## <u>卒業論文</u>

# <u>FT-ICR によるメタルフラーレンの化学反応</u>

## <u>1-75 ページ 完</u>

## <u>平成12年2月4日提出</u>

## 指導教官 丸山 茂夫 助教授

## 80183 池田 博行

# 目次

# 第1章 序論

### 1-1 研究の背景

- 1-1-1 はじめに
- 1-1-2 フラーレンの発見
- 1-1-3 メタルフラーレン
- 1-1-4 フラーレンの生成法
- 1-1-5 フラーレン,及びメタルフラーレンの応用
- 1-2 研究の目的

### 第2章 原理

- 2-1 FT-ICR 質量分析装置の基本原理
  - 2-1-1 質量分析の基本原理
  - 2-1-2 イオンの閉じこめ(trap)
  - 2-1-3 サイクロトロン運動の励起(excitation)
- 2-2 励起と検出
  - 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
- 2-3 質量選別
  - 2-3-1 減速管による質量選別
  - 2-3-2 SWIFT 波による質量選択
- 2-4 反応実験について
  - 2-4-1 クラスターの冷却(thermalize)
  - 2-4-2 反応ガス
  - 2-4-3 反応の手順

## 第3章 実験装置

- 3-1 FT-ICR 質量分析装置
  - 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 ICR セル部
  - 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
  - 3-2-1 実験手順
  - 3-2-2 実験パラメーター

## 第4章 結果と考察

- 4-1 実験の概要
  - 4-1-1 実験試料
  - 4-1-2 実験内容
- 4-2 マススペクトルの観測
  - 4-2-1 CmとLaCn及び, ScCnのマススペクトルの概観
  - 4-2-2 Cm のマススペクトル
  - 4-2-3 LaC<sub>n</sub><sup>-</sup>,ScC<sub>n</sub>のマススペクトル
- 4-3 NO との反応性
  - 4-3-1 C<sub>m</sub>とNOとの反応性について
  - 4-3-2 LaC<sub>n</sub>, ScC<sub>n</sub>とNOとの反応性について

### 4-4 実験結果についてのまとめと考察

- 4-4-1 実験結果のまとめ
- 4-4-2 構造についての考察

## 第5章 結論

- 5-1 結論
- 5-2 今後の課題

## <u>付録</u>

参考文献

### 謝辞

# 第1章 序論

# 1-1 研究の背景

## 1-1-1 はじめに

クラスターとは、同一または似た元素の原子・分子が数個から数千個程度集まった集 合体のことであり、物理化学の新しい研究対象になっている.金属や半導体のクラスタ ーの研究には薄膜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.特に、中 空ケージ構造をもった炭素のクラスターは、サッカーボール型分子 C<sub>60</sub>の発見者の R. スモーリー、H.クロトーらがノーベル賞を授与されるなど、非常に注目を集めている. C<sub>60</sub>など閉じたケージ状の炭素分子は一般にフラーレンと呼ばれ、ダイアモンド、グラ ファイトに続く炭素の第3の同素体であると位置づけられている.また、内部に金属元 素を含むフラーレンや、カーボンナノチューブと呼ばれる筒上のフラーレンも発見され た.金属内包フラーレンのように,フラーレンに金属のついたものをメタルフラーレン と呼んでおり,その構造,物性,反応の全てにおいて非常に興味深い.ここで,代表的 なフラーレンの構造を Fig.1-1 に示す.



(a) Structure of C<sub>60</sub>



(b) Structure of La@C<sub>82</sub>



(c) Structure of Carbon Nano-tube

Fig.1-1 代表的なフラーレン

## 1-1-2 フラーレンの発見

1985年、分光学者であり、星間分子研究で有名だった H.クロトーが、分子クラスタ ーの研究で有名だった R.スモーリーと共同して星間空間で炭素分子が生成する機構を 解明する目的ため炭素クラスターの生成実験をおこなった.ノズル内でグラファイトに 高エネルギーのレーザーを照射して炭素を蒸発させ、これをヘリウガスで冷却しながら 下流に運び、ノズル先端から超音速膨張させることにより生成した炭素クラスターの質 量分析を行ったのである.彼らは、こうして得られた質量スペクトルにおいて、C<sub>60</sub>分 子が卓越して多量に生成されることを発見した.彼らは C<sub>60</sub>がこのように安定なのは、 C<sub>60</sub>が5員環と6員環からなるサッカーボールの形をしているからだと予想した.サッ カーボール型の構造を思い付く段階でアメリカの有名な建築家であるバックミンスタ ー・フラーの設計によるドームからアイデアを得たことから、彼らはC<sub>60</sub>に、バックミ ンスターフラーレンという名前をつけた.当初,C<sub>60</sub>が本当にサッカーボールの形をし ているかどうか懐疑的な意見も多かったが,1990年にアーク放電法により,大量合成 が可能になり,C<sub>60</sub>の溶液のNMR(核磁気共鳴)スペクトルによって実験的に確認さ れた.

この C<sub>60</sub>の発見はフラーレンと呼ばれる一群の新しい構造を持つ炭素分子が発見され る起爆剤となり、両教授は1996年にノーベル化学賞を授与されることとなった 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 映二 が日本の論文で発表している.

## 1-1-3 メタルフラーレン

フラーレンはその内部に他の金属原子が入るに十分大きな空間を持っている.C<sub>60</sub>の 発見後,スモーリーらは黒鉛の棒の表面に塩化ランタンをコートした試料をレーザー蒸 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<sub>60</sub>(44 $\leq$ n $\leq$ 80, n: (偶数)の存在が示唆された.その後,アーク放電法により生成されたLaC<sub>82</sub>が初めて 溶媒抽出され,さらに YC<sub>82</sub>,ScC<sub>82</sub>なども抽出された.金属原子が実際にフラーレン 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<sub>82</sub>である.アーク 放電法により生成されたメタルフラーレンについては MEM(Maximum Entropy Method)によるX線結晶構造解析により,Y原子がC<sub>82</sub>に内包されていることが確認さ れた.金属原子はフラーレンの中心にあるのではなく,フラーレンの内壁に結合してい るのが特徴である.これまでのところ,多くの金属元素の中でも 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.その他,Ce,Pr,Nd,Gd, Er,Tb,Tm等のランタノイド元素が内包される.

