# <u>修士論文</u>

# FT-ICR による単層カーボンナノチューブ生成初期反応の考察

### 通し番号 1-63 ページ 完

# <u>平成 17 年 2 月 10 日 提出</u>

# 指導教員 丸山 茂夫 教授

# 36180 吉永 聰志

目次

第1章	序論		
1.1	背景		
1.2	工学的応用	6	
1.3	SWNTs の生成方法	7	
	1.3.1 一般的な方法	7	
	1.3.2 ACCVD 法	8	
1.4	これまでの研究	9	
1.5	本研究の目的	12	
第2章	実験		
2.1	実験装置	13	
	2.1.1 実験装置概要	13	
	2.1.2 超音速クラスタービームソース	14	
	2.1.3 FT-ICR 質量分析装置	15	
	2.1.4 反応ガス	16	
	2.1.5 6Tesla 超伝導磁石	17	
	2.1.6 光学系	18	
	2.1.7 制御・計測システム	19	
2.2	FT-ICR 質量分析の原理	22	
	2.2.1 基本原理	22	
	2.2.2 サイクロトロン運動の励起(excitation)	23	
	2.2.3 イオンの閉じ込め(trap)	24	
2.3	励起波形と検出波形	26	
	2.3.1 離散フーリエ変換	26	
	2.3.2 SWIFT による励起	27	
	2.3.3 検出波形と時間刻み	31	
	2.3.4 実際の流れ	32	
2.4	質量選別	34	
	2.4.1 減速管による質量選別	34	
	2.4.2 SWIFT 波による質量選別	35	
2.5	実験条件	36	
	2.5.1 金属試料	36	
	2.5.2 反応ガス	36	
第3章	結果·考察		
3.1	Fe/Co 混合クラスター	37	
	3.1.1 質量スペクトルの同定	37	

	3.1.2 エタノー	ルとの反応	40
	3.1.2.1	クラスターサイズによる反応性の変化	40
	3.1.2.2	同原子数クラスター間の反応性の変化	47
3.2	Co/Mo 混合ク	ラスター, Mo クラスター	49
3.3	Ethanol-d6 を月	目いた水分子吸着ピークの同定	51
第4章	結論		
4.1	結論		58
4.2	今後の課題		59
謝辞			60

参考文献	61
------	----

#### 第1章 序論

#### 1.1 背景

クラスターとは,およそ原子が数個から数万個集まった状態のことをいいその特性が孤立相と もバルク個体などの凝集相とも違うことから学術的にも深い興味を持たれてきた.

1985年に米国 Rice 大学の Smalley ら[1]は,星間空間で炭素分子が生成する機構を理解する目 的で黒鉛固体をレーザーで蒸発させ,同時に超音速膨張によって冷却してできる炭素クラスター の質量スペクトルを測定し,原子偶数個のクラスターが卓越していること,C<sub>60</sub>のみが極端に多 量に観測されることから,C<sub>60</sub>の存在に気づきその幾何学形状としてサッカーボール型(切頭二 十面体)の構造(Fig. 1.1(a))を考えた.6角形に5角形を加えてドーム構造を考案した著名な建築 家 Buckminster Fuller が設計したドーム構造物がヒントとなったことからこれ以来,フラーレン (Fullerene)などという名称が一般的になった.一般に,C<sub>60</sub>をバックミンスターフラーレン,バッ キーボールと呼び,C<sub>60</sub>以外のC<sub>70</sub>(Fig. 1.1(b))など一連のケージ状炭素クラスターを含めてフラ ーレンと呼ぶ場合が多い.炭素原子が60個集まってサッカーボール形状となると安定であろう というアイデアは,1970年に大澤[2]が世界に先駆けて夢の芳香族分子として日本の論文に発表し ている.その後,1990年に抵抗加熱法や接触アーク放電法などによる多量生産法と単離法が発見 され,実験用材料として少量のC<sub>60</sub>やC<sub>70</sub>を入手することは困難でなくなった.その後のフラー レン研究の爆発的な広がりは目をみはるものがあり,内部に金属原子を含むフラーレン(Fig. 1.1 (c))やバッキーチューブ,あるいはカーボンナノチューブと呼ばれる単層(Single Walled Carbon



Fig.1.1 Fullerene family

Nanotubes: SWNTs) (Fig.1.1 (d)),多層(Multi Walled Carbon Nanotubes: MWNTs) (Fig.1.1 (e))の筒状構 造[3,4],各種化学反応,Hebard らによるアルカリ金属をドープした K<sub>3</sub>C<sub>60</sub>の超伝導特性(Tc=18 K) の発見,ダイヤモンド生成などの話題が次々に現れた.フラーレンの発見[1]がその後,1996年の ノーベル化学賞の対象になったことからも現在の物理・化学の分野における注目度は明らかであ り,その特殊な構造から,これまでに無い全く新しい特性を示す新素材として,超伝導,半導体 特性や化学反応性に着目した研究が盛んに行われている. フラーレンや SWNTs はその構造上炭素のネットワークからなるため非常に安定であり、そのた め様々な工学的応用が期待されている.まずフラーレンに関してはその内部に空洞を持つことか ら様々なものを内包させる容器としての役割が考案された.とりわけ薬剤をフラーレンの内部に 置き病巣近くに薬剤を運ぶ Drag Delivery System は DNA より小さなフラーレンを利用することに より人体の中を自由にまた無害に運ぶ画期的なアイデアであった.また同じく医療面からは MRI の造影剤としての応用も期待され、その他にもアルカリ金属を内包したフラーレンが比較的高温 で超伝導を起こすことなどが注目されている.

一方,カーボンナノチューブに関してはフラーレンよりも現在は注目を集めており未来の新材 料,ナノテクノロジーの中心的存在として応用が期待されている.一例を挙げると,電子素子, 平面型ディスプレーなどのための電界放出電子源,走査型プローブ顕微鏡の探針,熱伝導素子, 高強度材料,導電性複合材料や水素吸蔵材などが現在盛んに研究されている.しかしながら,工 業的に利用するためには,高純度のナノチューブを大量に生成するとともに,構造によってナノ チューブの物性が異なってくるため,ネットワ-ク構造や直径,長さ等を制御して生成を可能と することが重要な課題となっている.この課題を克服するためには,カーボンナノチューブの生 成機構の解明が極めて重要である. 1.3.1 一般的な方法

フラーレンが発見されてからおよそ 20 年, SWNTs の発見から 14 年経つが未だにその生成機構 は明らかになってはいない.しかしながらその大量合成法の開発に大きな力が注がれたこともあ り,いくつかの生成手法が確立されている.

超高温場でフラーレン・SWNTs を生成する方法にレーザーアブレーション法[Fig.1.2(a)]とアーク放電法がある .レーザーアブレーション法とは約 1000℃ に保たれたオーブン内にサンプルチューブを設置し, グラファイト試料を置き, アルゴンガス雰囲気中でレーザーを照射するとスス中にフラーレン, 金属内包フラーレンが生成され, サンプルチューブ壁面に SWNTs が生成される. アーク放電法とは, これも適当な金属触媒を配合したグラファイトロッドに高電圧をかけ放電させると煤の中にフラーレンができ, スス中には SWNTs が生成される.レーザーアブレーション法で生成した SWNTs は品質が良いという特徴があるが,レーザーを使用するためどうしてもコストがかかりすぎてしまうという欠点がある.

最近では大量合成を念頭に置いた SWNTs の化学合成法が比較的注目を浴びている.1996年に Dai ら[5]はCO を炭素源とした触媒反応によって単層カーボンナノチューブも生成可能であるこ とを示し,1998年には Cheng ら[6]は触媒を用いた炭化水素の熱分解で単層カーボンナノチュー







Fig.1.2(b) Arc discharge technique

ブが得られることを明らかにした.これ以降様々な炭素供給源や触媒金属を用いて単層カーボン ナノチューブが生成されている.代表的なものとして炭素供給源にメタン(CH4)やエチレン(C2H4), アセチレン(C2H2),ベンゼン(C6H6)などの炭化水素,触媒に鉄,コバルト,モリブデンなどが使 用されている.触媒金属の種類およびその配置の仕方,炭素供給源の炭素化合物の種類などに様々 のバリエーションがあるが,最適なものという点では未だ確立されていない.これに対し多層カ ーボンナノチューブについては研究が進んでおり,容易に大量合成が可能であるが,単層カーボ ンナノチューブについては未だ研究の余地が残されている.HiPCo[7]と呼ばれる,高温,高圧に おける CO の不均化反応(disproportional reaction)CO+CO C+CO2 を用いたSWNT 生成法では, 1000 の高温かつ高圧で行うことでアモルファスカーボンをほとんど含まない生成が可能である.

