## 卒業論文

## FT-ICR を用いたクラスターの反応に関する研究

## 通し番号 1-63 完

## <u>平成 11 年 2 月 5 日 提出</u>

指導教官 庄司 正弘 教授

## 丸山 茂夫 助教授

70192 金 均

## 目次

## 第1章 序論

### 1-1 背景

- 1-1-1 クラスター
- 1-1-2 シリコンクラスター
- <u>1-2 目的</u>

## 第2章 原理

- <u>2-1 FT-ICR 質量分析の原理</u>
  - 2-1-1 基本原理
  - 2-1-2 サイクロトロン運動の励起(excitation)
  - 2-1-3 イオンの閉じこめ(trap)
- 2-2 励起波形と検出波形
  - 2-2-1 離散フーリエ変換
  - 2-2-2 SWIFT による励起
  - 2-2-3 検出波形と時間刻み
  - 2-2-4 実際の流れ

### 2-3 質量選別

- 2-3-1 減速管による質量選別
- 2-3-2 SWIFT 波による質量選別
- 2-4 反応
  - 2-4-1 クラスターの冷却(thermalize)
  - 2-4-2 反応の手順

## 第3章 実験装置と方法

## 3-1 実験装置

- 3-1-1 実験装置概要
- 3-1-2 超音速クラスタービームソース
- 3-1-3 FT-ICR 質量分析装置
- 3-1-4 反応ガス
- 3-1-5 6Tesla 超伝導磁石
- 3-1-6 光学系

- 3-1-7 制御・計測システム
- 3-2 実験手順

## 第4章 結果と考察

- <u>4-1 FT-ICR 質量分析装置の性能</u>
  - 4-1-1 シリコンクラスター正イオンの分布
  - 4-1-2 thermalize とクラスターの保持
  - 4-1-3 thermalize 占反応性
  - 4-1-4 反応による質量スペクトレ

## <u>4-2 反応性</u>

- 4-2-1 クラスター全体の傾向
- 4-2-2 各クラスターサイズにおける反応性

## 第5章 結論

5-1 結論

<u>5-2 今後の課題</u>

#### 参考文献

<u>謝辞</u>

## 第1章 序論

#### 1-1 背景

#### 1-1-1 クラスター

クラスターとは,原子や分子などの粒子が2~数1000個集まった集合体のことであり, 固体・液体などの凝集相と原子・分子の孤立相の中間に位置している.その大きな特徴 は,構成原子の多くが表面原子であること,そして,そうでない構成原子も表面状態か ら影響を受けていることが挙げられる.そのため,表面からの影響を受けないバルク固 体とは違う特性を持つことが予想され,また,その特性が身の回りで重要な役割を果た すと考えられている.(例えば,銀原子が4個集まったクラスターが現像現象の触媒と して作用することが知られている.)しかしながら,気相クラスターの反応性に関する 研究はまだ緒についたばかりであり,今後ますます盛んになると思われる.

さて,一口にクラスターといってもそのサイズによって特徴や研究の目的が違ってくる.サイズの小さいクラスターは Microcluster (原子数 2~10<sup>2</sup>)と呼ばれ,クラスター の反応性といった化学的性質や,クラスターサイズの変化に伴ってクラスター構造や電 子状態がどのように変化するか,という問題に注目が集まっている.一方,サイズの大 きなクラスター(Large Cluster: 10<sup>2</sup>-10<sup>3</sup>)は,クラスターからバルク固体への変遷や, バルク固体表面の研究に結びつけて議論されている.

この論文では,小さいサイズ(Sin<sup>+</sup>:11≤n≤19)のシリコンクラスターの反応性につい て述べるとともに,将来的には,クラスターの構造解析の手がかりになると期待される データの収集を目的とした.

#### 1-1-2 シリコンクラスター

シリコンクラスターに関する研究は,電子素子の微細化に伴う特異化や,エッチング 反応過程と CVD による薄膜生成機構の解明などの視点によって,その特性や反応性, そして構造解析という様々な側面から,理論,実験両面からのアプローチが進められて いる.それらの研究は,お互いにうまく絡み合いながら進められてきたわけであるが, その中でも構造解析を目的とした研究が多い.その過程において,ごく小さなクラスタ ーの構造( $Si_n:2 \le n \le 7$ )に関しては,主にラマン分光法やマトリックス分離を利用し た赤外線分光法によって実験的に明らかにされた(Fig.1-1).

しかしながら,それ以上の大きさのクラスター( $Si_n: 8 \le n$ )に関する構造は未だ解明

されていない.これは,構成原子数の増加に伴う構造異性体の増加や構造の複雑化,マ トリックス分離の困難さが原因であり,そのため,より精密な分光法を適用できないか らである.そこで,これらのクラスターの構造解析は,質量分析装置を利用した反応性 や解離,イオン化特性に関する実験データ,分子動力学法に基づいた理論計算などを手 がかりとして行わねばならない.



Fig.1-1 シリコンクラスター(2≤n≤7)の構造

こうした研究の一つの例として, Fig.1-2 に Smalley と丸山らによって行われたレーザ ーアニーリング実験の結果を示す.レーザーアニーリングとは,クラスターにレーザー を照射することで安定構造への転移を促す実験であり,この場合,NH<sub>3</sub>ガスとの吸着反 応性によってその変化を捉えている.さて,Fig1-2 において,(a)はアニーリングを施さ ずにNH<sub>3</sub> と反応させたものである.図中,A<sub>n</sub>はNH<sub>3</sub>分子の付加数 n を表しており,ど のサイズのクラスターにもNH<sub>3</sub>分子が1~2 個付加しているのがわかる.一方,(b)はア ニーリングを施してから NH<sub>3</sub> と反応させたものであるが,39 と 45 量体の反応性が著し く低下している.これは,反応性の高い構造だったクラスターが,アニーリングによっ て反応性の低い構造に転移したことを示す結果であり,39 と 45 量体は少なくとも 2 種 類以上の構造異性体を持つことを示している.

しかし、この結果をもって全エネルギーの上でもっとも安定なクラスターが必ずしも 反応不活性である、とは言い切れない、実際に、Jarrold らによって Si<sub>20</sub>\*がアニーリング によって反応活性となったことが報告されている.つまり,クラスターの全エネルギー が低下することと,クラスターに反応活性サイトが局所的に生ずるかどうかは,必ずし も一致しないと考えられる.



Fig.1-2 シリコンクラスター (Si<sub>n</sub><sup>+</sup>:n=36,39,42,45,48,51) とアンモニアの反応 (a) アニーリング前 (b) アニーリング後

いずれにせよ、このような手段は構造解析の上できわめて有効であることは明らかで あり、このような実験結果が今後のさらなるクラスターの解析において重要なデータと して蓄積されていくことが望まれる.

#### 1-2 目的

この研究の目的は以下の2つである.

#### ● FT-ICR 質量分析装置の改良

クラスターの反応を解析するには、その装置が必要である.特に、反応の時間変化か ら反応速度などを定量的に求めようとすると、低濃度の反応気体をある程度長い時間 (数10秒)クラスターと接触させることが重要となる.そこで、本研究ではもともと 存在した FT-ICR 質量分析装置(以下 FT-ICR)を反応実験に対応できるよう改良した.

FT-ICR は装置内でクラスターイオンを保持できるので,クラスターの質量選別や反応実験が容易に実現できる.また通常 TOF(Time of Flight)のような質量分析装置より 高分解能を達成できるので,反応後の複雑なスペクトルを解析しやすいという利点がある.

#### ● シリコンクラスターにおける反応傾向の調査

クラスターの反応性の支配因子は,主に,局所的な吸着サイトの存在という構造上の 要因と,クラスターの電子状態が考えられる.つまり,シリコンクラスターの反応性を 調査することは,クラスターの構造解析や電子状態を知る有力な手がかりとなる.

本研究では,反応実験の第一歩として,改良した FT-ICR を用いて比較的実験データの得やすかった11~19,25,30 量体のシリコンクラスター正イオンの反応スペクトルを解析し,クラスターサイズによる反応傾向を明らかにした.

