

修士論文

FT-ICR によるシリコンクラスターの化学反応

通し番号 1-64 ページ 完

平成 12 年 2 月 10 日 提出

指導教官 丸山 茂夫 助教授

86179 井上 修平

目次

第1章 序論

1.1 背景

- 1.1.1 クラスタ
- 1.1.2 シリコンクラスタ

1.2 目的

- 1.2.1 FT-ICR 質量分析装置の改良
- 1.2.2 シリコンクラスタの化学反応性を調べる

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 クラスタの冷却 (thermalize) 及びアニーリング
- 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 超音速クラスターストームソース

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

4.1 実験条件とパラメーター

4.2 実験結果・考察

4.2.1 エチレンガスとの反応

4.2.2 レーザーアニーリング

4.2.3 一酸化窒素との反応

4.2.4 シリコンクラスターの解離

4.2.5 シリコン 13 量体について

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 背景

1.1.1 クラスタ

クラスタとは、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り、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は Micro cluster (原子数 $2 \sim 10^2$) と呼ばれ、クラスタの反応性といった化学的性質や、クラスタサイズの変化に伴ってクラスタ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 (Large Cluster: $10^2 \sim 10^3$) は、クラスタ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。

1.1.2 シリコンクラスタ

シリコンクラスタに関する研究は、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の構造 ($\text{Si}_n: 2 \leq n \leq 7$) 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 ($\text{Si}_n: 8 \leq n$) 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。

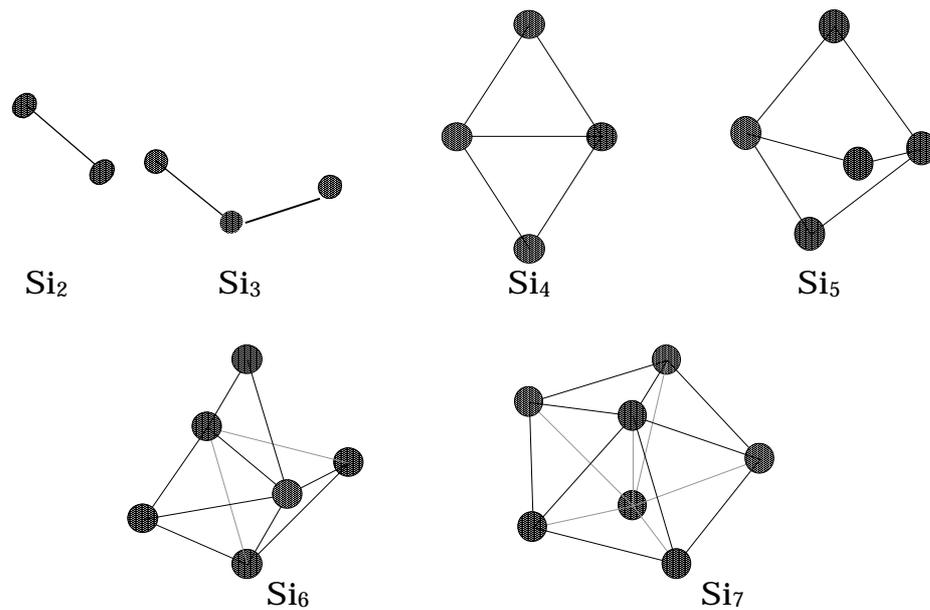
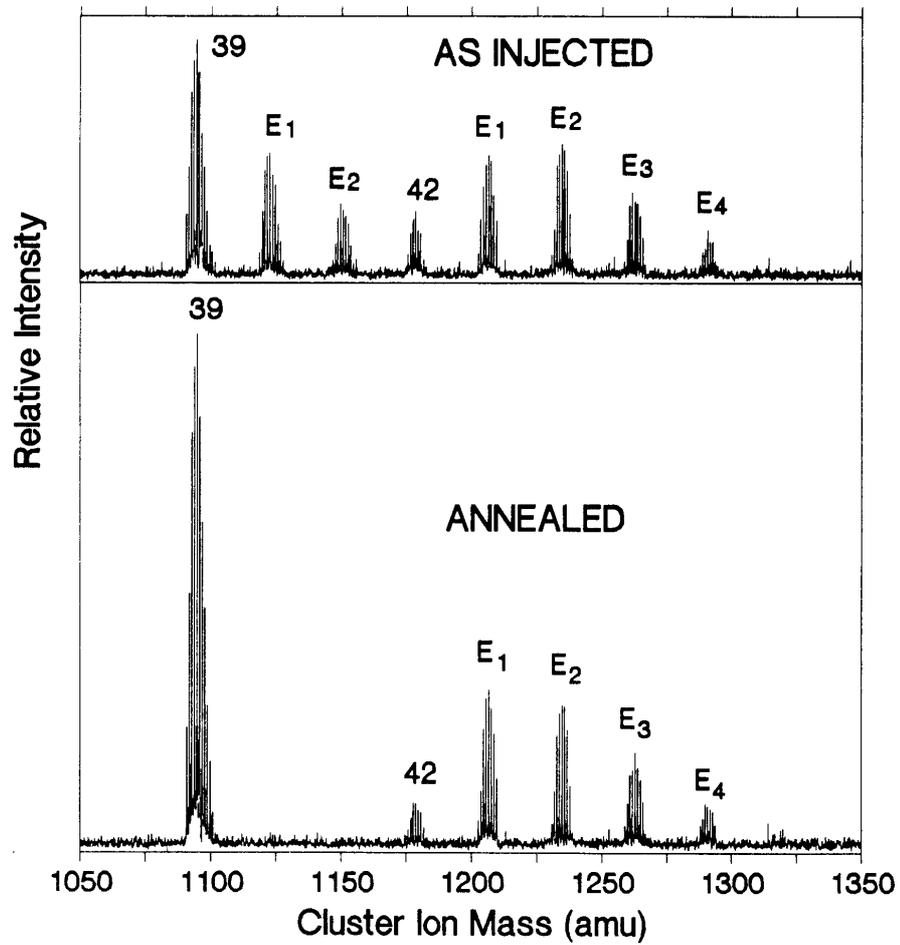


Fig.1-1 シリコンクラスターの構造

こうした研究の一つの例として、Fig.1-2 に Smalley と Maruyama[1] [2]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、クラスターに微弱なレーザーを照射することにより構造の転移を促す実験であり、この場合エチレン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エチレンと反応させたものである。図中、 E_n はエチレン分子の付加数 n を表しており、どちらのサイズのクラスターにもエチレン分子が 1~4 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エチレンと反応させたものであるが、39 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 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_{29}^+ 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。

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。



れ:
n
i-
n
ly
re
as

FIG. 2. Ethylene chemisorption study of Si_{30}^+ compared to Si_{40}^+ . All other

Fig. 1-2

シリコンクラスターのアニーリング

1.2 目的

1.2.1 FT-ICR 質量分析装置の改良

クラスターの性質(生成, 分解, 化学反応性)を測定するためには, クラスターの状態をそろえることはもちろん, 実験環境もそろえなければ再現性のある結果を得ることは難しい. 以前より GP-IB を用いある程度はコンピューターにより制御できていたが, 本研究では更にすべての実験プロセスにわたってコンピューターにより制御可能になるよう FT-ICR 質量分析装置の環境を整えることにする.

1.2.2 シリコンクラスターの化学反応性を調べる

シリコンクラスターの構造を探るうえで, その化学反応性を探ることは非常に重要な手段といえる. 単純に“安定構造 = 反応性の乏しさ”が成り立つわけではないが, 化学反応性のクラスターサイズによる依存, また同じサイズの中で異なる反応性を持つもの(構造異性体)の存在などが分かればクラスターに対して大きな知見を得ることができる.

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[3] [4] [5]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。(付録 1 参照)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。

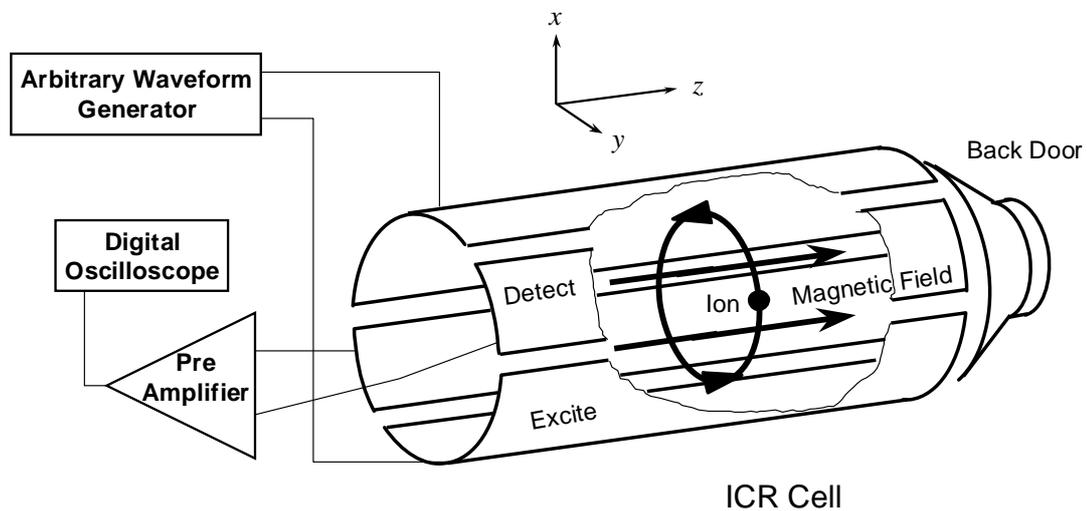


Fig. 2-1 FT-ICR 質量分析装置セル部の原理的構成

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，蒸発用のレーザーパワーがそれほど大きくない場合，ほとんどの場合電子 1 価であるため(パワーが大きいと多光子イオン化のと同じ原理により 2 価，3

価のイオンができる)質量 m に反比例して周波数が決定されるため,周波数を計測することでクラスタイオンの質量を知ることが可能となる。

質量スペクトルを得るためには,励起電極間に適当な変動電場をかけることによりクラスタイオン群にエネルギーを与え,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することによりクラスタ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,同じ質量を持つクラスタ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 .

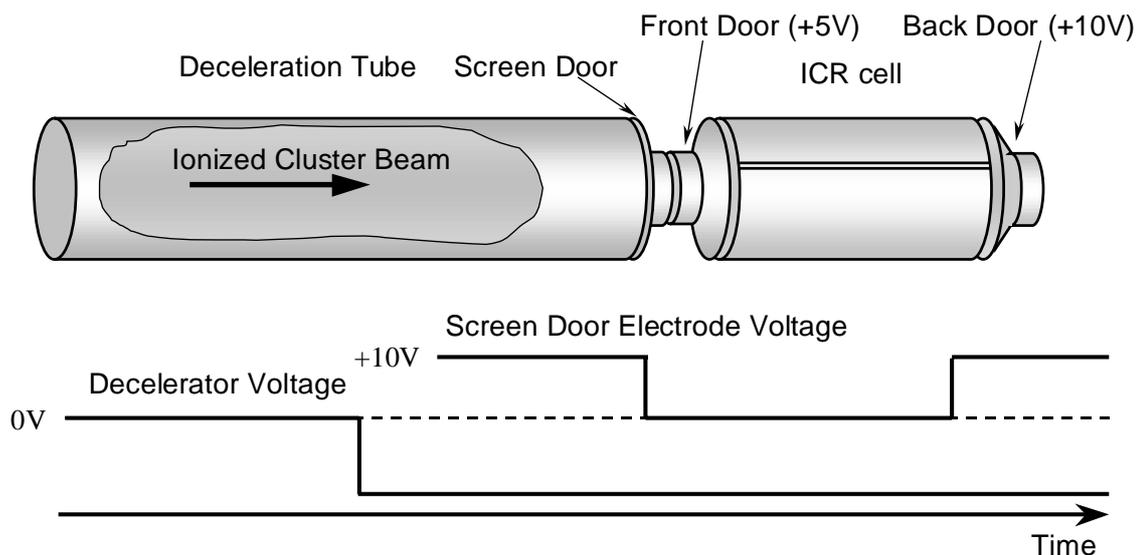


Fig. 2-2 質量分析管配置図ならびにイオントラップタイミングチャート

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の電圧を下げて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 $\pm 10\text{V}$ 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。(付録2参照)

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。

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

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

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

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 (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 \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．

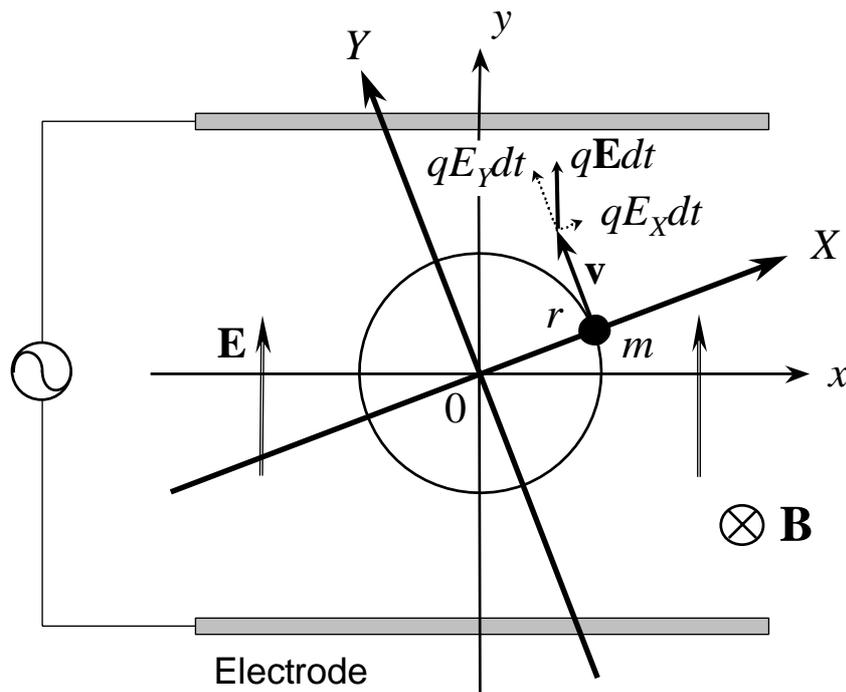


Fig. 2-3 励起電極の配置と X - Y 座標系

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 \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 φ とすると

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

が成り立ち、 φ の微分方程式(20)が得られる。

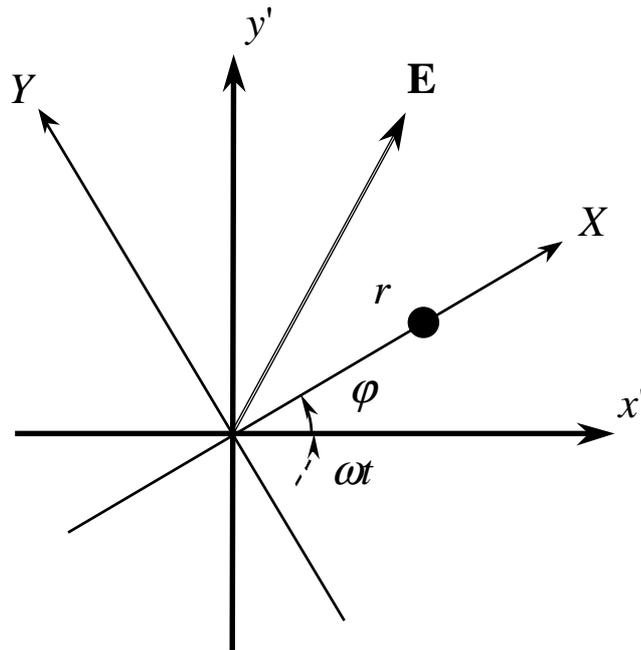
$$\frac{d\varphi}{dt} = -\frac{E_X}{rB} \quad (20)$$

まとめると r, φ は次の微分方程式に従う。

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

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

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

となり,これを微分すると

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

これに(21)式を代入し,行列にまとめると

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

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

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

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 ωt 回転させたものが x' - y' 座標系だから

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

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

$$\begin{aligned} H(k\Delta F) &= \int_0^T E(t) e^{-2\pi f t} dt \\ \therefore \frac{1}{B} \int_0^T E(t) e^{-i2\pi f t} dt &= \frac{E_u \Delta T}{B} H_k \end{aligned} \quad (31)$$

