

卒業論文

FT-ICR 質量分析法による触媒金属クラスターの化学反応

1-70 ページ 完

平成 18 年 2 月 3 日 提出

担当教員 丸山 茂夫 教授

40212 須山 直紀

目次

第1章 序論	4
1.1 背景	5
1.1.1 クラスター	5
1.2 燃料電池	6
1.2.1 燃料電池の登場	6
1.2.2 固体高分子方燃料電池(Polymer Electrolyte Fuel Cell)	6
1.2.3 ダイレクトメタノール燃料電池(DMFC)	7
1.3 触媒	8
1.3.1 白金触媒	8
1.3.2 他の触媒の開発	10
1.4 本研究の目的	12
第2章 原理	13
2.1 FT-ICR 質量分析の原理	14
2.1.1 基本原理	14
2.1.2 サイクロトロン運動の励起(excitation)	15
2.1.3 イオンの閉じこめ(trap)	16
2.2 励起波形と検出波形	18
2.2.1 離散フーリエ変換	18
2.2.2 SWIFT による励起	19
2.2.3 検出波形と時間刻み	22
2.2.4 実際の流れ	25
2.3 質量選別	26
2.3.1 減速管による質量選別	26
2.3.2 SWIFT 波による質量選別	27
2.4 反応	28
2.4.1 クラスターの冷却(thermalize)	28
2.4.2 反応の手順	28
第3章 実験装置と方法	29
3.1 実験装置	30
3.1.1 実験装置概要	30
3.1.2 超音速クラスタービームソース	31
3.1.3 FT-ICR 質量分析装置	33
3.1.4 反応ガス	34

3.1.5 6Tesla 超伝導磁石	35
3.1.6 光学系	36
3.1.7 制御・計測システム	37
3.2 実験手順	40
3.2.1 実験パラメーター	41
3.2.2 実験試料	42
第4章 結果と考察	43
4.1 白金試料	44
4.1.1 質量スペクトルの同定	44
4.1.2 メタノールとの反応	46
4.1.2.1 質量の選別と反応の時間変化	46
4.1.2.2 低圧条件化の反応	50
4.1.2.3 低圧条件の実験結果についての考察	52
4.1.2.4 高圧条件下の反応	56
4.1.2.5 高圧条件の実験結果についての考察	62
4.2 総合的考察	63
第5章 結論	64
5.1 結論	65
5.2 今後の課題	66
謝辞	67
参考文献	68

第 1 章 序論

1.1 背景

1.1.1 クラスタ

クラスタとは、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。金属や半導体のクラスタの研究には薄膜技術やプラズマ加工などへの工学的応用が期待されており、マイクロクラスタの研究上の発展で発見されたフラレン(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(フラレン)は、サッカーボール型分子 C_{60} の発見者の R.E.Smallley, 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的にフラレンと呼び、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。なお金属内包フラレンのように、フラレンに金属のついたものをメタルフラレンと呼んでいる。ここに代表的なフラレンやナノチューブの構造を Fig.1.1 に示す。

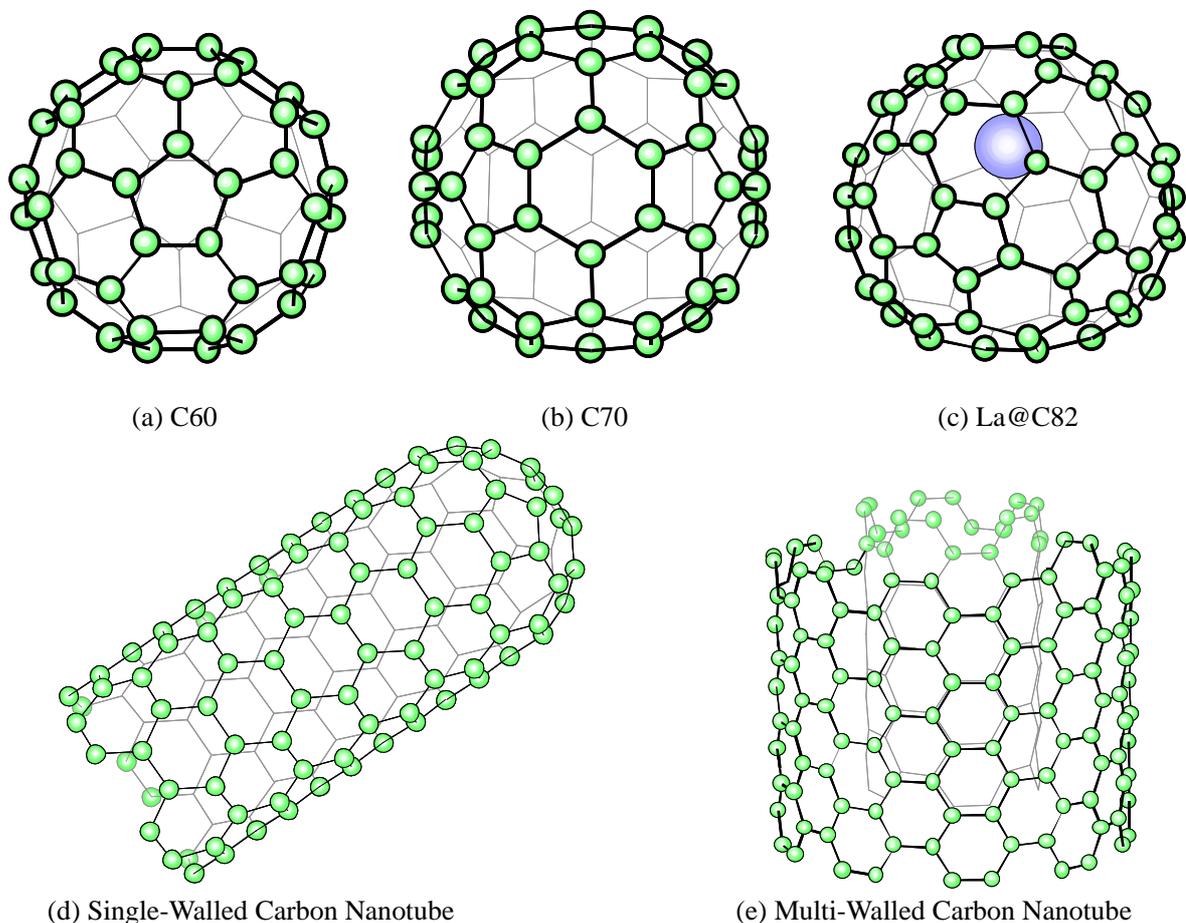


Fig. 1.1 Fullerene family

1.2 燃料電池

1.2.1 燃料電池の登場

従来のガソリンエンジンでは、CO，炭化水素(HC)および窒素酸化物(NO_x)の排出が、環境に影響を与えるという環境問題の観点や、石油資源が将来的に枯渇する心配があるというエネルギー問題の観点から、燃料電池に焦点が当てられるようになった。

燃料電池の発電原理は、水の電気分解の逆の現象を用いて、水素と空気中の酸素を化学反応させることによって電気を作り出す。燃料極において水素ガスから電子を取り出し、空気極で酸素と反応して水ができる過程で発電するのである。



燃料電池には、排出される物質が水だけであるために環境汚染の心配がないことや、都市ガス、メタノール、LPガスで、などさまざまな炭化水素化合物を燃料として使えるという利点がある。また、日常生活においては昼夜で使用される電力に大きな差があり、発電所などの施設の負担を軽くするためにも、夜間に電力を貯めて昼の大量消費に備えるための「電池」としての役割も担っている。さらに、遠方に電力を輸送させる手段として、発電によって得られた電力で水を電気分解し、水素を取り出し、輸送先で燃料電池を用いて水素から電力を得るという方法がある。

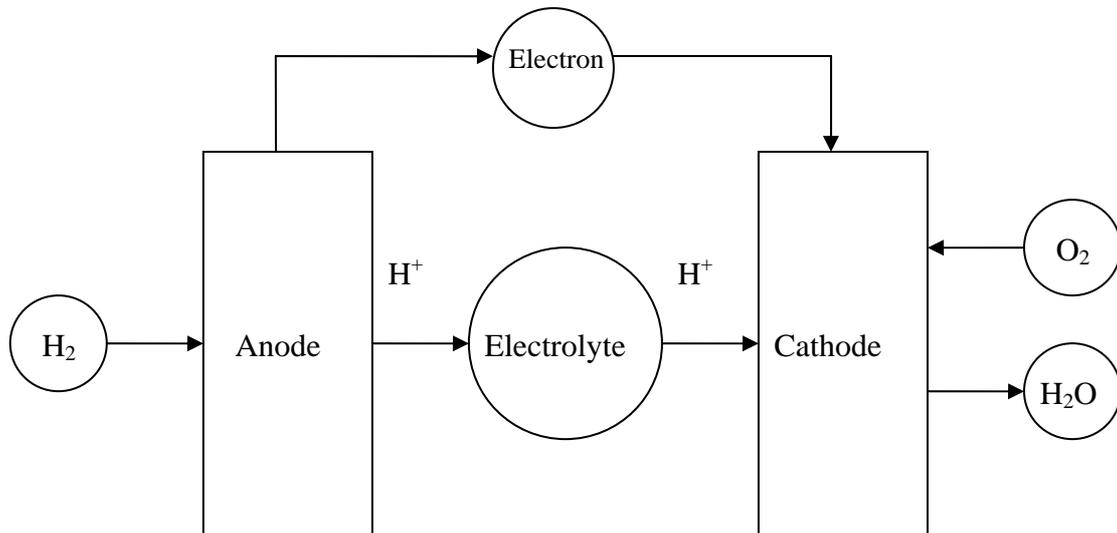


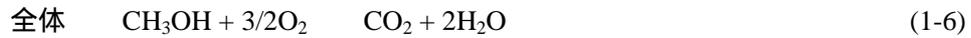
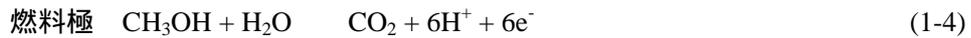
Fig.1.2 Structure of Fuel Cell

1.2.2 固体高分子方燃料電池(Polymer Electrolyte Fuel Cell)

自動車のエンジンに利用される燃料電池のなかで適切なものとして、固体高分子方燃料電池(PEFC)がある。これは、シンプルでコンパクトな構造が必要な宇宙船用電源として開発されたもので、電解質には陽イオン交換膜が利用され、燃料として水素、天然ガス、メタノール等が利用され、作動温度が常温から100℃程度と低温で作動するために起動が早く、発電規模が250kW以下で、発電効率も40～60%となっていて、自動車のエンジンとして有用である。

1.2.3 ダイレクトメタノール燃料電池(DMFC)

PEFC に関する研究のなかで活発に行われているものが、メタノールを燃料として用いるものでダイレクトメタノール燃料電池(DMFC)と呼ばれている。PEFC にメタノールを直接供給し、電池の電極上で電子を取り出すことができるため、この方式を導入することにより、システムの小型・軽量化が可能となる。DMFC に使われる電解質としては、耐熱性があるために高温下でも樹脂が溶融しない熱可塑性樹脂にプロトン伝導性をもつスルホン酸基を導入した陽イオン交換膜が有効である。メタノールを燃料とした下記の反応は吸熱反応であるため、この反応を用いて排熱を回収し、電極の触媒活性を向上させ、発電プロセスのエネルギー利用効率を上げることが検討されている。



