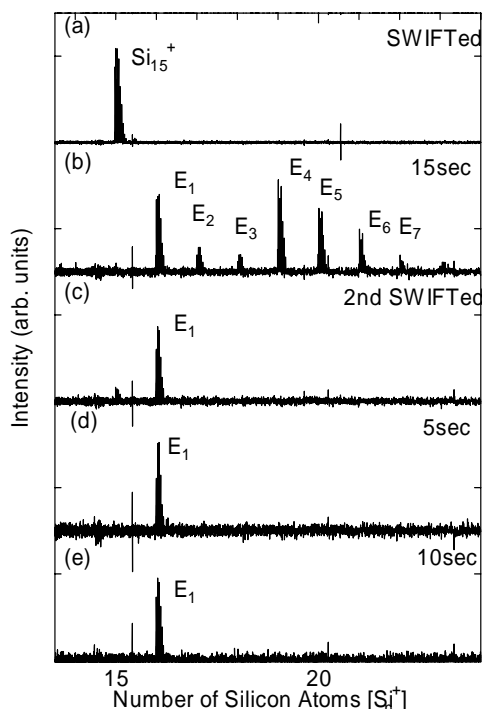


Fig. 6 Further reaction of selected once reacted product, Si<sub>15</sub>E<sub>1</sub><sup>+</sup>. (a) After the mass selection by SWIFT technique. (b) Reacted with C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> for 15sec. (c) After the second mass selection. Reaction of Si<sub>15</sub>E<sub>1</sub><sup>+</sup> with C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> for 5s (d) and 10s (e).

存在していることが分かる。このような違いが観測された理由は以下のように考えられる。Si<sub>15</sub><sup>+</sup>とエチレンを15秒反応させて生成された Si<sub>15</sub>E<sub>1</sub><sup>+</sup>は、それ以上エチレンと反応しない反応生成物であったのに対して、1秒間だけの反応にて得られた Si<sub>15</sub>E<sub>1</sub><sup>+</sup>にはそれ以上反応しないものと、さらに反応が進行するものとが共存していると考えられる。さらに、Si<sub>15</sub>E<sub>1</sub><sup>+</sup>とエチレンの反応によって、Si<sub>15</sub>E<sub>n</sub><sup>+</sup> (n = 2~6) の5種類もの反応生成物が観測されたことを考慮すると、最低でも6種類以上の Si<sub>15</sub>E<sub>1</sub><sup>+</sup>が存在することを示唆する結果である。

FT-ICR によるシリコンクラスターとエチレンの反応速度式は、式(1)のように表すことが出来るが、エチレン分子の数がシリコンクラスター数に比べて遙かに多いためエチレン分子の項は定数と見てよく、時間の関数ではないため式(2)のような簡単な反応速度式に近似して表すことが出来る。

$$\frac{d[\text{Si}_n^+]}{dt} = k[\text{Si}_n^+][\text{C}_2\text{H}_4] \quad (1)$$

$$\ln(I/I_0) = -k[\text{C}_2\text{H}_4]t \quad (2)$$

ここでtは反応時間を表し I<sub>0</sub>とIはそれぞれ時間t=0とt=tにおける Si<sub>n</sub><sup>+</sup>の相対的な量である。[C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>]はエチレン分子の濃度を表しており k が反応定数である。こ

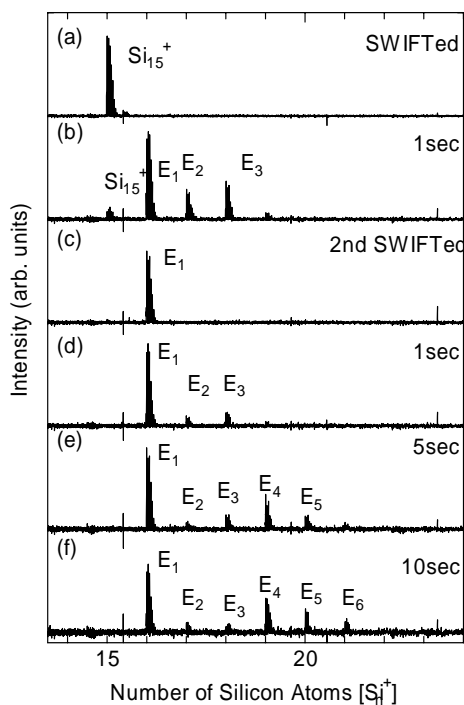


Fig. 7 Further reaction of selected once reacted product, Si<sub>15</sub>E<sub>1</sub><sup>+</sup>. (a) After the mass selection by SWIFT technique. (b) Reacted with C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> for 1.0s. (c) After the second mass selection. Reaction of Si<sub>15</sub>E<sub>1</sub><sup>+</sup> with C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> for 5s (d) and 10s (e).