これらの金属は多量に生成される C60, C70 ではなく, 空のフラーレンとしてマイナ

ーな C<sub>82</sub>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<sub>82</sub>に入りやすい.また,Ca 等の 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が,Ca の最大の特徴は C<sub>82</sub>にではなく,C<sub>60</sub>に内包され た初めての金属であることである.

小さなサイズの金属内包フラーレンとしては La@C<sub>36</sub>が生成したという報告もあり, 興味深い.

## 1-1-4 フラーレンの生成法

フラーレンの生成方法はいくつか存在するが、それらの基本方針は炭素に高いエネル ギーを与えて蒸発させ、それを冷却する過程で反応凝縮する物の中から C<sub>60</sub> などのフラ ーレン類を取り出す、というものである.

以下、現在最も一般的なフラーレンの生成方法であるアーク放電法と今回の研究で用 いたレーザー蒸発超音速膨張法について示す.

### ・<u>アーク放電法</u>

1990年に、クレッチマー,ハフマンらによって,抵抗加熱により黒鉛を蒸発させる方法で大量にフラーレンが生成,単離された.その後,スモーリーらによって考案された グラム単位でフラーレンを生成できる方法がアーク放電法である.これによって少量の C<sub>60、</sub>C<sub>70</sub>の入手は容易になり、フラーレン、特に C<sub>60</sub>の研究は爆発的に広がった.装置 の概要を Fig.1-2 に示す.



Fig.1-2 アーク放電法によるフラーレン生成装置

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 のへ リウムを封入して,その不活性ガス雰囲気中でグラファイト棒を電極としてアーク放電 を行うものであり,アーク放電により蒸発した炭素が壁面に付着し,そのススの中に 10%程度フラーレンが含まれる.電極として金属原子をまぜたグラファイト棒を用いる ことにより,メタルフラーレンを生成することができる.



次に, 典型的なフラーレンの精製分離法を Fig.1-3 に示す.

Fig.1-3 フラーレンの精製分離法の例

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<sub>60</sub>を80%程度,C<sub>70</sub>を15%程度含んだフラーレンの粉末が得られる.このフラーレンを クロマトグラフィーで分離すればC<sub>60</sub>,C<sub>70</sub>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高次フラーレンや金属内包フラーレンの単離には高性能液体ク ロマトグラフィー (HPLC)が用いられる.

金属内包フラーレンを単離する場合は空のフラーレンから完全に分離するために,複数の固定相を用いることが必要である.しかし,Sc@Cs2,Ba@Cs2 等多くの金属内包フラーレンが単離されてきてはいるものの,多く存在すると予想される MC60 については CaC60 が単離されたという報告があるのみである.これは,MC60 が大気中や溶媒中で不安定であるためだと考えられる.今後,新しい固定相の開発等,MC60 の抽出方法の発見が待たれる.

### ・レーザー蒸発超音速膨張法

真空チャンバー内で試料にレーザー照射して蒸発させる.蒸発したガスは高圧のヘリ ウムガスに衝突し冷却されながら、クラスターとなる.出来たクラスターはノズルから 超音速膨張しながら噴射される.この方法は,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ができ,実験条件のパラメーターも比較的容易に扱うことができ る.スモリーらが、始めに C<sub>60</sub>を発見した時用いたのもこの方法であり,本研究室でも この方法を採用している.

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.



Fig.1-4 クラスターソース部

## 1-1-5 フラーレン及びメタルフラーレンの応用

フラーレンについての研究はまだ始まったばかりであり、その応用にいたっても依然 未発展の段階である.しかしながら応用面でフラーレンには、数多くの可能性があるこ とが指摘されている.以下に例を挙げる.

#### ・<u>超伝導素材</u>

C<sub>60</sub> に真空中でカリウムの蒸気を吸い込ませ、いろいろな組成の物をつくった結果、 K<sub>3</sub>C<sub>60</sub> は転移温度が 18K という有機材料をして非常に高い超伝導性をしめすことが報 告されている.更に、NECの研究グループは Cs<sub>2</sub>Rb<sub>1</sub>C<sub>60</sub> が転移温度 33K に達したと報 告している.このような結果からフラーレン及び,メタルフラーレンは高温超伝導の素 材としての注目されている.

#### ・<u>固体潤滑材</u>

C<sub>60</sub>は球形状であるが,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持っている.単純に考えると,ミクロ なサイズのベアリング,あるいは潤滑材になるのではないかと考えられる.また,弾力 性を考えると緩衝材への応用も考えられる.

#### ・<u>放射化分析への利用</u>

ガドリニウム原子を内包した,Gd@C82 に中性子を照射することにより,<sup>159</sup>Gd@C82 と<sup>161</sup>Tb@C82を生成し,C82炭素ゲージ中での放射性元素の崩壊が観測された.その結 果,崩壊時にもC82は安定であることが分かった.つまり,金属内包フラーレンを放 射性のラベリングに用いることが可能である.

### ・<u>MRI(磁気共鳴診断)の造影剤</u>

炭素の生体適合性の良さからも,医薬品として使えるのではないかと言われている. しかし、金属原子がフラーレンに内包されるメカニズムには、いまだ未解明な部分が多い.

## 1-2 研究の目的

アーク放電法等の大量合成法により、少量のフラーレンの入手は困難ではなくなりフ ラーレンの研究は広く行われるようになった.しかし、より大量にフラーレンを必要と する実験は困難な状況にある.特に、メタルフラーレンは C<sub>60</sub> や C<sub>70</sub> 等のフラーレンと 比べても生成効率が非常に低い.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.よってさらに効率良く生成する条件を探るためにも,生成メカニズムを 解明する必要がある.

アーク放電法等の大量合成法で生成されたクラスターの構造に関しては,閉じた球状のフラーレン,及び金属内包フラーレンの存在が実験的に示された.しかし,多く存在していると予想さえている M@C<sub>60</sub>に関しては未だほとんど単離できず,構造は解明されていない.そこで,さらに多くの情報が必要とされている.

