

卒業論文

FT-ICR によるシリコンクラスターと

NO の化学反応

通し番号 1-45 完

平成 13 年 2 月 9 日提出

指導教官 丸山 茂夫

90260 森元 慎二

目次

第1章 序論

1.1 背景

- 1.1.1 クラスタについて
- 1.1.2 シリコンクラスター
- 1.1.3 微細電子部品への応用

1.2 目的

- 1.2.1 シリコンクラスターとNOの化学反応性を調べる
- 1.2.2 FT-ICR 質量分析装置の改良
- 1.2.3 最適実験条件の模索

第2章 原理

2.1 FT-ICR 質量分析装置の原理

- 2.1.1 質量分析の基本原則
- 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

2.4 化学反応実験

- 2.4.1 クラスタの冷却(thermalize)
- 2.4.2 実験の手順

第3章 実験装置及び実験方法

3.1 実験装置

- 3.1.1 実験装置概要
- 3.1.2 超音速クラスタービームソース
- 3.1.3 ICR セル
- 3.1.4 反応ガス
- 3.1.5 超電導磁石
- 3.1.6 光学系
- 3.1.7 制御・計測システム

3.2 実験方法

- 3.2.1 実験の流れ
- 3.2.2 実験パラメータ
- 3.2.3 実験手順

第4章 結果及び考察

4.1 実験結果と考察

- 4.1.1 シリコンクラスターとNOの反応
- 4.1.2 他の解離実験との比較
- 4.1.3 シリコン 13 量体
- 4.1.4 シリコン 6 量体
- 4.1.5 窒素原子が付加したクラスター
- 4.1.6 不純物が付加したクラスター

第5章 結論

5.1 結論

謝辞

参考文献

第 1 章 序論

1.1 背景

1.1.1 クラスタについて

クラスタとは原子や分子が結合した集合体のことをいい、気相と凝集相の間に位置している。クラスタはバルクと異なった性質を示すために、バルクがオーダー的に原子レベルに近づくにつれてどのような挙動を示すのか現在非常に興味もたれている。商業的には、クラスタサイズでもその効果を十分に発揮できる触媒や高度な技術を施した工学的材料への応用が考えられる。

現在最も脚光を浴びているのはカーボンクラスタである。その理由は内部に空洞を有する特異な構造をもつものがあることと、液体クロマトグラフィーによって単離できることにある。特にフラーレン C_{60} は五員環と六員環によって構成されたサッカーボール構造をしていて、カーボンクラスタの中で最も有名なものである。

1.1.2 シリコンクラスタ

シリコンは現代生活を根底から支えている半導体の材料である。半導体は現在急速に微細化が進められており、そのオーダーがクラスタレベルに至るのは時間の問題である。その時代に備えてシリコンクラスタの性質を知ることが今求められている。シリコンクラスタの研究成果は光電子材料への応用や CVD による薄膜生成機構の解明につながるものと思われる。

クラスタの性質を知る上でその構造についての知見を得ることは非常に重要である。しかしながら分光法を用いた構造解明は小さなクラスタ(2~8 量体程度)にしか適用することができない。なぜならクラスタを構成する原子数の増加にともなって構造が複雑化する上に構造異性体の数も急増するからである。したがって 9 量体以上のクラスタについては化学反応性などを手掛かりにクラスタの性質を見極めてから構造を推測しなければならない。

1.1.3 微細電子部品への応用

10^{-7} オーダー程度の微細電子部品を設計するためにはシリコン酸化絶縁膜の厚さを薄くすることが必要である。しかしシリコン酸化膜は厚さが 3nm 以下になると漏電を起してしまうという欠点がある。この難問を克服するために様々な試みが行われたが、高品質な絶縁膜を作ることは出来なかった。そこで登場した 1 つの解決法がシリコンと絶縁膜の間に窒化酸化層を加えるという考えである。N 原子にはボロンの拡散を防ぎ、表面の傷を減らすという効果があることが証明されている。さらにシリコン酸化膜の代わりにシリコンチン窒化酸化膜を使用すれば、境界面における応力を抑え、水素による欠陥の発生を少なくし、ボロンの拡散を防ぐなどの品質向上が期待できる。しかしこれらの薄膜の特性は十分に知られておらず、また熱力学的に安定かどうかすらもわかっていない。そのためにシリコンと NO の反応に関する情報や反応機構の解明が望まれている。

1.2 目的

1.2.1 シリコンクラスターと NO の化学反応性を調べる

クラスターはそのサイズによって化学反応性を大きく変える．そのために反応の様相から構造を推測することは決して不可能とは言い切れない．たとえ構造の推測が不可能であっても未知の物質クラスターについての貴重な知見が得られることに変わりはない．

昨年当研究室において同様の実験がシリコン 20～29 量体の範囲で行われた．その結果シリコンの 23 量体と 24 量体を境に反応の様相が大きく異なる傾向が見られたが，シリコンの 19 量体以下のデータが無かったためにそれを事実として認定することができなかった．そこで本実験では去年の不足分のデータを得ると同時に去年の実験結果とあわせて総合的な結論を下すことにする．

1.2.2 FT-ICR 質量分析装置の改良

昨年までは 10 量体以上のクラスターしか観測できなかったが，実際にはもっと小さなサイズが出来ていると思われる．そこで観測可能範囲をシリコン 6 量体以上に拡げることを最低限の目標に，可能な限り小さなクラスターを観測できるようにしたい．

1.2.3 最適実験条件の模索

今後研究を円滑に進めていくには最適実験条件を得る必要がある．そこでパラメータや実験装置の微調整を繰り返しながら常に有意義な信号がとれるような環境をつくりあげたい．

第 2 章 原理

2.1 FT-ICR 質量分析装置の原理

2.1.1 質量分析の基本原則

FT-ICR(Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance)質量分析の基本原則を説明する。

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 セルの概略図を図 2.1 に示した。ICR セルは 6Tesla の一様な強磁場中に置かれており、内径 42mm 長さ 150mm 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 22mm)が挟むように配置されている。

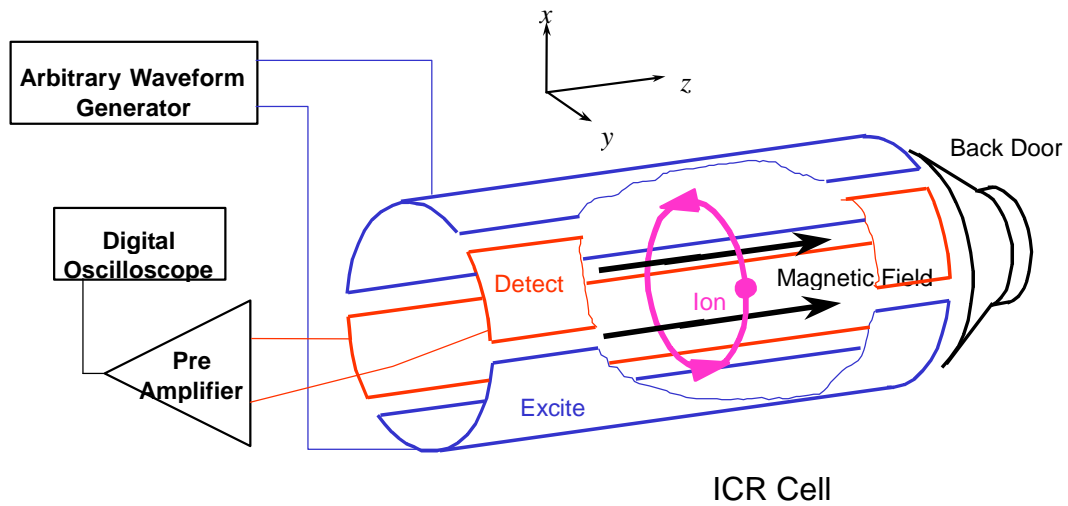


図 2.1 FT-ICR 質量分析装置セル部の原理的構成

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，ほとんどの場合電子 1 個の電荷 e （場合によっては $2e$ ）であるので質量 m に反比例して周波数が決まっていると言える．逆に考えると周波数を計測することでクラスターイオンの質量分析が可能となる．

質量スペクトルを得るためには，励起電極間に適当な変動電場をかけることによりクラスター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ーイオン群の質量分布を知ることができる．

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

2.1.2 サイクロトロン運動の励起(excitation)

クラスターイオン群がセル部に閉じこめられた段階では，各クラスターイオンのサイクロトロン運動の位相及び半径はそろっていない．2 枚の検出電極から有意なシグナルを得るためには，同じ質量を持つ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．