電極は低温でも高活性な触媒能が必要とされているため、表面に白金を担持したカーボン触媒が用いられている。

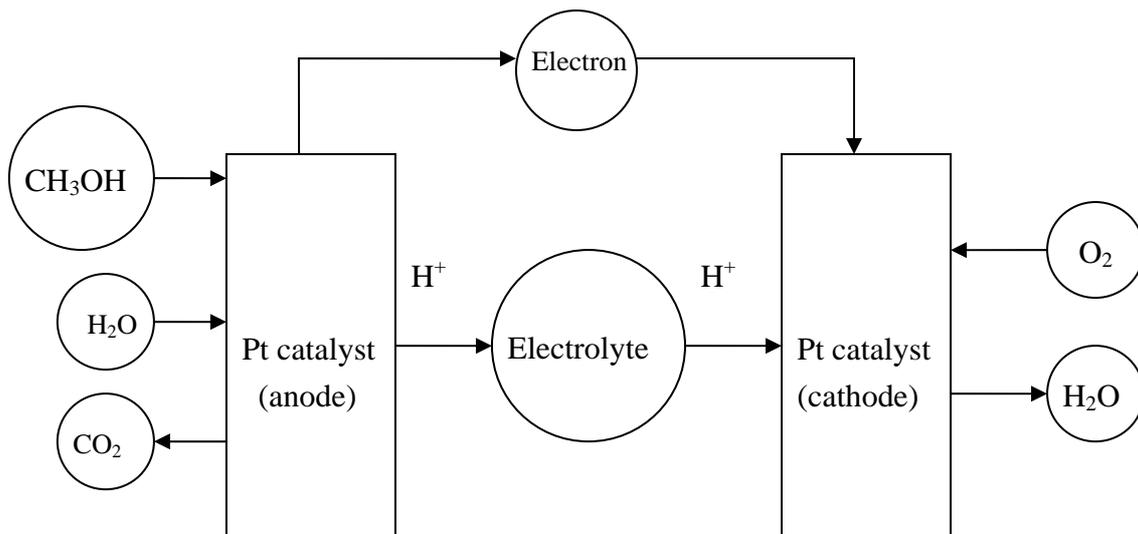


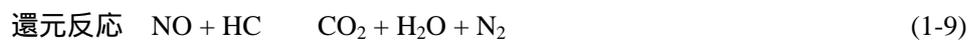
Fig.1.3 structure of DMFC

1.3 触媒

1.3.1 白金触媒

・特徴と利点

白金は貴金属として重要なものだが、科学的な見地からもいろいろな用途に使える大変価値ある物質である。白金は銀白色の金属で、空気中で酸化されることもなくイオウと反応しないために変色することがなく、ほぼ永遠に美しさを保つことができるために装飾品としての価値が高い。また、白金には自身では変化せず他の物質を反応させることができるために多くの酸化・還元反応で触媒として利用されている。自動車の排気ガスの浄化には下記の反応での触媒として活用されている。



自動車の排気ガスの浄化は下図のようなマフラーにて上記の反応を起こすことによって有害な気体を無害な物質に変化することができる。浄化率は新品では90%におよび、ほとんどの気体を浄化することができる。

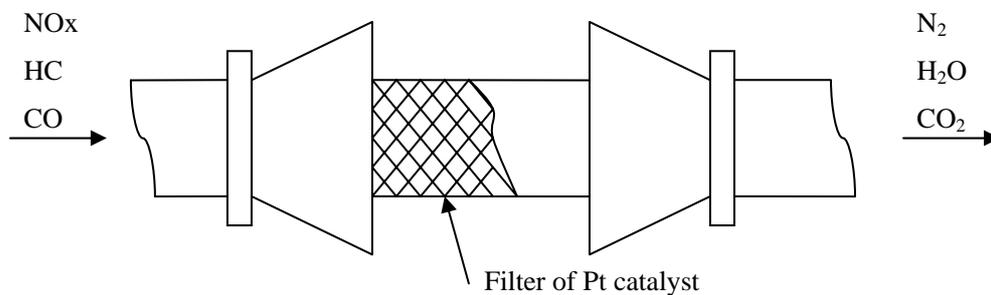


Fig.1.4 muffler of car

・問題点

白金触媒は多くの酸化還元反応において優れた性質をもつのだが、いくつかの問題点もある。白金は採掘においてごくわずかししか採れず、精錬されるまでの段階で時間と手間が大変かかってしまうために単体の価値が非常に高く、金よりも高価であるために触媒の製造コストが極めて高くなってしまい、燃料電池の販売において不利になってしまうことになる。

また、白金は埋蔵量が数万トン程度しかなく、燃料電池の普及とともに採掘量が増加していった場合、白金が枯渇してしまう恐れがある。

Pt	2,600¥
Au	1,400¥
Ag	20¥

Table.1.1 cost of Pt, Au and

そして、燃料電池の触媒においても大きな問題がある。DMFC においてメタノールを反応させる段階で、燃料極においてメタノールが下記のような反応をする。



白金触媒とメタノールは電極表面において上記のような吸着反応を示すのだが、5 番目の反応速度が遅いため電極表面の白金触媒が一酸化炭素によって覆われてしまい、電極反応が進みにくくなって起電力の低下を引き起こしてしまう。上記の反応で発生する一酸化炭素はごくわずかな量であるが、PEFC は低温作動型であるため一酸化炭素による被毒の影響で電極の触媒活性が低下しやすい。

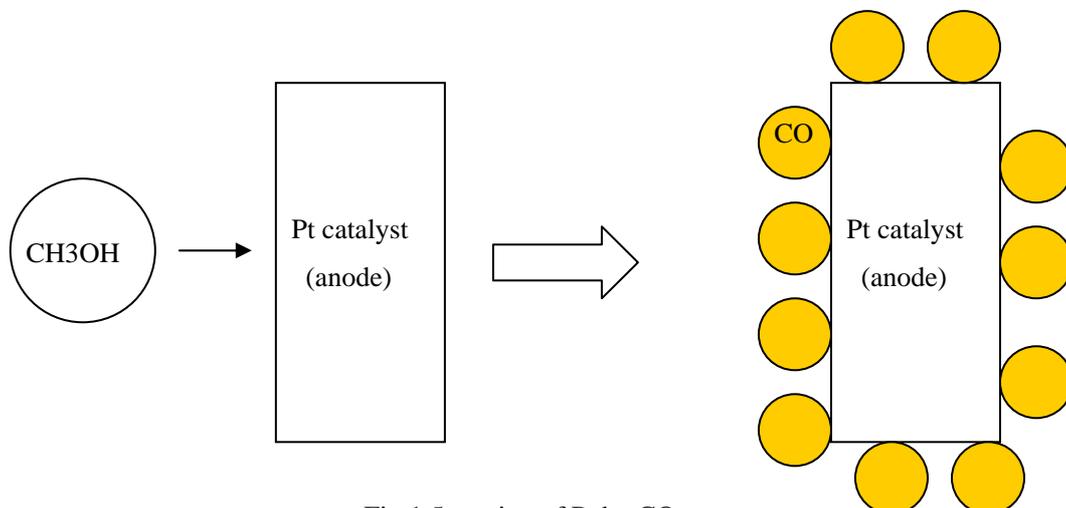
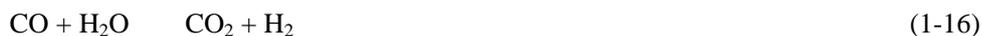


Fig.1.5 erosion of Pt by CO

1.3.2 他の触媒の開発

白金触媒ではコストが高く、資源の将来性の懸念もあり、さらに一酸化炭素による被毒の心配があるために耐 CO 被毒合金アノード触媒の研究が行われてきた。つまり電極となる触媒に白金以外の金属を混ぜるかもしくは白金を使わない触媒を開発することによって白金の使用量を低減し、さらには触媒上で一酸化炭素を酸化して二酸化炭素にしてしまうことによって被毒を防ぐことを目的とした研究である。一酸化炭素の酸化は以下の二つの反応があげられる。



これら二つの反応を促す触媒を開発することが研究の焦点になっている。

以下に、白金の代わりとなる触媒の元素および、それらの化合物のいくつかを挙げる。

触媒となる元素

- ・ マグネシウム (Mg), アルミニウム(Al), シリコン(Si), チタン(Ti), クロム(Cr), マンガン(Mn) 鉄(Fe), コバルト(Co), ニッケル(Ni), 銅(Cu), 亜鉛(Zn), ストロンチウム(Sr), ランタン(La) ストロンチウム(Sr), イットリウム(Y), ジルコニウム(Zr), ルテニウム(Ru), セリウム(Ce) スズ(Sn), オスミウム(Os), ロジウム(Rh), パラジウム(Pd), ガドリニウム(Gd)

化合物

単体

Ru, Rh, Pd

合金

Pt-Sn, Pt-Ru, Pt-Fe, Fe_aCr_bNi, Fe_a-Cr

酸化物

Fe₂O₃, Fe₃O₄, Cr₃O₃, ZrO₂

金属 - 酸化物

Cu-ZnO, Pt-CeO₂, Cr_aFe_bY₂O₃, Ce_{1-x}Gd_xO, La_{1-x}Sr_xM_{1-y}Ru_yO₃, (M=Mn, Fe, Co, Ni), (Y₂O₃)_x(CeO₂)_{1-x}

酸化物 - 酸化物

CeO₂-Al₂O₃, NiO-MgO, CuZnO-Al₂O₃

金属 / 金属

Zr/Ce, Pt/Ru

金属 / 酸化物

Zr/CeO₂, Pt/CeO, Pd/Al₂O₃, Cr/SiO₂, Cu/Zn/Al₂O₃

酸化物 / 酸化物

$\text{PtCeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$

金属 / 酸化物 - 酸化物

$\text{Cr/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Cr/SiO}_2\text{-TiO}_2$, $\text{Cu/CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

上に挙げたもの以外にも多数の物質が触媒として研究がなされている。

1.4 本研究の目的

本研究の目的は、燃料電池において触媒の役割をなす白金と、燃料として用いられるメタノールとの反応を調べて被毒の原因となる一酸化炭素がどのように白金に吸着するかを測定し、触媒というマクロな視点に対し、クラスターというミクロな視点から反応について考察し、それぞれの状態における反応特性に関して共通点と相違点を検討することである。

燃料電池への期待が高まる現代において、産業の発展と環境問題を見据えた課題として重要な実験である。

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[7] [8] [9]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。

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

$$\frac{mv_{xy}^2}{r} = qv_{xy}B \quad (2-1)$$

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

$$\omega = \frac{v_{xy}}{r} = \frac{qB}{m} \quad (2-2)$$

これより、周波数 f で表すと

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

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

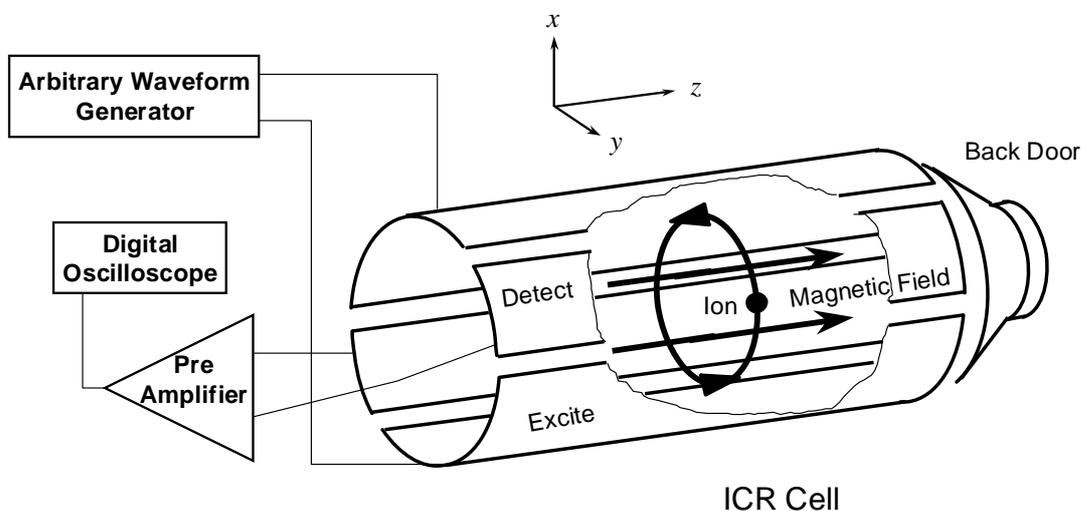


Fig. 2.1 FT-ICR 質量分析装置セル部の原理的構成

子1価であるため(パワーが大きいと多光子イオン化のと同じ原理により2価,3価のイオンができる)質量 m に反比例して周波数が決定されるため,周波数を計測することでクラスタ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,このイオンの従う運動方程式は

$$m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = q\mathbf{E} + q\mathbf{v} \times \mathbf{B} \quad (2-4)$$