これまで本研究室ではフラー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.レーザー蒸発超音速膨張法を用いたクラスターソース では大きなサイズのクラスターが容易に得られ、また実験条件のパラメターも容易に変 更できるため、フラーレン生成メカニズムを探る上で非常に有用である.しかし、巨大 フラーレンや金属内包型フラーレン等を扱うためには、更に高分解能で大きな質量を分 析できる能力が必要である.そこで本研究では、現在最も高分解能で大きなサイズのク ラスターを分析できる FT-ICR 質量分析装置にレーザー蒸発クラスターソースを取り 付け、これによって生成されたクラスターの質量分析を行う.この FT-ICR 質量分析装 置は生成物を装置内に長時間保持することが可能であり,化学反応実験や,レーザー解 離実験を行うのにも適している.

アーク放電法により実際に生成されたクラスターとレーザー蒸発超音速膨張法を用 いたクラスターソースで生成されるクラスターが同じ構造をとっているとは必ずしも 言えないため,どうしても,まずは,フラーレン及び,メタルフラーレンの構造につい て情報を得る必要があるだろう.

以上の背景を踏まえて,本研究の大きなテーマは,主に化学反応性の面から情報を集めて,構造の解明を試みることである.

# 第2章 原理

## 2-1 FT-ICR 質量分析装置の基本原理

### 2-1-1 **質量分析の基本原理**

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法 である.その心臓部である ICR セルの概略図を Fig.2-1 に示した.ICR セルは 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.



**ICR Cell** 

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ωとすると

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

これより,周波数fで表すと

$$f = \frac{qB}{2\pi m} \tag{3}$$

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 .

### 2-1-2 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 章参照 )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.2-1-1 で少し触れたように, ICR セルの前方には,一定電圧に保つ 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,後方には一定電圧に保つバック 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.なお,通常の実験では,正イオンを観測する時 は Front Door, Screen Door, Back Door をそれぞれ+5V, -10V, +10Vに設定し, 負イオ ンを観測する時は符号をそれぞれ逆にした電圧をかける.こうすることにより,理論的 には±15eV~±20eVのイオンクラスターをトラップすることが可能である.

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,さらにここまでで述べた ような方法で <sup>2</sup> 軸方向の運動を制限することによってイオンを数分オーダーでセルの中 に閉じこめることが可能である.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. また,減速管にかける電圧は正イオンに対しては負の電圧を,負イオンに対しては正 の電圧をかけることにより,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.



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

### 2-1-3 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.

$$A(\Delta t) = q \mathbf{E}(\Delta t) \cdot \mathbf{v}_{\mathbf{x}\mathbf{y}} \tag{5}$$

ここで,加える変動電場を, E = (0, E<sub>0</sub> cos ωt) とすると, (ω はイオンの角速度と等し い.)(4)式は

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

$$\frac{m\omega^2 r^2}{2} = \int_{0}^{r_{excite}} A(t) dt$$

$$= \frac{E_0^2 q^2 (T_{excite})^2}{8m}$$
(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.

エキサイトを行わなければ,イオンクラスターの回転半径は非常に小さい.本実験で は,B=6(Tesla)の磁場中で $E_0=8.0$ (V), $T_{excite}=0.01$ となるような変動電場をかけ,エキサ イトを行ったが,計算上は半径rは約3.3mmとなる.この半径の大きさはセル内に十分 入る大きさであると同時に,適当な半径まで大きくできたことを意味する.

# 2-2 励起と検出

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(2-1-3 で述べた excitation を参照),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.

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)という手法を採用した.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.

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

$$h(t) = \int_{-\infty}^{\infty} H(f)e^{2\pi i f t} df$$
(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

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

でフーリエ変換を表す.あとは積分(10)式を離散的な和

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

$$\approx \sum_{n=0}^{N-1} h(n\Delta T)e^{-2\pi i f_n n\Delta T} \Delta T$$
  

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

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

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*<sub>n</sub>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,  $k \ge n(h_n on)$ 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  $1 \le k \le N/2-1$ 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 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<sub>x</sub>*, *E<sub>y</sub>*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 程式は

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



Fig. 2-3 励起電極の配置と X-Y 座標系

となる.ここで Fig. 2-3 で示されるように,イオンに力積 *q*E*dt* 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 $\omega = qB/m$ で進んでいくことに注意しておく.イオンに力積 *q*E*dt* 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 $-\frac{qE_x dt}{mv}$ 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 $\omega$ t 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 $\alpha$ tからの位相差を $\varphi$ とすると

$$\varphi = -\frac{qE_x dt}{mv} = -\frac{E_x}{rB} dt \tag{19}$$

が成り立ち, *φ*の微分方程式(20)が得られる.

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

まとめると r, φは次の微分方程式に従う.

$$\begin{cases} \frac{dr}{dt} = \frac{E_{\gamma}}{B} \\ \frac{d\varphi}{dt} = -\frac{E_{\chi}}{rB} \end{cases}$$
(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α 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

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



Fig. 2-4 x'-y'座標系と X-Y 座標系の関係

となり,これを微分すると

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

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

ここで X-Y座標系は  $x'-y'座標系を <math>\varphi$ 回転したものだから

$$\begin{pmatrix} E_{x} \\ E_{y} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\varphi & \sin\varphi \\ -\sin\varphi & \cos\varphi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{x'} \\ E_{y'} \end{pmatrix}$$
(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ω 回転させたものが x'-y'座標系だから

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

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 .

$$Z'(T) = \frac{1}{iB} \int_{0}^{T} E(t)e^{-i\omega t} dt$$
<sup>(29)</sup>

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

$$r = |Z'(T)| = \left|\frac{1}{B} \int E(t)e^{-i\omega t} dt\right|$$

$$= \left|\frac{1}{B} \int E(t)e^{-2\pi i f t} dt\right|$$
(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*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

$$H(k\Delta F) = \int E(t)e^{-2\pi i f t} dt$$

$$\therefore \frac{1}{B} \int E(t)e^{-i2\pi i f t} dt = \frac{E_u \Delta T}{B} H_k$$
(31)

となる.よって(30)式より  
$$r = \left| \frac{E_{\mu} \Delta T}{B} H_{k} \right|$$

ゆえに,周波数 k AF に対して半径 r を希望するときは

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

(32)

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.