#### 1.3.2 ACCVD 法

一昨年度本研究室で開発した ACCVD 法(Fig.1.3)(Alcohol Catalyst Chemical Vapor Deposition)[8] では新たに炭素の供給源としてメタノール,エタノールなどのアルコールを利用することにより 従来の CCVD 法の欠点であったアモルファスカーボンをほとんど含むことなく生成することが可能となった.なお,このとき触媒には Fe/Co,Co/Mo などの合金金属を用いることが最適である ことが実験から得られている.さらに基板上に SWNTs を垂直配行した状態での生成方法を確立する[9]など SWNTs の工学的応用に近づく研究が盛んになっている.



Fig.1.3 ACCVD method.

鉄,コバルト,ニッケルは初期の ACCVD 法において酢酸塩から焼結,ゼオライトに担持させ て用いられていた触媒金属である.このとき触媒金属の違いによって SWNTs の生成には大きな変 化が見られている.Fig.1.4[10]は 3 つの金属と Fe/Co 合金触媒の 4 通りの触媒から生成された SWNTs を熱重量分析装置で純度分析した結果であるが,グラフから SWNTs が燃焼する 500~ 600 においてコバルトおよび Fe/Co 合金触媒で生成された試料は質量を大きく減らしている.こ の結果は試料中に SWNTs が多く含まれていることを示しており,触媒金属の種類が SWNTs の生 成に大きく影響していることを示唆している.

この結果を受けて本研究室では鉄,コバルト,ニッケルの3種類の金属クラスターを生成し, FT-ICR 質量分析装置内で反応させ,その反応性を調べた[11].FT-ICR 質量分析装置と,得られる 質量スペクトルについては章を改めて説明する.研究の結果をまとめたものが Fig1.5-1.8 であり, 順を追って説明する.

Fig.1.5 はコバルトクラスターとエタノールを反応させた結果である.質量スペクトルの分析の 結果,反応ガスであるエタノールから水素原子が2つないし4つが脱離する反応が観測された. また,この反応がコバルト原子12個から17個からなるクラスターで起こることも分かった.

Fig.1.6 は脱離する水素を特定するために様々な同位体エタノールを用いて同様の実験を行った ものである.分析の結果,エタノール中のどの水素原子が脱離するかを特定でき,Fig.1.7 のよう な反応メカニズムが提案された.



Fig.1.4 TG and DTG curves measured from as-prepared SWNTs grown from Fe, Co, Ni, and Fe/Co catalyst.

第1章 序論







Fig.1.7 Reaction mechanism of cobalt cluster with ethanol.

Fig.1.8 は試料を鉄,コバルト,ニッケルの3種類用意し,反応の様子を比較したものである. 高反応性を示すクラスターサイズのピークが原子番号順に推移しており,遷移金属のd軌道に属 する電子が反応性に大きく寄与していることが予想される.また,鉄クラスターではどのサイズ においてもエタノールが単純吸着し,ニッケルクラスターでは水素脱離反応を示しており,反応 機構もまた原子番号順に変化していることがわかった.



Fig. 1.8 Comparison of relative rate constant.

1.5 本研究の目的

本研究の目的は引き続き FT-ICR 質量分析装置を用いて触媒金属とエタノールとの反応を調べ, ACCVD 法における SWNTs 触媒 エタノールの初期反応のメカニズムを明らかにすることを目的 としている.特に,実際に触媒として用いられている Fe/Co 合金, Co/Mo 合金のクラスターとエ タノールとの反応に着目する.このような合金クラスターに関する研究は世界的にも報告が少な く,クラスター化学の発展に寄与するものである.

#### 第2章 実験

#### 2.1 実験装置

2.1.1 実験装置概要

Fig.2.1 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ターボ分子ポンプ(3001/s)が電磁バルブを介 して直列につないであり,背圧3×10<sup>-8</sup>~3×10<sup>-10</sup>Torrの高真空に保たれている.

そして,各部に電離真空計が取り付けてあり,イオンゲージで各装置部の圧力(N<sub>2</sub>: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.

次に Table 2.1 に各部品の製造元,型番などを示す.



Fig.2.1 Experimental apparatus (FT-ICR mass spectrometer).

2.1.2 超音速クラスタービームソース

Fig.2.2 にクラスターソース部の概略を示す[12].

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(Fe/Co 合金, Mo, Co/Mo 合金ディスク,コバルトディスク)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<sup>3</sup> 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 0.5mm ほどの遷移金属の 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

Table 2.1 Parts of FT-ICR.			
部品	製造元	型番など	
真空チャンバー	日本真空株式会社	SUS316	
ロータリーポンプ	日本真空株式会社	GDV-200A	
ターボ分子ポンプ	日本真空株式会社	UTM-50, UTM-300	



Fig.2.2 Cluster beam source of FT-ICR.

ザーもこの穴を通って,サンプルを蒸発させる.)は,サンプルホルダーを設置する壁面上に開い ており,この壁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,壁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超真空中に導入される ため放射状に広がりをもつが,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)を通し軸方向の速度成分をもつクラスター群のみを取り出してい る.

#### PSV バルブ

製造元 R. M. Jordan Company 仕様 パルス幅 50µs バルプの主要な直径 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

2.1.3 FT-ICR 質量分析装置

Fig.2.3 に FT-ICR の質量分析部 (セル部)の概略図を示す.

ICR セルは Fig.2.3 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(front door:5V,back door:10V)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っ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(~数秒)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.



Fig. 2.3 Schematic view of FT-ICR cell.

#### 2.1.4 反応ガス

Fig. 2.4 に反応ガスの配管図を示す.

反応ガスラインは真空用容器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. 実験中はゼネラルバルブにかかる背圧はエタノールの常温蒸気圧であるが,ガスラインの圧力損 失などの影響で実際の値は小さい.試料取り付けチャンバーに設置してあるイオンゲージでの測 定ではゼネラルバルブを開けた時点で1×10<sup>-8</sup> Torr 程度になっている.また,実験後はロータリー ポンプで管内を真空に保ち,配管内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,開閉時間を変化させること で,反応ガスの流入量を調整している.この場合,流入量の目安として ION gauge での圧力を流 入圧力として測定する.

なお,反応ガスの流入に用いるゼネラルバルブのトリガーは,ディレイパルスジェネレーター からとっている.

#### ゼネラルバルブ

製造元 General Valve Corporation 形式 9-683-900 (Buffer Gas / Ar) 009-0637-900 (Reaction Gas / ethylene)



製造元 General Valve Corporation



Fig. 2.4 Schematic view of a gas line and a thermalize gas line.

2.1.5 6Tesla 超伝導磁石

Fig. 2.5 に実験で用いている 6Tesla 超伝導磁石の概略を示す.

超伝導磁石のタンクの中心より少し下側に BoreTube が貫通しておりその周りに超伝導コイル が設置されている.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,磁場の均一度が極めて重要である.よって磁



17



場の均一性を出すためにはメインコイルの周りにシムコイルがいくつか設置してある。

液体窒素のタンクが液体ヘリウムタンクを取り巻くようにして存在していて,液体ヘリウムの 気化率を低く押さえている.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保たれており,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,そのためタンクの液体容量はそれほど多くな いものの,頻繁に充填しなくても良い.夏場においても充填は液体窒素が3~4週間おき,液体へ リウムが5~6週間おきで十分である.

2.1.6 光学系

光学系の配置図を Fig.2.6 に示す.

蒸発用レーザーの仕様は以下のとおりである.

Nd : YAG  $\lor$ - $\forall$ - (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スイッチまでの遅延時間により決定 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とレーザーパワーをおよそ 25mJ/pulse となるようにしてい る.



Fig. 2.6 Optical system of FT-ICR.

2.1.7 制御・計測システム

Fig.2.7 に制御・計測システムの概略図を示す.

