

修士論文

FT-ICR による金属・炭素混合クラスターの研究

通し番号 1 - 65 完

平成 11 年 2 月 12 日 提出

指導教官 丸山 茂夫

76193 吉田 哲也

目次

第 1 章 序論

- 1.1 はじめに
 - 1.1.1 C₆₀の発見
 - 1.1.2 金属内包フラレン
 - 1.1.3 カーボンナノチューブ
- 1.2 フラレンの生成法とその検出
 - 1.2.1 量的生成法
 - 1.2.2 レーザー蒸発超音速膨張法
 - 1.2.3 検出法
- 1.3 工学的応用
- 1.4 本研究の目的

第 2 章 原理

- 2.1 FT-ICR 質量分析の原理
 - 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 イオンの閉じ込め(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

第 3 章 実験装置

- 3.1 FT-ICR 質量分析装置
 - 3.1.1 排気系
 - 3.1.2 質量分析部と 6 Tesla 超伝導磁石
 - 3.1.3 クラスタソース部
- 3.2 光学系
- 3.3 制御・計測システム

3.4 実験手順

第4章 結果と考察

4.1 試料と実験条件

4.1.1 実験試料

4.1.2 実験パラメーターの取り扱い

4.2 金属の違いによるクラスター生成の差異

4.2.1 族元素(Sc, Y, La)・炭素混合クラスター

4.2.2 ランタノイド元素(La, Ce, Gd)・炭素混合クラスター

4.2.3 族元素(Ca)・炭素混合クラスター

4.3 負イオンクラスターの質量スペクトル

4.4 Ni-Y-C 混合試料の実験

第5章 結論

5.1 結論

5.2 今後の課題

謝辞

付録

参考文献

第1章 序論

1.1 はじめに

気相原子・分子が数個から数千個程度集まった集合体のことをクラスターと呼んでいる。クラスターは、原子・分子などの孤立系と固体・液体などの凝縮相との中間相にある量子サイズの物質系と考えられており、物理化学の分野で新しい研究対象となっている。また、金属・半導体クラスターの研究には薄膜生成技術やプラズマ加工などへの工業的応用が期待されている。なかでも、中空ケージ構造をとる炭素クラスターは、サッカーボール分子 C_{60} の発見の功績で H. W. Kroto, R. E. Smalley, R. F. Curl の 3 人がノーベル化学賞を授与されるなど、非常に注目をあびている。

C_{60} , C_{70} 等の五員環・六員環からなる閉じたケージ状の炭素分子はフラーレンと呼ばれ、ダイヤモンド、グラファイトに続く炭素の第三の同素体であると位置づけられている。炭素同素体の中ではフラーレンのみが有機溶媒に溶解赤紫色に着色する。また、金属をケージの中を含むフラーレンや、バッキーファイバー（カーボンナノチューブ）と呼ばれる筒状のフラーレンも発見されている。これらの代表的なフラーレンの模式図を Fig. 1-1 に示す。

1.1.1 C_{60} の発見

1985 年、Kroto, Smalley ら⁽¹⁾は星間空間で炭素分子が生成する機構を理解する目的で炭素クラスター生成実験を行った。ノズル内でレーザーを黒鉛に照射して炭素を蒸発させ、さらにノズル先端から噴出し超音速膨張により冷却されてできる炭素クラスターの質量スペクトルを測定した。そして、得られた質量スペクトルにおいて、偶数個の原子からなるクラスターが卓越しているこ

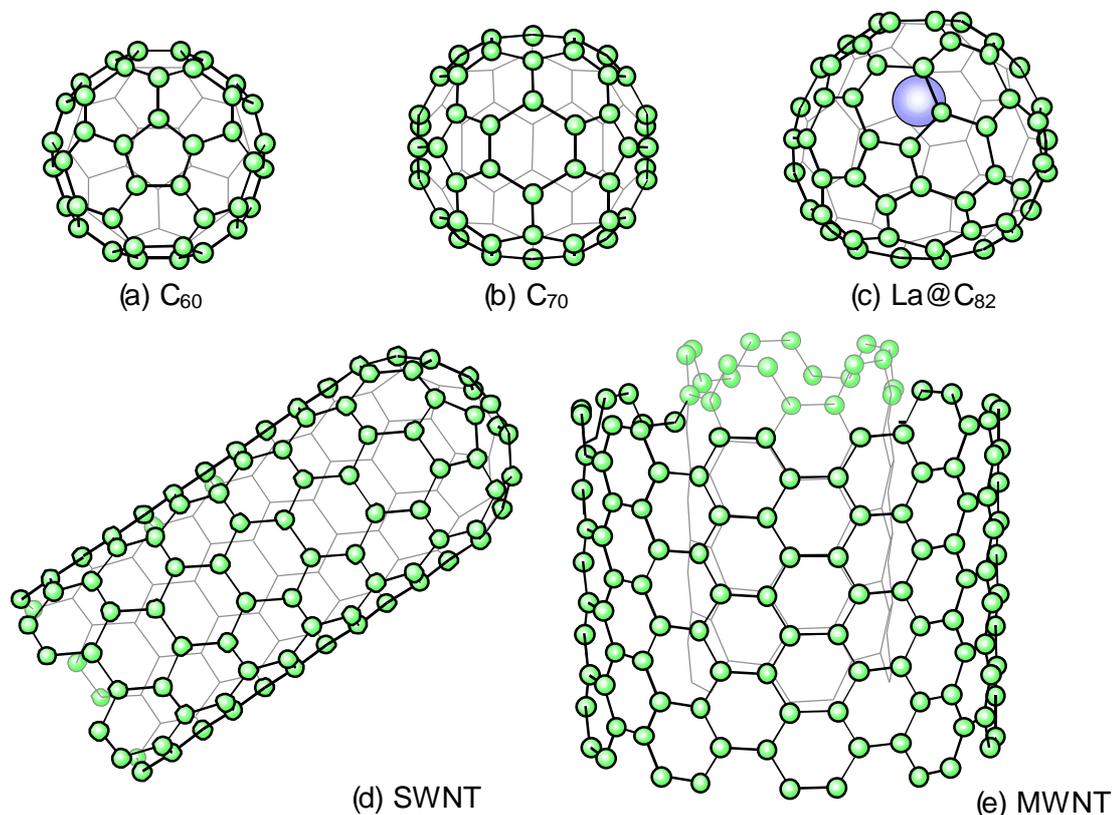


Fig. 1-1 代表的なフラーレン

とと C_{60} のみが極端に大きなピークを示すことから C_{60} の幾何学形状としてサッカーボール型(切頭二十面体 : Truncated Icosahedron) の構造[Fig. 1-1 (a)]を考え、彼らがこの構造を思いつく段階で建築家 Buckminster Fuller の設計によるドームがヒントになったことからバックミンスターフラレン(Buckminsterfullerene)と命名した。一般に、 C_{60} をバックミンスターフラレン、バッキー(Bucky)と呼び、 C_{60} 以外に C_{70} [Fig. 1-1 (b)]等の一連のケージ状炭素クラスターを含めてフラレン(Fullerene)と呼ぶ。なお、炭素原子 60 個がサッカーボール型になると安定であろうというアイデアは大澤⁽²⁾が 1970 年に日本の論文に発表している。

1.1.2 金属内包フラレン

フラレンはその内部に他の原子が入るに十分大きな空間を持っている。 C_{60} の発見の直後、Smalley ら⁽³⁾は黒鉛の棒の表面に塩化ランタンをコートした試料を C_{60} を発見した時と同じようにレーザー蒸発させ、生成されたクラスターの質量分析を行った。この実験によって、 LaC_n ($44 \leq n \leq 80$, n : 偶数) の存在が示された(ただし真空中)。その後、 $La@C_{82}$ [Fig. 1-1 (c)]が初めて溶媒抽出され^(4,5)、さらに $Y@C_{82}$, $Sc@C_{82}$ なども抽出された。これまでのところ、多くの金属元素のなかでも Sc , Y , La などの 族の遷移金属が特に内包されやすいことが分かっている。そのほか、 Ce , Pr , Nd , Gd , Er , Tb , Tm などのランタノイド元素が内包される。また、 Ca などの 族のアルカリ土類金属原子も内包されると言われている。

金属原子が実際にフラレンのケージに内包されていることが初めて疑いなく示されたのは $Y@C_{82}$ である。MEM(Maximum Entropy Method)による X 線結晶構造解析⁽⁶⁾により、 Y 原子が C_{82} の中に閉じ込められていることが確認された。金属原子はフラレンの中心にあるのではなく、フラレンの内壁に結合しているのが特徴である。

1.1.3 カーボンナノチューブ

カーボンナノチューブは^(7,8)、Fig. 1-1 (d, e)に示すように、筒の部分からせん状の六角形配列、両端に五角形を含んで半球状の蓋をしたような巨大フラレンの一種と考えられる。アーク放電法(1.2.1 項参照)により、ヘリウムガス中で炭素電極を蒸発すると、フラレンを含んだススの他に、陰極先端にスラグ状の堆積物が形成される。Iijima⁽⁷⁾はこの堆積物を電子顕微鏡で調べることにより、多層のナノチューブ(Multi Walled Nanotube, MWNT)を発見した。多層のナノチューブが炭素のみの蒸発・凝縮によって得られるのに対して、単層のナノチューブ(Single Walled Nanotube, SWNT)^(8,9)は、その生成に触媒となる金属を気相に供給することが必要不可欠である。触媒としては $Ni-Co$, $Ni-Fe$ あるいは $Ni-Y$ など 2 種類の金属を混合したものが代表的である。しかしその成長過程において、各金属元素がいかなる作用を及ぼすかについても、未だ理論的な説明はなされていない。

1.2 フラーレンの生成法とその検出

1.2.1 量的生成法

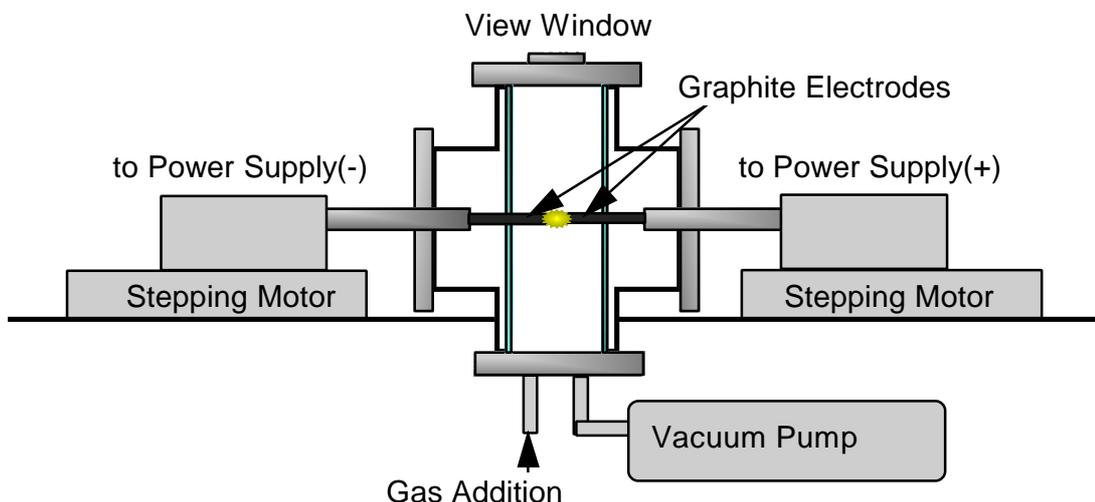


Fig. 1-2 アーク放電法によるフラーレン生成装置

1990年に Krättschmer と Haffman ら⁽¹⁰⁾が抵抗加熱により黒鉛を蒸発させる方法によるフラーレン生成に成功すると、すぐに Smalley ら⁽¹¹⁾によりグラム単位のフラーレンが生成できる装置が紹介された。Fig. 1-2はこの装置を改良したアーク放電法による装置の例⁽¹²⁾である。

原理的には、真空ポンプにより空気を除いた真空チャンバーに数十から数百 Torr のヘリウムを封入して、その不活性ガス雰囲気中で2本の黒鉛電極を軽く接触させたり、あるいは1~2 mm程度離れた状態でアーク放電を行うものである。アーク放電により蒸発した炭素のおよそ半分は気相で凝縮し、真空チャンバー内壁にススとなって付着する。そのススの中に10~15%程度フラーレンが含まれる。残りの炭素蒸気は陰極先端に凝縮して炭素質の固い堆積物を形成する。この堆積物中に多層ナノチューブが成長する。

次に、典型的なフラーレンの精製分離法⁽¹²⁾を Fig. 1-3 に示す。生成したススをトルエン等の有機溶媒に溶かせばフラーレンのみが溶けて赤紫色になる。この溶液をフィルターに通すことでススを取り除き、その後溶媒を蒸発させれば C_{60} を80%程度、 C_{70} を15%程度含んだフラーレンの粉末が得られる⁽¹²⁾。このフラーレンを液体クロマトグラフィーで分離すれば C_{60} 、 C_{70} とさらに大きな高次フラーレンが単離できる。微量しか生成されない C_{76} 、 C_{78} 、 C_{84} などをはじめとする高次フラーレンの分離、あるいは金属内包フラーレンの単離には高速液体クロマトグラフィー (high performance liquid chromatography, HPLC) が用いられる。

しかし、最も多くの稼働例のあるアーク放電法についてさえ、フラーレン生成に関する最適条件が完全に調べられているわけではない。フラーレンの生成率に影響する実験的パラメータとして、緩衝ガスの種類と圧力、炭素棒のギャップ長(送り速度)、放電電流、放電電圧、炭素材料の

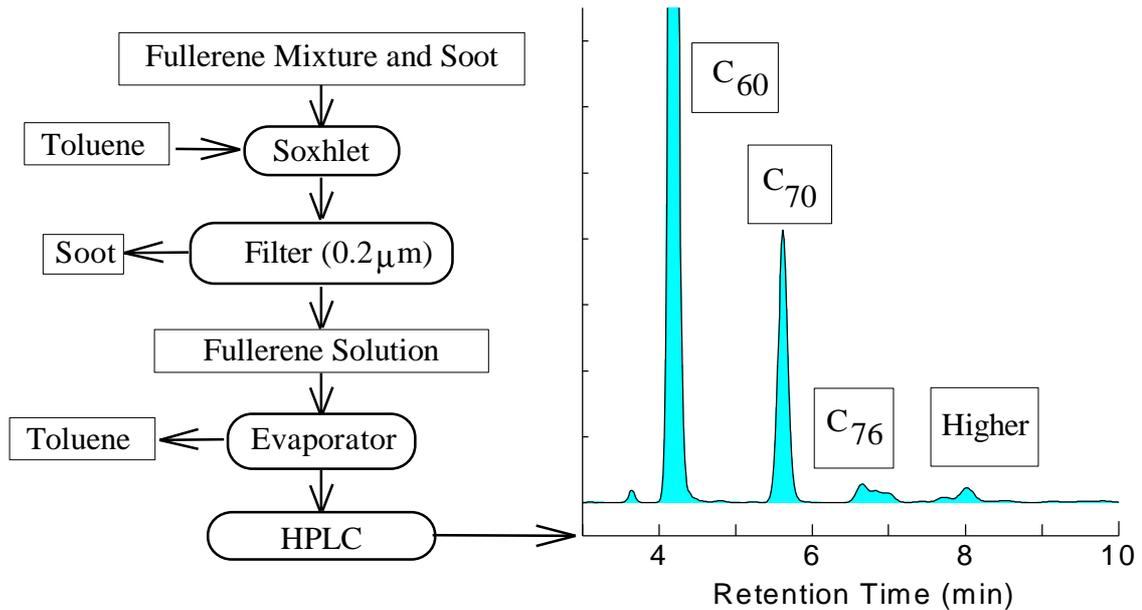


Fig. 1-3 フラーレンの精製分離法の例

サイズと種類，緩衝ガスの流れ，反応容器のサイズと冷却特性等があり，これらをフラーレンの生成機構の理解なしに最適化するのは不可能である．

マクロな量のフラーレンを生成する方法として，抵抗加熱と接触アーク放電法以外にもレーザー加熱法⁽¹⁰⁾，燃焼^(13,14)，スパッタリング⁽¹⁵⁾，電子ビーム⁽¹⁵⁾，太陽光⁽¹⁶⁾等を用いた方法が報告されている．緩衝ガスについては数百 Torr のヘリウムを用いる場合が多いが，レーザー加熱法⁽¹⁰⁾においてはヘリウムを用いるとフラーレンの生成はほとんど見られず，1000 K 程度以上の高温のアルゴン緩衝ガスとすることが必要となる．これらの方法について共通するのは，適当な不活性ガスの雰囲気中で，炭素材料が炭素原子または小さなクラスター程度の大きさまで分解できる温度と適当な冷却がなされれば，収率の多少はともかく C_{60} や C_{70} 等のフラーレンが生成できるという点である．ただし，生成に適した不活性ガスの条件，温度，気体状炭素の密度，冷却速度といった物理的パラメーターに関しては，アーク放電の場合と同様に多次的な相関を持つため，いずれの方法においても特定するには至っていない．

1.2.2 レーザー蒸発超音速膨張法

レーザー蒸発超音速膨張法は試料の蒸発にパルスレーザーを利用した方法で，成型した固体試料ならばあらゆる化合物に対して用いることのできる一般的で有効な方法である．この手法は金属クラスターの研究の過程で開発された．Smalley ら⁽¹⁾が C_{60} を発見した時に用いたのもこの方法であった．

レーザー蒸発超音速膨張法を用いた代表的なクラスターソースを Fig. 1-4 に示す．具体的には，まず，真空チャンバー内で高密度のレーザー光を黒鉛表面に集光すると一瞬のうちに炭素を高温のプラズマ状態に気化することができる．これを高圧のヘリウムガスで冷却することで効率よく炭素クラスターを生成することができる．この時クラスターは超音速膨張しながらノズルから噴

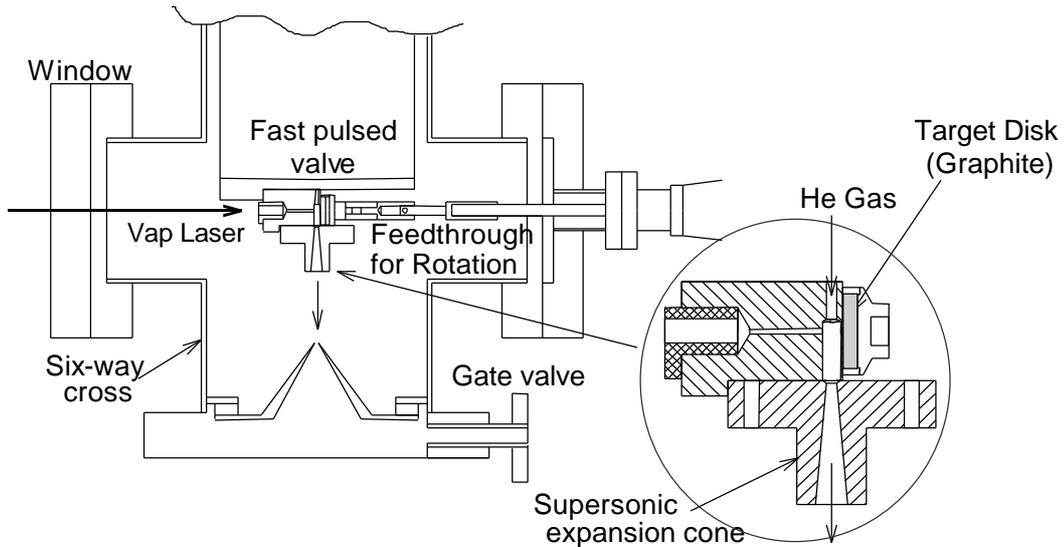


Fig. 1-4 クラスタースソース部概略図

射される。

ヘリウムガスの供給に応答速度の速いパルスノズルを用い、さらにターボ分子ポンプを併用すると、コンパクトなクラスタースソースの製作も可能である。また、実験条件のパラメータも比較的容易に取り扱えることもあり、レーザー蒸発超音速膨張法はフラレンの研究においても重要な役割を担っている。しかし、アーク放電法などのマクロな量のフラレンを生成する方法と異なり、蒸発炭素量に対する C_{60} の割合を見極めるのは非常に難しく、またレーザー1パルスごとの生成量の変動が大きいことが欠点である。

