

修士論文

単層炭素ナノチューブ
生成前駆体クラスターの質量分析

1-83 ページ 完

平成 13 年 2 月 16 日 提出

指導教官 丸山 茂夫 助教授

96177 向江 俊和

目次

第1章 序論

1-1 はじめに

1-1-1 クラスター

1-2 フラーレンとナノチューブ

1-2-1 フラーレンの発見と大量合成

1-2-2 フラーレンの生成方法

1-2-3 メタルフルーレン

1-2-4 ナノチューブの発見

1-2-5 ナノチューブの構造

1-2-6 ナノチューブと触媒

1-2-7 フラーレン, ナノチューブの応用

1-2-8 応用化への取り組みと課題

1-3 本研究の目的

第2章 原理

2-1 FT-ICR 質量分析の原理

2-1-1 基本原理

2-1-2 サイクロトロン運動の励起(excitation)

2-1-3 イオンの閉じこめ(trap)

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

2-2-4 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 反応実験

2-4-1 クラスターの冷却(thermalize)およびアニーリング

2-4-2 反応ガス

2-4-3 反応の手順

第3章 実験装置と方法

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

第4章 結果と考察

4-1 実験の概要

- 4-1-1 実験パラメーター
- 4-1-2 実験試料

4-2 実験結果・考察

- 4-2-1 Ni/Co/C 試料からの生成クラスター
- 4-2-2 正イオンクラスター
- 4-2-3 負イオンクラスターと金属を含むクラスター
- 4-2-4 サイズの大きいカーボンクラスター
- 4-2-5 試料の混合比による差異
- 4-2-6 金属を多数含んだクラスター
- 4-2-7 蒸発レーザー強度によるクラスター生成への影響
- 4-2-8 NO との反応実験
- 4-2-9 特異なクラスターの構造考察
- 4-3 本研究の総括

第5章 結論

- 5-1 結論
- 5-2 今後の課題

付録

参考文献

謝辞

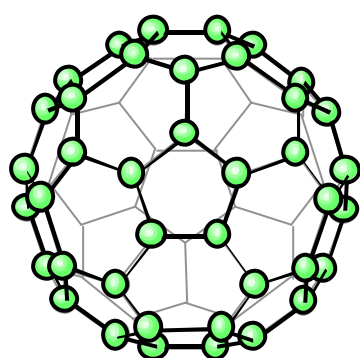
第 1 章 序論

1.1 はじめに

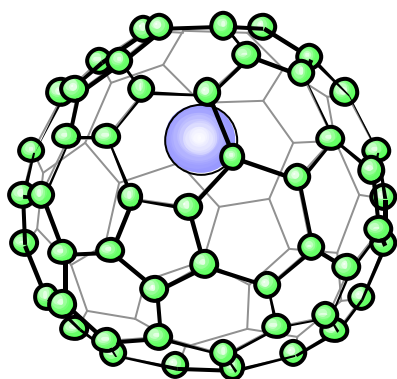
1.1.1 クラスター

クラスター(cluster)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。金属や半導体に関する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おり、マイクロクラスターの研究上の発展で発見されたフラーレン(fullerene)やナノチューブ(nanotube)には、その特徴的な構造、物性、反応性などから、新素材としての活用や工学的な応用が期待されている。

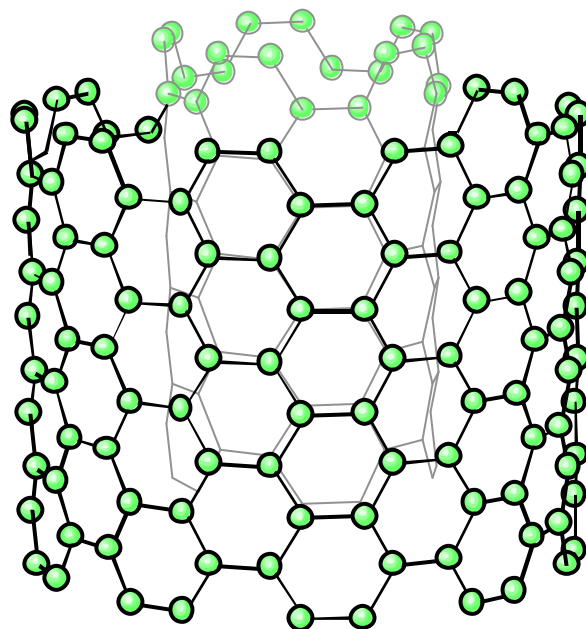
中空ケージ構造をもった炭素のクラスター（フラーレン）は、サッカーボール型分子 C_{60} の発見者の R.E.Smalley, H.W.Kroto, R.F.Curl の 3 名が 1996 年にノーベル賞を授与されるなど、非常に注目を集めている。 C_{60} など閉じたケージ状の炭素分子を一般にフラーレンと呼び、ダイヤモンド、グラファイトに続く炭素の第 3 の同素体であると位置づけられている。また、内部に金属元素を含むフラーレンや、1991 年にはカーボンナノチューブが発見されている。なお金属内包フラーレンのように、フラーレンに金属のついたものをメタルフラーレンと呼んでいる。ここに代表的なフラーレンの構造を Fig.1-1 に示す。



(a) Structure of C_{60}



(b) Structure of $La@C_{82}$



(c) Structure of Carbon Nanotube

Fig.1-1 代表的なフラーレン

1.2 フラーレンとナノチューブ

1.2.1 フラーレンの発見と大量合成

1985 年、分光学者であり、星間分子研究で有名だった H.W.Kroto が、分子クラスターの研究で有名だった R.E.Smalley 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のため炭素クラスターの生成実験をおこなった[1]。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_{60} 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_{60} がこのように安定なのは、 C_{60} 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。そして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_{60} に、バックミンスターフラーレンという名前をつけた。しかしながら、当初、 C_{60} 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く、マクロ量の C_{60} を用いた X 線や電子顕微鏡による構造解析が強く望まれ、大量生成法に対して多くの実験が行われた。

その後、1990 年になり Kratschmer と Huffman らが抵抗加熱法による、大量合成法を発見した。Kratschmer と Huffman らは星間空間に存在するとされるグラファイトに似た、炭素微粒子を作り出そうとし、偶然にも C_{60} の新合成方法を見いだしたのである。これにより、 C_{60} に対する研究が急激に活発になり、溶液の NMR（核磁気共鳴）スペクトルによって C_{60} がサッカーボールの形状であることが実験的に確認された。

この C_{60} の発見が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、R.E.Smalley, H.W.Kroto, R.F.Curl 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。

1.2.2 フラーレンの生成方法

フル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_{60} などのフル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ル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。

アーク放電法

1990 年に、Kratschmer と Huffman 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ルーレンが生成、単離された[2]。その後、R.E.Smalley らによって考案されたグラム単位でフル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_{60} , C_{70} の入手は容易になり、フルーレン、特に C_{60} の研究は爆発的に広がった。装置の概要を Fig.1-2 に示す。

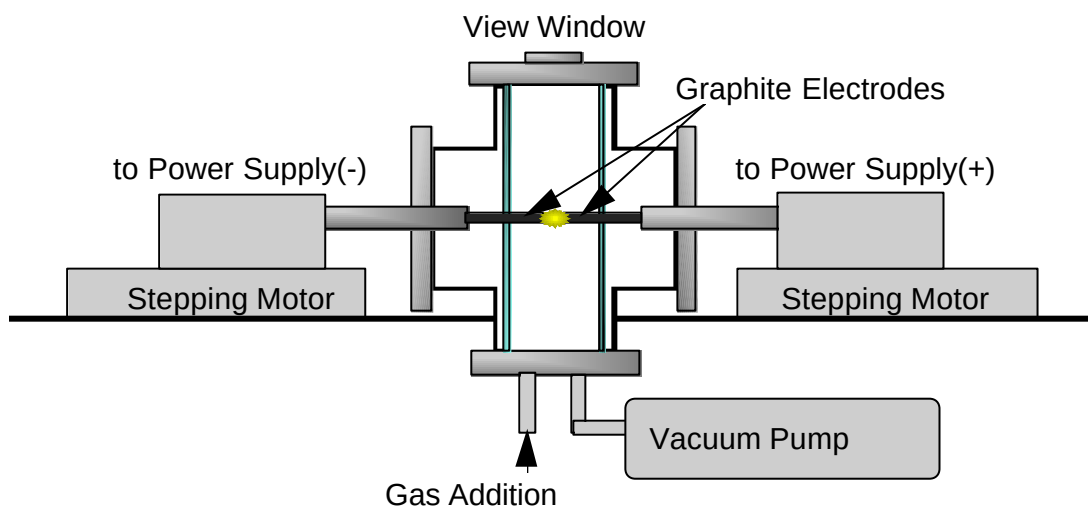


Fig.1-2 アーク放電法によるフルーレン生成装置

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 のヘリウムを封入して、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%程度フルーレンが含まれる。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、メタルフル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。

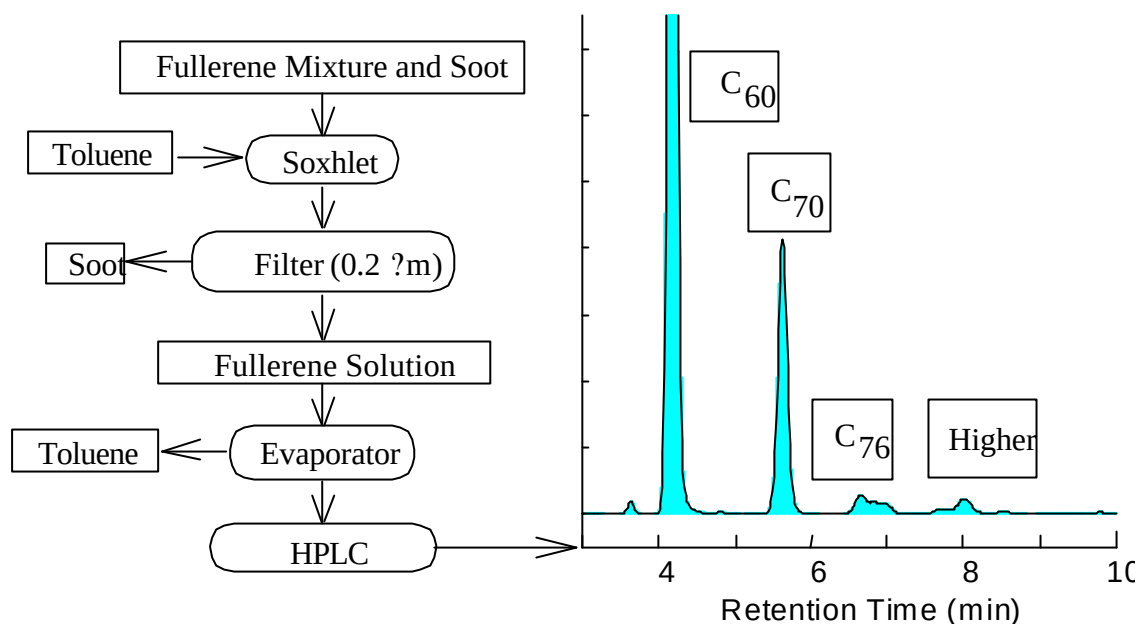


Fig.1-3 フラーレンの精製分離法の例

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_{60} を 80%程度、 C_{70} を 15%程度含んだフラーレンの粉末が得られる。このフラーレンをクロマトグラフィーで分離すれば C_{60} 、 C_{70} とさらに大きな高次フラーレンが単離できる。微量しか生成されない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、 $Sc@C_{82}$ 、 $Ba@C_{82}$ 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 MC_{60} については CaC_{60} が単離されたという報告があるのみである。これは、 MC_{60} 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、 MC_{60} 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を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。R.E.Smalley らが、始めに C_{60} 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。

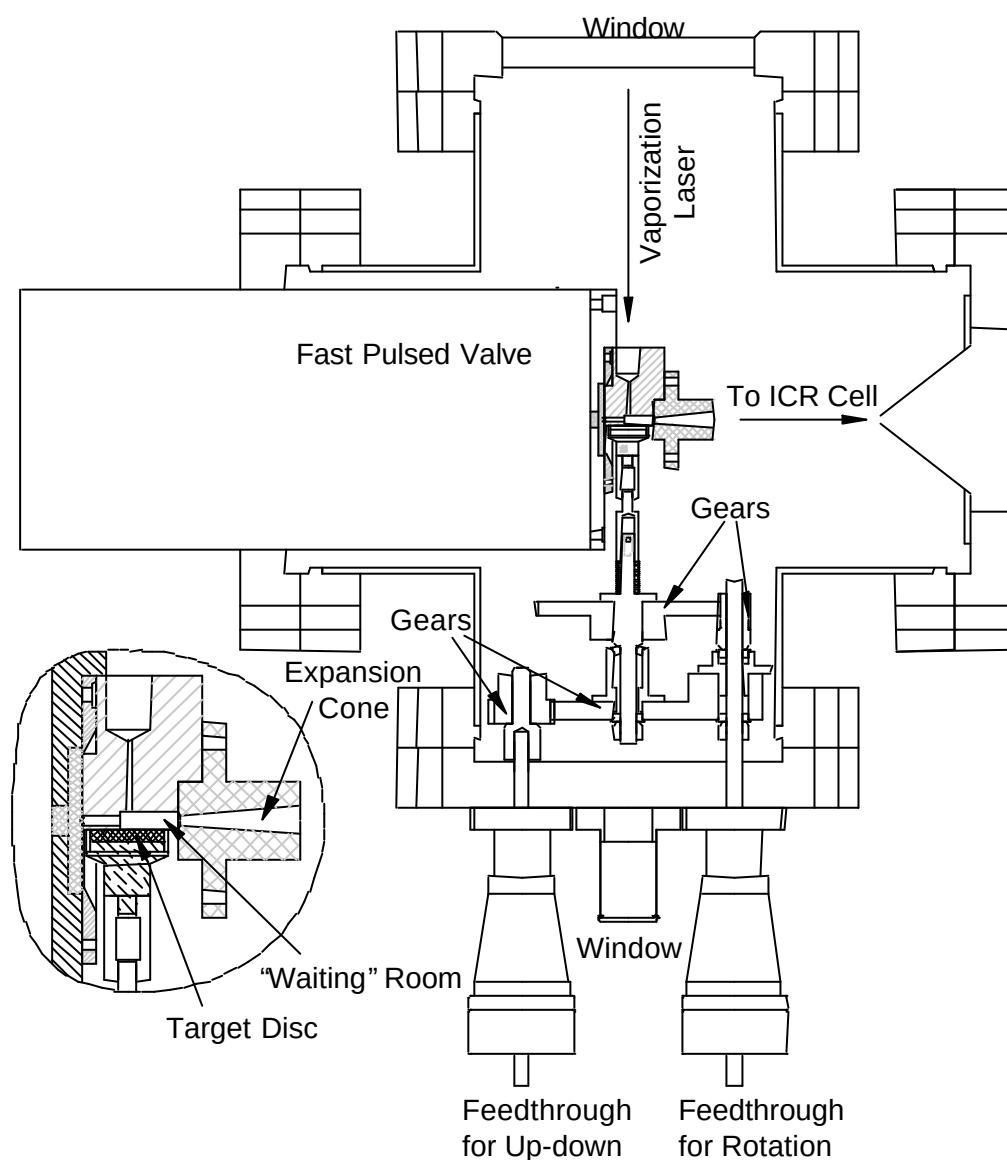


Fig.1-4 クラスターソース部

1.2.3 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_{60} 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_{60} ($44 \leq n \leq 80$, 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_{82} が初めて溶媒抽出され、さらに YC_{82} , ScC_{82} 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 $Y@C_{82}$ 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_{82} 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 III 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。これらの金属原子の特徴としては、イオン化ポテンシャルが比較的低い事があげられる。

金属は多量に生成される C_{60} , C_{70} ではなく、空のフラーレンとしてマイナーな C_{82} に内包されやすいことが特徴である。1 個の原子だけでなく、複数(2, 3 個)の原子が内包されていることもある。Sc は特に複数個の原子が入ったフラーレンを生成しやすく、この場合でも C_{82} に入りやすい。また、Ca 等の II 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_{82} にではなく、 C_{60} に内包された初めての金属であることである。

小さなサイズの金属内包フラーレンとしては $La@C_{36}$ が生成したという報告もあり、興味深い。

1.2.4 ナノチューブの発見

前述のアーク放電法により炭素電極を蒸発すると、フラーレンを含んだすすの他に、陰極先端にスラグ状の堆積物が形成される。 C_{60} の多量合成法が発見された直後の1990年末から1991年にかけては、ほとんどのフラーレン研究者は C_{60} の生成に熱中していたため、陰極先端に堆積した塊にはあまり関心がなかった。しかし、飯島（NEC 基礎研究所）はすすの回収後に残されていたこの堆積物に注目し、これを電子顕微鏡で調べることににより、**多層ナノチューブ(MWNT :Multi Wall Nanotube)**を発見した[2]。

多層ナノチューブの発見から2年後の1993年には、飯島・市橋とBethuneらが1枚のグラフェンが円筒状に巻いてできた構造の**単層ナノチューブ(SWNT : Single Wall Nanotube)**を発見した。この時も本来の目的は、鉄やコバルトなどの磁性金属の超微粒子をグラファイトで包んだ、ナノカプセルを合成するのが目的であった。このようにカーボンナノチューブの発見は偶然の産物であったといえる[3]。

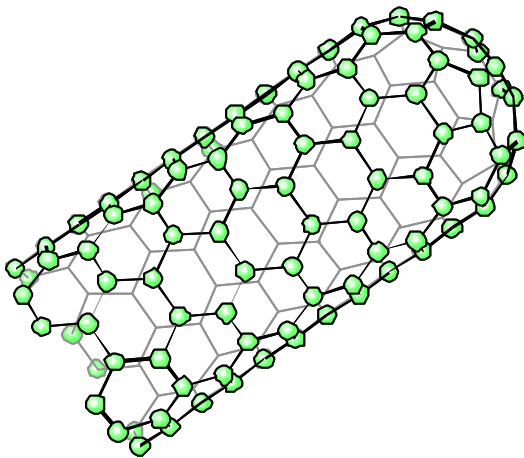


Fig. 1-5 単層ナノチューブ

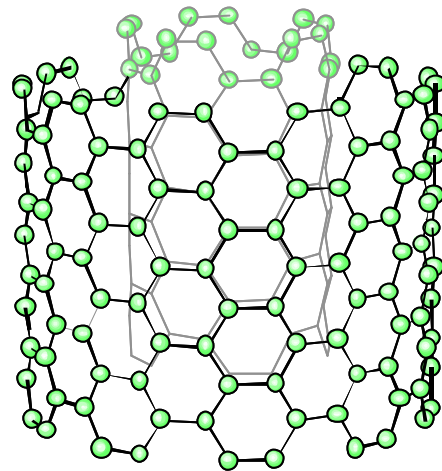


Fig. 1-6 多層ナノチューブ

1.2.5 ナノチューブの構造

グラファイトの構造上の基本的特徴は、炭素原子の平らな層が平行に積み重なっていることである。おのこの層では炭素原子が共有結合により強く結ばれ、蜂の巣状の規則正しい6員環のネットワークを形成している。炭素原子のこのような平面構造の1枚のことを“グラフェン(graphene)”という。

単層カーボンナノチューブはこのグラフェンが円筒状に丸まって、継ぎ目なく閉じた構造をしており、端は5員環が加わることで閉じている。単層ナノチューブの長さや直径は金属触媒の種類に依存し、長いものはおよそ数 μm あり、直径は典型的には1nmから3nm位までのものを得ることができる。もっとも細いものは C_{60} のそれと同程度の0.7nmである。

多層ナノチューブは2から数10のグラフェンが積み重なってできたチューブで、直径は4nmから50nmの範囲にあり、長さは数10nm以上ある。多層ナノチューブのTEM写真には、チューブの軸方向に平行に走る間隔0.34nmの格子縞が中心の空洞の両側に観察される。両側の格子縞

の本数は同じである。チューブの先端部分でも側面と同じ数の層がそれぞれ多面体的に閉じている。6員環ネットを閉じるためには12個の5員環が必要なので、チューブの場合にはそれぞれの両端に5員環が6個ずつ存在することになる。多層ナノチューブは継ぎ目のない円筒が入れ子構造に重なった構造であると推測されている。この同軸入れ子構造モデルは、積層数の少ないカーボンナノチューブには当てはまるであろうが、太いものでは必ずしも各層が閉じていない可能性もある。

多層ナノチューブの物性はバルクのフラフアイトと大差ないが、単層ナノチューブは分子とバルクの中間にある1次元物質として新しい物性が期待されている。

1.2.6 ナノチューブと触媒

多層ナノチューブを作成するには炭素のみを蒸発・凝縮させればよいが、単層ナノチューブを作成するには触媒となる金属が必要となる。主な触媒をTable.1-1に示す。今のところ、触媒金属の炭素に対する混合比は数原子%程度であるが、この混合比が最適なものかどうか、更に詳しく調べる必要がある。例えば触媒としてNiのみで生成されるナノチューブの量とCoも含んだ試料を用いる場合とでは、2倍程度も生成量が増加する。逆にCoだけでは、ほとんど生成されず、触媒の効果がナノチューブ生成には大きな鍵を握っていると思われるが、現在のところ触媒としてこういった条件が有効かということや、単層ナノチューブ成長に関するメカニズム、触媒効果などは分かっていない。

Table.1-1 触媒金属

金属		製法	触媒能	濃度比
鉄族	Fe	アーク放電法	非常に強い	
	Co	アーク放電法	中程度	
	Ni	アーク放電法	弱い	
	Fe-Ni	アーク放電法	強い	Fe : Ni = 1 : 1 (重量比)
	Ni-Co	レーザーオープン法	非常に強い	Co/Ni = 0.6/0.6 (原子%)
白金族	Rh	アーク放電法	中程度	
	Ru-Pd	アーク放電法	強い	
	Rh-Pd	アーク放電法	強い	
	Rh-Pt	アーク放電法	強い	
希土類	Y	アーク放電法	中程度	
	La	アーク放電法	中程度	
	Ce	アーク放電法	中程度	
鉄族－希土類混合系	Ni-Y	アーク放電法	非常に強い	Ni/Y = 4.2/1 (原子%) or 0.6/1.7 (原子%)
	Ni-La	アーク放電法	強い	Ni/La = 1.1/0.3 (原子%)

1.2.7 フラーレン，ナノチューブの応用

フラーレンについての研究は 15 年程度，ナノチューブに関しても 10 年程度しか経ておらず，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おり，ナノチューブにおいては様々な工学的分野における応用性の高さを持ち、大変注目をあびている．また現実的にナノチューブを用いた製品開発も既に進められている．

フラーレンの応用

・超伝導素材

C_{60} 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_3C_{60} 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 $Cs_2Rb_1C_{60}$ 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．

・固体潤滑材

C_{60} 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，元の形に戻るといふ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．

・放射化分析への利用

ガドリニウム原子を内包した， $Gd@C_{82}$ に中性子を照射することにより， $^{159}Gd@C_{82}$ と $^{161}Tb@C_{82}$ を生成し， C_{82} 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， β 崩壊時にも C_{82} 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．

・MRI(磁気共鳴診断)の造影剤

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されている．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．

ナノチューブの応用

1999 年ボストン大の Ren らは, Ni を蒸着したガラス基板上でアンモニアガスとアセチレンを分解することで, ナノチューブを稲のように揃えて生やすことができることを示した. さらにガラス基盤状に Ni の微粒子を格子上に蒸着させ, CVD を用いると, 蒸着した部分だけに等間隔にナノチューブの針が生成する. このようなある程度のナノチューブ生成に関する制御方法や大量生成の技術も進んでいるために, その応用性はフラーレンよりも高いと言える. [5]

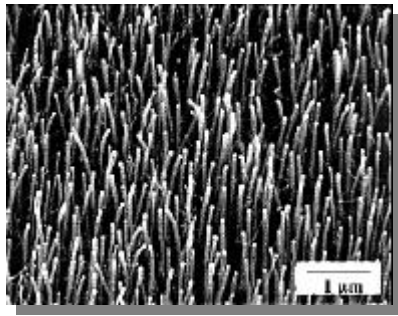
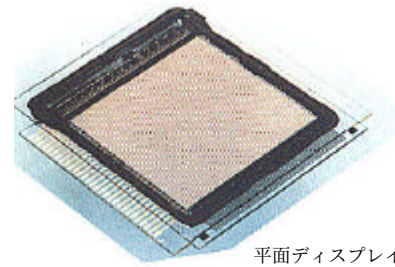


Fig.1-7 配向性のあるチューブ列



平面ディスプレイ試作品
120mm×100mm×厚さ10mm

出典：伊勢電子工業

(<http://www.itron-ise.co.jp/japanese/nanotube/>)

平面壁掛けパネルディスプレイ

ナノチューブを熱電子放出型電子源（フィールドエミッタ）に利用することにより, 省電力, 高輝度, 高速応答, 長寿命ディスプレイが実現される. 従来のエミッタは, 人工的な加工を行うために, 先端形状の制御が困難で, 放出電子の均一化が困難であった. しかしながら, CVD によるナノチューブの生成によって, 先端部分に幅がわずか 1~2 ナノメートルで電気を通すカーボンナノチューブの成長に成功したという報告があり, 10V 程度の電圧で電子が放出することが確認されている. また単位面積あたりの電流値が, 従来の電子放出材料の最高値以上であり, 低真空下（従来 10^{-9} Torr・ナノチューブ利用 10^{-6} Torr で外部排気なし）での高輝度が実現している. 工業的に低電圧かつ微細加工の不要という効果でコストの低減や, またバッテリー電源を利用したディスプレイを用いる機器には大変有効であり, 近年, 大きな発達を遂げ, 市場が拡大している携帯電話端末等における活用が期待される.

水素貯蔵材料

水素の高密度貯蔵は, 燃料電池に代表されるように無公害で無尽蔵なクリーンエネルギーを供給できる源として近年注目されており, 水素貯蔵材料の開発が急がれている. 水素を貯蔵（吸蔵）する物質として, 活性炭素繊維や水素化金属が知られているが, 単位体積当たり取り出せるエネルギーの量や吸蔵物質の比重を考えると十分とは言えない.