## 第2章 原理

## 2-1 FT-ICR 質量分析の原理

#### 2-1-1 基本原理

FT-ICR(Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance) 質量分析の基本的な原理を説明する.

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手法であ り,原理的に 10,000 amu 程度までの大きなイオンの高分解能計測が可能である.その心臓部 である ICR セルは(Fig. 2-1), 6 Tesla の一様な強磁場中に置かれており,内径 42 mm 長さ 150 mm の円管を縦に 4 分割した形で,2 枚の励起電極(Excite : 120° sectors)と 2 枚の検出電極 (Detect : 60° sectors)がそれぞれ対向して配置されている.またその前後をドア電極(開口 22 mm)が挟むように配置されている.



Fig. 2-1 FT-ICR 質量分析装置セル部の原理的構成

ー様な磁束密度 *B* の磁場中に置かれた電荷 *q*, 質量 *m* のクラスターイオンは, ローレンツ 力を求心力としたサイクロトロン運動を行うことが知られており, イオンの *xy* 平面上での速 度を  $v_{xy}(v_{xy} = \sqrt{v_x^2 + v_y^2})$ , 円運動の半径を *r* とすると

$$\frac{mv_{xy}^{2}}{r} = qv_{xy}B \tag{1}$$

の関係が成り立つ.イオンの円運動の角速度をwとすると

$$\mathbf{w} = \frac{v_{xy}}{r} = \frac{qB}{m} \tag{2}$$

これより,周波数fで表すと

$$f = \frac{qB}{2\mathbf{p}n} \tag{3}$$

となる.これよりイオンの円運動の周波数はその速度によらず比電荷 q/m によって決まることがわかる.クラスターイオンの電荷 q は,ほとんどの場合電子1個の電荷 e(場合によって

は 2e) であるので質量 m に反比例して周波数が決まっていると言える. 逆に考えると周波数 を計測することでクラスターイオンの質量分析が可能となる.

質量スペクトルを得るためには,励起電極間に適当な電圧波形をかけることによりクラス ターイオン群に変動電場を加え,円運動の位相をそろえると共に半径を十分大きく励起する と,検出電極間にイオン群の円運動による誘導電流が流れる.この電流波形を計測しフーリ 工変換して周波数成分を見ればクラスターイオン群の質量分布を知ることができる.

なお,イオンの半径方向の運動がサイクロトロン運動に変換され,さらに z 軸方向の運動 を前後に配置したドア電極によって制限されるとイオンは完全にセルの中に閉じこめられる. この状態で,レーザーによる解離や化学反応などの実験が可能である.

#### 2-1-2 サイクロトロン運動の励起(excitation)

クラスターイオン群がセル部に閉じこめられた段階では,各クラスターイオンのサイクロ トロン運動の位相及び半径はそろっていない.2 枚の検出電極から有意なシグナルを得るた めには,同じ質量のクラスターイオンの円運動の位相をそろえ,かつ半径を大きくする必要 がある.このことは,2 枚の励起電極間に大きさが同じで符号の異なる電圧をかけイオンに 変動電場 *E* をかけることで実現できる.このことをエキサイトと呼んでいる.

以下,電圧波形を加えることにより円運動の半径がどのように変化するかを説明する.セルに閉じこめられたクラスターイオンの質量を*m*,電荷を*q*とすると,このイオンの従う運動方程式は

$$m\frac{d\mathbf{v}}{dt} = q\mathbf{E} + q\mathbf{v} \times \mathbf{B} \tag{4}$$

となる.また,イオンがエキサイトにより速度を上げ円運動の半径は大きくなる.このとき ある微小時間∆tの間にイオンは次式で表されるエネルギーを吸収する.

(5)

$$\mathbf{A}(\Delta t) = q \mathbf{E}(\Delta t) \cdot \mathbf{v}_{\mathbf{x}\mathbf{y}}$$

ここで,加える変動電場を, $\mathbf{E} = (0, E_0 \cos wt)$ とすると(4)式は

$$m\left(\frac{\frac{dv_x}{dt}}{\frac{dv_y}{dt}}\right) = q\left(\begin{array}{c}0\\E_0\cos wt\end{array}\right) + qB\left(\begin{array}{c}v_y\\-v_x\end{array}\right)$$
(6)

と書き換えられ,これを解いて(5)式に代入すると

$$A(\Delta t) = \frac{E_0^2 q^2 \Delta t}{4m} \tag{7}$$

となる.イオンをエキサイトする時間を T<sub>excite</sub> とすると,(7)式を時間0から T<sub>excite</sub> まで積分す るとその間にイオンが吸収するエネルギーが求まる.この吸収されたエネルギーは全てイオ ンの運動エネルギーになることから次式が導かれる.

$$\frac{m\mathbf{w}^{2}r^{2}}{2} = \int_{0}^{T_{excite}} A(t)dt$$

$$= \frac{E_{0}^{2}q^{2}(T_{excite})^{2}}{8m}$$
(8)

(2)式を代入し半径 r について解く.

$$r = \frac{E_0 T_{excite}}{2B} \tag{9}$$

これより,エキサイトされたクラスターイオンの円運動の半径はその比電荷 q/m によらない ことが分かる.よって変動電場の大きさをどの周波数においても一定にすれば,あらゆる質 量のクラスターイオンの円運動の半径をそろえることが可能である.

### 2-1-3 イオンの閉じこめ(trap)

イオンを ICR セルに閉じこめる方法 (イオントラップ)について説明する.



Fig. 2-2 質量分析管配置図ならびにイオントラップタイミングチャート

Fig. 2-2 に FT-ICR 質量分析装置の各電極管の配置図を示す.クラスターソース(第3章) で生成されたクラスタービームは減速管を通過した後 ICR セルに直接導入される.減速管は 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に,パルス電圧 が印加可能となっている.等速運動し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 0V に保ち,その後瞬時のうちに負の一定電圧に下げる.この急激な電圧変化はクラス ターイオンが減速管の中を通過している間はイオンの運動に何ら影響をきたさない.しかし, クラスターイオンが減速管を出て 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 入射時にパルス的に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)のバックドアを配置してある.それぞれ±10Vの範囲で電圧を設置でき,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 れたイオンがセル内に留まる設計である.

また,各電極管にかける電圧値を正負逆にすることで,正イオン・負イオン両方の質量分 析が実現できる.さらに,減速管にかける電圧値によってある程度の質量選別が可能となっ ている.

## 2-2 励起波形と検出波形

励起極板間に加える励起波形としていくつかの手法が考えられるが,本研究ではFT-ICR 質量分析装置の能力を最大限に引き出す SWIFT(stored waveform inverse Fourier transform)という 方法<sup>(??,??)</sup>を採用した.本節ではその SWIFT と呼ばれる励起信号,およびその後検出される検 出信号について述べる.

#### 2-2-1 離散フーリエ変換

次節以降での波形解析の前に本節で離散フーリエ変換について簡単にまとめる.