1.2.3 検出法

クラスタの研究ではクラスタサイズや組成変化に伴う物性の差異が重要であるため、それらを区別するための質量分析法が不可欠である。質量分析を行うためには電場・磁場を用いるので、実際に検出されるのはイオン化されたクラスタである。質量分析法の一つである FT-ICR 質量分析法の詳しい説明は第 2 章以降に述べることにし、ここでは最も多く使われている手法の飛行時間型(Time of Flight, TOF)質量分析法[Fig. 1-5]について説明する。

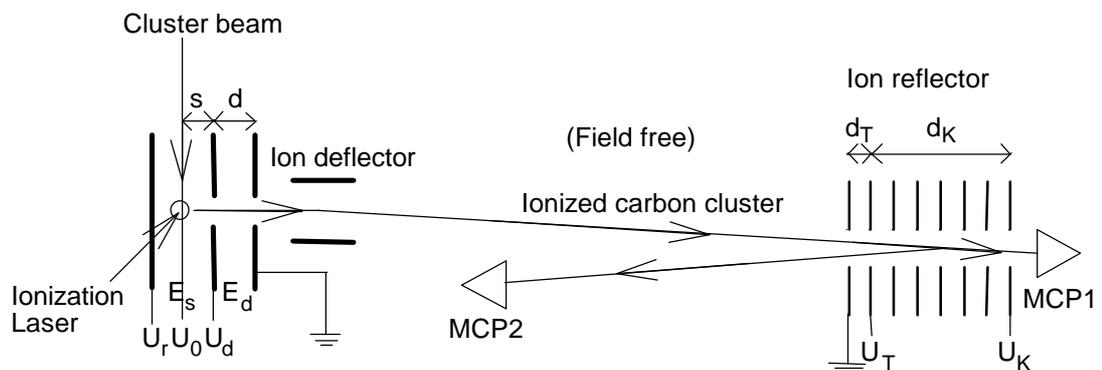


Fig. 1-5 飛行時間型質量分析法

TOF 質量分析法では、測定対象を電場の中でパルス的にイオン化し、加速されたイオンが検出部まで飛行する時間を測定する。ある一定の運動エネルギーをもつイオンの速度は質量の平方根に反比例するので、イオン化の時間を始点として測定すると、飛行時間の測定から速度つまりイオンの質量が分かる。しかし、実際の質量分析器ではイオン化領域（イオンの空間分布）の大きさとイオンの初期並進エネルギー分布にある程度のバラつきがある。このバラつきはそのままクラスターが電場から受けるエネルギーのバラつきになるので、同じ質量のクラスターが同時刻に検出器に到着しないことになり装置の質量分解能が低くなる。このような分解能の低下を抑える方法として、二段加速やリフレクトロンがある。

TOF 質量分析装置は自作が比較的容易である上に、クラスターを対象とした質量分析でよく用いられるレーザー蒸発超音速膨張法などのパルスガスを用いたクラスター生成法との相性もいいため、クラスターの研究に広く用いられている。しかし金属内包フラーレンなど、質量スペクトルが複雑になる場合には分解能に限界があり、FT-ICR 質量分析法のほうが有利となっている。

1.3 工学的応用

フラーレンは発見後まだ日が浅いにも関わらず、半導体、超伝導特性に関する応用面で多くの研究成果が報告されている。元来、フラーレン類は

- 1) 炭素は資源として豊富である
- 2) 炭素系素材として多くの形状多様性を有している
- 3) 等方的導電体であり、これまでの一次元的有機伝導体、あるいは二次元的酸化物超伝導体とは異なる特性を示す

など、魅力的な側面を持っており⁽¹⁷⁾、これからの応用が期待される場所である。

また、単純に構造の観点からも潤滑剤としての応用が考えられる。さらに C_{60} は球殻状であり、圧力をかけると円盤状になり、再び圧力を取り除くと元の形に戻るという非常に弾力性に富んだ側面をもっている。このことから、ミクロなサイズの緩衝剤への応用も考えられる。

一方、単層ナノチューブは、理論的には二次元のグラファイトの一方向に周期境界条件を課した一次元構造を持ち、チューブの径、らせん構造のピッチなどにより導電体、半導体、絶縁体と異なる物性を持つことが予測されている。また、力学的にも極めて高い引張強度を持つことから複合材料として、また炭素の生体適合性の良さから医薬カプセルとして等々、幅広い工学的応用の可能性が示唆されている。

しかし、実用化に向けては、フラーレン、ナノチューブいずれに関しても、生成効率の向上と構造の制御が必須課題であり、生成機構に関する理解を踏まえた上での最適化生成法の開発が不可欠である。

1.4 本研究の目的

アーク放電法などのフラレンの量的な生成法により、少量のフラレンの入手は困難ではなくなりフラレンの研究は広く行われるようになった。しかし、より大量にフラレンを必要とする実験は困難な状況にあり、言うまでもなく工業的応用材料として用いるには程遠い状況にある。ましてや、金属内包フラレンやカーボンナノチューブとなると、現状では中空のフラレンと異なり、生成効率が0.1%程度以下と極めて低いため、試験用としても十分なサンプルを得るのが困難な状況にあり、物性解明、および工学的応用に向けては生成効率の向上が必須である。

フラレン生成機構の研究は性質・応用に関する研究に比べ遅れている。フラレンのアーク放電法などの量的な生成方法は偶然的に発見されたものであり、その生成機構に関しては依然未知の部分が多い。一方、最初にフラレンが発見されたレーザー蒸発・超音速膨張法で生成されるクラスタービームでは、量的な生成法とは各種フラレンの生成比が著しく異なることが知られている。このようなクラスター源では、大きなサイズのフラレンを容易に得られ、また実験条件のパラメータも容易に取り扱えるため、フラレン生成メカニズムを探る上での新しい知見の可能性を秘めている。

これまで本研究室ではフラレンの生成機構を解明することに関連して、レーザー蒸発クラスターソースによって生成されたクラスターについて飛行時間型質量分析装置を用いて分析をおこなってきた⁽¹⁸⁾。しかし金属内包型フラレンを扱うためには、更に高分解能で大きな質量を分析できる能力を有するFT-ICR質量分析装置が必要である。

そこで本研究では、レーザー蒸発・超音速膨張クラスタービームソースをフーリエ変換イオンサイクロトン共鳴(Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance, FT-ICR)質量分析装置⁽¹⁹⁾に取り付け、レーザー蒸発超音速膨張法によって生成された金属・炭素混合クラスターを直接導入しFT-ICR質量分析を行い、さらに金属・炭素混合クラスターの生成について検討した。

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⁽²⁰⁾。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。

一様な磁束密度 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

$$\frac{mv_{xy}^2}{r} = qv_{xy}B \quad (1)$$

の関係が成り立つ。イオンの円運動の角速度を ω とすると

$$\omega = \frac{v_{xy}}{r} = \frac{qB}{m} \quad (2)$$

これより、周波数 f で表すと

$$f = \frac{qB}{2\pi m} \quad (3)$$

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。

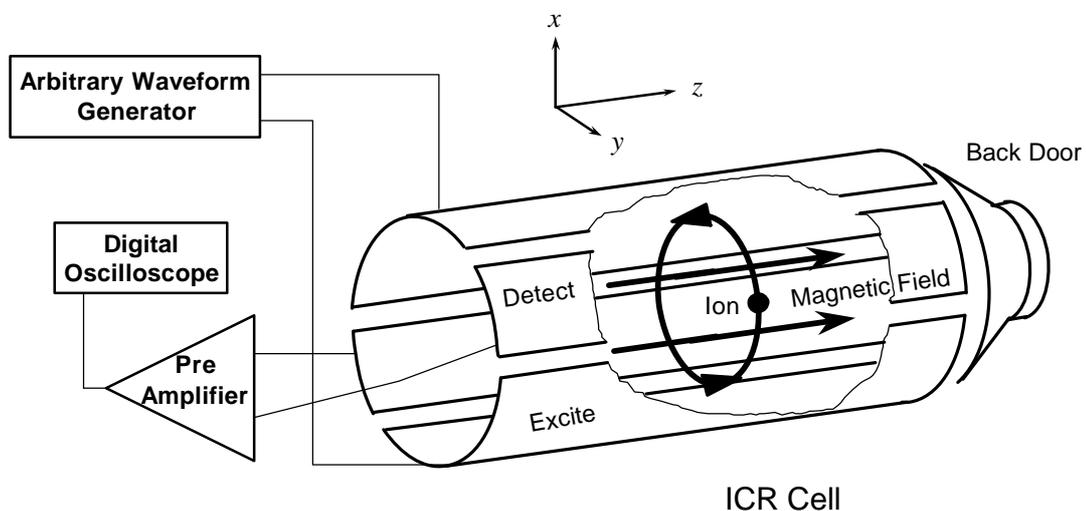


Fig. 2-1 FT-ICR 質量分析装置セル部の原理的構成

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エ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⁽²⁰⁾や化学反応⁽²¹⁾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

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

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 Δt の間にイオンは次式で表されるエネルギーを吸収する。

$$A(\Delta t) = q\mathbf{E}(\Delta t) \cdot \mathbf{v}_{xy} \quad (5)$$

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

$$m \begin{pmatrix} \frac{dv_x}{dt} \\ \frac{dv_y}{dt} \end{pmatrix} = q \begin{pmatrix} 0 \\ E_0 \cos \omega t \end{pmatrix} + qB \begin{pmatrix} v_y \\ -v_x \end{pmatrix} \quad (6)$$

と書き換えられ、これを解いて(5)式に代入すると

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

となる。イオンをエキサイトする時間を T_{excite} とすると、(7)式を時間 0 から T_{excite} 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。

$$\begin{aligned} \frac{m\omega^2 r^2}{2} &= \int_0^{T_{excite}} A(t) dt \\ &= \frac{E_0^2 q^2 (T_{excite})^2}{8m} \end{aligned} \quad (8)$$

(2)式を代入し半径 r について解く。

$$r = \frac{E_0 T_{excite}}{2B} \quad (9)$$

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 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 0 V 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、各電極管にかか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、減速管にかか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。

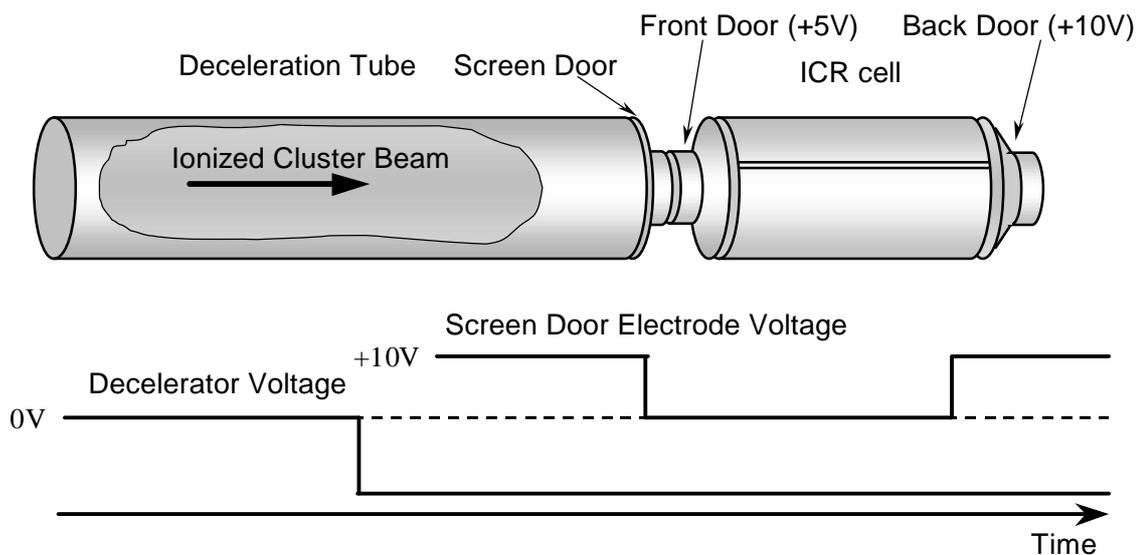


Fig. 2-2 質量分析管配置図ならびにイオントラップタイミングチャート

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^(22,23)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。

$$\begin{aligned} H(f) &= \int_{-\infty}^{\infty} h(t)e^{-2\pi ft} dt \\ h(t) &= \int_{-\infty}^{\infty} H(f)e^{2\pi ft} df \end{aligned} \quad (10)$$

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 ΔT の時系列データ $h_n = h(n\Delta T)$ があるとする ($n = 0, 1, 2, \dots, N-1$)。 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

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

でフーリエ変換を表す。あとは積分(10)式を離散的な和

$$\begin{aligned} H(k\Delta F) &= \int_{-\infty}^{\infty} h(t)e^{-2\pi ikt} dt \\ &\equiv \sum_{n=0}^{N-1} h(n\Delta T)e^{-2\pi ikn\Delta T} \Delta T \\ &= \Delta T \sum_{n=0}^{N-1} h(n\Delta T)e^{-\frac{2\pi ink}{N}} \end{aligned} \quad (12)$$

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

$$H_k \equiv \sum_{n=0}^{N-1} h_n W^{-nk} \quad (13)$$

離散フーリエ変換は N 個の複素数 h_n を 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 ΔT) には依存しない。(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 ΔT 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

$$H(f) \text{ には } H_k \Delta T \text{ が対応する} \quad (*)$$

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

ついでに周期関数（周期 N ）であり， $H_{-k} = H_{N-k}$ ($k = 1, 2, \dots$) 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 と n (h_n の n) は同じ範囲の値をとり， N 個の数を N 個の数の写像していることがはっきりする．この約束では，周波数 $0 < f < 1/2\Delta T$ は $1 \leq k \leq N/2-1$ に，負の周波数 $-1/2\Delta T < f < 0$ は $N/2+1 \leq k \leq N-1$ 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 $h_n (= h(n\Delta T))$ は次式のようにになる．

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

2.2.2 SWIFT による励起

SWIFT 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 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 \mathbf{E} をかけることができる．電場 \mathbf{E} は簡単のため一様であると仮定し，また磁場 \mathbf{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

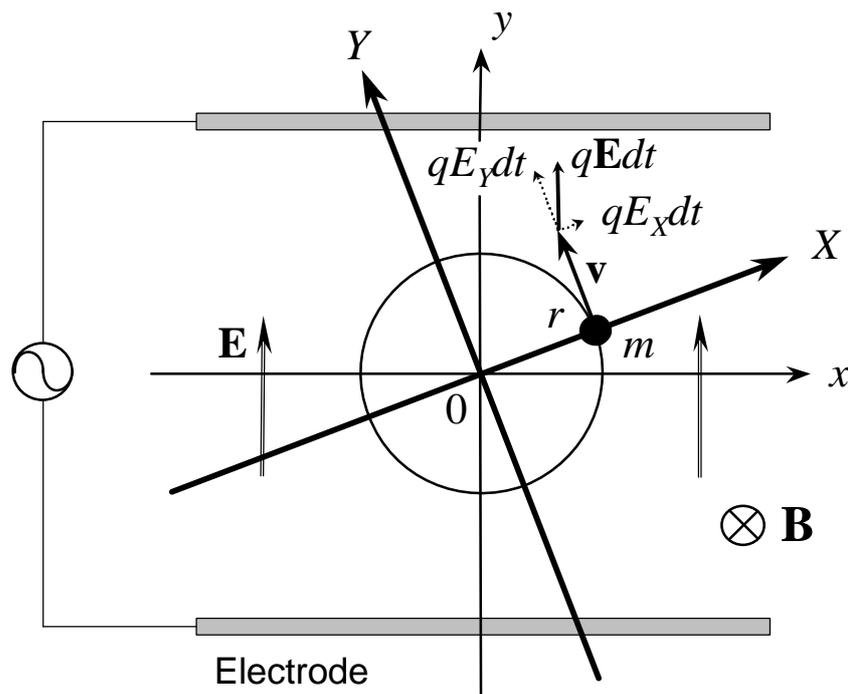


Fig. 2-3 励起電極の配置と X - Y 座標系

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 \mathbf{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

$$r = \frac{mv}{qB} \quad (15)$$

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 の従う微分方程式は

$$\frac{dr}{dt} = \frac{m}{eB} \cdot \frac{dv}{dt} \quad (16)$$

となる。ここで Fig. 2-3 で示されるように、イオンに力積 $q\mathbf{E}dt$ が加わる時、速度の絶対値 v に影響するのはその Y 成分のみであり

$$\begin{aligned} m dv &= e E_Y dt \\ \therefore \frac{dv}{dt} &= \frac{e E_Y}{m} \end{aligned} \quad (17)$$

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。

$$\frac{dr}{dt} = \frac{E_Y}{B} \quad (18)$$

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 $\omega = qB/m$ で進んでいくことに注意しておく。イオンに力積 $q\mathbf{E}dt$ が加わる時、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 $-\frac{qE_X dt}{mv}$ 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 ωt に対して $-\frac{qE_X dt}{mv}$ を加えた位相にいつづけることを意味している。よって ωt からの位相差を j とすると

$$j = -\frac{qE_X dt}{mv} = -\frac{E_X}{rB} dt \quad (19)$$

が成り立ち、 j の微分方程式(20)が得られる。

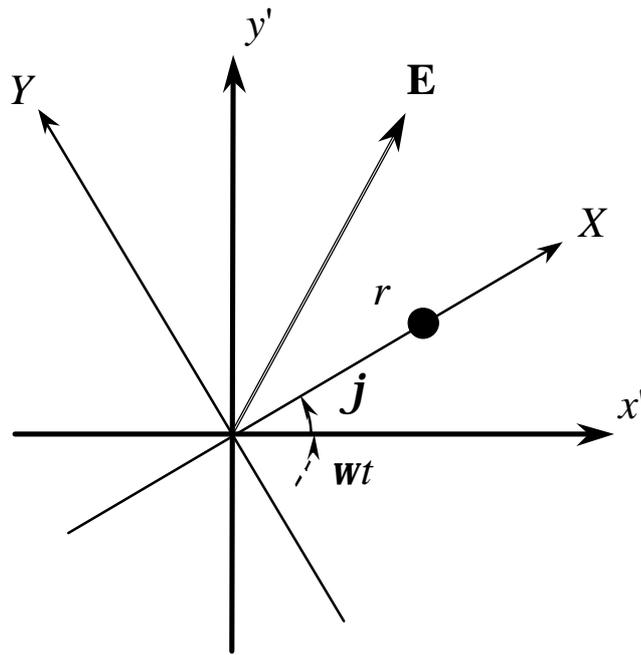
$$\frac{dj}{dt} = -\frac{E_X}{rB} \quad (20)$$

まとめると r, j は次の微分方程式に従う。

$$\begin{cases} \frac{dr}{dt} = \frac{E_Y}{B} \\ \frac{dj}{dt} = -\frac{E_X}{rB} \end{cases} \quad (21)$$

次にイオンの固有角速度 ω 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 ωt 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