単層ナノチューブは軽く, かつ中空であるため単位質量および単位体積当り多量のガスを貯蔵することが可能である. Dillon らは, Co を触媒としてアーク放電法で作成した単層ナノチューブを用い H_2 の貯蔵量を測定した. 彼らは, 単層ナノチューブに 273K で 300Torr の H_2 ガスを 10 分間貯蔵させ, その後更に 133K に冷却し 3 分間貯蔵させた. H_2 の昇温脱離の実験は 5×10^{-8} Torr の

真空下、1 K/s の昇温率で行われ、脱離速度のピークがおよそ 150K に現れることを確認している。この温度自体は、活性炭素繊維とほとんど差はないが、単層ナノチューブの水素吸蔵量は 10 倍程度大きな値を示していた。

理論的な考察によると、直径 1.22nm の単層ナノチューブ（アームチェア型（9,9）チューブ）の束において、チューブの内側の空間と外側表面（またはチューブとチューブの間の空間）に最密に貯蔵されたとすると、水素貯蔵量はおよそ 1.6 重量％、エネルギー密度はおよそ $28\text{kgH}_2/\text{m}^3$ になると見積もられている。この値は、水素化金属に匹敵する。更にチューブ直径を（10,10）、（12,12）、（15,15）と増加させれば（それぞれ直径 1.36nm, 1.63nm, 2.00nm）、水素吸蔵、エネルギー密度はそれぞれ（およそ 2.2 重量％、およそ $35\text{kgH}_2/\text{m}^3$ ）、（およそ 3.1 重量％、およそ $45\text{kgH}_2/\text{m}^3$ ）、（およそ 4.0 重量％、およそ $50\text{kgH}_2/\text{m}^3$ ）のように増加していき、前述した目標値（6.5 重量％、 $62\text{kgH}_2/\text{m}^3$ ）に近づく。

半導体素子

半導体のシリコンやチタンなどの基板上にナノチューブを置き、真空中で約 900 度の温度で熱処理を施すことで結合することが分かっている。接触部分はチューブと基板の間で原子拡散が起こり、原形を保った化合物ができるので、このため基板の材料を変更することで、目的に合った電気特性の接合を作ることがナノレベルで可能となる。例えば、シリコンと接合した場合、接触部分には炭化シリコン（SiC）が形成され、この部分の構造は「カーボンナノチューブ-SiC-Si」からなるヘテロ結合になる。SiC は半導体なので、チューブが金属的ならばこの部分にショットキーダイオードが作られたことになる。またこれらに用いられる微細構造化技術を用いると顕微鏡探針としてナノチューブを利用することも可能である。

その他の応用例

ナノチューブには上記の応用の他に Table.1-2 に示すような幅広い応用が考えられている。

Table.1-2 カーボンナノチューブの応用例

分野	応用
複合材料	樹脂の強化 伝導性複合材料 セラミックスの強化 金属の強化 C/C 複合材料
電子材料	電池の電極 電気 2 重層コンデンサー（スーパーキャパシター） 電子デバイス
電子源	電界放出型電子源 フラットパネルディスプレイ
ナノテクノロジー	走査トンネル顕微鏡の探針 ナノウィスカー、ナノロッド
バイオテクノロジー	バイオセンサー 注射針
医薬	カプセル（薬の生体内輸送と放出）
化学	触媒およびその担体 有機化学の原料 ナノケミストリー

1.2.8 応用化への取り組みと課題

近年のナノテクノロジーに関する世界的な関心の高まりは国家戦略的に推進され、米国では政府が2000年に5億ドルの予算を確保するなど、とりわけIT関連分野、バイオテクノロジー分野と並ぶ、21世紀の発展的技術分野としての注目をうけている。そのような様々な支援環境の元、ナノテクノロジーの代表技術としてナノチューブの応用が掲げられており、研究は益々盛んになってきている。現実的な応用状況として、ナノチューブの大量生成プラントが開発されており、2000年6月には1時間に200gの大量合成装置も開発されている(Fig.1-8)。また配向性のあるナノチューブの生成技術により、フィールドエミッタとして利用したフラットパネルディスプレイの試作品や高電圧型蛍光表示管(Fig.1-9)も公開され、製品化への開発が進められている。しかしながら、フラーレンの応用では大量生成法に関し、アーク放電法を遙かに越えるような仕組みが発見されず、頓挫したような状況にも陥った面があり、これはカーボンナノチューブに関しても同様な問題を解決していく必要があるといえる。それは、現状で進められているCVD法の活用や新たな生成法の開発などによって、ブレークスルーが十分可能であろう。そして、さらなる技術革新のためには、ナノチューブ形状の制御や最大の謎である生成機構の解明が非常に重要であり、本研究ではそれらを主眼に置いている。

フロンティアカーボンテクノロジープロジェクト
熱CVD法によるナノチューブの大量合成技術の開発



カーボンナノチューブ大量合成装置
(昭和電工生産技術センター内)

Fig.1-8 大量合成装置

2000年6月 試験設備による1時間当たり200g
のカーボンナノチューブの合成を確認
(昭和電工と物質工学工業技術研究所)



Fig.1-9 カーボンナノチューブ冷陰極を用いた
高電圧型蛍光表示管 (伊勢電子工業)

1.3 本研究の目的

1.3.1 カーボンナノチューブの生成機構に関する知見を得る

非常に多くの応用の可能性を持っているナノチューブであるが、その生成機構は現在でも明らかでなく、様々なモデルが提唱されている。本研究では、ナノチューブの生成機構を、クラスターレベルから検討し、その成長プロセスに関する触媒効果等の知見を得ることを目的としている。ナノチューブの生成においては、レーザーオープン法、アーク放電法といった主要な生成装置のいずれにおいても、対象試料にエネルギーを与えることで試料を蒸発させ、一度、クラスターサイズを経てから、ナノチューブに成長すると考えられる。したがって、クラスターレベルにおける生成機構の検討は、ナノチューブ生成の非常に初期の段階における生成プロセスを検討することと言える。

1.3.2 諸条件によるクラスターの生成条件の検討

本研究で用いている実験装置 FT-ICR では、レーザー蒸発クラスターソース法を基にしており、対象試料、バッファーガス圧力、レーザー強度の独立設定や化学反応実験等が行え、質量分析や化学反応実験を元にした構造解析が行える。特にクラスターの生成は、生成条件（クラスターソース形状、レーザー強度、ガス圧力等）による影響が大変大きい。したがって、応用化にはその条件の模索が重要であり、フラーレン類等のクラスターや金属付きクラスター（メタルクラスター）に関する生成条件の効果に対する知見を得ることが非常に重要である。

1.3.3 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。より正確で実験環境に富んだ実験条件を整えるべく、最新の注意を払った設置ならびに設定を行っている。

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[6] [7] [8]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(4 章参照)。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。

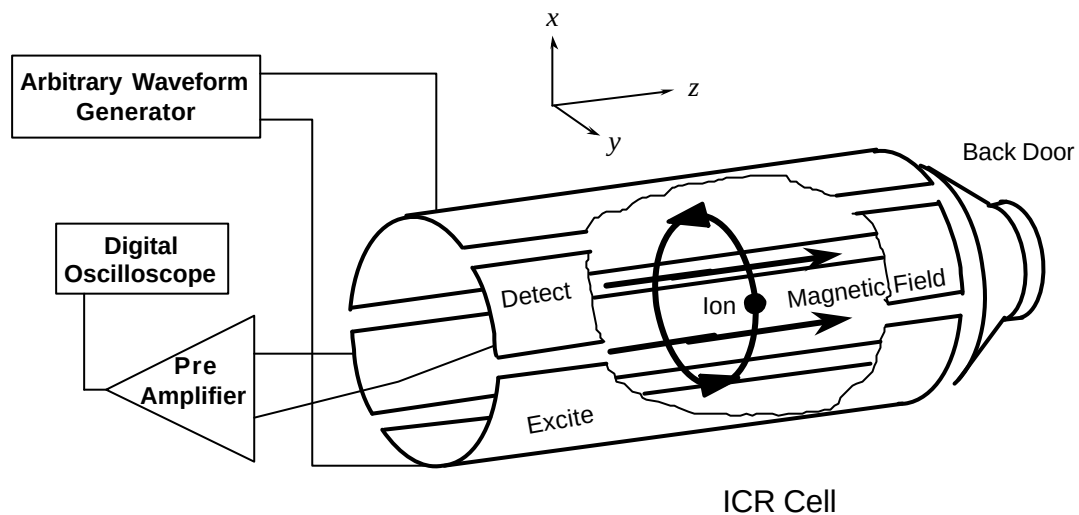


Fig. 2-1 FT-ICR 質量分析装置セル部の原理的構成

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

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

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, 周波数を計測することでクラスター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, このイオンが従う運動方程式は

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

となる。また, イオンがエキサイトにより速度を上げるため, 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。

$$\Delta A(\Delta t) = qE(\Delta t) \Delta v_{xy} \quad (5)$$

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

$$m \begin{cases} \frac{dv_x}{dt} \\ \frac{dv_y}{dt} \end{cases} = \begin{cases} 0 \\ qE_0 \cos \omega t \end{cases} + qB_0 \begin{cases} v_y \\ -v_x \end{cases} \quad (6)$$

と書き換えられ, これを解いて(5)式に代入すると

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

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。

$$\frac{m^2 r^2}{2} \approx \int_0^{T_{excite}} A(t) dt \quad (8)$$

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

(2)式を代入し半径 r について解く.

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

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。

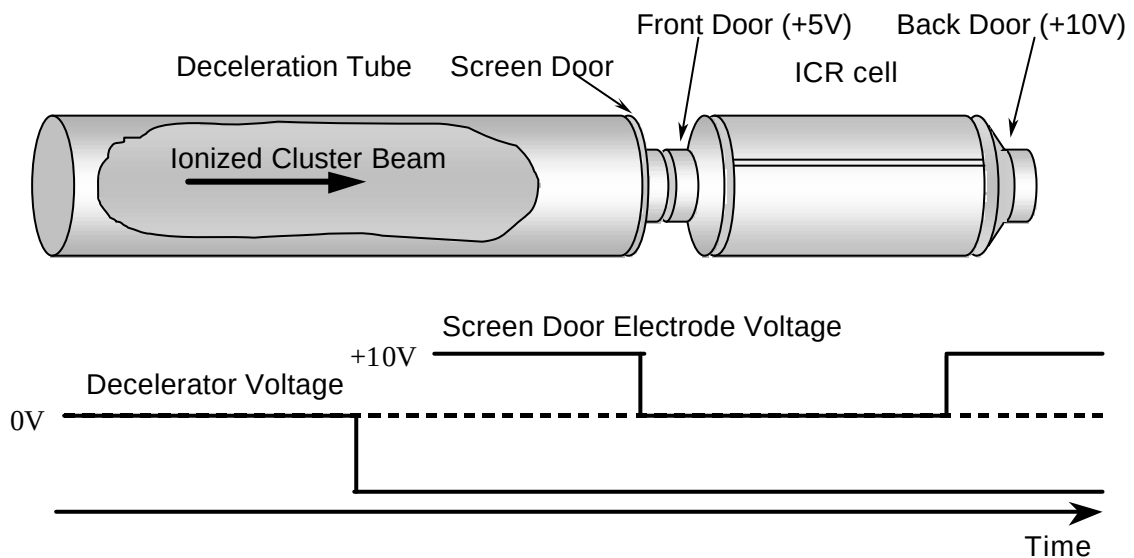


Fig. 2-2 質量分析管配置図ならびにイオントラップタイミングチャート

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 Back Door を配置してある。そ

れぞれ10Vの範囲で電圧を設置でき、減速管で減速されたクラスターイオンのうち、Front Doorの電圧を乗り越えて Back Doorの電圧で跳ね返されたイオンがセル内に留まる設計である。また、各電極管にかける電圧値を正負逆にすることで、正イオン・負イオン両方の質量分析が実現できる。さらに、減速管にかける電圧値によってある程度の質量選別が可能となっている。

2.2 励起と検出

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、本実験装置では 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ている。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。

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

もっとも普通の場合では関数 $h(t)$ 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 T の時系列データ $h_n = h(nT)$ 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

$$f_k = \frac{k}{NT} = kF, \quad k = 0, 1, \dots, \frac{N}{2} \quad (11)$$

でフーリエ変換を表す。あとは積分(10)式を離散的な和

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

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

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

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 T ）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 T で標本化したもの）との関係を表すもので、

$$\begin{aligned} h(t) &\rightarrow h_n \\ H(f) &\rightarrow H_k T \end{aligned} \quad (*)$$

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

についての周期関数（周期 N ）であり、 $H_{\gamma k} = H_{N\gamma k}$ ($k = 1, 2, \dots$) を満たす。このことより普通は H_k の k は 0 から $N/2 - 1$ 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 $0 < f < 1/2 T$ は $1 \leq k \leq N/2 - 1$ に、正の周波数 $0 < f < 1/2 T$ は $1 \leq k \leq N/2 - 1$ に、負の周波数 $-1/2 T < f < 0$ は $N/2 + 1 \leq k \leq N - 1$ に対応する。 $k = N/2$ は $f = 1/2 T$, $f = -1/2 T$ の両方に対応する。

このとき、離散逆フーリエ変換 $h_n (= h(n T))$ 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 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。

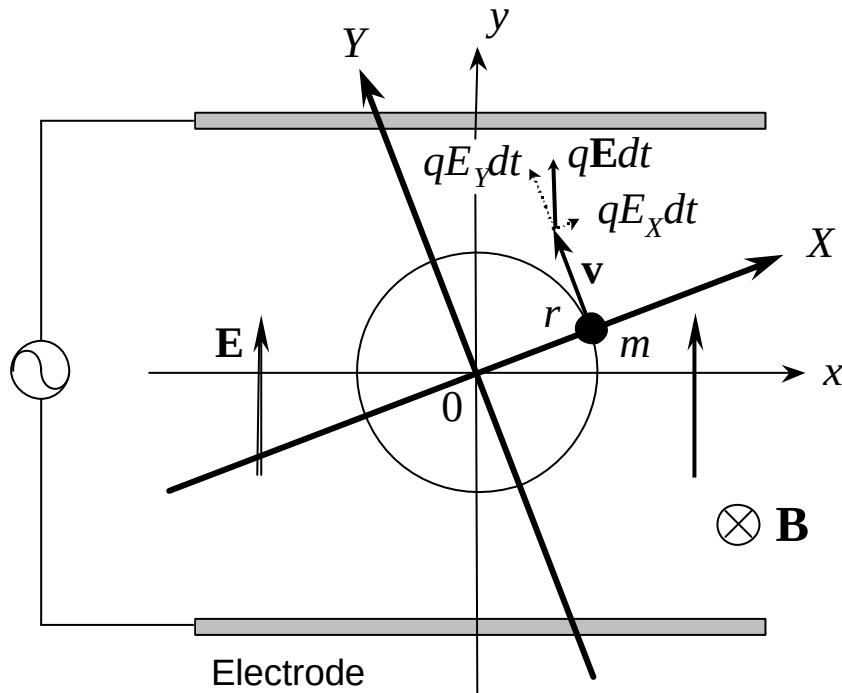


Fig. 2-3 励起電極の配置と X - Y 座標系

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 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

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

となる. ここで Fig. 2-3 で示されるように, イオンに力積 $qE dt$ 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

$$m dv = e E_y dt \\ \Rightarrow \frac{dv}{dt} = \frac{e E_y}{m} \quad (17)$$

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

$$\phi = \omega t + \frac{qE_x dt}{mv} = \frac{qE_x}{rB} dt \quad (19)$$

が成り立ち, ϕ の微分方程式(20)が得られる.

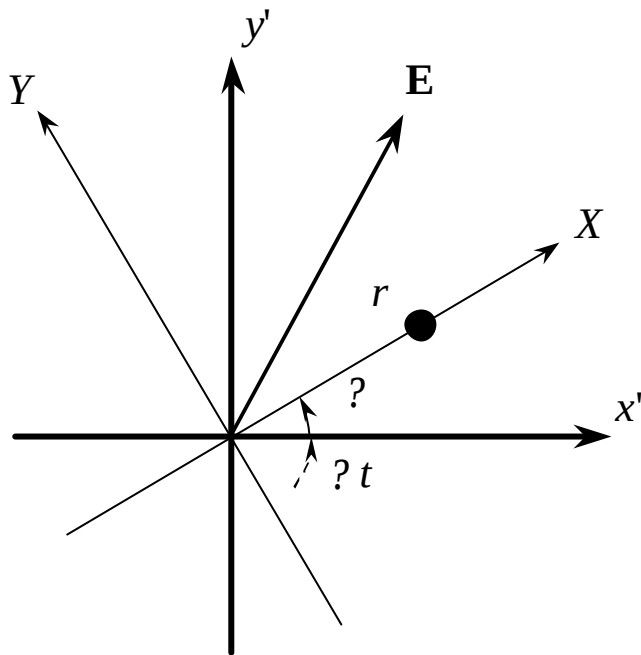
$$\frac{d\phi}{dt} = \frac{E_x}{rB} \quad (20)$$

まとめると r, ϕ は次の微分方程式に従う.

$$\begin{aligned} \frac{dr}{dt} &= \frac{E_y}{B} \\ \frac{d\phi}{dt} &= \frac{E_x}{rB} \end{aligned} \quad (21)$$

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

$$\begin{aligned} x &= r \cos \theta \\ y &= r \sin \theta \end{aligned} \quad (22)$$

となり, これを微分すると

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= \frac{dr}{dt} \cos \theta - r \sin \theta \frac{d\theta}{dt} \\ \frac{dy}{dt} &= \frac{dr}{dt} \sin \theta + r \cos \theta \frac{d\theta}{dt} \end{aligned} \quad (23)$$

これに(21)式を代入し, 行列にまとめると

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

ここで X - Y 座標系は x' - y' 座標系を θ 回転したもののだから

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

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 θ 回転させたものが x' - y' 座標系だから

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

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。

$$Z(\omega) = \frac{1}{iB} \int_0^T E(t) e^{i\omega t} dt \quad (29)$$

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

$$r = |Z(\omega)| = \left| \frac{1}{B} \int_0^T E(t) e^{i\omega t} dt \right| \quad (30)$$

$$= \left| \frac{1}{B} \int_0^T E(t) e^{i2\pi f t} dt \right|$$

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 $-T/2$ から $T/2$ 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 $h_n (= h(t) = E(t))$ 、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

$$H(k) = \int_0^T E(t) e^{i2\pi f t} dt \quad (31)$$

$$= \frac{1}{B} \int_0^T E(t) e^{i2\pi f t} dt = \frac{E_u}{B} H_k$$

となる。よって(30)式より

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

ゆえに、周波数 kF に対して半径 r を希望するときは

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

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。

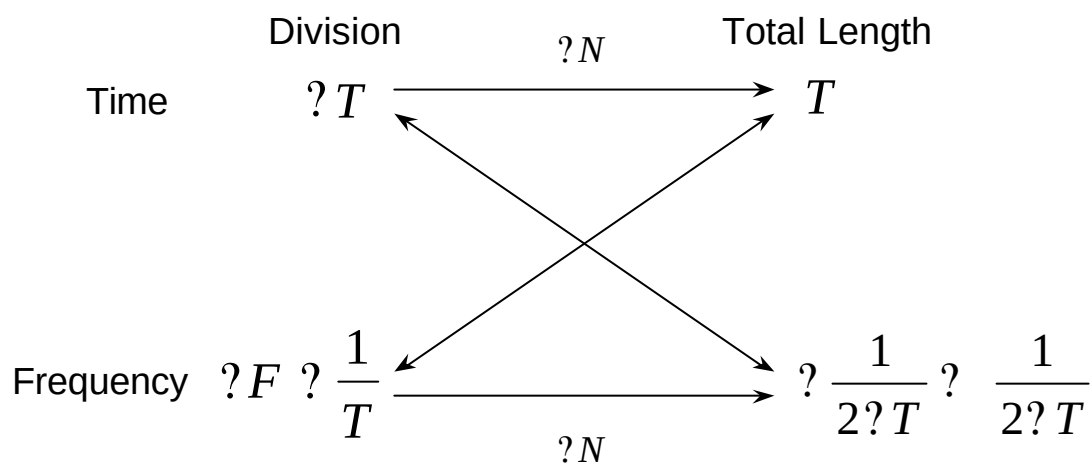


Fig. 2-5 時間刻み, 周波数刻み, 全時間, 全周波数の関係

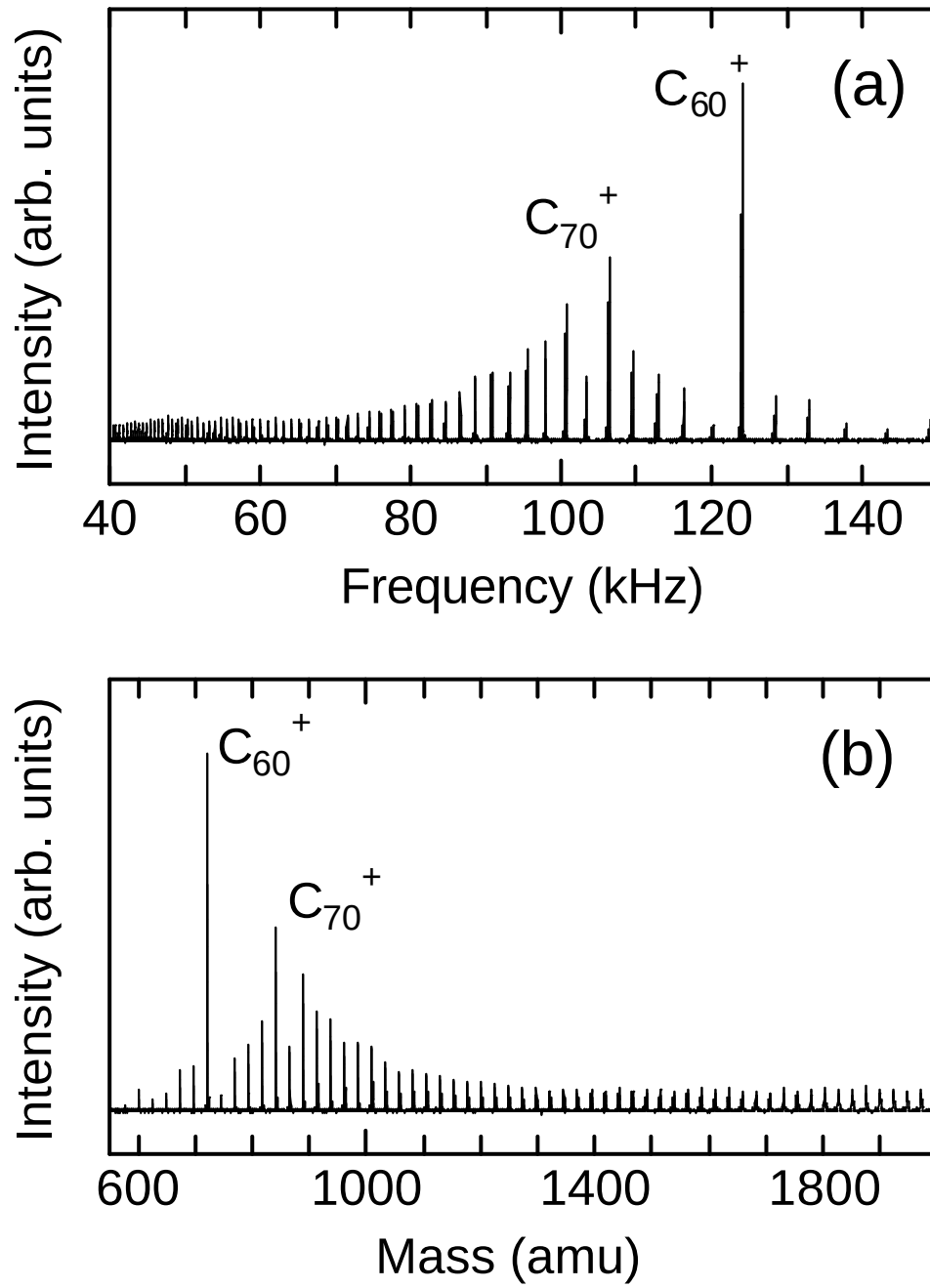


Fig. 2-6 実験データの加工 (a)周波数スペクトル, (b)質量スペクトル

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カ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、黒鉛のアーカ放電によって得られた陰極堆積物に、同じく黒鉛のアーカ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。

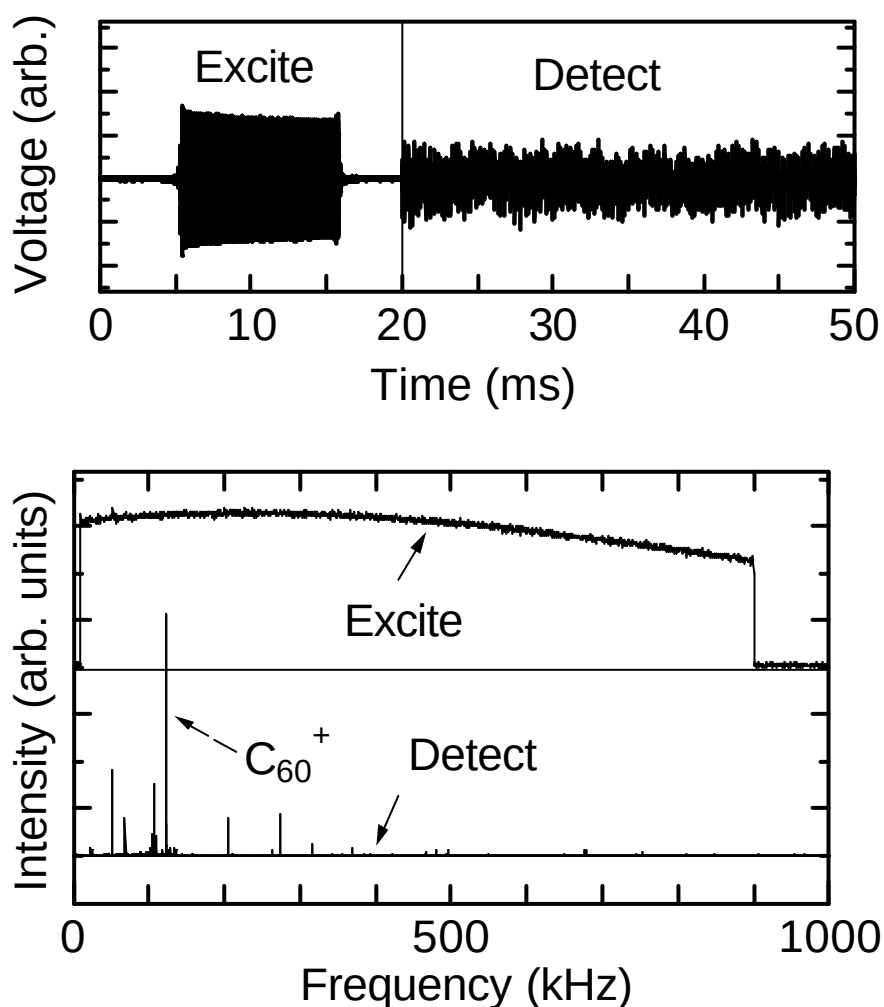


Fig. 2-7 励起波形と検出波形の例

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とると 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。