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

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．

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．

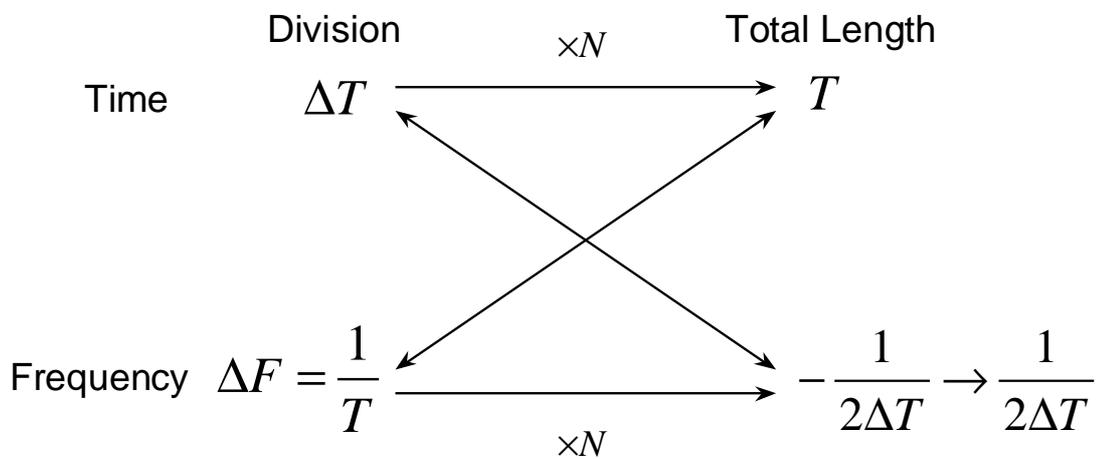


Fig. 2-5 時間刻み，周波数刻み，全時間，全周波数の関係

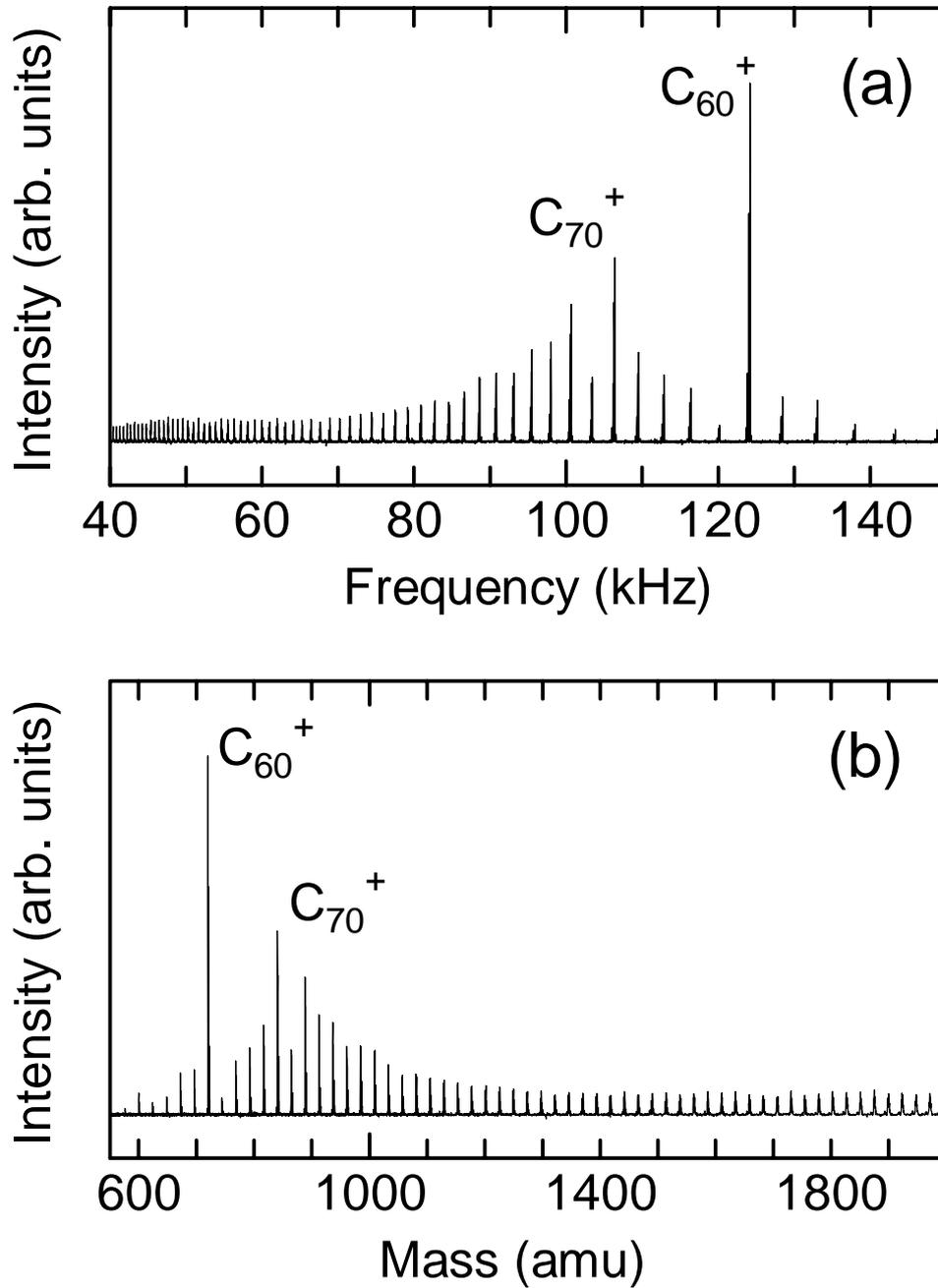


Fig. 2-6 実験データの加工 (a)周波数スペクトル, (b)質量スペクトル

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 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により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 ns 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。

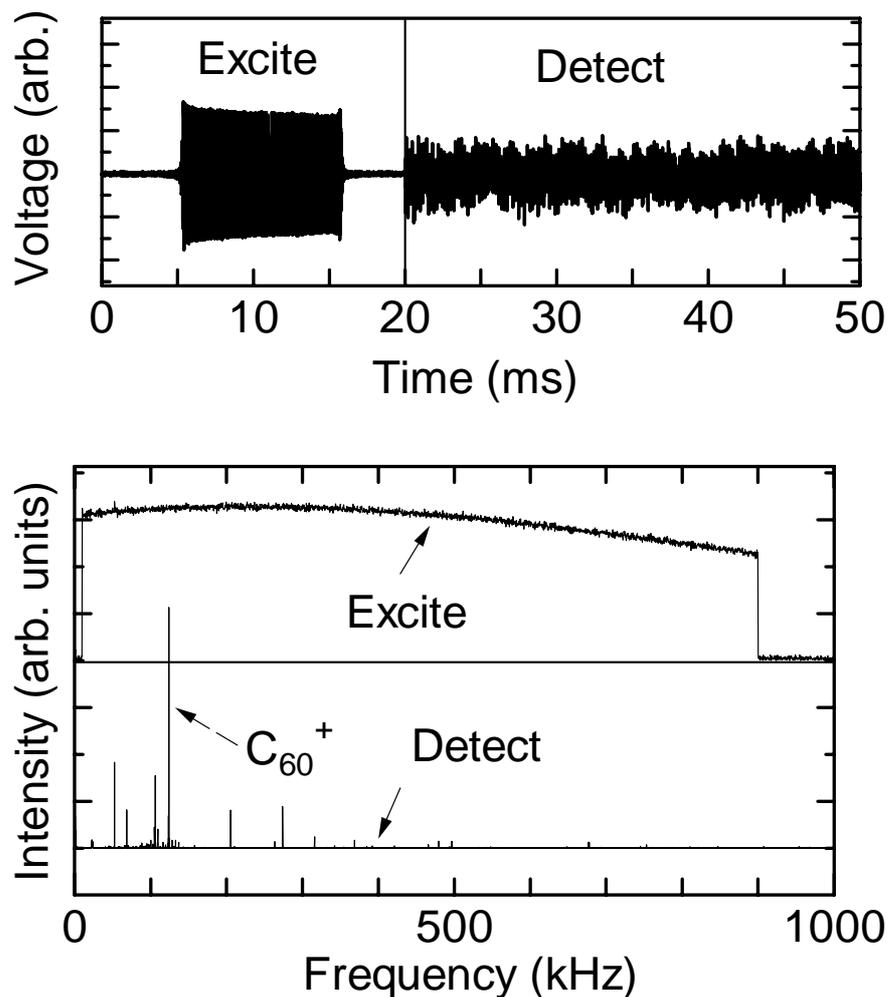


Fig. 2-7 励起波形と検出波形の例

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，理論的には $15 \sim 20\text{ eV}$ 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 $750\text{ amu} \sim 1,000\text{ amu}$ (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．減速管の電圧に対して質量スペクトルが大きい方にシフトしていく様子が分かる．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，この幅は Si の天然同位体 (Si^{28} : 92.23% , Si^{29} : 4.67% , Si^{30} : 3.10%) 分布によるもので理論値と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．まず，ICR

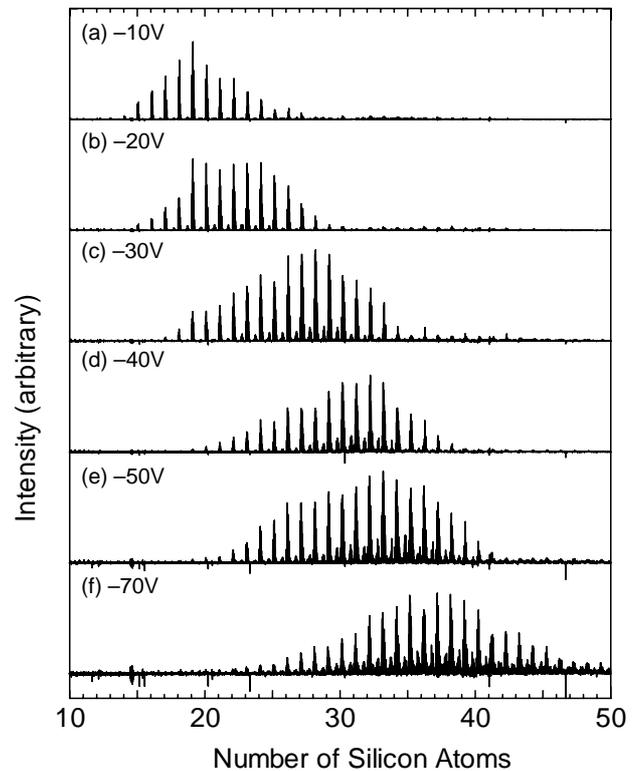


Fig. 2-8 減速管による質量選別

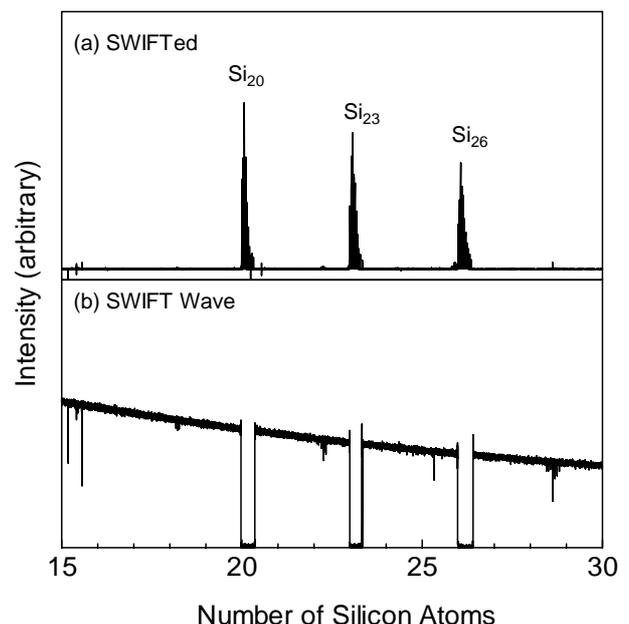


Fig. 2-9 SWIFT の原理

セルに留まったシリコンクラスターに対して Si_{20} , Si_{23} , Si_{26} のサイズのクラスター以外が共鳴して励起される波をかける。(Fig.2.9-b) 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 Si_{20} , Si_{23} , Si_{26} 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。(Fig.2.9-a)

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。また, 適当な SWIFT 波をかけることにより, ただ一つのサイズのクラスターを残したり, 任意の種類をセル内に留めることも可能である。

2.4 反応

2.4.1 クラスターの冷却 (thermalize) 及びアニーリング

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。気相中のクラスターの実験ではクラスターの内部温度による影響を大きく受けるため、反応実験を行う前にクラスターの温度条件を整えなければ定量的、定性的な議論をすることができない。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 という方法がある。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。

また、クラスターの構造をより安定化させる方法としてアニーリングと呼ばれるものがある。アニーリングにも種類があるが、本研究で行ったものはレーザーアニーリングと呼ばれるもので、微弱なレーザー光をクラスターに照射しクラスターに何らかの変化を与えようとするものである。

2.4.2 反応の手順

ここで反応実験の手順を説明すると、まずレーザー蒸発法により生成されたクラスター群を直接 ICR セル内に導入する。その後 SWIFT により必要なサイズのクラスターをセル内部に残す。セル内部に残されたクラスターに対して Ar 分子を衝突させ冷却し、十分冷えたクラスターに対してアニーリング及び反応ガスとの反応実験を行う。ただし、アニーリングとはいえクラスターにレーザー光を照射するためクラスターの温度が上昇すると考えられるのでここでも Ar 分子により冷却を行う。

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 に本研究で用いる FT-ICR 質量分析装置と超音速クラスタービームソースの全体図を示す。

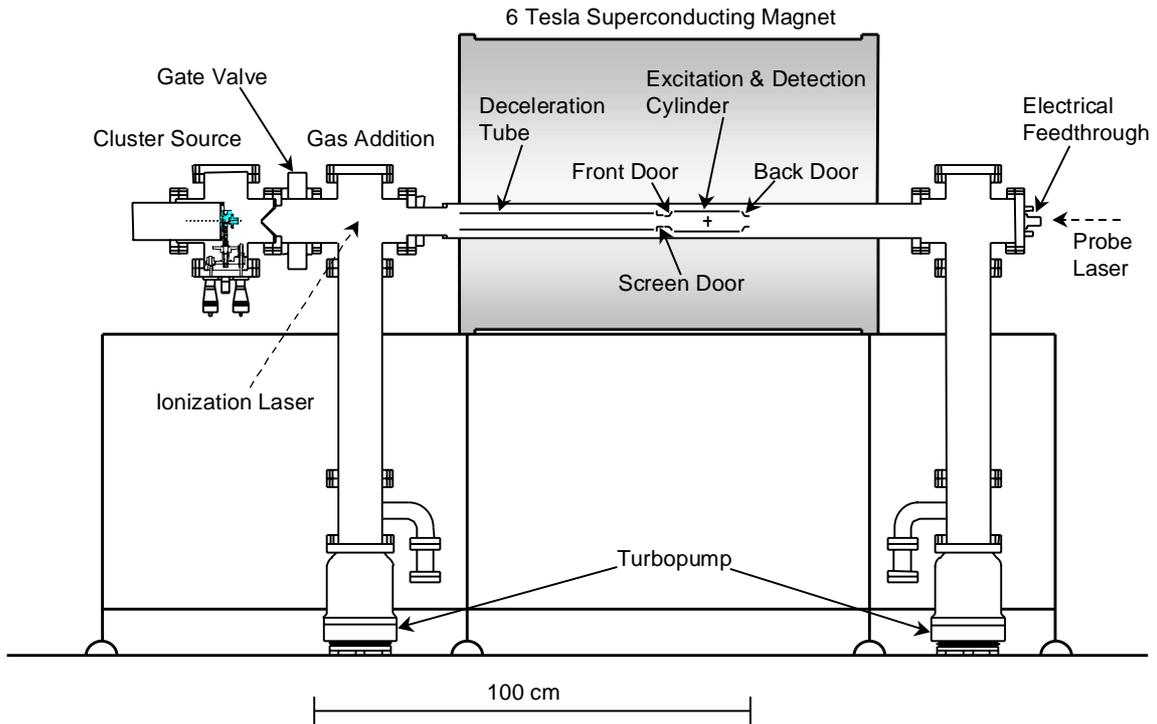


Fig. 3-1 FT-ICR 質量分析装置全体図

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前段のターボ分子ポンプ(50ℓ/s)、ターボ分子ポンプ(300ℓ/s)が電磁バルブを介して直列につないであり、背圧 3×10^{-10} 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られており、イオンゲージで各装置部の圧力(N₂:monitored)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。また、ロータリーポンプと電磁弁との間はタイミングバルブを取り付けており、停電の際チャンパー内へのオイルの逆流を妨げるようになっている。