物理的過程は,時間 t の関数 h(t)を用いて時間領域で記述することもできるし,周波数 f の 関数 H(f)を用いて周波数領域で記述することもできる.多くの場合,h(t)と H(f)は同じ関数の 二つの異なる表現と考えるのが便利である.これらの表現間を行き来するために使うのが次 のフーリエ変換の式である.

$$H(f) = \int_{-\infty}^{\infty} h(t)e^{-2p/t} dt$$

$$h(t) = \int_{-\infty}^{\infty} H(f)e^{2p/t} df$$
(10)

もっとも普通の状況では関数 h(t)は時間について等間隔に標本化される.データの点数 N 点,時間刻み $\Delta T$ の時系列データ  $h_n = h(n\Delta T)$ があるとする(n = 0, 1, 2, ..., N-1). N 個の入力に対 して N 個を超える独立な出力を得ることはできない.したがって,離散的な値

$$f_k \equiv \frac{k}{N\Delta T} = k\Delta F, \quad \left(k = -\frac{N}{2}, ..., \frac{N}{2}\right) \tag{11}$$

でフーリエ変換を表す.あとは積分(10)式を離散的な和

$$H(k\Delta F) = \int_{-\infty}^{\infty} h(t)e^{-2pif_t}dt$$

$$\cong \sum_{n=0}^{N-1} h(n\Delta T)e^{-2pif_nn\Delta T}\Delta T$$

$$= \Delta T \sum_{n=0}^{N-1} h(n\Delta T)e^{-\frac{2pink}{N}}$$
(12)

で置き換えるだけである.ここで, $W = e^{\frac{2p}{N}}$ とすると離散フーリエ変換 $H_k$ は

$$H_{k} \equiv \sum_{n=0}^{N-1} h_{n} W^{-nk}$$
(13)

離散フーリエ変換は N 個の複素数  $h_n \in N$  個の複素数  $H_k$ に移す.これは次元を持ったパラ メータ(例えば時間刻み $\Delta T$ )には依存しなN.(12)式の関係は,無次元の数に対する離散フ ーリエ変換と,その連続フーリエ変換(連続関数だが間隔 $\Delta T$ で標本化したもの)との関係を 表すもので,

 $h(t) に h_n を対応させる$ 

$$H(f)には H_k \Delta T が対応する (*)$$

と書くこともできる.

ここまでは(13)式の kは-N/2 から N/2 まで動くものと考えてきた.しかし(13)式そのものは kについての周期関数(周期 N)であり,  $H_{-k} = H_{N-k}$  (k = 1, 2, ...)を満たす.このことより普通 は  $H_k$ の  $_k$ は 0 から N-1まで(1周期分)動かす.こうすれば,  $k \ge n$ ( $h_n$ の n)は同じ範囲の 値をとり, N 個の数を N 個の数に写像していることがはっきりする.この約束では, 周波数 0 は k = 0に, 正の周波数 0 <  $f < 1/2\Delta T$ は 1 ≤  $k \le N/2-1$ に, 負の周波数- $1/2\Delta T < f < 0$ は  $N/2+1 \le k \le N-1$ に対応する.k = N/2は  $f = 1/2\Delta T$ ,  $f = -1/2\Delta T$ の両方に対応する.

このとき,離散逆フーリエ変換 $h_n (= h(n\Delta T))$ は次式のようになる.

$$h_n = \frac{1}{N} \sum_{k=0}^{K-1} H_k W^{nk}$$
(14)

#### 2-2-2 SWIFT による励起

SWIFT(Stored Waveform Inverse Fourier Transform)とは今自分が必要としている励起信号の パワーを周波数領域で考え,それを逆フーリエ変換して実際に励起電極間に加える励起波形 を作り出す方法である.この方法の利点は任意の質量範囲のイオンを任意の回転半径で励起 させることが可能である点である.

具体的には周波数に対する回転半径の値のデータ列をつくり,それを逆フーリエ変換して SWIFT 波をつくるのだが,加える電圧波形とイオンの回転半径・位相の関係を解析しておく 必要がある.



Fig. 2-3 励起電極の配置と X-Y 座標系

Fig. 2-3 のような位置に励起電極があるとすると,大きさが同じで符号の異なる電圧をかけることによりイオンに電場 E をかけることができる.電場 E は簡単のため一様であると仮定し,また磁場 B は *xy* 平面に垂直な方向にかかっているものとする.

ここで Fig. 2-3 のようにイオンと共に回転する座標系をとる.イオンの回転運動の中心から イオンの現在の位置に X 軸を引き,これに直交して Y 軸を引く.つまり X-Y 座標はイオンの 回転に固定されている.イオンにかかる電場 E を X, Y 座標軸にそって分解した成分を  $E_X$ ,  $E_Y$ とする.イオンの速度は v で表し,v と表記した場合は絶対値のみを表す.

まず,イオンの回転半径 r は(2)式より

$$r = \frac{mv}{qB} \tag{15}$$

となり,イオンの速度の絶対値 v のみによって求まる.よって回転半径 r の従う微分方程式

$$\frac{dr}{dt} = \frac{m}{eB} \cdot \frac{dv}{dt} \tag{16}$$

となる.ここで Fig. 2-3 で示されるように,イオンに力積 qEdt が加わるとき,速度の絶対値 v に影響するのはその Y 成分のみであり

$$mdv = eE_{Y}dt$$

$$\therefore \frac{dv}{dt} = \frac{eE_{Y}}{m}$$
(17)

の関係が成り立つ.これを(16)式に代入しrの微分方程式(18)が得られる.

$$\frac{dr}{dt} = \frac{E_{\gamma}}{B} \tag{18}$$

次にイオンの回転の位相が従う微分方程式を求める.イオンに何も力が加わらなかった場合,空間的に固定された x-y 座標系で見て位相は角速度 w = qB/m で進んでいくことに注意しておく.イオンに力積 qEdt が加わるとき,位相に影響するのはその X 成分のみであり,変化量はラジアン単位で  $-\frac{qE_xdt}{mv}$  となる.このことは,イオンはこの後,何も力が加わらなかった場合の位相wt に対して  $-\frac{qE_xdt}{mv}$  を加えた位相にいつづけることを意味している.よってwtからの位相差をj とすると

$$\boldsymbol{j} = -\frac{qE_xdt}{mv} = -\frac{E_x}{rB}dt$$
(19)

が成り立ち,jの微分方程式(20)が得られる.

$$\frac{d\mathbf{j}}{dt} = -\frac{E_x}{rB} \tag{20}$$

まとめるとr,jは次の微分方程式に従う.

$$\begin{cases} \frac{dr}{dt} = \frac{E_{\gamma}}{B} \\ \frac{d\mathbf{j}}{dt} = -\frac{E_{\chi}}{rB} \end{cases}$$
(21)



Fig. 2-4 x'-y'座標系と X-Y 座標系の関係

次にイオンの固有角速度wで回る座標系をとり、この座標系で微分方程式(21)を表現しなお す.この新しい座標系を x'-y'座標系とすると, x'-y'座標系は x-y 座標系(空間的に固定)をwt 回転させたものである.先の X-Y 座標系はイオンに固定された座標系だから,これらの座標 系の関係は Fig. 2-4 のようになる.

Fig. 2-4 から明らかに

$$\begin{cases} x' = r \cos \mathbf{j} \\ y' = r \sin \mathbf{j} \end{cases}$$
(22)

となり,これを微分すると

$$\begin{cases} \frac{dx'}{dt} = \frac{dr}{dt}\cos \mathbf{j} - r\sin \mathbf{j} \ \frac{d\mathbf{j}}{dt} \\ \frac{dy'}{dt} = \frac{dr}{dt}\sin \mathbf{j} + r\cos \mathbf{j} \ \frac{d\mathbf{j}}{dt} \end{cases}$$
(23)

これに(21)式を代入し、行列にまとめると  $\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} x' \\ y' \end{pmatrix} = \frac{1}{B} \begin{pmatrix} \sin \boldsymbol{j} & \cos \boldsymbol{j} \\ -\cos \boldsymbol{j} & \sin \boldsymbol{j} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix}$ (24)

ここで X-Y 座標系は x'-y'座標系をj回転したものだから

$$\begin{pmatrix} E_{x} \\ E_{y} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \boldsymbol{j} & \sin \boldsymbol{j} \\ -\sin \boldsymbol{j} & \cos \boldsymbol{j} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{x'} \\ E_{y'} \end{pmatrix}$$
(25)

の関係が成り立ち,これを(24)式に代入すると

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} x'\\ y' \end{pmatrix} = \frac{1}{B} \begin{pmatrix} 0 & 1\\ -1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{x'}\\ E_{y'} \end{pmatrix}$$
(26)

さらに, x'-y'平面を複素平面とみて, 新たに複素数 Z'(=(x', y')),  $E'(=(E_{x'}, E_{y'}))$ を導入して書きなおす.