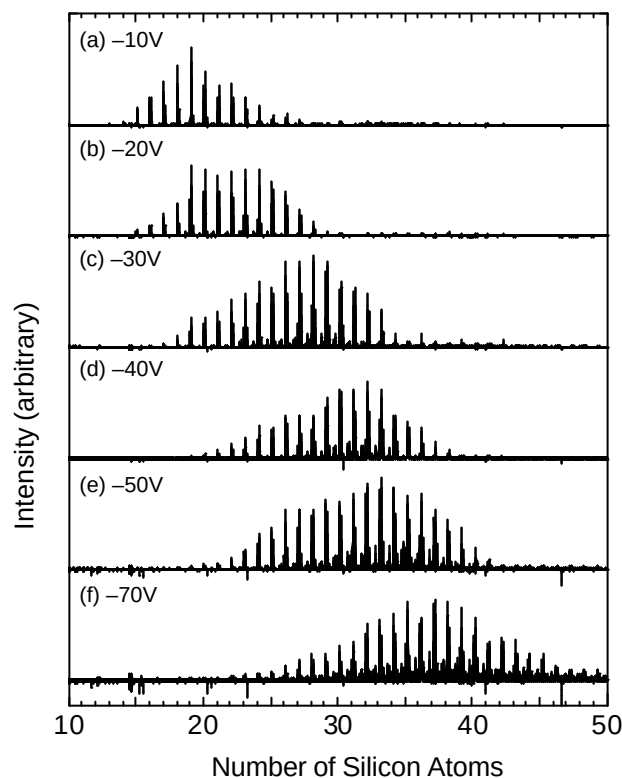


Fig. 2-8 減速管による質量選別

2.3.2 SWIFT 波による質量選別

前節までに説明した SWIFT という手法によって、より細かな質量選別が可能となる。その一例を Fig. 2-9 に示す。ここではサンプルとして黒鉛の丸棒をディスク状にスライスしたものをを用いた。まず、ICR セルに留まった炭素クラスターに対して $C_{61} \sim C_{85}$ のサイズのクラスターのみが共鳴して励起される波（この場合 87 kHz $\sim$ 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 $\sim$ 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。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。

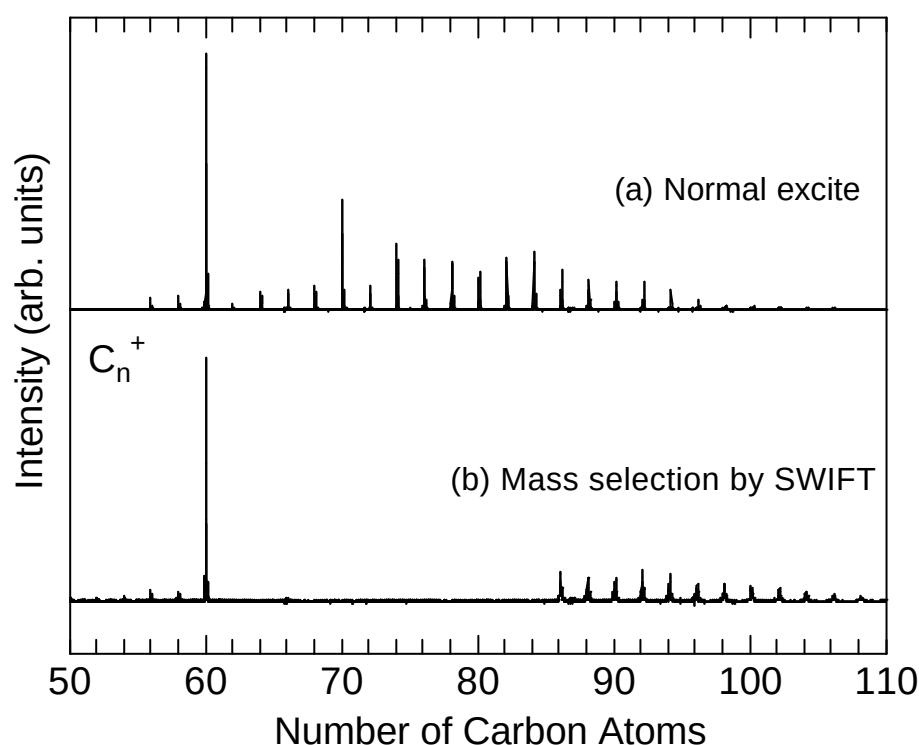


Fig.2-9 SWIFT 波による質量選択の例

2.4 反応実験

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、本実験装置で通常行っている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_2H_4 や NO があるが、このうち、 C_2H_4 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の区別が質量スペクトルからではつきにくい。よって、取り扱いに注意が必要ではあるが本実験では NO をもちいている。

2-4-3 反応の手順

Fig.2-10 に理想的な反応実験の手順を示す。

レーザー蒸発により生成され、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なものがある。そこで、まず Thermalize(1)を行い、クラスターからエネルギーを奪い、冷却をおこなう。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。

次に SWIFT によって励起されたクラスターの温度幅の縮小を目的として、Thermalize(2)を行う。これによって条件がより整ったものとなり、より正確な質量スペクトルを得ることができる。

以上の操作をした後、質量分析部手前にあるバルブより反応ガスを導入することで、FT-ICR セル内にトラップされているクラスターと反応実験を行うことができ、その反応後の質量スペクトルを得る事が可能となる。

以上が理想的な反応実験の手順であるが、本実験では負イオンクラスターの信号強度が比較的小さく、thermalize, SWIFT による信号強度の減少を補うに十分な信号強度を得られないことがある。したがって、本実験中ではセルにトラップされた対象クラスターに対し、thermalize も SWIFT も行っていない。より正確な質量スペクトルを得るためには、上記の理想的な反応実験方法に従う事により得られる。適度な強度さえ得られれば、その手順に従う事は可能である。

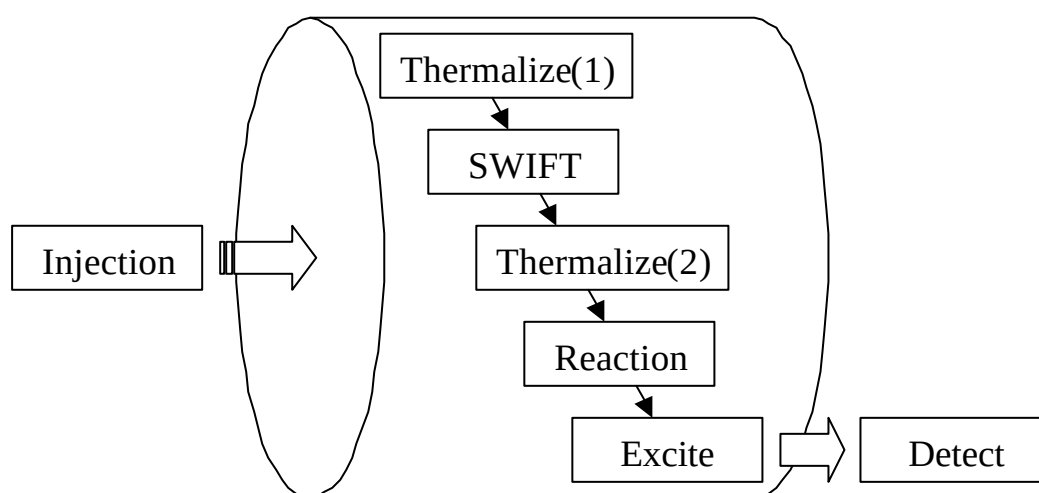


Fig.2-10 反応実験の手順

第 3 章 実験装置と方法

3.1 FT-ICR 質量分析装置

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。

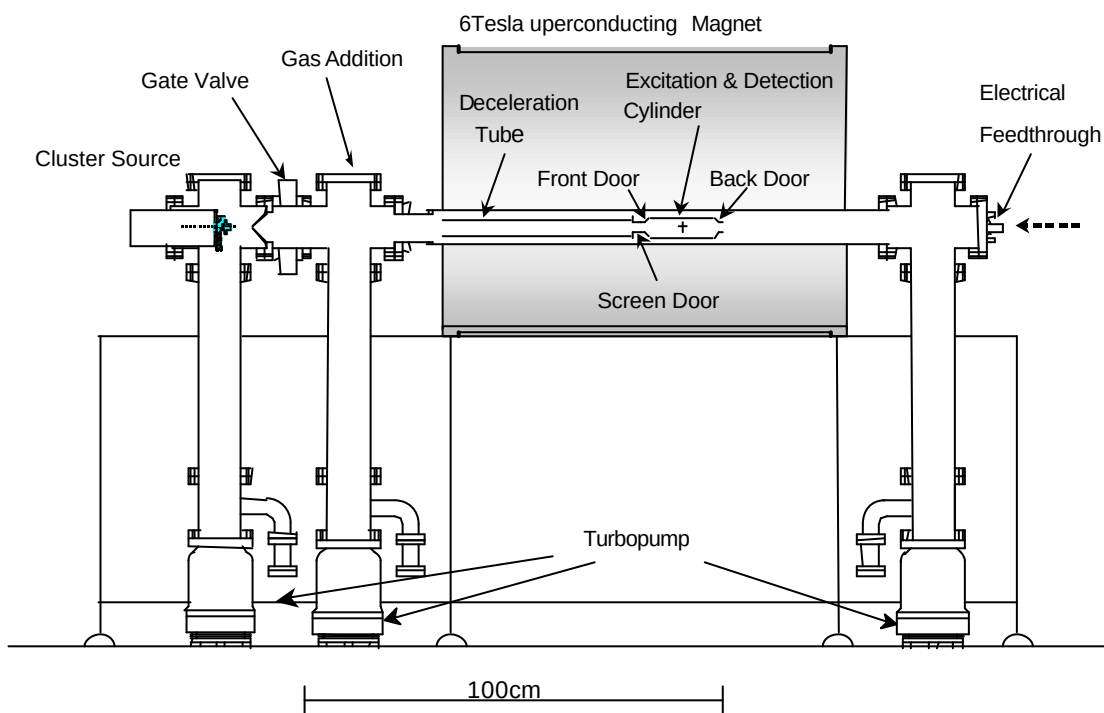


Fig. 3-1 FT-ICR 質量分析装置全体図

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(50 l/s)、ターボ分子ポンプ (300 l/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 の高真空中に保たれている。

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(N_2 :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中に保ったまま、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。

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（カーボン、シリコン等）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、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、カーボンばかりではなく、シリコン、銀、金等、様々な固体試料を取り付けることができる。

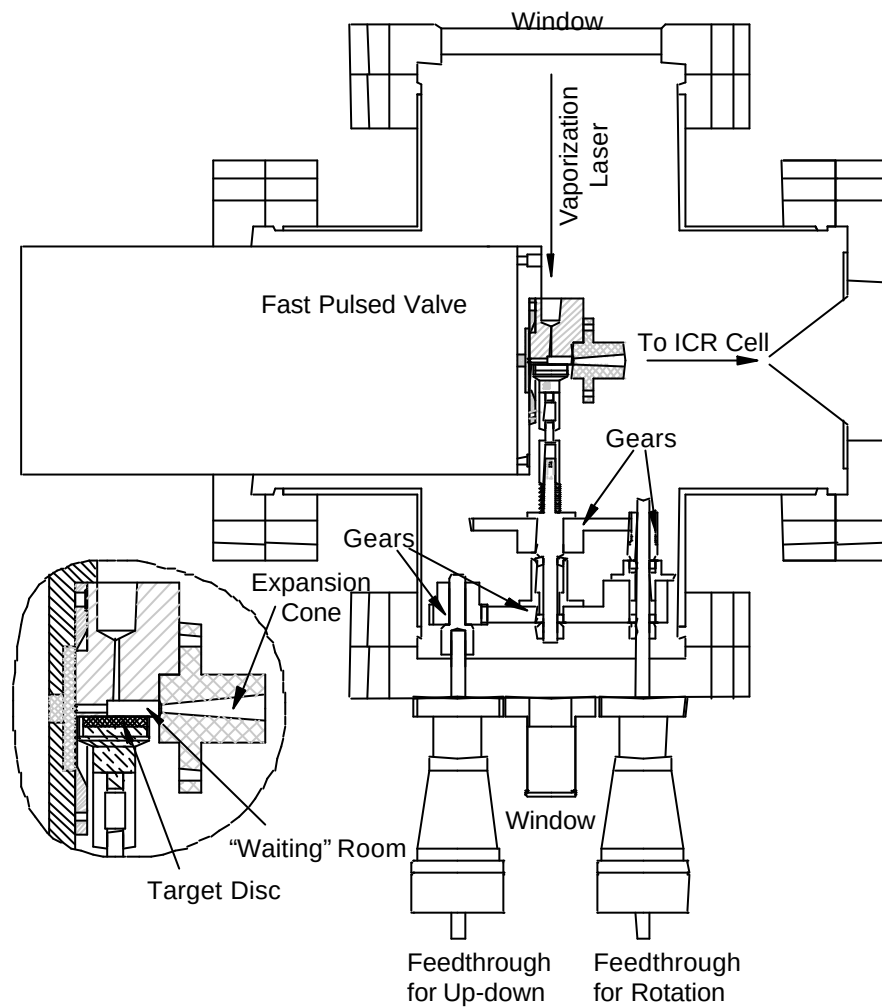


Fig. 3-2 クラスターソース概略図

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 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。

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。

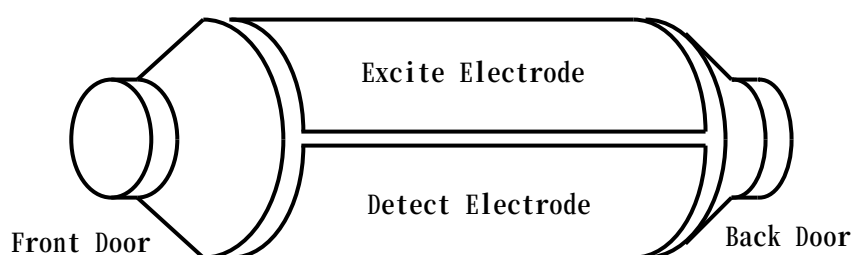


Fig.3-3 ICR セル部概略図

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(数分程度まで)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、アニーリングなど)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 $0.02 \sim 0.03$ [MPa]、冷却ガスは $0.1 \sim 0.2$ [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

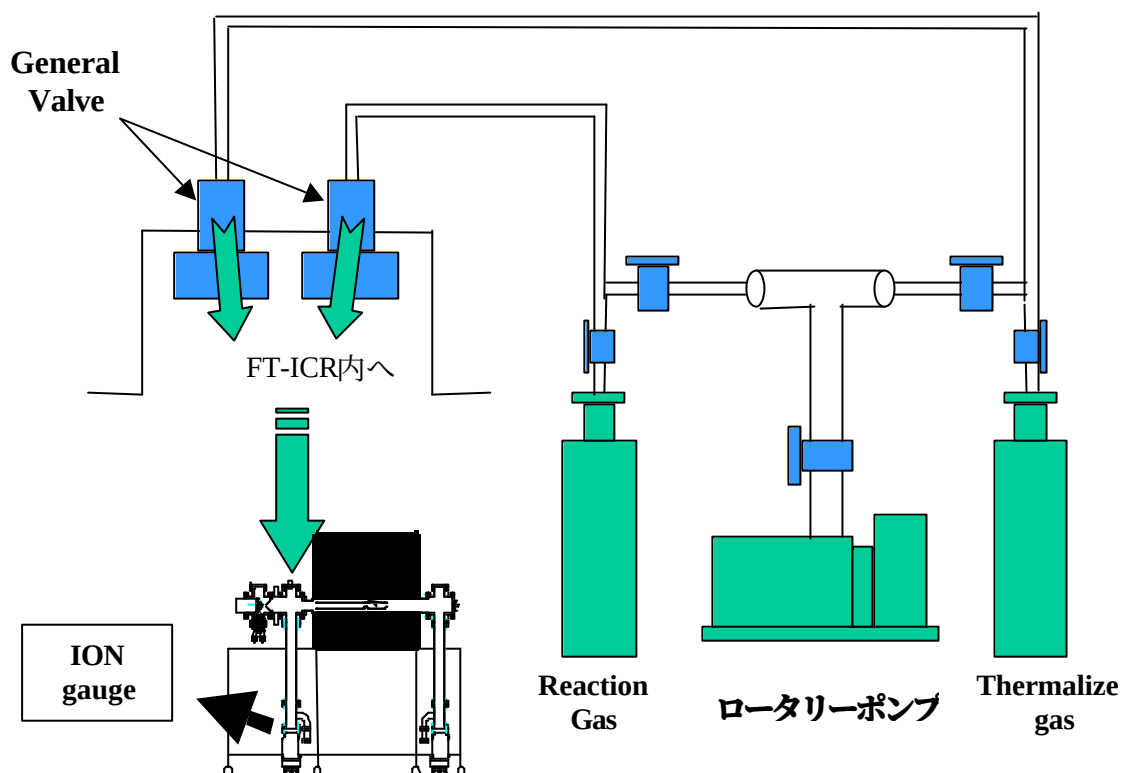


Fig. 3-4 反応ガス及び冷却ガスの配管図

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 Bore Tube 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 質量分析装置では高分解能の質量スペクトルを得るために、

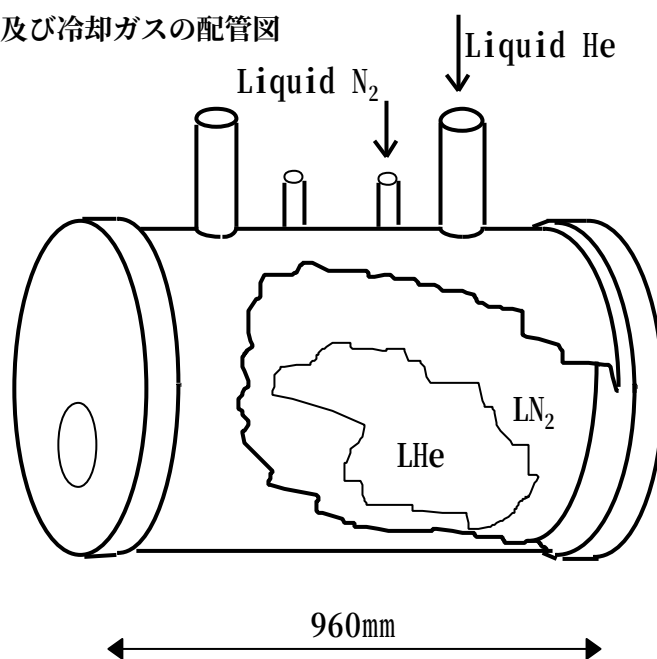


Fig.3-5 6Tesla 超伝導磁石の概略図

磁場の均一度が強く要求される．よって磁場の均一性を出すために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率を抑えている．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することで、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とも良い．

3.1.6 光学系

光学系の配置図を Fig.3-6 に示す．

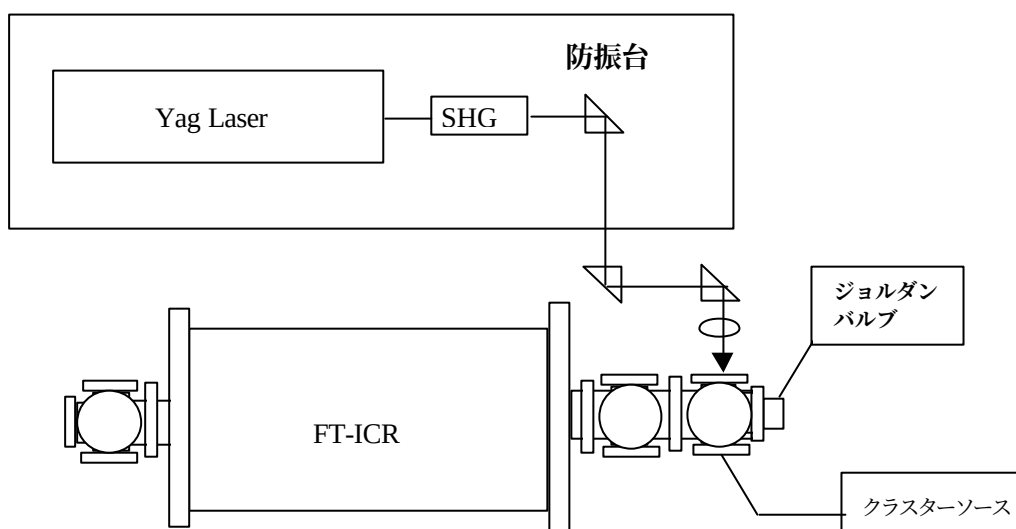


Fig. 3-6 光学系配置図

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, 5～15mJ / 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

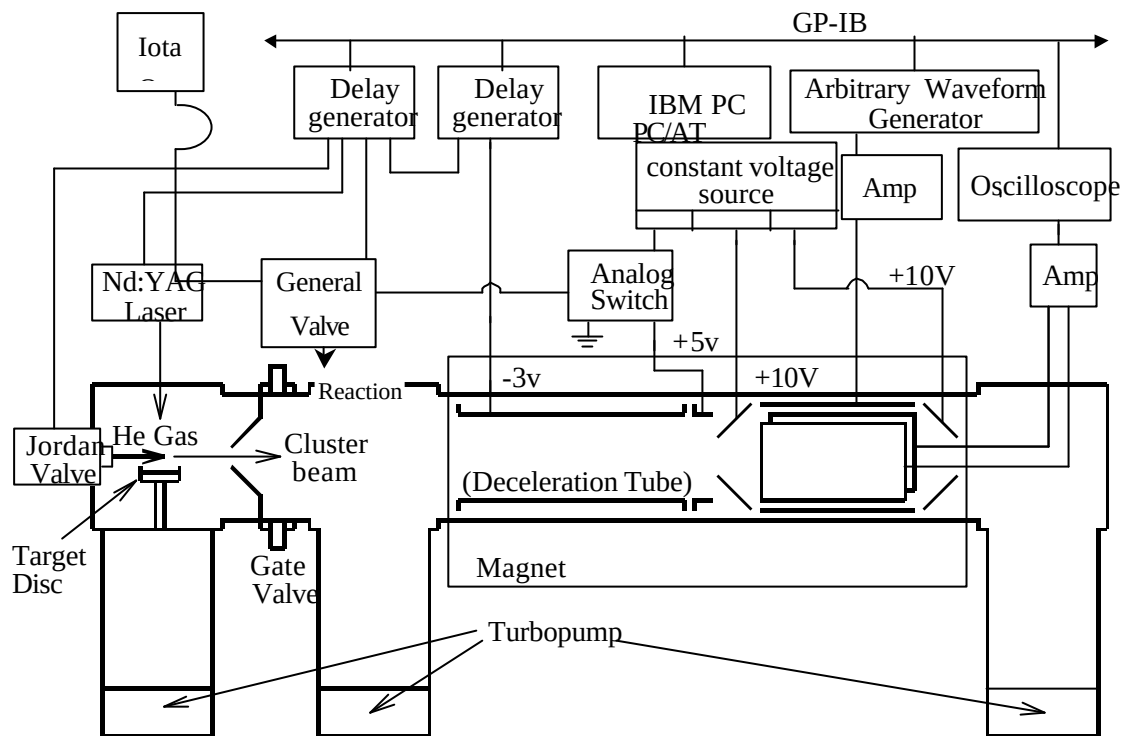


Fig.3-7 実験装置の制御・計測システム

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。

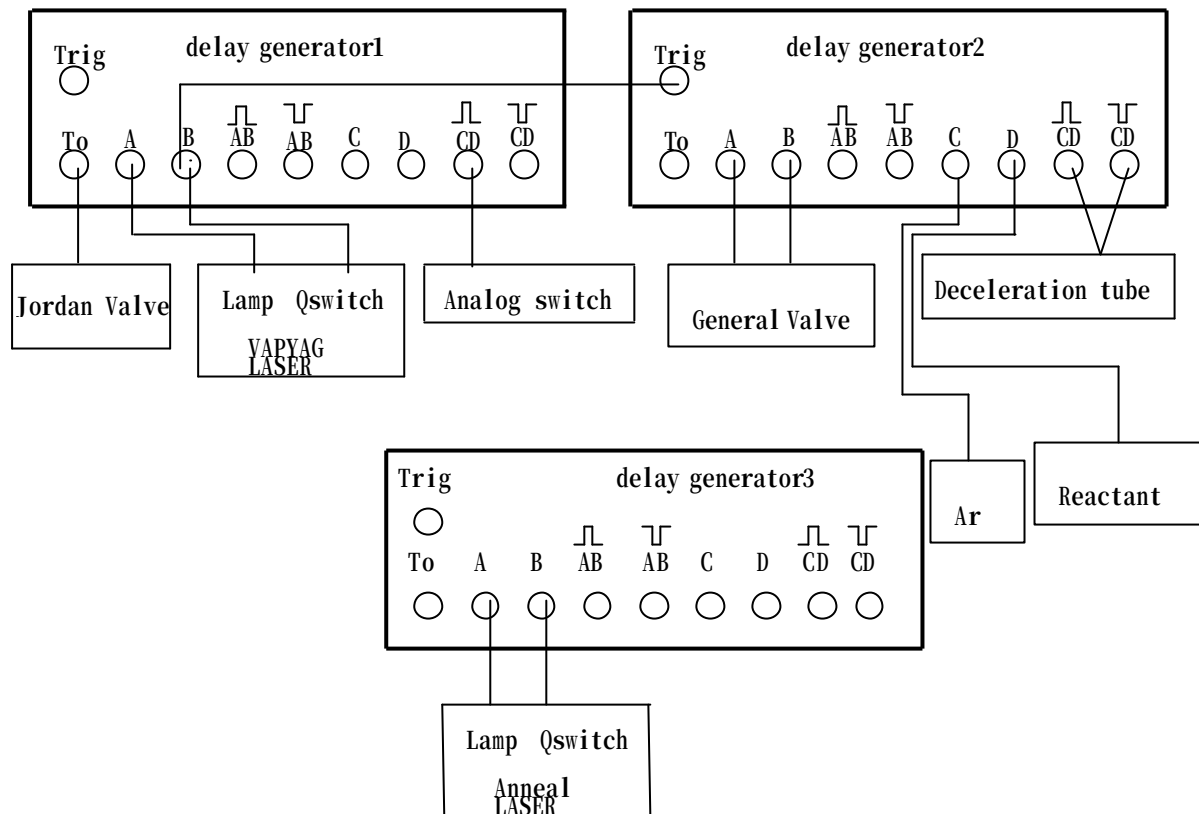


Fig. 3-8 デイレイパルスジェネレーター周りの接続

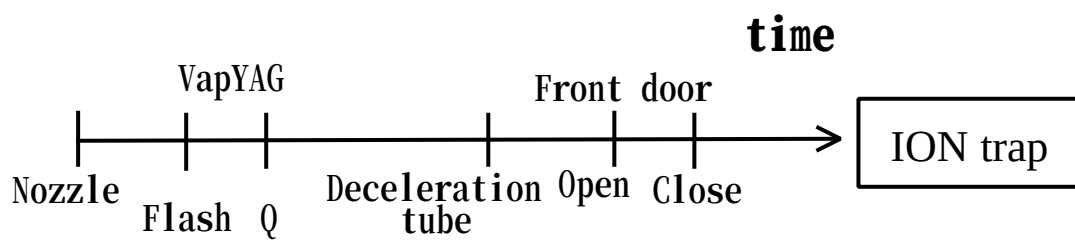


Fig. 3-9 デイレイパルスジェネレーターのタイミングチャート

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（トールシール）で接着し，クラスターソースの所定の位置に取り付け，ソース部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) パワーマ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 実験の概要