次に Table3-1 に各部品の製造元、型番などを示す。

Table 3-1 FT-ICR 質量分析装置各部

| 部品 | 製造元 | 型番 |
|----------|----------|-----------------|
| 真空チャンバー | 日本真空株式会社 | |
| ロータリーポンプ | 日本真空株式会社 | |
| ターボ分子ポンプ | 日本真空株式会社 | UTM-50, UTM-300 |

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。

約 10 気圧のヘリウムガスライン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、レーザー照射により蒸発したサンプル分子は Waiting Room 中でヘリウム原子と衝突することにより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、超音速膨張により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、 1.8×10^3 m/s であると見積もられている。

サンプルホルダーはアルミニウム製であり、これに直径 10mm、厚さ 1mm ほどのシリコンのディスクを真空用接着剤（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して、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 質量分析装置にある程度幅が絞られているクラスター群のみを導くため、スキマー(2mm)を通し水平速度成分をもつクラスター群を取り出している。また、サンプルとしては、シリコンだけでなく他の固体試料を取り付けることができる。

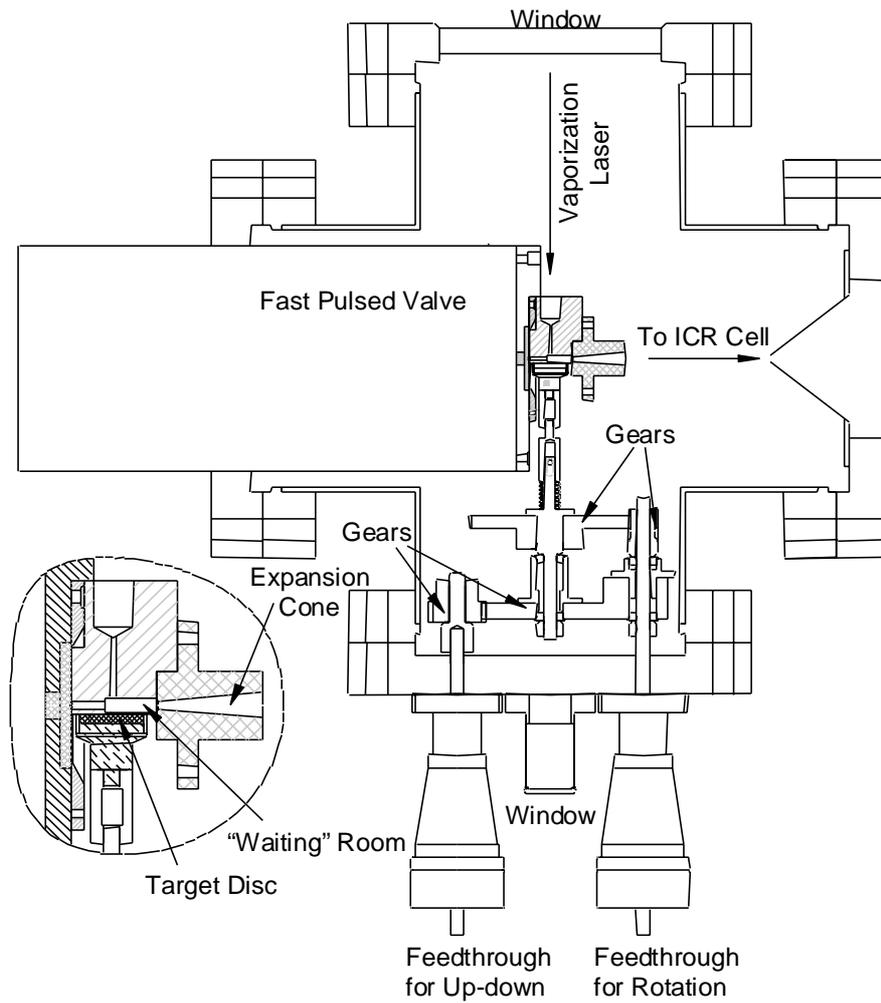


Fig. 3-2 クラスターソース概略図

PSV バルブ

製造元 R. M. Jordan Company

仕様 パルス幅 $50 \mu\text{s}$

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 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。

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、2 枚の励起電極 (Excitation : 120 ° sectors) と 2 枚の検出電極 (Detection : 60 ° sectors) がそれぞれ対向するように配置されている。励起電極板には周波数平面で作成した任意波形を逆フーリエ変換して求めた励起信号を、高速任意波形発生装置 (LW420A : LeCroy) から入力し、検出電極板に流れる微弱な電流を差動アンプへ通し、デジタルオシロスコープに取り込む。

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円錐型の電極 (開口部 22mm) 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おりこの電圧の壁を乗り越えることのできるエネルギーを持ったクラスターだけが中央の開口部を通過してセル部に入ることができる。

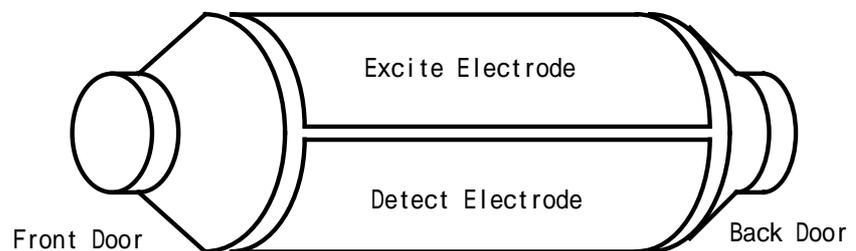


Fig.3-3 ICR セル部概略図

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 (~ 数分) 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だけでなくセル内に保持したクラスターに対し様々な実験 (分解, 反応, アニールなど) を行うことが可能となっており、同じ質量分析装置である TOF 型に比べて大きなアドバンテージを持っている。

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、レギュレーターにより、反応ガスは 0.02 ~ 0.03 [MPa]、冷却ガスは 0.1 ~ 0.2 [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。反応ガスと冷却ガスは、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パルス的に制御することが可能で、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 で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

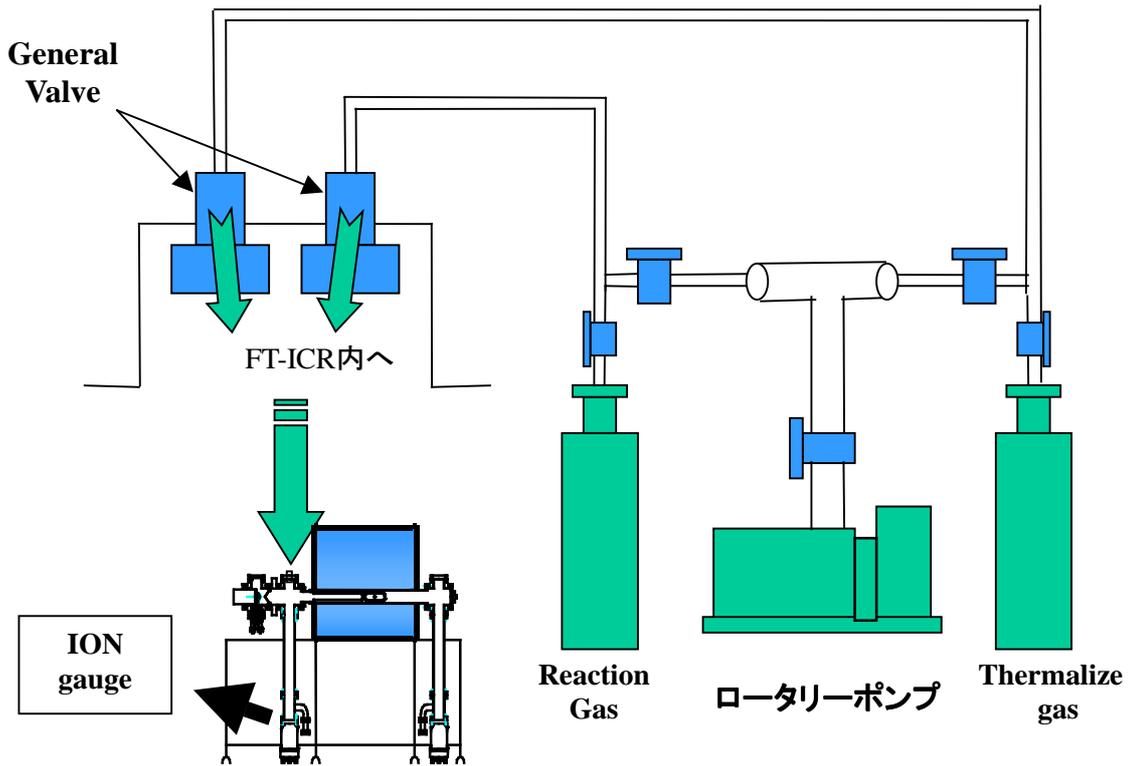


Fig. 3-4 反応ガス及び冷却ガスの配管図

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。

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であり、超伝導状態を保つため、常に全体が液体ヘリウムに浸かっ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

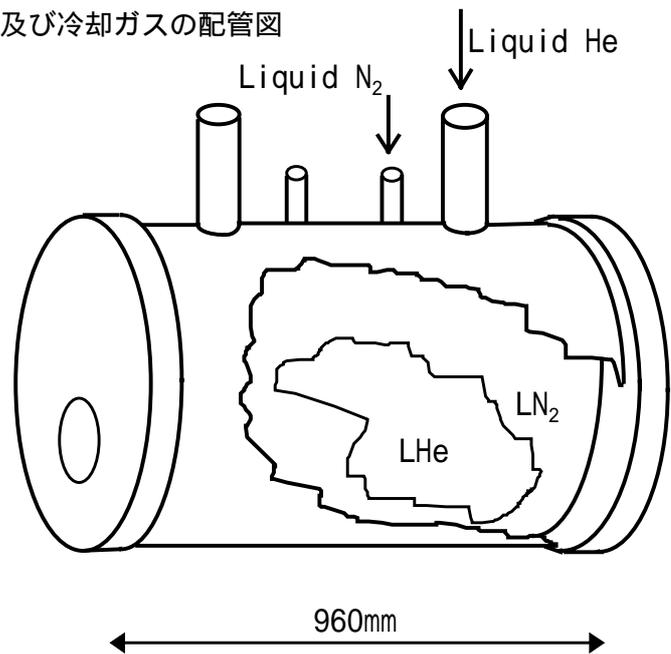


Fig.3-5 6Tesla 超伝導磁石の概略図

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．また、蒸発した液体窒素は冷凍機により凝縮されるようになっており、そのため全体量はそれほど多くないものの、夏場においてもおよそ1～1.5ヶ月程度充填しなくても良い．

3.1.6 光学系

光学系の配置図を Fig.3-6 に示す．

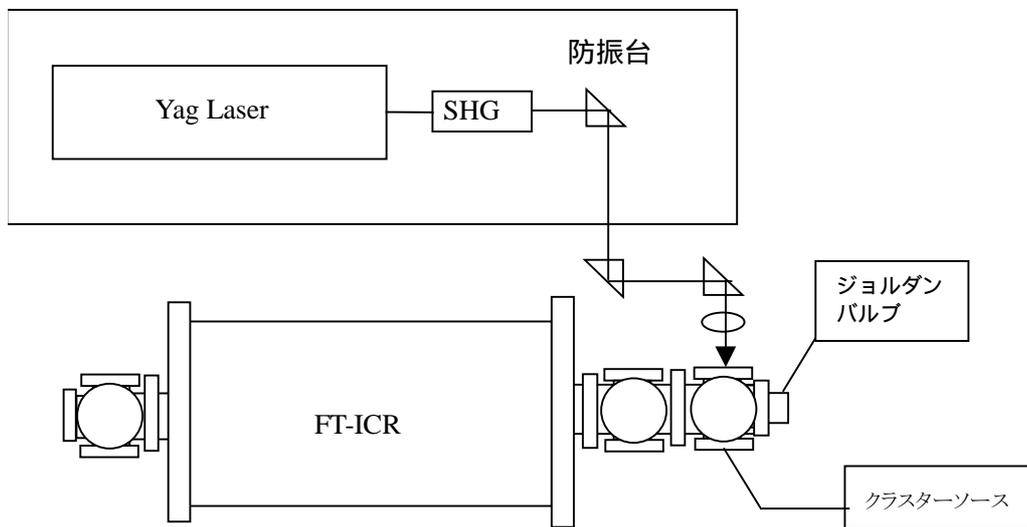


Fig. 3-6 光学系配置図

蒸発用レーザーの仕様は以下のとおりである．

Nd : YAG レーザー (2nd harmonic, 10Hz, 532nm)

製造元 Continuum

形式 Surelite1

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 スイッチがはいるまでの時間により決定される．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．本実験では蒸発レーザー径をサンプル上でおよそ 1mm , 10 ~ 15mJ / pulse となるようにしている．

3.1.7 制御・計測システム

Fig. 3-7 に制御・計測システムの概略図を示す

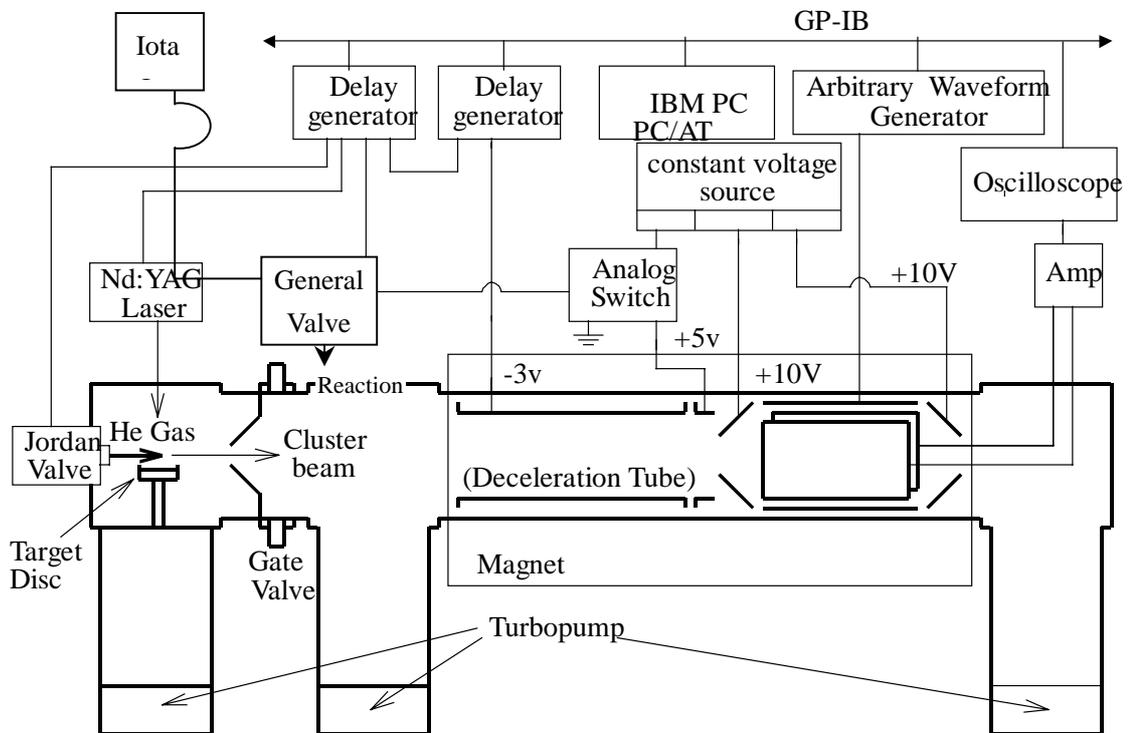


Fig.3-7 実験装置の制御・計測システム

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、差動アンプにより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 (Fig. 3-8)、事前にセットされたタイミング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

作動アンプ

製造元 Stanford Research Systems, Inc

形式 SR560

次に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。

レーザー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の -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、Fig. 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。