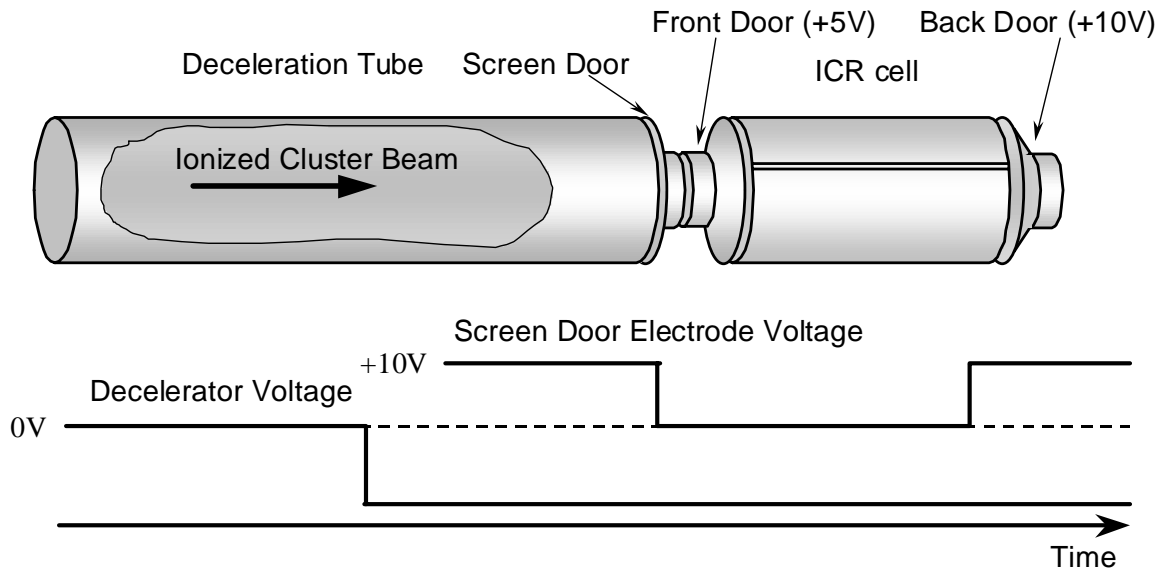


図 2.2 質量分析管の配置図及びイオントラップタイミングチャート

図 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．ICR セルの前方には，一定電圧(+5V)に保つ Front Door と，クラスタービーム入射時にパルスの電

圧を下げイオンをセル内に取り込む Screen Door , 後方には一定電圧(+10V)の Back Door を配置してある .それぞれ±10V の範囲で電圧を調節でき ,減速管で減速されたクラスターイオンのうち , Front Door の電圧を乗り越えて Back Door の電圧で跳ね返されたイオンがセル内に留まる設計である .

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

2.2 励起波形と検出波形

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(2.1.2 節参照)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 .

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

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

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

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

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

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

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， $H_k = H_{N-k}$ ($k = 1, 2, \dots$) 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 $1 \leq k \leq N/2-1$ 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．

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

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．

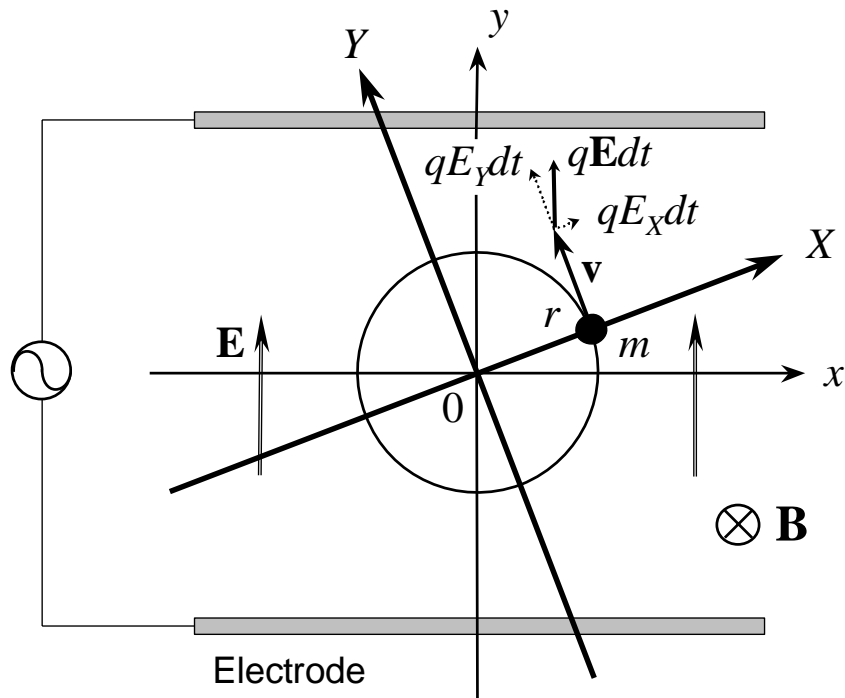


図 2.3 励起電極の配置と X - Y 座標系

図 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。

ここで図 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。ここで図 2.3 で示されるように、イオンに力積 $q\mathbf{E}dt$ 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

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

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 $qE dt$ 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図 2.4 のようになる．

図 2.4 から明らかに

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

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

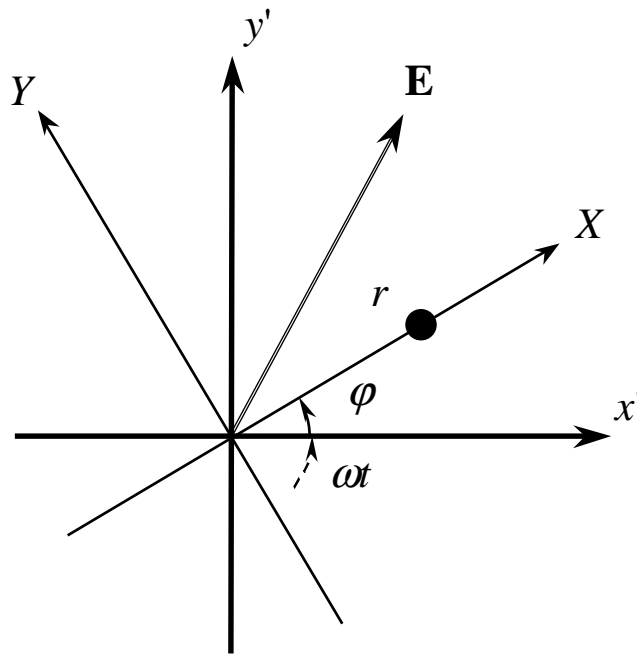


図 2.4 $x'-y$ 座標系と $X-Y$ 座標系の関係

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

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

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

となる。図 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\$\omega\$のイオンの回転半径\$r\$は\$E(t)\$のフーリエ変換の\$\omega\$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) \equiv E(t))\$、この値の変化1に対する電場\$E\$の変化を\$E_u\$とすると(*)の対応関係より

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

$$\therefore \frac{1}{B} \int_0^T E(t)e^{-i2\pi j t} dt = \frac{E_u \Delta T}{B} H_k \quad (31)$$

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。

図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図2.6(a)に周波数領域のパワースペクトルを、図2.6(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。

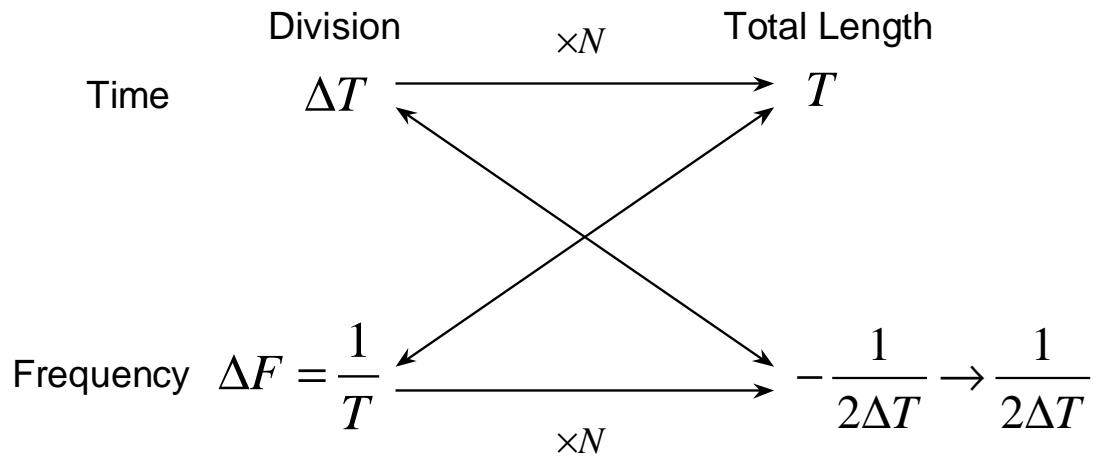


図 2.5 時間刻み，周波数刻み，全時間，全周波数の関係

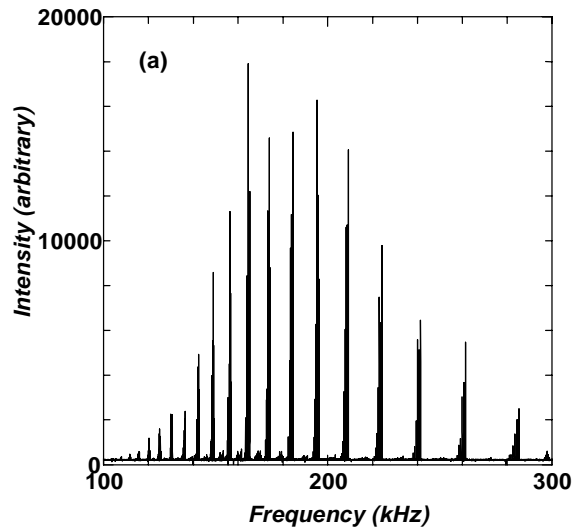


図 2.6 (a)周波数スペクトル

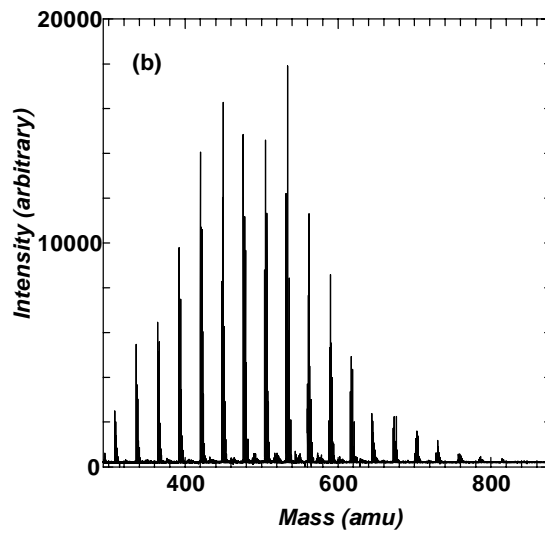


図 2.6 (b)質量スペクトル

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図 2.7 に示す。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。減速管の電圧を -15V に設定すると計算上 $\text{Si}_{36} \sim \text{Si}_{45}$ が留まることになるが、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図 2.7 の質量分布は妥当な結果と言える。