$$\frac{d}{dt}Z' = \frac{1}{iB}E'$$
(27)

x-y 座標系(空間的に固定)をwt 回転させたものが x'-y'座標系だから

$$E' = E(t)e^{-iwt} \tag{28}$$

である.(27)式を励起波形をかける時間 0 から T の間積分すると Z'を時間の関数として得る ことができる.

$$Z'(T) = \frac{1}{iB} \int_0^T E(t) e^{-iwt} dt$$
(29)

これより励起波形として E(t) (複素数表示)をかけたあとのイオンの回転半径 r は

$$r = |Z'(T)| = \left|\frac{1}{B}\int_{0}^{T} E(t)e^{-iwt}dt\right|$$

$$= \left|\frac{1}{B}\int_{0}^{T} E(t)e^{-2pift}dt\right|$$
(30)

となる.Fig. 2-3の極板の配置では *E*(*t*)は常に純虚数になるが *r* を求めるだけなら実数として 計算しても結果は同じである.*E*(*t*)は0から*T*以外では0だと考えると(29)式の積分範囲を→ から+∞としても同じであり,これは固有角速度wのイオンの回転半径 *r*は *E*(*t*)のフーリエ変 換のwに比例するということを示している.

ここで励起電極につなげる任意波形発生器のデジタルデータを  $h_n(=h(\Delta t) \cong E(t))$ , この値の 変化 1 に対する電場 *E* の変化を  $E_u$ とすると(\*)の対応関係より

$$H(k\Delta F) = \int_0^t E(t)e^{-2pft} dt$$

$$\therefore \frac{1}{B} \int_0^T E(t)e^{-i2pft} dt = \frac{E_u\Delta T}{B} H_k$$
(31)

となる.よって(30)式より

$$r = \left| \frac{E_u \Delta T}{B} H_k \right| \tag{32}$$

ゆえに,周波数 k AF に対して半径 r を希望するときは

$$\left|H_{k}\right| = \frac{rB}{E_{u}\Delta T} \tag{33}$$

となるデジタルデータを作成しておき,それを逆フーリエ変換した h<sub>n</sub>を励起電極にかける変 動電場とすればよいのである.

#### 2-2-3 検出波形と時間刻み

前節の要領で作成した SWIFT 波によるエキサイトにより,クラスターイオンは半径が同じ で空間的に位相のそろった円運動を行う.この円運動によって2枚の検出電極間に微弱な誘 導電流が流れる.この電流を適当な抵抗に流すことで電圧の振動に変換し,さらにアンプで 増幅する.この増幅された電圧波形をデジタルオシロスコープにサンプリングして取り込み, 時系列の実験データを得る.得られたデータを離散フーリエ変換して周波数領域のパワースペクトルに変換する.これから(3)式の関係を用いて質量スペクトルが得られる.

Fig. 2-5 に時間刻み,周波数刻み,全時間,全周波数の関係を示す.

データ点数 N はオシロスコープのメモリによって決定されるので,時間刻みを変えること で得られる質量スペクトルの解像度を操作することができる.

時間刻みをを短くすると,それにより計測できる最高周波数が大きくなるが,全時間も短 くなるので周波数刻みが長くなり解像度が落ちる.逆に時間刻みを長くすると,それにより 計測できる最高周波数が小さくなるかわりに周波数刻みが短くなり解像度は上がる.



Fig. 2-5 時間刻み,周波数刻み,全時間,全周波数の関係

実際に得られたデータの一例として Fig. 2-6(a)に周波数領域のパワースペクトルを,(b)に横軸を質量にしたものを示す.(a)を見ても分かるように,質量の重い大きなクラスターほど高解像度が必要である.よって,質量の小さなクラスターの実験をするときは,励起波形をサンプリングする時間刻みはある程度短くても十分であるが,大きなクラスターの実験をする際は時間刻みを長くする必要がある.



#### 2-2-4 実際の流れ

実際の実験では以前にも述べたように,2.2.2 節で説明した方法で励起波形を作成し,それ を励起電極間に変動電場とし加えイオンのサイクロトロン運動を励起,その後検出電極間に 誘導される電流を計測する.例として Fig. 2-7 に励起波形と検出波形(差動アンプで増幅した もの)を示す.実験のサンプルは本研究室のアーク放電装置<sup>(22)</sup>で生成したフラーレン混合物 を用いた.フラーレンサンプルは,黒鉛のアーク放電によって得られた陰極堆積物に,同じ く黒鉛のアーク放電によって得られたフラーレンをトルエンによって染み込ませ乾燥して作 った.

励起波形としては前述の SWIFT という方法を用いてこの場合は 10 kHz~900 kHz の範囲を 励起した.Fig. 2-7 における励起信号は質量スペクトルを得るのと同じ検出過程を経て測定し ており,検出測定の際に差動アンプを通した時の電気的特性によって若干変形している.励 起が終わった直後に観察された検出波形(50 nsec 幅で1 M 個のデータサンプリング)は 50 ms 程度以上の間続いており,これのフーリエ成分から,C<sub>60</sub>(123.8 kHz)に対応するピークが明瞭 に観察される.



#### 2-3 質量選別

FT-ICR 質量分析装置では自分の観察したい質量範囲の選別が可能となっている.その手法 として,おおまかな質量選別をする減速管による方法と,観察したいサイズのクラスターの みを残す.言い換えると観察する前に余計なサイズのクラスターを除外する SWIFT 波を用い る方法の2つがある.

#### 2-3-1 減速管による質量選別

減速管にかける電圧を操作することでおおまかな質量選別が実現できる.例としてシリコ ンをサンプルとして用いた実験結果を Fig. 2-8 に示す.減速管の電圧を-10 V に設定すると, 計算上 15~20 eV の並進エネルギーを持ったクラスターイオンが ICR セルに留まる.これは 約750 amu~1,000 amu (シリコンクラスターのサイズで Si<sub>27</sub>~Si<sub>36</sub>)に相当する.また,-20 V に減速管の電圧を設定すると Si<sub>45</sub>~Si<sub>54</sub>が留まる計算になる.イオンのサイクロトロン運動に よる並進エネルギーの損失を考慮にいれると Fig. 2-8 の質量分布は妥当な結果と言える.

 Fig. 2-8 の各クラスターのシグナルは一定の幅をもつように見えるが,図中上部に示した, Si<sub>20</sub><sup>+</sup>, Si<sub>21</sub><sup>+</sup>範囲の横幅を拡大した図より明らかなように,この幅は Si の天然同位体(Si<sup>28</sup>:
 92.23 %, Si<sup>29</sup>: 4.67 %, Si<sup>30</sup>: 3.10 %)分布による.挿入図下部は天然同位体分布より確率的に 計算した質量分布であり,実測とほぼ完全に一致している.

#### 2-3-2 SWIFT 波による質量選別

前節までに説明した SWIFT という手法によって,より細かな質量選別が可能となる.その 一例を Fig. 2-9 に示す.ここではサンプルとして黒鉛の丸棒をディスク状にスライスしたもの を用いた.まず,ICR セルに留まった炭素クラスターに対して  $C_{61} \sim C_{85}$ のサイズのクラスタ ーのみが共鳴して励起される波(この場合 87 kHz ~ 122 kHz)をかける.この時,通常の励起 よりも強い変動の電場を与え,励起されたクラスターが ICR セルの外側まで飛ばされるよう にする.その後,通常観察に用いている励起波形(25 kHz ~ 300 kHz)をかけて質量分布を測 定する.こうすることで,確かに  $C_{61} \sim C_{85}$ までのサイズが抜け落ちた形のスペクトルを得る ことができる.

この手法は,閉じ込めたクラスターイオンに対するレーザー解離や化学反応の実験をする 場合には必要不可欠な方法である.より複雑な SWIFT 波をかけることによって,ただ一つの サイズのクラスターのみ残したり,過励起するものしないものをサイズによって交互にする ようなことも可能である.