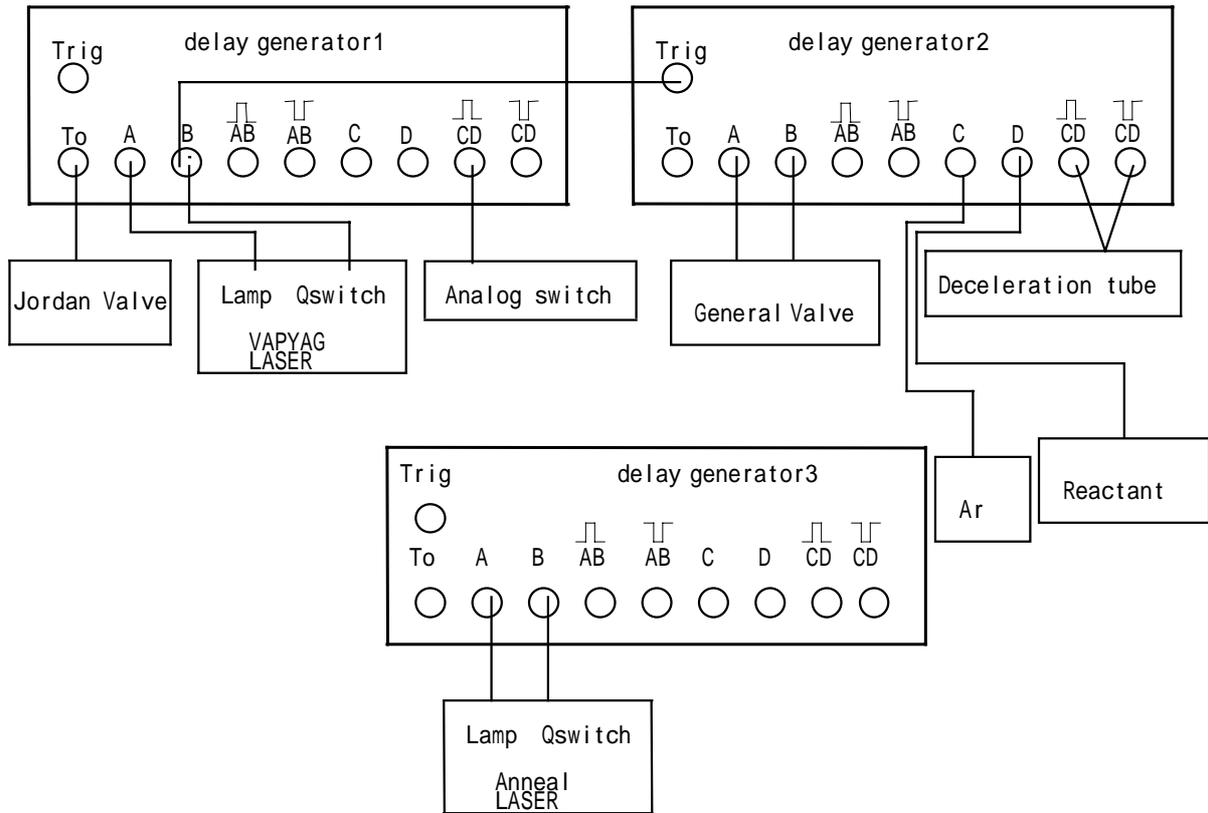


Fig. 3-8 ディレイパルスジェネレーター周りの接続

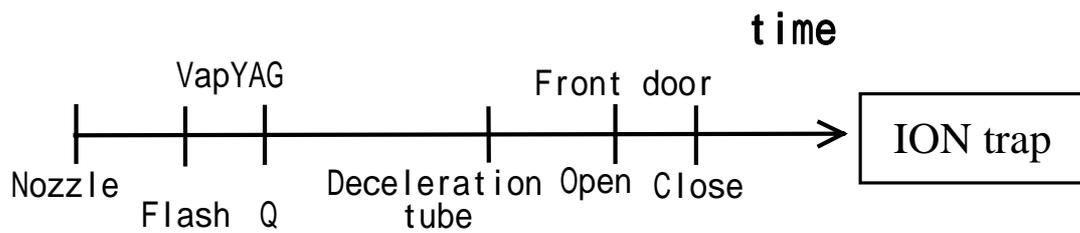


Fig. 3-9 ディレイパルスジェネレーターのタイミングチャート

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，クラスター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) ヘリウムガスポンベを開放し，レギュレーター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) 反応ガスポンベと緩衝ガスポンベを開放し，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 実験条件とパラメーター

クラスターを生成するに当たって本実験装置には様々なパラメーターがある。次にそれを示す。

- (1) レーザーパワー
- (2) レーザー照射時間
- (3) パルスバルブに流す電流値
- (4) 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
- (5) 減速管の電圧
- (6) フロント，リア両電極の電圧
- (7) スクリーンドアのタイミング

以上である。

(1)についてはサンプル試料を蒸発させるため，ある程度試料の種類によるが本実験ではシリコンを蒸発させるため約 10mJ/pulse から 20mJ/pulse 程度にした。試料の状態にも左右されるため，古くなってくると全般に強くする必要がある。

(2)については生成するクラスター量に関わるが，今回は 10s に固定した。

(3)，(4)については過去の実験結果より両方とも waiting room 内の圧力をあげることでその効果は同じようなものであることが分かっているため，今回の実験では(4)を変化させることにより waiting room 内の圧力を調節することにした。(3)は 3.5kA，(4)は 380 μ s ~ 395 μ s である。

(5)はセル内に残したいクラスター群のだいたいの分布を決定するパラメーターであり，今回は 5V から 70V 程度の電圧をかけている。

(6)はクラスターを閉じこめるためのものであるが，フロント 5V，リア 10V 固定である。

(7)は過去の研究からクラスター群の到達時間が分かっているため固定した。

4.2 実験結果・考察

4.2.1 エチレンガスとの反応

Fig. 4-1 に反応実験の手順を示す．Fig. 4-1(a)はレーザー蒸発法により生成され ICR セル内にトラップされたクラスタの質量スペクトルである．大きなピークの間にあるシグナルは試料表面，及び He ガスなどに含まれている酸素，水による酸化物と水和物である．Fig. 4-1(b)は，セルにトラップされたクラスタに対し SWIFT(Stored Waveform Inverse Fourier Transform)という手法を用い，目的とするサイズ(Si_{17}^+)以外のクラスタをセルから追い出した後，クラスタの内部温度を下げるため Ar ガス(1×10^{-5} Torr 室温)と衝突させ室温程度まで冷却した状態のスペクトルである．

Fig. 4-1(c)(d)(e)は，このようにしてある程度条件の整ったクラスタに対し，それぞれ 0.2,1,5sの間エチレンガス(1×10^{-5} Torr 室温)を反応させた結果である．エチレン分子が次々に吸着するが 1s の反応後には反応が進まなくなっている．これ以上反応が進まないことを確認した上で，この状態を反応の最終状態と見ることにした．

無制限にエチレンが吸着するのではなく，あるところで反応が終了するということからクラスタとエチレンが吸着反応をするのであって，エチレン同士が吸着しポリマーを形成するとは考えられない．また，エチレン分子が 2 個吸着した状態のスペクトルが強いピークを示していることから， Si_{17}^+ には二つの非常に反応性の高いサイトが存在しているということがうかがえる．

Fig. 4-2 にシリコンの 11 量体から 20 量体までの，エチレンと反応させたときの最終状態を示す．

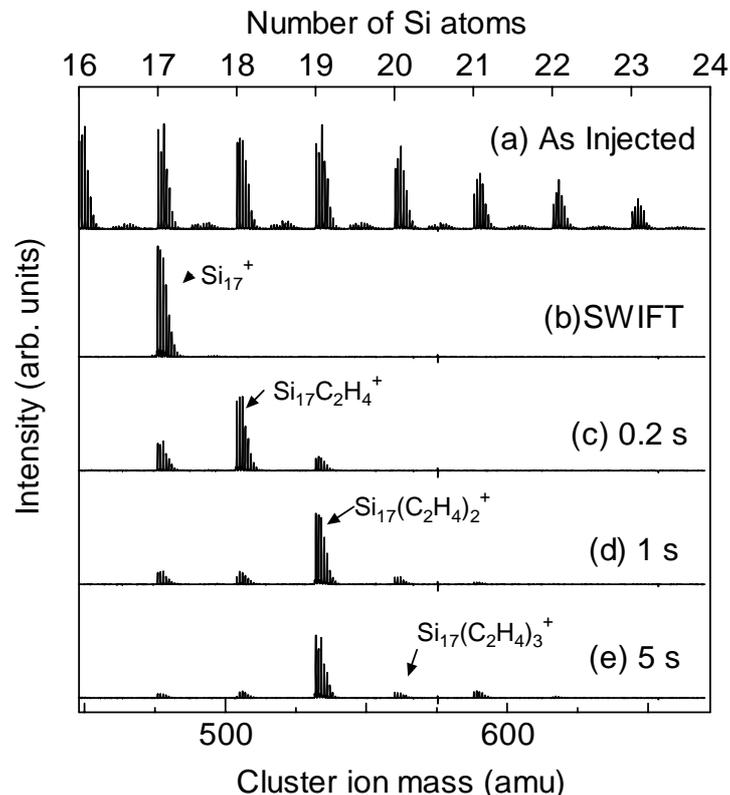


Fig. 4-1 実験手順

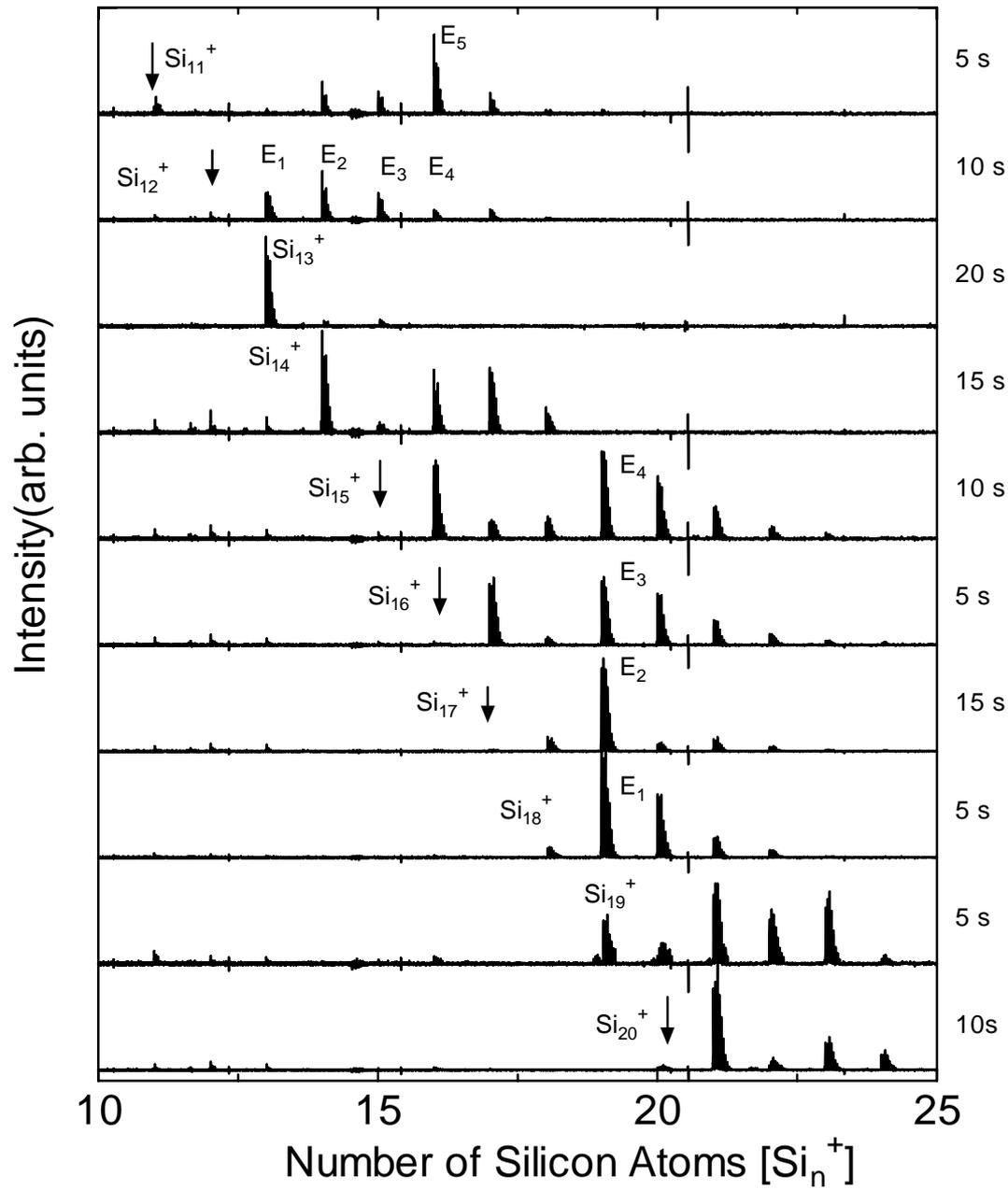


Fig. 4-2 反応の最終状態

Fig. 4-2 の各サイズにおけるグラフの右端の数字は、反応エチレンガスとの反応時間を表しており、反応が最終状態となったものと見なしている状態である。このように各サイズを並べて見ると、反応の様子が大きく異なっており、特に 13 量対が反応しない様子が分かる。また、改めてクラスターサイズによる性質の違いが分かる。次にこのグラフを元に、各サイズにおける反応定数を求めてみた。反応定数は次のように求められる。

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

ここで $[\text{Si}_n^+]$ 、 $[\text{C}_2\text{H}_4]$ は濃度を表し、 k は反応定数を表している。今、反応前、後のシリコンの濃度をそれぞれ I_0 、 I とすると式(1)は次のように書き換えることができる。

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

$$[\text{Si}_n^+] \ll [\text{C}_2\text{H}_4]$$

このように考えると、縦軸を \log で、横軸を反応時間 t とエチレンの濃度 $[\text{C}_2\text{H}_4]$ の積でとったときグラフは Fig. 4-3 に示すように傾き k の直線を示すはずである。しかし、あるサイズにおいては明らかに曲線を示すものが見られた。この原因としてシリコンクラスターに少なくとも反応速度の大きいものと、小さいものの二つの構造異性体が存在していることが考えられる。そこで式(2)に対して、反応定数の大きなもの (k_1) と小さなもの (k_2)、さらにその二種類の存在比を p 、 $(1-p)$ を用い式(3)のように表した。

$$\frac{I}{I_0} = p \cdot \exp(-k_1 \cdot t) + (1-p) \cdot \exp(-k_2 \cdot t) \quad (3)$$

このようにしてフィッティングしたのが Fig. 4-4 である。同様の方法を用い各サイズについて反応定数を求めた。Fig. 4-5 にはその値を示すが、各サイズの二つの点は反応定数の大小を表しており、各サイズにおける反応定数の値は存在率をかけることにより見積もっている。