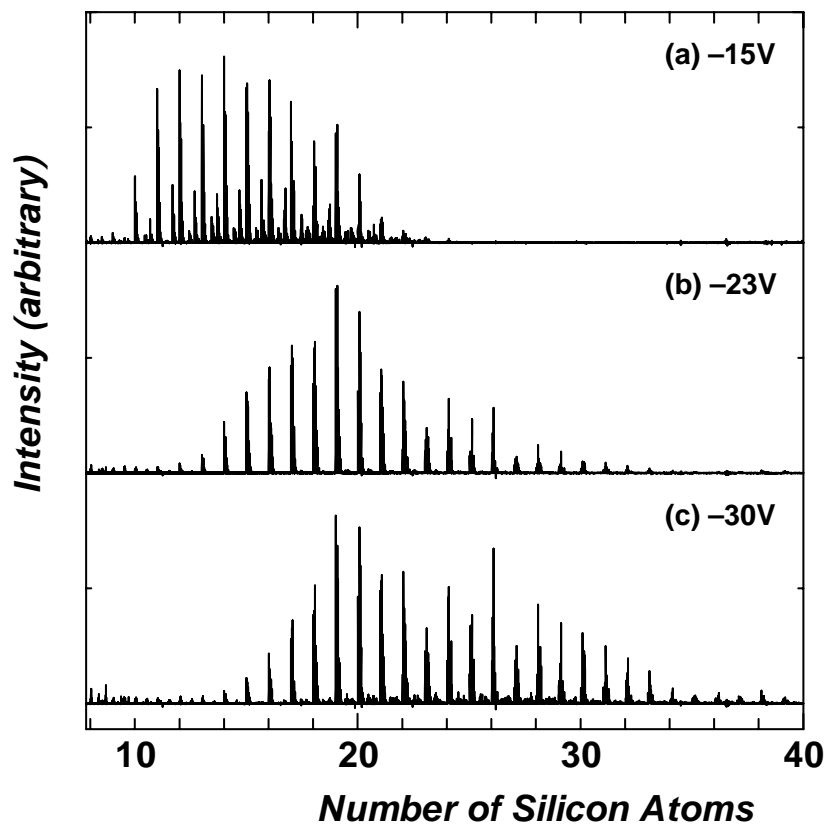


図 2.7 減速管による質量選別の例

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。その一例を図 2.8 に示す。まず、ICR セルに留まったシリコンクラスターに対して Si_{16} 以外のサイズのクラスターが共鳴して励起される波をかける。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 (25kHz ~ 300kHz) をかけて質量分布を測定する。こうすることで、確かに Si_{16} 以外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。(図 2.8.b)

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、複数の任意のクラスターサイズを残すことも可能である。

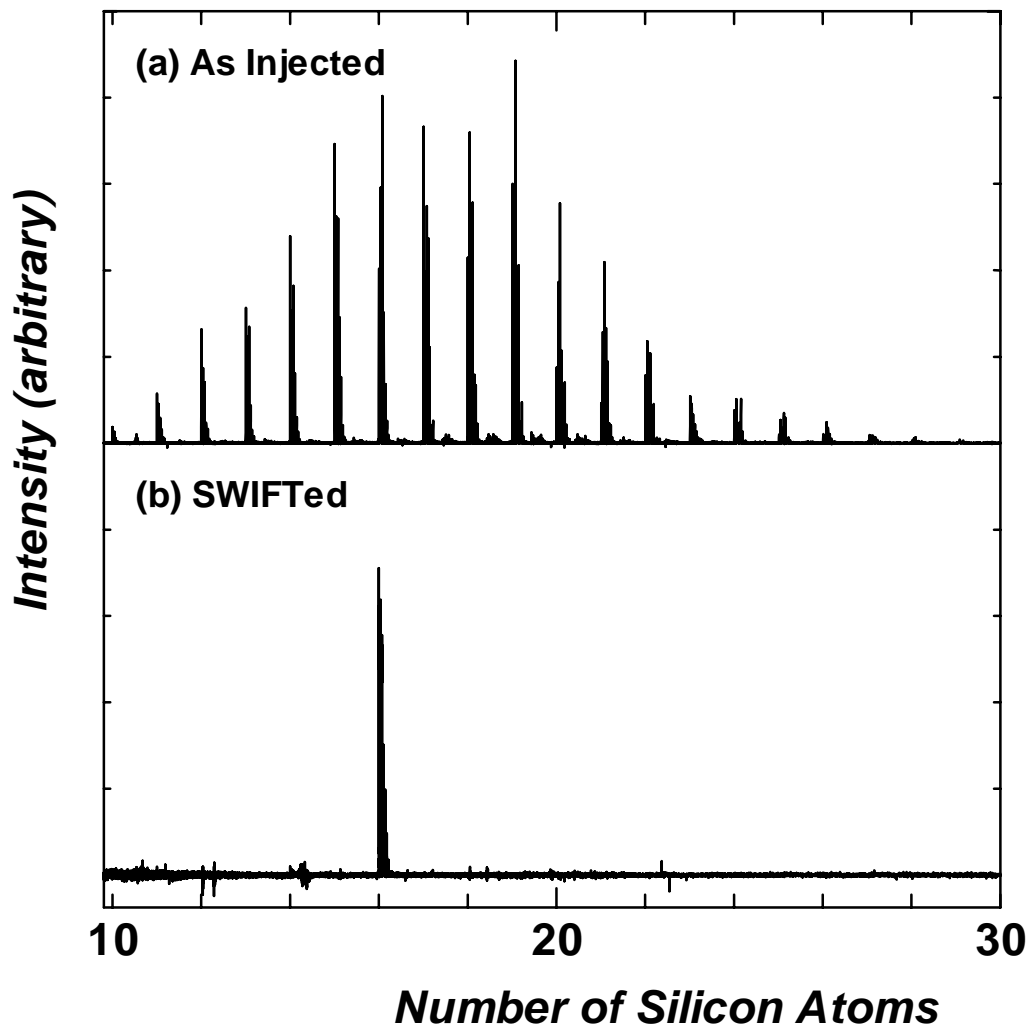


図 2.8 SWIFT 波による質量選別例

2.4 化学反応実験

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。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。また、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。

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。

2.4.2 実験の手順

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、十分に温度条件を整えてから反応ガスを流して化学反応実験を行う。

第3章 実験装置及び実験方法

3.1 実験装置

3.1.1 実験装置概要

図 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。

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、停電の際チャンバー内へのオイルの逆流を妨げるようになっている。

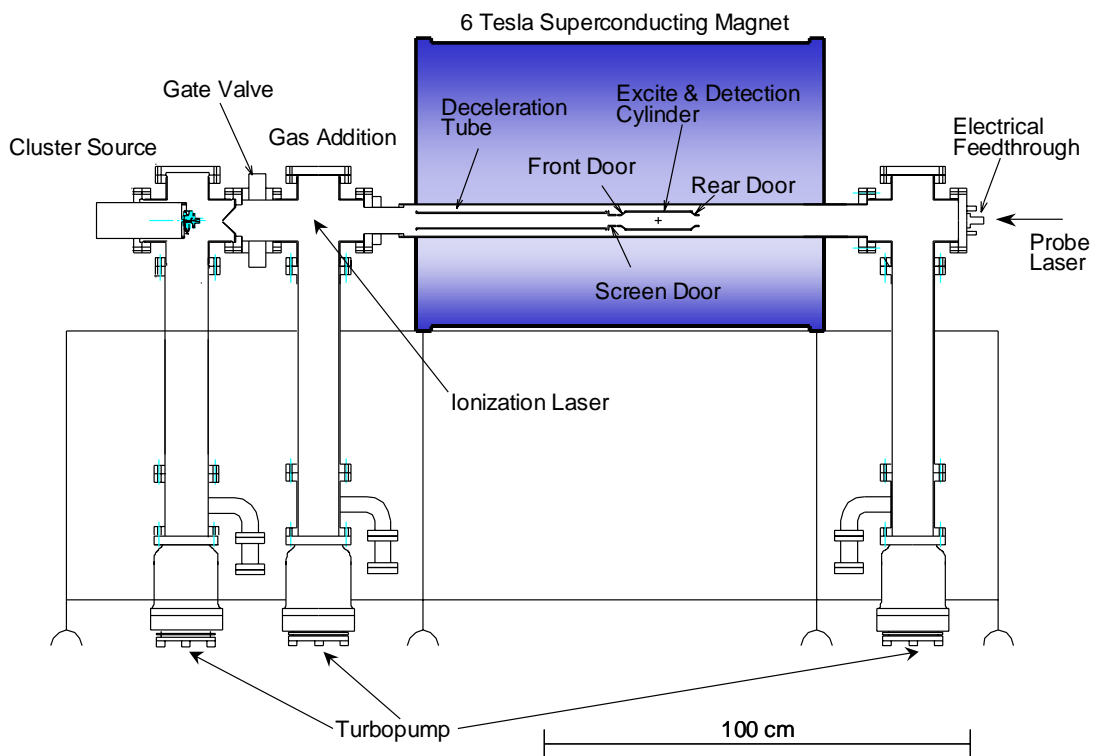


図 3.1 FT-ICR 質量分析装置全体図

表 3.1 排気系機器の仕様

機器名	製造元	形式
ロータリーポンプ	日本真空技術株式会社	GVD-200A, D-240DK
ターボ分子ポンプ	日本真空技術株式会社	UTM-50, UTM-300
電離真空計	日本真空技術株式会社	WIN-N3
真空チャンバー	日本真空技術株式会社	