#### 2-4 反応

#### 2-4-1 クラスターの冷却 (thermalize)

クラスターソースで生成されたクラスターは,高温かつ様々な温度状態で存在している. そのため,反応実験を行うには,クラスターの温度条件に幅があり,そのままでは定量的な 議論が困難である.また,クラスターの保持という観点からも,クラスターが高温であると その内部エネルギーの高さゆえに,長時間クラスターを保持することが難しくなる.

そのような問題の解決法として, thermalize を行う. thermalize とは,不活性ガス分子(Ar) との衝突を利用して,クラスターの内部エネルギーを奪い,冷やす行為である.その結果, クラスターの温度分布幅は小さくなり,反応条件がより等しくなる.さらに,余分なエネル ギーが奪われるために,クラスターのセル内での保持が行いやすくなるとともに,より位相 のそろったサイクロトロン運動を誘導する,といった効果がある.

#### 2-4-2 反応の手順

Fig.2-10 に反応の手順を示す.

セル内に導入されたクラスターは、高温のため保持が困難である.そこで、まず thermalize(1) を行う.その後,反応させたいクラスターのみをセル内に留めるため,SWIFT による質量選 別を行う.これは、シリコンと同じ質量数を持つエチレンや一酸化炭素による付加生成物の スペクトルが、シリコンクラスターのスペクトルと重なってしまうのを避けるためである.

Thermalize(2)は SWIFT によって励起されたクラスターの温度幅縮小を目的としている. 以上の操作をした後,いよいよ反応ガスを FT-ICR 内に導入し,その質量スペクトルを得る.



Fig.2-10 反応実験の手順

## 第3章 実験装置と方法

## 3-1 実験装置

#### 3-1-1 実験装置概要

Fig.3-1 に本実験で用いる FT-ICR 質量分析装置と超音速クラスタービームソースの概略図を示す.



Fig.3-1 実験装置概略図

本実験装置は,FT-ICR 質量分析装置と,それに連結された超音速クラスタービーム ソースから構成されている.各装置には,ロータリーポンプとターボ分子ポンプ(TMP) が電磁バルブを介して直列につないであり,FT-ICR 質量分析部では3×10<sup>-10</sup>Torr,超音 速クラスタービームソースで1×10<sup>®</sup>Torr の高真空に保たれている.そして,各部に電 離真空計が取り付けてあり,各装置の圧力が分かるようになっている.さらに,超真空 クラスタービームソースとFT-ICR 質量分析装置との間にはゲートバルブが取り付けら れており,ゲートバルプを閉めておけば,FT-ICR 質量分析装置は真空に保ったまま, クラスターソースを開いてサンプルを交換することができるようになっている.

#### 真空チャンバー

#### 製造元 日本真空株式会社

ロータリーポンプ (直結型油回転真空ポンプ)

製造元 日本真空株式会社

ターボ分子ポンプ

製造元 日本真空株式会社

形式 UTM-50, UTM-300

#### 電離真空計

製造元 日本真空株式会社

形式 WIN-N3

次節より,クラスターソース,FT-ICR 質量分析装置各部について説明する.

#### 3-1-2 超音速クラスタービームソース

Fig.3-2 にクラスターソース部の概略を示す.

背圧 10 気圧のヘリウム容器につながれたジョルダンバルブは,10Hz で開閉する事に より,Waiting Room にヘリウムガスを流入させる.それに同期して,サンプルホルダー に取り付けたサンプル(シリコン,カーボン等)に蒸発用レーザーを照射し,サンプル を蒸発させる.そして,サンプルの蒸気は Waiting Room 中でヘリウム原子と衝突する ことで熱を奪われながらクラスターとなり,その後右方のノズルからガスと共に,超音 速膨張・冷却されながら噴射され,FT-ICR 質量分析装置に送られる.この時,クラス ターを含んだガスの終端速度は,約2km/s に達する.

サンプルホルダーはアルミニウム製であり,炭素クラスターを生成させる場合,これ に黒鉛の丸棒を輪切りにしたものを真空用接着剤(トールシール)で接着した後,ガス が漏れないようにテフロン製のリングをはめて使用するようになっている.サンプルの 蒸気が Waiting Room に入る穴(蒸発用レーザーもこの穴を通って,サンプルを蒸発さ せる.)は,サンプルホルダー側から見ると平面上に開いていて,この平面にサンプル ホルダーを押しつけながら回してレーザーがサンプルの同じ点ばかりに当たらない様 にしてある.この時,平面にサンプルは接触せずテフロンリングのみが接触するように しておく.クラスターを含んだガスは,ノズルから噴射された後放射状に飛んでいくが, FT-ICR 質量分析装置には,ある程度幅が絞られて入らなければならないので,スキマ ーの2mm ほどの穴を通している.また,サンプルとしては,黒鉛ばかりではなく,シ リコン,銀,金なども使う.



Fig.3-2 クラスターソース概略図

#### PSV バルブ

製造元 R.M.Jordan.Company 仕様 パルス幅 60 マイクロセカンド バルブの主要な直径 0.5mm

#### ノズルの仕様

形状 円錐形 広がり 10<sup>°</sup> 長さ 20mm スロート直径 1.5mm

## 3-1-3 FT-ICR 質量分析装置

Fig.3-3 に FT-ICR の質量分析部 (セル部)の概略図を示す.



Fig.3-3 セル部概略図

ICR セルは実際には Fig.3-3 のような,円筒を縦に四分割した形状であり,二枚の励 起電極板と二枚の検出電極板がそれぞれ対向するように配置されている.励起電極板に はパソコンで計算した励起信号を,高速任意波形発生装置から入力し,検出電極板から の出力は差動アンプとデジタルオシロを介してパソコンに取り込む.

また,四枚の電極板を間に挟むようにフロントドアとバックドアと呼ばれる中央に穴の開いた円錐型の電極が配置されている.ドア電極には,一定の電圧がかけられていて

この電圧の壁を乗り越えられるエネルギーを持ったクラスターだけ,中央の穴を通って セル部に入ることができる.また,レーザーは,散乱することなく穴を通ってセル部を 抜けることができる.

Fig.3-1 に見られるように,フロントドアの前方には減速管とスクリーンドアが配置されており,クラスターの減速,トラップを行う.

FT-ICR 質量分析装置はトラップを行うことにより,クラスターをある程度の時間セル内に保持することができる.このことを利用して質量分析の前処理として,アルゴンガス,窒素ガス等の不活性ガスを加えて室温まで冷却した後に,一定の質量のクラスターをイオンの円運動の過励起により選択する SWIFT,レーザー照射によるクラスターの解離,フッ素等の活性ガスとの反応が可能である.

#### 3-1-4 反応ガス

Fig.3-4 に反応ガスの配管図を示す.



Fig.3-4 反応ガスの配管

反応ガスと冷却(thermalize)ガスは,それぞれレギュレーターを経由してロータリ ーポンプとゼネラルバルブにつながっている.通常,実験中はゼネラルバルブにかかる 背圧を,レギュレーターの目盛りで,反応ガスは0.02~0.03[MPa],緩衝ガスは0.02~ 0.15[MPa]程度に調整している.また,実験後はロータリーポンプで管内を真空に保ち, 配管ができるだけ他の気体に触れないよう維持している.

反応ガスと緩衝ガスは,Window & Reaction Gas Addition System 部からFT-ICR チャン バー内に入るようこなっている.Window & Reaction Gas Addition System 部には2個のゼネ ラルバルブが設置され,片方はクラスターと反応させるためのガス(反応ガス),もうち方は冷却 用のアルゴンガスの流入量を制御している.ゼネラルバルブは開閉を周期的に制御すること が可能で,その周期や開閉時間,反応ガスの背圧を変化させることで,反応ガスの流入量を調 整している.この場合,流入量の目安として ION gauge の圧力を流入圧力として測定する.

なお,反応ガスの流入に用いるゼネラルバルブのトリガーは,ディレイパルスジェネ レーターからではなく,THE MULTI-CHANNEL IOTA ONE からとっている.そのため, ゼネラルバルプの開閉は他の装置から独立して制御することが可能である.トリガーを 独立させることによって,実験ごとに反応ガスの流入の有無を制御できる.