Fig. 2-4 x' - y' 座標系と X - Y 座標系の関係

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

となり，これを微分すると

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

これに(21)式を代入し，行列にまとめると

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} x' \\ y' \end{pmatrix} = \frac{1}{B} \begin{pmatrix} \sin j & \cos j \\ -\cos j & \sin j \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} \quad (24)$$

ここで X - Y 座標系は x' - y' 座標系を j 回転したものであるから

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

の関係が成り立ち，これを(24)式に代入すると

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

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．

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

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

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

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．

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

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

$$\begin{aligned} r &= |Z'(T)| = \left| \frac{1}{B} \int_0^T E(t) e^{-i\omega t} dt \right| \\ &= \left| \frac{1}{B} \int_0^T E(t) e^{-2\pi f t} dt \right| \end{aligned} \quad (30)$$

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 $-\infty$ から $+\infty$ としても同じであり、これは固有角速度 ω のイオンの回転半径 r は $E(t)$ のフーリエ変換の ω に比例するというを示している。

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

$$\begin{aligned} H(k\Delta F) &= \int_0^T E(t) e^{-2\pi f t} dt \\ \therefore \frac{1}{B} \int_0^T E(t) e^{-2\pi f t} dt &= \frac{E_u \Delta T}{B} H_k \end{aligned} \quad (31)$$

となる。よって(30)式より

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

ゆえに、周波数 $k\Delta F$ に対して半径 r を希望するときは

$$|H_k| = \frac{rB}{E_u \Delta T} \quad (33)$$

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_n 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

2.2.2 項の要領で作成した 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。

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)に横軸を質量に換算したものを示す。(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。

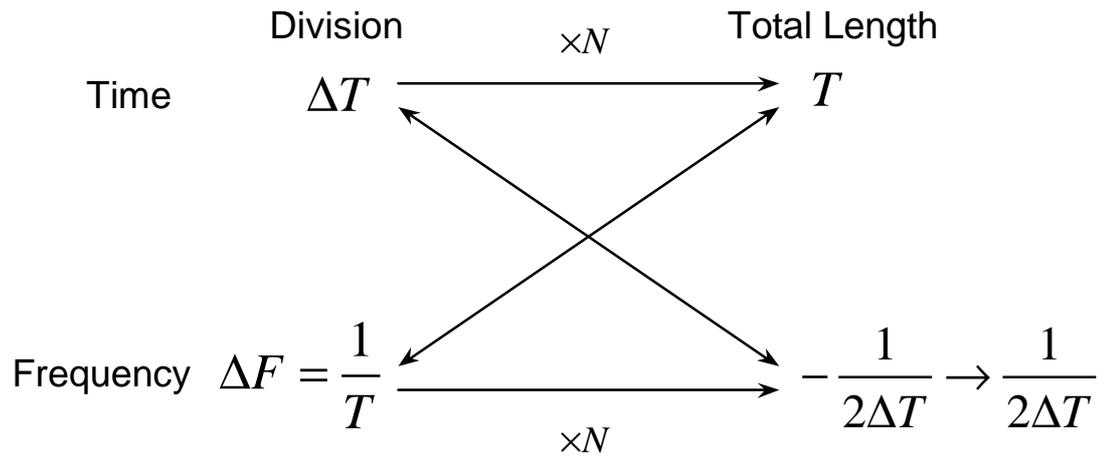


Fig. 2-5 時間刻み，周波数刻み，全時間，全周波数の関係

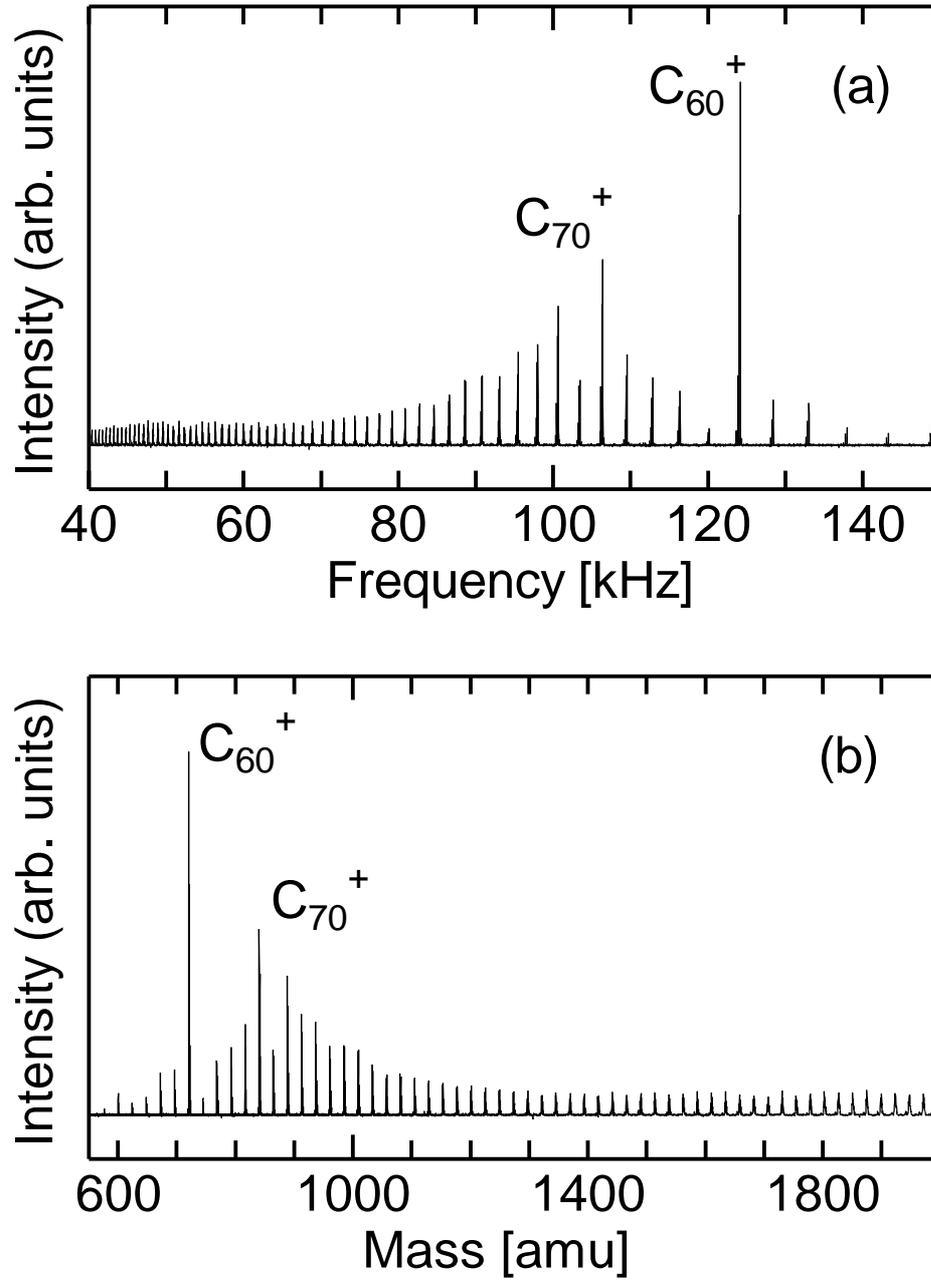


Fig. 2-6 実験データの加工 (a)周波数スペクトル, (b)質量スペクトル

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 項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て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⁽²⁴⁾で生成したフラレーン混合物を用いた。フラレーンサンプルは、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レー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_{60} (123.8 kHz) に対応するピークが明瞭に観察される。

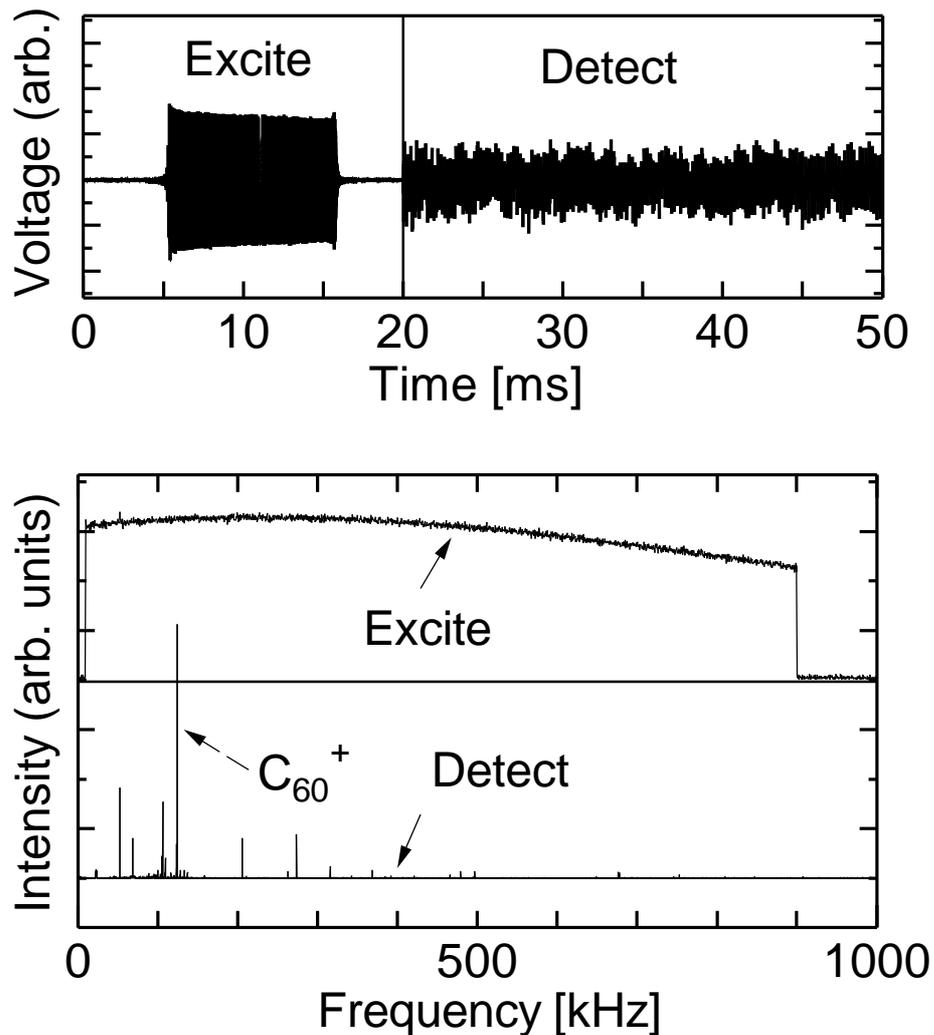


Fig. 2-7 励起波形と検出波形の例

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 $15 \sim 20\text{ eV}$ 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 $750\text{ amu} \sim 1000\text{ amu}$ (シリコンクラスターのサイズで $\text{Si}_{27} \sim \text{Si}_{36}$) に相当する。また、 -20 V に減速管の電圧を設定すると $\text{Si}_{45} \sim \text{Si}_{54}$ 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_{20}^+ 、 Si_{21}^+ 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^{28} : 92.23% 、 Si^{29} : 4.67% 、 Si^{30} : 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。

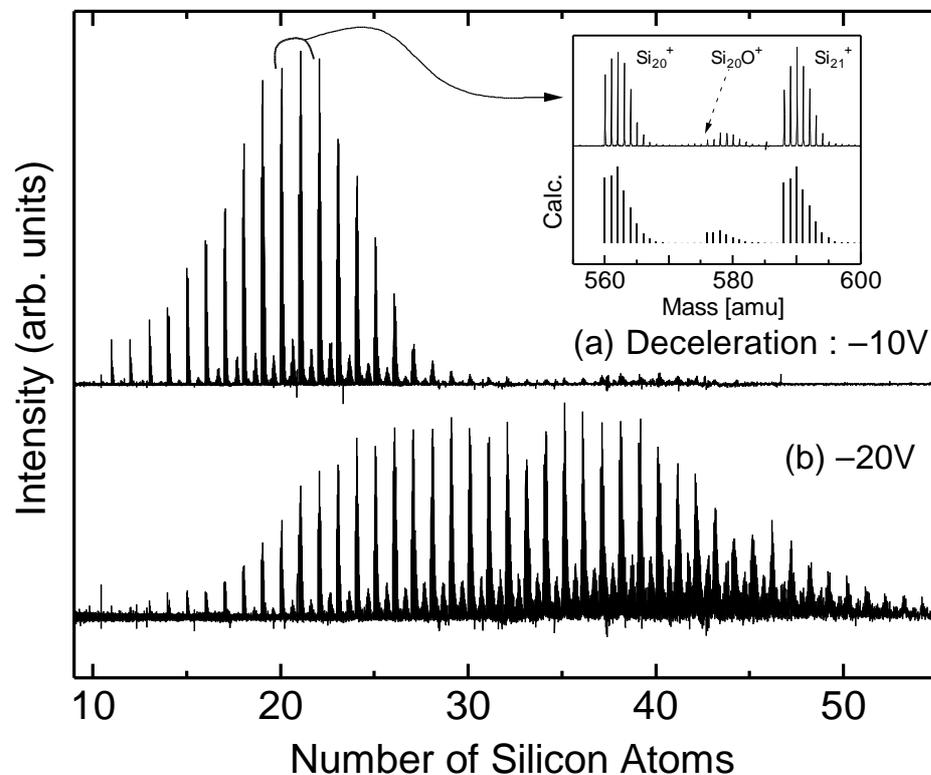


Fig. 2-8 減速管による質量選別の例

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。

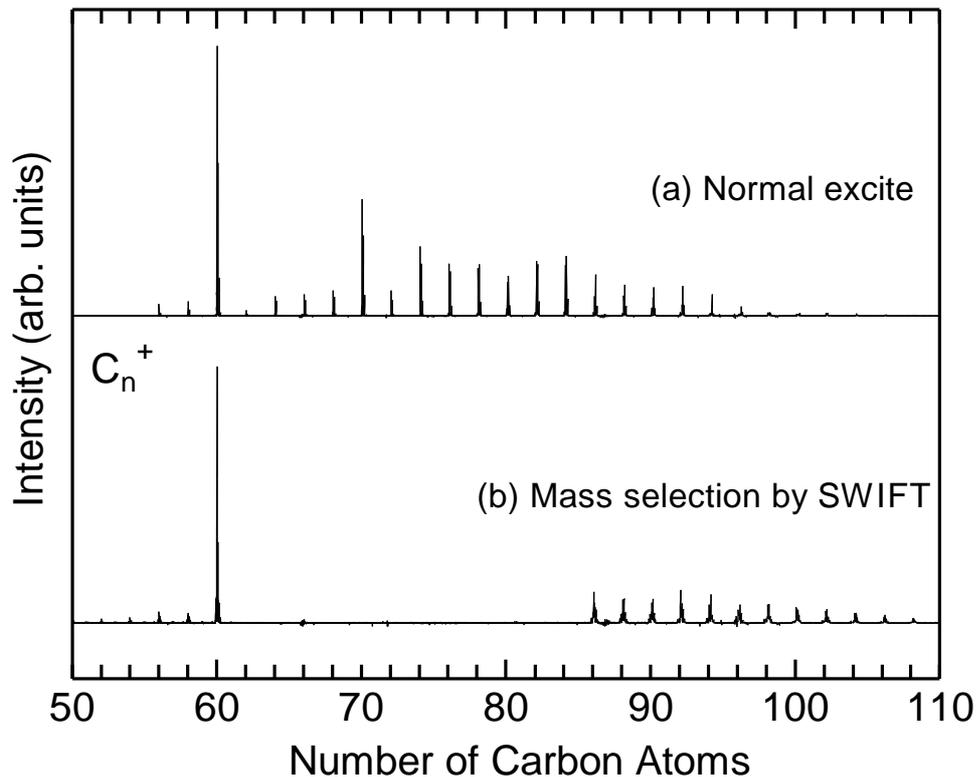


Fig. 2-9 SWIFT 波による質量選別の例

第 3 章 実験装置

3.1 FT-ICR 質量分析装置

3.1.1 排気系

Fig. 3-1 に本実験で用いる FT-ICR 質量分析装置の概略図を示す。

本実験で用いる FT-ICR 質量分析装置は複数の真空チャンバーが組合わさって構成されており、装置は大別してクラスターソース部と質量分析部に分かれている。クラスターソース部にはターボ分子ポンプ(300 ℓ/s)が電磁弁を介してロータリーポンプに直列につないであり、またクラスターソース部よりも高真空に保たなければならない質量分析部には 2 つのターボ分子ポンプ(300 ℓ/s)とこれらの前段のターボ分子ポンプ(50 ℓ/s)が電磁弁を介してロータリーポンプにつながっている。これらのポンプは強磁場からの影響をさけて床に置かれている。この排気系によって、質量分析部で 3×10^{-10} Torr、クラスターソース部で 1×10^{-7} Torr の高真空が実現できるようになっている。そして、各部に電離真空計が取り付けられてあり、各々のチャンバー内部の圧力が分かるようになっている。さらに、クラスターソース部と質量分析部との間にはゲートバルブが設けられており、クラスターソース部を開いてサンプルを交換するときに、他のチャンバーは真空のまま作業できるようになっている。また、ロータリーポンプと電磁弁の間にはタイミングバルブを取り付けており、停電の際のチャンバー内への油の逆流が防げるようになっている。

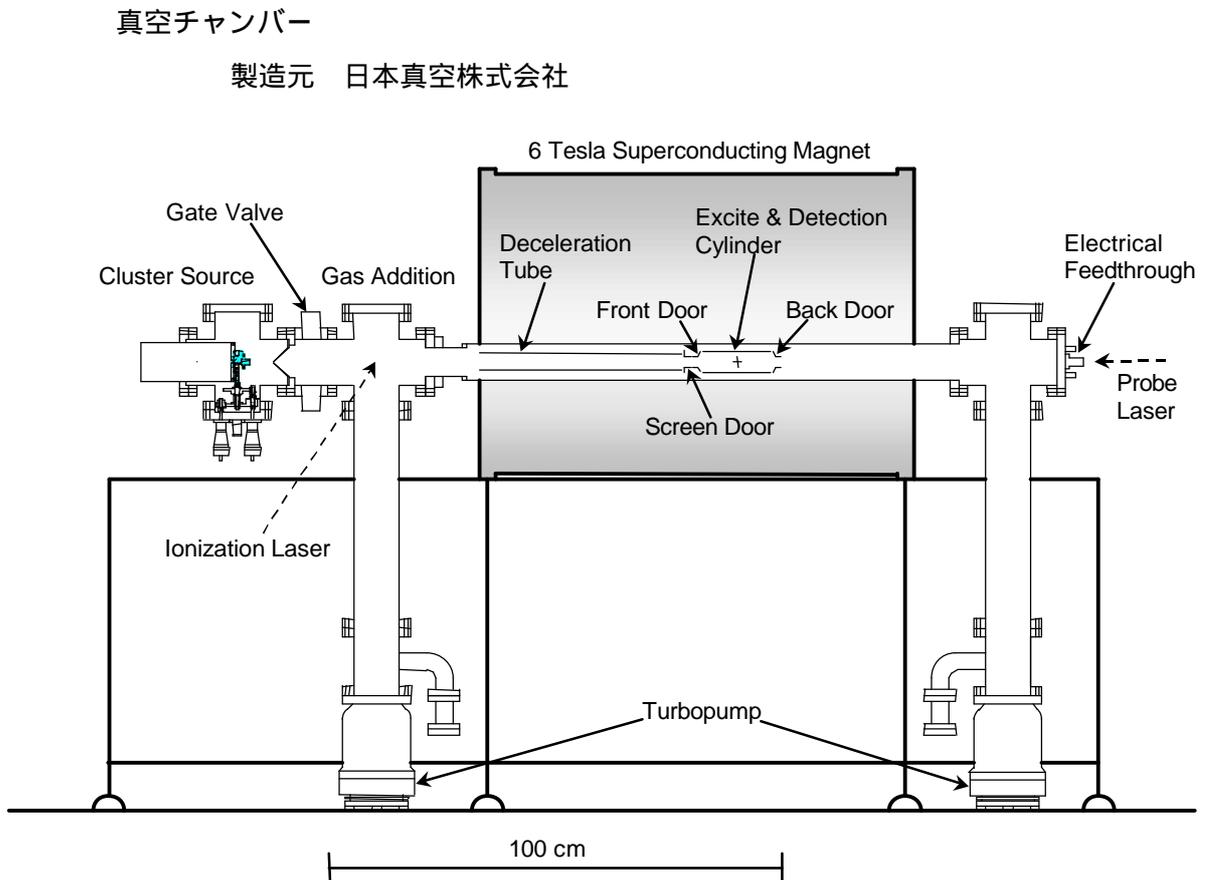


Fig. 3-1 FT-ICR 質量分析装置概略図

ロータリーポンプ（直結型油回転真空ポンプ）

製造元 日本真空技術株式会社

形式 GVD-200A, D-240DK

ターボ分子ポンプ

製造元 日本真空技術株式会社

形式 UTM-50, UTM-300

電離真空計

製造元 日本真空技術株式会社

形式 GI-N7

3.1.2 質量分析部と 6 Tesla 超伝導磁石

質量分析部は内径 84 mm の超高真空用ステンレス管(SUS316)の中に納められており、この管が NMR 用の均質な 6 Tesla の超伝導磁石を貫く設計となっている。ICR セルは第 2 章でも述べたとおり、内径 42 mm 長さ 150 mm の円管を縦に 4 分割した形状であり、2 枚の励起電極板と 2 枚の検出電極板がそれぞれ対向して配置されている。その前後に円錐台形状で開口 22 mm のドア電極が配置されていて、イオンの閉じこめを可能としている。各電極は互いに絶縁されており、また真空チャンバーから浮いた状態になっている。