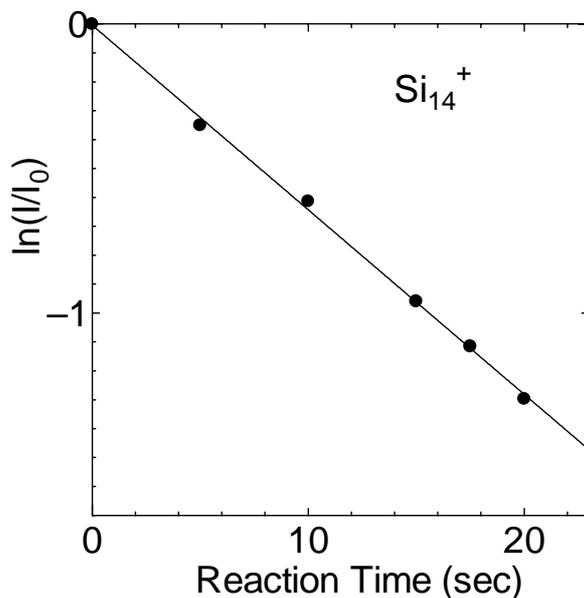


Fig. 4-3 Si_{14}^+ の反応定数

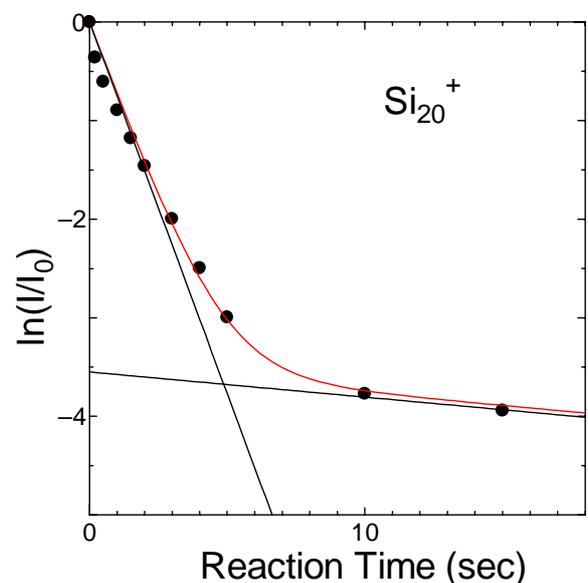


Fig. 4-4 Si_{20}^+ の反応定数

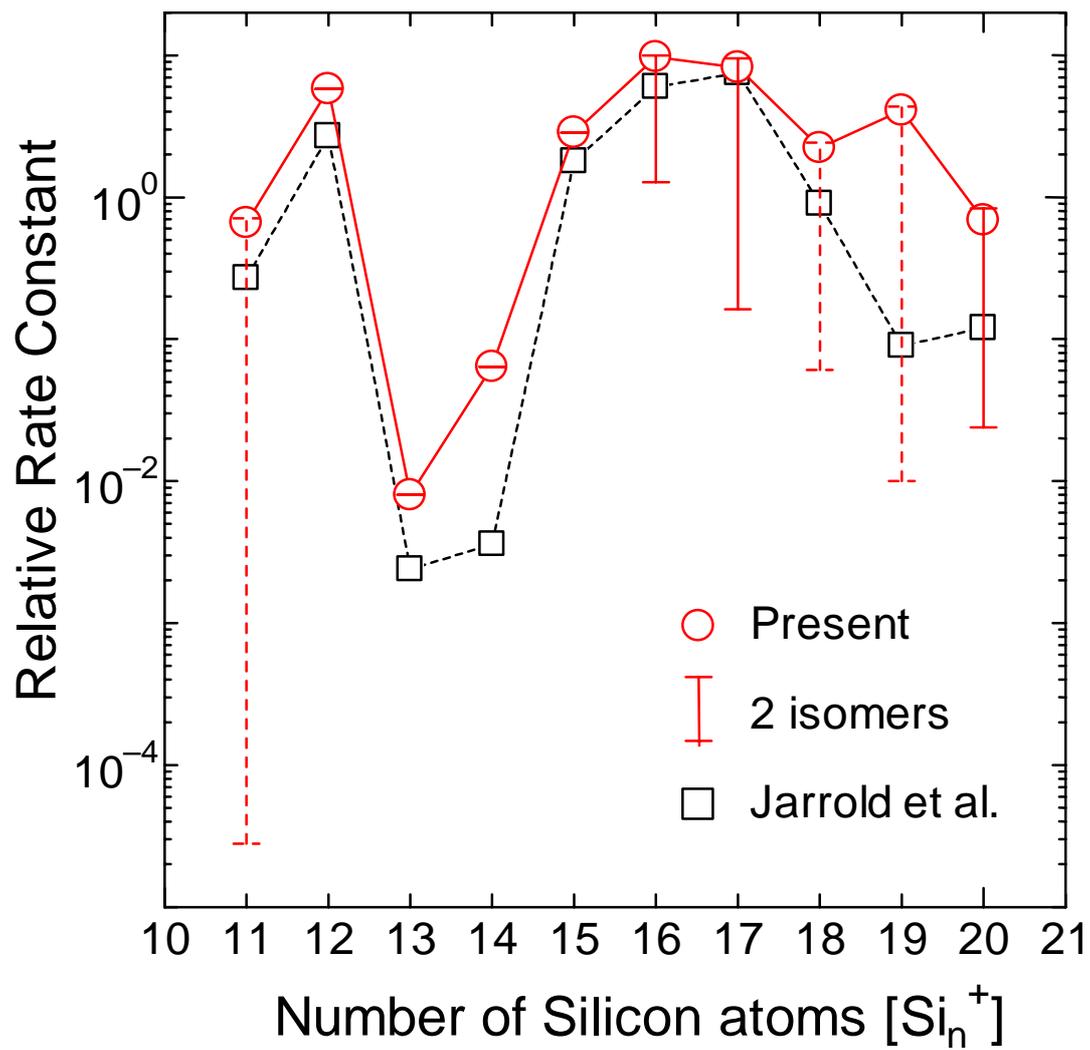


Fig. 4-5 相对反应定数

Fig. 4-5 には比較対照として Jarrold[6] [7] [8]らのイオンドリフトチューブによる結果をのせている．反応定数の傾向は同じものの Jarrold らの結果とは一部 isomer の有無，14 量体が化学平衡の状態であるといった細部では異なった結果が得られている．この原因は FT-ICR では非常に速い反応を見ることができず，またイオンドリフトでは逆に非常に速い反応を見ているところによるものかもしれない．

また，各スペクトルを横方向に拡大して詳しく観察したところ，Fig. 4-6 において，図中に丸で囲んだスペクトルに異常が見られた．検討した結果これはクラスターに水素原子が吸着したために，アイソトープの分布，およびマスがずれているものと考えられる．

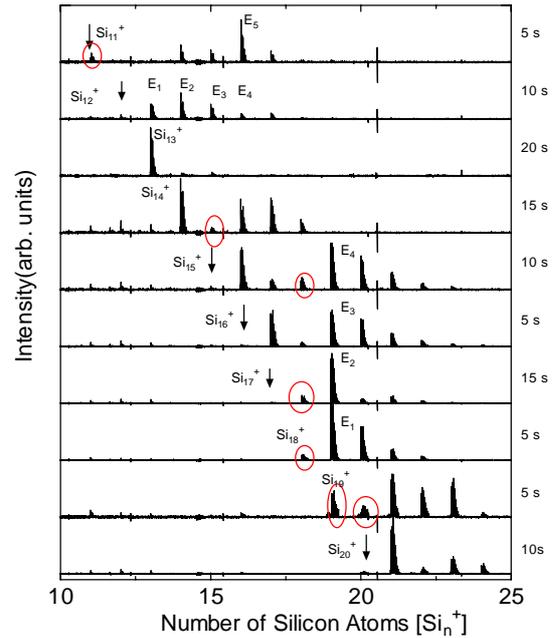


Fig. 4-6 反応の最終状態

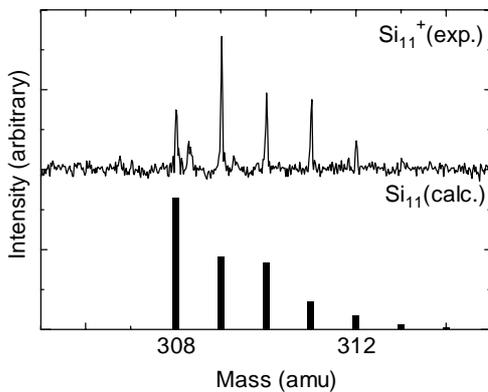


Fig. 4-7 水素の吸着 1

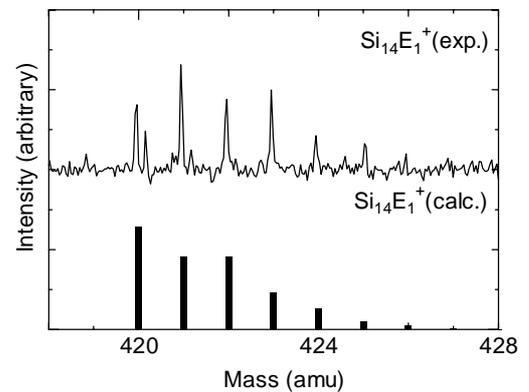


Fig. 4-8 水素の吸着 2

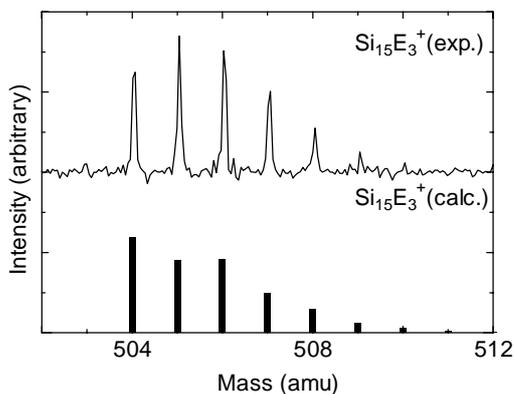


Fig. 4-9 水素の吸着 3

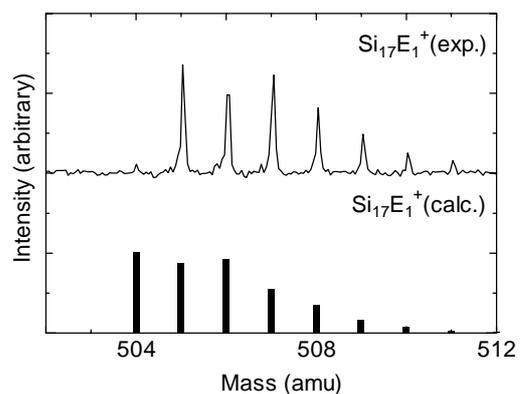


Fig. 4-10 水素の吸着 4

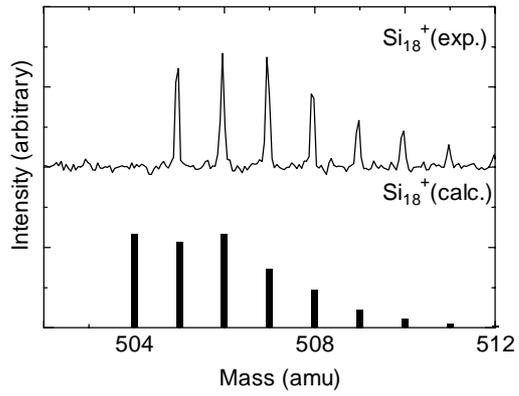


Fig. 4-11 水素の吸着 5

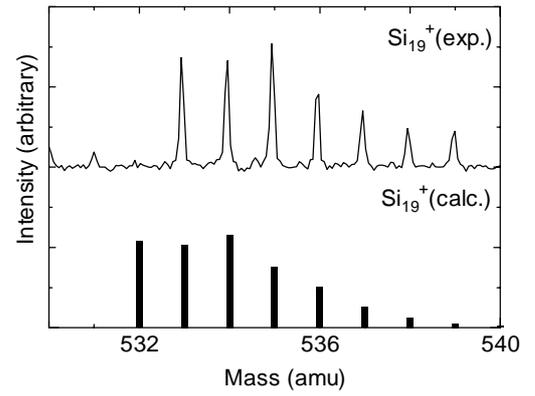


Fig. 4-12 水素の吸着 6

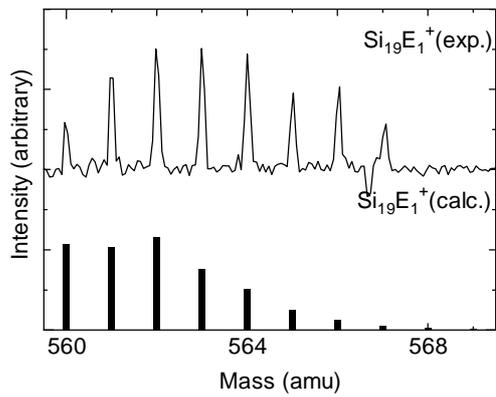


Fig. 4-13 水素の吸着 7

Fig. 4-2 から分かるようにこの反応実験では $\text{Si}_n(\text{C}_2\text{H}_4)_m^+$ が反応生成物として現れるが、 $n+m=19$ に当たるサイズが安定的に生成されることが分かった．また、シリコンクラスターとエチレン分子の結合の仕方は、クラスターに局所的に存在する反応性の高いサイトに対し、エチレンが炭素同士のダブルボンドを切りそれぞれがシリコン原子と結合すると考えている(Fig. 4-14)．そのため非常に反応性の高いサイトに水素原子が吸着しているとエチレンはダブルボンドを切ってまでシリコンクラスターと結合しようとしないうか(Fig. 4-15)、一瞬結合したとしても非常に不安定なため短い時間しかその状態を保つことができずに結合が切れエチレンに戻ったり、水素原子と結合しエタンとなってしまうと考えている．また、無限にエチレンが反応した状態が現れないためエチレンどうしがポリマーを形成することはないと考えられる．以上の理由より水素原子により反応が terminate させられると考える．

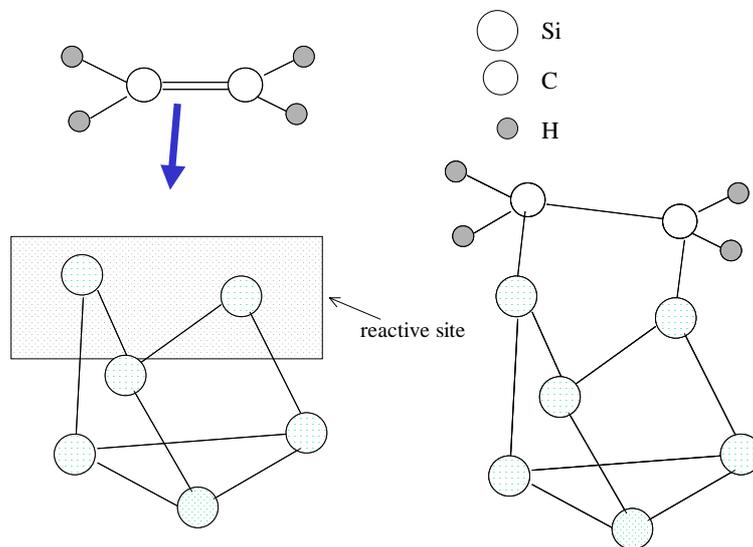


Fig. 4-14 反応模式図

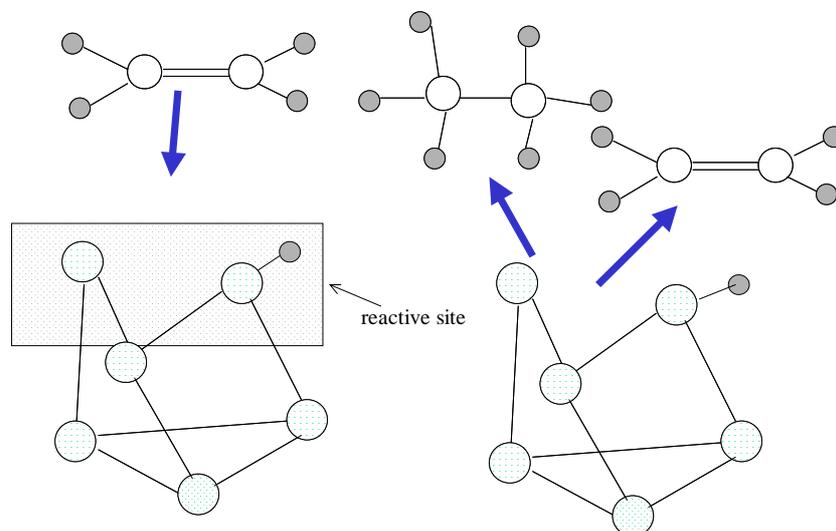


Fig. 4-15 反応模式図 2

4.2.2 レーザーアニーリング

前述の通りレーザーアニーリングとは微弱なレーザー光をクラスターに照射し何らかの構造変化を促すものである。本実験では、Nd: YAG laser の 3 倍波(355nm, 3.51eV)を用いた。Fig. 4-16 は SWIFT により 20, 23, 26 量体のクラスターをセル内に残し、エチレンガスとの反応結果にアニーリングをしたときとしなかったときで明らかな変化が起きるかを観察した。残念ながらこのサイズにおいてアニーリングによる明らかな差異は見る事ができなかった。この理由として次にあげることが考えられる。

- (1) レーザー光が当たっていない
- (2) 一光子あたりのエネルギーが小さく効果がない
- (3) サイズが比較的小さなところでは構造がある程度限られてしまう

まず(1)については事前に反応物をとばすなどして十分確認しているため今回は考えないものとする。次に(2)については確かに考えられることであり、一光子でだめならレーザーのパワーを上げて多光子をクラスターに吸わせるという方法があるが、後で述べるようにレーザーパワーをあげたところクラスターが壊れてしまった。最後に(3)については一般に小さなサイズほど構造の自由度が低いのでアニーリングによる構造の変化(化学反応に影響するような)を起こしにくいということは十分考え得ることである。

Fig. 4-17 は SWIFT により 36, 39, 42 量体をセル内に残し先ほどと同様の実験を行ったものである。今度は先ほどと異なりアニーリングによる効果が十分確認できた。レーザーパワー先ほどと同じで $2\text{mJ}/\text{cm}^2 \cdot \text{pulse}$ である。図より 36 量体はアニーリングにより反応性が高まり、39 量体は反対に反応性が低くなっている。42 量体に関してはどちらとも言えないが、先ほどのようにレーザーの問題で効果がないというより 42 量体自体にアニーリングによる化学反応性への効果がないと考える方が適当であると考えられる。