全ての周波数  $k\Delta F$  について適当な大きさの半径 r になるような  $h_n$ を励起電極にかければ 2-1-3 で述べた excitation を実現できる.

また,特定の周波数スペクトルのみを残したい場合は,残したい周波数領域以外の周 波数について半径rがセルにおさまりきらない大きさになるようなh<sub>n</sub>を励起電極にかけ てふきとばしてしまえば良い.この方法によって特定のサイズのスペクトルについて反 応実験等を観測しやすくなり,非常に有用である.

### 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.



Fig. 2-5 時間刻み,周波数刻み,全時間,全周波数の関係

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. 2-6 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

### 2-3 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.2-7 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. 2-7 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 波による質量選択

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. 2-8 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 反応実験について

### 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 反応ガス

フラーレン及びメタルフラーレンとの反応実験に使う反応ガスについては本実験で は NO を使用した.フラーレン及びメタルフラーレンと反応しやすいガスとして報告さ れているものとして,C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>や NO がある.しかし,C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>はCとHから成っているため にフラーレン及びメタルフラーレンと実際に反応したか区別がつきにくい.よって,取 り扱いに注意が必要ではあるが NO をもちいることにした.

### 2-4-3 反応の手順

Fig.2-9 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.

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.これによって条件がより整ったものとなり,実験の信頼度もアップする.

以上の操作をした後,いよいよ反応ガスを FT-ICR 内に導入して反応実験を行い,その質量スペクトルを得る.



```
Fig.2-9 反応実験の手順
```

# 第3章 実験装置

## 3-1 FT-ICR 質量分析装置

### 3-1-1 実験装置概要

Fig.3-1 に本実験で用いる FT-ICR 実験装置概略図を示す.



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>-8</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,ゲートバルブを閉めておけば,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.クラスター を含んだガスは超音速膨張・冷却されることにより,並進エネルギーを奪われる.

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° 長さ 20mm スロート直径 1.5mm

### 3-1-3 ICR セル部

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,

フロントドア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,バックドアの電圧の壁を乗り越えられなかったも のが,セル内へ跳ね返される.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,それぞれクラスターの減速,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することにより,さらに保持しやすくするとともに,条件を整えることができる.その後,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.



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,緩衝ガスは共に,1.0×10<sup>-5</sup>Torr 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になっている.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),もう片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 レーターからとっており,コンピューターで制御している.そのため,実験によって, 反応ガスの有無,あるいは,反応ガスと緩衝ガスの開閉時間を自由に変化させることが できるようになっている.

### 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で冷却された状態で磁場を発生させている.FT-ICR 質量分析 装置に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.



Fig. 3-6 光学系配置図

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プ,レーザー,減速管,アナログスイッチ,ジェネ ラルバルブ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

製造元 Stanford Research Systems,Inc 形式 DG535

ディレイパルスジェレネーター

#### 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-10V 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.



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

Vap Yag Q

Deceleration Tube

Screen Door Open

Screen Door Open

Screen Door close

Vap Yag Flash Vap Yag Q を変化させることにより,レーザーパワーを調整できる.他のパラメーターはクラスターイオンの通過のタイミングに合わせて,最適な値で固定し,上に示したパラメーター中では,Vap Yag Flash Vap Yag Q のパラメーターのみを変化させて実験を行った.

## 3-2 実験手順

#### 3-2-1 実験手順

以下に実験の手順を示す.

- (1) 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(ターボ分子ポンプ)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.) さらに、サンプルを交換し、フランジを閉めた後にクラスターソース部の真空系 を作動させ、チャンバー内を真空にする.
- (2) レーザーのウォームアップ(フラッシュランプのみをたき続けてレーザーが熱平 衡に達するまで待つ.)を行う.
- (3) 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、ヘリウムを流して、パルスバルブ、チューブ内を清浄する.
- (4) 反応ガスボンベと緩衝ガスボンベを開放し,レギュレイターにより,ジェネラル バルプにかかる背圧を 1.0 × 10<sup>-5</sup>Torr 程度に調整する.
- (5) パソコン,オシロスコープ,ディレイパルスジェネレイター,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イターと各機器を 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イターからのパルスに より作動させる.レーザーパワーの調整を行う.
- (8) 測定を開始する.パラメータを変化させデータを保存する.
- (9) 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.また,反応ガスのガスラインを真空にしておく.

## 3-2-2 実験パラメーター

実験時に変化させることの可能なパラメーターとして以下のものが挙げられる.

- (a) F1 time(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)
- (b) ジョルダンバルブに流す電流値
- (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
- (g) 緩衝ガスの流入時間
- (h) 反応時間の流入時間

(a)と(b)については,どちらもクラスタリング過程におけるガス圧力を変化させると いう点において変化させることによる効果はほとんど同じである.よって,(b)を 3.5kA で固定し,(a)の F1 time の方を変化させた.(c)についてはスペクトルの分布にはほと んど影響をあたえなかった.また,(d)(e)(f)は試料による違いをみせなかった.(c)につ いては 10mJ/pulse を目安にし,(d)(e)はそれぞれ 430 µ s,80 µ s に固定した.(f)はおお まかな質量選別に用いられるので,+10~+20V(負イオンの場合)程度で変化させた.(正 イオンの場合は電圧の符号を正負逆転させる.)(g)は 5s でほぼ固定し,(h)は反応実験 によって適宜変化させた.

# 第4章 結果と考察

## 4-1 実験の概要

#### 4-1-1 実験試料

本研究では,試料として,以下のものを用いた.

- (1) ランタン(La) 炭素混合試料(La 含有量 0.8%)
- (2) スカンジウム(Sc) 炭素混合試料(Sc 含有量 0.8%)

本研究で扱った La,Sc は共に,3 族遷移金属であり,特に金属内包フラーレンを生成 しやすい金属として知られている.また,炭素との混合比は,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されている数値を用いた.試料は炭素系のバインダー で焼結させて生成した.