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 に接続されており(Fig.2.8),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



Fig.2.7 Control and measurement system.

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レネーター

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



Fig.2.8 Delay pulse generators connection.

次にディレイパルスジェレネーターによる各機器の時間的制約の内容を説明する.

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的に-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の電圧がかかっており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.

#### 2.2 FT-ICR 質量分析の原理

#### 2.2.1 基本原理

FT-ICR(Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance)質量分析の基本的な原理を説明する.

FT-ICR 質量分析は強磁場中でのイオンのサイクロトロン運動に着目した質量分析手法であり, 原理的に 10,000 amu 程度までの大きなイオンの高分解能計測が可能である.その心臓部である ICR セル(Fig.2.9)は,6 Teslaの一様な強磁場中に置かれており,内径 42 mm 長さ 150 mmの円管 を縦に4分割した形で,2枚の励起電極(Excite:120° sectors)と2枚の検出電極(Detect:60° sectors) がそれぞれ対向して配置されている.またその前後をドア電極(開口 22 mm)が挟むように配置 されている.

ー様な磁束密度 *B* の磁場中に置かれた電荷 *q* , 質量 *m* のクラスターイオンは , ローレンツ力を 求心力としたサイクロトロン運動を行うことが知られており , イオンの *xy* 平面上での速度を  $v_{xy}(v_{xy} = \sqrt{v_x^2 + v_y^2})$  , 円運動の半径を *r* とすると

$$\frac{mv_{xy}^{2}}{r} = qv_{xy}B \tag{1}$$

の関係が成り立つ.イオンの円運動の角速度をのとすると

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

これより, 周波数f で表すと

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

となる.これよりイオンの円運動の周波数はその速度によらず比電荷 q/m によって決まることがわかる.クラスターイオンの電荷 q は,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価のイオンができうる)質量 m に反比例して周波数が決定されるため,周波数を計測することでクラスタ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.



Fig.2.9 Schimatic view of ICR cell.

2.2.2 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

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

となる.また,イオンがエキサイトにより速度を上げ円運動の半径は大きくなる.このときある 微小時間∆tの間にイオンは次式で表されるエネルギーを吸収する.

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

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

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

と書き換えられ,これを解いて(5)式に代入すると

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

となる.イオンをエキサイトする時間を  $T_{excite}$  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.

$$\frac{m\omega^2 r^2}{2} = \int_0^{T_{excite}} A(t)dt$$

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

(2)式を代入し半径 r について解く.

$$r = \frac{E_0 T_{excite}}{2B} \tag{9}$$

これより, エキサイトされたクラスターイオンの円運動の半径はその比電荷 q/m によらないこと が分かる.よって変動電場の大きさをどの周波数においても一定にすれば, あらゆる質量のクラ スターイオンの円運動の半径をそろえることが可能である.

2.2.3 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.2.10 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



Fig. 2.10 Mass analysis tubes layout and ion trap timing chart.

定電圧(+5 V)に保つ Front Door と ,クラスタービーム入射時にパルス的に電圧を下げイオンをセル 内に取り込む Screen Door ,後方には一定電圧(+10 V)のバックドアを配置してある .それぞれ±10V の範囲で電圧を設置でき,減速管で減速されたクラスターイオンのうち,Front Door の電圧を乗 り越えて Back Door の電圧で跳ね返されたイオンがセル内に留まる設計である.

また,各電極管にか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. 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.

#### 2.3.1 離散フーリエ変換

次節以降での波形解析の前に本節で離散フーリエ変換について簡単にまとめる.

物理的過程は,時間 t の関数 h(t)を用いて時間領域で記述することもできるし,周波数 f の関数 H(f)を用いて周波数領域で記述することもできる.多くの場合,h(t)と H(f)は同じ関数の二つの異 なる表現と考えるのが便利である.これらの表現間を行き来するために使うのが次のフーリエ変 換の式である.

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

$$h(t) = \int_{-\infty}^{\infty} H(f)e^{2\pi i f t} df$$
(10)

もっとも普通の状況では関数 h(t)は時間について等間隔に標本化される.データの点数 N 点, 時間刻み $\Delta T$ の時系列データ  $h_n = h(n\Delta T)$ があるとする(n = 0, 1, 2, ..., N-1). N 個の入力に対して N個を超える独立な出力を得ることはできない.したがって,離散的な値

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

でフーリエ変換を表す.あとは積分(10)式を離散的な和

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

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

$$= \Delta T \sum_{n=0}^{N-1} h(n\Delta T)e^{-\frac{2\pi i nk}{N}}$$
(12)

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

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

離散フーリエ変換は N 個の複素数  $h_n \in N$  個の複素数  $H_k$ に移す.これは次元を持ったパラメータ(例えば時間刻み $\Delta T$ )には依存しない.(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 $\Delta T$ 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)には $H_k \Delta T$ が対応する (\*)

と書くこともできる.

ここまでは(13)式の kは–N/2 から N/2 まで動くものと考えてきた.しかし(13)式そのものは kについての周期関数(周期 N)であり,  $H_{-k} = H_{N-k}$  (k = 1, 2, ...)を満たす.このことより普通は  $H_k$ の  $_k$ は 0 から N-1まで(1周期分)動かす.こうすれば,  $k \ge n$  ( $h_n$ 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 ≤  $k \le N/2-1$ に,負の周波数– $1/2\Delta T < f < 0$ は  $N/2+1 \le k \le N-1$ に対応する. k = N/2は  $f = 1/2\Delta T$ ,  $f = -1/2\Delta T$ の両方に対応する.

このとき,離散逆フーリエ変換 $h_n(=h(n\Delta T))$ は次式のようになる.

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

#### 2.3.2 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.2.11 のような位置に励起電極があるとすると,大きさが同じで符号の異なる電圧をかけることによりイオンに電場 E をかけることができる.電場 E は簡単のため一様であると仮定し,また磁場 B は xy 平面に垂直な方向にかかっているものとする.

ここで Fig.2.11 のようにイオンと共に回転する座標系をとる.イオンの回転運動の中心からイ オンの現在の位置に X 軸を引き,これに直交して Y 軸を引く.つまり X-Y 座標はイオンの回転に 固定されている.イオンにかかる電場 E を X,Y 座標軸にそって分解した成分を *E*<sub>X</sub>,*E*<sub>Y</sub>とする. イオンの速度は v で表し,v と表記した場合は絶対値のみを表す.

まず,イオンの回転半径rは(2)式より

$$r = \frac{m\nu}{qB} \tag{15}$$

となり,イオンの速度の絶対値 vのみによって求まる.よって回転半径 rの従う微分方程式は

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



Fig.2.11 Disposition of excite electronodes and X-Y coordinate.

となる.ここでイオンに力積 qEdt が加わるとき,速度の絶対値 v に影響するのはその Y 成分のみであり

$$mdv = eE_{Y}dt$$

$$\therefore \frac{dv}{dt} = \frac{eE_{Y}}{m}$$
(17)

の関係が成り立つ.これを(16)式に代入しrの微分方程式(18)が得られる.

Electrode

$$\frac{dr}{dt} = \frac{E_{\gamma}}{B} \tag{18}$$

次にイオンの回転の位相が従う微分方程式を求める.イオンに何も力が加わらなかった場合, 空間的に固定された *x-y* 座標系で見て位相は角速度  $\omega = qB/m$  で進んでいくことに注意しておく. イオンに力積 *q*Edt が加わるとき,位相に影響するのはその *X* 成分のみであり,変化量はラジアン 単位で  $-\frac{qE_x dt}{mv}$  となる.このことは,イオンはこの後,何も力が加わらなかった場合の位相  $\omega$ t に 対して  $-\frac{qE_x dt}{mv}$  を加えた位相にいつづけることを意味している.よって $\omega$ t からの位相差を $\varphi$ とす ると

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

が成り立ち, φの微分方程式(20)が得られる.

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

まとめるとr, φは次の微分方程式に従う.

$$\begin{cases} \frac{dr}{dt} = \frac{E_{y}}{B} \\ \frac{d\varphi}{dt} = -\frac{E_{x}}{rB} \end{cases}$$
(21)

次にイオンの固有角速度の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)をの 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.2.12 のようになる.