表 3.1 に排気系機器の仕様を記す。

3.1.2 超音速クラスタービームソース

図 3.2 にクラスターソース部の概略図を示す。

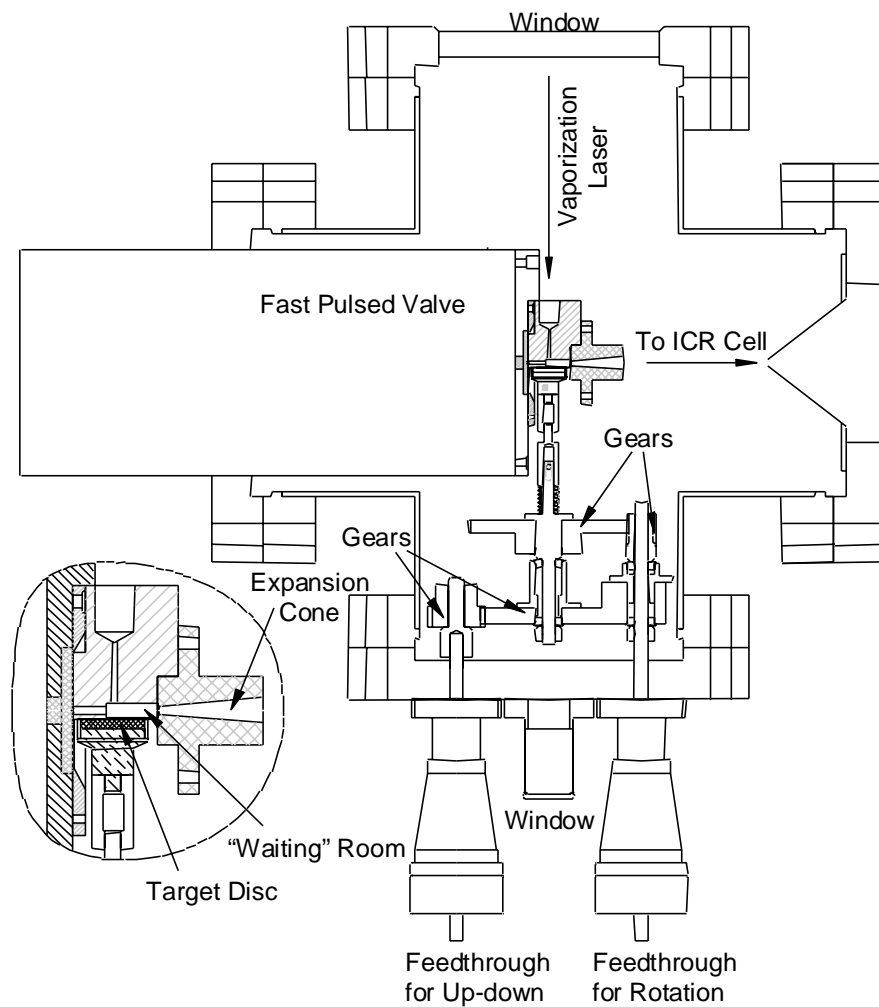


図 3.2 クラスターソース概略図

約 10 気圧のヘリウムの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、 $1.8 \times 10^3 \text{m/s}$ 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 ほどの試料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、様々な固体試料(Si, C, Au など)を取り付けることができる。

3.1.3 ICR セル

図 3.3 に FT-ICR の質量分析部（セル部）の概略図を示す。

ICR セルは実際には図 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

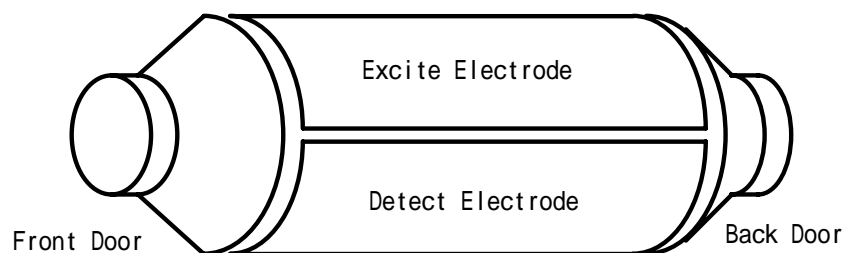


図 3.3 ICR セル部概略図

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してセル部に入ることができる。

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

図 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。

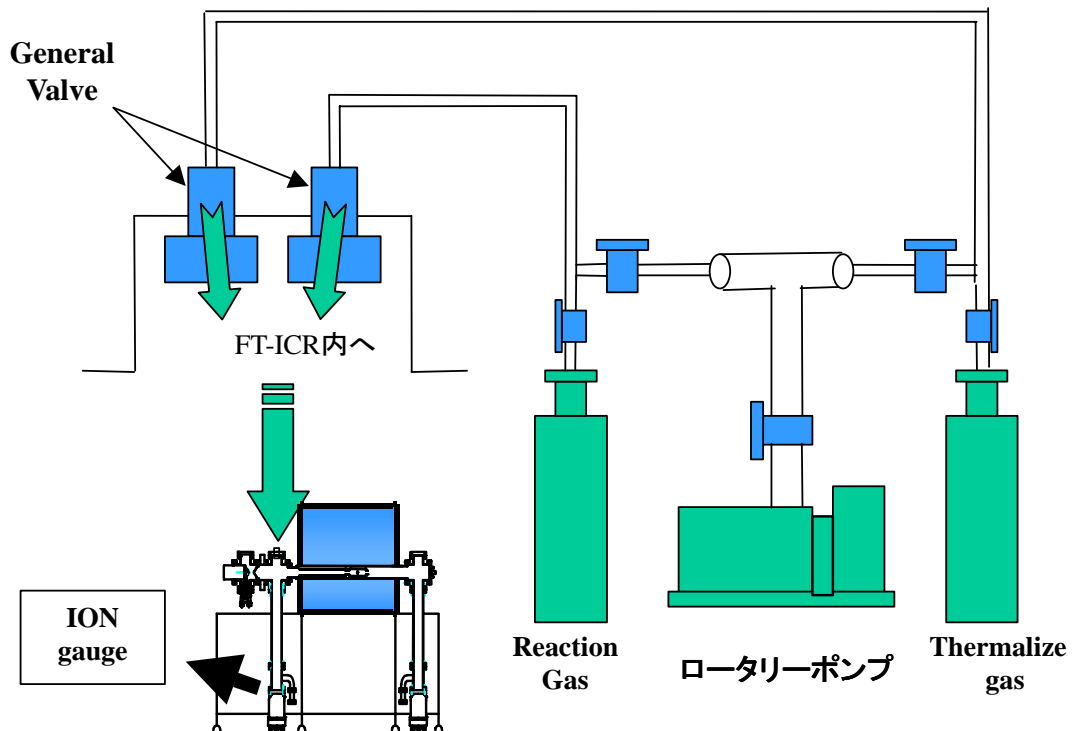


図 3.4 反応ガス及び冷却ガスの配管図

表 3.2 バルブ系機器の仕様

機器名	製造元	形式
ゼネラルバルブ	General Valve 社	9-863-900(冷却ガス)
THE MULTI-CHANNEL IOTA ONE	General Valve 社	009-0637-900(反応ガス)

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。

表 3.2 にバルブ系機器の仕様を記す。

3.1.5 超伝導磁石

図 3.5 に実験で用いている超伝導磁石の概略図を示す。

超伝導磁石のタンクを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、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。これらのコイルによって発生される磁場は 6Tesla にも達し、かなり強力である。