### 4-1-2 実験内容

本研究では,4-1-1 で紹介した試料をレーザー蒸発させることによりクラスターを生成し,それらのマススペクトルおよび,NOガスとの反応性をFT-ICR 質量分析装置を用いて観測した.また,今回は負イオンクラスターについて実験を行った.

# 4-2 マススペクトルの観測

## 4-2-1 Cm<sup>-</sup>とLaCn-及び, ScCn<sup>-</sup>のマススペクトルの概観

Fig.4-1 に(a)Cm と LaCn 及び, (b)Cm と ScCn のマススペクトルを示した.4-1-1 で示した試料(1)によるマススペクトルが(a)であり,4-1-1 で示した試料(2)によるマススペクトルが(b)である.どちらにも,カーボンだけからなるイオンクラスターCm とメタルフラーレンのイオンクラスターMCn の分布(M=La,Sc)が現われている.また,MC44 のスペクトルが際立って大きいという共通点がみてとれる.この他にも多く存在すると言われるマジックナンバーの MC50 , MC60 も現われている.また,MC36 付近よりピークが現われ始めている.ただし,Cm のマススペクトル分布を比べてみると,(a)の方には偶奇性が現れていないのに対して,(b)の方では炭素数が 30 過ぎ辺りから偶数のピークの方が奇数のピークよりも大きくなっている.以下,これらのマススペクトル分布をさらに詳細にみていくことにする.



Number of Carbon Atoms

Fig.4-1  $C_m$ と La $C_n$ , Sc  $C_n$ のマススペクトル

## 4-2-2 Cm<sup>-</sup>のマススペクトル

Fig.4-2 に Fig.4-1 の Cm のマススペクトル分布の拡大図を示した.拡大することによ リ, Fig.4-1 でみられたそれぞれのピークは実は,数本(4 から 5 本)のピークから成って いたことがわかる.FT-ICR 質量分析装置の分解能が 1amu オーダーまで可能なため, Cm の同位体をも観測し得ることを表している.ただし,(存在確立はそれぞれ  $^{12}$ C が 98.90%,  $^{13}$ C は 1.10%であることから)Cm の同位体分布の計算によると,そのスペクト ルの様子は Fig.4-3 のようになるはずである.よって,Fig.4-2 のスペクトルは,例え ば 1 本目のピークと2,3 本目のピークの高さを相対的に比べた時,この同位体分布と 比べて,2,3 本目のピークがあまりに大きすぎるので,2 本目以降のピークは同位体 だけでなく,水素との反応物(CmH, CmH2等)をも表しているのではないかと考えられ る.Cm (38 $\leq$ m $\leq$ 43)のうち水素と反応し,反応物(CmH, CmH2))になったものの割合 を Fig.4-4 の表に示した.この表によると m が偶数の方は Cm - CmH2 が優位であり, m が奇数の方は CmH, CmH3 が優位であった.つまり, m が偶数の Cm は H が偶数個 つきやすく, m が奇数の Cm は H が奇数個つきやすい傾向がみられた.

試料や反応ガスに含まれている以外の元素が現われてしまうことは好ましくない.しかし,H2O 等が,ガスを運ぶパイプライン中に存在したり,試料の取り付けの際にわずかながらに混入してしまったりすることを避けるのは難しいので H が反応物に含まれてしまうことも当然考慮しないといけないであろう.

Fig.4-2 からは明らかに m が偶数の Cm と m が奇数の Cm とで差異がみとめられる. 例えば, C41 と C42 とを比べると, C41 では 2 本目のピークが 1 本目のピークよりも高い いのに対し, C42 では 1 本目のピークが 2 本目のピークよりも高い.これは, 2 本目以 降のピークが同位体と,水素つきの反応物との重ね合わせであることを考え合わせると, m が奇数の Cm の方が水素と反応しやすいということを表しているということができる だろう.逆にいうと, m が偶数の Cm の方は水素との反応性が低いと言い換えることも できる.これが,奇数の Cm と偶数の Cm の反応性の違いを表しているのかどうかを調 べるために,後述する 4-3-1 では Cm と NO との反応実験を試みた.





	C	C <sub>m</sub> H⁻	$C_mH_2^-$	$C_m H_3^-$
m:偶数	55.0%	27.0%	15.3%	2.7%
m:奇数	32.7%	52.0%	12.0%	4.3%

Fig.4-4 Cm<sup>-</sup>(38≤m≤43)のHとの反応物の平均割合

## 4-2-3 LaCn<sup>-</sup>,ScCn<sup>-</sup>のマススペクトル

Fig.4-5 から Fig.4-8 までに Fig.4-1 の LaC<sup>n</sup> 及び, ScC<sup>n</sup>のマススペクトル分布の拡 大図を示した.

まず, Fig.4-5 に n=36 付近における LaCn<sup>-</sup> のマススペクトルを, Fig.4-6 には同様に n=36 付近における ScCn<sup>-</sup> のマススペクトルの拡大図を示した.後でも触れるが,何故 n=36 にこだわったかというと, Fig.4-5, Fig.4-6 からもわかるように,どちらも n=36 に突然大きなピークが現われ,それ以降は n が偶数の MCn<sup>-</sup>に大きなピークがみられる ようになることがみてとれるからである.

次に,LaCn<sup>-</sup>,ScCn<sup>-</sup>のマススペクトルの分布はどのサイズ領域においても非常に似 通っているが,LaCn<sup>-</sup>について(n<36)と(n>36)の領域のマススペクトルの拡大図(Fig.4-7, Fig.4-8 に示した.)を比べてみることにする.

Fig.4-7 は(n<36)における LaCn<sup>-</sup> のマススペクトルを表している.これによると,特にnが偶数と奇数で差異もみとめられず,水素との反応物もそうでないものもまんべんに存在していることがわかる.