Fig.2.12 から明らかに

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

となり,これを微分すると

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

これに(21)式を代入し,行列にまとめると

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



Fig.2.12 x'-y' and X-Y coordinates relation.

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

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

の関係が成り立ち,これを(24)式に代入すると

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

さらに, x'-y'平面を複素平面とみて,新たに複素数 Z'(=(x', y')),  $E'(=(E_x, E_y))$ を導入して書きなおす.

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

x-y 座標系(空間的に固定)をat 回転させたものが x'-y'座標系だから

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

である.(27)式を励起波形をかける時間 0 から T の間積分すると Z'を時間の関数として得ること ができる.

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

$$r = \left| Z'(T) \right| = \left| \frac{1}{B} \int_0^T E(t) e^{-i\omega t} dt \right|$$

$$= \left| \frac{1}{B} \int_0^T E(t) e^{-2\pi i f t} dt \right|$$
(30)

となる.Fig.2.11 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  $E(t)のフーリエ変換の<math>\omega$ 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  $h_n(=h(\Delta t) \cong E(t))$ , この値の変化 1 に対する電場 *E* の変化を  $E_u$  とすると(\*)の対応関係より

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

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

となる.よって(30)式より

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

ゆえに,周波数 k∆F に対して半径 r を希望するときは

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

となるデジタルデータを作成しておき,それを逆フーリエ変換した h<sub>n</sub>を励起電極にかける変動電場とすればよい.

#### 2.3.3 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. 2.13 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[13]として Fig.2.14(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. 2.13 Reration among time division, frequency division, total time and total frequency.



Fig. 2.14 Conversion of spectra (a)frequency, (b)mass.

#### 2.3.4 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.2.15 に励起波形と検出波形(差動アンプで増幅したもの)を示 す.実験のサンプルは本研究室のアーク放電装置により生成したフラーレン混合物を用いた.フ ラーレンサンプルは,黒鉛のアーク放電によって得られた陰極堆積物に,同じく黒鉛のアーク放 電によって得られたフラーレンをトルエンによって染み込ませ乾燥して作った.

励起波形としては前述の SWIFT という方法を用いてこの場合は 10 kHz ~ 900 kHz の範囲を励起 した.Fig.2.15 における励起信号は質量スペクトルを得るのと同じ検出過程を経て測定しており, 検出測定の際に差動アンプを通した時の電気的特性によって若干変形している.励起が終わった 直後に観察された検出波形(50 ns 幅で1 M 個のデータサンプリング)は 50 ms 程度以上の間続い ており,これのフーリエ成分から,C<sub>60</sub>(123.8 kHz)に対応するピークが明瞭に観察される.



Fig. 2.15 Excite and detect waves  $example(C_{60})$ .

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.

#### 2.4.1 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.2.16 に示す.減速管の電圧を-10 V に設定すると,理論的に は 15~20 eV の並進エネルギーを持ったクラスターイオンが ICR セルに留まる.これは約 750 amu ~1,000 amu (シリコンクラスターのサイズで Si<sub>27</sub>~Si<sub>36</sub>)に相当する.また,-20 V に減速管の電 圧を設定すると Si<sub>45</sub>~Si<sub>54</sub> が留まる計算になる.減速管の電圧に対して質量スペクトルが大きい方 にシフトしていく様子が分かる.イオンのサイクロトロン運動による並進エネルギーの損失を考 慮にいれると Fig.2.16 の質量分布は妥当な結果と言える.

Fig.2.16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<sup>28</sup>:92.23%,Si<sup>29</sup>:4.67%,Si<sup>30</sup>: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.2.16 Mass selection by deceleration tube.

2.4.2 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.2.17 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<sub>20</sub>, Si<sub>23</sub>,Si<sub>26</sub> のサイズ のクラスター以外が共鳴して励起される変動電場を与える(Fig.2.17(b)).この時,通常の励起より も強い変動電場を与えると励起されたクラスターは ICR セルより追い出される.その後,通常測 定に用いている励起波形(25 kHz ~ 300 kHz)を与え質量分布を測定する.以上の手法により,確 かに Si<sub>20</sub>, Si<sub>23</sub>,Si<sub>26</sub>までのサイズが抜け落ちた形のスペクトルを得ることができる(Fig.2.17(a))[14].

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を行う場合,解離により生成 されたクラスターを同定する必要があるため必要不可欠な方法であり,反応実験などにおいても 質量が重なる可能性がある場合は行うことが望ましい.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すことも,任意の種類をセル内に留めることも可能であ る.





#### 2.5.1 金属試料

本実験では質量分析対象として SWNTs 触媒金属を取り扱う.以下が,実験に用いた試料である.

- ・鉄 コバルト合金金属試料(原子数比 Fe: Co = 0.513: 0.487,株式会社ニラコ)
- ・コバルト モリブデン合金金属試料(原子数比 Co: Mo = 0.5: 0.5 株式会社ニラコ)
- ・純モリブデン試料(株式会社ニラコ)
- ・純コバルト試料(株式会社ニラコ)

#### 2.5.2 反応ガス

本実験で扱う反応ガスは ACCVD 法の SWNTs 炭素源であるエタノールを用いる.

- ・エタノール(和光純薬工業株式会社)
- ・ethanol-d6(同位体エタノール, Cambridge Isotope Laboratories, Inc.)

#### 第3章 結果と考察

#### 3.1 Fe/Co 混合クラスター

#### 3.1.1 質量スペクトルの同定

Fig.3.1 は本実験で得られた Fe/Co クラスターの一般的な質量スペクトルである. Fig3.2 は Fig3.1 のスペクトルの一部を拡大したものである. Table 3.1 は Fe 原子と Co 原子の同位体分布を示す. Fe 原子は 4 つの同位体を持ち,主な同位体の質量はおよそ 55.9amu である. Co 原子は天然同位体 が存在せずその質量は 58.9amu で Fe 原子の主な同位体より 3amu 程重い原子である.

Fig.3.2 のスペクトルは主なピークが 3amu 間隔で並んで分布しており,そのピークの 1amu 右側 に小さなピークを持つ特徴がある. Fig.3.1 の大きなピークはおよそ Fe 原子や Co 原子の質量と等 しい 56~59amu の差をもって離れて存在している. Table 3.1 の事実とあわせて考えると,この質 量スペクトルから確認できる幅をもつピークは,それぞれ構成する Fe 原子と Co 原子の合計の原



Fig3.1 FT-ICR mass spectra of Fe/Co metal clusters.

子数 m が等しいクラスターFen Com-n を示していることがわかる.

次に,原子数mからなるクラスター(m 量体)のピークーつーつに注目する.まず,Fig.3.2 から Fe/Co 混合クラスターより 18amu 大きなピークが見られるが,このピークはクラスターに水分子 が吸着したものである.水分子は試料交換やレーザーアラインのため装置の真空を破る際に空気 中から装置に吸着してしまうものや,バッファガスラインに微量ながら侵入してくるものに由来 する.

Fig.3.3 は Fe, Co の同位体存在比とサンプルディスクの mol 比(Fe: Co = 0.513:0.487)からの Fe/Co 合計の原子数が 11 個からなる組み合わせのクラスターの質量を計算し,実際に実験で得ら れる 11 量体のスペクトルと比較したものであるが,スペクトルの形状がほぼ一致していることが 分かる. つまり,合金金属試料をレーザー蒸発させて得られるクラスターでは,クラスターの原 子数が等しい場合,Fe 同士が結合しやすいといったような選択的なクラスタリングは行わず,単



Fig.3.2 Mass spectra of Fe/Co clusters with 11atoms.

純に原子の同位体存在比と合金金属試料の金属の混合比によってクラスターの存在比が決定され ている.Fig.3.1のスペクトルのピークの分布がなだらかな形状をしていることから,合計原子数の 異なるクラスター間においてもクラスタリングに大きな選択性はないといえる.一般に、クラス ターにはマジックナンバーと呼ばれる生成されやすいサイズが決まっている.炭素の場合、原子 数 44,50,60,70,82などのフラーレン構造をとるクラスターがほかのサイズに比べて非常に大 きく観測される.他の元素でも希ガスクラスターでは表面原子数を減らす構造をとる数などがマ ジックナンバーとして存在することなどが知られている.しかしこれまでの研究から得られてい る遷移金属クラスターではマジック性は観測されておらず、遷移金属の合金クラスターを取り扱 う本実験の結果も同じ傾向にあるといえる.

	mass(amu)	friction(%)
Fe	53.9396	5.90
	55.9349	91.72
	56.9354	2.10
	57.9333	0.28
Co	58.9332	100.00

Table.3.1 Isotope friction of Fe and Co.