4.1.1 実験パラメーター

まず本実験装置においてクラスターを生成するにあたっての様々なパラメーターを示す。

- (1) 蒸発用レーザーパワー
- (2) 蒸発用レーザー照射時間
- (3) バッファーガス(He)用パルスバルブに流す電流値
- (4) バッファーガス(He)用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) フロントドア, バックドア両電極の電圧
- (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、なるべく多くのクラスターが生成されるような環境下である約 5~15mJ/pulse 程度にした。ま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。なお、一般的にはカーボン試料の場合、レーザーパワーが弱い方が大きめのサイズのクラスターに成長しやすい。

(2)については生成するクラスター量に関わるが、本実験では 10s に設定している。

(3), (4)については過去の実験結果よりいずれも waiting room 内の圧力をあげることであり、その効果は同じような影響であることが分かっているため、今回の実験では主に(4)を変化させることにより waiting room 内の圧力を調節している。(3)は 3.5kA (一部は 3.6KA), (4)は 400 μ s ~ 423 μ s である。

(5)はセル内に残したいクラスター群の大体の分布を決定するパラメーターであり、今回は 3V から 60V 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、Front door 5V, Back door 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とした。

4.1.2 実験試料

本実験では、主に SWNT 生成に用いられる全く同一の試料(本研究室にて行われているレーザーオープン法によるナノチューブ生成実験に用いられる試料と同一)を質量分析対象として実験に用いている。以下が実験に用いた試料である。

1. 純炭素試料
2. Ni-Co-炭素混合試料 (Ni, Co 含有量 各 0.6%)
3. Ni-Co-炭素混合試料 (Ni, Co 含有量 各 1.2%)

これらの試料は粉末の金属酸化物(Ni_2O_3 , Co_2O_3)と炭素を炭素系のバインダーでおよそ 1200°C にて焼結し、最終的に炭素原子と金属原子の存在数比が上記の含有量となるように生成したものである。Ni, Co の混合比については、アーク放電法等において単層ナノチューブが生成しやすい条件の混合比として採用している。

なお過去の研究においては、本実験装置におき、La, Y, Sc らのIII属遷移金属や Ce, Gd などのランタノイド元素、さらには Ca などを含む試料を用いて実験を行っている。

4.2 実験結果・考察

4.2.1 Ni/Co/C 試料からの生成クラスター

Fig. 4-1 が Ni, Co を 1.2% 含む試料から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カーボンクラスターの質量スペクトルである。Fig. 4-1(a) は正イオンクラスター、(b) は負イオンクラスターのスペクトルである。FT-ICR では、減速管、スクリーンドア、フロント・バックドアの電圧を正負逆に変更することで、正、負イオンクラスターが容易に計測できる。このスペクトルの概要としては、まず(a)の正イオンクラスターに注目すると、奇数個の炭素からなるクラスター(C_{2n+1})は皆無である。これはカーボンが閉じたケージ状になるために満たされるベキオイラーの定理に基いており、カーボン原子がすべて3つの結合手(sp^2 結合)を持つような閉じた多面体の構造であるためには、必ずそのカーボン原子数が偶数(C_{2n})になることによる[9]。さらに、二つ以上の五員環が隣接することがないという IPR(Isolated Pentagon Rule: 孤立五員環則)を満たすようなサイズのクラスターは安定であり、これらのクラスターはマジックナンバーとして強いピークをなしている。なお C_{60} が IPR を満たす最小サイズのフラレーンである。

一方、(b)の負イオンクラスターについてであるが、こちらは(a)と異なり、奇数個の炭素からなるクラスターも見受けられる。しかしながら、偶数個の炭素からなるクラスターの方がピークが高く、奇数個のものが低いという明らかな偶奇性が見られ、偶数個のカーボンクラスターが安定性の高いことが分かる。これは、正イオンクラスター同様、ケージ構造を構成していることによるものと考えられる。一方で、奇数個のケージ構造を持ったカーボンクラスターに関しては完全に閉じきっていない、結合手が余ったような不完全なケージ構造（ランダムケージ）を取っていると考えられる。ランダムケージ構造の詳細については、過去に水素等の反応性により、明らかとなっている[10][11]。

負イオンクラスターにおいては、各クラスターには、Ni や Co 原子を1個、または複数個含むクラスターが存在しているが、詳細については後述する。

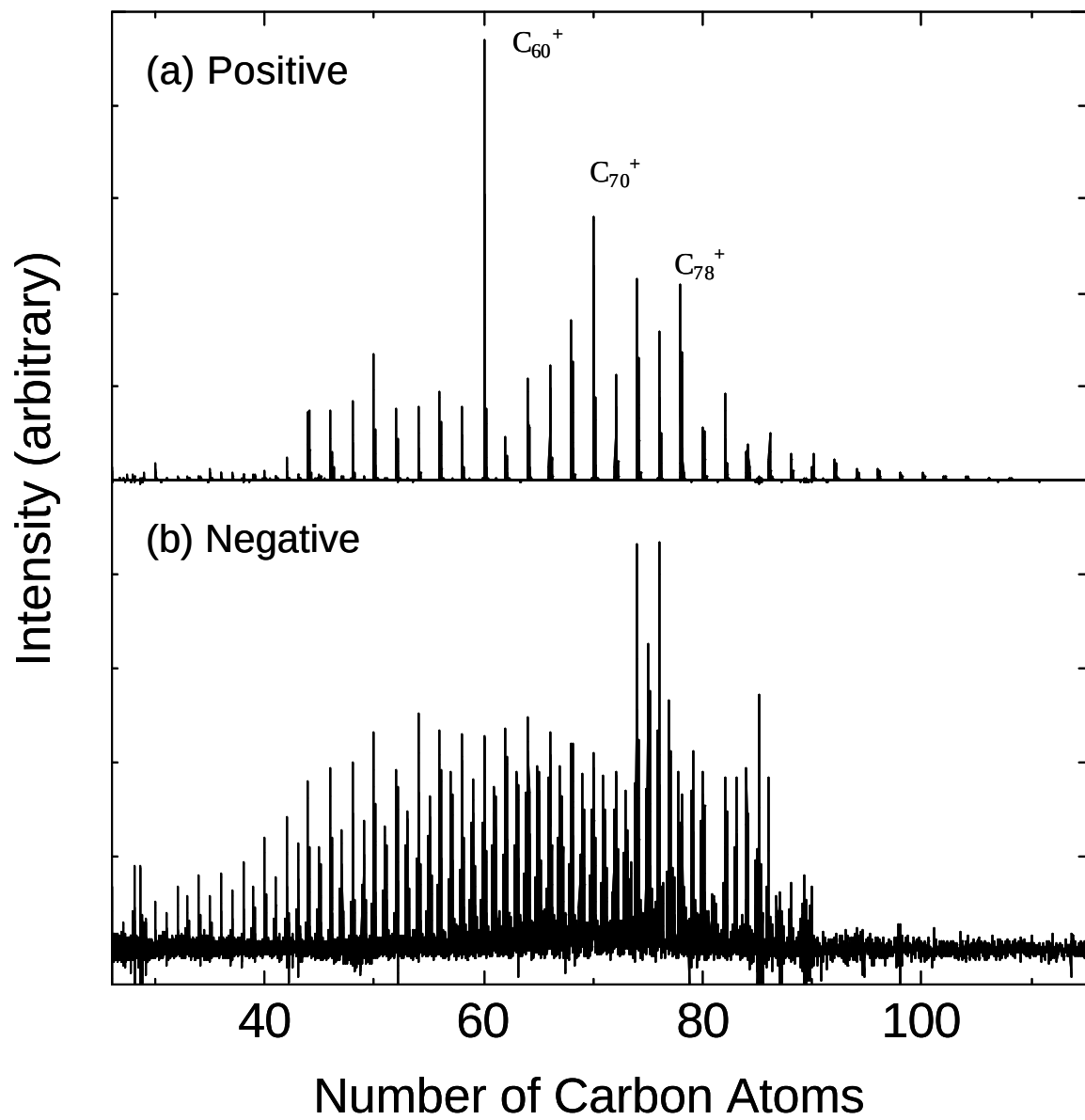


Fig. 4-1 Ni/Co/C 試料からの生成クラスター質量スペクトル

4.2.2 正イオンクラスター

正イオンクラスターについてさらに検討を進めてみる。Fig. 4-2 は(a)がカーボンのみの試料から生成されたクラスターのスペクトル、(b)が Ni/Co/C (1.2%)の試料から生成されたクラスターのスペクトルである。両者を比較してみると、共に偶数個の炭素からなるクラスター群であるということは、前項に従う通りである。また相違点に関し(a), (b)の比較を行ってみると、(a)よりも(b)の方が C_{60} , C_{70} , C_{82} などのマジックナンバーであるクラスターのピークが極めて強い。これはカーボンのみの試料からであると、チューニングを行いある特別な実験条件下で行わない限りは見られないような安定化の進んだスペクトルであり、何ら特別にパラメーターのチューニングを行わなくとも、Ni, Co 混合試料を用いると、このような特徴的なスペクトルが現れるのは大変興味深い。このスペクトル分布は、レーザー蒸発によって生成された比較的初期の段階のクラスターを計測したというよりも、むしろ、その様相としては、アーク放電法や抵抗加熱法などの大量生成法により生成されたスに含まれるフラーレンの質量分布に似ている。つまり言い換えると、これは Ni, Co を含めることにより、クラスタリング過程を促進させる触媒効果の現れといえる。マイクロクラスターレベルからも触媒の効果があらわれており、クラスタリングを促進させることにより、ケージ構造の安定化が急速に進んでいる。

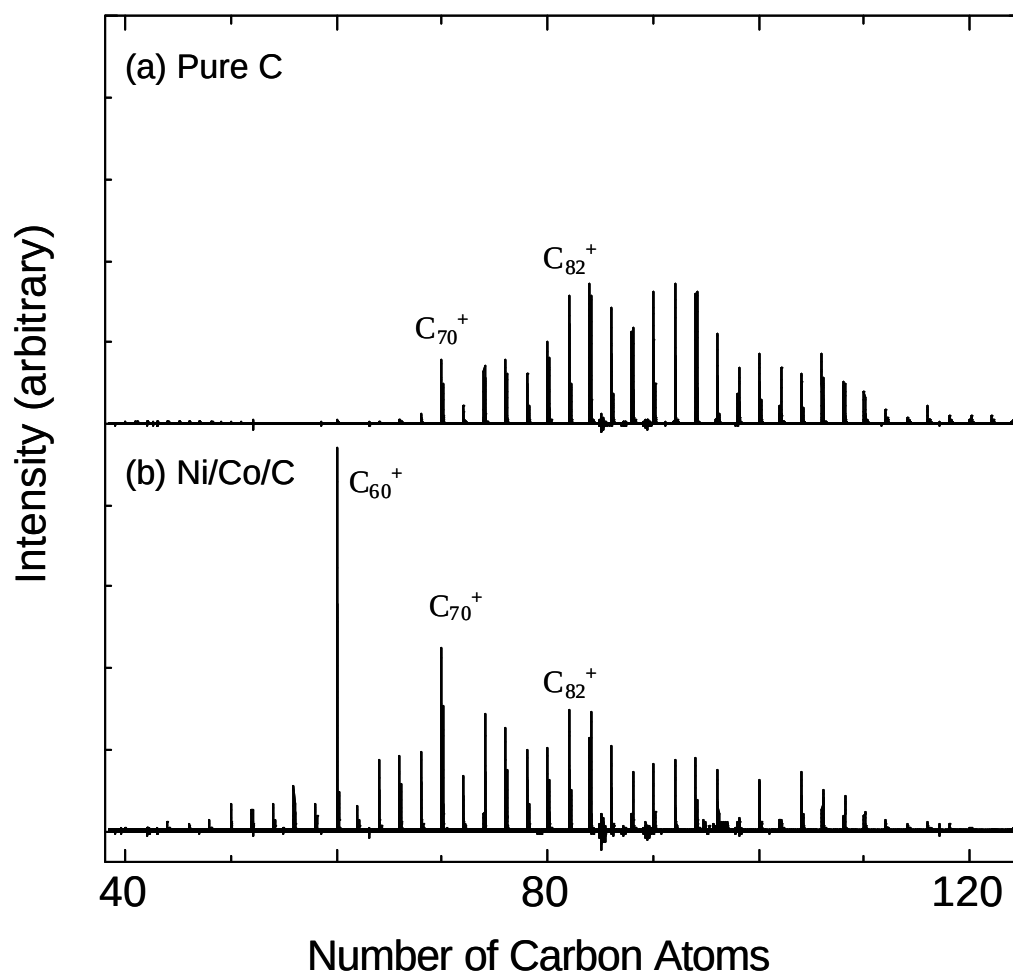


Fig. 4-2 正イオンクラスター(a)Pure C 試料 (b)Ni/Co/C(1.2%)試料

4.2.3 負イオンクラスターと金属を含むクラスター

一般に負イオンクラスターは、比較的低温の低い環境下で生成されたクラスターが、負の電荷を帯びたものとされ、比較的高い温度状態において生成されるクラスターは、高いエネルギー状態ゆえに電子を放出しやすく、正イオンまたは中性クラスターとして生成され则认为られている。

既出の Fig. 4-1 (b)が Ni/Co/C (1.2%)試料から、負イオンクラスターを計測した実験結果である。奇数個のカーボンクラスターの存在などは 4.2.1 の通りであるが、さらにスペクトルを詳細に検討し、金属を含むクラスターについてここでは検討する。Fig. 4-3 は Fig. 4-1(b)を 680amu～725amu 近辺で拡大したものである。カーボンのみからなるクラスターのスペクトルとその同位体を含むスペクトル（黒）が現れていることに加え、Ni, Co メタルクラスター（赤）が数多く見られる。メタルクラスターが生成されるサイズ領域は、本実験では、372amu 付近 (NiC_{26}^- や CoC_{26}^-) から確認されており、 LaC_{36}^- といったメタルクラスターを形成するサイズの下限があった La や Y 等の内包型金属と比べると、非常にサイズが小さくともメタルクラスターを形成する。後述の反応実験における反応性の高さ等考慮しても、Ni, Co からなるメタルクラスターはフラーレンに内包されるのではなく、ケージ上ないしは、外部に付着するような形でメタルクラスターを形成すると考えられる。

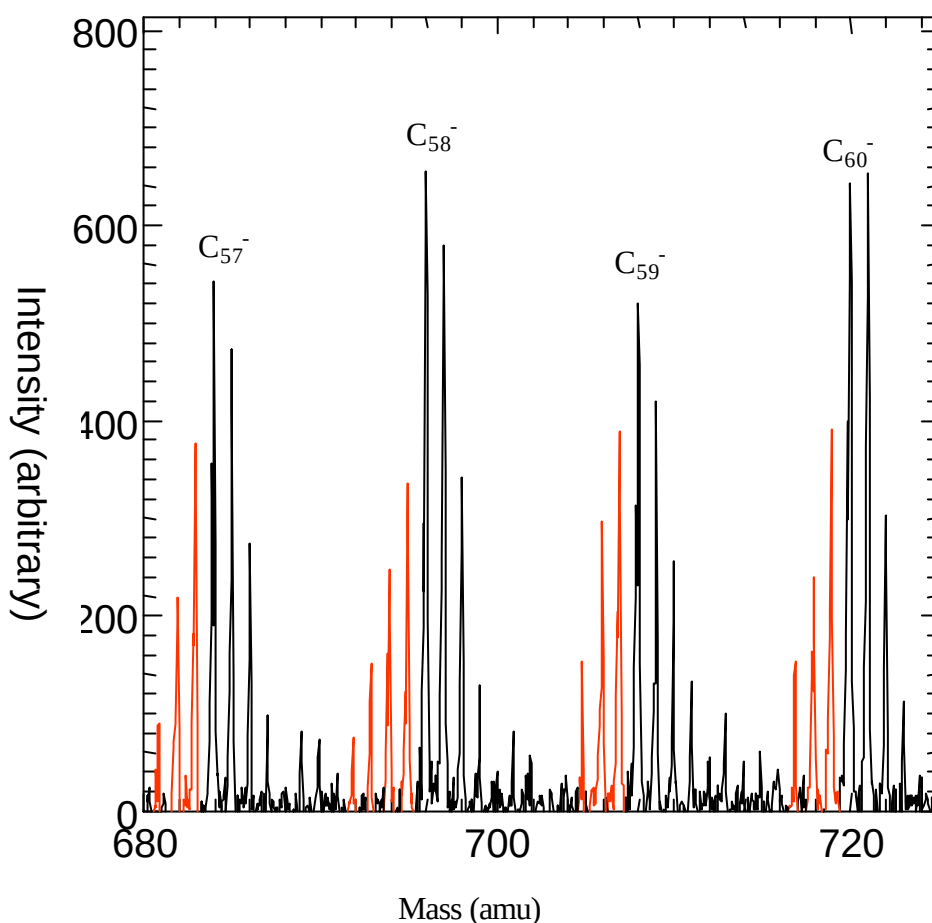


Fig. 4-3 負イオンクラスター (680amu～725amu)

続いて Fig. 4-4 はさらに Fig. 4-3 を 720amu 付近で拡大したスペクトルである。720amu に 60 個の ^{12}C のみからなる C_{60} のスペクトル, 721amu に ^{13}C をただ 1 つ含む C_{60} のスペクトル, 続いて 722, 723amu にやはりそのカーボンの同位体を含んだ C_{60} のスペクトルが, 完全に分離された形で検出されている。これは本実験装置が非常に高分解であることを示しており, 1amu は完全に分解されると言うて良い。

Fig. 4-4 に見られるようなスペクトルは, カーボンクラスター, メタルクラスターそれぞれの同位体が存在しており, クラスターの生成比も異なるうえ, O_2 や H_2O , H 等の不純物の存在も考えねばならないため, その同定は容易ではない。しかし, ここでは個々のクラスターの理想的な同位体分布を考え, 各スペクトルにガウス分布を用いた後, 足しあわせることで, 実験によって計測されたスペクトルを再現した。なお生成比は, Fig. 4-4 の各スペクトルの強度比を参考にしている。

カーボンクラスター (Fig. 4-5-1), 金属を 1 つ含むメタルクラスター (Fig. 4-5-2), 金属を 2 つ含むメタルクラスター (Fig. 4-5-3), H_2O , O を含むメタルクラスター (Fig. 4-5-4) と分類し示しているが, これらを足しあわせると, Fig. 4-5-5 の下段のスペクトルとなる。上段が実験で計測されたスペクトルであるが, これと非常によく一致しており, カーボンクラスター C_{60}^- の他に, Co C_{55}^- , Ni C_{55}^- , $\text{Co}_2\text{C}_{50}^-$, CoNiC_{50}^- , $\text{Ni}_2\text{C}_{50}^-$ らのメタルクラスターと, それらに不純物が付いた C_{60}H , $\text{CoC}_{54}(\text{H}_2\text{O})^-$, $\text{Ni C}_{54}(\text{H}_2\text{O})^-$, $\text{NiC}_{49}\text{O}_2^-$ などのスペクトルから成っていることが分かる。