#### ゼネラルバルブ

製造元 General Valve Corporation 形式 9-683-900 (Buffer Gas / Ar) 009-0637-900 (Reaction Gas / ethylene)

#### THE MULTI-CHANNEL IOTA ONE

製造元 General Valve Corporation

## 3-1-5 6Tesla 超伝導磁石

Fig.3-5 に実験で用いている6Tesla 超伝導磁石の概略を示す.



Fig.3-5 6Tesla 超伝導磁石の概略図

超伝導磁石のタンクの中心より少し下側に BoreTube が貫通しておりその周りに超伝 導コイルが存在している.そのコイルは一番内側の液体ヘリウムタンクの中にあり,常 に全体が液体ヘリウムに使った状態で磁場を発生させている.FT-ICR 質量分析装置の おいては高分解能の質量スペクトルを得るために,磁場の均一度を非常に気にする.よ って磁場の均一性を出すためにはメインコイルの周りにシムコイルがいくつか設置し てある.

液体窒素のタンクが液体ヘリウムタンクを取り巻くようにして存在していて,液体ヘ リウムの気化する率を押さえている.さらにもう一つのタンクが窒素のタンクを取り巻 くように存在している.このタンクは真空にひいてあり,外界からの断熱をはかってい る.

#### 3-1-6 光学系

光学系の配置図を Fig.3-6 に示す.



蒸発用レーザーの仕様は以下のとおりである.



レーザーや光学機器は防振台上に固定されており, FT-ICR 質量分析装置の所定の窓 (石英製)に向けレーザー照射するように配置されている.ただし,防振台をあまり磁 石に近づけると磁力の影響で台が固定できないため,一部のプリズム,レンズはFT-ICR 質量分析装置の台上に設置されている.

YAG レーザーのパワーはフラッシュランプから Q スイッチまでのディレイ時間で決定される.ただし,多少のばらつきがあるので,レーザーパワーは毎回パワーメーターにより計測している.また,バーンペーパーを用いてビーム径を計り,レーザーのエネルギー密度を求めることも可能である.

### 3-1-7 制御・計測システム

図 3-7 に制御・計測システムの概略図を示す



Fig.3-7 実験装置の制御・計測システム

GP-IB インターフェースを通して,任意波形発生装置とディジタルオシロスコープが IBM PC に接続されている.パソコンは,事前にプログラミングされた波形を任意波形 発生装置に出力する.波形を受け取った波形発生装置は,その波形を励起電極板(Excite electrodes)に出力する.検出電極板(Detect electrodes)からの出力は,差動アンプが増幅 してオシロスコープに送る.パソコンはオシロスコープにコマンドを出して,オシロス コープが差動アンプのアナログ信号をサンプリングして得た離散データを受け取る.な お,オシロスコープのトリガーは任意波形発生装置から取っている.

ディレイパルスジェネレーターの各出力端子は,BNC ケーブルでトリガーをかけるべ き各機器に接続されていて,事前にセットされたディレイ時間でパルス波を出力する. このパルスによってジョルダンバルブ,レーザー,減速管,アナログスイッチにトリガ ーがかかるようになっている. パーソナルコンピューター

製造元 IBM

形式 2176-H7G

備考 GP-IB ボード装備

GP-IB ボード

製造元 National Instruments Corp. 形式 NI-488.2m

高速任意波形発生装置

製造元 LeCroy 形式 LW420A 最大クロック周波数 400MS/s

ディジタルオシロスコープ 製造元 LeCroy 形式 9370L 最大サンプリングレート 1Gsample/sec

ディレイパルスジェレネーター

製造元 Stanford Research Systems, Inc 形式 DG535

作動アンプ

製造元 Stanford Research Systems,Inc 形式 SR560

次ページでディレイパルスジェレネーターによる各機器の時間的制約の内容を説明する.

図 3-8 にディレイパルスジェネレーターと各機器との接続を示す.



Fig.3-8 ディレイパルスジェネレーターと各種機器の接続

レーザにはフラッシュランプと Q スイッチの 2 つにパルスを出す必要がある.フラッ シュランプで YAG の結晶にエネルギーをためて,Q スイッチでレーザーが発振する. この際,フラッシュランプのディレイ時間により,レーザーパワーが決定される.

減速管は通常 0V であるが, クラスターイオンが減速管を通過している間にパルス的 に-3V に電圧が下がるように, ディレイジェネレーター2 からパルスを送っている.ま た, ディレイジェネレーター1 とディレイジェネレーター2 とのタイミングを合わせる ために, 1 から 2 にパルスを送っている.

さらに,スクリーンドアには通常,10Vの電圧がかかっていてアナログスイッチにパ ルス信号が入った時のみスクリーンドアが0Vになるようになっている.

以上のことをふまえて,図 3-9 にディレイパルスジェネレーターによる制御のタイミ ングチャートを示す.また,調整可能な時間に関するパラメータを以下に示す.



Fig.3-9 ディレイパルスジェネレーターのタイミングチャート

時間に関する調整可能なパラメーター

Vap Yag Flash Vap Yag Q Deceleration Tube Screen Door Open Vap Yag Q Deceleration Tube Screen Door Open Screen Door close

### 3-2 実験手順

以下に実験手順を示す.

- (1) サンプルをサンプルホルダーの先に真空用接着剤(トールシート)で接着し,
   クラスタ ソースの所定の位置に取り付け,ソースのフランジを閉める.
- (2) 真空系を作動させクラスターソース内を真空にする.
- (3) レーザーを立ち上げ,フラッシュランプのみ焚き続けてレーザーの結晶が熱平 行に達するまで待つ.
- (4) パソコン,オシロスコープ,ディレイジェネレーター,作動アンプ,任意波形
   発生装置の電源をいれる.
- (5) ヘリウムガスボンベを開放し,レギュレータによりジョルダンバルブにかかる 背圧を 10 気圧に調整する.
- (6) 反応ガスボンベと緩衝ガスボンベを開放し、レギュレーターによりゼネラルバ ルブにかかる背圧を調整する.
- (7) パワーメーターを用いてレーザーのパワーを調整する.
- (8) 測定を開始する.





- (9) F1 タイム, ジョルダンバルブに流す電流値, ドアのタイミング, レーザーパ ワー, ゼネラルバルブの開閉周期や反応ガスの流入時間などのパラメーターを変化 させ, 質量スペクトルをとり, データを保存する.
- (10) 実験が終わったら,各機器のスイッチを off にして電源を切る.また,反応 ガスのガスラインを真空にする.

## 第4章 結果と考察

## 4-1 FT-ICR 質量分析装置の性能

## 4-1-1 シリコンクラスター正イオンの分布



Fig.4-1 減速管によって質量選別されたシリコンクラスター

Fig.4-1 に, FT-ICR によって得られたシリコンクラスターの質量スペクトルを示す. Decel は減速管の電圧を示している.この図から,本研究で用いたクラスターソースに おいて,11~40 量体程度までの全てのサイズのシリコンクラスターが生成されている ことが確認される.実際には減速管の電圧を上げることによってより大きいサイズのク ラスターを測定することが可能だが,本研究で必要としているクラスターサイズは 10 ~30 程度であるので,Fig.4-1 において減速管の電圧を 10~40V までに留めてある.

また, Fig.4-1 から, 減速管の電圧を変えることによってセル内にトラップされるク ラスターの質量を選別できることが確認できる.



# 10 11 12

13

Fig.4-2 thermalize ガス(Ar)の流入時間と クラスター(Si<sub>11</sub><sup>+</sup>)の保持量

Number of Silicon Atoms





Fig.4-2 に, クラスター イオン(Si11<sup>+</sup>)をトラップ後, thermalize ガス(Ar)をその 流入時間を変えて流し,30 秒間セル内に保持した場 合のクラスターの保持量 を示す.なお,この場合の Ar の流入圧力は 1.0x10<sup>-4</sup> torr である.この図から, Ar を流入しない場合,全 くクラスターが保持され ないのに対し, Ar を流入 した場合はクラスターが 保持され、その後の測定に おいて,ノイズの影響をほ とんど受けない状態で,明 確に同位体まで観測でき ることがわかった.