の式より縦軸に ln(I/I<sub>0</sub>)、横軸に時間のプロットを書けば傾き -k[C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>]の直線が期待される。しかし今回の測定から求めた ln(I/I<sub>0</sub>)と時間のプロットを描いてみると Si<sub>14</sub><sup>+</sup>以外は直線にならないことが分かった。

図 8 に典型的な例として Si<sub>20</sub><sup>+</sup>のプロットを示す。プロットが直線を示さず、傾きが大き成分と小さい成分に分けられる。従って、この結果は Si<sub>20</sub><sup>+</sup>には速い反応速度定数を持つものと、遅い反応速度定数を持つ2種類以上のものが存在することを示唆している。このような振る舞いをみせる原因としては、構造異性体の存在、内部温度の高いクラスターの存在、化学平衡、の3つの可能性が考えられる。現段階において、筆者らは構造異性体の存在がその原因と考えているが、この件に関しては更なる検証実験が必要と思われる。

図 9 は今回の測定結果から求めたシリコンクラスターとエチレン分子の反応速度定数を各サイズに対して相対的に比較したものである。Jarroll らがイオンモビリティを用いて測定したシリコンクラスターイオンとエチレンの反応速度定数<sup>(7)</sup>と比較してみると Si<sub>13</sub><sup>+</sup>が極端に小さく、11,14 量体のそれがその次に小さいことから、その傾向は良くにていると結論出来

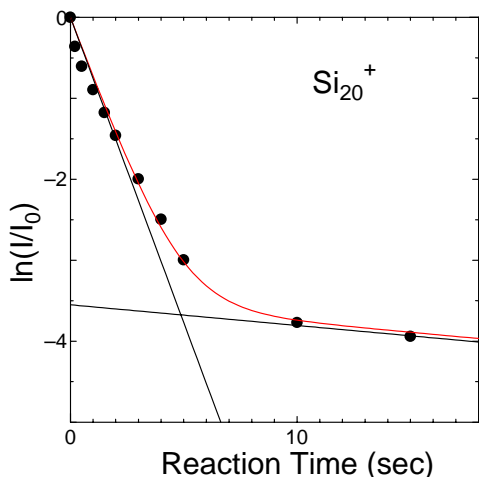


Fig. 8 Reaction kinetics of Si<sub>20</sub><sup>+</sup> with C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.

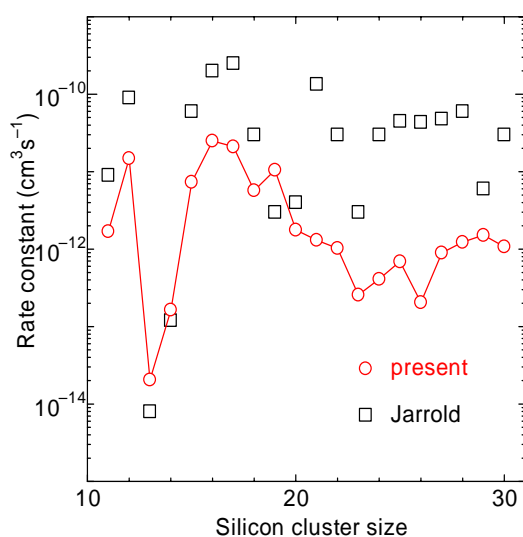


Fig. 9 Rate constant of first C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> chemisorption.

る。Si<sub>13</sub><sup>+</sup>の反応性が極端に低いことについては、計算面からのアプローチがいくつかある。例えば幾何構造が安定であることが示唆されているが、幾何構造の安定性と化学反応性には必ずしも相関がある訳でないことから、はっきりとした理由は未だに分かっていない。またシリコンクラスターの反応定数とその内部温度と深い関わりを持つことが知られていることから、今後クラスターの冷却具合と反応定数の相関を実験的に調べる必要があると考えている。FT-ICR の特徴を生かした実験として、ICR セルにトラップしたクラスターに対してレーザーを照射し、クラスターを加熱させる事が可能な、レーザー加熱実験が挙げられる。

図 10(a)はレーザー蒸発法によって生成されたシリコンクラスターを FT-ICR に直接導入することによって測定した質量スペクトルである。図 10(b)は SWIFT によって Si<sub>36</sub><sup>+</sup>, Si<sub>39</sub><sup>+</sup>, Si<sub>42</sub><sup>+</sup>のみを ICR セルに残した状態を示している。この 3 つのサイズのクラスターとエチ