Fig.3.3 Comparison between (a) mass spectra by experiment and (b) calculation.

#### 3.1.2 エタノールとの反応

#### 3.1.2.1 クラスターサイズによる反応性の変化

Fig.3.4 は Fe/Co クラスターにエタノールを反応させて得られた質量スペクトルで、減速管電圧 を 10V, 25V と変化させ、それぞれ 6~13 量体、8~15 量体を測定したものである. なお、これよ り大きい質量範囲では質量スペクトルの分解能が低下するのに加えて、信号の強度も低下してい たため、質量分析は不可能であった.

Fig.3.4では反応前と反応後でのFe/Coクラスターを示すピーク(親ピーク)の強度比がクラスター サイズによって変化しており、8 量体より小さなサイズのクラスターは比較的安定である. それ に対して9量体より大きいサイズのクラスターは反応後にはエタノール吸着を示すピーク(反応ピ ーク)、水吸着を示すピーク(水ピーク)が顕著になっている.

以下, サイズ順に反応の様子の詳細について述べる.



Deceleration tube voltage 10 V

Deceleration tube voltage 25 V

Fig.3.4 Reaction pattern of Fe/Co clusters with ethanol.

(a) As injected, (b) 100 ms reacted with ethanol (c) 500 ms reacted with ethanol.

#### ・6~8量体

Fig.3.5 は 8 量体の反応を示すスペクトルである. ピーク上部にある括弧で囲まれた数字はそれ ぞれ(構成する鉄原子の数,構成するコバルト原子の数)を表す.(4,4)+46の表記は鉄原子 4 個,コバルト原子 4 個の構成のクラスターより 46amu 大きい質量を示すピークであることを表す. 以下のスペクトルにおいても同様に表記する.ここでの反応では親ピークから 46amu 離れて反応 ピークが見られる. エタノールの分子量はほぼ 46amu であることから,このスペクトルは 8 量体 クラスターがエタノールと単純吸着反応することを示している.

なおこれまでの研究から鉄クラスター,コバルトクラスターにおいてもこのサイズではエタノ ールと単純吸着反応を示すことが知られている.この結果から合金金属クラスターにおいても同 様の傾向を示すことがわかった.



(Number of Fe atoms, Number of Co atoms)

Fig.3.5 Reaction pattern of Fe/Co clusters with 8 atoms.

·9 量体

Fig.3.6 は9 量体の反応を示すスペクトルである.ここでの反応では46amu離れて現れるエタノ ール単純吸着を示すピークだけでなく,18amu離れて現れる水吸着を示すピークも観察された. このピークは反応前から現れていたため,単純に不純物と考えることもできるが,反応前後の親 ピークと水ピークの比率の推移を見ると反応後では明らかに比率が増えている.つまりクラスタ ーとエタノールの反応機構の中にエタノールから水分子を脱水するか,または水の組成をクラス ターに残す反応があり,反応後の水ピーク増加の原因となっている可能性は大きい.脱水反応に ついてはこれまでの研究においても触れられてはいたが,詳細な研究は進められていない.そこ で Fe/Co 混合クラスターの研究ではこの+18amu ピークの同定は行わず,改めて同位体エタノール を用いて水ピークの同定を行う.この実験については3.3節で説明する.

#### (Number of Fe atoms, Number of Co atoms)



Fig.3.6 Reaction pattern of Fe/Co clusters with 9 atoms.

・10-12 量体

Fig.3.7 は 11 量体の反応を示すスペクトルである. このスペクトルでは反応ピークが現れるはず の質量範囲に, 6-9 量体のような親ピークと形状の似ている反応ピークは現れない. しかし僅かな がらエタノールとの反応であるようなピークが見られたため, ここでの反応は単純吸着反応だけ ではなく, 多様な反応が混在していると考えた. コバルト単体から構成されるクラスターの場合, エタノールから水素が脱離する反応が見られる. この反応は脱離する水素が 2 つの-2H 脱離反応, 4 つの-4H 脱離反応の 2 反応がある. そこで Fe/Co 混合クラスターでも単純吸着反応(46 anu), -2H 脱離反応(46 - 2 = 44anu), -4H 脱離反応(46 - 4 = 42anu)の 3 つが存在するものとして反応ピーク を拡大し, 同定した. その結果が Fig.3.8 で, 上から+46anu, +44anu, +42anu の反応を示すピー クに印をつけてある. 3 つのピークの形状が反応前の親ピークの形状と似ていることから, この 反応が想定した 3 つの反応過程を有するものと決定した.

・13-15 量体

Fig.3.9 は 13 量体の反応を示すスペクトルであるが、この反応も 10-12 量体と同じように反応ピークは複雑な様相を呈している. そこで同様に単純吸着反応, -2H 脱離反応, -4H 脱離反応を起こすものとして反応ピークを同定したところ、それぞれの反応ピークの形状は親ピークの形状と似ているものの、ピーク位置がずれていた(Fig.3.10). 親ピークは Fe 原子 6 個、Co 原子 7 個からなる 13 量体クラスターが最も高いピークになっており、-4H 脱離反応を示す+42amu のピークも同様であった.対して単純吸着反応を示す+46amu のピークは Fe 原子 7 個、Co 原子 6 個からなるクラスターを示すピークが最も高くなった.

この現象については以下に述べるように考察した. 12 量体よりも小さいサイズのクラスターで は全ての原子がクラスターの表面原子を構成するが, 13 量体より大きいサイズになると中に核と なる原子があり,その核原子を取り囲むように周りの原子が存在する構造をとると思われる.こ のサイズを境としてクラスターの反応性が変化する可能性はある.周りの原子に鉄原子が多いと Fe/Coクラスターの電子状態が鉄クラスターの電子状態のようになり,その結果,鉄クラスターの 特徴であるエタノール単純吸着反応を示す.逆にコバルト原子が多いとコバルトクラスターが示 す水素脱離反応に変化する.なお,コバルトクラスターが水素脱離反応を最も起こしやすいクラス ターサイズは,ここで考察するクラスターサイズと一致する.ただ,この考察は反応機構が上に 述べた3つの反応機構のみであるという仮定のもとに成り立っているため,第一原理計算などに よる更なる考察が必要である. (Number of Fe atoms, Number of Co atoms)



Fig.3.7 Reaction pattern of Fe/Co clusters with 11 metal atoms.



Fig.3.8 Assignment of reaction peaks of Fe/Co clusters with 11 metal atoms.

(Number of Fe atoms, Number of Co atoms)



Fig.3.9 Reaction pattern of Fe/Co clusters with 13 metal atoms.



Fig.3.10 Assignment of reaction peaks of Fe/Co clusters with 13 metal atoms.

以上の結果と、これまでに得られている鉄クラスター、コバルトクラスターの結果[11]を比較する. 第1章で触れたように、鉄クラスターは単純吸着反応のみ、コバルトクラスターは12~17量体のサイズでは水素脱離反応が確認されている. この実験では10量体からすでに水素2個脱離反応が確認されている. 残念ながら16量体以上のクラスターとエタノールとの反応は観察することはできなかったが、少なくともコバルトよりも少ない原子数で水素脱離反応を起こすことが分かった.

また Fig3.4(a)では反応後の親ピークが8量体から9量体を境として劇的に変化している. Fig.3.11 はそれぞれの反応前後の親ピークの変化の割合を(a)では8量体(b)では16量体で規格化して示し ている.このグラフは反応後にサイズごとに残った親ピークの割合を表すので,値が小さいほど 反応性が高いことになる.これから,10~15量体がほかのサイズに比べて高い反応性を持つことが 分かる.また,鉄クラスター,コバルトクラスターでも同様の傾向にあることから,鉄,コバル ト単体から合金に変化させた場合,反応性のサイズ依存性にはほとんど影響を与えないことが分 かった.