超伝導磁石内部はタンクが 3 槽構造になっており、外側から順に、真空断熱槽、液体窒素槽、液体ヘリウム槽である。最も内側の液体ヘリウム槽内部に超伝導コイルが存在している。ICR セルはこの超伝導コイルの中央に配置されるよう設計されている。真空断熱槽と液体窒素槽は液体ヘリウムの気化率を抑えるためにあり、さらに液体窒素槽には蒸発した窒素を凝縮させる凝縮装置が取り付けられている。また、FT-ICR 質量分析は高分解能を達成するために磁場の均一度を非常に気にするので、メインコイルの周りにいくつかのシムコイルが設置されている。

最初の FT-ICR 質量分析装置の性能試験には銀原子を用い、 Ag^{107} 、 Ag^{109} の 2 つの天然同位体のピーク周波数から磁場の強度を校正した。この結果、 $B = 5.804 \text{ T}$ となり、初期励磁時の仕様 $B = 5.87 \text{ T}$ とよく一致した。第 4 章以下の質量分析の結果は、恐らくはクラスターイオンの励起半径の差異によって有効な磁場強度を $\pm 0.2\%$ 程度の範囲で補正する必要があった。この補正は、1000 amu の質量範囲で $\pm 2 \text{ amu}$ 程度と対応する。

6 Tesla 超伝導磁石

製造元 Oxford Instruments

型番 250/84

窒素凝縮装置

製造元 住友重機械工業株式会社

3.1.3 クラスタースソース部

Fig. 3-2 にレーザー蒸発クラスタースソース部の概略図を示す。

Fig. 3-2 に示すように、クラスタースソース部は6インチの6方向UHVクロスにパルスバルブ、サンプル駆動機構、レーザー窓ターボポンプ、スキマーを配置したものである。ここでは、サンプルホルダーに取り付けた固定試料が、左方のパルスバルブの開放により背圧10気圧の容器から生じるヘリウムガス流中で、集光された蒸発用レーザーを受けて蒸発する。そして、サンプルの蒸気が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スとなり、その後ガスとともに右方のノズルにおいて超音速膨張によって冷却されながら噴射する。こうして生成されたクラスタースビームは噴射後直線的に広がりながら飛んでいく。質量分析部にはある程度幅が絞られて入る必要があり、そこでスキマー（直径2mm）によって軸方向成分のみが後方に送られ、減速管を通過した後ICRセルに直接導入される。

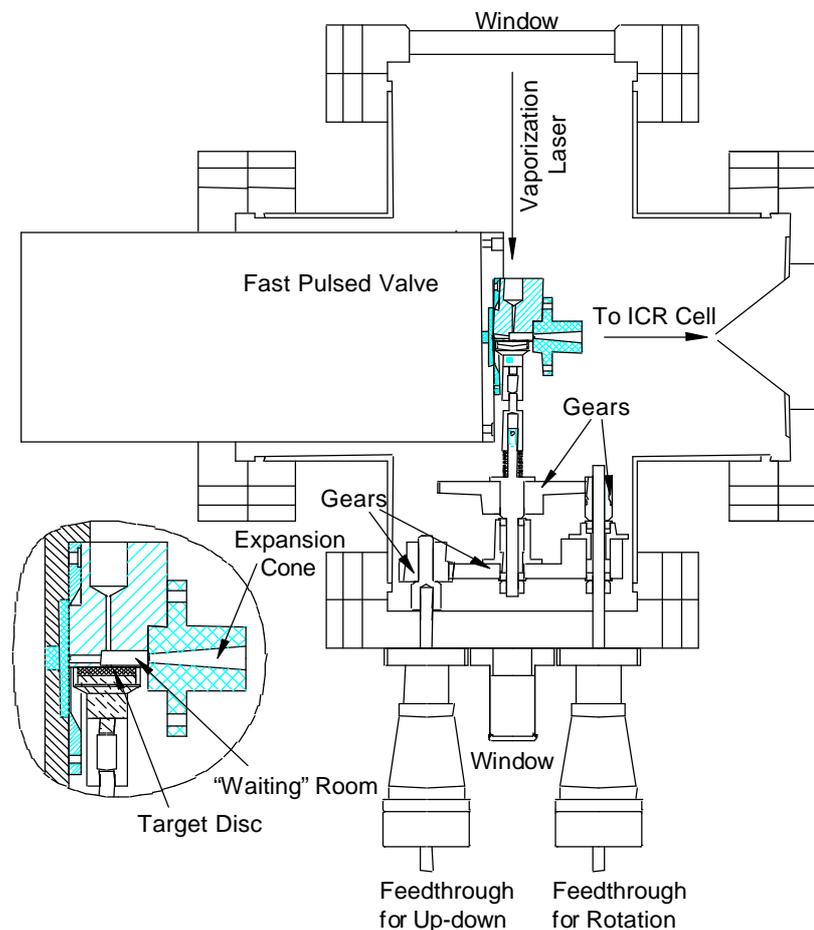


Fig. 3-2 レーザー蒸発クラスタースソース部概略図

PSV バルブ

製造元 R. M. Jordan Company

仕様 パルス幅 50 μ s

バルブの主要な直径 0.5 mm

ノズルの仕様

形状 円錐型

広がり角 10°

長さ 20 mm

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。試料としては黒鉛のみでなく、その他の固体試料（金属・炭素混合試料、シリコンなど）も使う。炭素蒸気がガス流路に入る穴（蒸発用レーザーの入口も兼ねる）は、サンプルホルダー側から見ると平面上に空いていて、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試料の同じ点にのみ当たらない様にしてある。このとき平面には、試料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。

以下に実験用の黒鉛のサンプルを作る手順を示す。

- (1) 黒鉛、もしくは金属・炭素混合試料の丸棒を輪切りにし、サンプルホルダーに真空用接着剤（トールシール）で接着する。
- (2) テフロンリングがはまるようにヤスリで黒鉛をサンプルホルダーに合わせて削る。
- (3) テフロンリングをはめる。
- (4) そのままリングとグラファイトを一緒にサンドペーパーで削って、表面を平らにする。
- (5) テフロンリングを外してグラファイトのみをサンドペーパーでわずかに削る。
- (6) これに(5)で外したテフロンリングをはめて、使用する。

Fig. 3-3 に以上の手順を表す略図を示す。

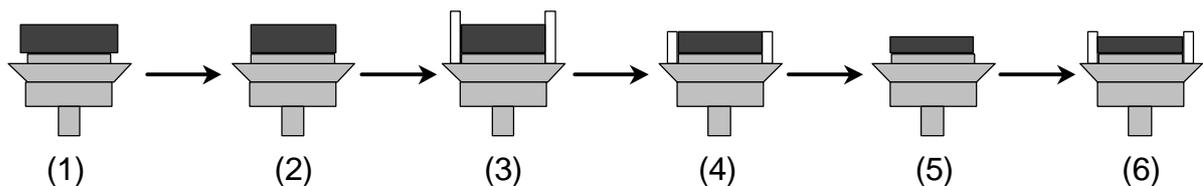


Fig. 3-3 サンプル作成手順

3.2 光学系

以下のレーザーをサンプルの蒸発用として使用している。

Nd:YAG レーザー (2 倍波, 532 nm)

製造元 Continuum

形式 Surelite I-10

光学系の配置図を Fig. 3-4 に示す。

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, 防振台を磁石に近づけすぎ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 (遅れ時間) で調節することができる。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, パ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。

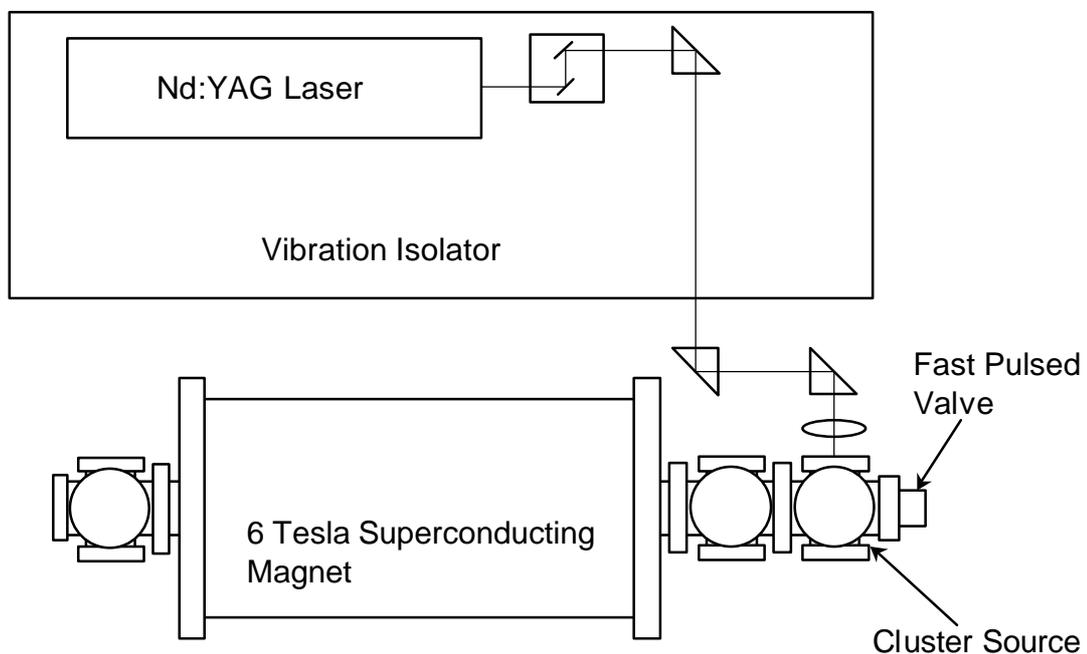


Fig. 3-4 光学系配置の概略図

3.3 制御・計測システム

Fig. 3-5 に実験装置の制御・計測システムの概観を示す。

任意波形発生装置とデジタルオシロスコープが、GP-IB(General Purpose Interface Bus)インターフェースを通じてパーソナルコンピュータに接続されている。パソコンは GP-IB を通じて、パソコン上で事前に計算して求めておいた SWIFT 波形のデジタルデータを任意波形発生装置に送り、またオシロスコープからは計測データを受け取る。SWIFT 波を受け取った任意波形発生装置は励起電極への波形を出力し、それと同時にオシロスコープにトリガーがかかるようになっている。検出電極からの信号は差動アンプにより増幅されてオシロスコープに取り込まれる。

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、事前に設定された遅れ時間でパルス波を出力する。このパルスによってパルスバルブ、レーザー、減速管、スクリーンドアにトリガーがかかるようになっている。なお、各遅れ時間、各電極の電圧値およびパルスバルブ電源の電流値は手動で設定している。

パーソナルコンピュータ (AT 互換機)

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

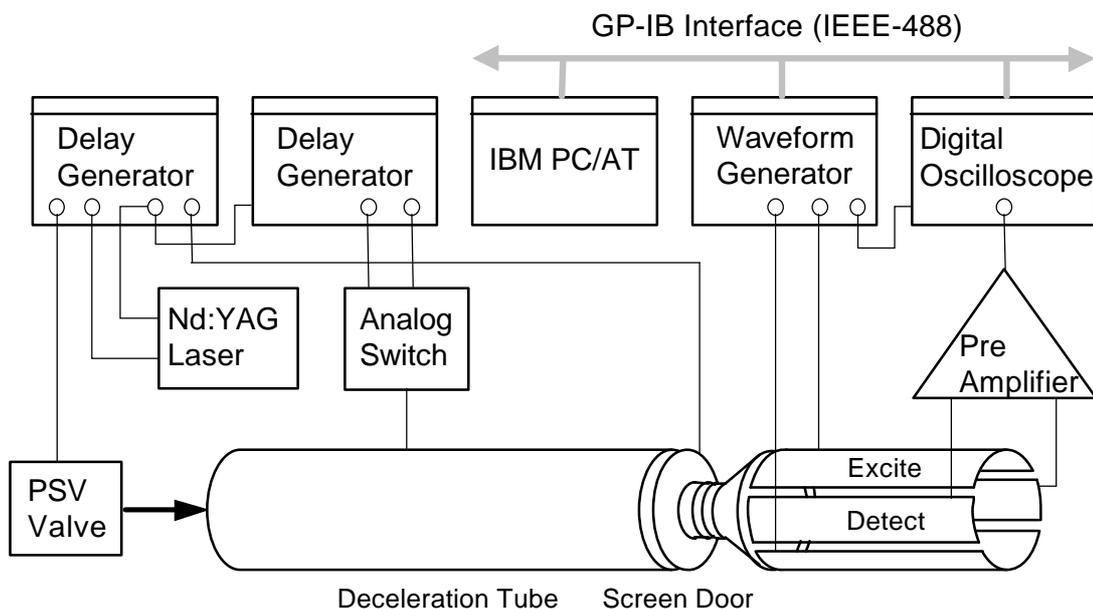


Fig. 3-5 実験装置の制御・計測システム (図中 Back Door は省略)

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 400Msample/sec

デ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ネレーター

製造元 Stanford Research Systems, Inc

形式 DG535

差動アンプ

製造元 Stanford Research Systems, Inc

形式 SR560

以下でディレイパルスジェネレーターによる各機器の時間的制約の内容を説明する。

Fig. 3-6 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。

レーザーにはフラッシュランプとスイッチの 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。フラッシュランプから Q スイッチまでのディレイ（遅れ時間）でレーザーのパワーを調節する事ができる。また図の DECELERATION TUBE は減速管に直接つないでいるのではなく、正確には高電圧用高速スイッチにつないである。高圧パルスを出力する間、TTL レベル (LOW : 0 V, HIGH : 4 V) で HIGH になる

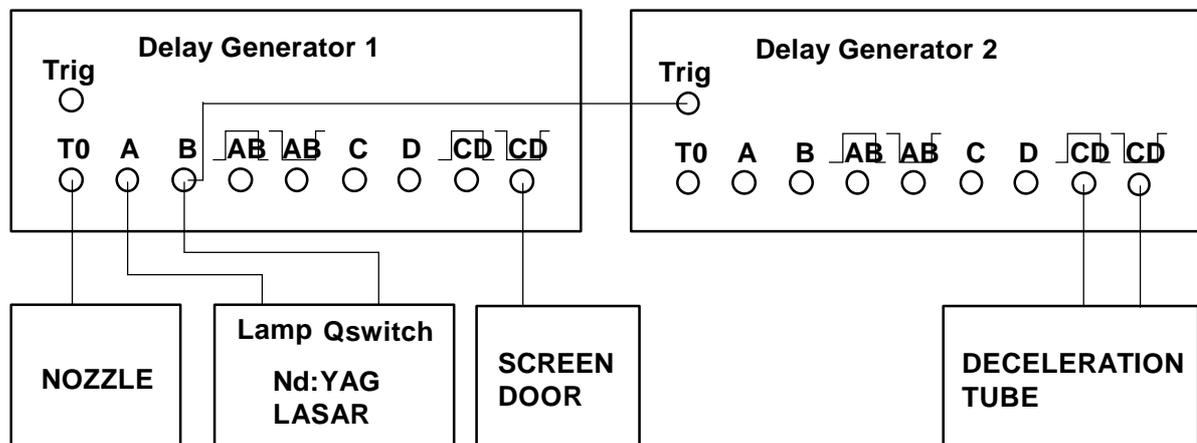


Fig. 3-6 ディレイパルスジェネレーターと各機器の接続

パルスとLOWになるパルスの2つを入力することが必要である。

以上のことをふまえて、Fig. 3-7にディレイ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、調節可能なパラメーター（時間）を以下に示す。

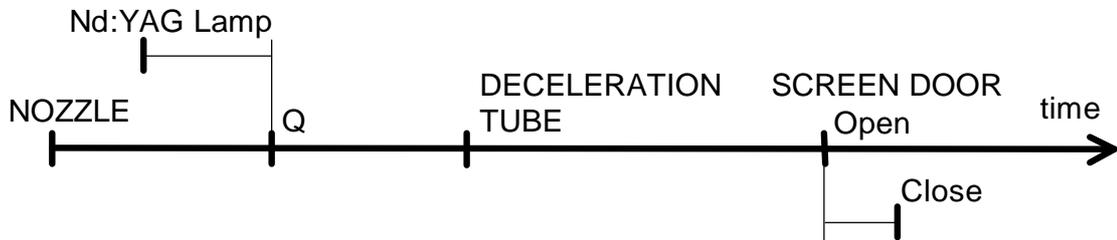


Fig. 3-7 ディレイパルスジェネレーターのタイミングチャート

調節可能なパラメータ（時間）

NOZZLE → Nd:YAG Q

Nd:YAG Lamp → Nd:YAG Q

Nd:YAG Q → DECELERATION TUBE

DECELERATION TUBE → DOOR Open

DOOR Open → DOOR Close

3.4 実験手順

以下に本実験の手順を示す．

- (1) 実験前にチャンバーは真空であるとする．
- (2) ゲートバルブを閉めておいてクラスターソース部の真空系を止め，サンプルホルダーの取り付けられたフランジを開ける．蒸発用レーザーのアライメントをする．(レーザー光がサンプルに当たるように光学系を調整する．)そして，前述の手順で作成したサンプルを交換し，フランジを閉めた後クラスターソース部の真空系を作動させ，チャンバー内を 1×10^{-7} Torr まで真空に引く．
- (3) 各レーザーを立ち上げ，フラッシュランプのみを焚き続けてレーザーが熱平衡に達するまで待つ．
- (4) ヘリウムガスボンベにつながったレギュレーターを調整しパルスバルブにかかるヘリウムガスの背圧を 10 気圧にする．その後しばらくパルスバルブの大気開放バルブを開け，ヘウムガスを流してパルスバルブ，チューブ内を清浄する．
- (5) パソコン，オシロスコープ，ディレイパルスジェネレーター，差動アンプ，任意波形発生装置の電源を入れる．
- (6) ディレイパルスジェネレーターと各機器を BNC ケーブルでつなぐ．
- (7) レーザーを外部制御モードにし，ディレイパルスジェネレーターからのパルスにより作動させる．
- (8) 測定を開始する．
- (9) パラメータを変化させデータを保存する．
- (10) 実験が終わったら各機器のスイッチを off にして電源を切り，ゲートバルブを閉める．