一方, Fig.4-8 は(n $\geq$ 36)の領域の LaCnのマススペクトルを表したものであるが, (n<36)の領域とは全く異なった様相をみせている .まず目につくのが圧倒的に n が偶数 の LaCnのピークが n が奇数のピークよりも大きいということである . また, n の偶奇 の差異はその他にも現われている . それぞれの 1 本目, 2 本目のピークの高さの比に注 目してみると, n が偶数の LaCnのピークは 1 本目の方が 2 本目のピークよりも圧倒的 に高いのに対し n が奇数の LaCnのピークは 1 本目の方が 2 本目のピークよりも圧倒的 に高いのに対し n が奇数の LaCnのピークは 1 本目のピークよりも高い . (例えば, Fig.4-8 の LaC39 と LaC40を比べてみると, LaC39のピークは 2 本目のピークよりも高い . (例えば, Fig.4-8 りも高いのに対し, LaC40のピークは 1 本目の方が 2 本目のピークよりも高い .) この ことは, n が偶数の LaCn は水素と反応しにくいのに対し, n が奇数の LaCn は水素と 反応しやすいということを表していると考えられる. 同様のことが ScCn についても言 える.以上のことから, n=36 の前後で明らかにマススペクトルに差異がみられること から,LaCnの構造にも差異があるのではないかと考えられる.

MC<sub>36</sub>が最小の金属内包メタルフラーレンであるという報告があるが,この実験結果はそのことを予想させるものである.



Fig.4-5 LaCn<sup>-</sup> (LaC<sub>36</sub> 付近)のマススペクトル







## 4-3 NO との反応性

### 4-3-1 Cm<sup>-</sup>とNOとの反応性について

Fig.4-9, Fig.4-10, Fig.4-11 に Cm を NO と化学反応させた結果を示した.

Fig.4-9 は SWIFT(第2章2-2参照)によって C<sub>30</sub>, C<sub>33</sub>, C<sub>36</sub>, C<sub>39</sub>のみを残し, それらについて NO との反応実験を行った結果である.(b)が SWIFT した結果であり,(c) はそれらと NOで1秒間反応を試みた結果である.この結果で注目すべきことは C<sub>33</sub>, C<sub>39</sub>でのみ NO との反応物が観測されたという事実である.反対に C<sub>30</sub> C<sub>36</sub> ではそれらと と比べるとほとんど NO との反応物が観測できなかった.

次に, Fig.4-10 についてであるが, ここでは, Fig.4-9 の場合と同様に SWIFT によって C<sub>38</sub>-, C<sub>41</sub>-, C<sub>44</sub>-, C<sub>47</sub>のみを残し, それらと NO との反応実験を行った.(b)が SWIFT した結果であり, (c)は NO と 1 秒間反応を試みた結果である.この結果による と C<sub>41</sub>- C<sub>47</sub>では NO との反応物がよく観測されたが, C<sub>38</sub>-, C<sub>44</sub>- については NO との 反応物はそれらと比べると非常に少なかった.

Fig.4-9, Fig.4-10 では共通な結果が得られた.それは, m が奇数の Cm では NO との反応物がよく観測できたが, m が偶数の Cm では NO との反応物があまり観測できなかったという事実である.これは前述の 4-2-1 の水素との反応性と同じ傾向を示している.以上より, m が偶数の Cm は m が奇数の Cm よりも反応性が低いということを表していると考えられる.

Fig.4-11 は Fig.4-10 の C<sub>44</sub> , C<sub>47</sub> の部分を拡大した図であり,反応前後のスペクト ルの変化をさらに詳細にみることができる.反応前(a)と反応後(b)の C<sub>47</sub>のピークをく らべると,1本目のピークの大きな減少がみられる.このことは,1本目のピークの表 す水素のついていない C<sub>47</sub> が主に NO と反応したことを示している.一方 C<sub>44</sub>の方は わずかに NO との反応物がみられるが,C<sub>47</sub> のように1本目のピークに変化はみられ ない.ただし,よくみてみると,2本目のピークがわずかに減少していることがわかる. 他のサイズをみてみても同じように,m が奇数の Cm<sup>-</sup>では反応の前後で1本目のピーク の大きな変化が観測できたが,m が偶数の Cm<sup>-</sup>ではそのような変化はみとめられなかっ た.

つまり, m が奇数の Cm は NO と反応しやすいが,水素がついて CmH となってしまうと,反応性が極端に低くなってしまうのである.反対に, m が偶数の Cm は反応性が低いが, H と反応した CmH は NO との反応性が良さそうだという結果が得られた.









Fig.4-11 Cm<sup>-</sup>とNOとの化学反応(m=44, 47)

# 4-3-2 LaCn, ScCn と NO との反応性について

4-2-3 で述べたように n が偶数の MCn (M=La,Sc)は H との反応性が低い よって NO との反応性も低いことが予想される.

Fig.4-12 は LaCn<sup>-</sup>(40≦n≦44)と NO との化学反応実験の結果である .(a)が反応前で(b) は反応後である nが奇数のスペクトルとnが偶数のスペクトルを相対的に比べたとき, n が奇数のスペクトルは反応後に少し小さくなっていることが分かる.このことから n が奇数の LaCn<sup>-</sup>は n が偶数の LaCn<sup>-</sup>より,より NO と反応しやすいのではないかという

ことができる.

Fig.4-13, Fig.4-14 に LaC<sub>44</sub>, ScC<sub>44</sub>と NO との反応実験の結果を示した.nが偶数の LaC<sub>n</sub>は本当に NO と反応しないのか, C<sub>m</sub>と反応性を比較したものである.

Fig.4-13 は LaC<sub>44</sub> と NO との反応実験の結果である.比較のため, C<sub>44</sub>, C<sub>47</sub>の反応 の様子も同時に示してある. (a)は SWIFT によって LaC<sub>44</sub>, C<sub>44</sub>, C<sub>47</sub>を残した結果 であり, (b)はそれらと NO との反応後の結果である.前節 4-3-1 で述べたように, C<sub>47</sub> は NO とよく反応したが, C<sub>44</sub> は少し反応しているものの, C<sub>47</sub> と比べると NO との反 応物は格段に少なかった.しかし, LaC<sub>44</sub> と NO の反応の様子をみてみると, ほとんど NO との反応物はみられなかった.このことから, C<sub>44</sub> はもともと NO と反応しにくい が, La がつくとさらに反応しにくくなることがわかった.