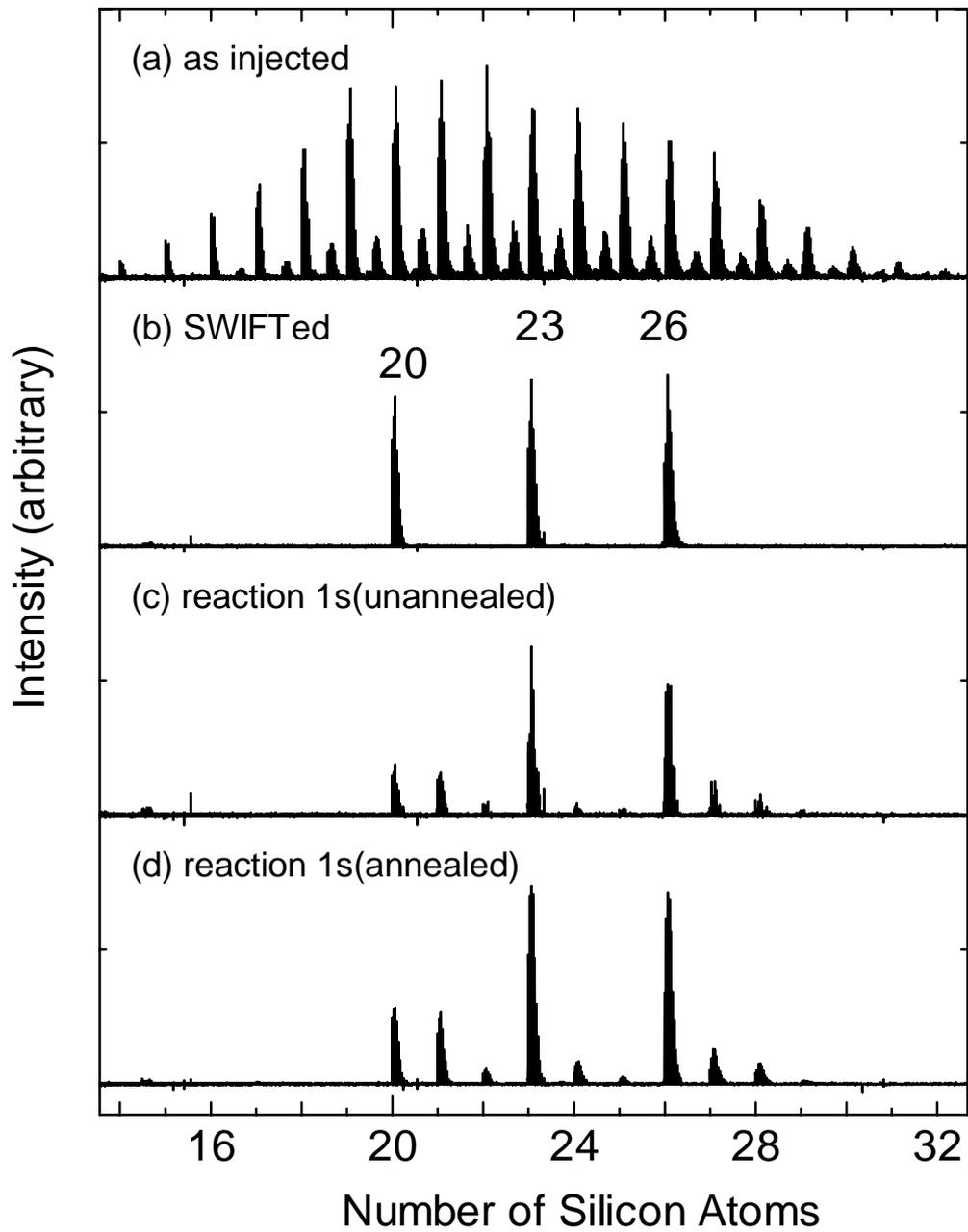


Fig. 4-16 Si_n^+ ($n=20, 23, 26$)のレーザーアニーリング

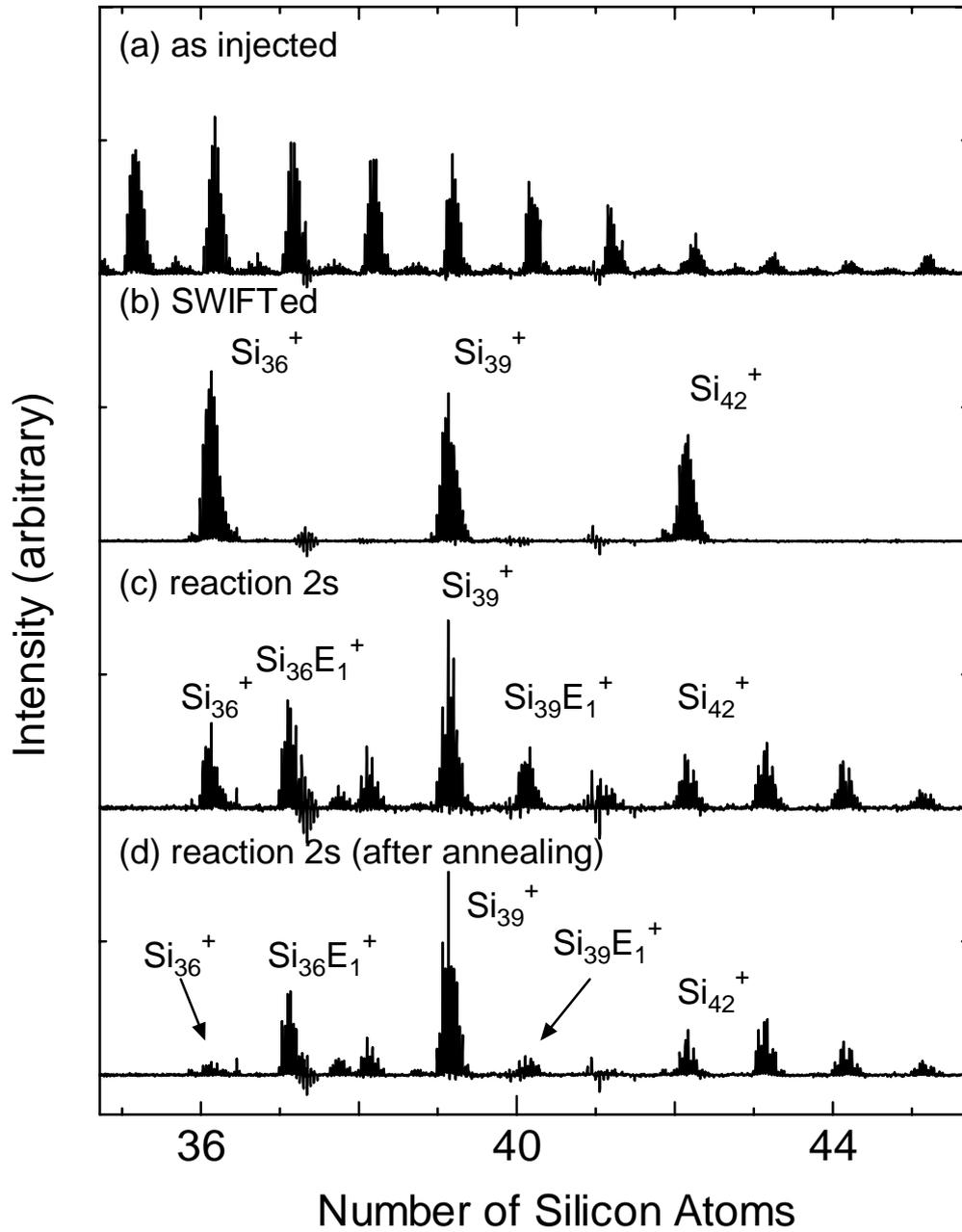


Fig. 4-17 Si_n^+ ($n=36, 39, 42$)のレーザーアニーリング

4.2.3 一酸化窒素との反応

Fig. 4-18 に一酸化窒素(NO: 1×10^{-6} Torr 室温)とシリコンクラスター(Si_n^+ : $n=20-29$)の反応結果を示す．一酸化窒素との反応はエチレンの時とは異なり，ただ単に反応ガス分子がクラスターに吸着するのではなく， Si_{23}^+ と Si_{24}^+ を境に解離反応と置換反応という異なる現象が起きていることが分かる．サイズによらず初期的な反応は，Si 原子の引き抜き反応と考えられる．(式(4))



その後サイズの小さなクラスターでは，反応による熱を自分の振動モードで吸収しきれないため解離することによりそのエネルギーを稼ぐとも考えられるが，24 量体以上のサイズでは反応の様相が極めて顕著に変わるため，24 量体以上ではもともとの幾何学構造が異なることが示唆される．式(4)のような単純な引き抜き反応は，バルクで考えられている反応に非常によく似ていることから，クラスターの構造がバルクに似た構造に近づいているのではないかと推測される．

Fig. 4-19 は比較のために Si_n^+ ($n: 21-30$)についてエチレンとも反応させたものである．しかし，24 量体を境にした特別な現象は観察されなかった．これはエチレンとの反応が単なる吸着反応であり，反応性に富んだサイトに対して起きるため引き抜き，解離反応を起こす一酸化窒素とは反応機構そのものが異なるためであると考えられる．

Fig. 4-20 は参考のため Fig. 4-5 と同様の方法を用い相対反応定数の値の続きを 30 量体まで求めた．20 量体までとは異なり Jarrold らの結果と多少値がずれているようだがこれは 20 量体までの値を合わせたためであり本質的ではない．また，21 量体以下は時間経過を追っていないため多少の誤差はあるはずであり，それよりもこの領域においても反応定数の傾向が概ね一致しているということがわかる．