第 4 章 結果と考察

4.1 試料と実験条件

4.1.1 実験試料

本研究では質量分析の対象として以下のものを選定した。

- ・ランタン(La) – 炭素混合試料 (La 含有量 : 0.8 %)
- ・イットリウム(Y) – 炭素混合試料 (Y 含有量 : 0.8 %)
- ・スカンジウム(Sc) – 炭素混合試料 (Sc 含有量 : 0.8 %)
- ・セリウム(Ce) – 炭素混合試料 (Ce 含有量 : 0.8 %)
- ・ガドリニウム(Gd) – 炭素混合試料 (Gd 含有量 : 0.8 %)
- ・カルシウム(Ca) – 炭素混合試料 (Ca 含有量 : 0.3 %)
- ・ニッケル(Ni) – イットリウム(Y) – 炭素混合試料 (Ni 含有量 : 4.2 % , Y 含有量 : 1.0 %)

これらの試料は粉末の金属酸化物(ex. La_2O_3 , Y_2O_3)と炭素を炭素系のバインダーで焼結して(およそ 1200 °C), 最終的に炭素原子と金属原子の混合比が上記となるように生成したものである((株)東洋炭素). La-C, Y-C, Sc-C, Ce-C, Gd-C, Ca-C 混合試料に関してはアーク放電法で金属内包フラーレンを最も生成しやすいと言われている混合比の試料を, また Ni-Y-C 混合試料は, 同じくアーク放電法で単層ナノチューブを生成しやすい混合比の試料を本実験でも採用した。

La, Y, Sc は共に f 族遷移金属(付録 TABLE α参照)で, 多くの金属元素のなかでも特に金属内包フラーレン(ex. $\text{La}@C_{82}$, $\text{Y}@C_{82}$, $\text{Sc}@C_{82}$)を生成しやすい金属として知られている. Ce, Gd は La と共にランタノイド元素であり, 同じく金属内包フラーレンとして単離されている(ex. $\text{Ce}@C_{82}$, $\text{Gd}@C_{82}$). これらの金属は多量に生成される C_{60} や C_{70} ではなく, 空のフラーレンとしてははるかにマイナーな C_{82} に内包されやすいことが特徴である. 1 個の原子だけでなく複数(2~3 個)の原子が内包されていることもある. Sc は特に複数個の原子が入ったフラーレンを生成しやすく, この場合でも C_{82} に入りやすい。

一方 Ca は, s 族アルカリ土類金属であるが, Ca の最大の特徴は C_{82} ではなく, C_{60} に内包された初めての金属であることである. また, Ca 内包フラーレンを生成するのに最も適した混合比が他の f 族の金属原子と大きく異なる点も特徴の一つである。

4.1.2 実験パラメーターの取り扱い

本実験における主な実験パラメーターとしては

- (a) パルスバルブに流す電流値
- (b) パルスバルブへのトリガーからレーザー照射までの時間
- (c) レーザーパワー
- (d) レーザー照射から Screen Door 開までの時間

(e) Screen Door を開けている時間

(f) 減速管にかける電圧値

が上げられる．パラメーター(a)を大きくすると1パルスごとにバルブから流れ出すヘリウムガス量が増加し，結果としてクラスターが成長する Waiting Room[Fig. 3-2]内のガス圧力が大きくなる．また，ヘリウムガスはパルスバルブがおよそ $50 \mu\text{s}$ のパルス幅で開いた後 Waiting Room に流れ込み，Room 内の圧力は徐々に高まっていく．よって，(b)を調節することで，サンプルが蒸発した瞬間とその後のクラスター成長過程におけるガス圧力を変えることが可能である．(a)，(b)を変えることによる生成するクラスターのサイズへの影響はほとんど等しく[Fig. 4-1]，本実験では(a)を 3.5 kA で固定し，(b)を $360 \sim 380 \mu\text{s}$ の範囲で変化させることでクラスタリング過程におけるヘリウムガス圧というパラメーターを一括して取り扱うこととした．つまり，レーザー照射のタイミングを遅らせる((b)を大きくする)と Waiting Room 内のガス圧力がすでにある程度高まった状態でサンプルが蒸発したこととなり，結果として(a)の値を大きくしたことと同じになるということである．また，(c)の違いによって生成するクラスターの質量分布は変わらず，さらに(d)・(e)・(f)の最適値は試料ごとに違いは認められなかったので，本実験を通してそれぞれ 10 mJ/pulse ， $430 \mu\text{s}$ ， $80 \mu\text{s}$ ， -10 V (負イオンの実験時は $+10 \text{ V}$) で固定した．なお(b)の時間のことを以降 f1 time と便宜上呼ぶことにする．

よって次節以降で述べる結果は，観察したいクラスターサイズに合わせてヘリウムガス圧(f1 time)のみを調節し実験を行ったものである．

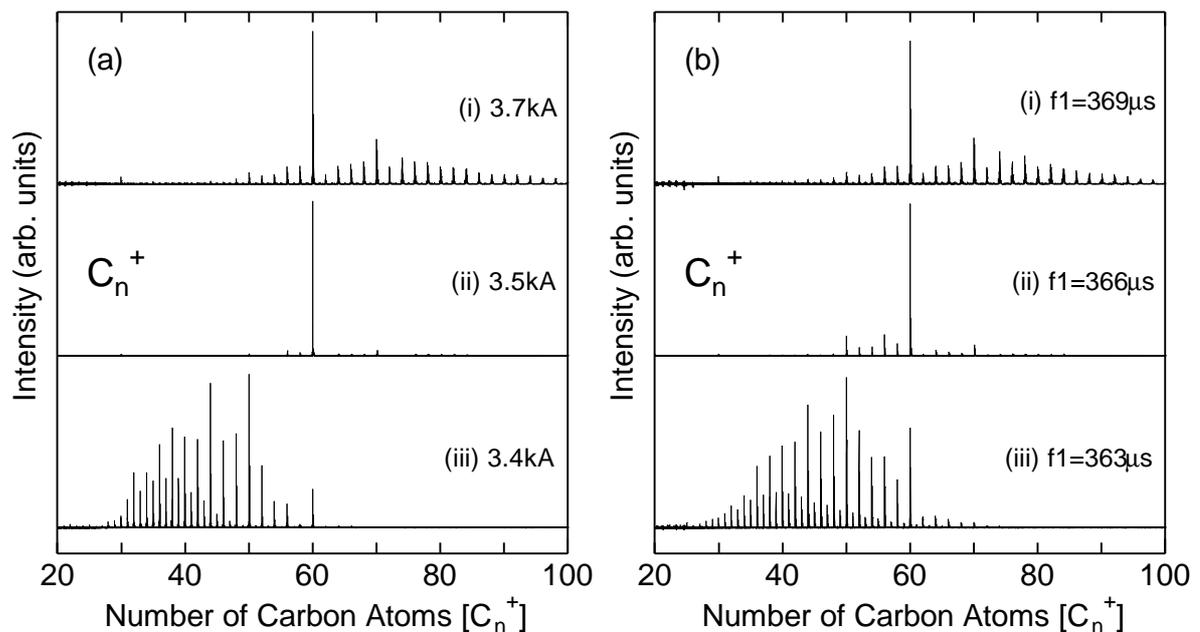


Fig. 4-1 クラスタ生成におけるガス圧力の影響 (実験サンプル：炭素ディスク)
 (a)パルスバルブの電流値を変化させた場合 (b)f1 time を変化させた場合

4.2 金属の違いによるクラスター生成の差異

4.2.1 族元素(Sc, Y, La)・炭素混合クラスター

Fig. 4-2 にクラスターを構成する原子数が 50 個程度のもが多く生成する条件での Sc-C, Y-C, La-C 混合クラスターの質量スペクトルを示す. La-C (図中(c)) に関しては得られたクラスターのほぼすべてが金属原子 1 個を含む混合クラスターになっており純粋炭素クラスターはほぼ観測されなかった. Y-C (図中(b)) も La-C 同様金属原子 1 個が配位したものがほとんどであったが, 純粋炭素クラスターとして C_{60}^+ が若干量であるが観測された. 一方 Sc-C (図中(a)) の場合, 純粋炭素クラスターのほうがわずかに優位であった.

配位する金属の種類に関係なく共通の傾向として, 生成した金属・炭素混合クラスターのほとんどのものが金属原子が 1 個だけ炭素クラスターに配位しているものであり(MC_{2n}^+ : $36 \leq 2n \leq 76$), また MC_{44}^+ , MC_{50}^+ , MC_{60}^+ がマジックナンバーとして観測された. さらに, 炭素原子数が奇数個の金属・炭素混合クラスター(MC_{2n+1}^+)は生成されず, 炭素原子数が偶数個の金属・炭素混合クラスター(MC_{2n}^+)のみが生成された. ここですべての炭素原子が sp^2 結合 (結合手が 3 本) を取っていると考えると, 幾何学のオイラーの定理によってすべての頂点が 3 つの辺を有するような閉じた多面体では必ず頂点の数が偶数になることから⁽²⁵⁾, これらのクラスターはすべて閉じた炭素ケージ構造を取っていると予想され, クラスターが偶数炭素数となることの説明が付く.

また, fl time を調整しクラスターソースでのガス圧を大きくしてより大きなサイズのクラスター (構成原子数が 70 個程度) が生成されやすい条件で実験を行った. Fig. 4-5 にその質量スペクトルを示す. La-C に関しては前条件の場合と同じく, 偶数個の炭素に La 原子 1 個が配位した混合クラスターのみが生成した. しかし Sc-C と Y-C では金属原子が 2 個配位した混合クラスターが観測された. Fig. 4-6, 7 は Sc-C および Y-C の質量スペクトルの拡大図であるが, 炭素のみのクラスターと金属原子が 1 個あるいは 2 個配位した混合クラスターを明瞭に見分けることができる. 金属原子が 2 個配位した場合もクラスターを構成する炭素数は偶数個であった. また, $M_2C_{2n}^+$ が観測される炭素数は, Sc-C, Y-C についてそれぞれ下限が存在し, $Sc_2C_{54}^+$, $Y_2C_{64}^+$ より小さいサイズのクラスターは観測されなかった. 金属原子が炭素ケージの外に付いているとするとこのような明瞭なサイズ下限は考えにくく, これらのクラスターは La-C 混合クラスターも含めてすべて金属内包型と考えられる.

ここで, クラスター生成における金属原子の影響について考察を加えておく. 単純な比較は困難であるが, 本実験で fl time を変化させノズル内の圧力を増減させる状況は, 分子動力学法による金属内包フラレン生成機構に関するシミュレーション⁽²⁶⁾での成長過程の進行状況とよく符号する. シミュレーションの結果では, La 原子から炭素原子への電子移動による強いクーロン力により La 原子を核として炭素原子が効率よく集まる様子が見てとれる. この計算結果を考慮に入れ本実験結果を考察すると, 金属と炭素の電気陰性度の差が大きい (付録 TABLE α参照) La-C ではクラスターの成長過程においてほとんどの場合 La 原子が核となっていると考えられる. また金属

-炭素間の電気陰性度の差が La-C より小さい Sc-C の実験では純粋炭素クラスターがかなり観察されており、このことからクラスター生成過程における金属原子の影響は比較的小さいものと思われる。実際、観察された純粋炭素クラスターの質量分布は典型的な正イオン炭素クラスターの分布とほぼ一致しており、これらのクラスターが金属原子の干渉をほとんど受けずに生成したことを示唆している。さらに Y-C の場合は、得られたスペクトルの傾向は La-C と Sc-C の中間の様相を呈しており、このことは金属と炭素の電気陰性度の差を考慮に入れても矛盾しない結果である。

また、La-C の実験では La 原子が 2 個配位した混合クラスターが観察されなかった。このことはレーザーが照射され高温のプラズマ状に蒸発したサンプルがクラスタリングしていく過程において、そのかなり初期の段階で炭素原子を引きつけ核となった La 原子が強い正の電荷を帯びるために、2 番目の La 原子を寄せ付けないものと考えたと説明がつく。アーク放電法で生成され単離されている La 内包フラーレンに関しては、金属原子を 1 つだけフラーレンケージ内に含むものが圧倒的に多いことが知られており、本実験の結果と対応している。一方、Y-C、Sc-C は電気陰性度の差から考えても、金属原子が帯びる電荷は La-C の場合に比べて弱いと思われ、金属原子が 2 個配位した混合クラスターを生成しえたと考えられる。さらに、金属原子同士の反発だけでなくイオン半径の大きさ(La³⁺ : 1.15 Å, Y³⁺ : 0.93 Å, Sc³⁺ : 0.81 Å)⁽²⁷⁾そのものの影響もあるものと思われる。

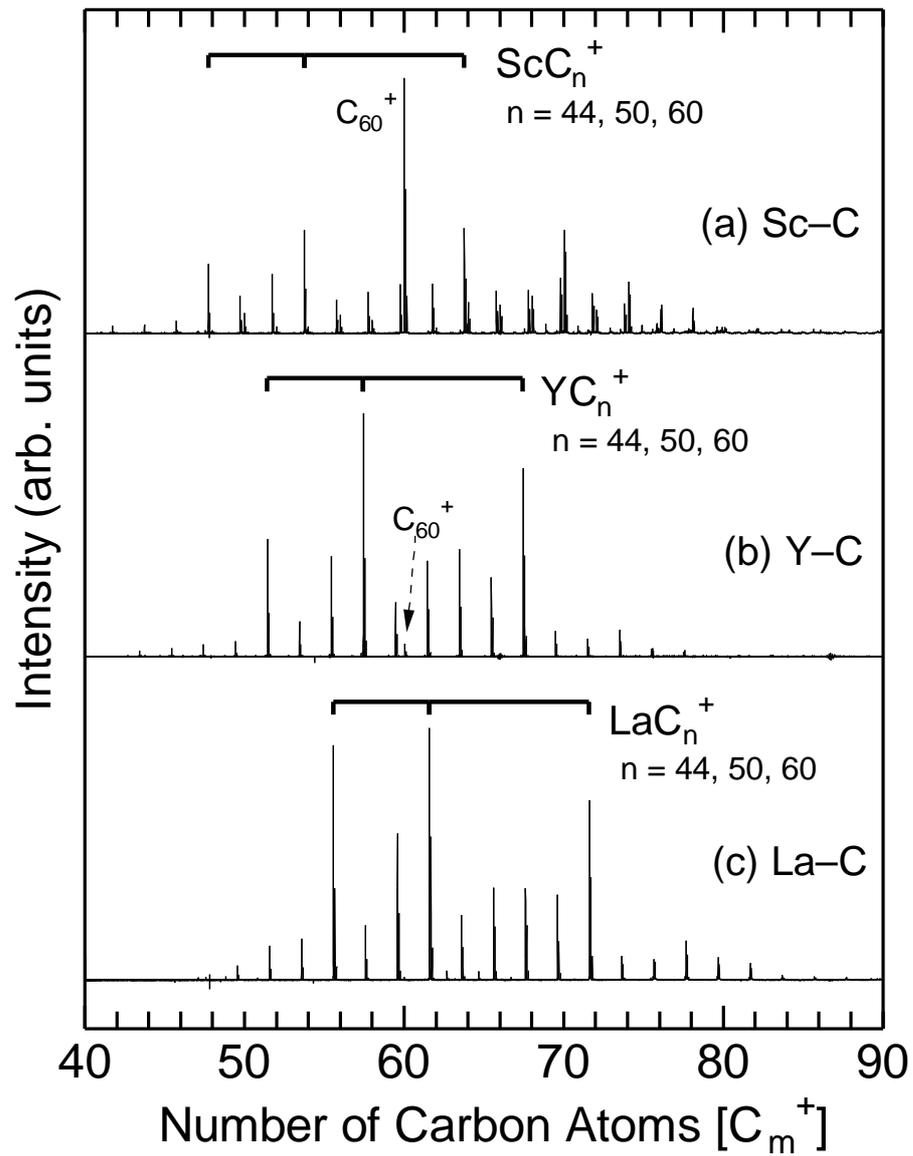


Fig. 4-2 (a)Sc-C, (b)Y-C, (c)La-C 混合クラスターの質量スペクトル MC_{50}^+ 付近に生成条件を合わせている .

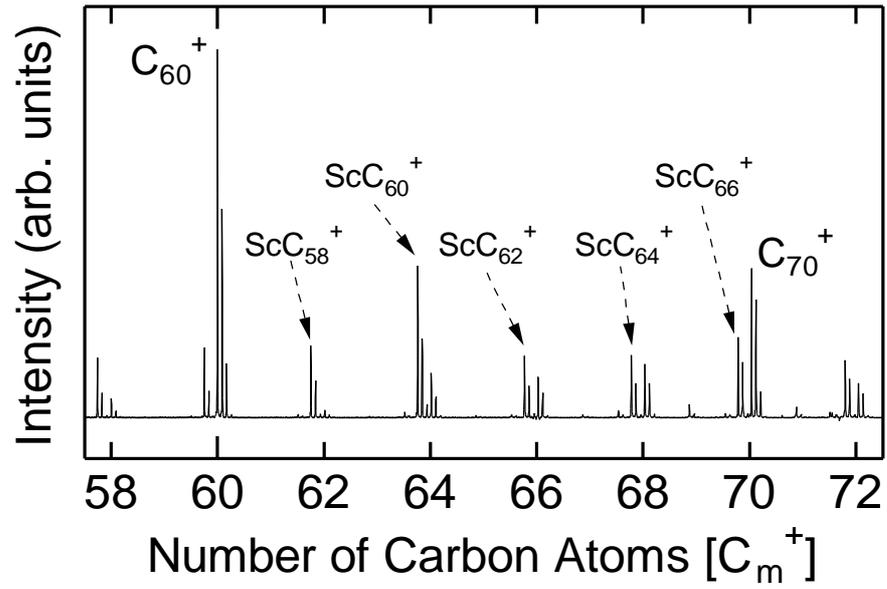


Fig. 4-3 Fig. 4-2 (a) の拡大図 (ScC_{60}^+ 近傍)

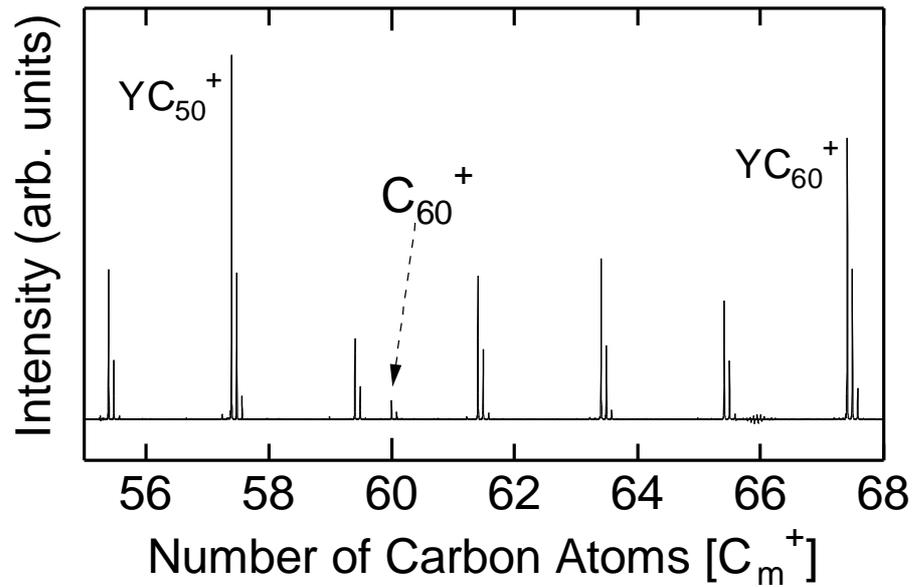


Fig. 4-4 Fig. 4-2 (b)の拡大図 (C_{60}^+ 近傍)