Fig.3.11 Activity of Fe/Co clusters. (a) dec. tube 10V(6-14 atoms) (b) dec. tube 25V(8-17 atoms)

#### 3.1.2.2 同原子数クラスター間の反応性の変化

3.1.2.1 節ではクラスターサイズによる反応性の変化について考察したが、ここでは 8 量体クラ スター間の反応性について述べる.

Fig.3.12 は(8-n)個の Fe 原子と n 個の Co 原子からなるクラスターの反応スペクトルから得られた n ごとの親ピークと反応ピークの比率を示す. Fig.3.13 は比較のため鉄クラスターのサイズによる 反応性の変化を示すデータ[11,15]である. Fig3.12 から 8 量体を構成する Co 原子の割合が増える と反応性が高くなる傾向が見られるものの, Fig.3.13 で見られるような劇的な反応性の変化ではな い.

なお得られるスペクトルのうち 9 量体以降の質量範囲では、反応を示すピークと次のクラスタ ーを示すピークが重なってしまう.また、FT-ICR の特性から質量が大きくなるほど分解能が落ち てしまうことからピークの同定が難しい.そこで SWIFT 波形による質量判別を行い、ICR セル内 に1つのサイズを残すことだけを考えたが、SWIFT に成功したのは9量体より小さいクラスター のみであった.これは9量体以降のクラスターの反応性が8量体以下のクラスターの反応性より も高いことが理由として挙げられる.SWIFT 波形による質量判別は今後の課題としたい.なお、 Fig.3.14 では SWIFT 質量選別からエタノールとの反応まで観測できた8量体のスペクトルを示す.





Fig.3.14 Mass selection by SWIFT wave and reaction of clusters with 8 atoms

#### 3.2 Co/Mo 混合クラスター, Mo クラスター

ACCVD 法では Fe/Co 混合金属の触媒よりも Co/Mo 混合金属触媒のほうが収率,純度共によい SWNTs が得られることが分かっている. だが Fe 単体触媒, Co 触媒単体では SWNTs が生成され るが,モリブデン単体では触媒としての機能を果たさず,SWNTs は生成されない.モリブデン元 素は SWNTs 触媒の補佐的な役割を果たすが,実際に触媒作用は持たないことになりここに触媒化 学の奥深さを知らされる.そこでモリブデンの働きをより詳しく知るために,Co/Mo 混合クラス ター,モリブデンクラスターとエタノールとの反応を分析した.

Fig.3.15 は Co/Mo 試料から, Fig.3.16 はモリブデン試料から得られた質量スペクトルである. Table3.2 はモリブデンの天然同位体分布を示したものである.

この実験では Co/Mo, モリブデン試料からスペクトルを得られるのは実験を始めてから最初の1時間ほどであり,実験を続けていくにつれて信号の強度が徐々に下がっていく現象がよく見られた.また,Fig.3.15,3.16のスペクトルが Mo/Co クラスターやモリブデンクラスターを示す質量範囲以外の部分にピークが検出されていることから,モリブデンは他の原子,分子との反応性が非常に強いことが伺える.つまり装置内にわずかに含まれる大気,水などの分子が吸着した表面状態ではレーザー蒸発からのクラスタリングが可能であるが,ある程度実験を繰り返した後では表面の状態が変化し,同条件でのクラスタリングが不可能になっていると予想される.

Mo isotope	
Mass(amu)	Fraction(%)
91.91	14.84
93.91	9.25
94.91	15.92
95.90	16.68
96.91	9.55
97.91	24.13
99.91	9.63

Table 3.2 Isotope Friction of molybdenum.



Fig.3.15 FT-ICR mass spectra of Mo/Co mixed metal clusters.



Fig.3.16 FT-ICR mass spectra of Mo clusters.

#### 3.3 Ethanol-d6 を用いた水分子吸着ピークの同定

3.1 節で述べたように Fe/Co 混合クラスターとエタノールの反応中にクラスターに水が吸着した ピークが見られ,さらに反応後には親ピークに対する水ピークの割合が増加するスペクトルが得 られた.装置内に水が入る経路としては主に以下のものが考えられる.

- (a) 装置の真空を破る際に接触した空気中の水分子が吸着.
- (b) バッファガスの He ラインからの侵入.
- (c) 反応ガス(エタノール)ラインからの侵入.
- (d) エタノール中に含まれる水分子.
- (e) クラスターとエタノールの反応でエタノール分子から水生成.

(a)は装置の性質上避けられない問題であるが、実験を行う際に試料取り付けチャンバーに備え 付けられたイオンゲージの示す値が 1×10<sup>-8</sup>torr 以下かどうかで吸着水分子が一定以下になるもの と判断した. なお、この真空値に至るまでにターボ分子ポンプを起動してからおよそ 2,3 日かか る. Fig.3.17 は真空を引き始めてから1日後と1週間後の Fe/Co 混合クラスターのスペクトルを比 較したものである.



Fig.3.17 effect of vacuum time on Fe/Co clusters.

(b)についてはこれといった判断材料はないが、ライン内は常時5気圧以上に保ち、実験時には ラインの一部を液体窒素で冷却することでガスライン内の水分をトラップするように設計してあ る.またバッファガスはどの実験においても一定量流れるので、実験ごとのばらつきは抑えられ るものと思われる.

(c)は反応時にのみ水ピークが高くなる理由としてもっともらしいので反応ガスは空のままバル ブだけを開ける実験を行い検証した. Fig.3.18 はその結果であるが,バルブを 1000ms 開けた場合 においても親ピークと水ピークの比率は大きく変化しない.よって反応ガスラインからの水分子 進入の影響は無視できるほど小さいと判断した.

(d)については以前の研究ではエタノールを脱水せずにそのまま用いていたため、十分に可能性 はある.そこでこの実験では使用するエタノールに脱水剤を適量入れ、1日以上置いたものを反 応ガスとして使用した.以下に本実験で使用した脱水剤を示す.

・モレキュラーシーブ 3A 関東化学株式会社

(e)の可能性を検証するべく、エタノールを構成する水素原子を全て重水素に置換した同位体エ タノール(ethanol-d6)を用いて実験を行った.なお同位体を用いる実験を行う場合にはその反応性、 反応機構は標準のエタノールと変化しないものと考える.この実験では Fe/Co 混合クラスターで はクラスターの存在を示すピークの量が多すぎるために、反応後の水ピークを同定できない.そ こで、天然同位体の存在しないコバルトを試料とし、実験を行った.



Fig.3.18 effect of valve-opened time on Co clusters.

Fig.3.19 は(a)が通常のエタノール(質量 46amu)とコバルトクラスターとの反応, (b)が ethanol-d6(質量 52amu)とコバルトクラスターの反応を示すスペクトルで, 11 量体から 12 量体の間 を拡大したものである.

まず Fig.3.19(a)であるが、これまでのコバルトクラスターに関する研究[11]でも観測されていた 水吸着(+18amu)、エタノール単純吸着(+46amu)、水素脱離反応(+44,+42amu)が確認できる.さらに +9.1、+25.1、+27.1amu といった整数値から外れているピークも見られている.装置内にある元素 は水素、炭素、酸素、コバルトの4種であるが、水素、炭素、酸素はほぼ整数値の質量なのに対 し、コバルトはおよそ 58.9amu であり、整数値から 0.1amu ほどずれている.このことから 11量 体の前にある 10量体にエタノール,または水からなる生成物が吸着していることを示すピークで あることがわかり、これらのピークもまた以前の研究でも観測されていることから本実験でもコ バルトとエタノールの反応を再現できたと言える.

次に Fig.3.19(a)と(b)とを比較してみる. Fig.3.19(a)では+18amu に現れていた水ピークが Fig.3.19(b)ではほとんど見られない. 代わりに+19amu, +20amu に新たにピークが現れている. エ



Fig.3.19 Reaction pattern of Co clusters with 11 atoms.

タノールとの反応ピーク領域では Fig.3.19(a)での+42, +44, +46amu と対応して Fig.3.19(b)では+48, +51, +52amu にピークが現れている. この事実をふまえ, Fig.3.19(b)で現れたピークを同定した.