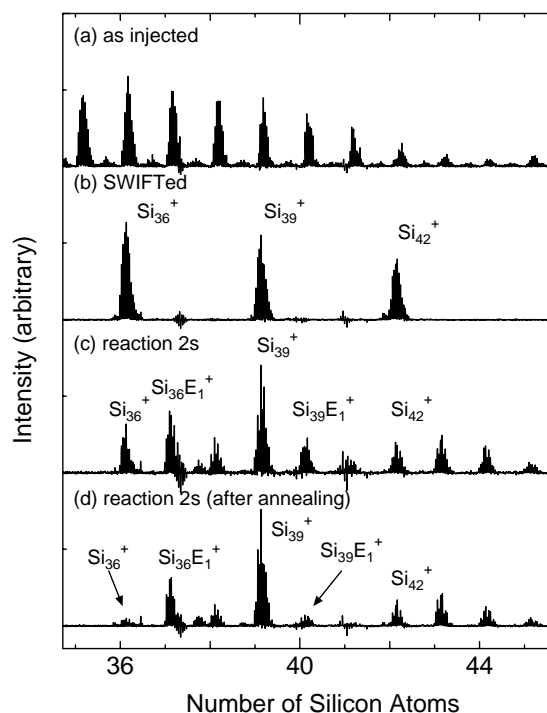


Fig. 10 Laser annealing study of Si<sub>36</sub><sup>+</sup>, Si<sub>39</sub><sup>+</sup> and Si<sub>42</sub><sup>+</sup>. (a) Mass spectra measured by the direct-injection. (b) After the mass selection by SWIFT technique. (c) Reaction of clusters with C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> for 2.0s without laser annealing. (d) Reaction of clusters with C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> for 2.0 s. The clusters were annealed prior to reaction by irradiation of the third harmonics of Nd:YAG laser.

レンを 2 秒間反応させた結果が図 10(c)である。Si<sub>36</sub><sup>+</sup>がエチレンと反応し Si<sub>36</sub>E<sub>1</sub><sup>+</sup>を生成しているが、反応していない Si<sub>36</sub><sup>+</sup>もある程度存在していることが分かる。また Si<sub>39</sub><sup>+</sup>もエチレンと反応し Si<sub>39</sub>E<sub>1</sub><sup>+</sup>, Si<sub>39</sub>E<sub>2</sub><sup>+</sup>を生成している。これは、Si<sub>36</sub><sup>+</sup>および Si<sub>39</sub><sup>+</sup>に反応性が高い幾何構造を持つものと反応性が低い幾何構造を持つ構造異性体が存在していることを示唆している。図 10(d)は SWIFT によって ICR セルに残された Si<sub>36</sub><sup>+</sup>, Si<sub>39</sub><sup>+</sup>, Si<sub>42</sub><sup>+</sup>に対して、YAG レーザーの 3 倍波(355nm, 2mJ/pulse, スポット径 d=5mm)を 15 秒照射することによってクラスターを加熱した後に、再度アルゴンガスで冷却し、エチレンと 2 秒間反応させた結果である。レーザー加熱を行わなかった場合、ある程度の割合で Si<sub>36</sub><sup>+</sup>がエチレンと反応を示さなかったのに対して、ほとんどの Si<sub>36</sub><sup>+</sup>がエチレンと反応していることが分かる。一方、Si<sub>39</sub><sup>+</sup>に着目すると Si<sub>39</sub>E<sub>1</sub><sup>+</sup>がほとんど生成されていない結果が得られた。これは、レーザーでクラスターを加熱することによりクラスターの構造変化が起き、その結果 Si<sub>36</sub><sup>+</sup>ではより反応性が高い幾何構造へ、一方 Si<sub>39</sub><sup>+</sup>ではより反応性が低い幾何構造へ変化したと思われる<sup>(12)</sup>。

## 5. まとめ

シリコンクラスター( $\text{Si}_n^+$ ,  $n = 10 \sim 30$ )とエチレンとの化学反応実験を FT-ICR 質量分析装置にて行い, 反応の経時変化や, またそれ以上の時間をかけて反応させてもほとんど反応が進行しない, 反応の最終状態を観測した. クラスターサイズが比較的小さなサイズ領域では, 反応生成物に前後の大きさに比べて著しく生成されやすい, いわゆる魔法数 (マジックナンバー) 的なものが観測された. 特にシリコン原子数とエチレン分子数の合計が 19 となる位置で常に強いピークが観測されたことから  $\text{Si}_{19-n}(\text{C}_2\text{H}_4)_n^+$  の反応生成物が特異的に安定的であると考えられる. また, 質量スペクトルの詳細な解析から水素原子がクラスターに付着すると, その反応性が大きく低下する. FT-ICR の特徴である SWIFT を用いた実験から,  $\text{Si}_{15}\text{E}_1^+$  の様と同じ反応生成物であってもそれ以上反応が進行しないものと, さらに反応が進行するものがある. またシリコンクラスターとエチレン分子の反応速度定数を求め, イオンドリフト法にて得られた結果と比較を行った結果, ほぼ同様な傾向が得られた.  $\text{Si}_{36}^+$ ,  $\text{Si}_{39}^+$ ,  $\text{Si}_{42}^+$  に対してレーザー過熱を行った結果, 加熱によりその幾何構造が変化していることが確認できた.