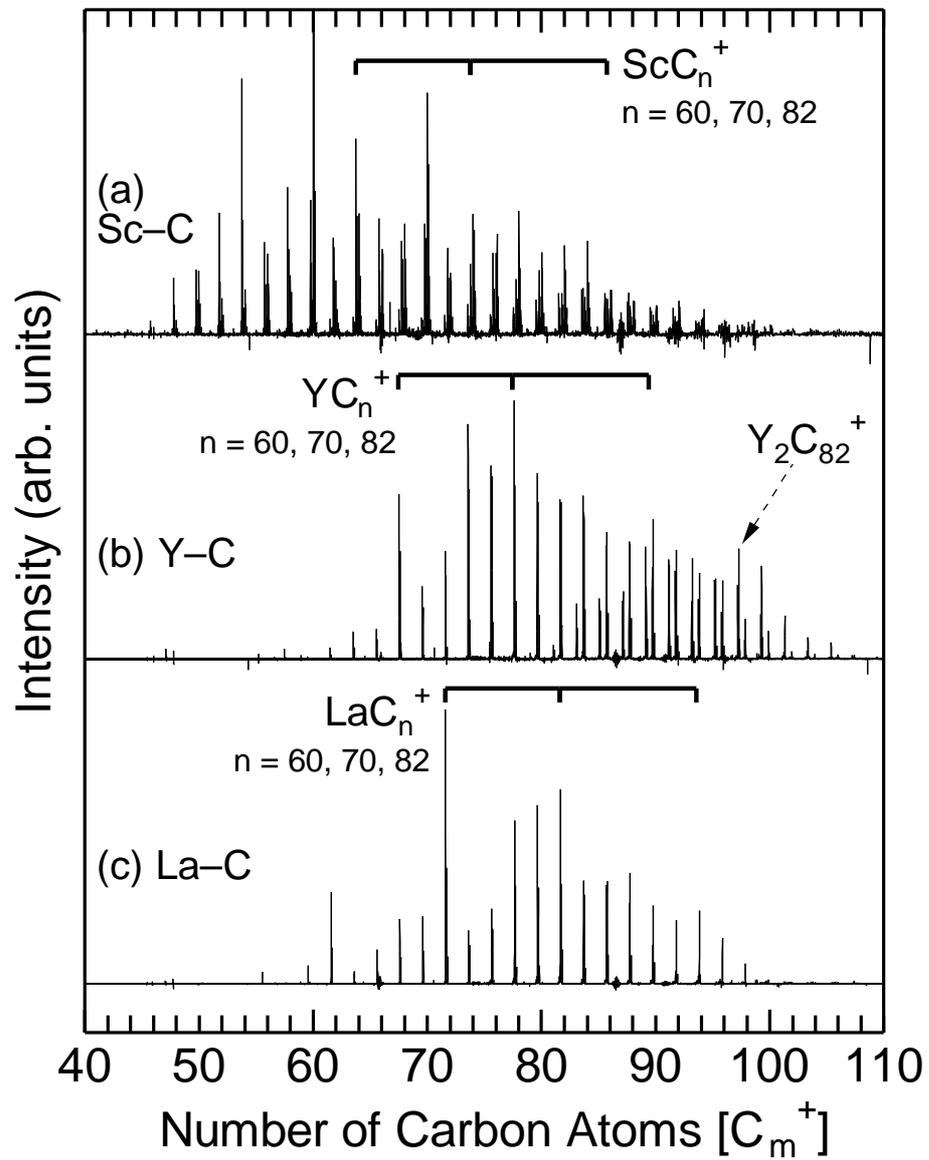
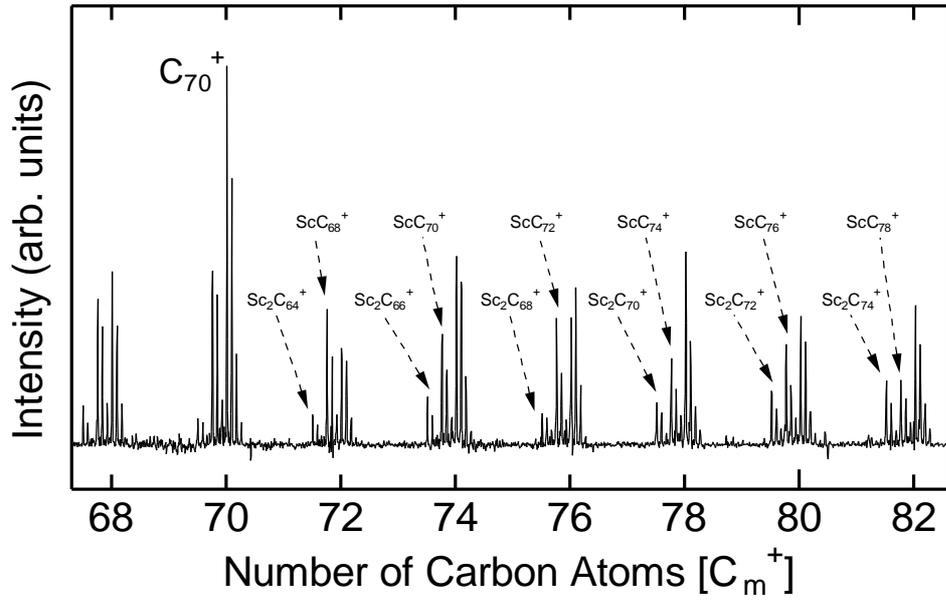
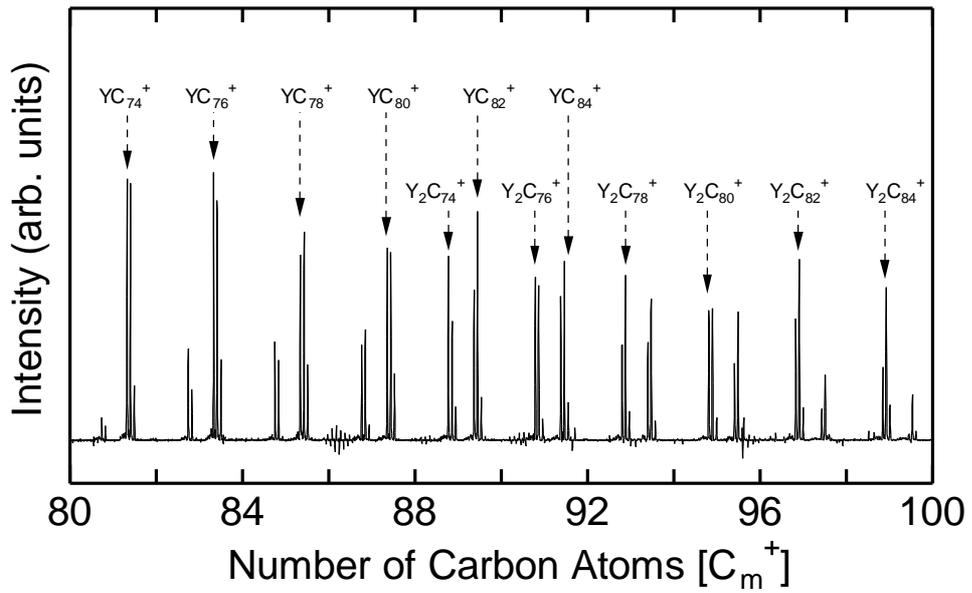


Fig. 4-5 (a)Sc-C, (b)Y-C, (c)La-C 混合クラスターの質量スペクトル MC_{70}^+ 付近に生成条件を合わせている .

Fig. 4-6 Fig. 4-5 (a)の拡大図 (C_{70}^+ 近傍)Fig. 4-7 Fig. 4-5 (b)の拡大図 (YC_{82}^+ 近傍)

4.2.2 ラインタノイド元素(La, Ce, Gd)・炭素混合クラスター

Fig. 4-8 は La-C, Ce-C, Gd-C 混合クラスターの質量スペクトルである。実験条件はクラスターを構成する原子数が 50 個程度のものが生成しやすい条件で行った。Ce-C, Gd-C についても共通の傾向として、生成した金属・炭素混合クラスターのほとんどのものが金属原子が 1 個だけ偶数個の炭素クラスターに配位している点と、 MC_{44}^+ , MC_{50}^+ , MC_{60}^+ がマジックナンバーとして測定された点が挙げられる。Gd-C 混合クラスターのスペクトルはある程度の幅を持っているように見えるが、この原因は Gd の天然同位体が多数存在するため（付録 TABLE β 参照）スペクトルが拡大図[Fig. 4-9]のように複雑になっているからである。

Ce-C は、観測されたクラスターはすべて金属原子 1 個と偶数個炭素の混合クラスターであり、La-C と非常に近い結果となっている。また Gd-C は混合クラスターの他に C_{60}^+ がかなり強く観測された。 C_{60}^+ のスペクトル強度の差こそあるが、Gd-C は Y-C と似た傾向であると言える。ここで各金属の電気陰性度を見ると（付録 TABLE α 参照）、Ce は La とほぼ等しい 1.1 程度、Gd は Y とほぼ等しい 1.2 程度となっており、それぞれのスペクトルパターンと傾向が一致している。このことから混合クラスター生成後の質量分布、あるいはその生成過程において、各金属と炭素の電気陰性度との差が一つの重要な要素となっていると考えられる。

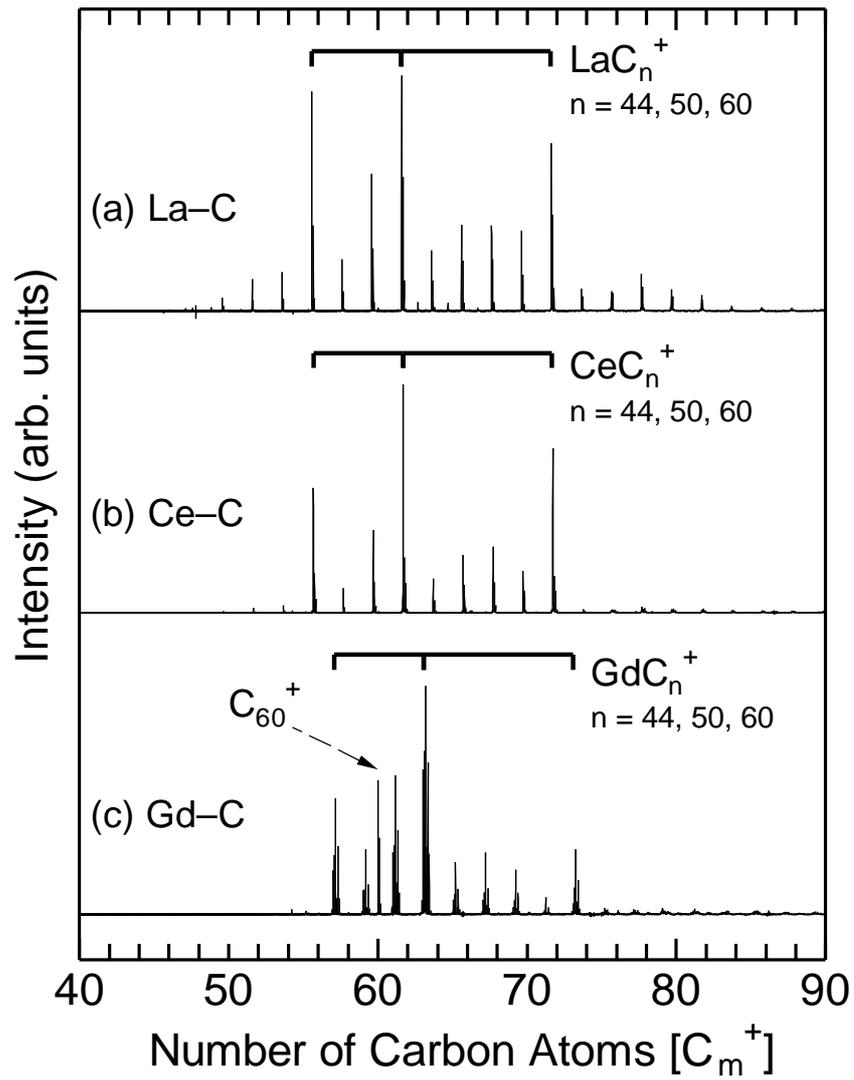


Fig. 4-8 (a)La-C, (b)Ce-C, (c)Gd-C 混合クラスターの質量スペクトル MC_{50}^+ 付近に生成条件を合わせている .

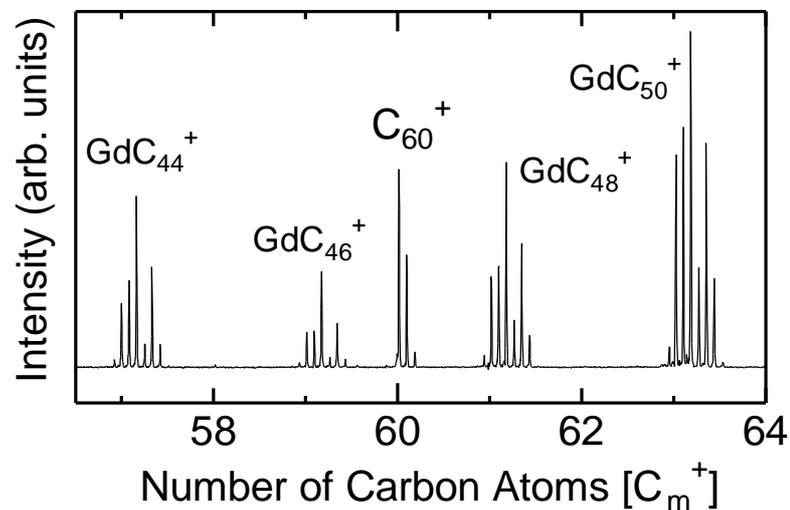


Fig. 4-9 Fig. 4-8 (c)の拡大図 (C_{60}^+ 近傍)

4.2.3 族元素(Ca)・炭素混合クラスター

Fig. 4-10 (a)は Ca-C 混合クラスターの質量スペクトルである。実験条件はクラスターを構成する原子数が 50 個程度のものが生成しやすい条件で行った。比較のために Sc-C, La-C 混合クラスターの質量スペクトル (b), (c) も載せる。

Ca-C の場合もやはり観察されるのは偶数個の炭素からなる混合クラスターあるいは純粋炭素クラスターであり、この点は 族・ランタノイド類と同じ傾向である。しかし、族・ランタノイド類でマジックナンバーとして観測されていた MC_{44}^+ , MC_{50}^+ による質量スペクトルは測定されたとしても非常に弱く、 CaC_{60}^+ のみが特異的に生成された。むしろ正イオン炭素クラスターの典型的な質量分布に Ca 原子 1 個を配位させたような分布となっている。

Fig. 4-12 は Fig4-10 (a) に比べて大きいサイズのもので生成しやすい条件で実験を行った結果である。このサイズ領域でも Ca-C 混合クラスターと純粋炭素クラスターが同程度測定された。混合クラスターだけに注目すると CaC_{60}^+ 以外には特に強いスペクトルは見られず、あらゆるサイズの炭素クラスターに Ca 原子が 1 個ずつ配位している。しかし Ca 原子が 2 個配位したクラスターはまったく観察されなかった。

Ca は 族であり、族の La 等と電子状態も異なっていることから、測定された質量スペクトルに同一傾向が見られなくても不思議ではない。事実 Ca 内包フラーレンは非常に特徴的で、アーケ放電法等で生成され単離された 族金属内包フラーレンでは C_{82} というフラーレンケージがマジックナンバーとなっているが、Ca 内包フラーレンにとってはもはや特殊なケージではなく、Ca は C_{72} 以上のサイズのフラーレンのほとんどに内包される⁽²⁸⁾。この特徴は Fig. 4-12 の結果に表れているものと思われる。また、混合試料における Ca 濃度が 0.3 % と、族の試料と比べて低いため、炭素原子と Ca 原子の衝突回数が必然的に減ってくる。このことが生成したクラスターの質量分布に影響を与えているとも考えられるため、今後濃度を変えて実験を行う必要がある。

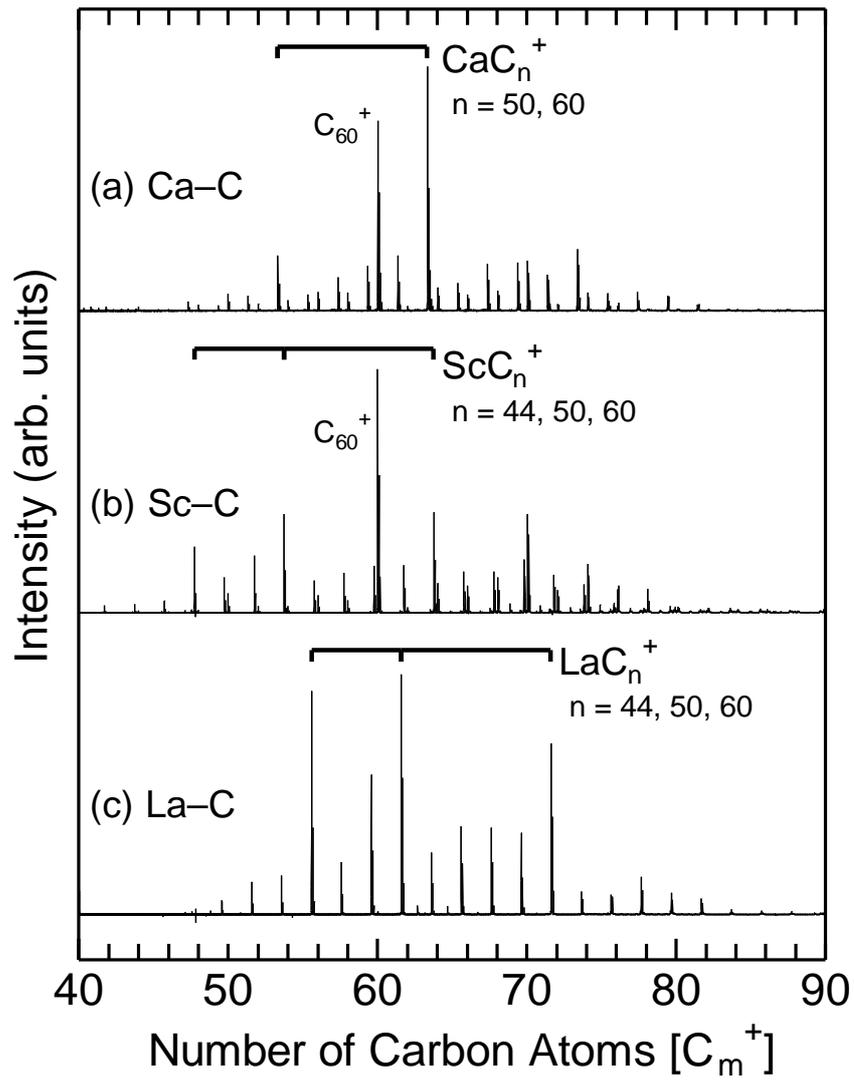


Fig. 4-10 (a)Ca-C, (b)Sc-C, (c)La-C 混合クラスターの質量スペクトル MC_{50}^+ 付近に生成条件を合わせている .