Fig.4-14 は ScC44 について同様に NO と反応実験した結果であるが前述の LaC44 の 実験とほぼ同じ結果が得られた.Sc がつくことによってさらに反応性が低くなってい る.金属がつくことにより,より炭素数が偶数個の閉じた形状になりやすいのではない かということも考えられる.









Fig.4-14 ScC44 と NO との化学反能

# 4-4 実験結果についてのまとめと考察

### 4-4-1 実験結果のまとめ

この節では,4-2,4-3の実験結果について簡単に整理しておく.

[Cm<sup>-</sup>の H との反応性]

- C<sub>m</sub> (m が奇数)は H と反応しやすい.
  (奇数個の H と反応する傾向がある.)
- C<sub>m</sub> (m が偶数)は C<sub>m</sub> (m が奇数)より H と反応しにくい.
  (偶数個の H と反応する傾向がある.)

[MCn<sup>-</sup>(M=La, Sc)のマススペクトルの特徴]

・ MC<sub>n</sub> (M=La, Sc)は n≥36 で n が偶数のものが極端に多くなる.

[MCn<sup>-</sup>(M=La, Sc)のHとの反応性]

- MCn (n が 36 以上の奇数)は H と反応しやすい.
  (奇数個の H と反応する傾向がある.)
- MCn<sup>-</sup>(n が 36 以上の偶数)は MCn<sup>-</sup>(n が 36 以上の奇数)と比べて H と反応しにくい.
  (偶数個の H と反応する傾向がある.)

[Cm<sup>-</sup>の NO との反応性]

- C<sub>m</sub> (m が奇数)は NO と反応しやすい.
  (C<sub>m</sub>H (m が奇数)は NO と反応しにくい.)
- C<sub>m</sub> (m が偶数)は C<sub>m</sub> (m が奇数)より NO と反応しにくい.
  (C<sub>m</sub>H (m が偶数)は NO と反応しやすい.)

[MCn<sup>-</sup>(M=La, Sc)の NO との反応性]

- MCn<sup>-</sup>(n が 36 以上の奇数)は MCn<sup>-</sup>(n が 36 以上の偶数)と比べて NO と反応しやすい.
- ・ MCn<sup>-</sup>(n が 36 以上の偶数)はほとんど NO と反応せず.

#### 4-4-2 構造についての考察

[Cm<sup>-</sup>の構造について]

前述したように実験結果では m が 30 以上の Cm<sup>-</sup>(m が偶数)は H,NO との反応性が低いことから,結合手が余っていない状態,つまり,閉じたケージ状をしているのではな

いかと予想できる.炭素が sp2 軌道をとっているとすると結合手は3本であるが,構成 している炭素全てが結合手を3本持っているとすると,このような構造の Cm はオイラ ーの定理から炭素数は必ず偶数となる.よって,m が 30 以上の Cm (m が偶数)は閉じ た球状であるとすると,Cm (m が偶数)は反応性が非常に低いという実験結果をうまく 説明することができる.また,Cm の構造は m が 30 以上になると,フラーレン状のも のが多くなるという報告とも一致している.

[MCn<sup>-</sup>(M=La,Sc)の構造について]

n≥36 以上の MCn<sup>-</sup>(M=La,Sc)の構造についてであるが, 金属 M がつくことにより, ほとんど n が偶数の MCn<sup>-</sup>になっている.このことからフラーレン状の Cn<sup>-</sup>に金属原子 M がついていると考えられる.フラーレンの中は空洞になっており,金属原子を内包 するのに十分な空間がある.しかし,マススペクトルをみただけでは,金属原子が内包 されているのか,それとも,外側についているのか判断できない.

ここで,本研究の NO との化学反応実験の結果をさらに検証してみることにする.

MCn<sup>-</sup>(M=La,Sc) はほとんど NO と反応しないという結果を得た.もし, MCn<sup>-</sup>(M=La,Sc)は金属Mが外側についているとすると,金属Mが置換されるなどして, NO とのなんらかの反応物ができる可能性が高い.よって金属 M はフラーレンの中に 閉じ込められていて,反応ガスと反応することができなかったのだろう.以上のことか ら金属 M は外側についているのではなく,内包されているのではないか,と考えられ る.

また,実験結果から,金属内包フラーレン MCn<sup>-</sup>(M=La,Sc)は n≥36 に主に現われてい るが,これは MCn<sup>-</sup>(M=La,Sc)の最小サイズが n=36 であることを示していると思われる. これ以上フラーレンが小さくなると,La,Sc のイオン半径の大きさから言っても内包し きれなくなるのだろう.

La,Sc の金属による違いは同時に生成した C<sub>m</sub>のマススペクトルの分布に現われた. これによると,La は生成するフラーレンのほとんどに内包したのに対し,Sc は La よ り内包されにくく,裸のフラーレンが多く生成するということが分かった.

[ダングリングボンドについて]

Cmのマススペクトルから Cm (m が奇数)は奇数個の H と反応しやすく, Cm (m が偶数)は偶数個の H と反応しやすそうだということが分かった.このことは Cm (m が奇数) は奇数個のダングリングボンド(結合相手のいない,余っている結合手)を持っており, Cm (m が偶数)は偶数個のダングリングボンドを持っているということを表しているのではないかと考えられる.これは,オイラーの定理,及び分子動力学法(本研究室で計算されている.)による計算結果とも一致している.(付録参照)

実験結果によると ,Cm (m が奇数)は NO と反応しやすいのに ,CmH (m が奇数)は NO

と反応しにくく,  $C_m$  (m が偶数)は NO と反応しにくいのに,  $C_mH$  (m が偶数)は NO と 反応しやすい, と言う風に, H がついたものは偶奇の反応性が逆になった. このことも 前述したダングリングボンドの数の偶奇性から説明がつく.  $C_m$  (m が奇数)はダングリ ングボンドが1個のものが多く, それに H がついた  $C_mH$  (m が奇数)には, もう NO と 結合しうる結合手は余っていないため反応できない. それに対して,  $C_m$  (m が偶数)は ダングリングボンドが2個あるものが多く,  $C_mH$  に NO がつくことによって  $C_mHNO$ という反応物ができたと考えることができる.