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。

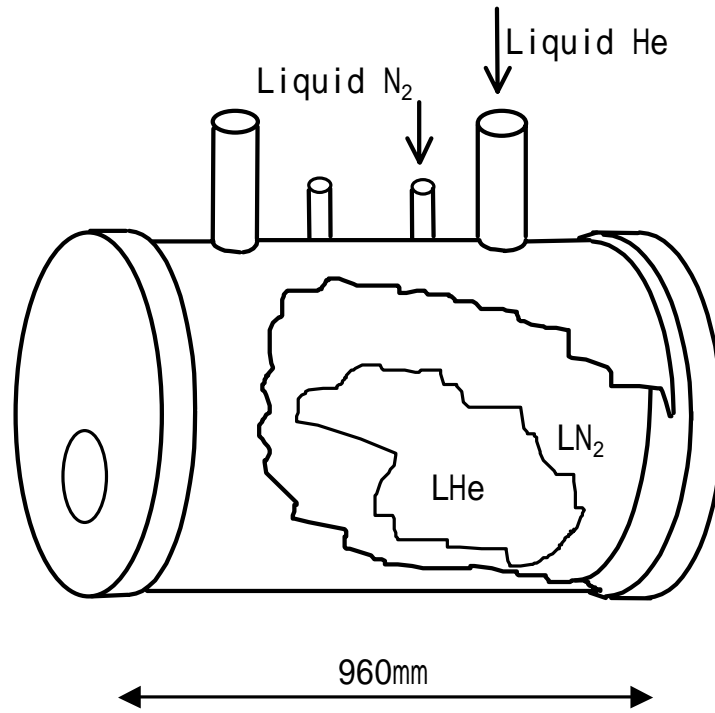


図 3.5 6Tesla 超伝導磁石の概略図

3.1.6 光学系

光学系の配置図を図 3.6 に示す。

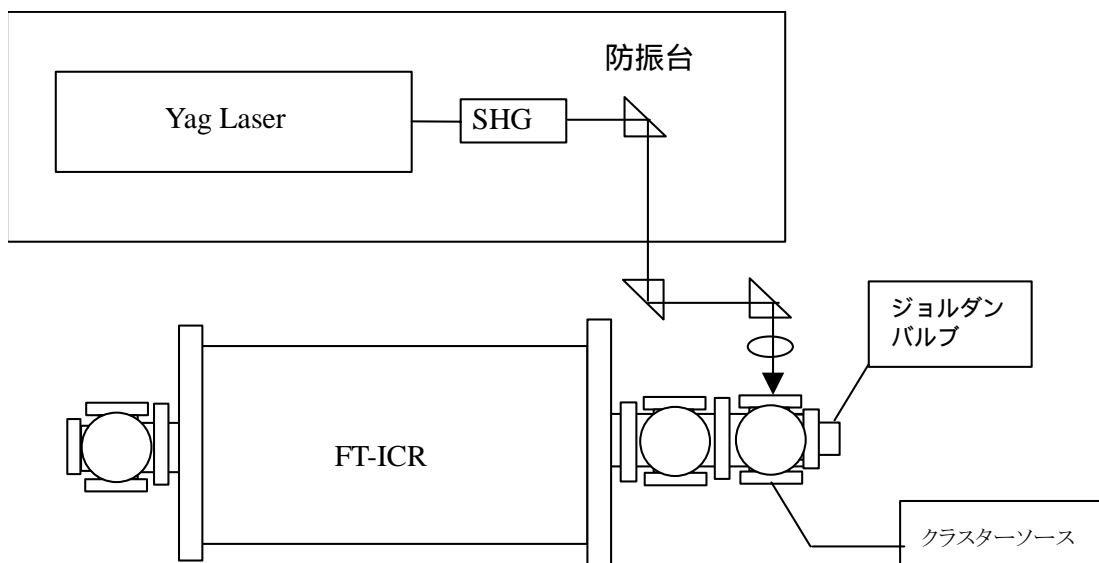


図 3.6 光学系配置図

表 3.3 蒸発用レーザーの仕様

機器名	製造元	形式
Nd : YAG レーザー (2nd harmonic, 10Hz, 532nm)	Continuum	Surelite1

表 3.3 に蒸発用レーザーの仕様を記す

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、防振台をあまり磁石に近づけると磁場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 質量分析装置の台の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

図 3.7 に制御・計測システムの概略図を示す

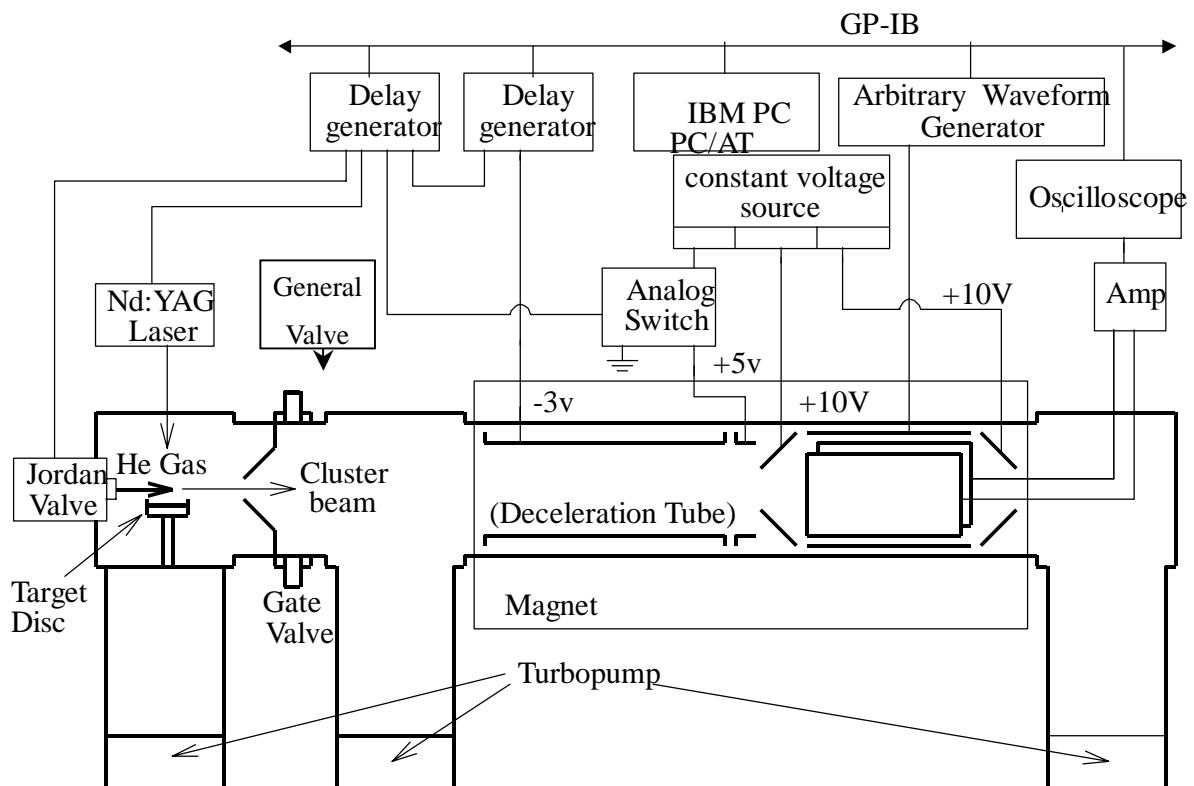


図 3.7 実験装置の制御・計測システム

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 (図 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。

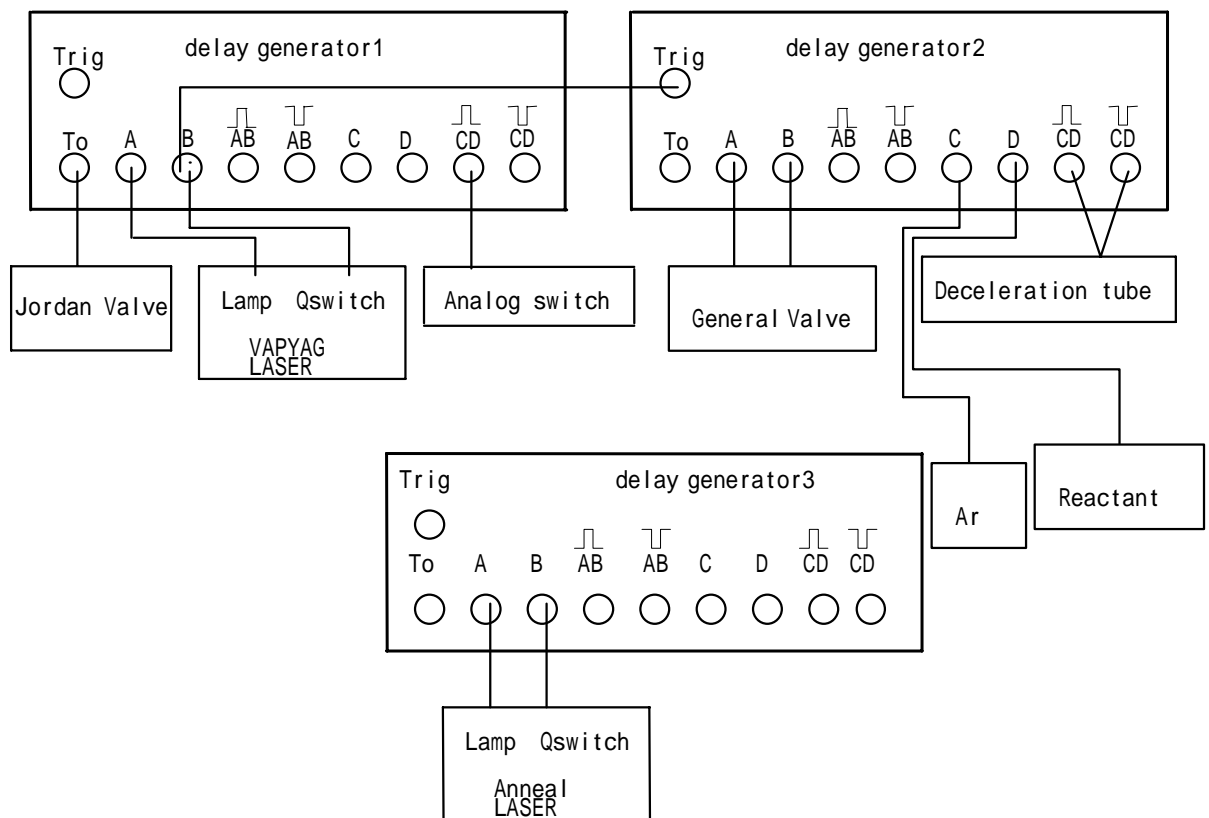


図 3.8 ディレイパルスジェネレーター周りの接続

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．

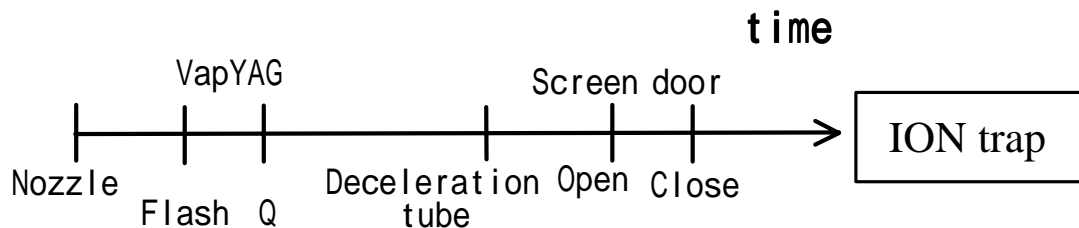


図 3.9 ディレイパルスジェネレーターのタイミングチャート

制御・計測システム系機器の仕様を表 3.4 に記す

表 3.4 制御・計測システム系機器の仕様

機器名	製造元	形式
パーソナルコンピューター	IBM	2176-H7G
GP-IB ボード	National Instruments Corp.	NI-488.2m
高速任意波形発生装置	LeCroy	LW420A
デジタルオシロスコープ	LeCroy	9370L
ディレイパルスジェネレーター	Stanford Research Systems, Inc	DG535
作動アンプ	Stanford Research Systems, Inc	SR560