まず反応ピークであるが,+52amu は通常のエタノール単純吸着を示す+46amu から 6amu 離れて いることから,Hが6つDに変わった ethanol-d6 が単純吸着しているピークであることが分かる. ethanol-d6 を構成する原子は全て偶数であるため+51amu ピークは本来現れるはずのないピークで あるが,上で述べた水混入経路のいずれかから侵入した水分子に含まれる H 原子と, ethanol-d6 中のD原子が交換したものとした.+48amu のピークは ethanol-d6 からD原子が 2 つ脱離して得 られるピークである.なお ethanol-d6 との反応では-4D 脱離反応を示す+44amu のピークが得られ ていない. Fig.3.19 (a)と(b)では実験を行った日が変わるために実験条件に多少の変化があったと 考えられる.なお Fig.3.19 (b)中の+44amu 付近にあるピークと親ピークとの差は整数値から外れて いる.つまり,このピークは 10 量体に ethanol-d6 が 2 つ吸着したピークである.+20amu に現れる ピークは D<sub>2</sub>O 吸着を示すピークである.+19amu のピークは上に述べた理由から D<sub>2</sub>O の D と H の 交換があったピークとした.Table 3.3 に同定したピークをまとめた.

amu	ethanol	ethanol-d6	amu
18	H2O	HOD	19
		D2O	20
42	ethanol −4H		
44	ethanol −2H	ethanol-d6 -2D	48
46	ethanol	ethanol-d6(H/D swap)	51
		ethanol-d6	52

Table 3.3 Reaction pattern of Co11 clusters with ethanol and ethanol-d6

以上のことからコバルトクラスターとエタノールとの反応について考察する.

まず、反応後のピークでは 18amu より小さい反応物は確認できない. つまり、水、エタノール どちらの分子もコバルトクラスターと酸素原子、水素原子 1 つや水酸基 1 つの結合は不安定な状 態で、水分子の組成でクラスターと結合することである程度の安定な状態になっているといえる. また、エタノール単純吸着のピーク(46amu[ethanol],51,52amu[ethanol-d6])も強く見られることから、 エタノール分子 1 つが吸着した状態も安定である. どちらの分子も酸素原子を持つ分子であるの で、酸素原子が金属と強い結合を持つと予想される. しかしエタノールと水が同時に吸着したピ ーク(18+46=64amu[ethanol], 18+52=70amu[ethanol-d6])は観測できなかった. ethanol-d6 実験でのス ペクトルで H/D 置換の起こった+19amu、+51amu は強いシグナルであることから、水とエタノー ル、コバルトクラスターの3 つが関わる反応は ICR セル内で行われているはずである. よくみる と水、エタノール 2 分子吸着の状態から水素原子が 2 個、4 個抜けたと思われるスペクトルはわ ずかながら観測されている(Fig.3.19 スペクトル中の青い四角で囲った部分). しかし、このピーク は相対的に大変小さく、不安定な状態であることが予想される.

このことはクラスターのサイズはコバルトの結合距離からおよそ 10Åであり、エタノールの分子直径は4.5Åなので、測定したクラスターのサイズでは水分子、エタノール分子2つを吸着させる余裕がないと単純に考えることもできる.

しかし Fig.3.19(a)では+84,+86,+112amu に安定して反応物のピークが現れた. この反応物は水と エタノールの合計質量よりも大きいにも関わらず, クラスター上で安定している. これらの事実から以下に述べる仮説が立てられる. エタノール,水といった酸素原子を含む分子 がクラスターと反応するとき,クラスター上に存在する酸素原子は1つに限られ,2つ以上の酸 素原子が存在すると不安定な状態になり,すぐさまクラスターから離れてしまう. もとの分子の まま離れれば水,エタノール1分子が吸着したピークを示す.反応前からクラスターにあった分 子と次に来る分子が反応し,遷移状態まで移ってから酸素原子を離すことを繰り返すと,大きな 分子量の反応物でもクラスターと安定状態になる.

この仮説にのって+84,+86,+112amuのピークを同定すると Table 3.4 の ような組成を持つことになる.この組成がどのような結合であるのかは この実験からは特定することができないが,仮説が正しいならばクラス ター上でエタノールから水素原子,酸素原子がとれ,炭素原子が結合す る反応が起こっていることになる.このとき水素原子,酸素原子が水分

reactant	amu
C6H8O	84
C6H10O	86
C80 or C7H12O	112

Table 3.4 Reactants

子となって抜けている可能性は大きい.またこの反応は SWNTs 触媒機能そのものでもある.

エタノールから水素が4つ脱離した組成と等しいケテン(CH<sub>2</sub>=C=O)とその前駆体として知ら れるイノラート(H-C=C-O<sup>-</sup>)の反応性についての研究[17]では、ケトン、アルデヒドとイノラ ートの反応から酸素を環に含む4員環構造をとると報告されている.また、ケトンを2つ含む不 飽和エステルとイノラートの反応では炭素5員環、6員環、7員環が合成可能である.クラスター 上での反応がこれに類するものであれば、SWNTs 前駆体生成の反応となり得る.

次に,水,エタノール2分子吸着クラスターからどちらか片方が取れるような反応を考える. まず,2分子吸着の状態から水の組成を残してエタノールが抜ける反応を考える.

クラスター上で全ての水素原子に関わる結合がクラスターにより弱められ,どの水素原子も等 しい状態になると仮定する.このときクラスターに残る水分子を構成する水素原子が H2 個と D6 個からランダムに選択される.このとき水分子を構成する水素原子の組み合わせは H<sub>2</sub>O(18amu):HOD(19amu):D<sub>2</sub>O(20amu)=1:12:15の割合になる.この数字は H<sub>2</sub>O のピークが小さいこ とを除けば,得られた水吸着スペクトルの様子を表しているともいえるが,このとき脱離するエタ ノールは H2 個 D4 個からなるエタノール(+50amu)が最も多くなる.このエタノールもまたクラス ターに吸着するはずであるが,実際のデータではそうなっていない.

したがって、クラスター上で切れる結合は決まっていることになる. つまり Fig.3.20 のような 反応を考えられ、結果として+51amu、+19amu のピークが検出されると思われる.



Fig.3.20 Reaction model of Co cluster, ethanol and water.

+20amu の D<sub>2</sub>O を示すシグナルは、+19amu と同じく付着していた H<sub>2</sub>O の H/D 交換が 2 つ行わ れたと考えることもできる.しかし,もともとあった水ピークと親ピークの比率や、反応後の +19amu と+20amu のピークの比率を考えると、このピークは ethanol-d6 が吸着したクラスターの 反応が進んでクラスターに水の組成だけを残したとも考えられる.

エタノールからの脱水には2通りある.1つは分子内脱水で,反応後エチレンに変化する反応で あり,もう1つは2分子間脱水で,このときジエチルエーテルを生成する.Fig.3.19(a),(b)を比較 すると,(a)+68amuと(b)+72amuが対応しており,その差が4amuであることから,これらのピー クは水素原子4個,炭素原子4個,酸素原子1個からなる反応物がクラスター上にあることを示 している.このことからFig.3.21のようなエーテル結合をもつ反応物である可能性が高く,エタ ノールから脱水するならば,分子間脱水であるといえる.



Fig.3.21 reaction model of Co cluster with two ethanol molecules.

以上の考察をこれまでの研究で提案した反応モデルに付け加える形で Fig.3.22 にまとめた.

ただ,この実験だけでは実際に水分子がエタノールから脱水しているのか,脱水している場合, 分子内脱水か分子間脱水かは完全に特定することはできなかった.この結果を踏まえて実験条件 を整えることを今後の課題としたい.また Fig.3.19(a)での+84,+86,+112amuのピークは実際には構 成物の組成の組み合わせが多数存在する.将来これらの反応物の組成を明らかにすることでより 詳細な反応機構が分かるものと思われる.



Fig.3.22 reaction mechanism of Co cluster with ethanol and water.

#### 第4章 結論

#### 4.1 結論

本実験では FT-ICR を用いることで触媒金属クラスターとエタノールとの反応について,以下に 述べる知見を得ることができた.

・Fe/Co 混合クラスターの FT-ICR 質量スペクトルを観測できた. 合金金属試料からレーザー蒸 発法によってクラスターを生成する場合,生成されたクラスターの金属の比率は合金金属の原 子数比と金属元素の同位体分布によって決定されることがわかった.