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

$$A(\Delta t) = q\mathbf{E}(\Delta t) \cdot \mathbf{v}_{xy} \quad (2-5)$$

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

$$m \begin{pmatrix} \frac{dv_x}{dt} \\ \frac{dv_y}{dt} \end{pmatrix} = q \begin{pmatrix} 0 \\ E_0 \cos \omega t \end{pmatrix} + qB \begin{pmatrix} v_y \\ -v_x \end{pmatrix} \quad (2-6)$$

と書き換えられ,これを解いて(5)式に代入すると

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

となる。イオンをエキサイトする時間を T_{excite} とすると,(7)式を時間0から T_{excite} まで積分するとその間にイオンが吸収するエネルギーが求まる。この吸収されたエネルギーは全てイオンの運動エネルギーに

なることから次式が導かれる．

$$\begin{aligned} \frac{m\omega^2 r^2}{2} &= \int_0^{T_{excite}} A(t)dt \\ &= \frac{E_0^2 q^2 (T_{excite})^2}{8m} \end{aligned} \quad (2-8)$$

(2)式を代入し半径 r について解く．

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

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 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，一定電圧(+5 V)に保つ Front Door と，クラスタ

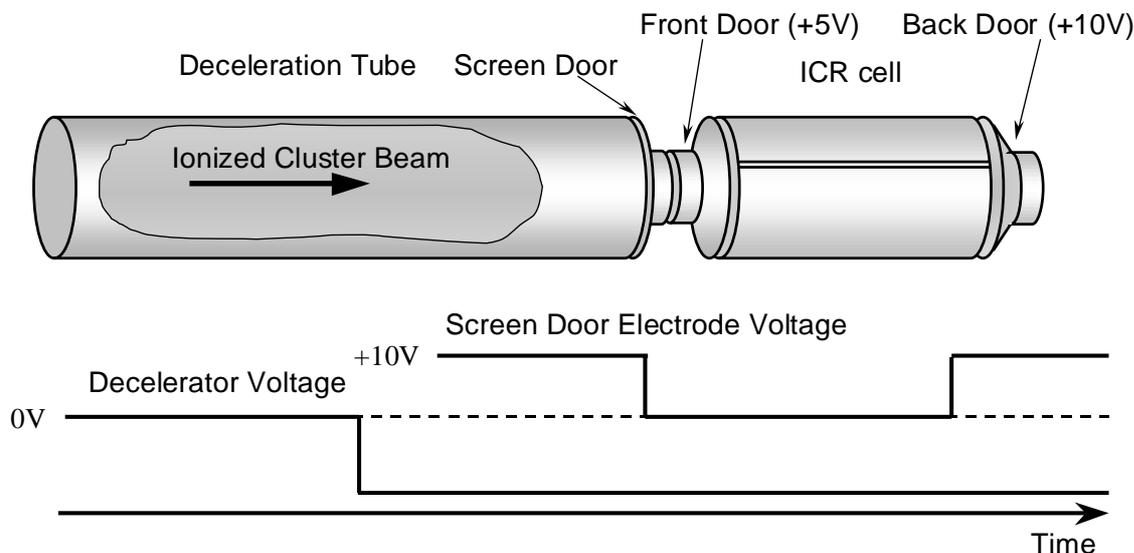


Fig. 2.2 質量分析管配置図ならびにイオントラップタイミングチャート

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 $\pm 10\text{V}$ の範囲で電圧を設置でき、減速管で減速されたクラスターイオンのうち、Front Door の電圧を乗り越えて Back Door の電圧で跳ね返されたイオンがセル内に留まる設計である。

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

2.2 励起波形と検出波形

励起極板間に加える励起波形としていくつかの手法が考えられるが、本研究では FT-ICR 質量分析装置の能力を最大限に引き出す SWIFT(Stored Waveform Inverse Fourier Transform)という方法を採用した。本節ではその SWIFT と呼ばれる励起信号、およびその後検出される検出信号について述べる。

2.2.1 離散フーリエ変換

次節以降での波形解析の前に本節で離散フーリエ変換について簡単にまとめる。

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

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

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

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

でフーリエ変換を表す。あとは積分(10)式を離散的な和

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

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

$$H_k \equiv \sum_{n=0}^{N-1} h_n W^{-nk} \quad (2-13)$$

離散フーリエ変換は N 個の複素数 h_n を N 個の複素数 H_k に移す。これは次元を持ったパラメータ (例えば時間刻み ΔT) には依存しない。(12)式の関係は、無次元の数に対する離散フーリエ変換と、その連続フーリエ変換 (連続関数だが間隔 ΔT で標本化したもの) との関係を表すもので、

$h(t)$ に h_n を対応させる

$H(f)$ 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, $H_{-k} = H_{N-k}$ ($k = 1, 2, \dots$) を満たす．このことより普通は H_k の k は 0 から $N-1$ まで (1 周期分) 動かす．こうすれば, k と n (h_n の n) は同じ範囲の値をとり, N 個の数を N 個の数に写像していることがはっきりする．この約束では, 周波数 0 は $k = 0$ に, 正の周波数 $0 < f < 1/2\Delta T$ は $1 \leq k \leq N/2-1$ に, 負の周波数 $-1/2\Delta T < f < 0$ は $N/2+1 \leq k \leq N-1$ に対応する $k = N/2$ は $f = 1/2\Delta T, f = -1/2\Delta T$ の両方に対応する．

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

$$h_n = \frac{1}{N} \sum_{k=0}^{N-1} H_k W^{nk} \quad (2-14)$$

2.2.2 SWIFT による励起

SWIFT (Stored Waveform Inverse Fourier Transform) とは今自分が必要としている励起信号のパワーを周波数領域で考え, それを逆フーリエ変換して実際に励起電極間に加える励起波形を作り出す方法である．この方法の利点は任意の質量範囲のイオンを任意の回転半径で励起させることが可能である点である．

具体的には周波数に対する回転半径の値のデータ列をつくり, それを逆フーリエ変換して SWIFT 波をつくるのだが, 加える電圧波形とイオンの回転半径・位相の関係を解析しておく必要がある．

Fig. 2.3 のような位置に励起電極があるとすると, 大きさが同じで符号の異なる電圧をかけることによりイオンに電場 \mathbf{E} をかけることができる．電場 \mathbf{E} は簡単のため一様であると仮定し, また磁場 \mathbf{B} は xy 平面に垂直な方向にかかっているものとする．

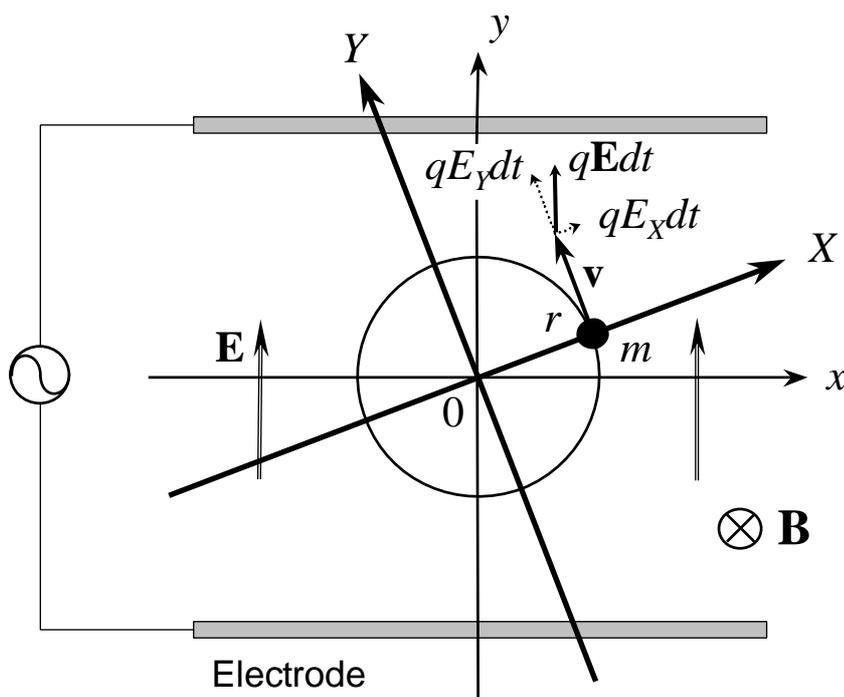


Fig. 2.3 励起電極の配置と X-Y 座標系

ここで Fig. 2.3 のようにイオンと共に回転する座標系をとる．イオンの回転運動の中心からイオンの現在の位置に X 軸を引き，これに直交して Y 軸を引く．つまり X - Y 座標はイオンの回転に固定されている．イオンにかかる電場 \mathbf{E} を X, Y 座標軸にそって分解した成分を E_X, E_Y とする．イオンの速度は v で表し， v と表記した場合は絶対値のみを表す．

まず，イオンの回転半径 r は(2)式より

$$r = \frac{mv}{qB} \quad (2-15)$$

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

$$\frac{dr}{dt} = \frac{m}{eB} \cdot \frac{dv}{dt} \quad (2-16)$$

となる．ここで Fig. 2-3 で示されるように，イオンに力積 $qE dt$ が加わるとき，速度の絶対値 v に影響するのはその Y 成分のみであり

$$\begin{aligned} m dv &= e E_Y dt \\ \therefore \frac{dv}{dt} &= \frac{e E_Y}{m} \end{aligned} \quad (2-17)$$

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．

$$\frac{dr}{dt} = \frac{E_Y}{B} \quad (2-18)$$

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 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

$$\phi = -\frac{qE_X dt}{mv} = -\frac{E_X}{rB} dt \quad (2-19)$$

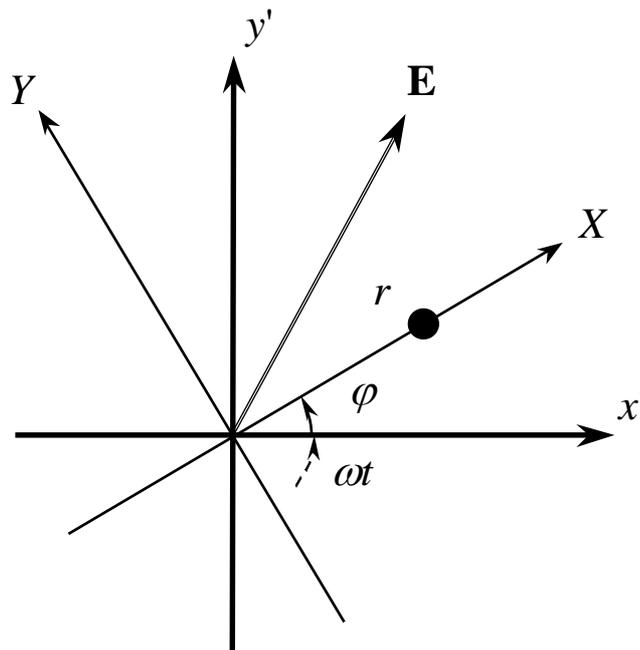
が成り立ち， ϕ の微分方程式(20)が得られる．

$$\frac{d\phi}{dt} = -\frac{E_X}{rB} \quad (2-20)$$

まとめると r, ϕ は次の微分方程式に従う．

$$\begin{cases} \frac{dr}{dt} = \frac{E_Y}{B} \\ \frac{d\phi}{dt} = -\frac{E_X}{rB} \end{cases} \quad (2-21)$$