3.2 実験方法

3.2.1 実験の流れ

以下に実験の流れを記す

- (1) ゲートバルブを閉じ、クラスターソース部の真空系を止めてサンプルホルダーを取り外す。
- (2) レーザーのウォームアップを行い(フラッシュランプのみ焚き続ける)、結晶が熱平行に達したのちにアライメントを行う。
- (3) 試料が取り付けられたサンプルホルダーをチャンバーにセットする。
- (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) ヘリウムガスポンペを開放し、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) 反応ガスポンペと緩衝ガスポンペを開放し、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) パラメータを調整してデータを取る
- (8) 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し、ゲートバルブを閉じる

3.2.2 実験パラメータ

本実験においてクラスターの生成に影響を与える主なパラメータとその補足説明を以下に記す。

主なパラメータ

- (a) レーザーのパワー及び照射時間
- (b) 減速管の電圧
- (c) パルスバルブに流す電流値
- (d) 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

補足説明

(a)レーザーパワーが強ければ強いほど多くのクラスターが生成されるというわけではない。クラスターを生成するためにはある適当な範囲内にレーザーパワーを調節しなければならない。また、生成量は照射時間を調節することである程度制御することができる。本実験ではレーザーパワーは13mJ/pulse程度、照射時間は10秒に固定した。

(b)セル内にトラップされるクラスター群の大まかな質量分布を決定する重要なパラメータである。減速管の電圧が大きいほどトラップされるクラスターサイズも大きくなる傾向にある。

(c)waiting room内(図3.2参照)の圧力をコントロールする。流す電流値が高いほど圧力が上昇する。本実験では過去の実験結果などを参考に適時電流値を変えて実験を行った。

(d)観測されるスペクトルに微妙な影響を及ぼすパラメータである．通常パラメータ設定の仕上げとしてこのパラメータを調節する．本実験では適時値を変えていった．

3.2.3 実験手順

図 3.10 にシリコン 19 量体を題材に反応実験例を示した．

まず，被反応物をできるだけ多く残すためには被反応物(この場合はシリコン 19 量体)がピークにくるような質量スペクトルを得る必要がある．そのためにまず実験パラメータ(3.2.2 節参照)を適当にふってそれぞれの最適値を探し出す．そして最適なパラメータ設定のもとでレーザーを試料に照射すると，クラスター群が生成して ICR セル内にトラップされる．この時検出される信号は図 3.10(a)のようになる．次に質量選別法 SWIFT(2.3.2 節参照)を実行し，被反応物だけをセル内に残すと図 3.10(b)のような信号が得られる．そして thermalize ガス(Ar)を流して温度条件を十分整えてから反応ガス NO を流し込み，反応させる．NO と 1 秒間反応させた実験結果が図 3.10(c)である．(c)からシリコン 19 量体が様々な大きさのクラスターへと解離した様子がわかる．なお数字は検出されたクラスターサイズ，横に N が書き加えられているものはその大きさのクラスターに窒素原子が付加していることを示す．

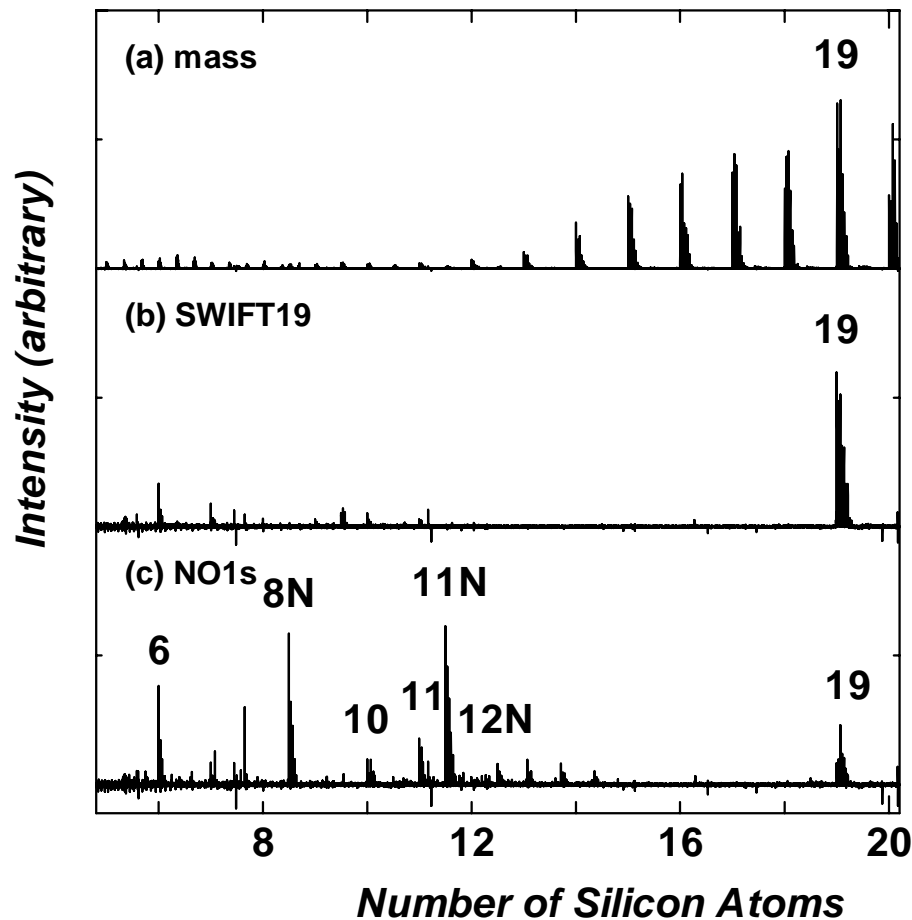


図 3.10 反応実験例

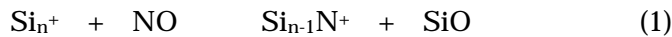
第 4 章 結果及び考察

4.1 実験結果と考察

4.1.1 シリコンクラスターとNOの反応

シリコンクラスターとNOを反応させた実験結果を図4.1に、昨年行った実験結果を図4.2に示す。双方とも観測したクラスターはすべて陽イオンである。

シリコンクラスターとNOを反応させたときには、まず初期段階の反応として



という置換反応が起きる。そしてその後反応の形態は次の二つに分かれると昨年の実験結果から推測されていた。

形態.1 (1)の化学反応によって発生した熱によって $\text{Si}_{n-1}\text{N}^+$ がさらに解離し、より小さなクラスターへと分解されていく。この傾向は主にシリコン23量体以下に見られる。