従来は, FT-ICR と Ion mobility の実験結果には装置の特性に依る結果の相違が存在するとされてきたが, 本研究によりそのような相違がないことが明らかになった. シリコンクラスターの反応性に関する実験結果は, 最近発展しつつある量子分子動力学法などによる計算の検証のための基礎データとなることが期待されると同時に, 近年のナノテクノロジーにおいてこれらのクラスターやその反応物を用いた様々な機能性材料を合成する上での重要なステップとなると期待される.

## 文 献

- (1) Jarrold, M. F., *Science*, 252, (1991), 1085-1092.
- (2) Chae, Y. K., ほか 3 名, *J. Appl. Phys.*, 89-12, (2001), 8311-8315.
- (3) Creasy, W. R., ほか 2 名, *J. Phys. Chem.*, 91, (1987), 2848-2855.
- (4) Jarrold, M. F. & Bowes, J. E., *Z. Phys. D.* 12, (1989), 551-554.
- (5) Jarrold, M. F., ほか 2 名, *J. Chem. Phys.*, 90, (1989), 3615-3628.
- (6) Chelikowsky, J. R. & Phillips, J. C., *Phys. Rev. Lett.*, 63, (1989), 1653-1655.
- (7) Creagan, K. & Jarrold, M. F., *J. Am. Chem. Soc.*, 112, (1990), 3768-3773.
- (8) Anderson, L. R., ほか 2 名, *Chem. Phys. Lett.*, 176, (1991), 348-354.
- (9) Jarrold, M. F. & Bowes, J. E., *J. Chem. Phys.*, 96, (1992), 9180-9190.
- (10) Elkind, L., ほか 4 名, *J. Chem. Phys.*, 87, (1987), 2397-2399.
- (11) Alford, J. M. & Smalley, R. E., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 131, (1989), 3.
- (12) Maruyama, S., ほか 2 名, *J. Chem. Phys.*, 93, (1990), 5349-5351.
- (13) Alford, M. ほか 2 名, *J. Chem. Phys.*, 94, (1991), 2618-2630.
- (14) Ray, U. & Jarrold, M. F., *J. Chem. Phys.*, 93, (1990), 5709-5718.
- (15) Jarrold, M. F., ほか 2 名, *J. Chem. Phys.*, 94, (1991), 3607-3618.
- (16) Jarrold, M. F., ほか 2 名, *J. Chem. Phys.*, 93, (1990), 224-229.
- (17) Jarrold, M. F. & Bowers, J. E., *J. Am. Chem. Soc.*, 111, (1989), 1979-1986.
- (18) Ray, U. & Jarrold, M. F., *J. Chem. Phys.*, 94, (1991), 2631-2639.
- (19) Mandich, M. L., ほか 2 名, *J. Chem. Phys.*, 86, (1987), 4245-4257.
- (20) Creasy W. R., ほか 2 名, *J. Phys. Chem.*, 91, (1987) 2848-2855.
- (21) Raghavachari, K. & Rohlfing, C. M., *J. Chem. Phys.*, 89-4, (1988), 2219-2234.
- (22) Ramakrishna, M. & Bahel, A., *J. Chem. Phys.*, 104, (1996), 9833-9840.
- (23) Ho, K.-M., ほか 2 名, *Nature*, 392-9, (1998), 582-585.
- (24) Li, B.-X. & Cao, P.-L., *J. Phys. Con. Matt.*, 12, (2000), 8357-8368.
- (25) Li, B.-X. & Cao, P.-L., *J. Phys. Con. Matt.*, 13, (2001), 1-10.
- (26) Li, B.-X. & Cao, P.-L., *Phys. Lett. A*, 275, (2000), 274-280.
- (27) Katircioğlu, Ş. & Erkoç, Ş., *Physica E*, 9, (2001), 314-320.
- (28) Maruyama, S., ほか 2 名, *Rev. Sci. Inst.*, 61-12, (1990), 3686-3693.
- (29) 丸山茂夫, ほか 3 名, 機論 (B 編) 65-639, (1999), 3791-3798.
- (30) Maruyama, S., ほか 2 名, *Therm. Sci. Eng.*, 7-6, (1999), 69-74.