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

Fig. 2.4 x' - y' 座標系と X - Y 座標系の関係

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

$$\begin{cases} x' = r \cos \varphi \\ y' = r \sin \varphi \end{cases} \quad (2-22)$$

となり, これを微分すると

$$\begin{cases} \frac{dx'}{dt} = \frac{dr}{dt} \cos \varphi - r \sin \varphi \frac{d\varphi}{dt} \\ \frac{dy'}{dt} = \frac{dr}{dt} \sin \varphi + r \cos \varphi \frac{d\varphi}{dt} \end{cases} \quad (2-23)$$

これに(21)式を代入し, 行列にまとめると

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} x' \\ y' \end{pmatrix} = \frac{1}{B} \begin{pmatrix} \sin \varphi & \cos \varphi \\ -\cos \varphi & \sin \varphi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} \quad (2-24)$$

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

$$\begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \varphi & \sin \varphi \\ -\sin \varphi & \cos \varphi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{x'} \\ E_{y'} \end{pmatrix} \quad (2-25)$$

の関係が成り立ち, これを(24)式に代入すると

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} x' \\ y' \end{pmatrix} = \frac{1}{B} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{x'} \\ E_{y'} \end{pmatrix} \quad (2-26)$$

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.

$$\frac{d}{dt} Z' = \frac{1}{iB} E' \quad (2-27)$$

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

$$E' = E(t)e^{-i\omega t} \quad (2-28)$$

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

$$Z'(T) = \frac{1}{iB} \int_0^T E(t)e^{-i\omega t} dt \quad (2-29)$$

これより励起波形として $E(t)$ （複素数表示）をかけたあとのイオンの回転半径 r は

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

となる．Fig. 2.3 の極板の配置では $E(t)$ は常に純虚数になるが r を求めるだけなら実数として計算しても結果は同じである． $E(t)$ は 0 から T 以外では 0 だと考えたと(29)式の積分範囲を $-\infty$ から $+\infty$ としても同じであり，これは固有角速度 ω のイオンの回転半径 r は $E(t)$ のフーリエ変換の ω に比例するというを示している．

ここで励起電極につなげる任意波形発生器のデジタルデータを $h_n (= h(\Delta t) \cong E(t))$ ，この値の変化 1 に対する電場 E の変化を E_u とすると(*)の対応関係より

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

となる．よって(30)式より

$$r = \left| \frac{E_u \Delta T}{B} H_k \right| \quad (2-32)$$

ゆえに，周波数 $k\Delta F$ に対して半径 r を希望するときは

$$|H_k| = \frac{rB}{E_u \Delta T} \quad (2-33)$$

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．

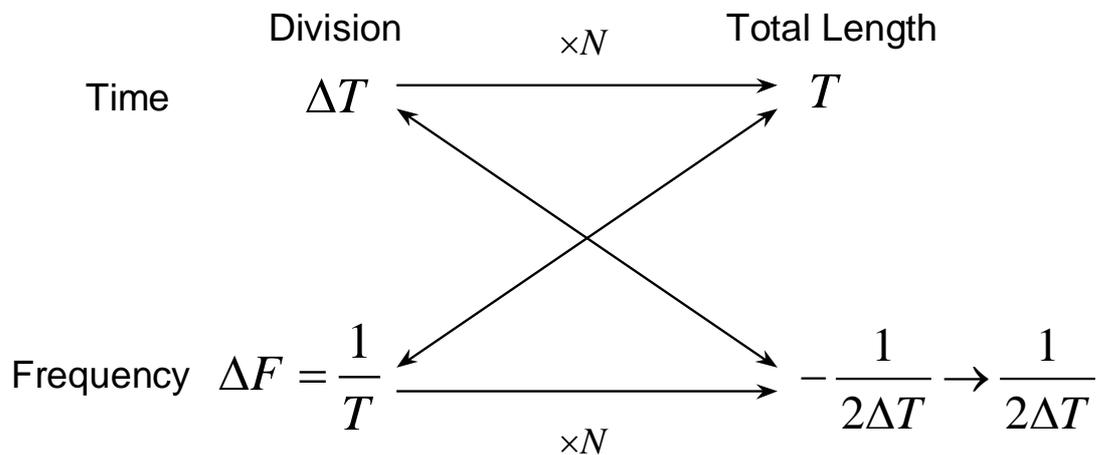


Fig. 2.5 時間刻み，周波数刻み，全時間，全周波数の関係

よって，質量の小さなクラスターの実験をするときは，励起波形をサンプリングする時間刻みはある程度短くても十分であるが，大きなクラスターの実験をする際は時間刻みを長くする必要がある．

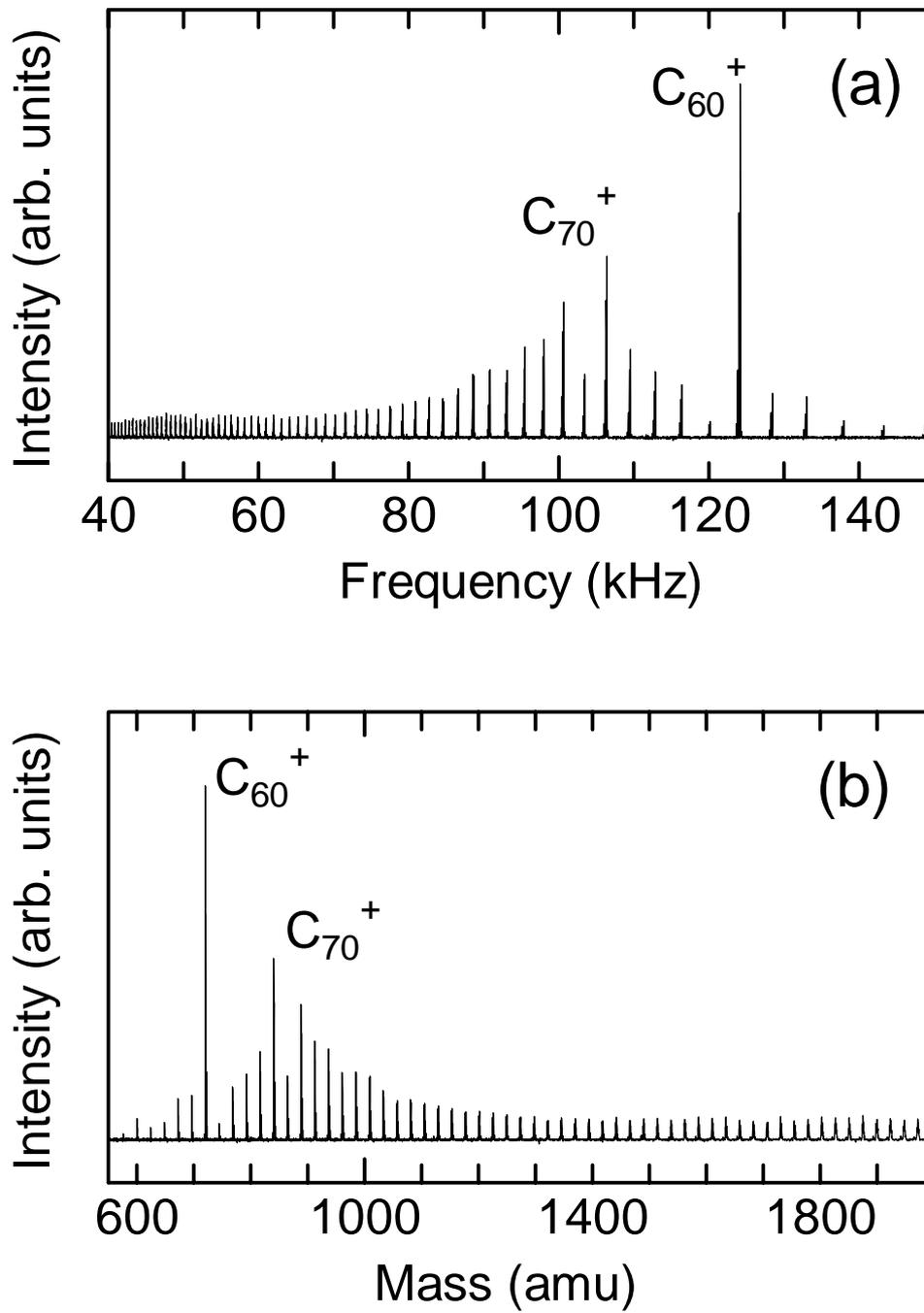


Fig. 2.6 実験データの変換 (a)周波数スペクトル, (b)質量スペクトル

2.2.4 実際の流れ

実際の実験では以前にも述べたように、2.2.2 節で説明した方法で励起波形を作成し、それを励起電極間に変動電場とし加えイオンのサイクロトロン運動を励起、その後検出電極間に誘導される電流を計測する。例として Fig. 2.7 に励起波形と検出波形（差動アンプで増幅したもの）を示す。実験のサンプルは本研究室のアーク放電装置により生成したフラーレン混合物を用いた。フラーレンサンプルは、黒鉛のアーク放電によって得られた陰極堆積物に、同じく黒鉛のアーク放電によって得られたフラーレンをトルエンによって染み込ませ乾燥して作った。

励起波形としては前述の SWIFT という方法を用いてこの場合は 10 kHz ~ 900 kHz の範囲を励起した。Fig.2.7 における励起信号は質量スペクトルを得るのと同じ検出過程を経て測定しており、検出測定の際に差動アンプを通した時の電気的特性によって若干変形している。励起が終わった直後に観察された検出波形（50 ns 幅で 1 M 個のデータサンプリング）は 50 ms 程度以上の間続いており、これのフーリエ成分から、 C_{60} (123.8 kHz) に対応するピークが明瞭に観察される。

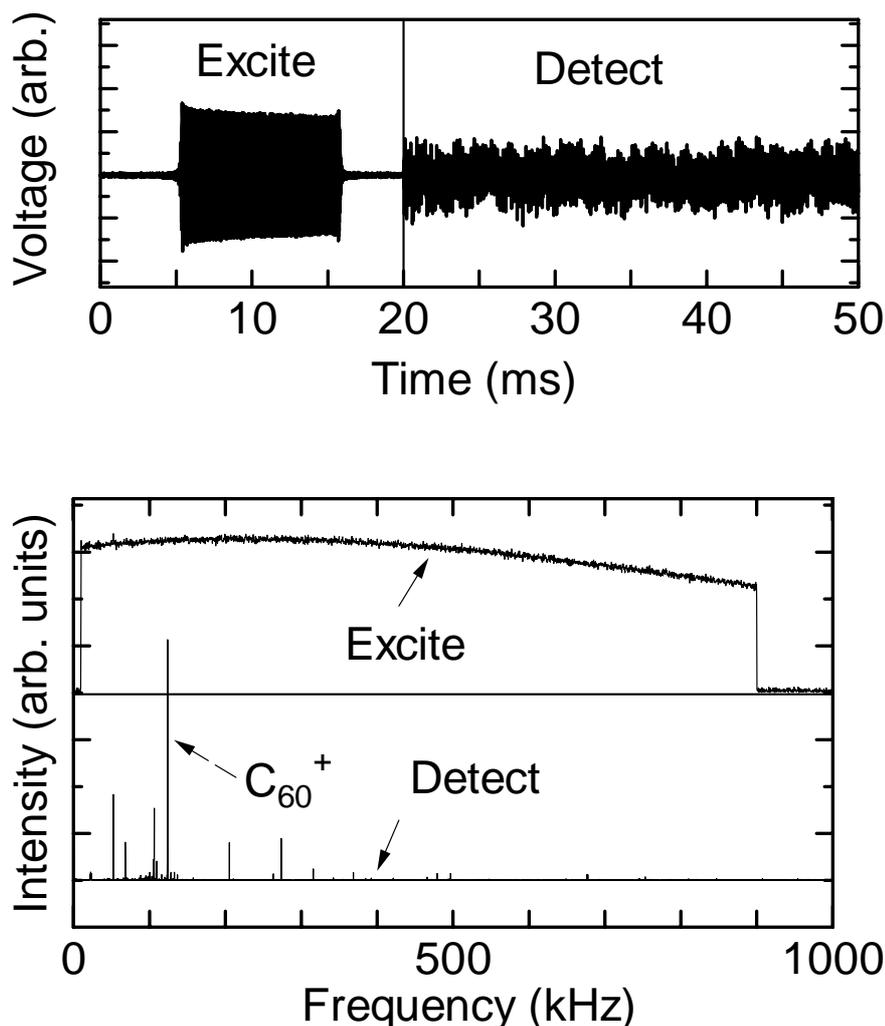


Fig. 2.7 励起波形と検出波形の例

2.3 質量選別

FT-ICR 質量分析装置では自分の観察したい質量範囲の選別が可能となっている。その手法として、おおまかな質量選別をする減速管による方法と、観察したいサイズのクラスターのみを残す。言い換えると観察する前に余計なサイズのクラスターを除外する SWIFT 波を用いる方法の 2 つがある。