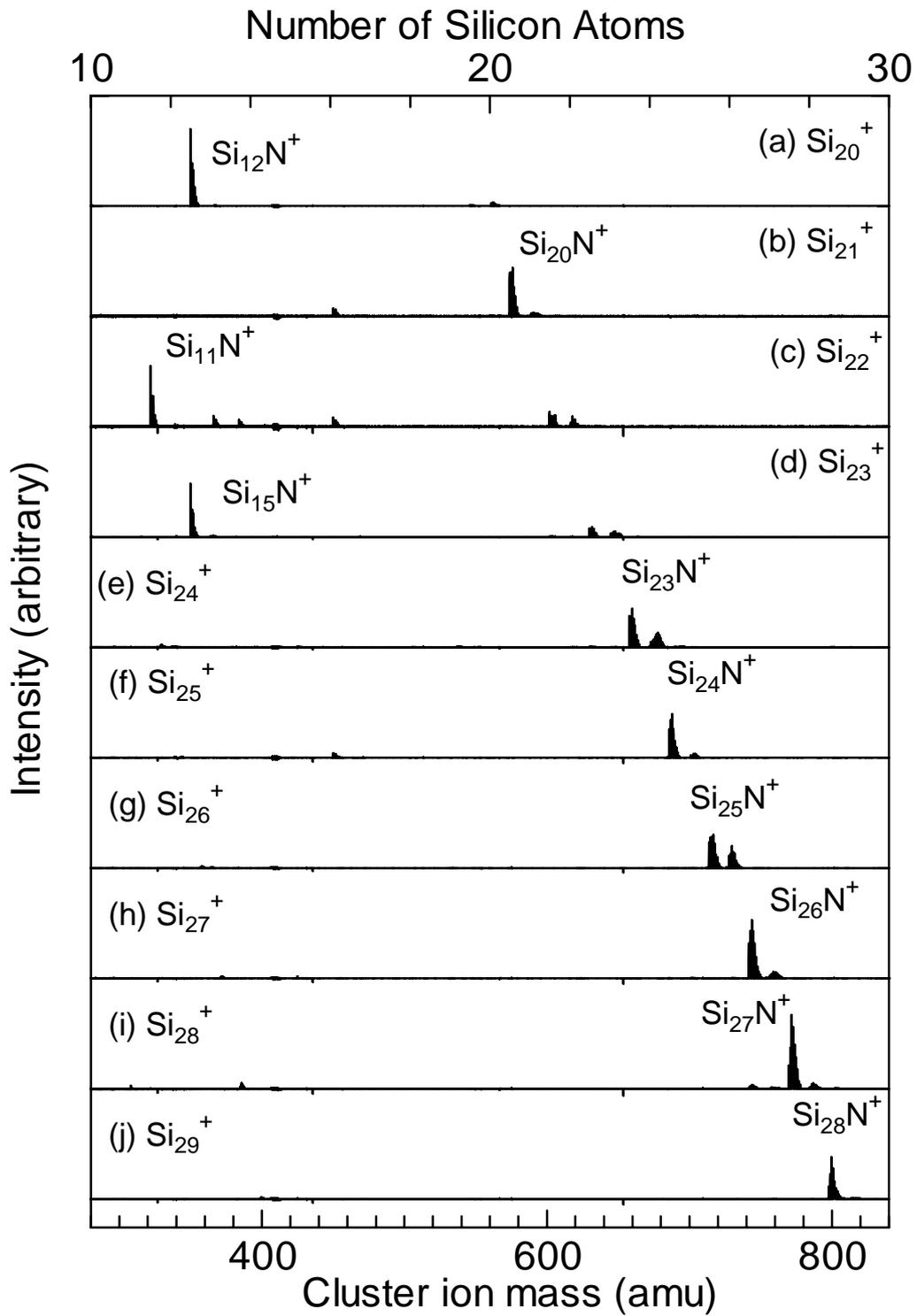


Fig. 4-18 シリコンクラスターと一酸化窒素の反応

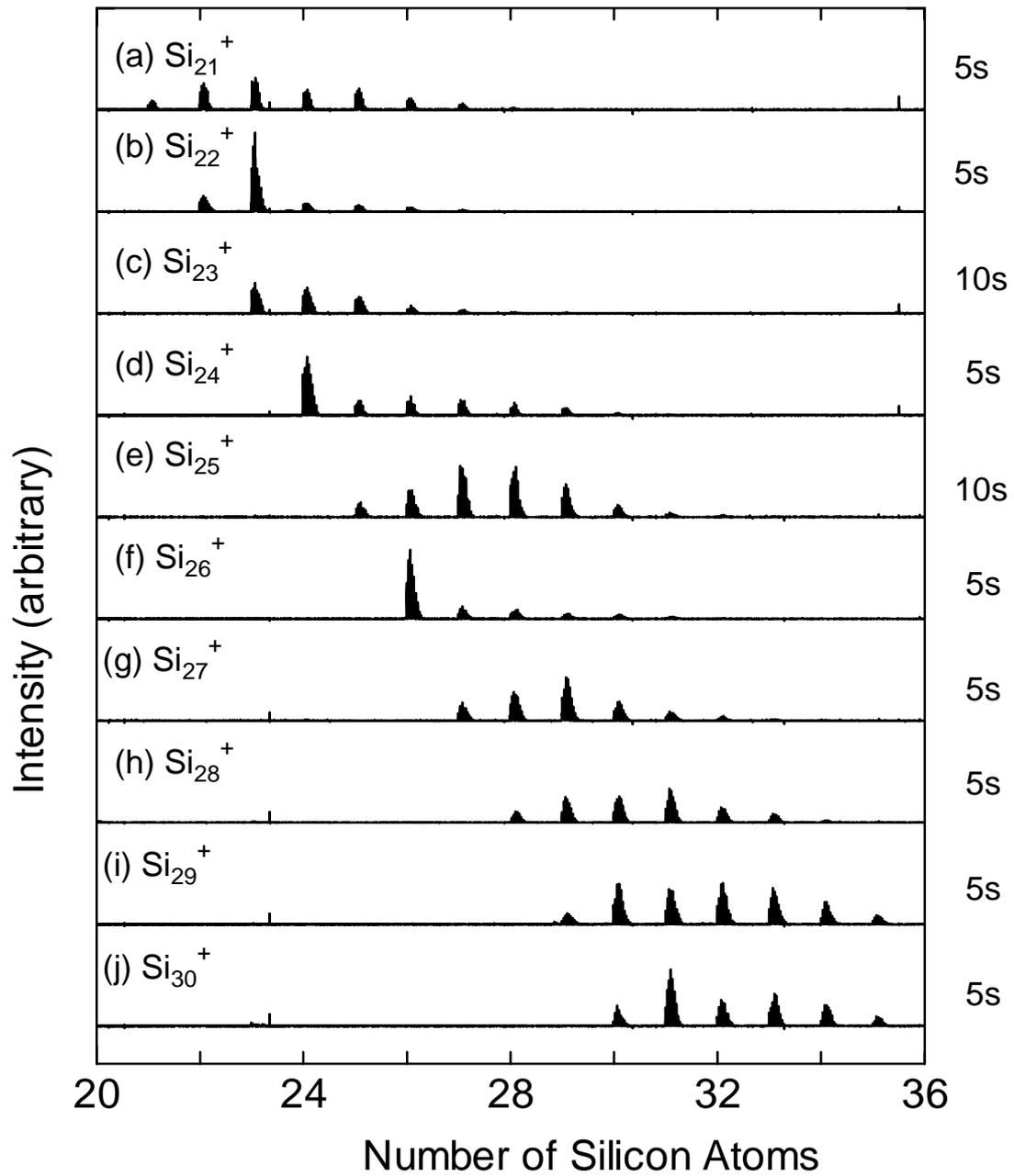


Fig. 4-19 シリコンクラスター Si_n^+ ($n: 21-30$)とエチレンの反応

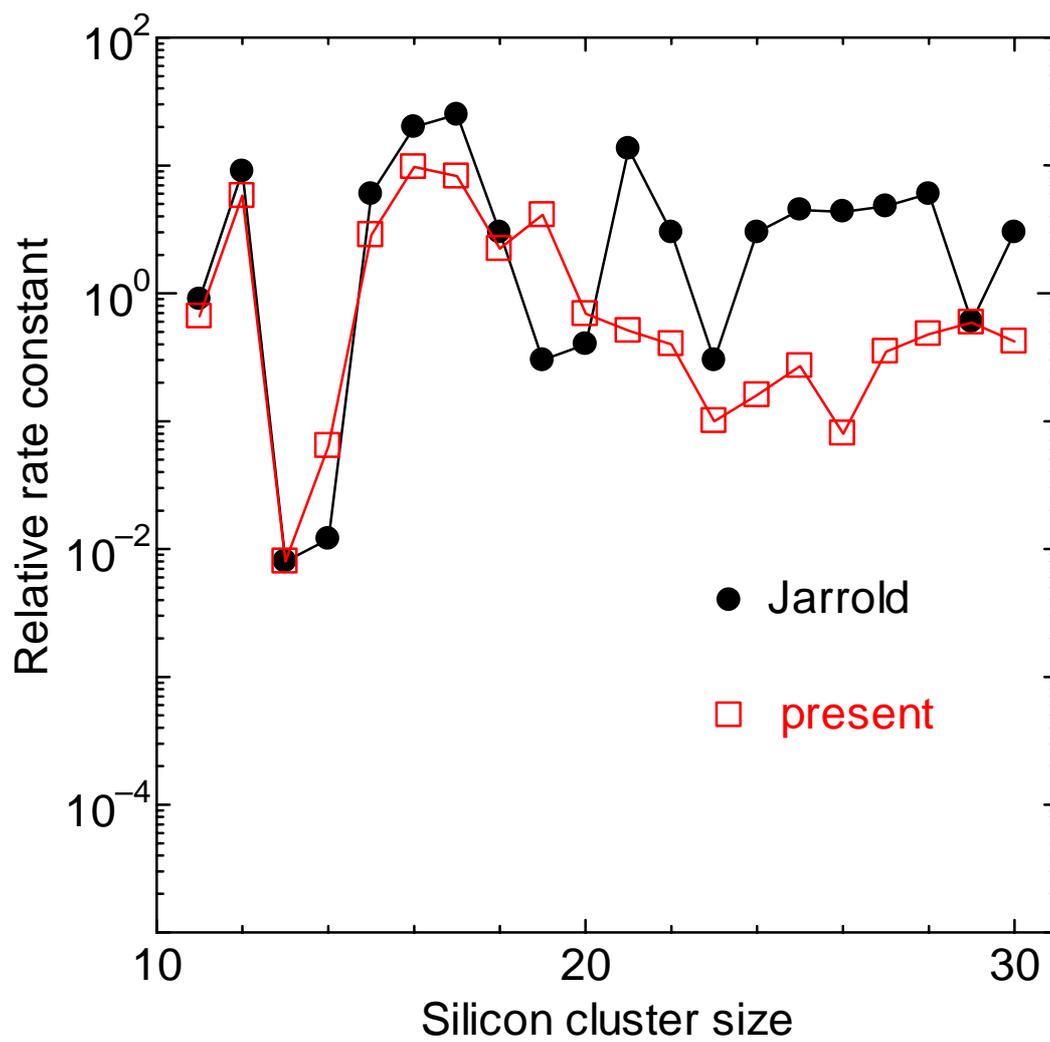


Fig. 4-20 Relative Rate Constant (Si_n^+ : 11-30)

4.2.4 シリコンクラスターの解離

Fig. 4-21, 22 にシリコンクラスター(Si_n^+ : 15-24)をレーザーで解離させた結果を示す。解離させたレーザーはNd: YAG(3倍波, 355nm, $2\text{mJ}/\text{cm}^2$ pulse, 20shots)とアニーリングの時とほとんど条件は同じである。前にも述べた通り本実験装置はイオンしかとらえることができないため、クラスターが崩壊した場合、イオンが残った方しか見ることができない。一般にサイズが大きいほど I.P. が低いため壊れたとき大きい方にイオンが残る傾向があるため 30 量体が壊れて 20 量体が見られたときは中性の 10 量体ができている可能性が高いと思われる。図から分かるようにほとんどのサイズで解離により 10 量体ができている。レーザーによる解離と一酸化窒素による解離のパターンが異なっているが、レーザーによる解離はほとんどがその熱エネルギーによるものだと考えられるため、やはり一酸化窒素によるシリコンクラスターの解離が反応による熱エネルギーだけで説明することができない。ここからも 24 量体を境におこる顕著な違いはその構造にも起因すると考えることが可能である。Table 4-1 に本実験の解離結果と他の実験の結果を示す。本実験では装置の関係で今回はシリコンの 7 量体以下は見ることができないが、それを考慮に入れると 3 つの結果がほとんど一致していることが分かる。尚、Zhang の結果においては太字は強く現れたものである。

Table 4-1 シリコンクラスターの解離

| Si_n^+ | 本実験 | Zhang et. al.[9] | Shvartsburg. al.[10] |
|-----------------|-----------|---------------------------------|----------------------|
| 15 | 8, 9 | 8, 9 | 8, 9 |
| 16 | 10 | 10 , 6, 4 | 10, 6 |
| 17 | 10, 11 | 10 , 11, 7 | 10, 11 |
| 18 | 11 | 11 , 15, 17, 8 | 11 |
| 19 | 9, 10, 12 | 9 , 10, 6, 7, 12, 13, 16 | 9, 12 |
| 20 | 10 | 10 , 6-11 | 10 |
| 21 | 11 | 11 , 6-10 | 11 |
| 22 | 12, 15 | 12, 15, 10, 6 | 12, 15 |
| 23 | 13, 16 | 10, 13, 11, 16, 6, 7 | 13, 16 |
| 24 | 14 | 14 , 11, 7, 10 | 14, 7, 11 |

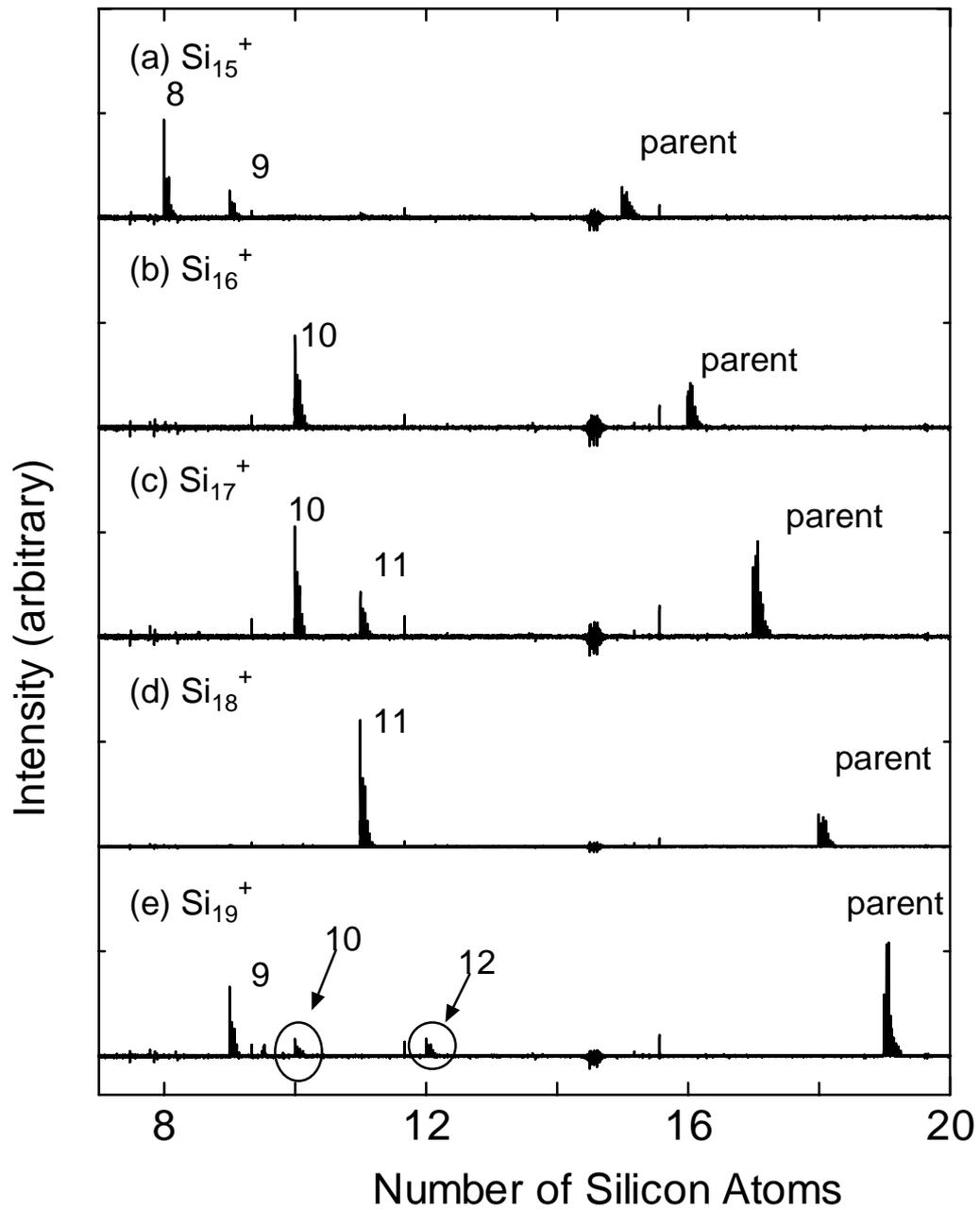


Fig. 4-21 シリコンクラスターのレーザー解離(Si_n^+ , n: 15-19)

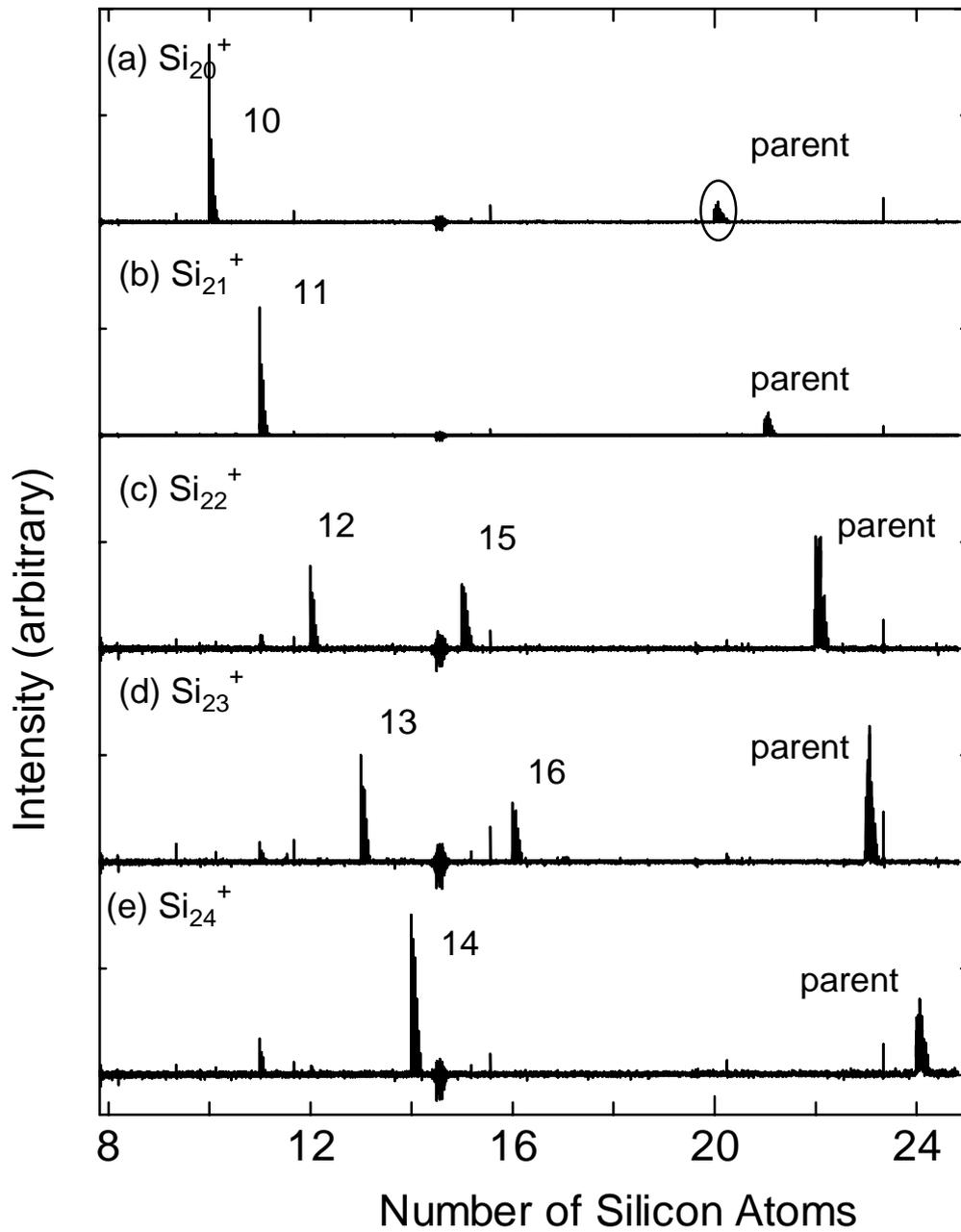


Fig. 4-22 シリコンクラスターのレーザー解離(Si_n^+ , $n: 20-24$)

4.2.5 シリコン 13 量体について

エチレンとの反応の節でも述べたが Si_{13}^+ はエチレンに対して非常に反応性が低い。同様の実験を一酸化窒素でも行った結果が Fig. 4-23 である。ここでも 13 量体は反応しないという結果が得られた。13 量体の非常に反応性が低いことは以前より知られていることであり、それゆえ構造が興味を持たれているが未だその結論は出ていない。本実験の結果から構造を決定することはできないし、構造が安定なものは反応性が低いという保証はないが次のように考える。

全く反応しないということは、すべてのシリコン原子が同じ状態にいるか、 n 個の原子が同じ状態かつ、 $13-n$ 個の原子が全く反応ガス分子に出会わない状態であればよいと考えることができる。シリコンの電子軌道が sp^3 混成軌道をとるとすると、中性ならば結合の手は偶数になり余ることはないが、一価の陽イオンであるため電子が一つ足りない状態である。そのためどこかで周りと異なる環境の原子が存在してしまう。先ほどの考え方に従うと、この環境の異なる原子を核にし、周りを同じ環境の原子で囲めば条件を満たす。そのため 13 量体は核が一価のプラスになっておりその周りを残りの原子が囲んだ構造であると推測する。