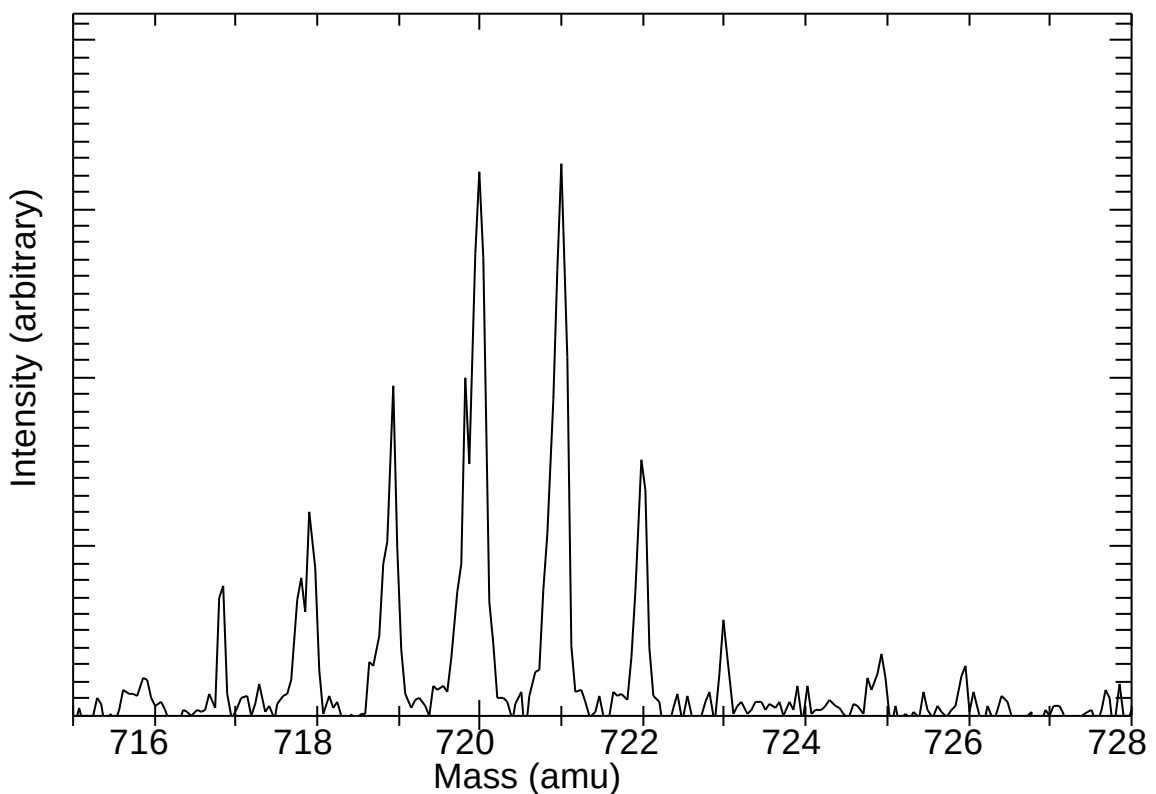


Fig. 4-4 720amu 近傍のスペクトル

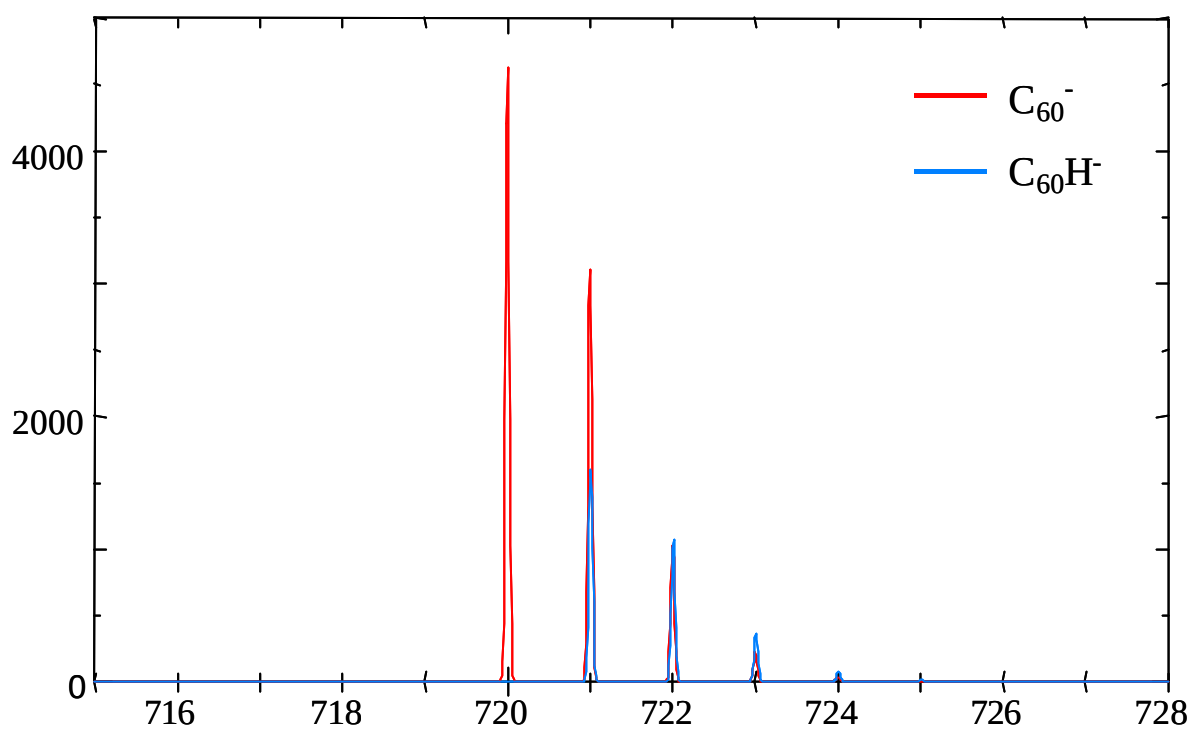
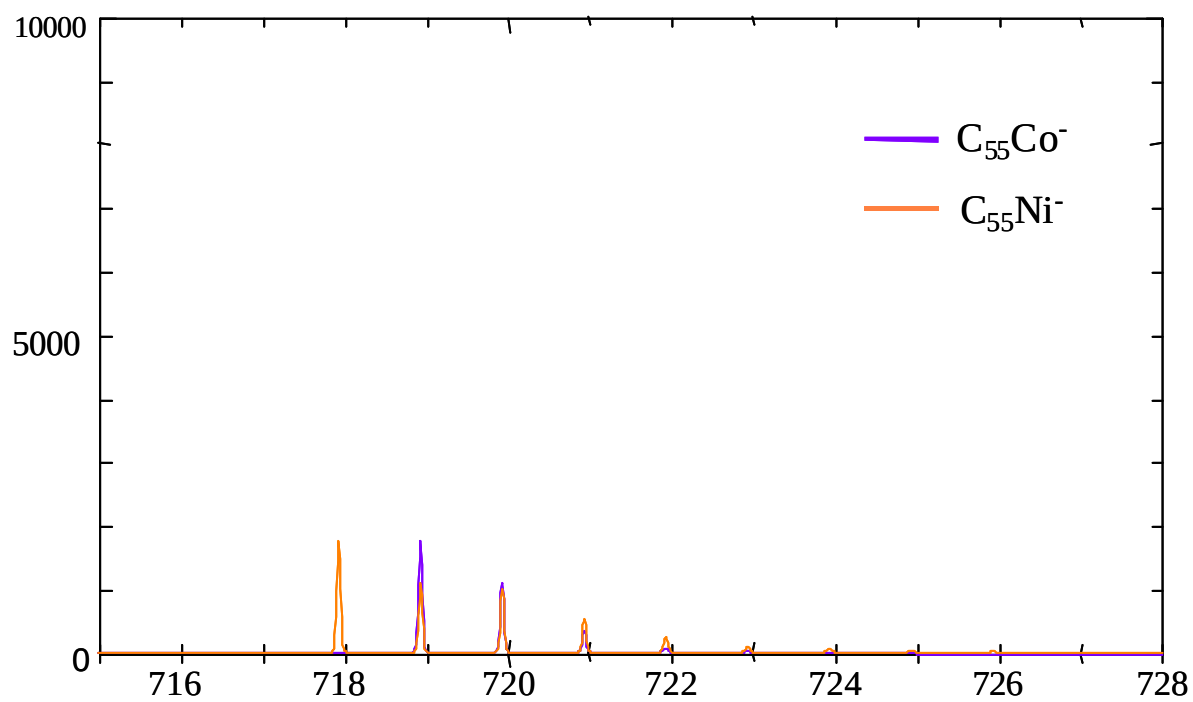
Fig. 4-5-1 C_{60}^- と $C_{60}H^-$ のスペクトル

Fig. 4-5-2 金属を1つ含んだメタルクラスター

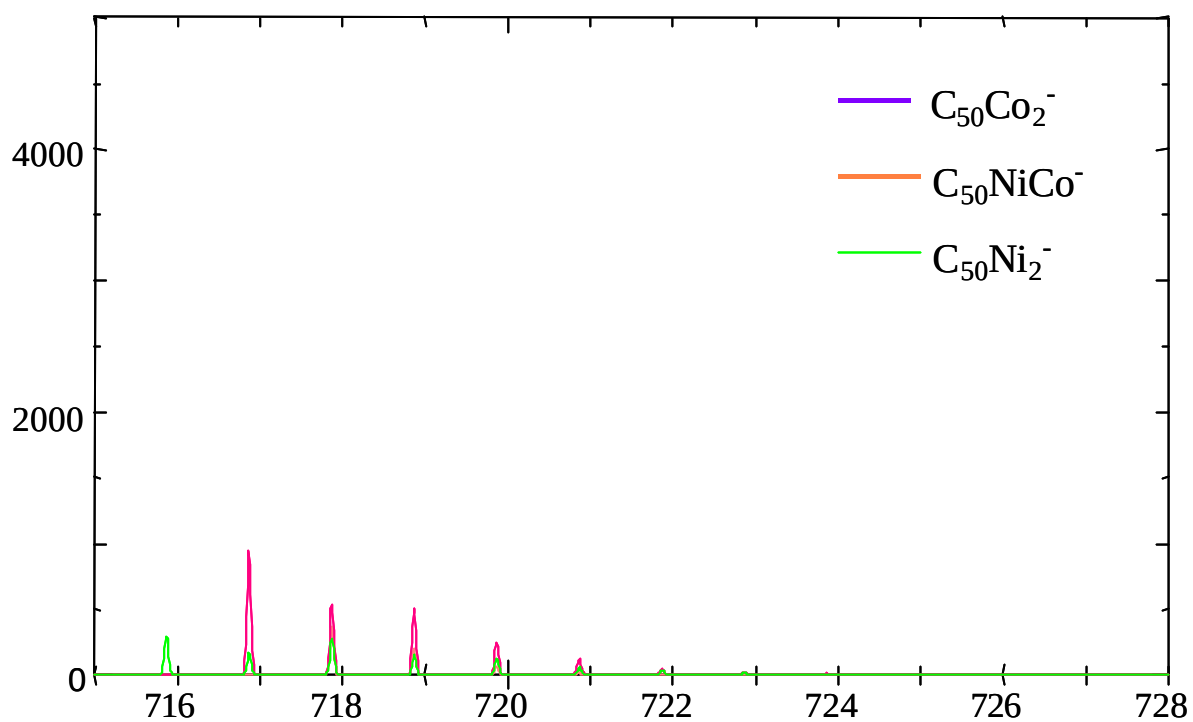
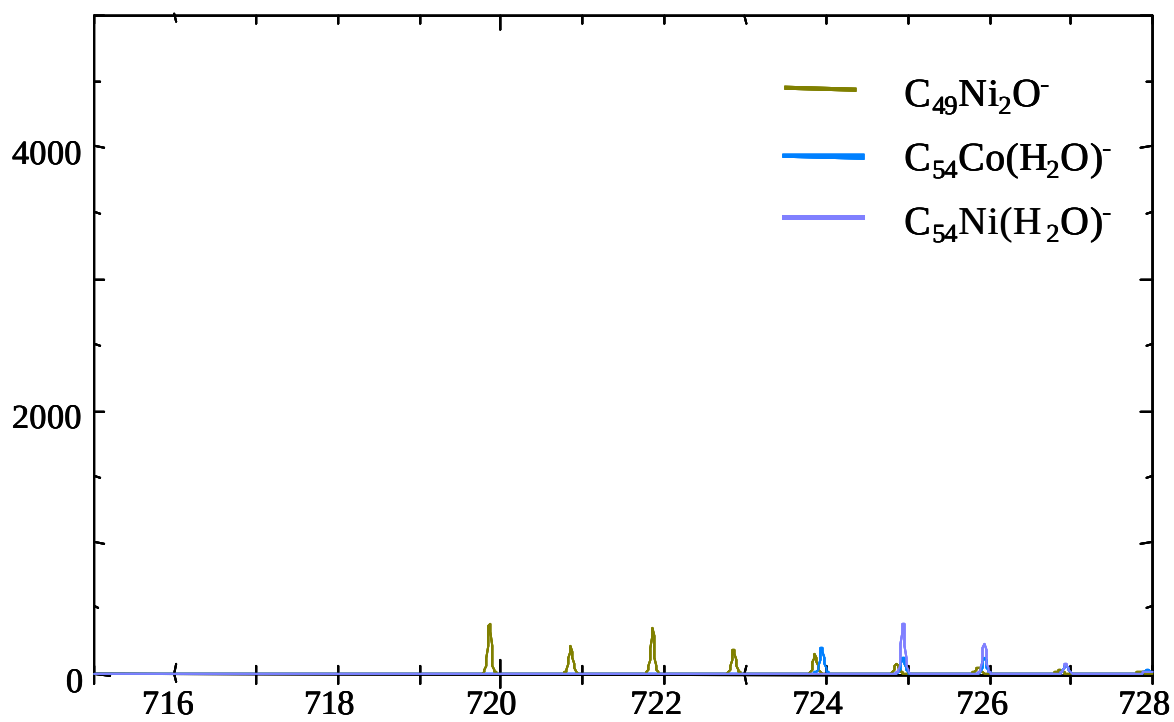


Fig. 4-5-3 金属を2つ含んだメタルクラスター

Fig. 4-5-4 H_2O , O などの不純物を含んだメタルクラスター

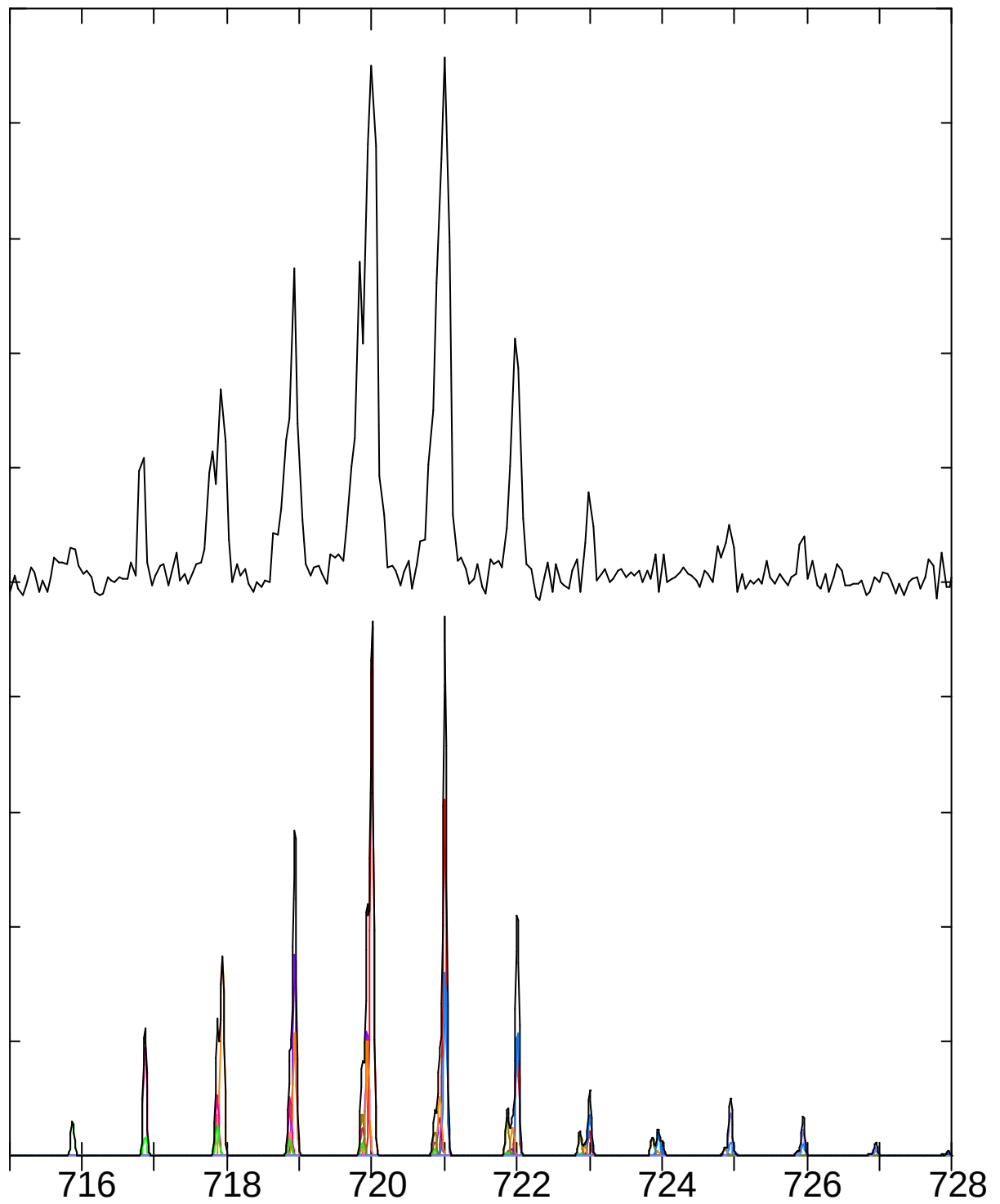


Fig. 4-5-5(上段)実験で計測されたスペクトル

(下段)Fig. 4-5-1～4-5-4 を足しあわせた理想的な分布から再現したスペクトル

Table 4-2 に Fig. 4-5-5 を再現するに求めた各クラスターのおおよその生成比を示す。

Table 4-2 Ni/Co/C からのクラスター生成割合

クラスター	生成比
C_{60}^- $C_{60}H^-$	100 35
NiC_{55}^- CoC_{55}^-	53 36
$Ni_2C_{50}^-$ $NiCoC_{50}^-$ $Co_2C_{50}^-$	12 27 7
$Ni_2C_{49}O^-$ $NiC_{54}(H_2O)^-$ $CoC_{54}(H_2O)^-$	15 6 8

※ C_{60} を 100 とした

ここでは C_{60} 近傍のスペクトルを対象としており、Table 4-1 の値については Fig. 4-4 のデータに対してのみ有効であるが、このほかのサイズ領域や異なる条件下のデータに関しても、その存在比率を同じように計算してみると、 C_n^- 、 C_nH^- を除いた MC_n^- や $M_2C_n^-$ において大方 Table.4-1 のような比率になっている。

Table 4-1 から、 NiC_{55}^- と CoC_{55}^- などでスペクトルの生成割合の違いが見られる。Ni と Co が同数の原子を含む試料からクラスターを生成したにも関わらず、メタルクラスターの生成割合が異なるのは、Ni と Co でカーボンとのメタルクラスターの形成のしやすさが異なるからであるといえる。Ni, Co に関し、メタルクラスターの生成しやすさというものを検討するならば、少なくとも金属を1つ含むクラスターについて存在比率は大方 7 : 3 程度になる。つまり Ni の方がメタルクラスターを形成しやすい。

また特に金属を1つ含むクラスターに関しては、レーザーパワー、F1 等のパラメーターを多少変化させても、 ± 0.5 程度の誤差はあるが、Ni, Co をほぼ 7 : 3 程度の存在比率で含むメタルクラスターが生成される。

4.2.4 サイズの大きいカーボンクラスター

FT-ICR では減速管の電圧を変更することで、大まかな質量選別が可能である。ここでは減速管を 10V~60V に変更した時の実験結果を示す。Fig. 46 は正イオンクラスター、Fig. 47 は負イオンクラスターである。いずれも試料 Ni/Co/C (1.2%), F1= 423, レーザーパワー約 13mJ で行っている。正イオンクラスターでは、クラスターサイズが大きくなっていくと、若干量ではあるが、次第に奇数個のカーボンからなるクラスターもが生成されるのがわかり、ランダムケージが多数存在している。一方、特筆すべきなのは負イオンクラスターであり、本実験においては、最大で C_{300}^- までの大きなサイズの負イオンクラスターが確認された。 C_{300}^- 以上のクラスターも存在していると思われるが、本実験条件ではエキサイト極版の励起周波数を 25KHZ から 500KHZ としたため、 C_{300} 以上のデータが計測されていない。励起範囲を拡大して実験を行えば、さらに大きなサイズが生成されていることが確認されるはずである。カーボンのみの試料からでは、 $C_{60}^- \sim C_{70}^-$ 程度までのサイズしか生成されないが、Ni/Co を試料に含めることで、大きなサイズのクラスターが生成されている。これも、前述のように、Ni/Co を入れることによる触媒効果のあらわれであり、カーボンクラスターのクラスタリングを加速させるものと考えられる。またサイズ領域が大きくなっても、金属を含んだクラスターが生成されていることも確認できる。

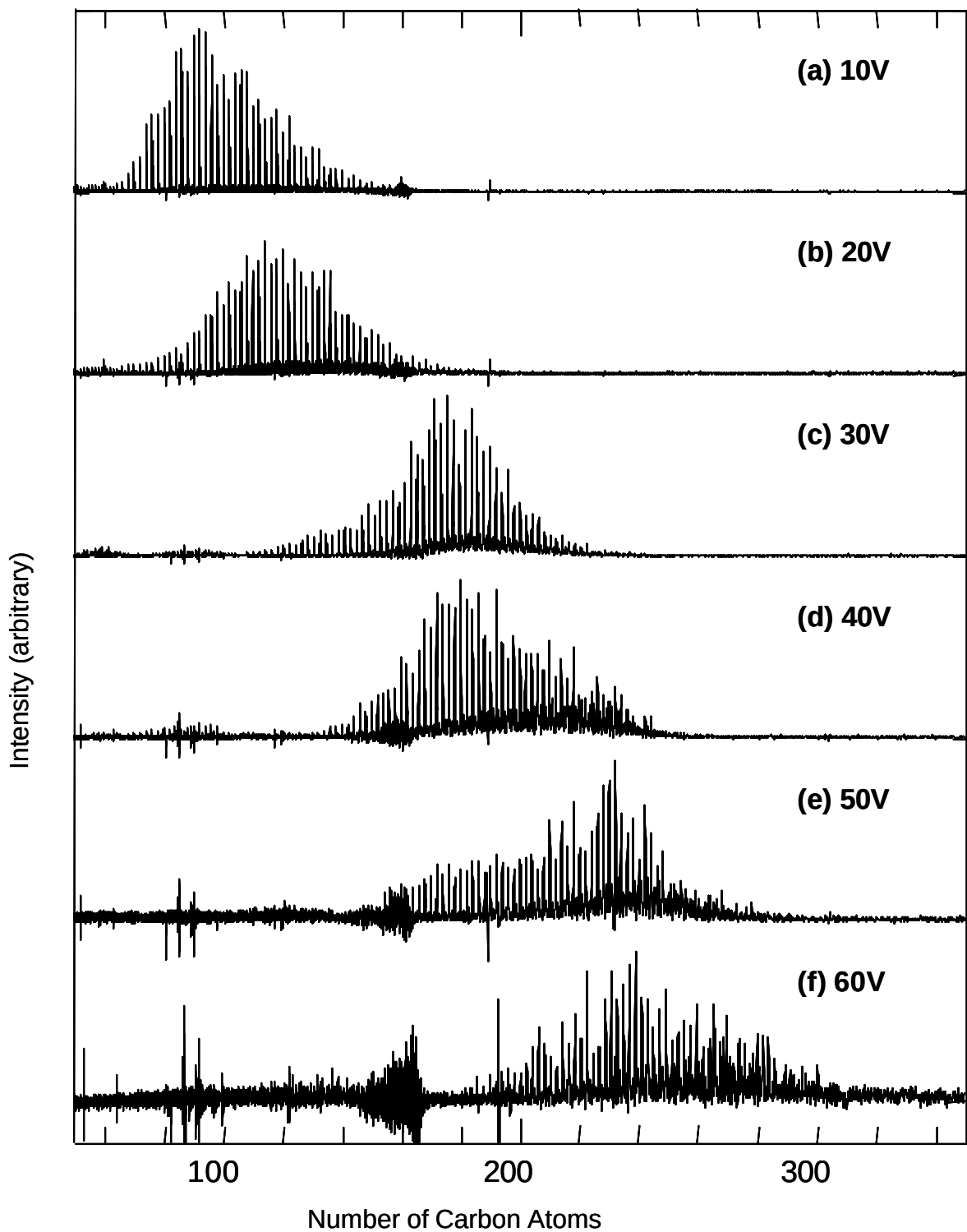


Fig. 4-6 減速管によるクラスター分布の変化 (正イオンクラスター)

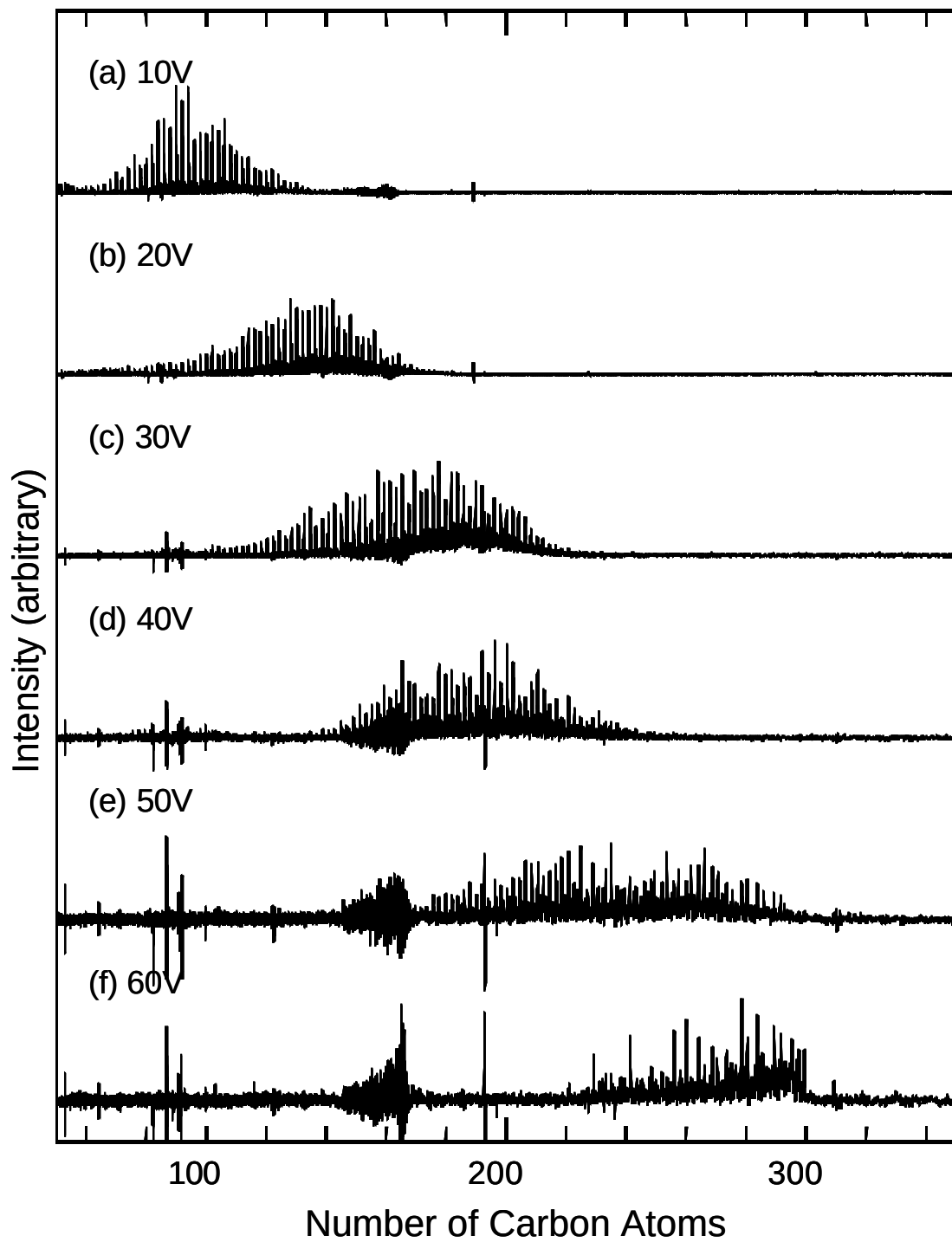


Fig. 4-7 減速管によるクラスター分布の変化（負イオンクラスター）

4.2.5 試料の混合比による差異

Fig. 48-1, Fig. 48-2, Fig. 48-3 は, Ni と Co の含有量を 1.2% と 0.6% に変えた場合の実験結果である。いずれの試料もシングルウォールナノチューブの生成に用いられるが, 一般に 0.6% の含有量からなる試料を用いて, SWNT を生成した方が生成量や効率が良いと言われている。ただし, 実際のところ詳細には分かっておらず, 諸説の中にはほとんど違いがないという説もある。

本実験では減速管を変更することで, それぞれ C_{80} , C_{120} , C_{160} 近傍が計測されるような環境下で行った。なお減速管以外の条件は全く同じである。実験結果からは大まかな傾向として, 0.6% の試料の方が全体的に大きめのサイズのクラスターを生成するような傾向が見いだされる。 C_{80} 近傍の結果では一見, 1.2% 試料の方が大きめのサイズのクラスターを生成しているようにも見え, 0.6% の試料では C_{60} よりも C_{70} や C_{84} 等のマジックナンバーが強く出ており, クラスターリングが進み, 大きめのサイズで安定化が進行している様子があらわれている。