2.3.1 減速管による質量選別

減速管にかける電圧を操作することでおおまかな質量選別が実現できる。例としてシリコンをサンプルとして用いた実験結果を Fig.2.8 に示す。減速管の電圧を -10 V に設定すると、理論的には $15\sim 20\text{ eV}$ の並進エネルギーを持ったクラスターイオンが ICR セルに留まる。これは約 $750\text{ amu}\sim 1,000\text{ amu}$ (シリコンクラスターのサイズで $\text{Si}_{27}\sim \text{Si}_{36}$) に相当する。また、 -20 V に減速管の電圧を設定すると $\text{Si}_{45}\sim \text{Si}_{54}$ が留まる計算になる。減速管の電圧に対して質量スペクトルが大きい方にシフトしていく様子が分かる。イオンのサイクロトロン運動による並進エネルギーの損失を考慮にいれると Fig.2.8 の質量分布は妥当な結果と言える。

Fig. 2.8 の各クラスターのシグナルは一定の幅をもつように見えるが、この幅は Si の天然同位体(Si^{28} : 92.23% , Si^{29} : 4.67% , Si^{30} : 3.10%)分布によるもので理論値と実測とほぼ完全に一致している。

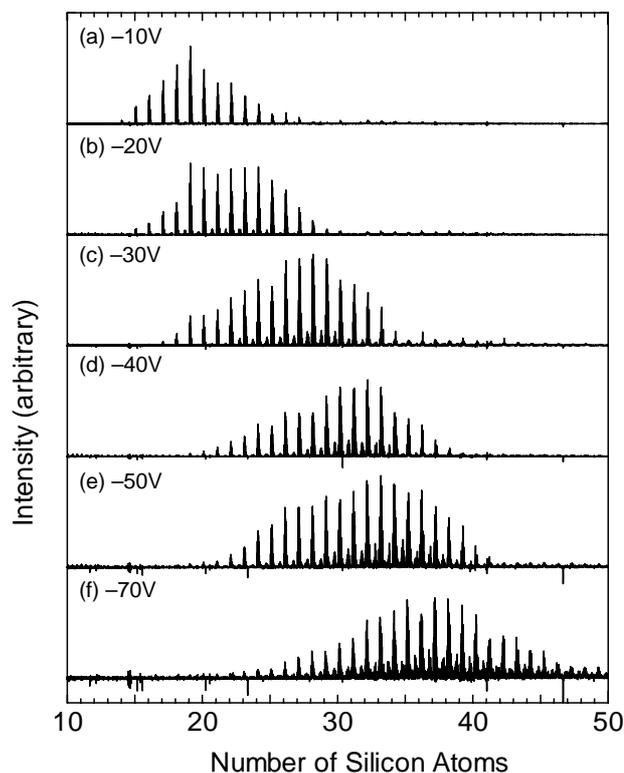


Fig. 2.8 減速管による質量選別

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。まず、ICR セルに留まったシリコンクラスターに対して Si_{20} , Si_{23} , Si_{26} のサイズのクラスター以外が共鳴して励起される変動電場を与える [Fig.2.9(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_{20} , Si_{23} , Si_{26} までのサイズが抜け落ちた形のスペクトルを得ることができる。 [Fig.2.9(a)]

この手法は、閉じ込めたクラスターイオンに対するレーザー解離を行う場合、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。

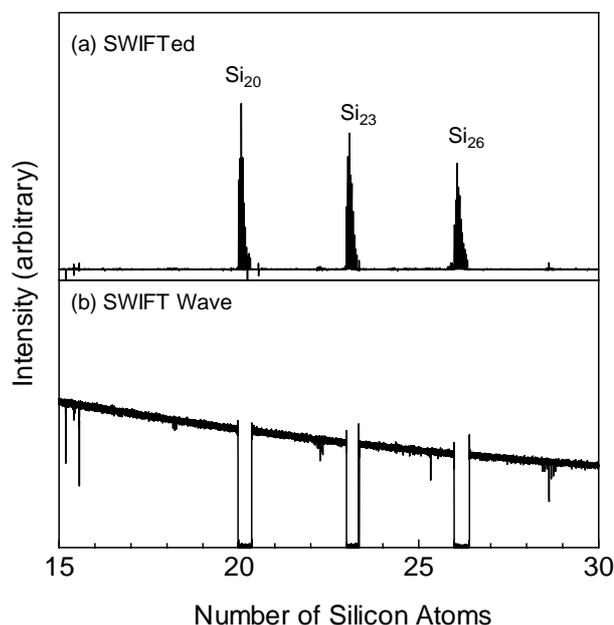


Fig. 2.9 SWIFT の原理

2.4 反応

2.4.1 クラスターの冷却(thermalize)

クラスターソースで生成されたクラスターは、低温かつ様々な温度状態で存在している。そのため、反応実験を行うには、クラスターの温度条件に幅があり、そのままでは定量的な議論が困難である。また、クラスターの保持という観点からも、クラスターが高温であるとその内部エネルギーの高さゆえに、長時間クラスターを保持することが難しくなる。そのような問題の解決法として、thermalizeを行う。Thermalizeとは、不活性ガス分子(Ar)との衝突を利用して、クラスターの内部エネルギーを奪い、冷やす行為である。その結果、クラスターの温度分布幅は小さくなり、反応条件がより等しくなる。さらに、余分なエネルギーが奪われるために、クラスターのセル内での保持が行いやすくなるとともに、より位相のそろったサイクロトロン運動を誘導する、といった効果がある。

2.4.2 反応の手順

Fig.2.10 に反応の手順を示す。

セル内に導入されたクラスターは、低温のため保持が困難である。そこで、まず thermalize(1)を行う。その後、反応させたいクラスターのみをセル内に留めるため、SWIFT による質量選別を行う。これは、シリコンと同じ質量数を持つエチレンや一酸化炭素による付加生成物のスペクトルが、シリコンクラスターのスペクトルと重なってしまうのを避けるためである。Thermalize(2)は SWIFT によって励起されたクラスターの温度幅縮小を目的としている。以上を操作した後、いよいよ反応ガスを FT-ICR 内に導入し、その質量スペクトルを得る。

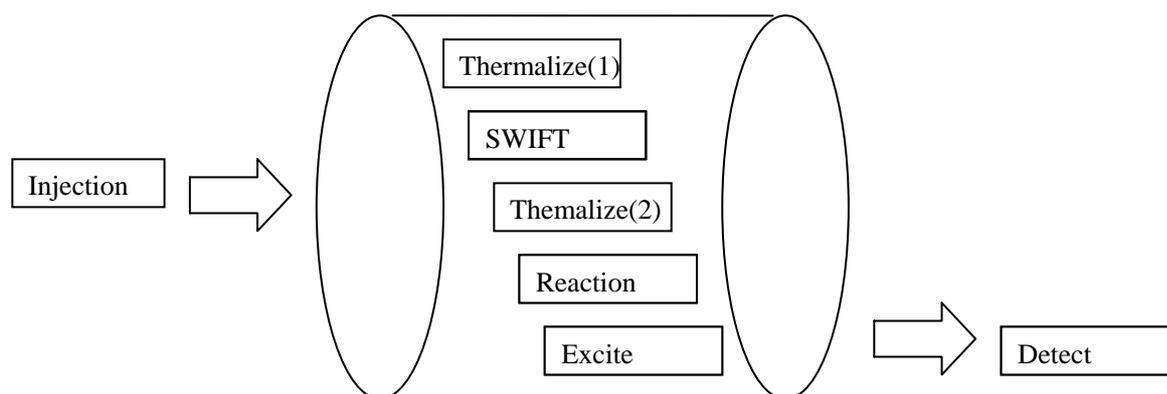


Fig.2.10 反応実験の手順

第 3 章 実験装置と方法

3.1 実験装置

3.1.1 実験装置概要

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。

本実験装置は、FT-ICR 質量分析装置と、それに連結された超音速クラスタービームソースから構成されている。各装置には、ロータリーポンプと前段のターボ分子ポンプ(50ℓ/s)、ターボ分子ポンプ(300ℓ/s)が電磁バルブを介して直列につないであり、FT-ICR 質量分析部では背圧 3×10^{-10} Torr、超高速クラスタービームソースで 1×10^{-10} Torr の高真空に保たれている。

そして、各部に電離真空計が取り付けられており、イオンゲージで各装置部の圧力(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に保ったまま、クラスターソースを開いてサンプルを交換することができるようになっている。また、ロータリーポンプと電磁弁との間はタイミングバルブを取り付けており、停電の際チャンパー内へのオイルの逆流を妨げるようになっている。

次に Table 3.1 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	型番など
真空チャンパー	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

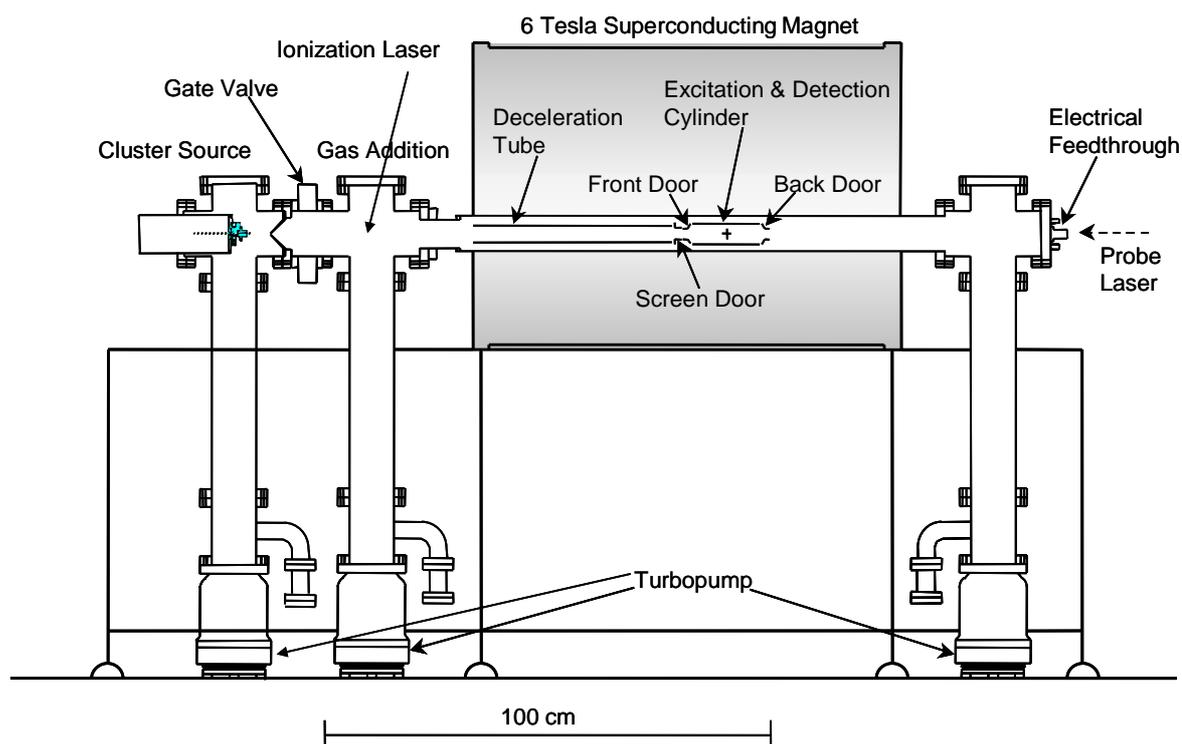


Fig. 3.1 FT-ICR 質量分析装置全体図.