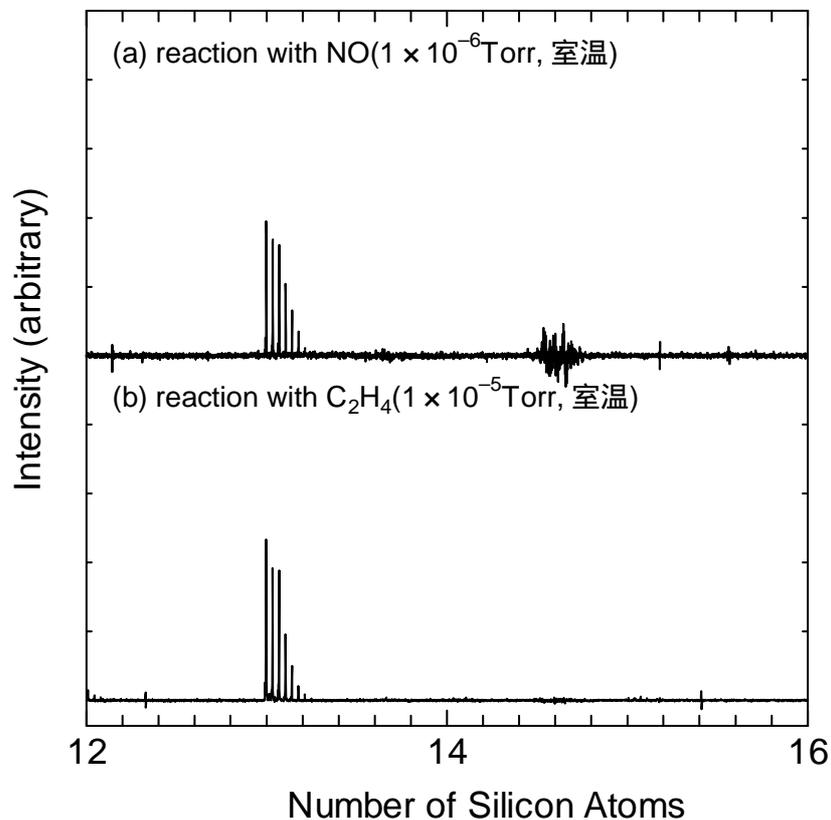


Fig. 4-23 Si_{13}^+ の反応性

第 5 章 結論

5.1 結論

本研究により以下の知見を得た．

- (1) シリコンクラスターとエチレンの反応は過去にもイオンドリフトによる実験があるが，FT-ICR との結果に違いが出ていた．本研究では Si_{13}^+ の安定性を確認し，反応生成物のできかたにはいわゆるマジックナンバー的なものがあることが分かった．
- (2) 水素原子が着くことによって反応性の高いサイトが埋められてしまうと反応がそれ以上進まないことが分かった．
- (3) 反応定数を求めた範囲では，その傾向がイオンドリフトの結果と一致していた．
- (4) 一酸化窒素との反応実験からは，24 量体を境に反応の様相が異なることがわかった．
- (5) レーザー解離の結果より(4)の原因が反応熱だけでは十分説明つかず，構造の違いも考えなければいけないことが分かった．
- (6) 36, 39 量体でレーザーアニーリングの効果を確認する事ができた．

5.2 今後の課題

本研究室に配属されて以来約2年間に涉り FT-ICR と共にしてきたが、未だに完全に装置について理解しているとは言えず、そのためまだ性能を十分生かしきれていないような気がする。今後実験はもちろんもう少し装置についても理解を深めなくてはいけないと感じる。

24 量体以上で NO に対して反応の様相が大きく変化したが、もう少し詳しく調べる必要がある。また、装置のことに戻るが未だに本実験装置で 60 量体以上のサイズを作ることができていない。このような状態ではクラスターの生成機構を調べることはまず難しいと思われる。

謝辞

本論文を作成するにあたり，大変お忙しい中いつも親身にご指導して下さった丸山茂夫助教授に心より感謝いたします．また，研究会での確なアドバイス，貴重な助言をいただ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．二年間に涉り研究室でお世話になった山口さん，崔さん，高木さん，木村さん，井上(智)君にはお世話になりました．同じ修士二年の伊藤さん，阿部君，渋谷君これからもよろしく願います．四年生の飯沼君，池田君，細田君にはやるときにはきちんとやるということを学ばせていただきました．最後になりましたが同じ実験班として自分には関係のないときも手伝ってくれた向江君，池田君には感謝しています．河野正道助手には二年間いつも実験を手伝っていただいたり，クラスターについて教えていただき感謝しています．

最後になりましたがみなさま本当にありがとうございました。。。。。

付録 1

Fig. A は FT-ICR の性能の一端を示している . 1200amu 付近においても 1amu の解像度を容易に得ることができる .

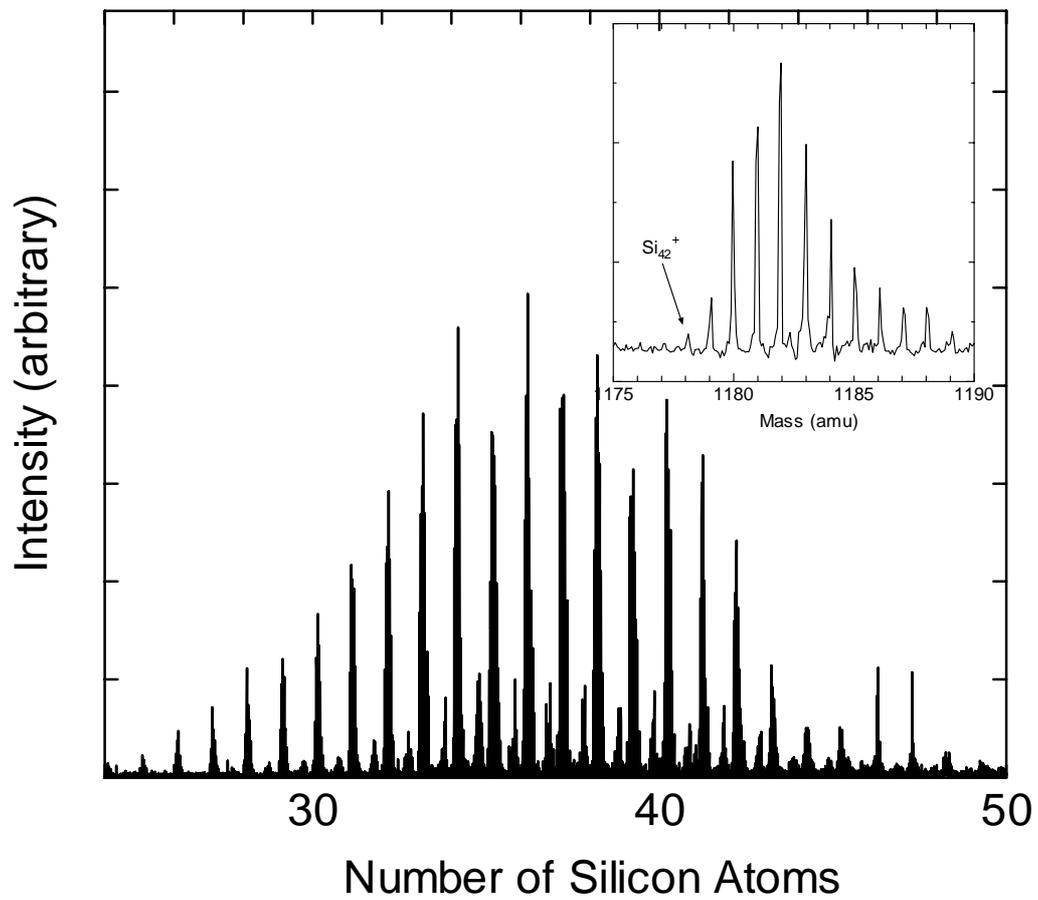


Fig. A FT-ICR 質量スペクトル

右上に 42 量体を拡大している

付録 2

Fig. B は ICR セルのフロントに 5V ,バックに 10V かけたとき内部の電圧分布を簡単に求めるために模式的に決定した初期値である . 本当は中心部の電圧にはひずみが見られる .

Fig. C はフロントドアと筒部の境界 ,Fig. D は筒部とバックドアの境界において軸方向に対して垂直に切った断面の電圧を表している .

Fig. E はイオンが回転していると考えられる半径 10mm における電圧の分布である .

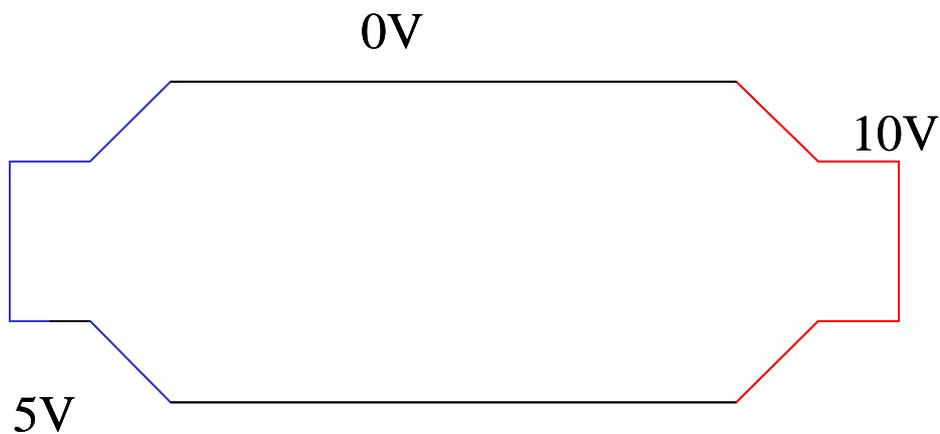


Fig. B ICR Cell の電圧模式図

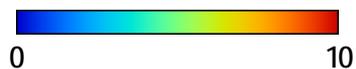
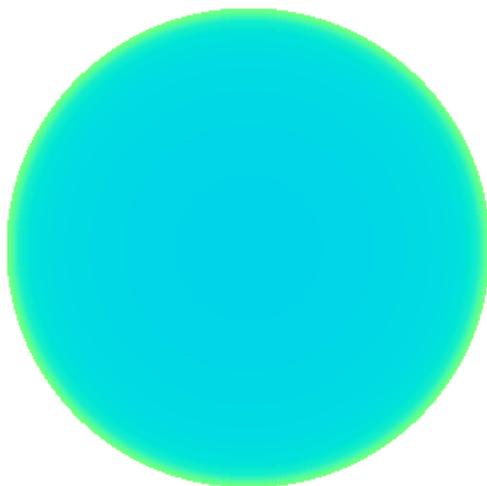


Fig. C フロントドアと筒部の境界部の電圧

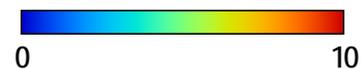
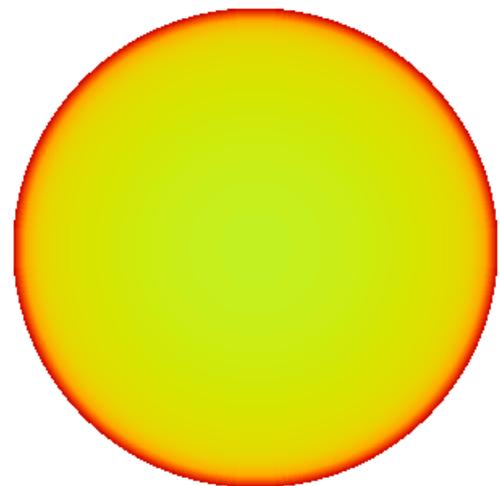


Fig. D 筒部とバックドアの境界部の電圧

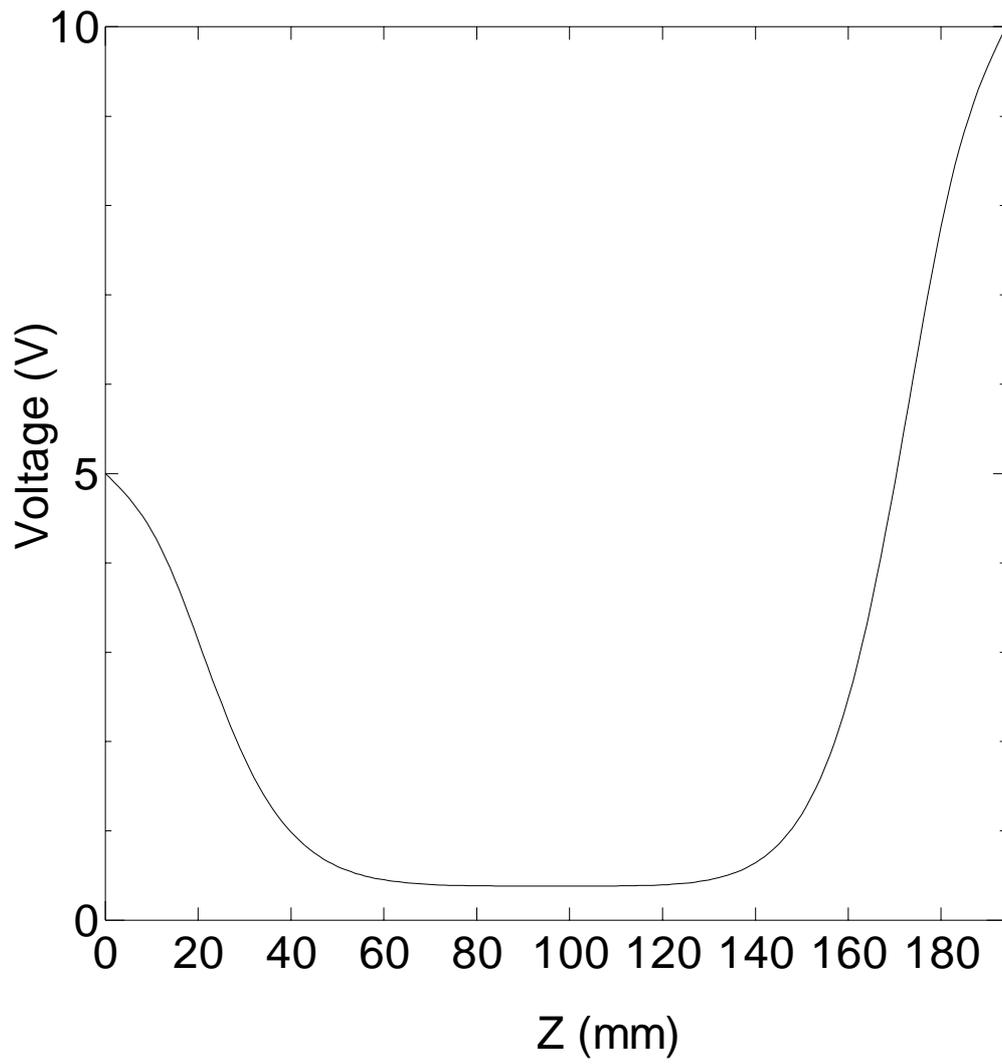


Fig. E

 $r=10\text{mm}$ における電圧分布

参考文献

- [1] J. M. Alford, R. T. Laaksonen, R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.*, **94**-4 (1991), 2618-2630
- [2] L. R. Anderson and R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **176**-3, 4 (1991), 348-354
- [3] S. Maruyama, L. R. Anderson and R. E. Smalley, *Rev. Soc. Instrum.*, **61**-12 (1990), 3686-3693
- [4] A. G. Marshall and F. R. Verdun, "Fourier Transform in NMR, Optical, and Mass Spectrometry", Elsevier, Amsterdam (1990)
- [5] 丸山 茂夫, 吉田 哲也, 河野 正道, 日本機械学会論文集(B 編), **65**-639, (1999), 3791-3798
- [6] M. F. Jarrold and J. E. Bowers, *J. Chem. Phys.*, **96**-12 (1992) 9180-9190
- [7] M. F. Jarrold, J. E. Bower, and K. Creegan, *J. Chem. Phys.*, **90**-1 (1989) 3615-3628
- [8] Kathleen M. Creegan and M. F. Jarrold, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, (1990) 3768-3773
- [9] Q. L. Zhang, Y. Liu, R. F. Curl, F. K. Tittel, and R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.*, **88**, 1988, 1670-1677
- [10] Alexander A. Shvartsburg, M. F. Jarrold, Bei Liu, Zhong-Yi Lu, Cai-Zhuang Wang, and Kai-Ming Ho, *Phys. Rev. Lett.*, **81**-21, (1998) 4616-4619
- [11] 茅 幸二, 西 信之, "クラスター", 産業図書 (1996)
- [12] 梶本 興亜, "クラスターの化学", 培風館 (1992)

以上

通し番号 1-64 ページ 完

修士論文

平成 12 年 2 月 10 日提出

86179 井上 修平