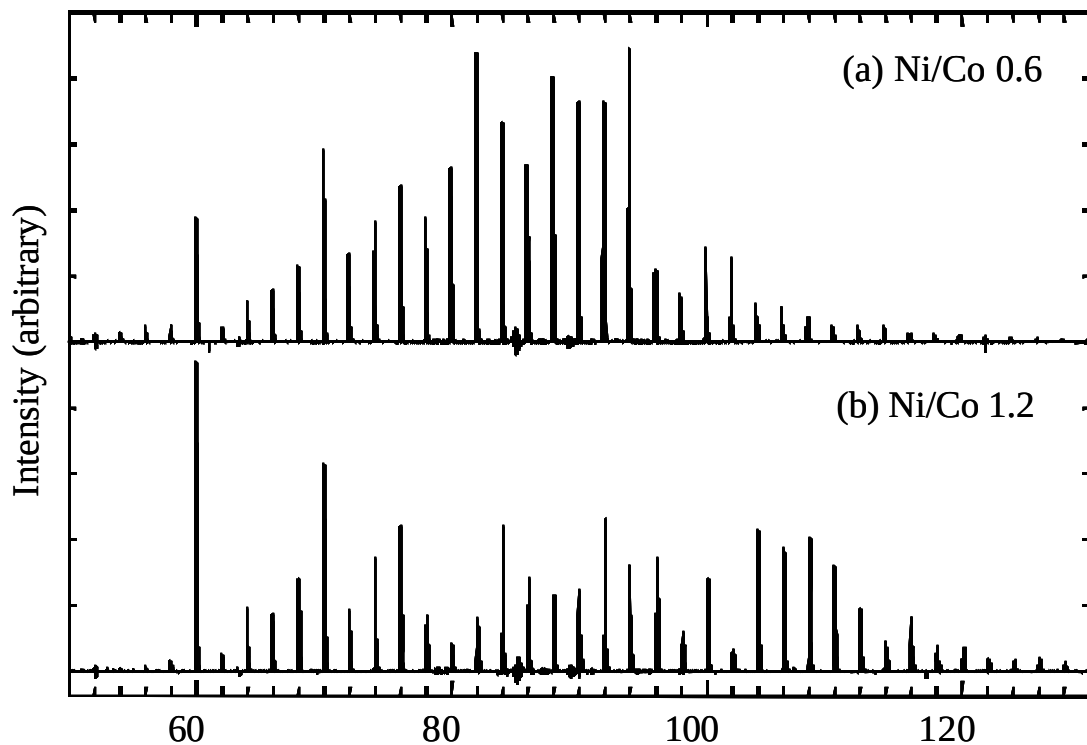


Fig. 4-8-1 試料による差異 (C_{80} 近傍) (a) 0.6% 試料 (b) 1.2% 試料

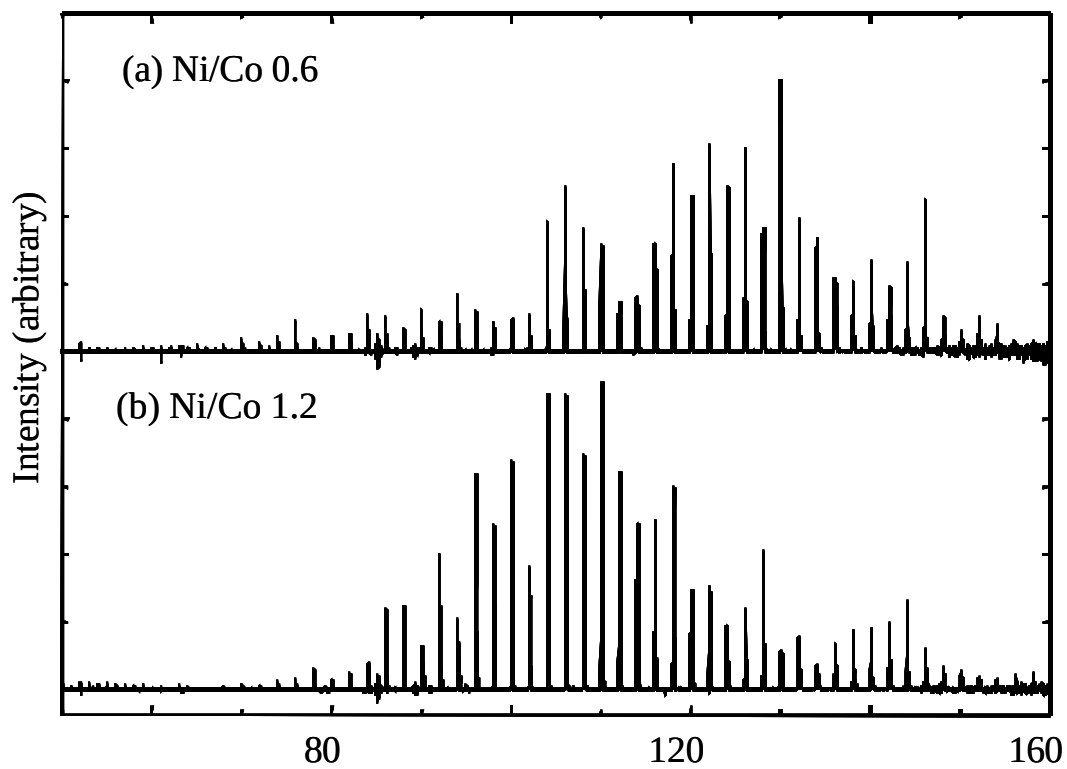


Fig. 4-8-2 試料による差異 (C_{120} 近傍) (a) 0.6%試料 (b) 1.2%試料

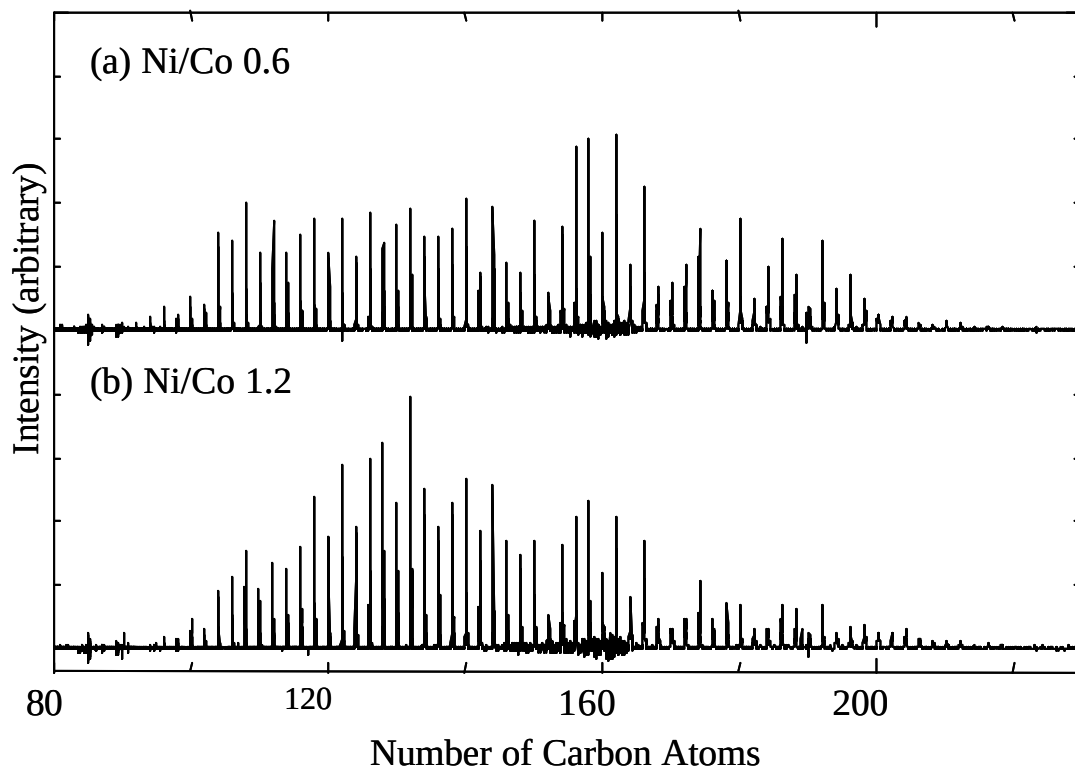


Fig. 4-8-3 試料による差異 (C_{160} 近傍) (a) 0.6%試料 (b) 1.2%試料

4.2.6 金属を多数含んだクラスター

Fig. 4-9 は F1 やレーザーパワーなど微妙に条件を変更した場合における Ni/Co/C 試料からの負イオンクラスター質量スペクトルである。混合クラスターの計測をレーザーパワーや、He ガスバルブの電流値を変更（Waiting room の圧力を変更）し、様々な条件で行ったところ、条件によっては Fig. 4-9 のように極端に 880~890amu 付近を境に極端に出力が大きくなり、スペクトルの様相が変わる傾向が見られた。カーボンのみの試料からではこのような傾向は見られることはなく、またそのスペクトルを拡大して確認すると(Fig. 4-10)、カーボンのみのクラスターと比べて、0.1~0.6amu 程度のずれが見られることが分かった。ここで、Table 4.2 に C, H, O, Ni, Co に関する天然同位体とその原子量、天然存在比を示す。Ni, Co 等の金属においては、同位体それぞれの原子量がコンマ数 amu 整数値とは異なるため、カーボンクラスターのピークとは若干でもずれた場所にスペクトルがあらわれる。逆に C や H, O のみからなるクラスターのスペクトルは、それぞれの同位体を含めて考えても、分子量がほぼ整数値になる。したがって、質量数が整数値から外れたスペクトルは、何らかの形で金属(Ni, Co)を複数個含んだようなクラスターであると予想される。

Table 4.2 同位体とその原子量、天然存在比

	Isotope	Atomic Mass	Natural Abundance(%)
C	¹² C	12.000000	98.892
	¹³ C	13.003355	1.108
H	¹ H	1.007825	99.985
	² H	2.014000	0.015
O	¹⁶ O	15.994915	99.76
	¹⁷ O	16.999131	0.04
	¹⁸ O	17.999160	0.20
Co	⁵⁹ Co	58.933198	100.00
Ni	⁵⁸ Ni	57.935346	68.077
	⁶⁰ Ni	59.930788	26.223
	⁶¹ Ni	60.931058	0.140
	⁶² Ni	61.928346	3.634
	⁶⁴ Ni	63.927968	0.926

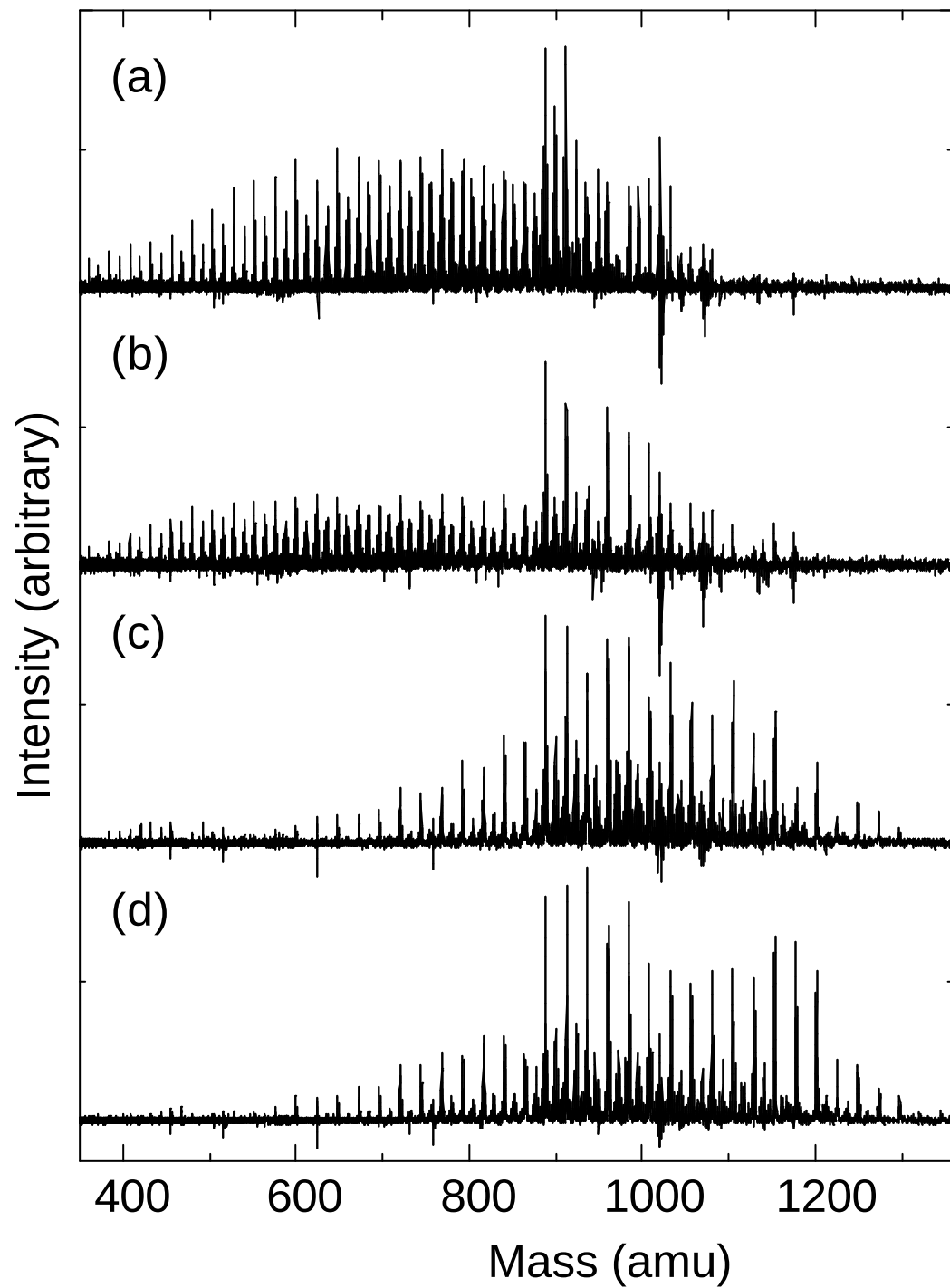


Fig. 4-9 諸条件を変更した Ni/Co/C 試料からの負イオンスペクトル

- (a)レーザーパワー11mJ バルブ 3.5KA (b)レーザーパワー13mJ バルブ 3.5KA
(c)レーザーパワー12mJ バルブ 3.6KA (d) レーザーパワー11mJ バルブ 3.6KA

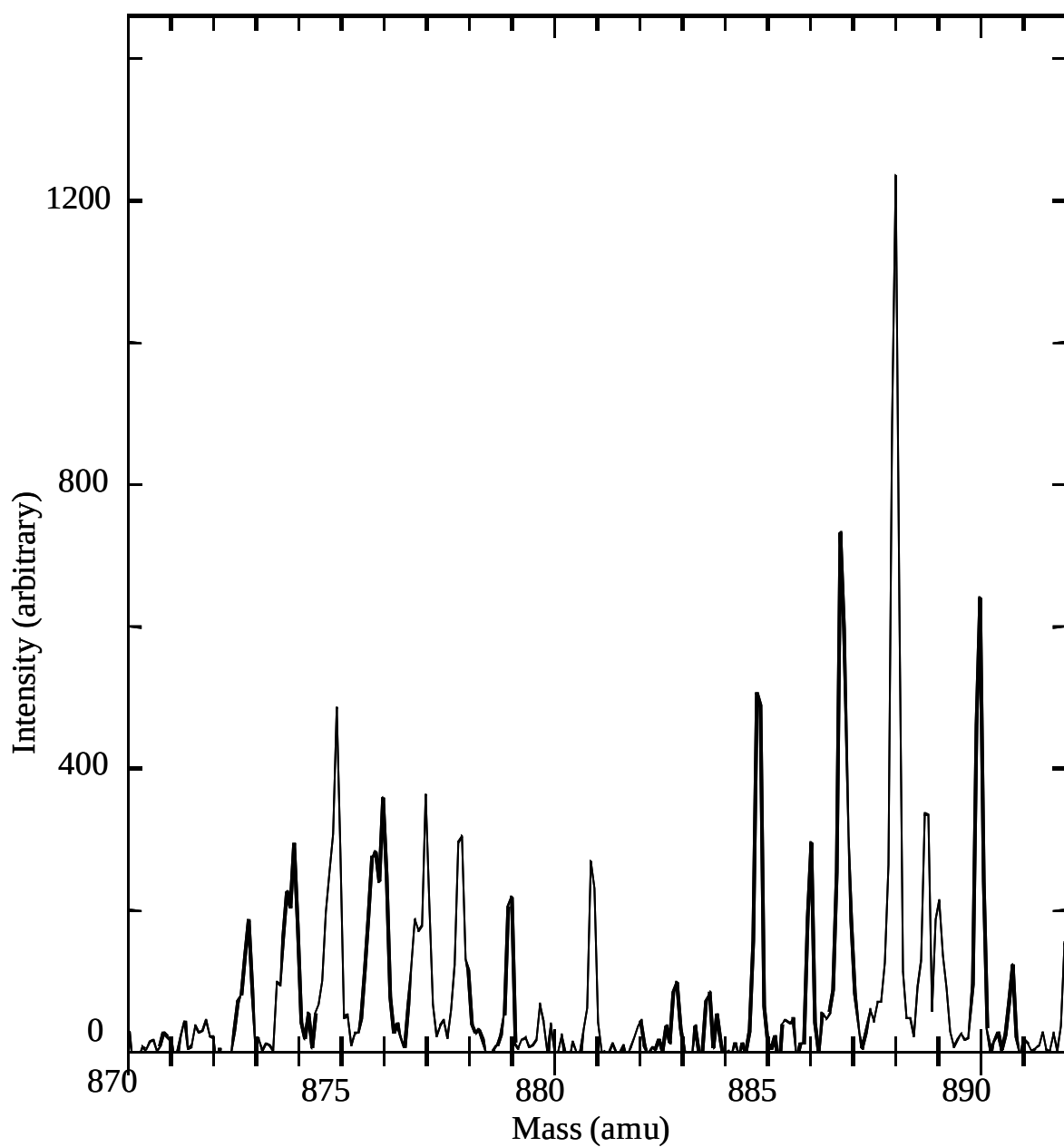


Fig. 4-10 870~890amu 近傍のスペクトル

4.2.7 蒸発レーザー強度によるクラスター生成への影響

4.2.6 で見られたような特異なクラスターに対するパラメータの影響を検討してみる。Fig. 4-11 は蒸発レーザーの強度を変化させた場合のスペクトルである。一般にカーボン試料の場合、レーザー強度を強くすると小さいサイズのクラスターが出来やすく、強度が弱いと大きいサイズのクラスターが出来やすい。

9mJ とレーザーパワーが弱い状況下(a)では、カーボンクラスターのスペクトルに比較的近いデータが計測され、スペクトルに劇的な変化は見られない。ただし、詳細に見ると強度は弱いものの、金属を複数個含んだクラスターが計測されている。レーザーパワーを上げていく(b)(c)と、そのスペクトル様相が変化し、カーボンクラスターの生成量を勝るメタルクラスターが生成される。さらにレーザーパワーを上げると、サイズの小さなカーボンを中心としたクラスターが計測されるのに加えて、金属を中心としたクラスターがより多量に生成されるようになる。

これは Ni や Co などの金属の方がカーボンよりも試料の固体状態から蒸発しにくく、弱いレーザーパワーでは蒸発したカーボンの数に対して、金属の数が少ないため、メタルクラスターが形成されにくくなるか、またはレーザーパワーが強い方がメタルクラスターの生成条件として適した環境下であるとも考えられる。

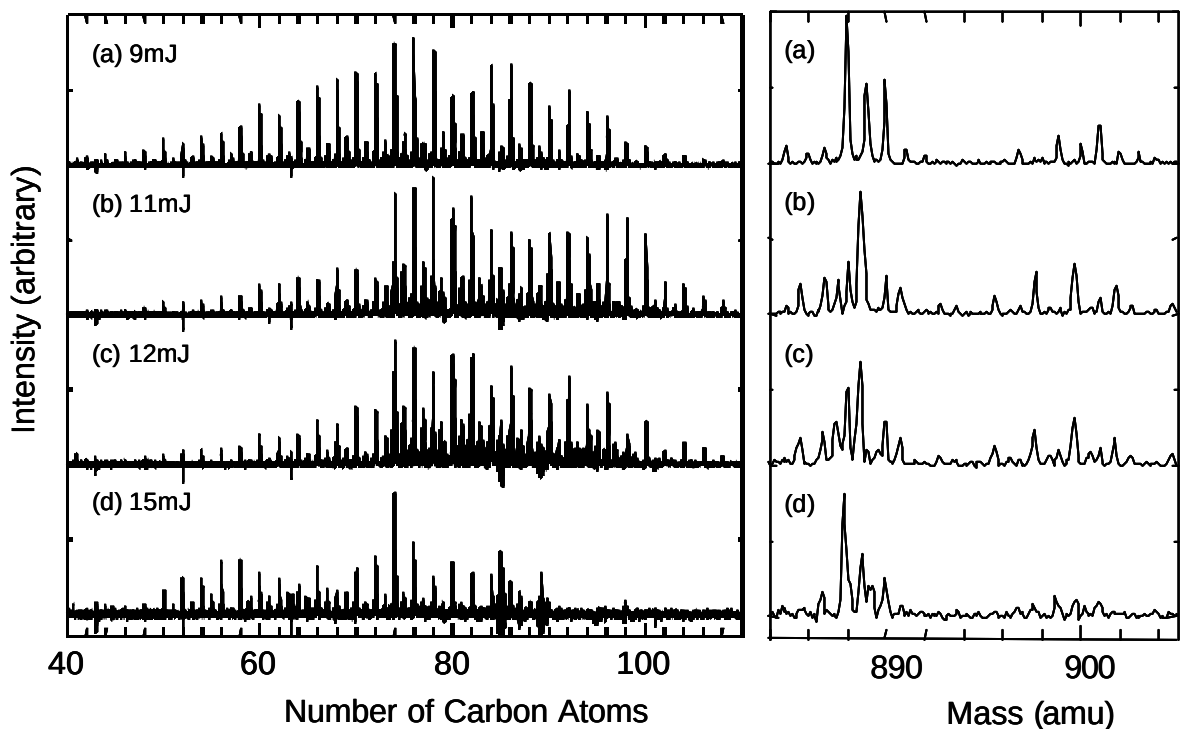


Fig. 4-11 レーザー強度の変化によるスペクトルの変化

4.2.8 NO との反応実験

Fig. 4-12 は Ni/Co/C 生成試料から負イオンクラスターに対し、NO との反応実験を行った結果である。セル内にトラップしたクラスターに、1 秒間 NO ガスを流し、反応を行っている。(a)が反応前、(b)が反応後を示している。

まず概要としては、反応前と反応後において、偶数個のカーボンからなるクラスターに対しては、ほとんど分布に変化がないことが分かる。対して、奇数個のカーボンからなるクラスターは、反応後にそのスペクトルの強度が減少している。これは奇数個のカーボンからなるケージは、その結合手が余った構造を取っており、その余った結合手に NO が反応した後、電荷を失って検出されていないと考えられる。なお実験条件によっては、電荷を所有したまま、 $C_{2n+1}(NO)^-$ として計測される場合もある。また Fig. 4-13 の 670~710amu 近傍の反応の様子を見ると、メタルクラスターの反応性が高いこともわかる。これは、La, Y などの金属内包フラーレンを形成しやすい試料では、同様の実験を行っても反応性が低いこと[12]と比較すると、Ni, Co からのメタルクラスターは、内包型の構造を取るのではなく、カーボンケージの不完全なサイトに付着していると考えられる。これは、前述の Ni, Co からのクラスターには、サイズの下限や際だったマジックナンバー等がないこともその根拠となる。

Fig. 4-14 の 860~920amu 近傍のスペクトルを見ると、この領域でも同様にメタルクラスターや奇数個のカーボンからなるクラスターが反応性の高いことがわかる。しかし、一方で、反応性に乏しいクラスターのスペクトルがあらわれており、比較的安定な構造を持ったクラスターの存在が考えられる。