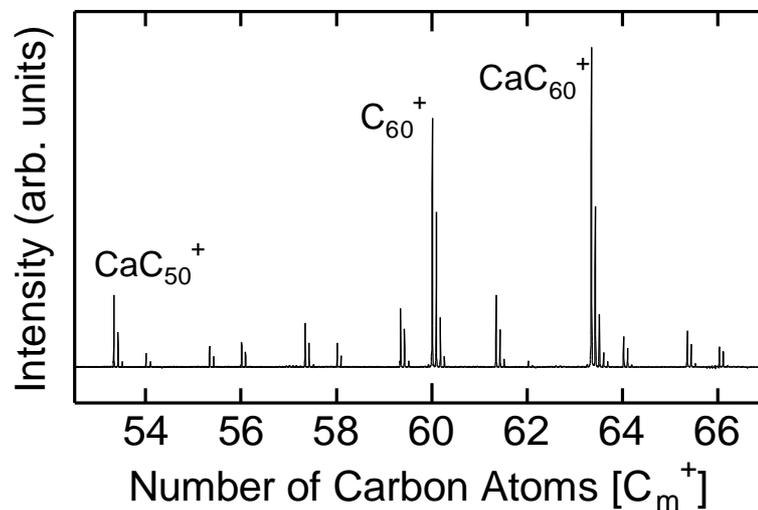


Fig. 4-11 Fig. 4-10 (a)の拡大図 (C_{60}^+ 近傍)

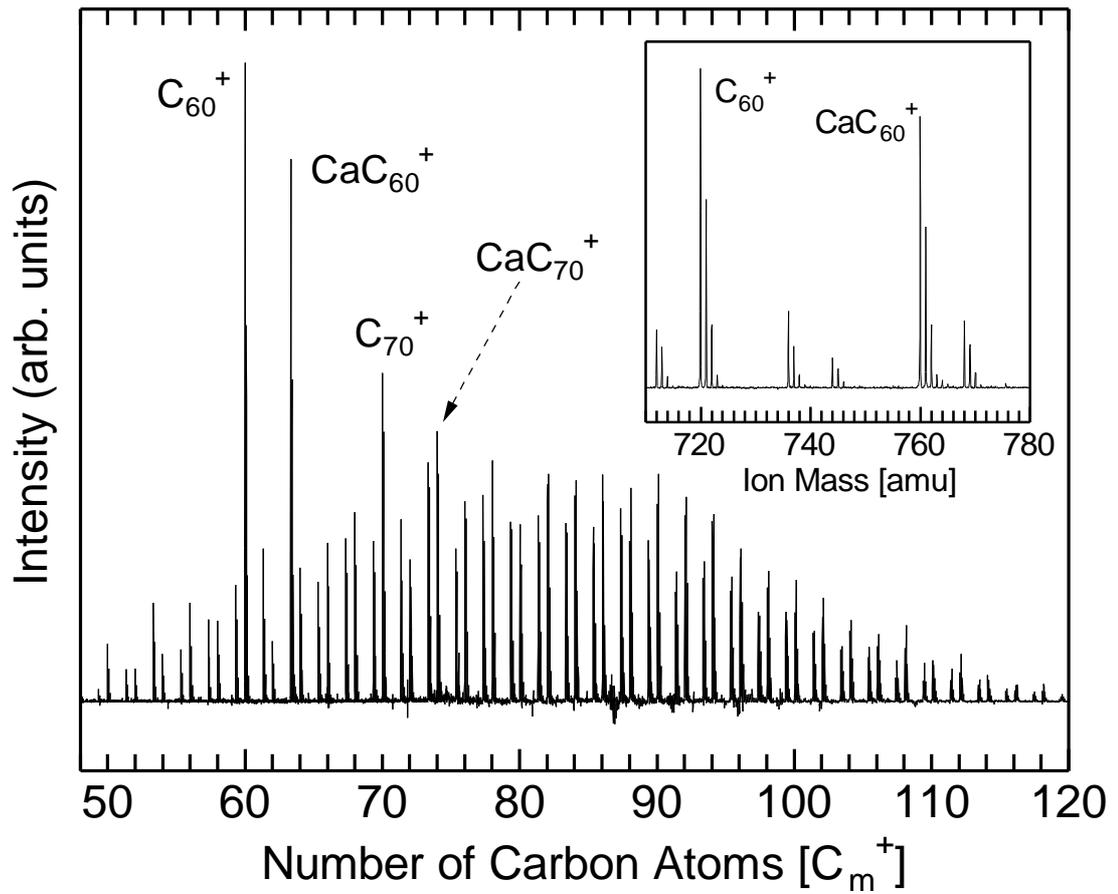


Fig. 4-12 Ca-C 混合クラスターの質量スペクトル
生成されるサイズが大きくなるよう f1 time を調節している .

4.3 負イオンクラスターの質量スペクトル

Fig. 4-13 は La-C 混合クラスター負イオンの質量スペクトルである。一般にクラスターの温度が低いものが負イオンとして観察されると考えられる。Bowers ら⁽²⁹⁾の研究によると純粋炭素クラスターの負イオンでは環状構造の炭素クラスターが優勢であることが報告されている。本実験で得られた質量スペクトルを見ると、偶・奇数両方の炭素数の純粋炭素クラスターが観察されることから、純粋炭素クラスターは閉じた構造を取っていないと考えられ、Bowers らの報告と一致する。

しかし La 原子が配位したクラスターは、偶数個の炭素からなるものが奇数個の炭素からなるものよりはるかに優位となっており、正イオンにおける傾向にかなり近くなっている。Ganteför ら⁽³⁰⁾の負イオン光電子分光の研究によれば、比較的大きなサイズ領域($2n \geq 32$)において炭素原子数が偶数個のみの炭素クラスターもしくは金属・炭素混合クラスター(MC_{2n}^-)しか生成されない場合、それらの構造はケージ構造であることが報告されている。本実験においても $2n \geq 36$ 付近から強い偶奇性が見られることから、これらの LaC_{2n}^- の構造はケージ構造をとっていることが予想される。このことより、La 原子が入ることで炭素クラスターはケージ構造をより取りやすい方向へクラスターリングが進むものと予想される。

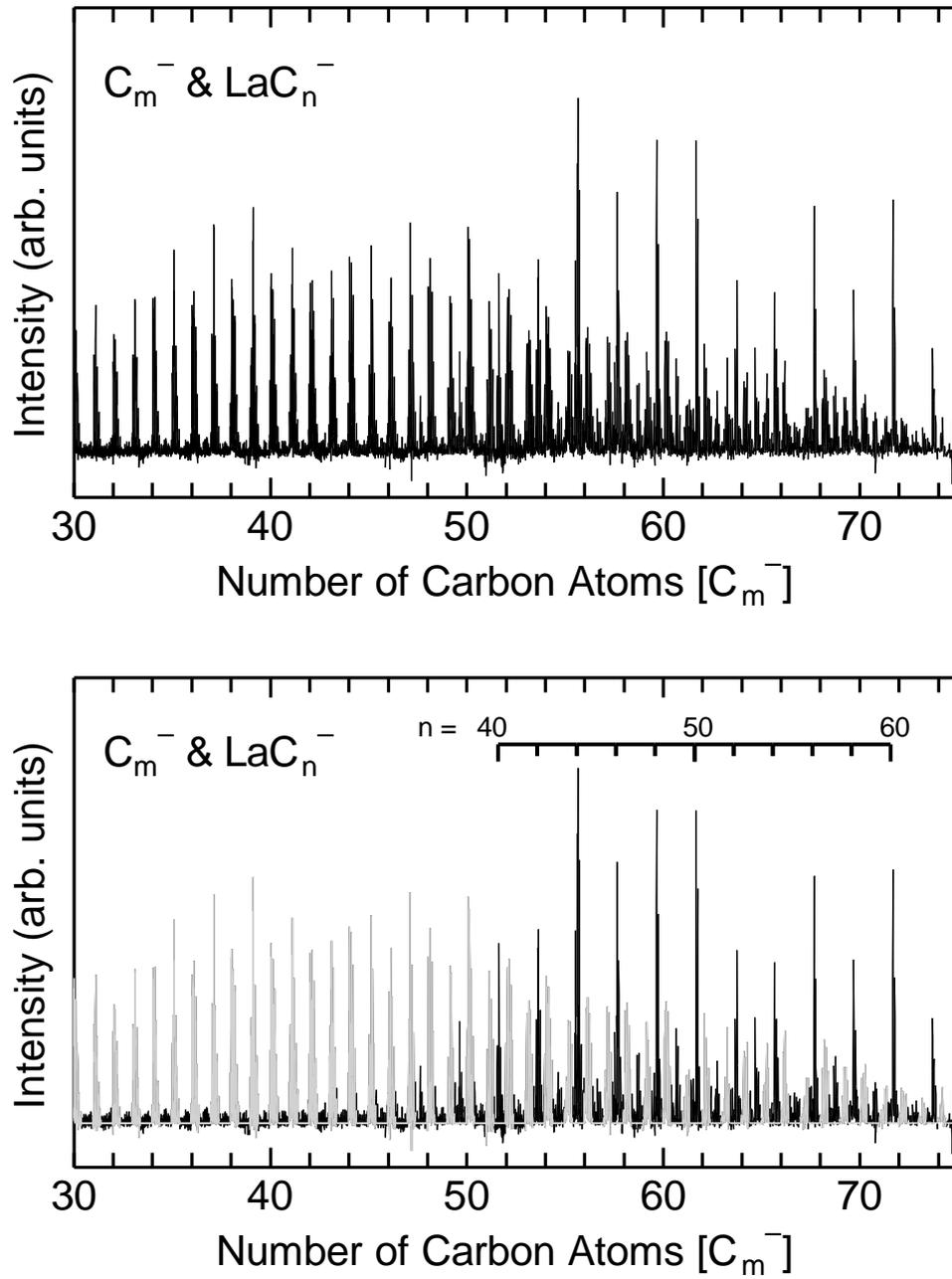


Fig. 4-13 La-C 混合クラスター負イオンの質量スペクトル
 下の図は La 原子 1 個付いたものに着目した .

4.4 Ni-Y-C 混合試料の実験

Fig. 4-14 に Ni-Y-C 混合試料での実験で得られた質量スペクトル(正イオン)を示す。比較のために Y-C 混合試料での実験結果も合わせて載せてある。Ni-Y-C 混合試料も Y-C 混合試料と同様に、観測されたクラスターのほとんどのものが Y 原子が 1 個あるいは 2 個配位した混合クラスターであり、試料による違いがまったく観察されなかった。Ni-Y-C 混合試料はアーク放電法で単層ナノチューブが生成しやすい試料であって、本来違いが表れると予想される純粋炭素クラスターは、正イオンを測定するかぎり Y 原子が配位してしまうため観察できない。

Fig. 4-15 は Ni-Y-C 混合試料と Y-C 混合試料の負イオンクラスターを測定した結果である。正イオンでは観測できなかった純粋炭素クラスターが負イオンでは測定できているのが分かる。生成するクラスターサイズがかなり小さい条件では、Y-C 混合試料から生成したクラスターには Y 原子が配位しているが、Ni-Y-C 混合試料から生成したクラスターには配位していない。しかし生成するクラスターサイズをより大きい条件で実験を行うと差はほとんどなくなる。また、混合クラスターよりも注目していた純粋炭素クラスターにおける違いは正イオンの場合と同様に観察されなかった。

そもそも実際に単層ナノチューブが生成する実験と、レーザー蒸発法によるクラスター生成実験とでは、温度、時間ともに条件にかなりの差がある。また、単層ナノチューブは中性の状態成長していくものと思われ、レーザー蒸発させて生成したクラスターイオンの質量分析を行うだけで単層ナノチューブの生成機構を探るのは困難であると言え、今後検討が必要である。

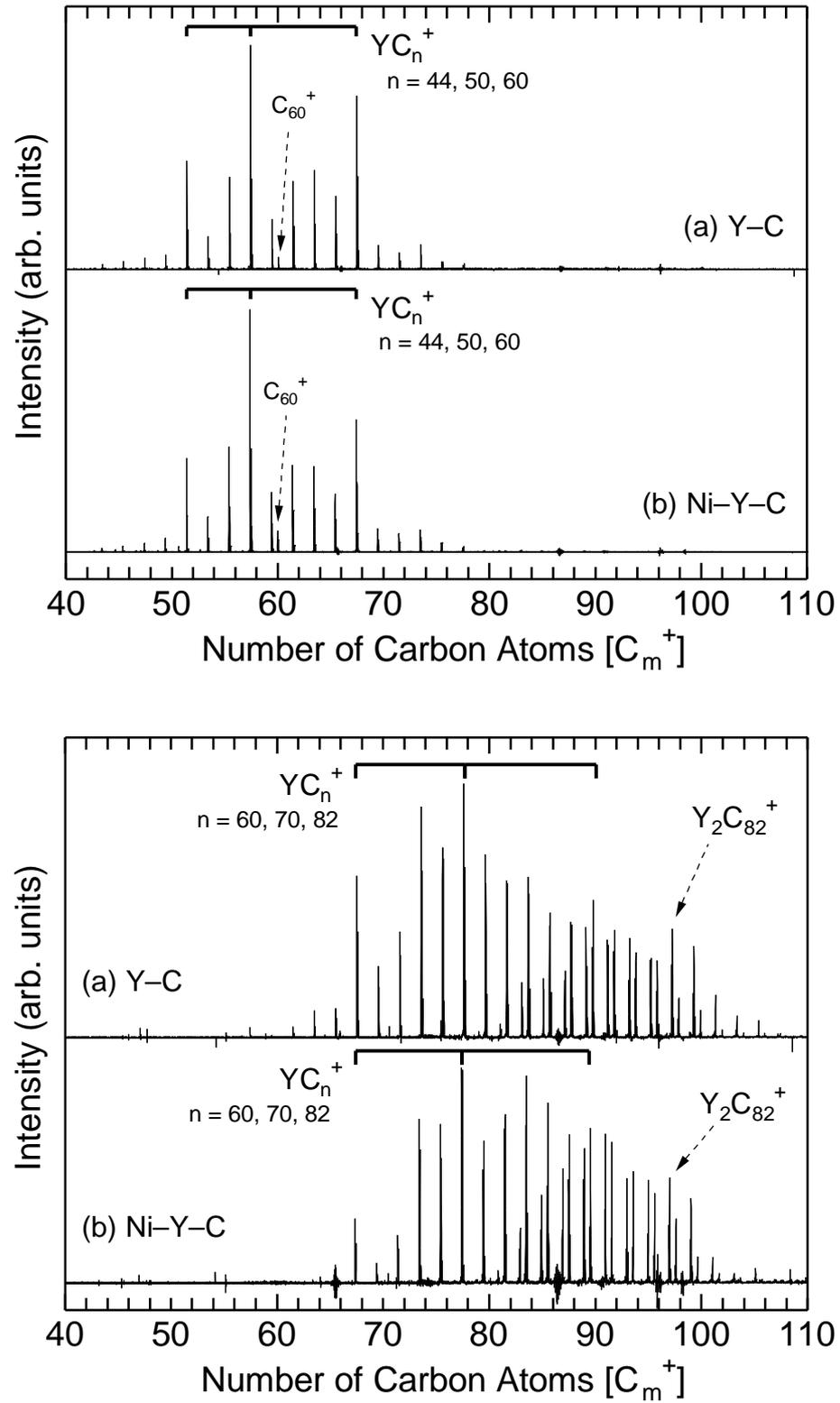


Fig. 4-14 正イオンのクラスターにおける Y-C 混合試料(a)と Ni-Y-C 混合試料(b)の比較
 上図は YC_{50}^+ 近傍、下図は YC_{70}^+ 近傍。

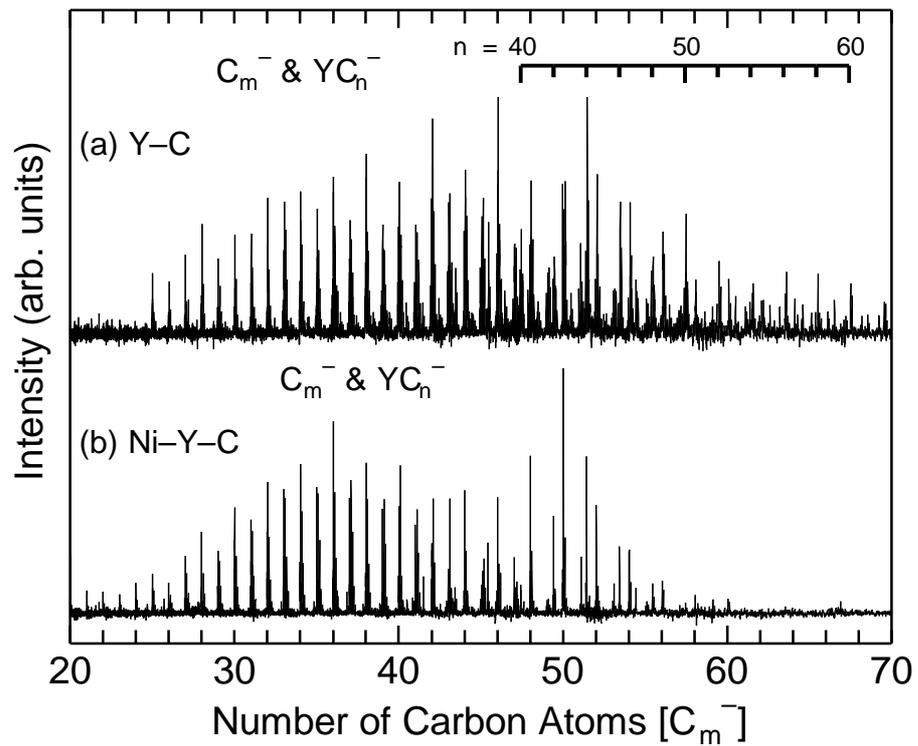
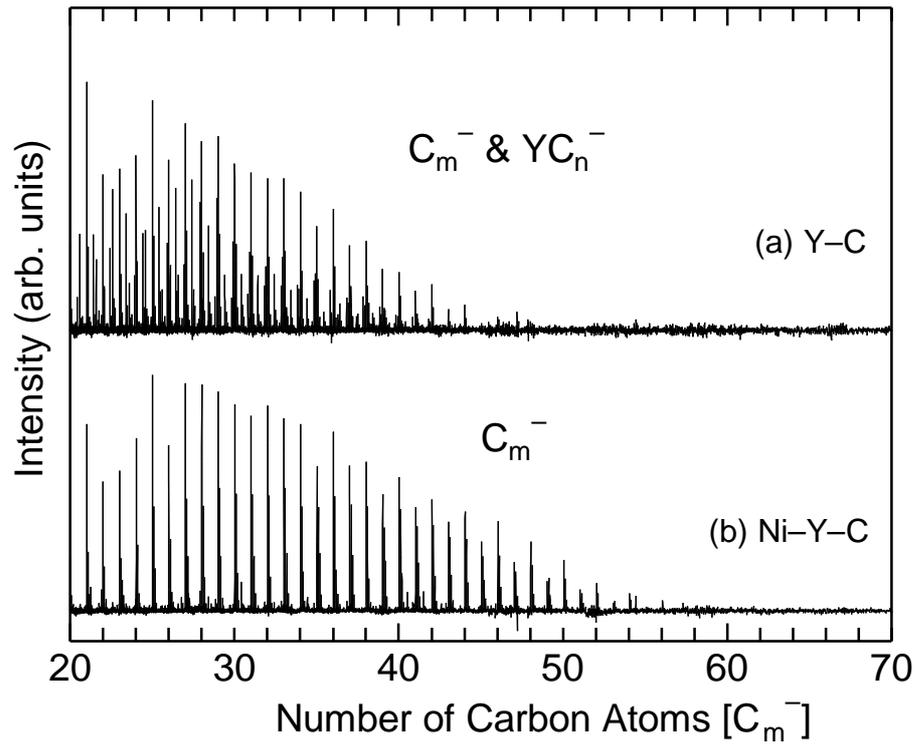


Fig. 4-15 負イオンのクラスターにおける Y-C 混合試料(a)と Ni-Y-C 混合試料(b)の比較
上図は C_{30}^- 近傍 . 下図は C_{50}^- 近傍 .