# 第5章 結論

# 5-1 結論

本研究では,FT-ICR 質量分析装置を用いて,金属・炭素混合クラスターの質量分析, 及び NO ガスとの反応実験を行うことにより,メタルフラーレンの構造に関する情報を 得た.また,試料に混ぜる金属としては La, Sc といった,比較的フラーレンに内包さ れやすいと言われているものを用いた.以下,実験結果より得られた結論を述べる.

- (1) 炭素数が30程度以上で偶数の負イオン炭素クラスターCm は反応性が低いことから 言って,閉じたケージ状をしていると思われる.これはオイラーの定理とも一致している.
- (2) メタルフラーレン MCn<sup>-</sup>(M=La,Sc)は n≥36 において炭素数が偶数のものが多くでき、 反応性が低いことから, n=36 を最小サイズとする金属内包フラーレンであると考 えられる.
- (3)炭素数が奇数のフラーレンは奇数個のダングリングボンドを持ち,炭素数が偶数の フラーレンは偶数個のダングリングボンドを持つのではないかということが H と の反応性,及び NO との化学反応実験から分かった.また,この結果はオイラーの 定理,及び本研究室による分子動力学法の計算結果とも一致した.

# 5-2 今後の課題

本研究においてメタルフラーレンの構造について有力な状況証拠を数多く得ること ができた.しかし,イオンクラスターについての情報を得たにすぎず,メタルフラーレ ンの構造についての確証を得るには,実際にメタルフラーレンを生成することが必要と なるであろう.

また, 内包する金属による違いや, 最小メタルフラーレンについての情報を得るためのレーザー解離実験等, 残された課題も多い.

付録

付録1. 本研究室での分子動力学法を用いた計算結果によるフラーレン構造



C<sub>m</sub>(even) Dangling Bonds=0,2,...



C<sub>m</sub>(odd) Dangling Bonds=1,3,...





La@C54 Dangling Bonds=0,2,...



La@C<sub>47</sub> Dangling Bonds=1,3,...

#### 付録2. オイラーの定理

オイラーの定理より

f + v = e + 2

ただし,

f:面の数 V:炭素数 e:結合手数

全ての炭素が結合手を3本持っているとすると,

$$e = \frac{3}{2}v$$

なので,

v = 2f - 4 = 2(f - 2)

よって、結合手が全て使われているとすると、フラーレンの炭素数は必ず偶数となる.

次に,結合手が1本余っているダングリングボンドの存在を考慮すると,

$$e = \frac{3}{2}v_3 + v_2$$
$$v = v_3 + v_2$$

ただし,

*V<sub>3</sub>*:ダングリングボンドを持たない炭素数

*V*2:ダングリングボンドを持っている炭素数

よって,

$$v = 2f - 4 + v_2 = 2(f - 2) + v_2$$

この式から $V_2$ が偶数の時Vも偶数, $V_2$ が奇数の時Vも奇数であることが分かる.

	Atomic Number	Isotope	Natural Abundance(%)
C	6	<sup>12</sup> C	98.90
		<sup>13</sup> C	1.10
Sc	21	<sup>45</sup> Sc	100
La	57	<sup>138</sup> La	0.0902
		<sup>139</sup> La	99.9098
#### 参考文献

- (1) 篠原 久典, 齊藤 弥八: フラーレンの化学と物理
- (2) 谷垣 勝己, 菊地 耕一, 阿知波 洋次, 入山啓治: フラーレン
- (3) ジム・バゴット,小林 茂樹(訳):究極のシンメトリー
- (4) 梶本 興亜(編): クラスターの化学
- (5) 吉田 哲也: FT-ICR による金属・炭素混合クラスターの研究
- (6) 金 均: FT-ICR を用いたクラスターの反応に関する研究
- Shigeo Maruyama , Tetsuya Yoshida , Masamichi Kohno , Mitsuru Inoue : FT-ICR Studies of Laser Desorbed Carbon Clusters
- (9) Akira Koshino , Masayasu Inakuma , Toshiki Sugai , Hisanori Shinohara : Purification and Identification of  $C_{36}H_6$  and  $C_{36}H_6O$
- (10) Shigeo Maruyama , Lila R.Anderson , Richard E.Smalley : Direct injection supersonic cluster beam source for FT-ICR studies of clusters

### <u>謝辞</u>

本論文もなんとか無事に書き上げることができました.これも丸山研究室の皆さんの おかげです.また,庄司教授をはじめとする庄司研究室の皆さんには研究会等で多大な ご助力をいただきました.この場をお借りして,感謝いたします.

丸山助教授には大変お忙しい中,様々なアドバイスをいただき,親身になってご指導 していただきました.本当にありがとうございました.

いつも遅くまで研究室に残って,コンピューターと向かい合っていた計算班の木村さん,井上(知)さん,崔さんには,研究以外のことも含めて本当にいろいろお世話になりました.また,腰痛の回復した渋田さんにもお世話になりました.4月からは,ばりばり研究を頑張って下さい.

実験班の井上(修)さん,向江さんには特にお世話になりました.FT-ICR 実験装置の指 導をしていただいた井上(修)さんには,フラーレンの実験も手伝っていただき,多大な 負担をかけてしまいました.申し訳なく思っていると同時に感謝いたします.実験室ま での往復は大変だとは思いますが,頑張って下さい.

助手の河野さんには,研究会での発表や試問に始まり,本論文の執筆に至るまで研究 の全てにわたってご指導いただきました.特に感謝いたします.河野さんのご指導がな ければ,なにもできなかったと思います.

最後に,ともに,この1年間頑張り,手助けをしてくれた,飯沼君,細田君に感謝します.

皆さん,本当にありがとうございました.

## <u>1-75 ページ 完</u>

## 卒業論文

# <u> 平成 12 年 2 月 4 日 提出</u>

## 80183 池田 博行