形態.2 (1)の反応によって発生した熱に耐えて置換反応のみで終わってしまう。24量体以上ではこちらが主流になると思われる。

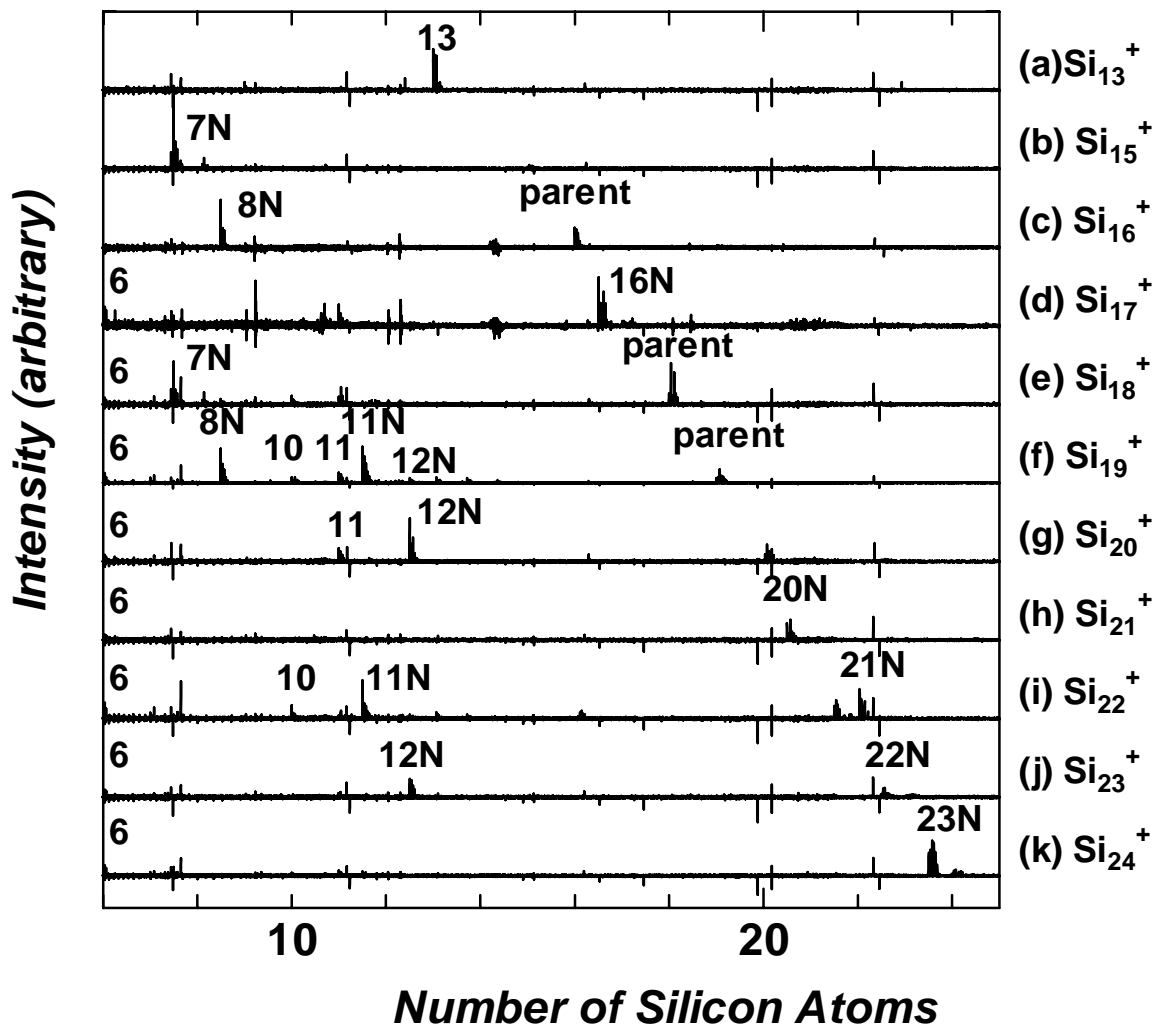


図4.1 シリコンクラスターとNOの反応結果

4.1.2 他の解離実験との比較

表 4.1 シリコンクラスターの解離パターン

Si_n^+	本実験	Si_n^+	レーザー解離[1]	Si_n^+	Collision[2]
				3	1,2
				4	1,2,3
				5	3,4
				6	4,5
				7	4,5,6
				8	4,7
				9	6,8
		10	4,5,6,7	10	4,6
		11	4,5,6,7,10	11	6,7
13	13	12	6	12	6,7
		13	6,7,12	13	6,7
15	7N	14	6,7,8,10	14	7,8
16	8N	15	8,9	15	8,9
17	6,16N	16	4,6, 10	16	6,10
18	6,7N,10	17	7, 10,11	17	10,11
19	6,8N,10,11,11N,12N	18	8, 11,15,17	18	11
20	6,11,12N	19	6,7, 9,10,12,13,16	19	9,12
21	6,20N	20	10,6-11	20	10
22	6,10,11N,21N	21	11,6-10	21	11
23	6,12N,22N	22	6,10,12,15	22	12,15
24	6,23N	23	6,7,10,11,13	23	13,16
				24	7,11,14

本実験の結果に加えて、他研究室においてレーザーや分子間の衝突を利用してシリコンクラスターの解離実験を行った結果を表 4.1 にまとめた。シリコンクラスターと NO の反応実験においてはまず N 原子による置換反応が起きるので、反応実験とレーザー解離実験及び反応実験と Collision 実験を比べるときにはクラスターサイズ 1 つ分小さいものと比較しなければならない。したがって表 4.1 では故意にクラスターサイズを 1 つずらしている。解離パターンを比較する際には横方向に順々に見ていけばよい。なおレーザー解離実験における太字は強く出た信号を意味する。

表 4.1 を見てわかることは、実験手法や観測手段が異なるにもかかわらず実験結果が概ね一致していることである。つまり本実験も熱解離実験に分類されることの証明になった。

4.1.3 シリコン 13 量体

シリコンの 13 量体は非常に化学反応性がとぼしく、安定であることが知られている。本実験でも 13 量体が NO と反応することはなかった。同様に 13 量体は酸素や水、エチレンともほとんど反応しないことが報告されている。13 量体は解離エネルギーや他の物性値が周囲のクラスターと比べてかけ離れているということはないので、研究者達の関心を集めている。いづれにしろ 13 量体の安定性を証明するためにはさらなる情報が必要である。

4.1.4 シリコン 6 量体

シリコン 17~24 量体の化学反応実験において、すべて 6 量体が検出されていることがわかる。あくまでもシミュレーションの結果であるが、6 量体は解離エネルギーが非常に高く、また結合エネルギーも通常クラスターサイズに伴って少しずつ増していくのであるが、6 量体と 5 量体の増分は他と比べて非常に大きい。つまりこれらは 6 量体が非常に安定であることを示す根拠と言える。本実験において 6 量体が広範囲に渡って検出されたのもその際立った安定性から、解離反応の終着点の 1 つとなったと考えられる。次にシリコン 6 量体が生成されるまでの過程を推測してみる。

イオン化エネルギーが低いため、クラスターサイズの大きいほうに電荷が残りやすいということを見ると、電荷が残らなかったほうのクラスターは 6 量体以下のサイズということになる。ということは壊れる前のクラスターサイズは 7~12 量体と予測される。同様に 7~12 量体が壊れる前は 8~24 量体であったと予測できる。つまり経路こそ知ることができないが、6 量体は紙を燃やした後に残る燃えカスのようなもので、被反応クラスターが段階的に熱解離を起こしてより小さなクラスターへと分解し、結果的に安定な 6 量体に電荷が残った状態で信号が検出されたと考えられる。シリコン 17 量体を境に 6 量体が検出されている理由は、シリコン 16 量体以下(15,16 量体)では異性体の数が比較的少ないために反応経路がある程度絞り込まれてしまったためだと考えられる。

4.1.5 窒素原子が付加したクラスター

本実験において検出されるクラスターには窒素原子が付加して検出されるものとそうでないものがある。クラスターサイズによってある程度その傾向をみるのが可能である。シリコン 6~12 量体までの検出形態を表 4.2 に示す。

シリコンの 6, 10 量体は N 原子が付加することなく検出されているが、これらは熱力学的に安定である代表的なクラスターサイズであることを考慮すれば NO と反応しなかったことも納得がいく。逆に 7, 8, 12 量体は十分に安定でなく NO と反応したのだろう。11 量体は N 原子つきとそうでないもの両方が検出されており、安定と不安定の境界に位置するものとも考えることもできるが、単にシリコン 11 量体と NO の反応速度が遅いだけかもしれない。また、今回の実験で 9 量体は全く検出されなかった。もし反応過程において 9 量体が生成されているとしたらおそらく Si_9N^+ という形態になるであろうことから Si_9N^+ が極めて不安定な物質であった可能性が考えられる。

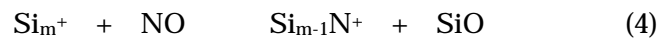
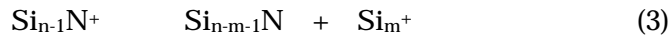
表 4.2 サイズ別の信号検出形態(6 ~ 12 量体)

Si_n^+	Si_nN^+	$\text{Si}_n^+, \text{Si}_n\text{N}^+$	検出なし
6,10	7,8,12	11	9

ところで N 原子が付加したクラスターは置換反応(1)の後



と反応して検出されたものであろうか、それとも



となって検出されたものだろうか。これは単にイオン化エネルギーの問題であるが、シリコン 6, 10 量体において N 原子が付加せずに検出されたことから後者の反応形態であった可能性が強いと思われる。

4.1.6 不純物が付加したクラスター

(a)分子量 366, 384, 402

Si_{19}^+ と Si_{22}^+ の反応結果に分子量が 366, 384, 402 のところからスペクトルが現れている。分子量 366 付近の様子を図 4.3 に、分子量 366 付近の拡大図を図 4.4 に示す。

366, 384, 402 という数字はシリコンの原子量 28 と窒素の原子量 14 の組み合わせではつくりることができない。したがって原子量 1 の水素, 原子量 16 の酸素, 分子量 18 の水といった不純物を考慮した組み合わせを考えなければならない。そうした場合, まず 384, 402 はそれぞれ分子量 366 の物質に水が 1 つ付加したもの, 水が 2 個付加したもの考えることができる。そしておもとの分子量 366 の物質であるが, これは考えられそうなものとしては $(\text{SiO})_8\text{N}^+$, $\text{Si}_{13}\text{H}_2^+$, $\text{Si}_{12}\text{NO}^+$, $\text{Si}_{12}\text{N}_2\text{H}_2^+$ などがあるが, このような物質が実在するのかわからない。