第 5 章 結論

5.1 結論

本研究では、FT-ICR 質量分析装置にレーザー蒸発・超音速膨張クラスターソースで生成されたクラスターイオンを直接導入して金属・炭素混合クラスターの質量分析を行い、その質量スペクトルを得た。

そして、Sc, Y, La, Ce, Gd, Ca を内包すると考えられる炭素クラスターを観察し、

- (1) 混合する金属によって純粋炭素クラスターの生成量に顕著な差が表れる
- (2) 族金属と炭素の混合クラスターでは、 MC_{44}^+ , MC_{50}^+ , MC_{60}^+ がマジックナンバーとして得られる
- (3) 金属 2 個が配位した炭素クラスターには明瞭なサイズ下限が存在する
- (4) Ca-C 混合クラスターは 族金属と大きく傾向が異なり、 CaC_{60}^+ が特異的に生成される
- (5) 金属原子が混合することで炭素クラスターはよりケージ構造を取りやすくなる（負イオンの実験から）

という知見を得た。

5.2 今後の課題

レーザー蒸発法で得られた金属・炭素混合クラスターは金属内包型であると予想される結果を得たが実験的には確認しておらず、今後反応ガスとの反応実験を通して金属の配位している位置を確認する必要がある。

またサンプルの金属・炭素混合比はアーク放電法で最も金属内包フラーレンを生成するもののみを本実験では採用したが、別の混合比のサンプルでも実験を行い、混合比によるクラスター生成への影響に違いがあるか調べなければならない。

Ni-Y-C 混合試料を用いた実験では、Y 原子が炭素クラスターに配位してしまい単層ナノチューブ生成における金属触媒の役割を確認できなかった。そこで Ni-Co-C 混合試料、Ni-Fe-C 混合試料で新たに実験を行い、質量スペクトルを観測する必要がある。

謝辞

本論文を作成するにあたり、学部4年の時に FT-ICR 質量分析という大変興味深いテーマを与えてくださり、その後3年間いつも大変お忙しい中親身になってご指導をしてくださった丸山茂夫助教授に深く感謝いたします。また、研究会等での確かなアドバイス、貴重なご助言を頂きました庄司正弘教授、井上助手、横谷助手、渡辺技官に深く感謝いたします。

学部4年の頃から3年の長きにわたり、上野先輩、山口先輩、伊藤さん、高木さん、木村君、阿部君には大変お世話になりました。深く感謝いたします。また、修士課程2年間をともに頑張ってきた小林君、成瀬君、いろいろとありがとうございました。

僕がプログラミングを怠ったばかりに、大変な重荷を背負わせてしまった井上修平君、いろいろありがとう。研究室と実験室の往復大変だと思いますが、これからも実験班を盛り上げていてください。そして FT-ICR の完全自動化を目指して頑張ってください。それから洪田君、腰が治った暁にはぜひとも実験班に加わって研究頑張ってください。

金君、安井君、井上知洋君の4年生3人のおかげで、研究室の雰囲気非常に明るくなりとても楽しく研究室生活を送ることができました。ありがとうございました。特に一緒に実験頑張った金君。まったくデータが出ない時などひたすら辛いだけでしたが、金君のトークのおかげで踏ん張ることができました。

最後になりましたが、河野助手にはフラーレンの「いろは」を教えていただき、また研究の方向性を分かりやすく指し示していただき本当にありがとうございました。僕が研究をここまで進めてこれたのも河野さんのおかげです。「感謝」の二文字につきます。

本当にみなさんどうもありがとうございました。

付録

付録 1. 周期律表と天然同位体

TABLE α 周期律表と電気陰性度

	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA	VIIIA	IB	IIB	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIA	0	
1	1 H 2.20																1 He	
2	3 Li 0.98	4 Be 1.57	atomic number symbol electron negativity										5 B 2.04	6 C 2.55	7 N 3.04	8 O 3.44	9 F 3.98	10 Ne
3	11 Na 0.93	12 Mg 1.31											13 Al 1.61	14 Si 1.90	15 P 2.19	16 S 2.58	17 Cl 3.16	18 Ar
4	19 K 0.82	20 Ca 1.00	21 Sc 1.36	22 Ti 1.54	23 V 1.63	24 Cr 1.66	25 Mn 1.55	26 Fe 1.83	27 Co 1.88	28 Ni 1.91	29 Cu 1.90	30 Zn 1.65	31 Ga 1.81	32 Ge 2.01	33 As 2.18	34 Se 2.55	35 Br 2.96	36 Kr
5	37 Rb 0.82	38 Sr 0.95	39 Y 1.22	40 Zr 1.33	41 Nb 1.6	42 Mo 2.16	43 Tc 1.9	44 Ru 2.2	45 Rh 2.28	46 Pd 2.20	47 Ag 1.93	48 Cd 1.69	49 In 1.78	50 Sn 1.96	51 Sb 2.05	52 Te 2.1	53 I 2.66	54 Xe
6	55 Cs 0.79	56 Ba 0.89	*	72 Hf 1.3	73 Ta 1.5	74 W 2.36	75 Re 1.9	76 Os 2.2	77 Ir 2.20	78 Pt 2.28	79 Au 2.54	80 Hg 2.00	81 Tl 1.62	82 Pb 2.33	83 Bi 2.02	84 Po 2.0	85 At 2.2	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	**	104 Unq	105 Unp	106 Unh	107 Uns	108 Hs	109 Mt	110 Uun	111 Uuu	112 Uub	113 Uut					
	*Lanthanides		57 La 1.10	58 Ce 1.12	59 Pr 1.13	60 Nd 1.14	61 Pm	62 Sm 1.17	63 Eu	64 Gd 1.20	65 Tb	66 Dy 1.22	67 Ho 1.23	68 Er 1.24	69 Tm 1.25	70 Yb	71 Lu 1.27	
	**Actinides		89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	

TABLE β 各種原子の天然同位体の割合

	Atomic Number	Isotope	Natural Abundance(%)		Atomic Number	Isotope	Natural Abundance(%)
C	6	¹² C	98.90	Y	39	⁸⁹ Y	100
		¹³ C	1.10			La	57
Ca	20	⁴⁰ Ca	96.941				
		⁴² Ca	0.647			Ce	58
		⁴³ Ca	0.135	¹³⁸ Ce	0.25		
		⁴⁴ Ca	2.086	¹⁴⁰ Ce	88.43		
		⁴⁶ Ca	0.004	¹⁴² Ce	11.13		
				⁴⁸ Ca	0.187	Gd	64
Sc	21	⁴⁵ Sc	100	¹⁵⁴ Gd	2.18		
Ni	28	⁵⁸ Ni	68.077	¹⁵⁵ Gd	14.80		
		⁶⁰ Ni	26.223	¹⁵⁶ Gd	20.47		
		⁶¹ Ni	1.140	¹⁵⁷ Gd	15.65		
		⁶² Ni	3.634	¹⁵⁸ Gd	24.84		
		⁶⁴ Ni	0.926	¹⁶⁰ Gd	21.86		

付録 2. 本研究で得られた主な質量スペクトルを一覧にして以下に示す.

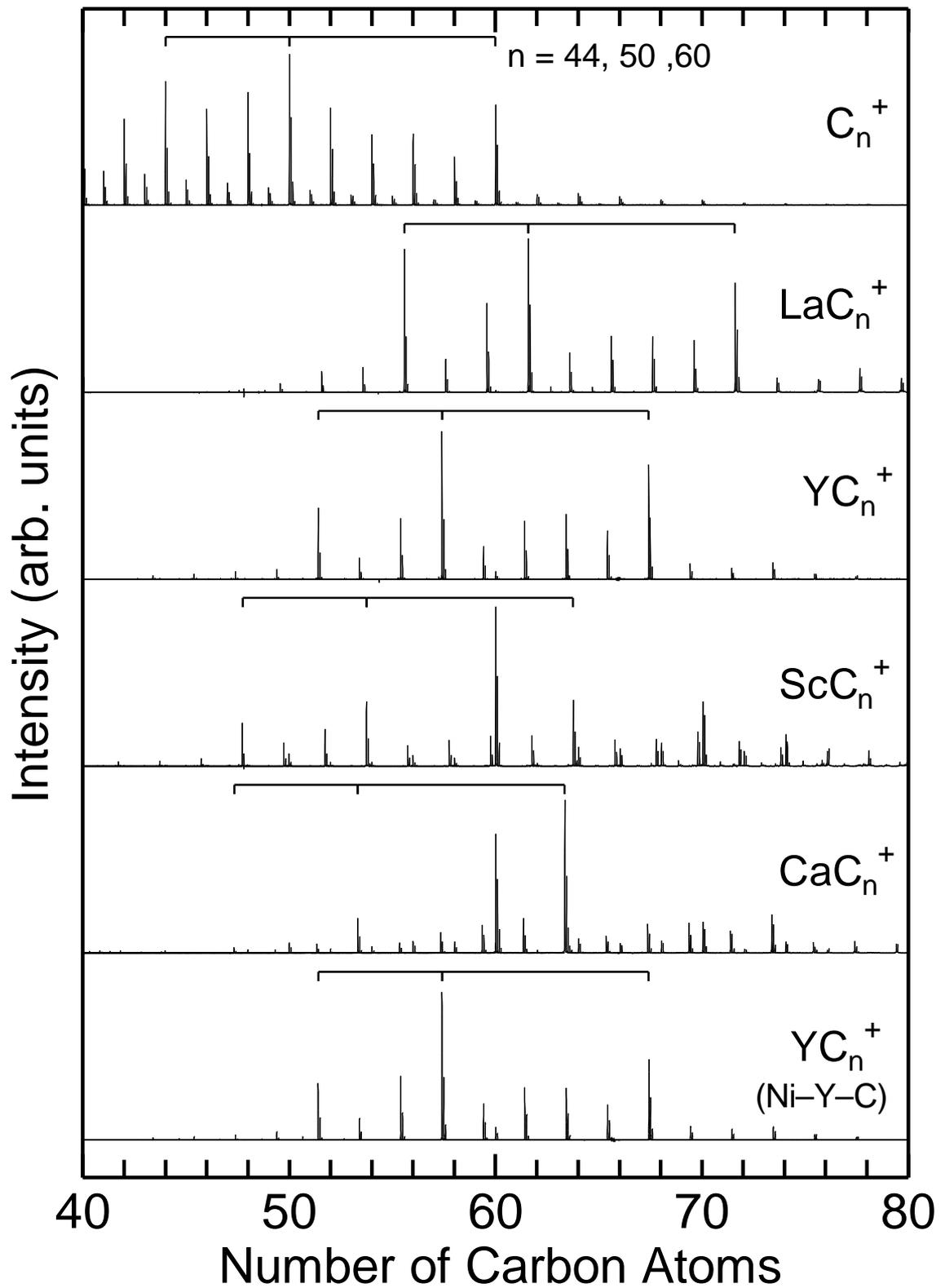


Fig. A 質量スペクトル (構成原子数 50 個近傍)

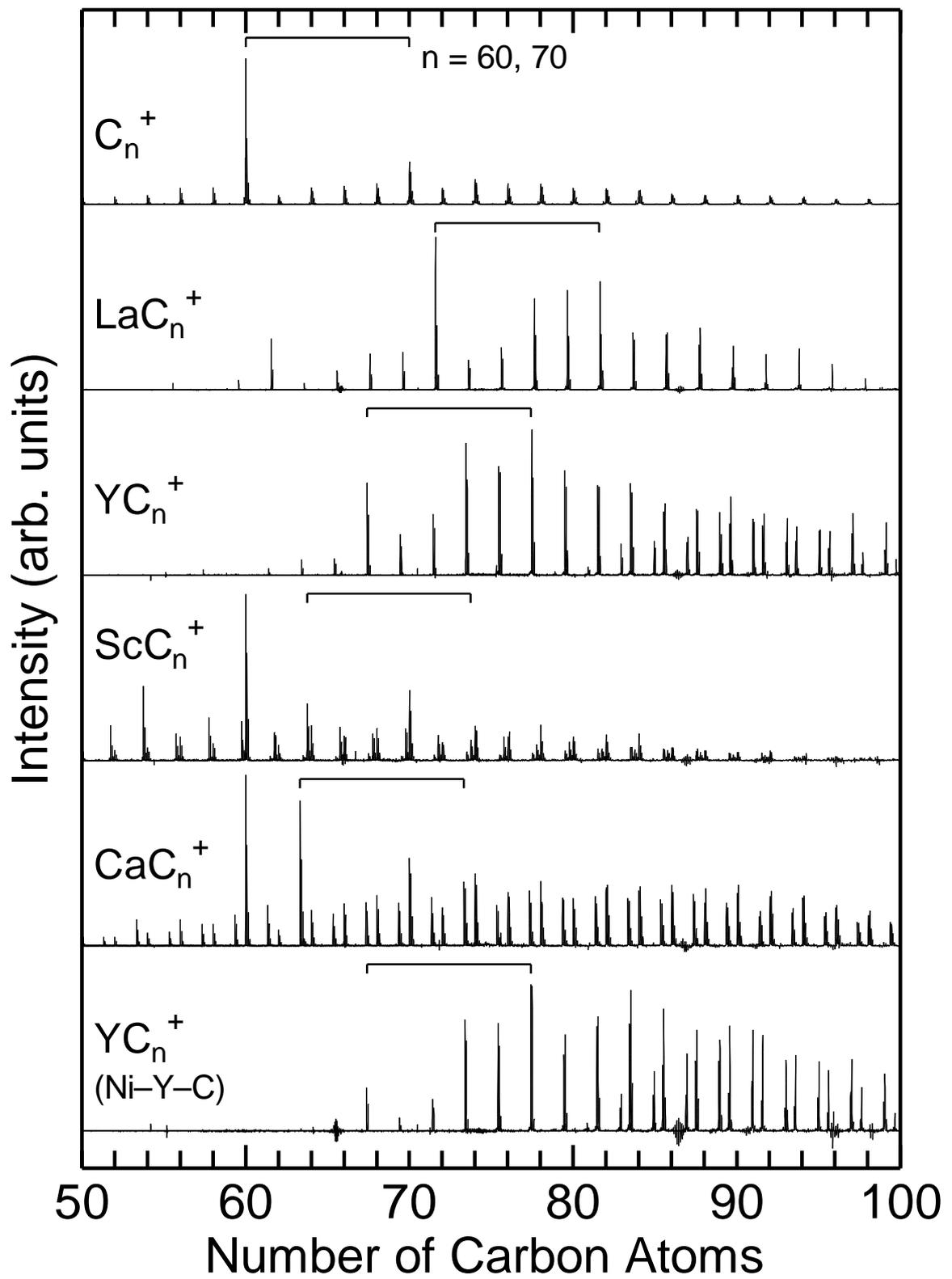


Fig. B 質量スペクトル (構成原子数 70 個近傍)

参考文献

- (1) H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl and R. E. Smalley, *Nature*, **318**, 162 (1985).
- (2) 大澤, *化学*, **25**, 854 (1970).
- (3) J. R. Heath, S. C. O'Brien, Q. Zhang, Y. Liu, R. F. Curl, H. W. Kroto, F. K. Tittel and R. E. Smalley, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 7779 (1985).
- (4) Y. Chai, T. Guo, C. Jin, R. E. Haufler, L. P. F. Chibante, J. Fure, L. Wang, J. M. Alford and R. E. Smalley, *J. Phys. Chem.*, **95**, 7564 (1991).
- (5) K. Kikuchi, S. Suzuki, Y. Nakano, N. Nakahara, T. Wakabayashi, H. Shiromaru, K. Saito, I. Ikemoto and Y. Achiba, *Chem. Phys. Lett.*, **216**, 23 (1993).
- (6) M. Takata, B. Umeda, E. Nishibori, M. Sakata, Y. Saito, M. Ohno and H. Shinohara, *Nature*, **377**, 46 (1995).
- (7) S. Iijima, *Nature*, **354**, 56 (1991).
- (8) A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tomanak, J. E. Fischer and R. E. Smalley, *Science*, **273**, 483 (1996).
- (9) S. Iijima and T. Ichihashi, *Nature*, **363**, 603 (1993).
- (10) W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos and D. R. Huffman, *Nature*, **347**, 354 (1990).
- (11) R. E. Haufler, Y. Chai, L. P. F. Chibante, J. Conceicao, C. Jin, L. S. Wang, S. Maruyama and R. E. Smalley, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **206**, 627 (1991).
- (12) 丸山, 高木, 金原, 井上, *第31回日本伝熱シンポジウム講演論文集*, 943 (1994).
- (13) J. B. Howard, J. T. McKinnon, M. E. Johnson, Y. Markarovsky and A. L. Lafleur, *J. Phys. Chem.*, **96**, 6657 (1992).
- (14) J. B. Howard, J. T. McKinnon, Y. Markarovsky, A. L. Lafleur and M. E. Johnson, *Nature*, **352**, 139 (1991).
- (15) R. F. Bunshah, S. Jou, S. Prakash, H. J. Doerr, L. Isaccs, A. Wehrsig, C. Yerezian, H. Cynn and F. Diedrich, *J. Phys. Chem.*, **96**, 6866 (1992).
- (16) L. P. F. Chibante, A. Thess, J. M. Alford, M. D. Diener and R. E. Smalley, *J. Phys. Chem.*, **97**, 8689 (1993).
- (17) 谷垣, 菊池, 阿知波, 入山, "フラーレン", 産業図書 (1992).
- (18) S. Maruyama, H. Kinbara, H. Hayashi and D. Kimura, *Microscale Thermophysical Engineering*, **1-1**, 39 (1997).
- (19) S. Maruyama, L. A. Anderson and R. E. Smalley, *Rev. Sci. Instrum.*, **61-12**, 3686 (1990).
- (20) S. Maruyama, M. Y. Lee, R. E. Haufler, Y. Chai and R. E. Smalley, *Z. Phys. D*, **19**, 409 (1991).
- (21) S. Maruyama, L. A. Anderson and R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.*, **93-7**, 5349 (1990).
- (22) A. G. Marshall, T. C. L. Wang and T. L. Ricca, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 7893 (1985).

- (23) A. G. Marshall and F. R. Verdun, "Fourier Transform in NMR, Optical, and Mass Spectrometry", Elsevier, Amsterdam (1990).
- (24) 丸山, 金原, 林, 井上, 第32回日本伝熱シンポジウム講演論文集, 835 (1995).
- (25) S. Maruyama and Y. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.*, **286**-3,4, 343 (1998).
- (26) Y. Yamaguchi, S. Maruyama and S. Hori, *Proc. 5th ASME/JSME Thermal Engng. Conf.*, AJTE99-6508 (1999).
- (27) For example, <http://www.shef.ac.uk/chemistry/web-elements/>.
- (28) 篠原, 齋藤, "フラーレンの化学と物理", 名古屋大学出版会 (1997).
- (29) N. G. Gotts, G. von Helden and M. T. Bowers, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.*, **149/150**, 217 (1995).
- (30) H. Handschuh, G. Ganteför, B. Kessler, P.S. Bechthold and W. Eberhardt, *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 1095 (1995).
- (31) 齋藤, 板東, "カーボンナノチューブの基礎", コロナ社 (1998).
- (32) 梶本, "クラスターの化学", 培風館 (1992).

以上

通し番号 1 - 65 完

修士論文

平成 11 年 2 月 12 日 提出

76193 吉田 哲也