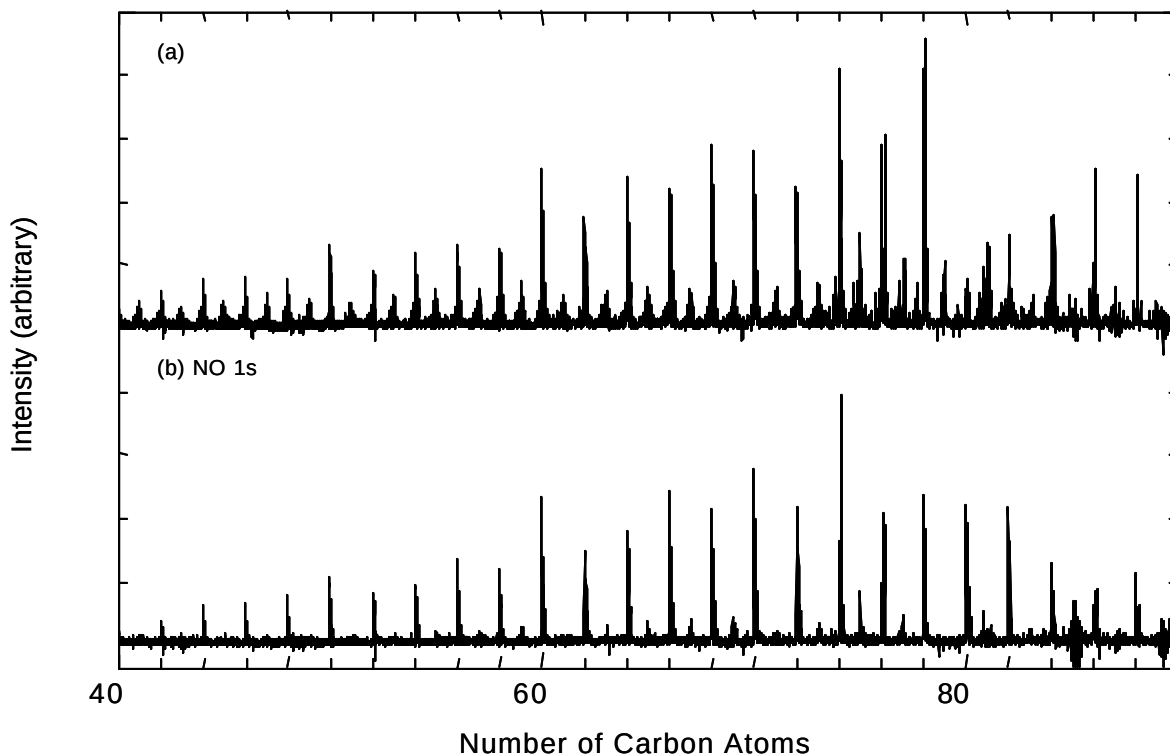


Fig. 4-12 NO との反応実験

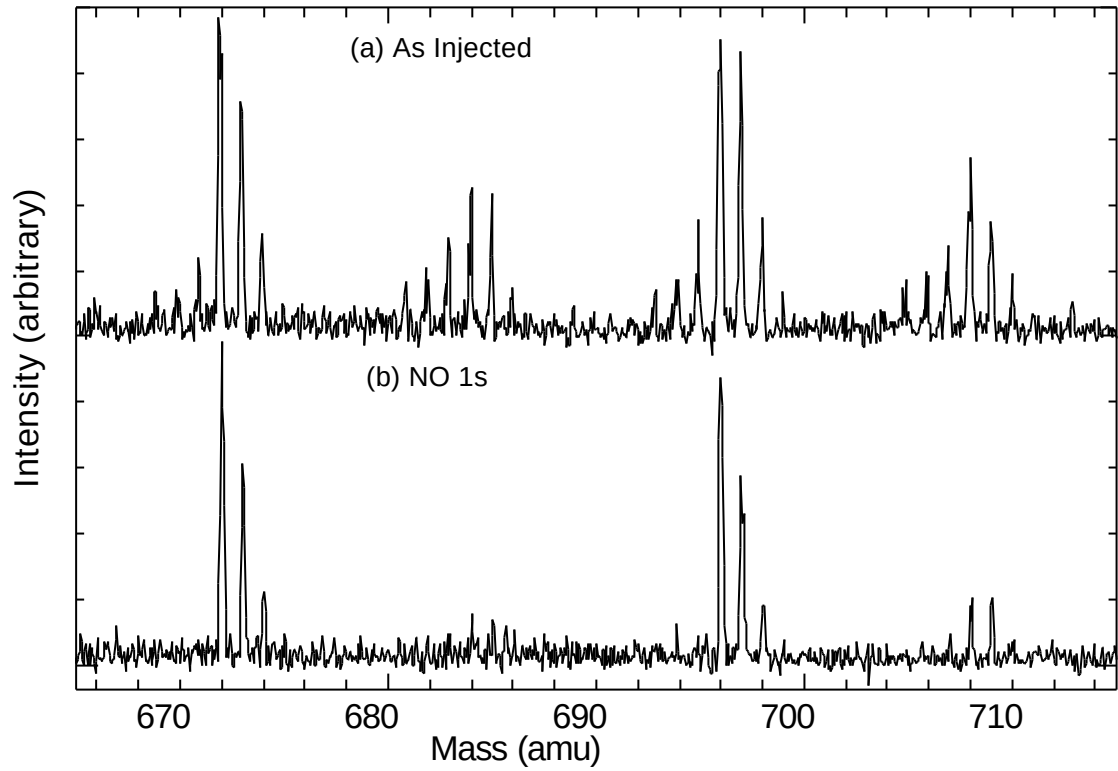


Fig. 4-13 670~710amu 近傍の反応の様子

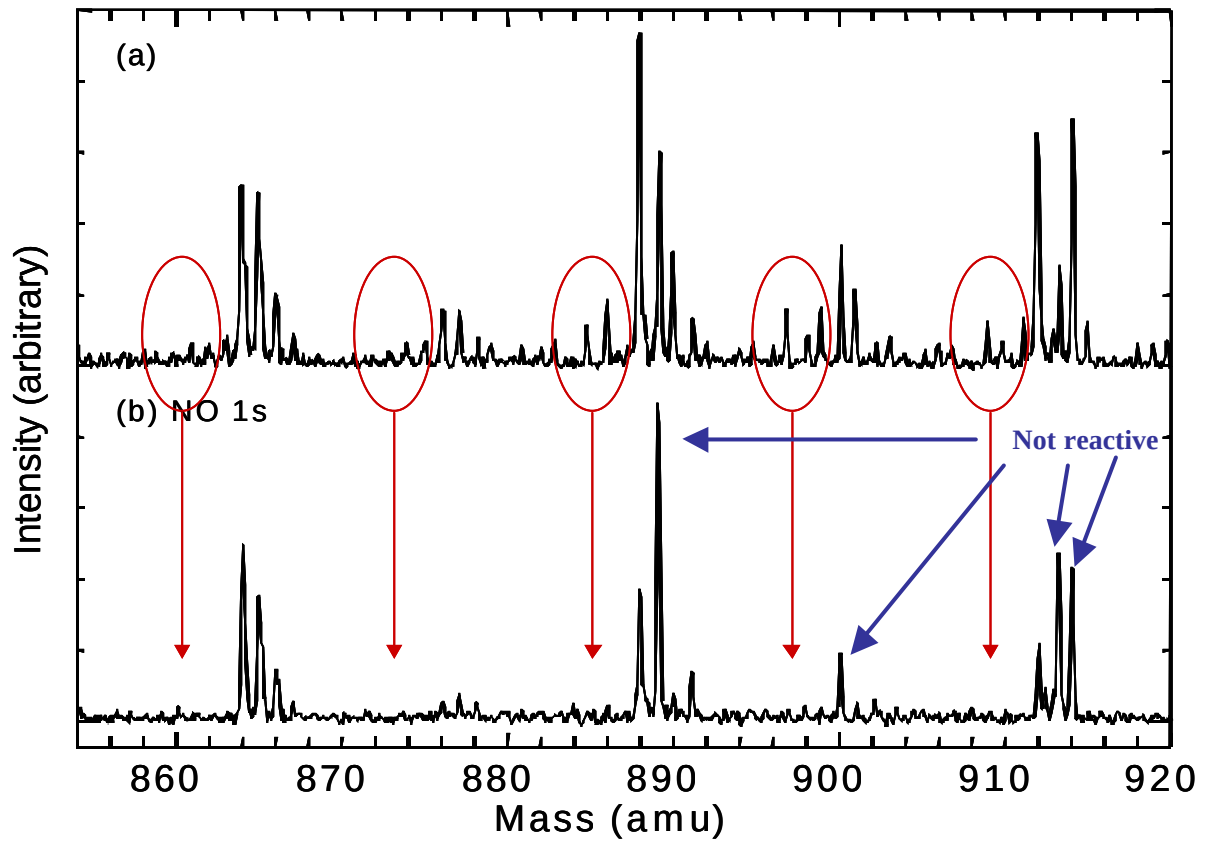


Fig. 4-14 860~920amu 近傍の反応の様子

4.2.9 特異なクラスターの構造考察

4.2.6 においても述べてきたが、880～890amu 付近において、スペクトルの様相が一変する。これを質量スペクトルの分析と前述のレーザー強度に関する生成クラスターの変化、ならびに反応実験の結果を考慮して、構造の考察を行う。

まず質量スペクトルという観点から見ると、それらのクラスターの分子量が整数値から 0.1amu 以上（スペクトルによっては 0.4～0.5amu）外れることから、本実験装置の分解能を考慮すると C や H, O のみで形成されるクラスターではなく、金属を複数個含むクラスターと考えられる(4.2.6 項)。そして 4.2.8 項において検討したレーザー強度に関する計測結果から、レーザーの強度が弱い環境下では、特にスペクトルに変化はないが、レーザー強度をあげるとメタルクラスターが生成しやすくなり、特異なクラスターも現れる。NO との反応実験の結果（4.2.6 項）からは、それらのクラスターには反応性が高いものと、反応性が低いものが存在している。反応性が高いものは、ケージ構造に金属が付着した構造と考えられるが、反応性が低いクラスターについては詳細に検討すると同位体分布をほとんど持っていないことが分かる。カーボンクラスターは個数が 20 個も越えるとその同位体が強く現れるはずであり、カーボンを 30 個や 40 個といった多数含むようなクラスターでは同位体が非常に強く現れる（付録 1）。したがって、カーボンを多数個含むようなクラスターではなく、比較的カーボンの個数は少ないようなクラスターであると考えられる。また Ni も同様に同位体を 5 つ持つ上に、天然存在比がばらけているために、複数個の Ni からなるクラスターは多くの同位体を持つ（付録 2）。同位体を極力持たないようなクラスターの存在を考えるならば、自身に同位体を持たない Co を中心にしたクラスターと考え、それに対し、カーボンや水素などが付着しているような構造を考える方が適している。

金属とカーボンからなるクラスターは、メタルカーバイドとして知られており、Castleman らによって提唱された Met-Car (Metallo-carbohedron)[13][14]と呼ばれる M_8C_{12} のような金属-炭素多面体分子は非常に安定とされ、正十二面体構造を取る。これは、五員環を 12 個もった構造となっており、五員環の頂点はそれぞれ 2 つの金属と 3 つの炭素からなっている。

また Nanocrystal[15][16]と呼ばれる $M_{14}C_{13}$ などは安定な構造をとり、 $3 \times 3 \times 3$ の原子配置を持ったキューブ状の結晶構造を持つ。これは最小の FCC 構造として知られており、バルクの構造に似た構造を持った結晶クラスターである。Co の Nanocrystal に関する報告はこれまでにないものの、Co と似た特性を持つ Fe, Cr, Mo 等では Nanocrystal 構造が安定構造であることがわかっている[17]。これらのメタルカーバイドは、金属ないしは炭素が 1 つ欠落したクラスターなどが存在し、 $M_{13}C_{13}$ も計算によれば安定構造であるという報告もある。

また Co のみで形成されるクラスターも存在し、Co₁₃ 個で正二十面体の安定構造を取ることが知られている。これは Co クラスターの理論的計算では、正三角形の組み合わせによって構成され、Co₁₃ になると始めて中心に 1 原子入った殻ができ安定な正二十面体となることによる[18]。

以上から、特異的なスペクトルは、金属が複数個付着したメタルフラーレンと、Nanocrystal や Met-Car に起因するメタルカーバイドと考えられる。現状の分解能では、付近にあるクラスターのスペクトル同士が重なりあうスペクトルも見られ、正確な同定は困難であるが、カーボンクラスター (Fig. 4-15-1)、金属を複数個含むカーボンクラスター (Fig. 4-15-2)、メタルカーバイド (Fig. 4-15-3) を用いて、全て足しあわせることで Fig. 4-15-4 にスペクトルを再現した。それぞれのクラスターの生成比は計測された結果から、再現に用いたクラスターは、分子量や同位体分布を元に考慮し選択した。

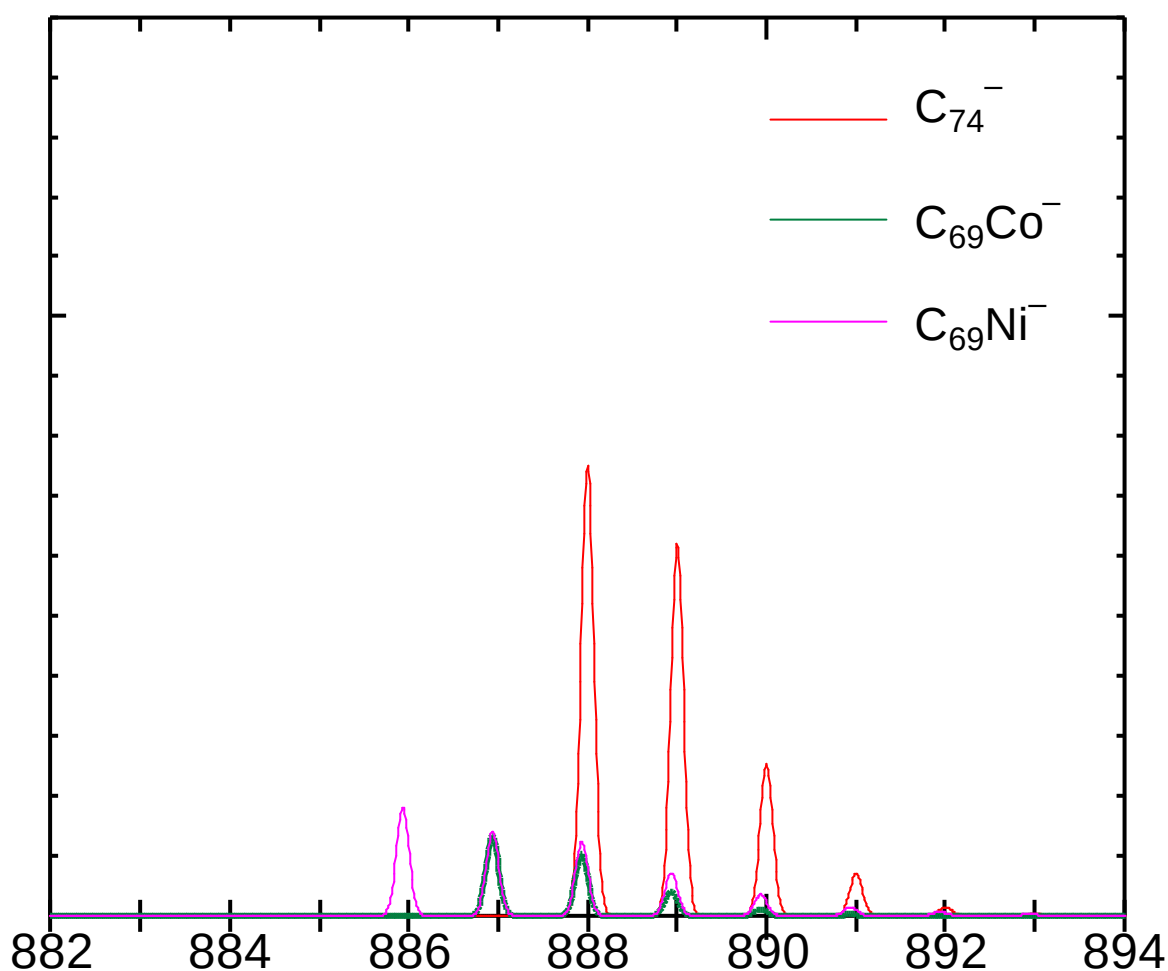


Fig. 4-15-1 カーボンクラスターとメタルカーボンクラスター

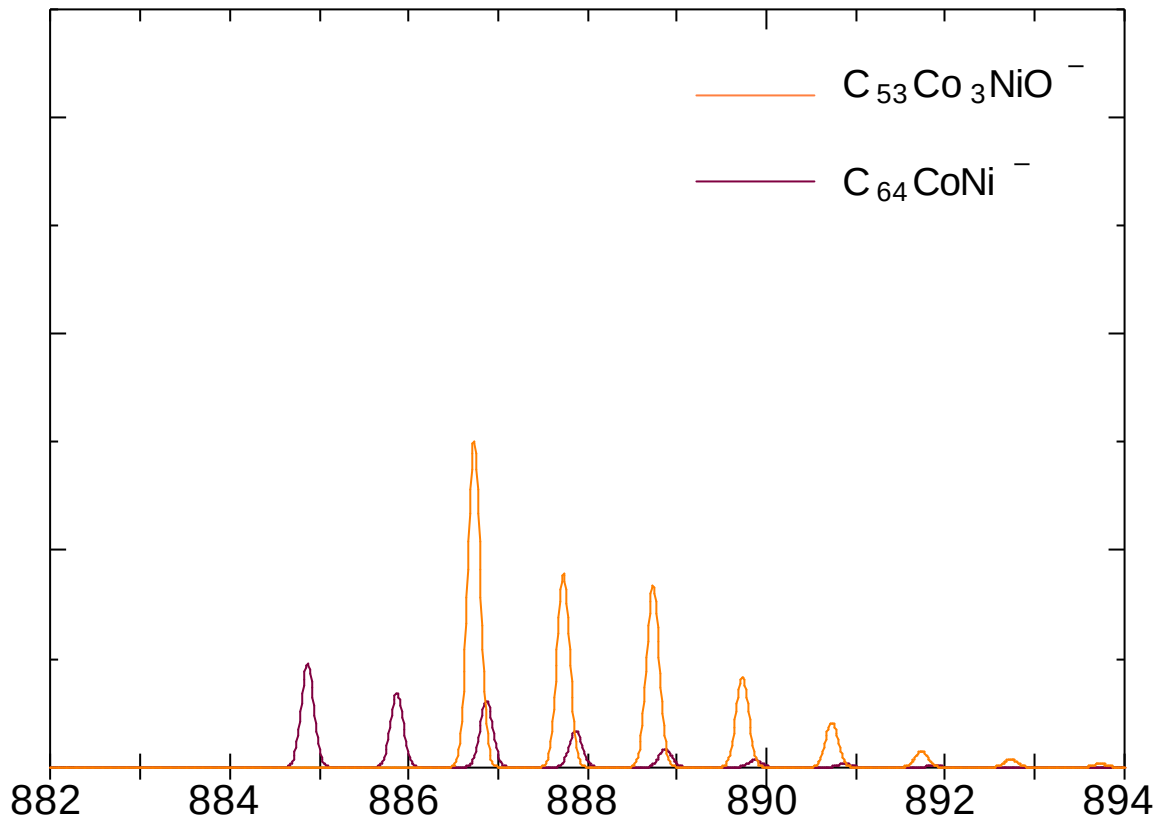


Fig. 4-15-2 複数の金属を含むメタルクラスター

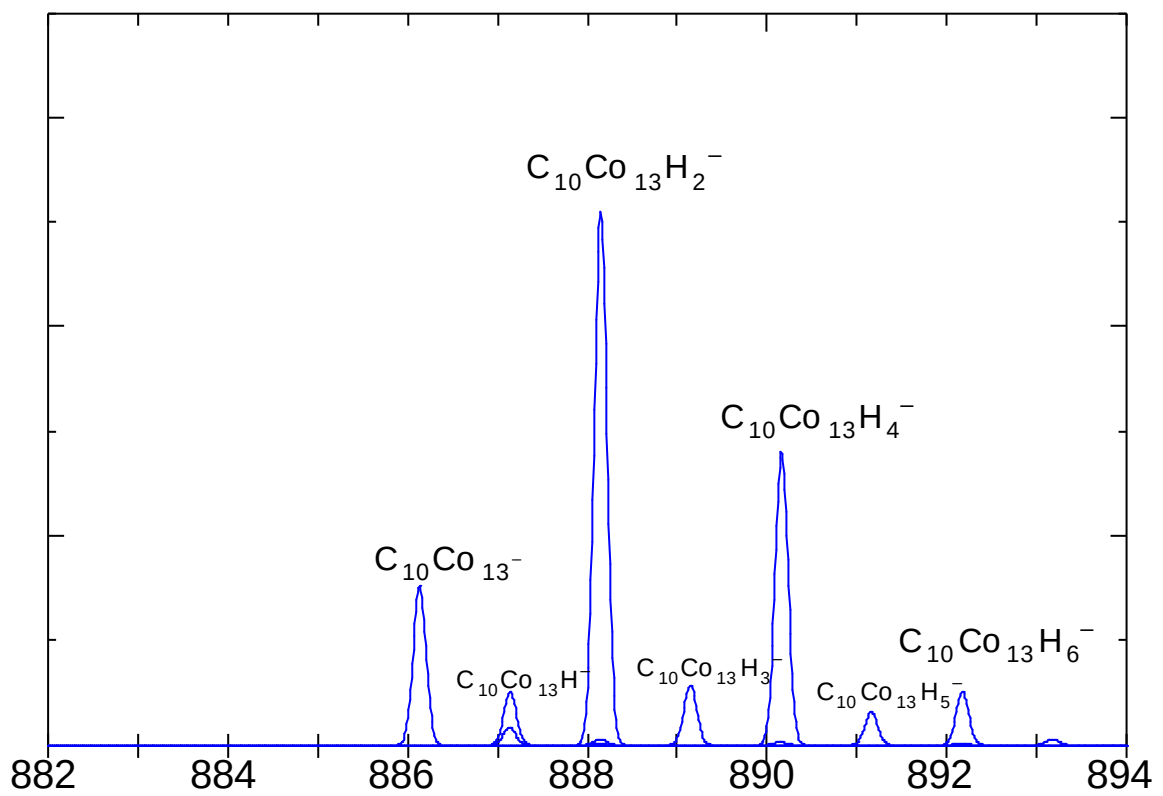


Fig. 4-15-3 メタルカーバイド

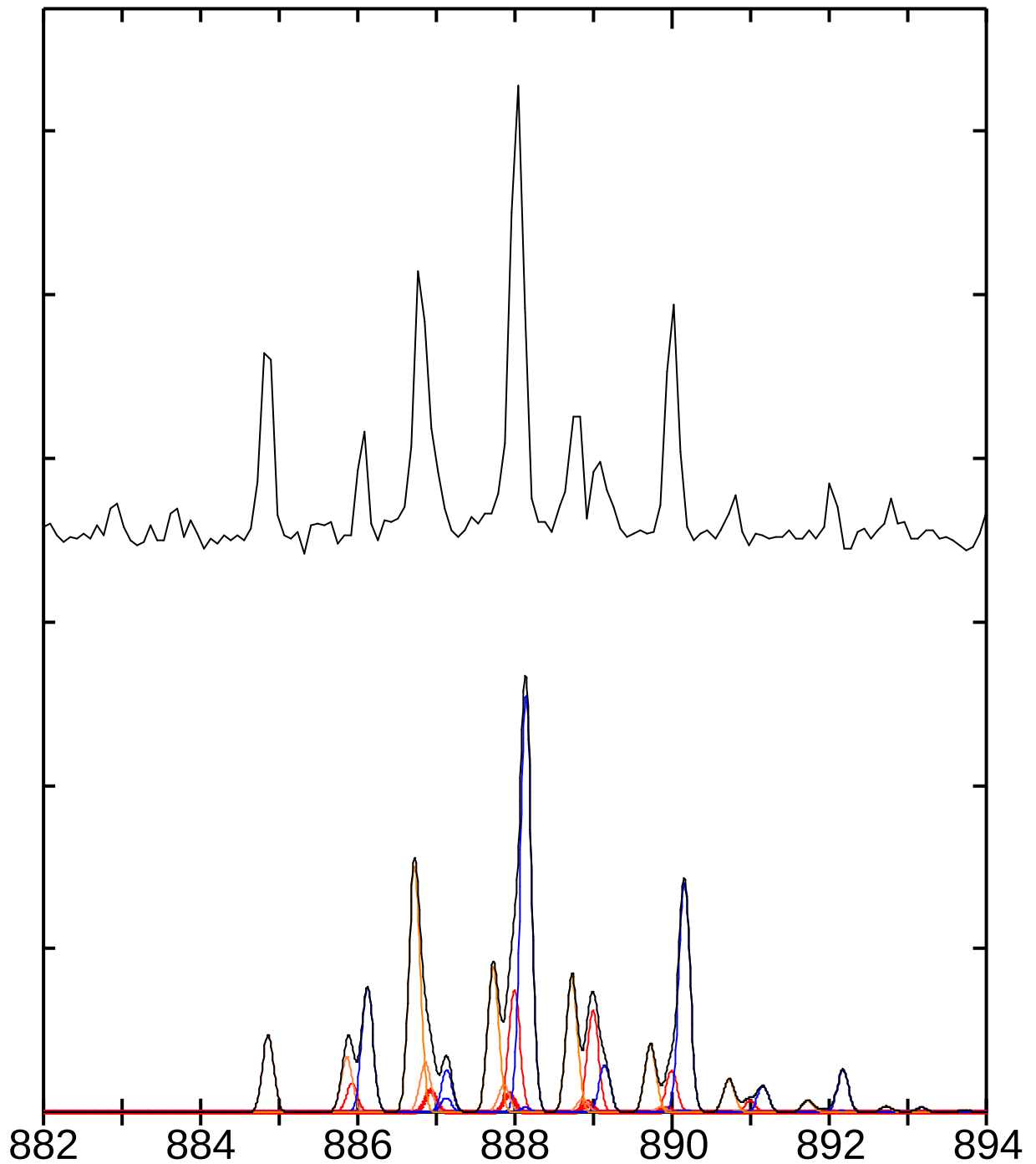


Fig. 4-15-4 (上段) 計測されたスペクトル (下段) 理想的な同位体分布から再現したスペクトル
 赤はカーボンクラスターならびに、メタルクラスター
 橙は複数個の金属を含んだメタルクラスター
 青はメタルカーバイド (ナノクリスタル構造)

4-3 本研究の総括

一連の Ni/Co/C 試料からのクラスター生成実験において、ナノチューブ生成における非常に初期の段階であるマイクロクラスター状態での様相を検討してきた。これまでマイクロクラスターレベルからナノチューブ生成の検討を行うための実験データは皆無であったが、本研究においてナノチューブ生成の際に核となるランダムケージ構造のサイズ領域(60~120 程度)であるような触媒金属(M)と炭素(C)からなる M-C クラスターが生成されることが確認された。触媒金属の導入によりクラスタリングを加速し、ランダムケージ構造を構成するようなサイズの複数の触媒金属をも含む多くの M-C クラスターが生成される。これまで SWNT の生成機構を考える上で、金属の触媒効果が生成のどの段階で重要であるかの議論が続いているが、生成の初期段階であるマイクロクラスター段階での顕著な触媒効果が明らかとなった。

メタルクラスターそのものに対する知見としても、内包型金属である La, Y とは異なり、Ni や Co からのメタルクラスターのサイズに明確な下限が存在せず、また反応性が比較的高いことから、Ni, Co メタルクラスターはフラレンに内包されるような構造ではなく、ケージ上またはケージの外側に付着するような形を取っていると考えられる。また同数の Ni, Co を含めた試料を用いた場合、 MC_n であるメタルクラスターの生成割合は Ni, Co で 7:3 程度になり、Ni の方がメタルクラスターを形成しやすいことが明らかとなった。