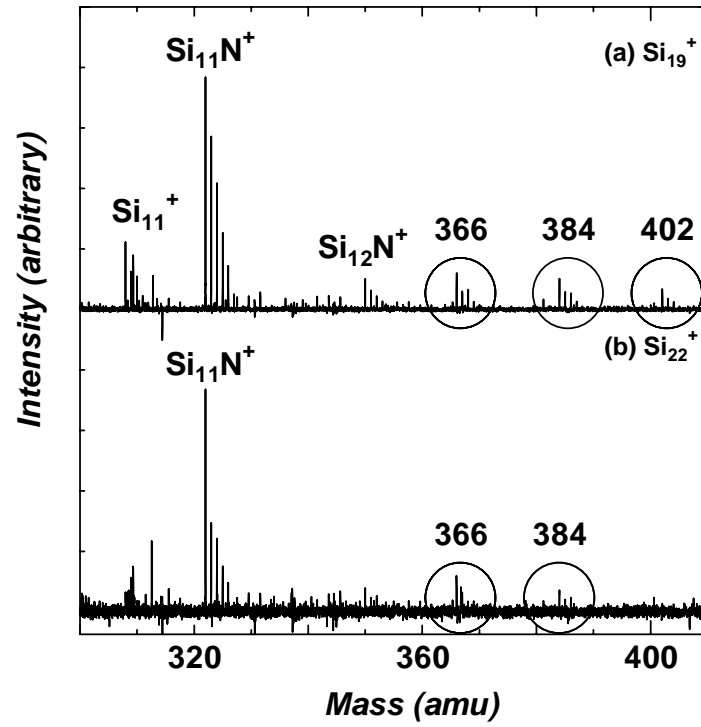


図 4.3 分子量 366 付近の様子

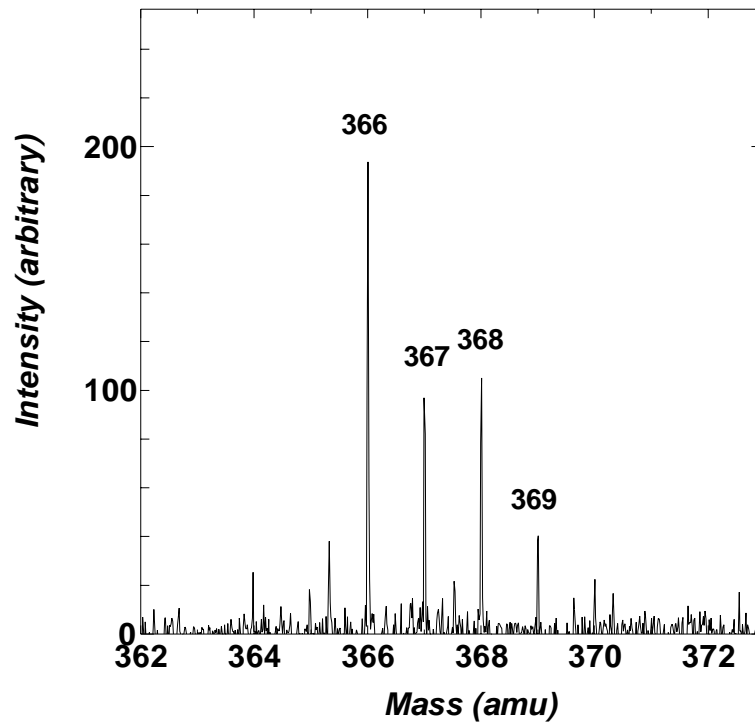


図 4.4 分子量 366 付近の拡大図

(b)シリコンクラスターにつく不純物

図 4.5 にクラスター群が ICR セルにトラップされた時の質量分布を、図 4.6 にその拡大図を示す。図 4.5 から各クラスターサイズ信号の横にスペクトルが 2 本あることが見て取れる。図 4.6 をみるとシリコンクラスターとその 1 本目とは分子量 12 の差、2 本目とは分子量 19 の差であることが確認できた。本研究室ではシリコン試料以外にカーボン試料でも並行して実験を行っていることから、C が付加することは十分考えられる。したがって分子量 12 差の物質は Si_nC^+ と推測した。また、2 本目の分子量差 19 の物質は水分子と水素が付加したとすれば説明がつくので、この物質は $\text{Si}_n(\text{H}_2\text{O})\text{H}^+$ であると推測した。

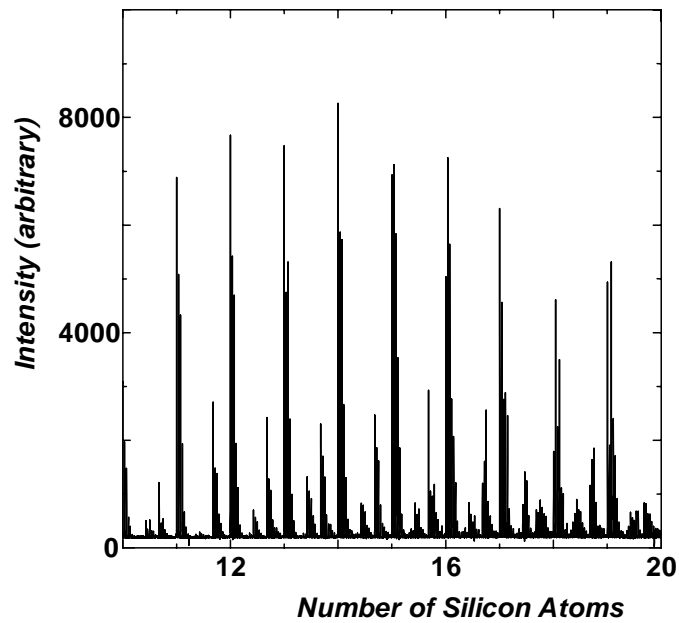


図 4.5 シリコンクラスターにつく不純物

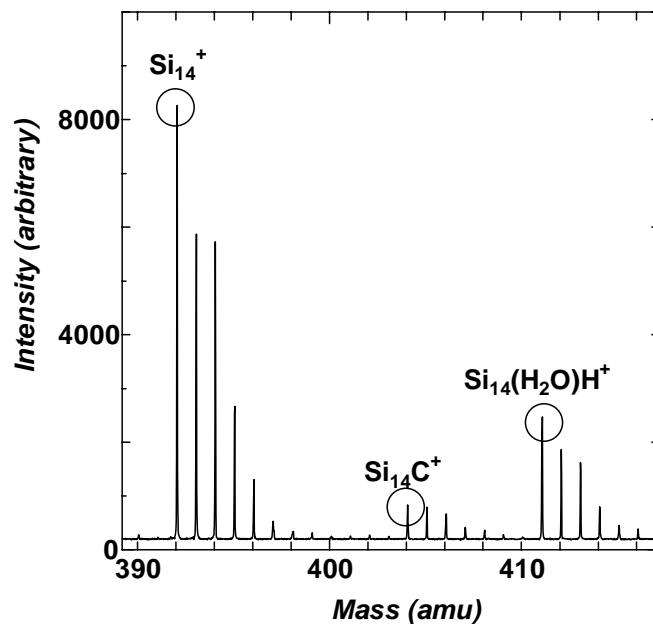


図 4.6 シリコンクラスターにつく不純物の拡大図

第 5 章 結論

5.1 結論

本研究の成果を以下に述べる．

- (1) 実験装置引越し後，最適と思われる実験パラメータを見つけ出すことができた．
- (2) シリコンクラスターの解離は他実験との比較から熱解離であることが確認できた．
- (3) クラスターの解離の様相が 23 量体と 24 量体を境に異なることが確認できた．
- (4) シリコン 13 量体は NO と反応することなく，安定であることを確認した．
- (5) シリコン 17～24 量体の解離パターンにすべてシリコン 6 量体が含まれていることが明らかになった．6 量体の存在は親クラスターが段階的に小さなクラスターへと解離していった痕跡だと推測した．
- (6) 検出されたクラスターにはサイズによって N 原子がつくものとそうでないものがあるが，これはただそのクラスターが安定か不安定かの差であると推測した．
- (7) 分子量 366，384，402 からスペクトルが検出された．これらは分子量 366 の何らかの物質に水分子が付加したものと推測した．
- (8) 不純物が付加したクラスターとして， Si_nC^+ や $\text{Si}_n(\text{H}_2\text{O})\text{H}^+$ を推測した．
- (9) 本実験結果からクラスターの構造を推測することはできなかった．
- (10) クラスターの観測可能範囲をシリコン 10 量体以上から 5 量体以上に広げることができた．

参考文献

- [1]Q. L. Zhang ,Y. Liu ,R .R. Curl ,F. K. Tittel ,andR. E. Smalley ,*J. Chem. Phys.* ,88 ,1988 ,
1670-1677
- [2]Alexander A.Shvartsburg , M. F. Jarrold , Bei Liu , Zhong - Yi Lu , Cai-Zhuang Wang , and
Kai-ming Ho , *Phys. Rev. Lett.* , 81-21 , (1988)4616-4619
- [3]Cheuk-Yiu Ng , Tomas Baer and Ivan Powis “ CLUSTER IONS ”

謝辞

本論文を作成するにあたり，海外出張などで大変お忙しいなか，時間を裂いて適切な指導をして下さった丸山茂夫助教授に深くお礼申し上げます．また，庄司・丸山研合同研究会等の発表の場で貴重な助言をして頂いた庄司正弘教授，井上助手，横谷助手，渡辺技官に心から感謝致します．

同じ4年生でもはるかに物知りな岸本君，体から静電気が溢れている千足君には，再三悩み事の相談相手になってもらったことに感謝しています．M1の吉野さん，小島さんには研究そっちのけで好きなことに熱中してしまう自分をたびたび注意して頂きました．あの言葉を肝に銘じておきます．M2の渋田さん，井上知さんには再三自分の趣味に付き合ってくださいありがとうございます．研究熱心なお二人に自分も胸の奥に感じるものがありました．ドクターの木村さん，チェさんにはプログラミングの有効な活用の仕方を教えて頂きました．これからもバリバリと人類に役立つプログラムを作ってくださいね．そしてなによりも同じFT班として長い間苦楽を共にした向江さん，井上修さんには実験のことのみでなく，人間の道徳についても教えて頂き，格別な気持ちをもって感謝しています．そして最後に，河野正道助手には研究全般に渡って助けて頂きありがとうございました．河野さんがいなければおそらくこの論文を書き上げることが出来なかったことと思います．1年という短い間でしたが皆さん本当にありがとうございました．

以上

通し番号 1-45 完

卒業論文

平成 13 年 2 月 9 日提出

90260 森元 慎二