また,Ar の流入時間が5 秒と10秒の場合を比較し た結果,できるだけ保持量 を多くする観点から,Ar 流入時間は5秒間程度が 適当であると判断した.

続いて, Fig.4-3 に 5 秒 間 Ar を流入後, クラスタ ー(Si<sub>11</sub><sup>+</sup>)がどの程度の時間 保持できるかを示した.こ の図から, 30 秒程度まで はクラスターの量をほと んど減らさずに保持できるが,60 秒を越えるとクラスターはほとんど保持されていないことがわかった.実際の実験時間は約20~30秒程度であるので,Arの流入時間を最適化することにより,実験に十分な保持時間を確保することができる,といえる.

#### 4-1-3 thermalize と反応性

この節では, thermalize がシリコンクラスターとエチレンの反応に及ぼす効果を検証 する.



Fig.4-4 Ar の流入時間 / タイミングに対する Si<sub>11</sub>+の反応性

Fig.4-4 に示されているのは, Ar の流入時間とその流入タイミングを変化させたときの, エチレンと反応した Si<sub>11</sub><sup>+</sup>の質量スペクトルである.なお, この場合の Ar の流入圧力は 1.0x10<sup>-4</sup> torr である.また, エチレンの質量数がシリコンと等しく 28 であるために,

反応によって生成したクラスターの付加物のスペクトルが,クラスターサイズの1つず つ大きい部分にピークが表れることに注意したい.例えば,Fig.4-4 において16量体の ところにピークの出ているスペクトル(E5)はSin<sup>+</sup>にエチレンが5個付加したものを示し ている.

Fig.4-4 (A), (B)は, クラスターをセル内に導入後, SWIFT 前に thermalize (それぞれ 5 秒と 10 秒)を行い, その後 SWIFT によって Si<sub>11</sub><sup>+</sup>のみを残し, エチレンと反応させた ものである.一方 (C)は SWIFT 前の thermalize とともに, SWIFT 後にもう一度 thermalize (5 秒)させたものである.これらの図から, thermalize によって反応性の傾向はさほ ど変化しないことが窺える.また, クラスターの保持量に注意して観察すると, (A)と (B)では保持量に差があるのに対し, (B)と(C)ではそれほど違いはないことがわかる.

この場合の thermalize の目的は,生成したクラスターの温度幅を小さくすることで, クラスターの温度に対する反応性のばらつきを最小にすることである.当然,クラスタ ーはより冷えた方が実験条件が良い,といえる.また,SWIFT でクラスターを励起し ていることを考慮すると,SWIFT 後にもう一度 thermalize を行っている(C)の測定結果 のほうが,(A)(B)の結果よりも信頼性が高く,実験において適切である,と思われる.

以上から,保持量とその信頼性のバランスによって,thermalize としての Ar の流入時 間は,クラスターをセル内に導入後 SWIFT 前に 5 秒と,SWIFT 後に 5 秒の 2 回に定め, 次節以降の実験を行った.

#### 4-1-4 反応による質量スペクトル

Fig.4-5 に, thermalize を最適化させた Si<sub>11</sub>\*のエチレンとの反応による質量スペクトル を示す.この図において,Enのnは付加したエチレンの個数を示している.(例えば, E5 なら裸クラスターにエチレンが5個付加したものを示す.)また,アルゴンとエチレ ンの流入圧力は Reaction & Gas addition system の真下にある ION gauge の値を測定して いる.

改良した FT-ICR 質量分析装置では,クラスターがエチレンと反応した,ということが わかるだけでなく,反応によってエチレンが何個付加したのかまで判断できることが, この図から理解できる.また,この質量スペクトルはクラスターにエチレンが付加して いく様子を時系列で追えるようになっており,反応速度などの定量的な評価の可能性を 広げている.

Pressure (torr) Ar =  $1.0x10^{-5}$ Ethylene =  $1.1x10^{-5}$ 



Fig.4-5 Ethylene の流入時間変化に対する Si<sub>11</sub><sup>+</sup> の反応性

## 4-2 反応性

Fig.4-5~4-15 に 11~19,25,30 量体の正イオンにおけるシリコンクラスターのエチレンとの吸着反応に関する実験データを掲載する.

#### 4-2-1 クラスター全体の傾向

各クラスターサイズの付加反応性に関するデータを Table.4-1 にまとめる.この図は, 以下のようにしてまとめたものである.

- エチレンの流入時間をさらに延ばしてもスペクトルの傾向が変わらない時点を反応終了時として定め、その時点でのエチレンの付加数を記した。
- 反応終了時までの過程において特に多く生成されたクラスターのエチレン付加数
   も併記した.
- 反応性の欄は,エチレン流入時間に対する裸クラスターの残存率を高低で示した.
   2秒程度でほとんどが反応してしまうクラスターを[高],全く反応しないクラスターを[低],それ以外を[中]とした.
- 反応終了時において最も多く生成した生成物のシリコン原子数とエチレン分子数の合計を記した.(例えば,Si<sub>15</sub><sup>+</sup>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>4</sub>の場合,(シリコン原子数)+(エチレン分子数)= 15 + 4 = 19 となる.)

	Si <sub>11</sub> <sup>+</sup>	Si <sub>12</sub> <sup>+</sup>	Si <sub>13</sub> +	Si <sub>14</sub> <sup>+</sup>	Si <sub>15</sub> +	Si <sub>16</sub> <sup>+</sup>	Si <sub>17</sub> +	Si <sub>18</sub> +	Si <sub>19</sub> +	Si <sub>25</sub> <sup>+</sup>	Si <sub>30</sub> +
反応終了時に最も多く生成した 生成物のethylene付加数	5	2,3	0	3	1,4	1,3	2	1	4	2	1
反応終了時に存在する 生成物のethylene付加数	5,6	2,3 4,5,6	0	2,3,4	1,4 5,6	1,3 4,5	2	1,2,3	2,3,4	1,2	1,2 3,4,5
生成過程で多 〈存在する 生成物のethylene 付加数	3	2	0	2,3	1	1	1	1	2	1	1
反応性	中	高	低	やや 低	高	高	高	やや 高	中	中	中

Table.4-1 各サイズにおけるシリコンクラスターの ethylene 付加数

反応終了時に最も多く生成した 生成物のシリコン原子数と エチレン分子数の合計 16 14 15 13 17 16 19 19 19 19 23 27 31 Table.4-1 のシリコン原子数とエチレン分子数の合計に注目して欲しい.この表から, シリコン原子数とエチレン分子数の合計は,圧倒的に奇数が多いことが見てとれる.す なわち,原子数と分子数の合計が奇数の時シリコンクラスターが安定化しやすい,とも 考えられる.しかしながら,そのように結論づけるには現状のデータや解析手法では不 十分であり,今後のさらなる研究が望まれる.

一方,大きいクラスター(Sin<sup>+</sup>:n=25,30(Fig.4-14,15))と小さいクラスター(Sin<sup>+</sup>:n=11 ~ 19(Fig.4-5~13))の質量スペクトルを比較すると,小さいクラスターの付加生成物は, エチレンの付加数が一つ跳びや二つ跳びというように,生成量のピークが離散的に現れ るのに対し,大きいクラスターのエチレンは一つ一つ着実に付加していく様子が見てと れる.この事実に関しては,吸着サイトや電子配置に強く依存していたために特定の個 数を付加する傾向を持っていたクラスターが,サイズが大きくなるにつれて,クラスタ ー全体として付加物のエネルギーを吸収しやすくなり,よりなだらかな反応性を示して いく,という解釈が考えられる.