・Fe/Co 混合クラスターとエタノールの反応を測定し、反応機構を明らかにした.反応性がクラ スターサイズによって大きく異なり、それぞれ単純吸着反応、水素脱離反応を示すサイズがあ ることが分かった.

・Fe/Co 混合クラスターの8量体に限れば、クラスターの組成がコバルトを多く含むほどエタノールとの反応性が高い傾向にあった.

・Mo/Co 試料, Mo 試料から得られた質量スペクトルから, モリブデンは他の原子, 分子と強く 結合する性質を持つことがわかった. またモリブデンのみをクラスタリングすることは現状の FT-ICR では不可能であった.

・同位体エタノールとコバルトクラスターを反応させ、コバルトクラスターと反応物の安定状態について考察した.コバルトクラスターと酸素原子を含む分子との反応は吸着酸素原子の数に依存するという仮説をたて、反応機構を検証できた.

#### 4.2 今後の課題

本実験では以下に挙げる点において不十分であり、対策を講じる必要がある.

・モリブデンを含む試料ではモリブデンの性質から化合物を示すピークが大きく出てしまう. またモリブデンは天然同位体の数が多く,仮に反応実験が行えたとしても,そのピークの同定は 非常に困難になることが予想される.

・FT-ICR 中に侵入する水分子の量が実験に影響を与えるほど大きかった.バッファ,反応ガス ラインは特に入念にチェックを行い,反応ガスの純度にも配慮する必要がある.

・同位体エタノールを用いた反応実験の結果が通常のエタノールを用いた場合と異なっていた. 比較実験での試料交換や反応ガス交換の際には、特にレーザーアラインの状態、装置内真空値、 反応ガス圧など条件が極力等しくなるようにすべきであった.

・反応ガスに常温気体の物質を用いる場合,圧力調節は容易であるが,本実験のように常温液体のガスを用いる場合,その圧力は実験時の温度での蒸気圧によって決まり,まったく制御がなされていない.ホットバスを使用するなどして反応ガス圧力を制御するべきである.

・本実験で生成されたクラスターはレーザー蒸発後ヘリウム冷却によって生成され、ICR セル内に送られるだけであるため、クラスターの持つエネルギー状態にばらつきがあると考えられる.
 この状態ではクラスターごとに反応の様子も異なってくるので、クラスター生成後、アルゴンガスなどでアニーリングしてやる必要がある.

・本実験では反応後に解離しやすいクラスターとそうでないクラスターがあったが、それが反応による結果なのか、そもそも不安定なのかが判断しづらい. ICR セルに解離レーザーをあてて クラスターの安定性について議論すべきであった.

・上に挙げた理由から本実験で得られた反応ピークは単純に付加反応とは断定できない.たと えば9量体にエタノールが付加したピークは、10量体以降のクラスターがエタノールガスと衝突 することで解離し得られる可能性もある.そこで SWIFT 波形による質量選別を試みたが、SWIFT 波形→励起波形の切り替えに時間がかかることなどから、スペクトルの強度が著しく下がってし まう.FT-ICR 質量分析装置の特徴である SWIFT 質量選別による分析ができなかったことは非常 に残念であった. 本研究は多くの方々の協力,アドバイスの下に進められました.協力していただいた方々に謹 んで感謝の意を表します.

東京大学工学系研究科機械工学専攻の丸山教授には3年間もの間ご指導頂きました. 深く感謝 致します.

広島大学大学院工学研究科機械システム工学専攻の井上修平博士には何も知らない私に FT-ICR の使い方を教えてくださり、東京大学を離れてからもいろいろな相談にのって頂きました.大変 感謝しております.

丸山研究室の井上満助手には研究を進めていく上で必要な事務手続きを進めて頂きました.同 研究室の渡辺誠技官には装置の設備に関してアドバイスを頂きました.おかげで研究をスムーズ に進めることができました.ありがとうございます.

丸山研に所属する学生の方々には研究に関する有益なアドバイスを多数頂き,研究に行き詰ったときに大きな助けとなりました.特に修士1年の吉松君と4年生の松田君,いろいろ迷惑をかけたりしながらも3人で楽しく研究を進めていくことができました.ありがとう.二人の活躍を 期待しています.

最後に,在学中私を支えてくれた友人と両親に深く感謝の意を表し,謝辞を結びます.ありが とうございました. 参考文献

- [1] Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F. and Smalley, R. E., "C60: Buckminsterfullerene", Nature, 318-14 (1985), 162-163.
- [2] 大澤 映二, 化学, 25 (1970), 854.
- [3] Iijima, S., "Helical Microtubules of Graphitic Carbon", Nature, 354, (1991), 56-58.
- [4] Iijima, S., Ichihashi, T., "Single-Shell Carbon Nanotubes of 1-nm Diameter" Nature, 363 (1993) 603-605.
- [5] Dai, H. J., Rinzler A., Nikolaev, P., Thess, A., Colbert, D. T., Smalley, R. E., "Single-Wall Nanotubes Produced by Metal-Catalyzed Disproportionation of Carbon Monoxide", Chem. Phys. Lett., 260, 471 (1996)
- [6] Cheng, H. M., Li, .F, Su, G., Pan, H.-Y., He, L. -L., Sun, X., Dresselhaus, M. S., "Large-scale and low-cost synthesis of single-walled carbon nanotubes by the catalytic pyrolysis of hydrocarbons", Appl, phys. Lett., 72 (1998), 3282-3284
- [7] Nikolaev, P., Bronikowski, M. J., Bradley, R. K., Rohmund, F., Colbert, D. T., Smith, K. A., Smalley, R. E., "Gas-Phase Catalytic Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes from Carbon Monoxide" Chemical Physics Letters, 313 (1999) 91-97.
- [8] Maruyama, S., Kojima, R., Miyauchi, Y., Chiashi, S., Kohno, M., "Low-Temperature Synthesis of High-Purity Single-Walled Carbon Nanotubes from Alcohol", Chem. Phys. Lett., 360 (2002) 229-234.
- [9] M. Hu, Y. Murakami, M. Ogura, S. Maruyama and T. Okubo, "Morphology and chemical state of Co-Mo catalysts for growth of single-walled carbon nanotubes vertically aligned on quartz substrates," J. Catalysis, (2004), vol. 225, pp. 230-239.
- [10]村上陽一,東京大学学位論文,2004.
- [11]井上修平, "FT-ICR による金属・炭素クラスターの生成と反応",東京大学学位論文, 2003
- [12]S. Maruyama, L. R. Anderson and R. E. Smalley, "Direct Injection Supersonic Cluster Beam Source for FT-ICR Studies of Clusters," Rev. Sci. Instrum., (1990), vol. 61, no. 12, pp. 3686-3693.
- [13]S. Maruyama, T. Yoshida, M. Kohno and M. Inoue, "FT-ICR Study of Carbon and Carbon-Metal Binary Clusters," Microscale Thermophysical Engineering Workshop in Kyongju, Kyongju, (1998), pp. 28-29.
- [14]S. Maruyama, M. Kohno and S. Inoue, "FT-ICR Study of Chemical Reaction of Silicon Clusters," Therm. Sci. Eng., (1999), vol. 7, no. 6, pp. 69-74.
- [15]Conceicao J, Laaksonen R. T., Wang L.-S., Guo T, Nordlander P, Smalley R. E., "Photoelectron-Spectroscopy of Transition-Metal Clusters - Correlation of Valence Electronic-Structure to Reactivity", Physical Review B, 51, 4668-4671 (1995)
- [16]Georgiadis R., Fisher E. R., and Armentrout P. B., "Neutral and Ionic Metal-Hydrogen and Metal-Carbon Bond Energies: Reactions of Co<sup>+</sup>, Ni<sup>+</sup>, and Cu<sup>+</sup> with Ethane, Propane, Methylpropane, and Dimethylpropane", J. Am. Chem. Soc., 111 (1989), 4251-4262

[17]M. Shindo, S. Oya, Y. Sato, K. Shishido "Lanthanoid Triflates Catalyzed Reaction of a Silyl Ynolate with Aldimines." Heterocycles, 52 (2000), 545-548.

以上.

<u>1-63ページ 完</u>

# 修士論文

<u>平成 17 年 2 月 10 日 提出</u>

# 36180 吉永 聰志