3.1.2 超音速クラスタービームソース

Fig. 3.2 にクラスターソース部の概略を示す。

約 10 気圧のヘリウムガスラインにつながれたジョルダンバルブは、10Hz で開閉する事により、Waiting Room にヘリウムガスを流入させる。それに同期して、サンプルホルダーに取り付けられたサンプル（シリコン、カーボン等）に蒸発用レーザーを照射し、サンプルを蒸発させる。そして、レーザー照射により蒸発したサンプル分子は Waiting Room 中でヘリウム原子と衝突することにより熱を奪われながらクラスターとなり、その後右方のノズルからガスと共に、超音速膨張により冷却されながら噴射され、FT-ICR 質量分析装置に送られる。この時、クラスターを含んだガスの終端速度は、 1.8×10^3 m/s であると見積もられている。

サンプルホルダーはアルミニウム製であり、これに直径 12mm、厚さ 1mm ほどの試料用のディスクを真空用接着剤（トルシール）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

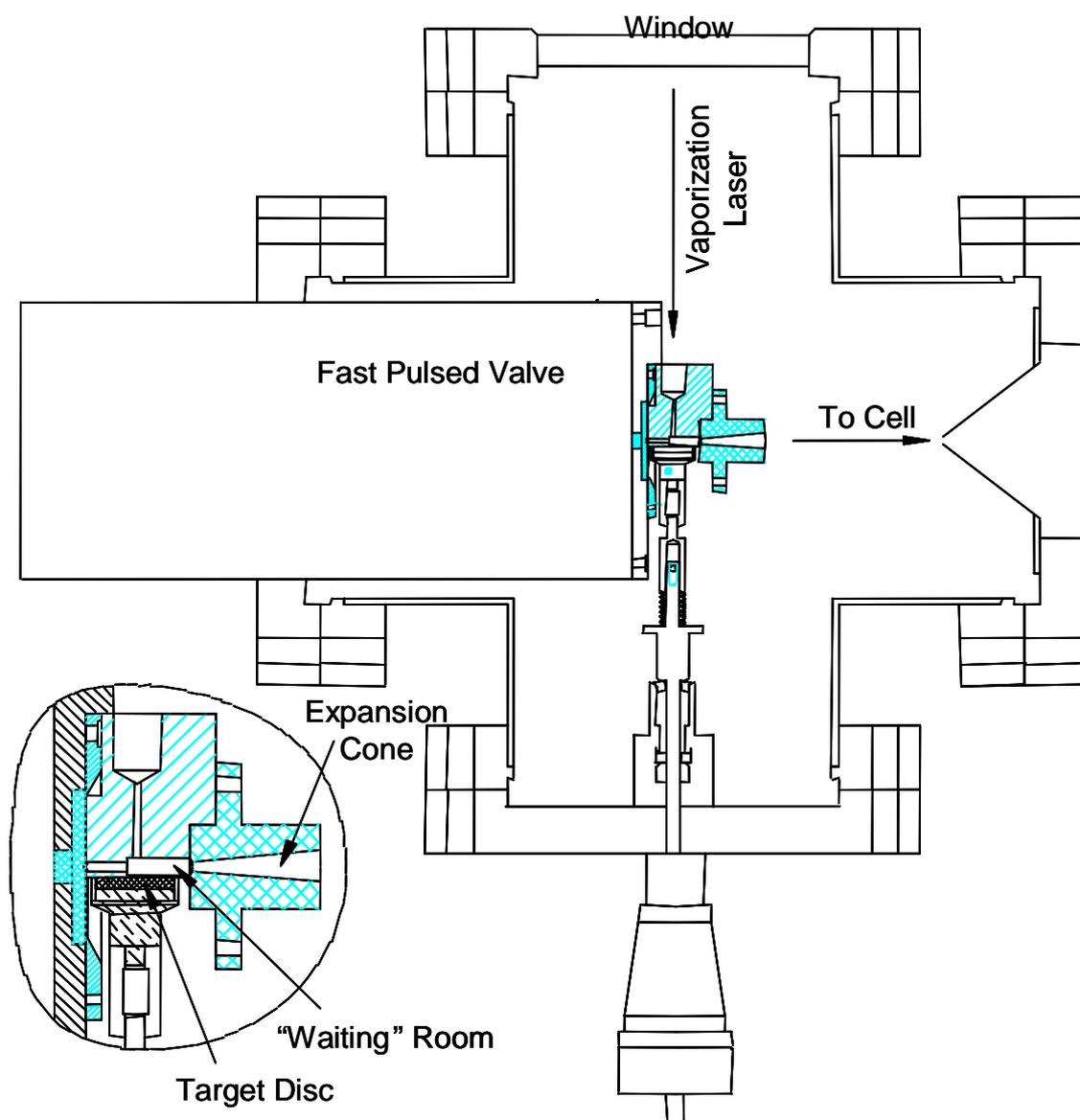


Fig. 3.2 クラスターソース概略図

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。サンプルとしては、鉄、コバルト、ニッケル、モリブデン、シリコン、白金などを使う。

PSV バルブ

製造元 R. M. Jordan Company

仕様 パルス幅 50 μ s

バルブの主要な直径 0.5mm

ノズルの仕様

形状 円錐形

広がり 10°

長さ 20mm

スロート直径 1.5mm

3.1.3 FT-ICR 質量分析装置

Fig. 3.3 に FT-ICR の質量分析部（セル部）の概略図を示す．

ICR セルは 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.3.1 にあるように、フロントドアの前方には減速管とスクリーンドアが配置されており、クラスターの減速、トラップを行う

FT-ICR 質量分析装置はトラップを行うことにより、クラスターをある程度の時間(~ 数分)セル内に保持することができる．このことを利用して質量分析の前処理として、アルゴンガス、窒素ガス等の不活性ガスを加えて室温まで冷却した後に、一定の質量のクラスターをイオンの円運動の過励起により選択する SWIFT、レーザー照射によるクラスターの解離、フッ素等の活性ガスとの反応が可能である．

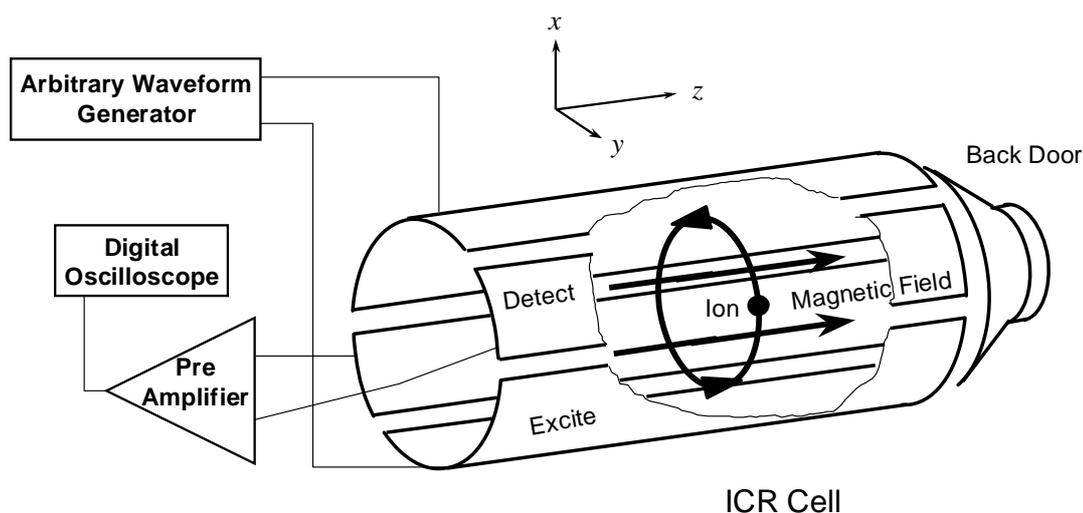


Fig. 3.3 ICR セル部概略図

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調節するが本研究ではクラスターの種類に応じて 1×10^{-8} Torr から 1×10^{-4} Torr 程度に調整している．また，実験後はロータリーポンプで管内を真空に保ち，配管内ができるだけ他の気体に触れないよう維持している．反応ガスと冷却ガスは，Window & Reaction Gas Addition System 部から FT-ICR チャンバー内に入っている．Window & Reaction Gas Addition System 部には 2 個のゼネラルバルブが設置され，片方はクラスターと反応させるためのガス (反応ガス)，もう片方は冷却用のアルゴンガスの流入量を制御している．ゼネラルバルブは開閉をパルス的に制御することが可能で，開閉時間・反応ガスの背圧を変化させることで，反応ガスの流入量を調整している．この場合，流入量の目安として ION gauge での圧力を流入圧力として測定する．

なお，反応ガスの流入に用いるゼネラルバルブのトリガーは，ディレイパルスジェネレーターからとっているため，ゼネラルバルブの開閉は他の装置から独立して制御でき，トリガーを独立させることで実験ごとに反応ガスの流入の有無を制御できる．

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

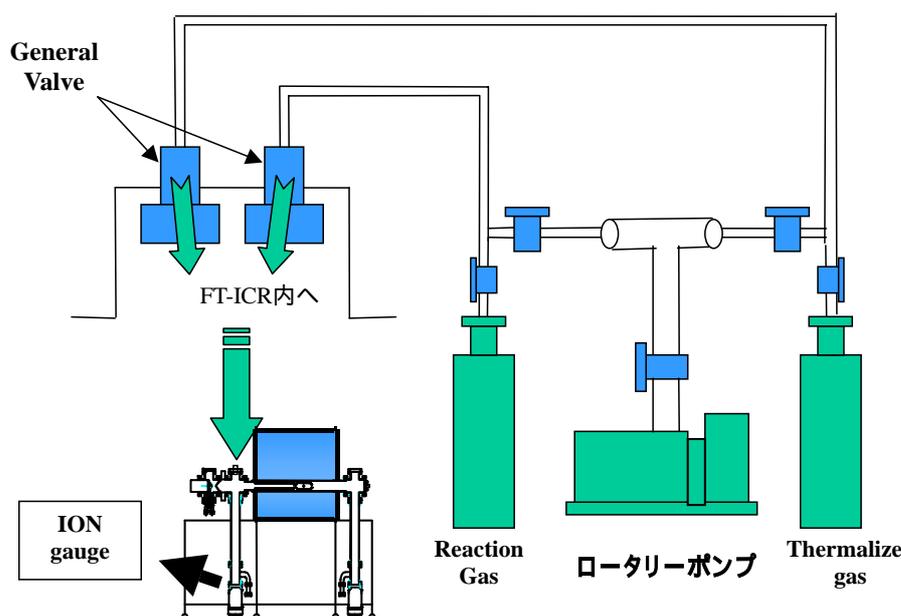


Fig. 3.4 反応ガス及び冷却ガスの配管図

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を中心より少し下側に BoreTube が貫通しておりその周りに超伝導コイルが設置されている。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存在していて、液体ヘリウムの気化する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、夏場においてもおよそ 1~1.5 ヶ月程度充填しなくても良い。