以上,得られたデータから2点の考察を導いたが,各クラスターサイズにおけるエチ レンの吸着数に,よりはっきりとした統一性は見つけるのは困難で,これらのデータか らクラスター全体の傾向を導くことは難しい.今後のさらなる実験データの蓄積が望ま れる.

#### 4-2-2 各クラスターサイズにおける反応性

Si<sub>11</sub><sup>+</sup>(Fig.4-5) と Si<sub>14</sub><sup>+</sup>(Fig.4-8) は,他のクラスターよりも反応性が幾分低い.これは, 過去の論文と一致した事実である.また,Si<sub>11</sub><sup>+</sup>の最終反応生成物はエチレンが5個付加 したものであり,その生成過程でエチレンが3個付加したものが多く生成するのに対し, Si<sub>14</sub><sup>+</sup>の最終反応生成物はエチレンが3個付加したものであり,その生成過程でエチレン が2個付加したものも多く観察できる.

一方, Si<sub>13</sub><sup>+</sup> (Fig.4-7) は極めて反応性が乏しい.

さらに, Si<sub>15</sub><sup>+</sup>~Si<sub>18</sub><sup>+</sup> (Fig.4-11~4-14)は比較的反応性が高く,またスペクトルのピー クがシリコン原子数とエチレン分子数の合計が19であるところに共通して現れた.

Pressure (torr) Ar =  $1.0x10^{-5}$ Ethylene =  $1.1x10^{-5}$ 



Fig.4-6 Ethylene の流入時間変化に対する Si<sub>12</sub><sup>+</sup> の反応性



Fig.4-7 Ethylene の流入時間変化に対する Si<sub>13</sub><sup>+</sup> の反応性



Fig.4-8 Ethylene の流入時間変化に対する Si<sub>14</sub><sup>+</sup> の反応性



Fig.4-9 Ethylene の流入時間変化に対する Si<sub>15</sub><sup>+</sup> の反応性



Fig.4-10 Ethylene の流入時間変化に対する Si<sub>16</sub><sup>+</sup> の反応性



Fig.4-11 Ethylene の流入時間変化に対する Si<sub>17</sub><sup>+</sup> の反応性



Fig.4-12 Ethylene の流入時間変化に対する Si<sub>18</sub><sup>+</sup> の反応性



Fig.4-13 Ethylene の流入時間変化に対する Si<sub>19</sub><sup>+</sup> の反応性



Fig.4-14 Ethylene の流入時間変化に対する Si<sub>25</sub><sup>+</sup> の反応性



pressure (torr)

Fig.4-15 Ethylene の流入時間変化に対する  $Si_{30}^+$  の反応性

## 第5章 結論

## 5-1 結論

新しく改良された FT-ICR 質量分析装置において, thermalize の方法が最適化された. その結果,実験に支障がない程度にクラスターの保持が行えるようになり,反応実験が可能になった.thermalize は,クラスターの保持量と実験の信頼性双方のバランスから, クラスターをセル内に導入後5秒と,SWIFT後に5秒の2回にわたって行うことにした.

新しく改良された FT-ICR 質量分析装置によって,反応実験の質量スペクトルが得られた.この質量スペクトルによって,付加反応の経緯を時系列で追うことが可能となった.

11~19,25,30量体のシリコンクラスターの正イオンがエチレンと付加反応した質量 スペクトルを,その時間変化とともに得ることができた.この質量スペクトルにより, いくつかの興味深いデータを得られた.

反応終了時に最も多く生成しているシリコンクラスターのエチレン付加物において、 シリコン原子数とエチレン分子数の合計は奇数であることが顕著だった.

クラスターのサイズが大きくなるにつれて,付加反応はよりなだらかとなった.

## 5-2 今後の課題

クラスターの構造を決定するには,より多くのデータの収集が望まれる.本研究は, 正イオンクラスター(Si<sub>n</sub><sup>+</sup>:11≤n≤19,25,30)におけるエチレンとの反応実験であったが, 異なる反応ガスによる研究や負イオンクラスター,より大きいサイズのクラスターに関 する研究が,今後の実験課題として考えられる.

クラスターの構造を決定するためには,より構造変化に踏み込んだ実験が望まれる. 例えば,レーザーアニーリングでクラスターの構造変化を誘導する,というような実験 のデータが今後必要になると思われる.そのために,現在のFT-ICR 質量分析装置にさ らなる改良を加え,レーザーアニーリングを行えるようにすべきである.

#### 参考文献

- (1) Martin F. Jarrold, Eric C. Honea: Annealing of Silicon Clusters
- (2) Bei Liu, Zhong-Yi Lu, Bicai Pan, Cai-Zhuang Wang, Kai.Ming Ho Alexandre A.Shvartsburg, Martin F. Jarrold: Ionization of medium-sized silicon clisters and the geometries of the cations
- (3) S. Maruyama, L.R.Anderson, R.E.Smalley: Laser annealing of silicon clusters
- (4) S. Maruyama , L.R.Anderson , R.E.Smalley : Laser annealing of semiconductor clusters : trimethylamine reactions with positive and negative clusters
- (5) Kai.Ming-Ho, Alexandre A.Shvartsburg, Bicai Pan, Zhong-Yi Lu Cai-Zhuang Wang, jacob G.Wacker, James L.Fye, Martin F. Jarrold : Structures of medium-sized clusters
- (6) Martin F. Jarrold : Drift Tube Studies of Atomic Clusters
- (7) 中島 敦,茅 幸二: クラスター科学の新展開[金属および半導体クラスターの 表面反応]
- (8) 梶本 興亜: クラスターの科学
- (9) 茅 幸二,西 信之: クラスター
- (10) 池 大輔: FT-ICR による高分解能質量スペクトル
- (11) 高柳 和夫:電子·原子·分子の衝突

#### 謝辞

本論文を執筆するにあたり,丸山研究室および庄司研究室の方々に,多大な助力をしていただきました.この場を借りて,感謝を述べさせていただきます.

その中でも,小生の反骨心を煽り,研究への意欲を血沸き肉踊るものにしてくださっ た丸山助教授と,そのコミカルな動きに似合わぬ本質を捉えた発言で知性を醸し出す庄 司教授に特別の感謝を表します.また,どうしようもない小生の質問に対し,その答え だけでなく,さらなる解答と参考文献まで示してくれた河野さんと,知力も根性も研究 意欲も乏しい小生を常に励まし,ぶつぶつとした語り口から様々な難しい問題をわかり やすく教えてくださった[山さん]こと山口先輩,我が丸山研究室の2トップに深く感 謝します.今後とも後輩に優しい先輩であってください.JCP にすごい論文を載せて Jarrold をビビらせてください.さらに,どうしようもない小生を温かく見守ってくださ った井上先生には,大変勇気づけられました.

実験中,小生が朦朧としながらモーターを回しているときも,常にプラグを抜き射し し,自分の研究でない試料まで嫌な顔せずさわやかにレーザーをぶっ放しきった負けず 嫌いの吉田さんには,言葉にならないぐらいの感謝と四川省キングの称号を差し上げま す.また,困難なプログラミングで実験をサポートし,時に達観した発言で小生を勇気 づけてくれた修平さんに深く感謝いたします.

知性的で優しく, 笑顔のかわいい木村さんと, ビール好きという以外, 謎が多く, 時 にブラックな感じのする崔さん, 腰痛をうち砕き, 復帰の望まれる渋田さんに, 感謝い たします.また,研究室という枠を越えて励ましてくださった上野さんと伊藤さん, 阿 部さん, に感謝いたします

最後に,同期として,足を引っ張りがちな小生を励まし,つまらぬギャグに相づちを うち,愚痴に耳を傾け,様々な手助けをしてくれたティ上君と安井くんに感謝します. 以上,僕に携わってくれたあらゆる人に,感謝という言葉以上の感謝をいたします. おかげさまで,この場でも僕は成長することができたと思っています. ありがとうございました. 以上

通し番号 1-63 完

#### 卒業論文

平成 11 年 2 月 5 日 提出 70192 金 均