新たなクラスターの構造とされる Nanocrystal(Fig.4-16)や Met-Car(Fig. 4-17)、正二十面体 Co クラスター(Fig. 4-18)に起因するようなメタルカーバイドのスペクトルも計測され、条件によっては多量に生成されることも明らかになった。

SWNT の生成において、試料の触媒の含有量によっては生成量が激減する。触媒が多ければ効果が高いというわけではなく、ある最適な値が存在している。本研究で示されたメタルカーバイドは、条件によっては触媒金属がメタルカーバイドを形成し、触媒効果を発揮できない状態になるのではないかと考えられる。したがって、さらなる生成条件の検討が重要と言える。

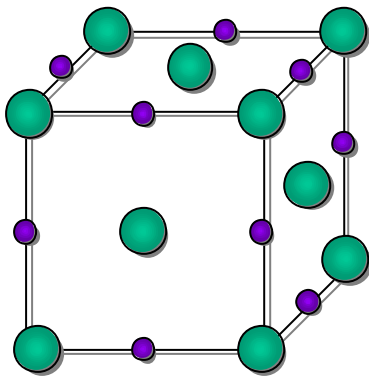


Fig.4-16 Nanocrystal

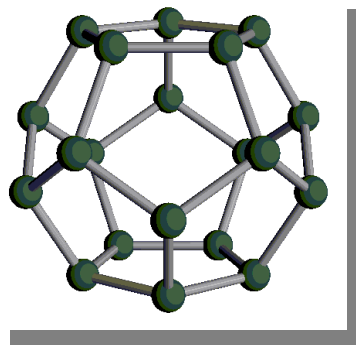


Fig. 4-17 Met - Car

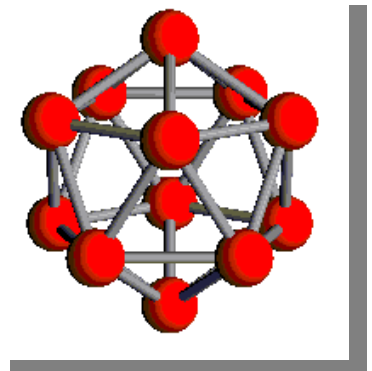


Fig. 4-18 Co Cluster

第 5 章 結論

5.1 結論

本研究により以下の知見を得た。

- (1) Ni/Co/C を用いることで、その触媒効果によりクラスタリングが非常に早く進むことが明らかとなった。
- (2) Ni/Co/C を用いることで、C のみの試料では検出されることのない、比較的大きなサイズの負イオンカーボンクラスターが検出された。マイクロクラスターレベルより触媒効果の影響があることが明らかとなった。
- (3) Ni/Co/C の混合試料において、0.6%試料の方がよりクラスタリングを進める傾向があることが明らかになった。
- (4) Ni, Co を1つ含んだメタルクラスターは、 NiC_n , CoC_n がおよそ 7:3 程度の割合で生成されることが明らかとなった。
- (5) サイズ領域の下限や反応性の高さから、フラーレン構造に内包されるような構造ではなく、ケージ上、またはケージの外側に付着するような形を取っていることが明らかになった。
- (6) 金属を複数個含んだメタルクラスターに加え、Nanocrystal や Met-Car 等に起因すると思われる Co を多数含んだメタルカーバイドクラスターの存在が示唆された。
- (7) あるサイズ領域になると複数個の金属を含んだメタルクラスターが生成されることが明らかとなった。

5.2 今後の課題

4-2-9 など述べてきたクラスターは複数のスペクトルのピークが重なり合っている可能性が非常に高いが、分解能を上げることで、これらのピークそれぞれを分解することは可能である。完全に同定するためには、さらなる分解能の向上があげられ、計測のサンプル点数を増やすことで分解能自体は簡単に上げられる。本実験中でも 10MSample での計測が大半なものの、1MSample, 2MSample 等での計測も行ってきた。しかし、負イオンクラスターに関しては、信号がほとんど計測されず、解像度が悪いデータを元に検討せざるを得なかった。FT-ICR のさらなる最適条件の模索の後、より解像度の高い環境下でのデータの計測と、SWIFT 等用いた質量選別、Thermapize による均一化などにより、Ni/Co/C からの生成クラスターに関する機構を詳細に分析することが望まれる。

また本研究では実現するに至らなかったが、トランスファーロードを用いて、質量分析部のセル手前 1cm 程度のところに試料を置くことで(Fig. 51), 試料中の構造を壊すことなく、それらの質量分析が行える。例えばナノチューブ生成時のすすを計測したり、化学的に合成されたカーボンダイマーなどの計測と反応実験によって、クラスターに関する新たな知見を得ることができる。そのような FT-ICR の拡張性も新たな課題と思われる。

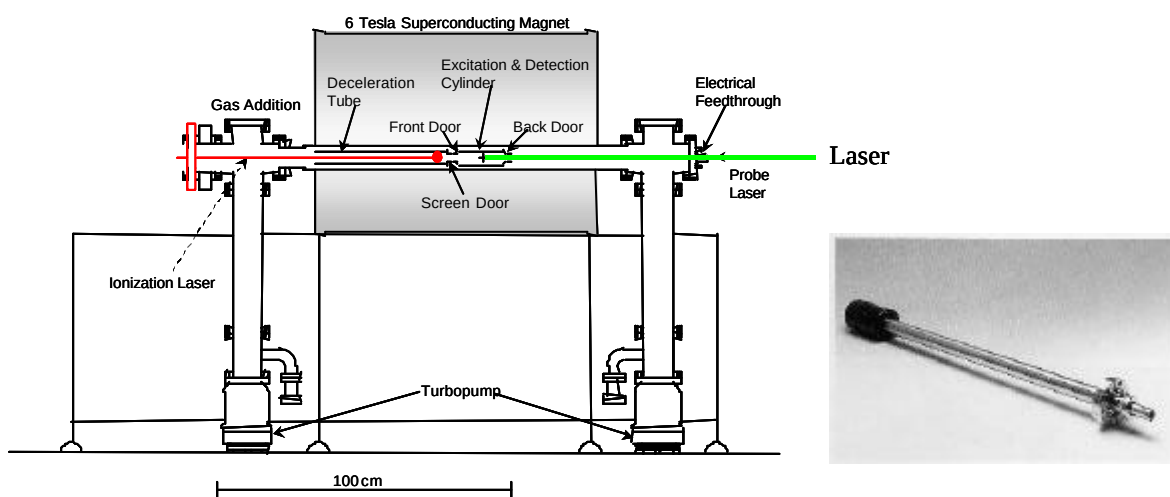
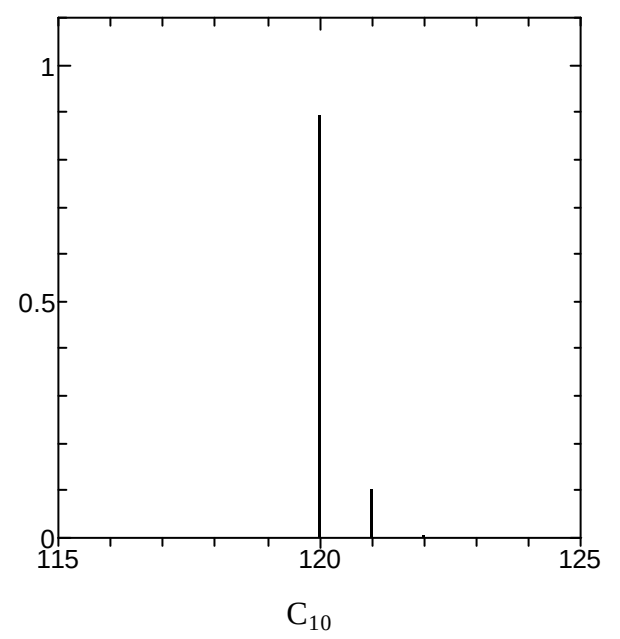
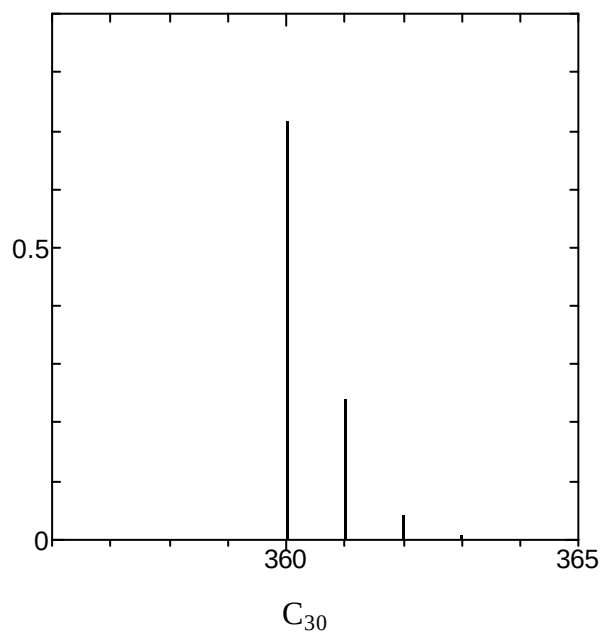
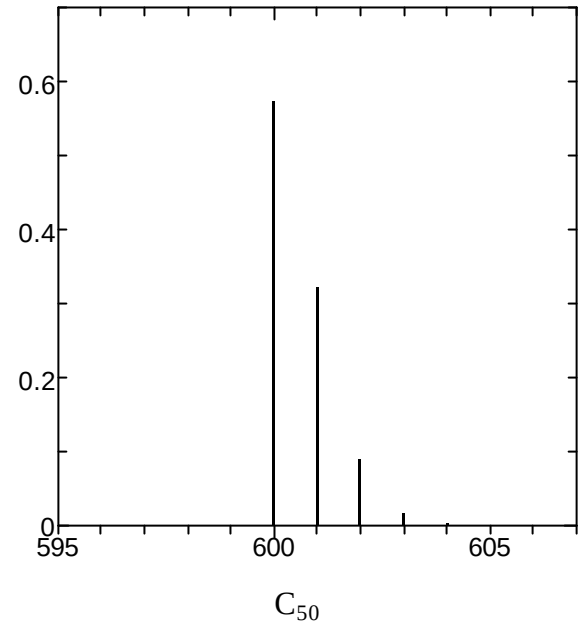
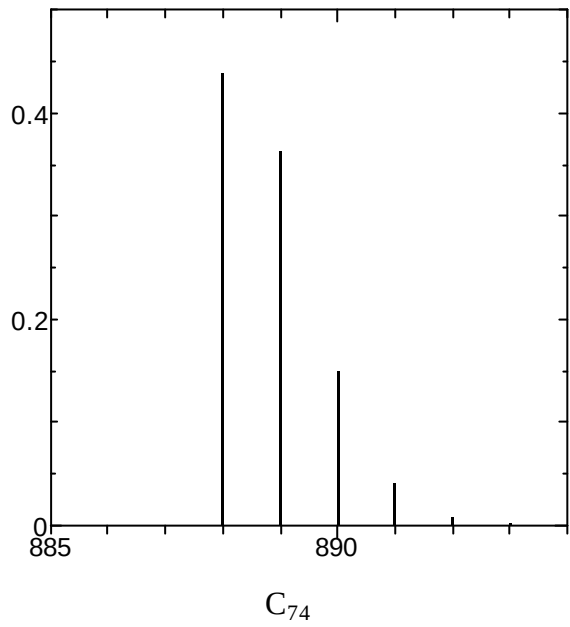


Fig. 5-1 トランスファーロードとトランスファーロードを用いた FT-ICR の改良

付録1

カーボンクラスターのスペクトル

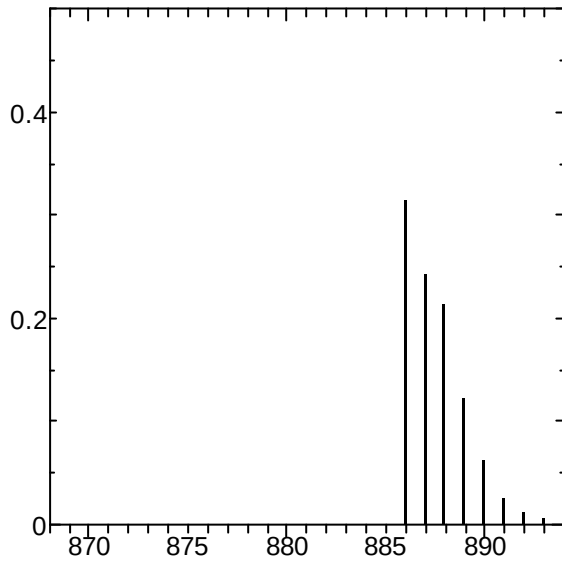
カーボンの個数が多いほど、同位体を含むものが増える。



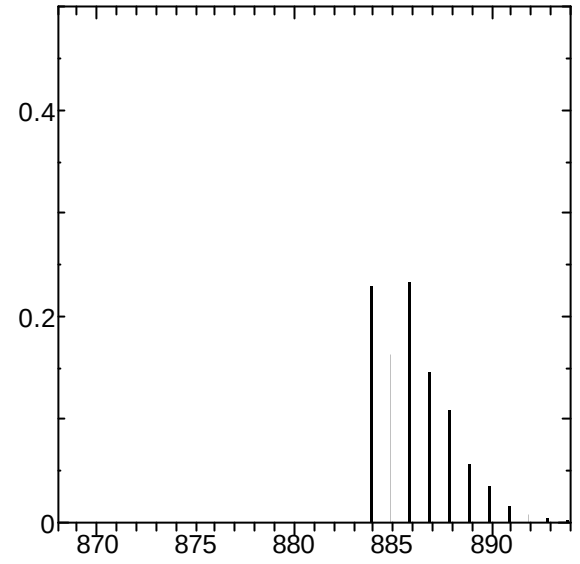
付録 2

Ni を複数個含んだメタルクラスターのスペクトル(870~890amu 付近)

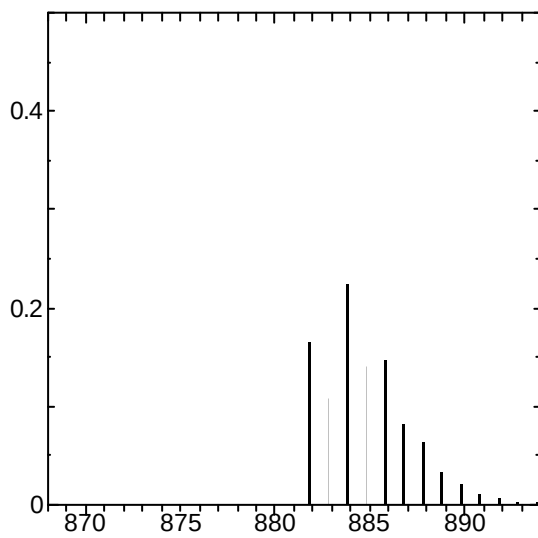
Ni の個数が多くなるに連れて、幅広い分布を持つようになる。



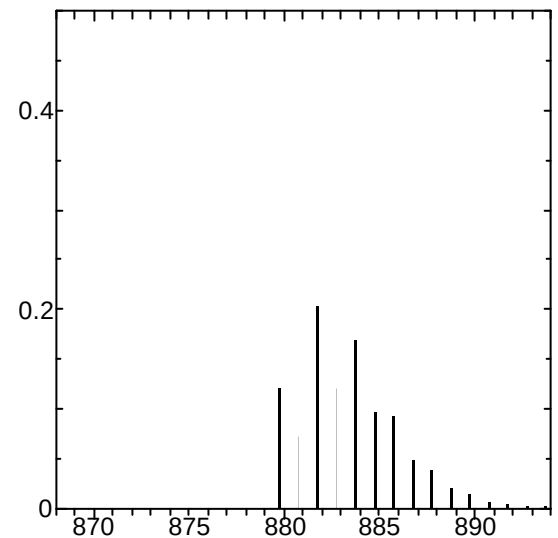
$C_{69}Ni$



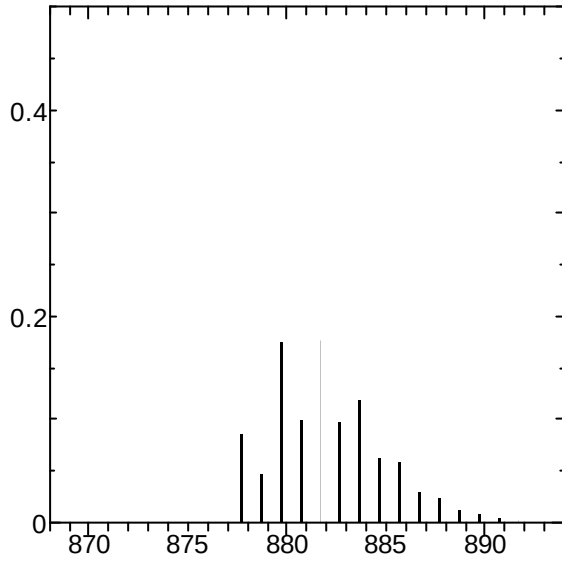
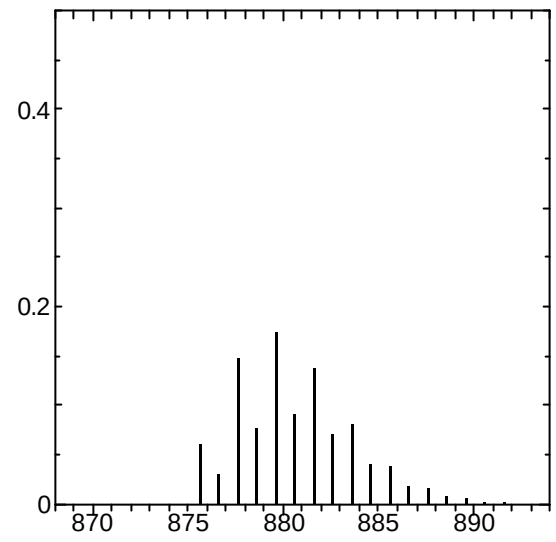
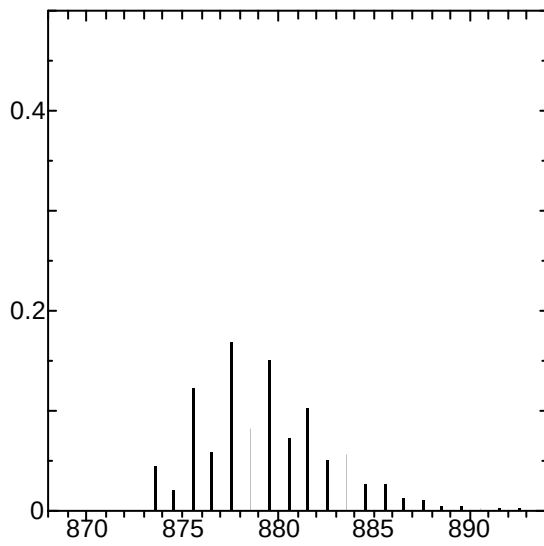
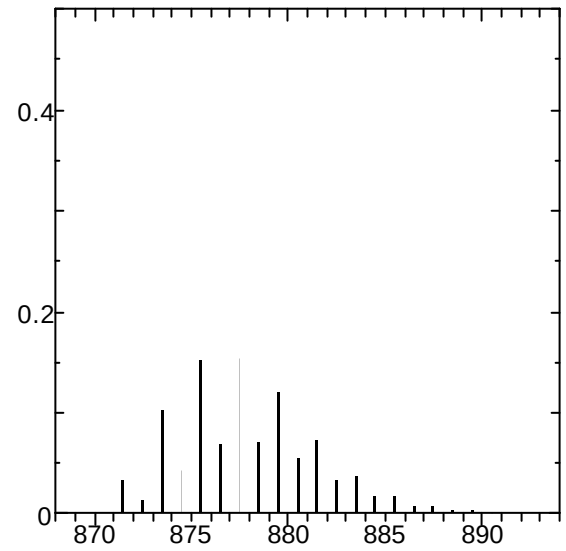
$C_{64}Ni_2$



$C_{59}Ni_3$



$C_{54}Ni_4$

 $C_{49}Ni_5$  $C_{44}Ni_6$  $C_{39}Ni_7$  $C_{34}Ni_8$

参考文献

- [1] H.W.Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl and R. E. Smalley, *Nature*, **318**, 162 (1985)
- [2] W.Kratschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos and D. R. Huffman, *Nature*, **347**, 354 (1990)
- [3] S.Iijima, *Nature*, **354**, 56 (1991)
- [4] 飯島澄男, "カーボンナノチューブの挑戦", 岩波書店 (1999)
- [5] 齋藤 弥八, 坂東 俊治, "カーボンナノチューブの基礎", コロナ社
- [6] S. Maruyama, L. R. Anderson and R. E. Smalley, *Rev. Soc. Instrum.*, **61**-12 (1990), 3686-3693
- [7] A. G. Marshall and F. R. Verdun, "Fourier Transform in NMR, Optical, and Mass Spectrometry", Elsevier, Amsterdam (1990)
- [8] 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
- [9] S.Maruyama and Y. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.*, **286**-3, 4, 343(1998)
- [10] 池田博行, "FT-ICR によるメタルフラーレンの化学反応", 卒業論文, (2000)
- [11] 丸山茂夫, "金属内包フラーレンと SWNT の前駆体としての金属炭素混合クラスター", 第 19 回フラーレン総合シンポジウム, 2000, 43-43 頁.
- [12] 河野正道, 井上修平, 丸山茂夫, "Ni/Co/C 混合クラスターの気相反応", 第 19 回フラーレン総合シンポジウム, 2000, 8-8 頁.
- [13] B. C. Guo, S. Wei, J. Purnell, S. Buzza, and A. W. Castleman, Jr., *Science* **256**, 818 (1992)
- [14] F. Tast, N. Malinowski, S. Frank, M. Heinebrodt, I.M.L. Billas, and T. P. Martin, *Phys Rev Lett*, **77**, 17, (1996), 3529
- [15] J. S. Pilgrim and M. A. Duncan, *J. Am. Chem Soc*, **115**, 9724 (1993)
- [16] M. A. Duncan, *J. Cluster Sci*, **8**, 239 (1997)
- [17] Deniz Can Heijnsbergen, Gert von Helden, Michael A. Duncan, Andre J.A. van Roij, Gerard Meijer, *Phys Rev Lett*, **83**, 4983 (1999)
- [18] 根本興亜, "クラスターの化学", 培風館

謝辞

本研究にあたっては、多くの方に多大なご迷惑、ご心配をおかけした上、たくさんのご助言やご指導をいただきました。ここにその感謝の言葉を述べさせていただきます。

大変お忙しい中、丁寧にご指導くださった丸山茂夫助教授に心より感謝いたします。2年間の研究を経て、ついには原子・分子の姿が目映るかのようにになりました。ありがとうございました。

どんな考え方にも温かく受け止めていただき適切なご意見をいただいた庄司正弘教授に厚く御礼申し上げます。年齢の離れた若い人からも慕われるお人柄にも大変感銘を受けました。ありがとうございました。

河野正道助手には基礎からご指導いただき、研究の方向性での多数のご助言をいただきました。本研究の領域にて若手の先頭となって日本を引っ張って行く河野さんの姿が目につかびます。ありがとうございました。

研究会では井上助手、横谷助手、渡辺技官に様々なご助言をいただきました。深く感謝いたします。

実験で非常にお世話になった博士課程の Sir. 井上修平さん。実験室内のモニターが磁場で画面がゆがんだりする環境にもめげず、日々一緒に実験をさせていただきました。さらにたくさんの結果を掘り出し、TV 受信など実験室の最適環境を作りあげてください。それから、どんどん分解されていく TOF の行く末が心配です。FT-ICR 同様、面倒見てあげてください。ちなみにプログラミングは進んでいません。よろしくお願いします。

博士課程の Sir. 木村さんは、NASA の研究員も驚いた PV の発展が世界の科学の発展に大いに役に立っていると思います。これからもバージョンアップを期待しています。そして商品化の場合は手伝います。

博士課程の崔さんには、常に課題と向き合う韓国魂を拝見させていただきました。素晴らしい研究の成果が出ることを祈っています。

同じ修士2年の澁田君には大学1年の頃からお世話になりました。駒場時代でハチャメチャな

生活を送っていた頃が懐かしいですが、大学院では隣の席で充実した研究生生活を過ごせたことを感謝いたします。今後は同じ腰痛仲間として、腰を鍛えていきましょう。

井上知君には、年の差を感じさせないトークに、実は若干、おっさん模様を感じさせていただきました。ランダムな登校時間に何をやっているか謎でしたが、これからも遊んでやってください。もっともっと飲みに行く機会が欲しかったですね。その分これからいろいろ行きましょう。

庄司研究室へはなかなか足を運ぶ機会がありませんでしたが、懐の大きな博士課程の伊藤さん、前の研究室でもお世話になった同じ修士の野上くん、オリ合宿で引率した安井くんありがとうございました。またみんなで、怪しい飲み屋に行きましょう。

修士1年の小島くん、吉野くん。様々なイベントの幹事を御苦労さまでした。もっと助けてあげられる部分があったと思います。次は助けます。助けたい。助けるかもしれない。

そして四年生の Sir. 森元くん。卒論への取り組みに辺り、私の指導力不足と勉強不足から大変な負担をかけてしまったことと思います。そんな負担を克服すべく、最後の追い込みでは、その集中力と優秀さの片鱗を見せていただきました。しかし、その割には着々とキャラクターのレベルアップもしていたようで、来年も自らとキャラのレベルアップに励んでください。そしてセガ株が上がっていくといいですね。資産運用についていろいろ語りましょう。

実験の世界に足を踏み入れた千足君。来年度も小鳥さんとのコンビプレイで研究室を盛り上げていてください。折り紙カエル製造担当の岸本くん。一度でいいからその眼鏡を奪って見たかったです。そして隣の席の住友重機の大西さん。誰もいない研究室に毎朝早く来るなんて凄いです。でも帰るのもかなり早かったです。

みなさんありがとうございました。そして、今後ともよろしくお願いいたします。

以上

通し番号 1-83 ページ 完

修士論文

平成 13 年 2 月 16 日提出

96177 向江 俊和