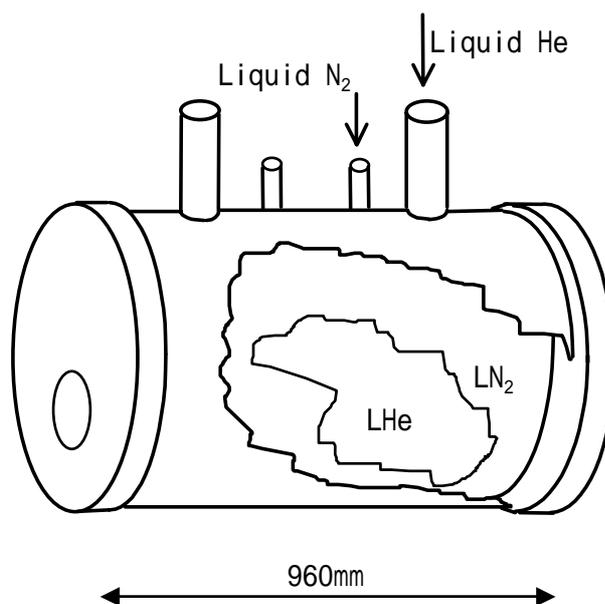


Fig. 3.5 6 Tesla 超伝導磁石の概略図

3.1.6 光学系

光学系の配置図を Fig. 3.6 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 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金属試料で 0.8mm，25mJ/pulse となるようにしている．

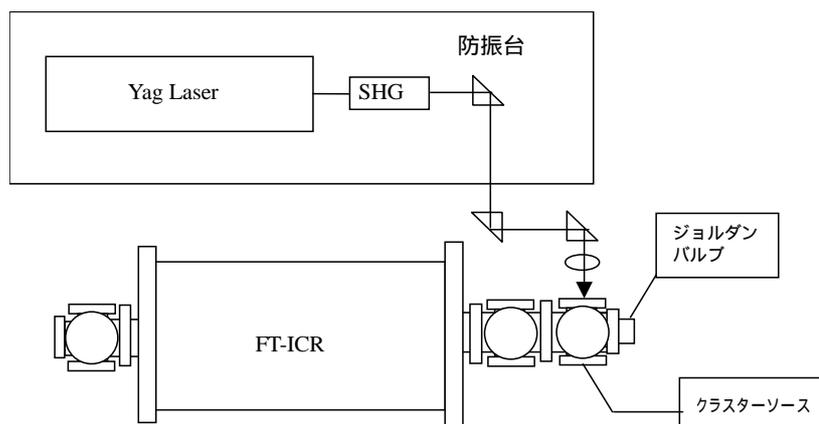


Fig. 3.6 光学系配置図

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

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. 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 [Fig. 3.9] 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.

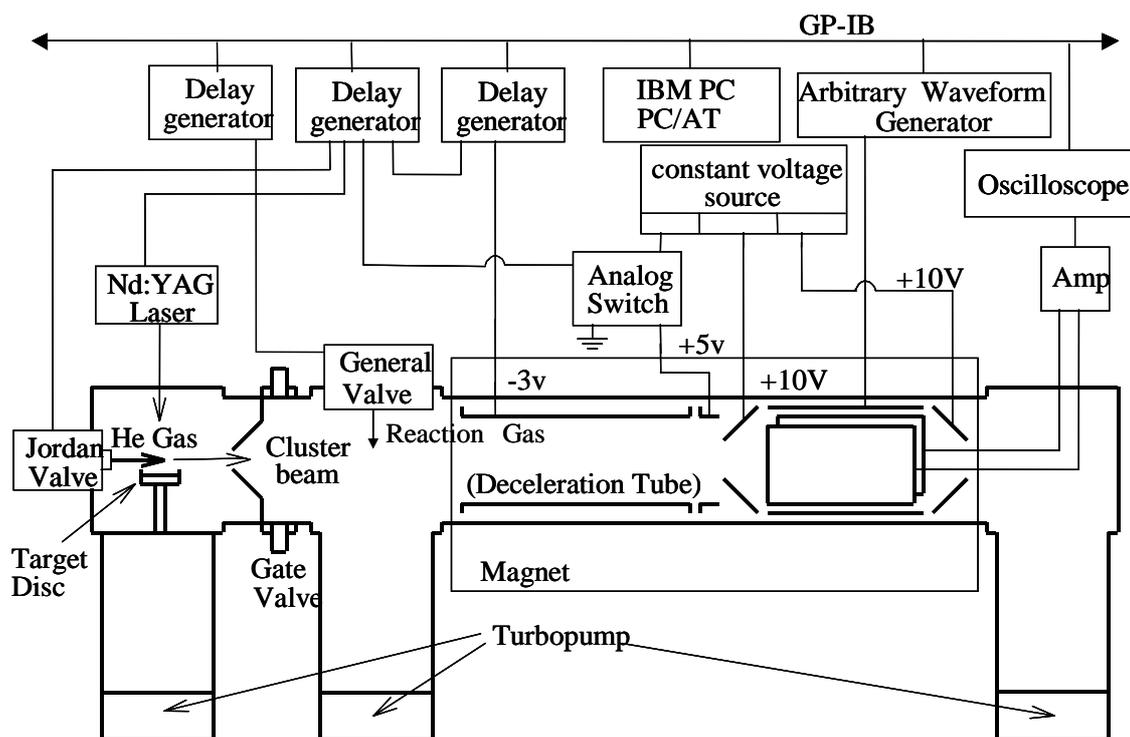


Fig. 3.7 実験装置の制御・計測システム

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。

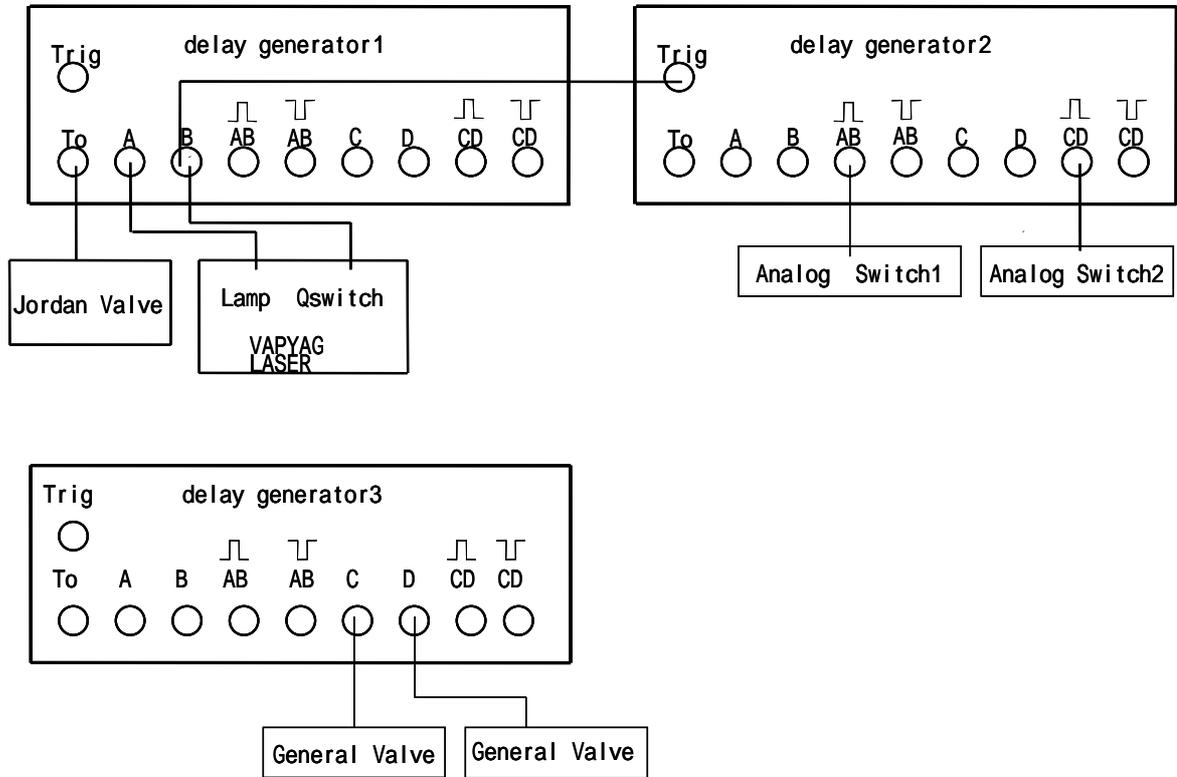


Fig. 3.8 デレイパルスジェネレーター周りの接続

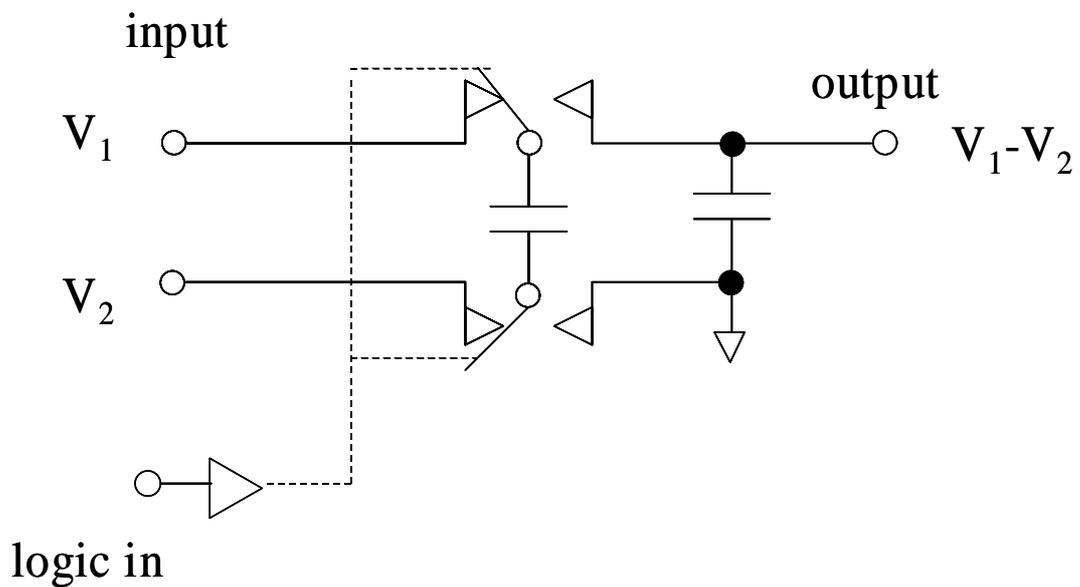


Fig. 3.9 アナログスイッチ回路図

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衡に達するまで待つ.
- (4) パソコン,オシロスコープ,ディレイジェネレーター,差動アンプ,任意波形発生装置の電源を入れる.
- (5) ヘリウムガスポンペを開放し,レギュレーターによりジョルダンバルブにかかる背圧を10気圧に調整する.
- (6) 反応ガスポンペと緩衝ガスポンペを開放し,レギュレーターによりゼネラルバルブにかかる背圧を調整する.
- (7) パワーメーターを用いてレーザーパワーを調節する.
- (8) 測定を開始する.
- (9) Fltime,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,反応ガスラインのガスラインを真空にする.

3.2.1 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
 - (8)反応ガスの圧力
- 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,23~30mJ の間でいくつかのデータを取り,レーザーパワーの影響の大まかな傾向を見るとともに,もっとも強度の強いものを採用した．また試料の状態にも左右されるため,古くなってくると強くする必要がある．

(2)については生成するクラスター量に関わるが,本実験では 5s に設定してある．

(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わかっているため,今回の実験では主に(4)を変化させることで調節している．(3)は 3.9kA,(4)は 440 μ s 程度である．

(5)はセル内に残したいクラスター郡のだいたいの分布を決定するパラメーターであり,今回は 30V, 60V, 90V の電圧をかけている．

(6)はクラスターを閉じ込めるためのものであり,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郡の到着時間が分かっているため固定とした．

3.2.2 実験試料

本実験では、主に SWNT 生成に用いられる触媒金属を質量分析対象として実験に用いた。以下が実験に用いた試料である。

1. 純白金(Pt)試料(株式会社ニラコ)
2. 純クロム(Cr)試料(株式会社ニラコ)

以下が反応ガスとして用いた試料である。

メタノール (和光純薬工業株式会社)

第4章 結果と考察

4.1 白金試料

4.1.1 質量スペクトルの同定

Fig.4.1 は白金の同位体存在比から白金 3 量体における質量を計算し，実際に実験で得られた 3 量体のスペクトルと比較したものである．横軸に質量(amu)，縦軸に強度をとった．両者のスペクトルの形状がほぼ一致していることがわかる．したがって実験で得られたスペクトル(Fig.4.1)は白金クラスターの質量スペクトルであるといえる．白金の同位体分布を Table.4.1 に示し，ほかの 2, 4-7 量体のスペクトルの比較を Fig.4.2 に示す．

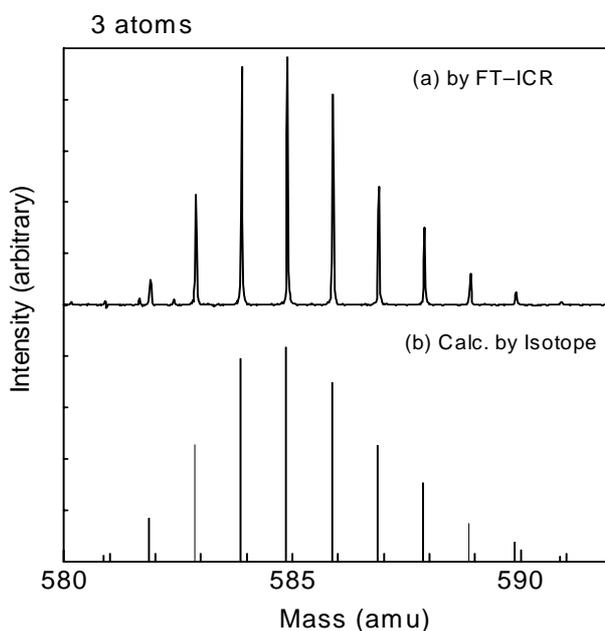


Fig.4.1 Comparison between (a) mass spectra by example and (b) calculation.

Table 4.1 Natural isotope distribution of Pt

mass(amu)	friction(%)
189.95	0.01
191.95	0.79
193.95	32.9
194.95	33.8
195.95	25.3
197.95	7.2

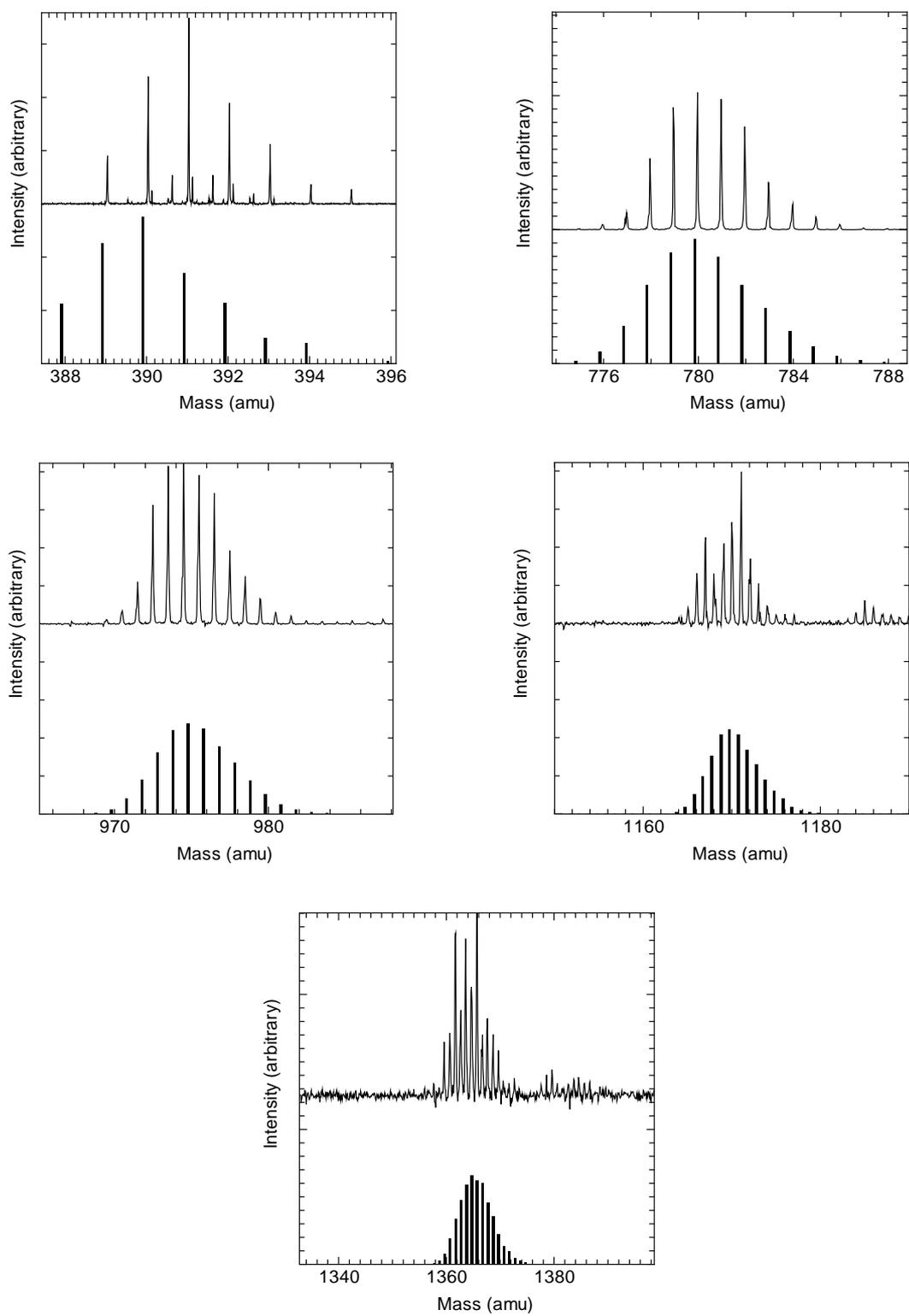


Fig.4.2 Comparison between (up) mass spectra by example and (bottom) calculation.

4.1.2 メタノールとの反応

4.1.2.1 質量の選別と反応の時間変化

Fig.4.3 , Fig.4.4 , Fig4.5 はメタノールの反応実験で得られたスペクトルを示したものである。減速電圧を 30V,60V,90V と変化させ、2-5 量体、3 - 6 量体、3 - 7 量体を測定した。(a)はメタノールを反応させる前のクラスターのスペクトルである。親ピークの隣に小さいピークが見えるがこれは白金クラスターにヘリウムガスラインから混入した水分子が吸着したものである。(b) , (c) , (d)は白金クラスターとメタノールをそれぞれ、1000ms , 2000 ms , 3000 ms 反応させた質量スペクトルである。時間の変化とともに、白金クラスターがメタノールと反応してさまざまなピークが現れていることがわかった。実験条件は、(1) 低圧条件：反応させるメタノールの圧力を 1.3×10^{-9} torr 反応時間を 500ms にして白金クラスターに対するメタノールの初期反応を見ることを目的とする。(2) 高圧条件：反応させるメタノールの圧力を 10^{-8} torr のオーダーにし、反応時間を 500 ms , 1000 ms , 2000 ms , 3000 ms として反応が時間経過とともにどのように進行するかを観測することを目的とする。

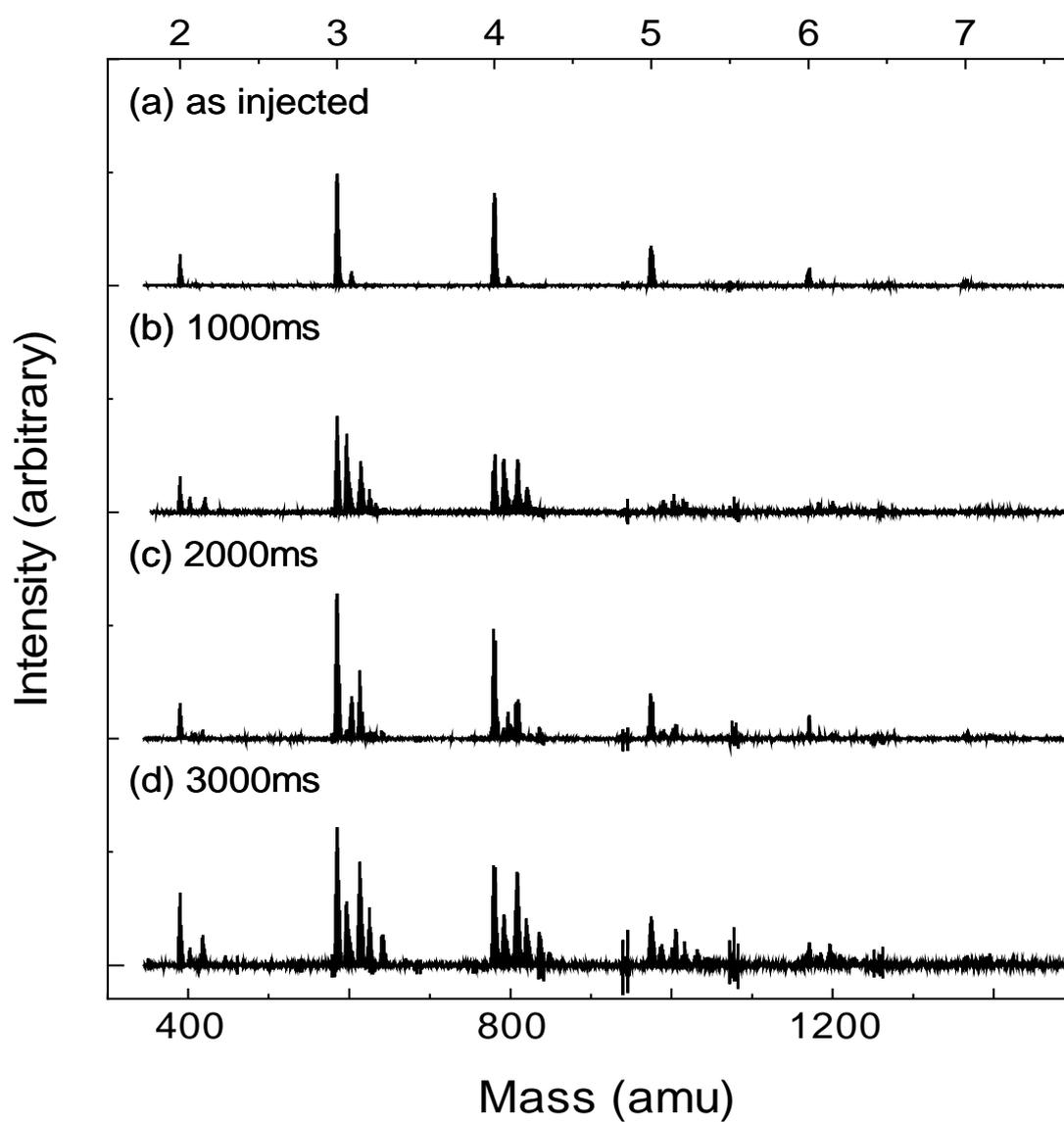


Fig.4.3 Reaction pattern of Pt clusters with methanol.(Dec 30V)

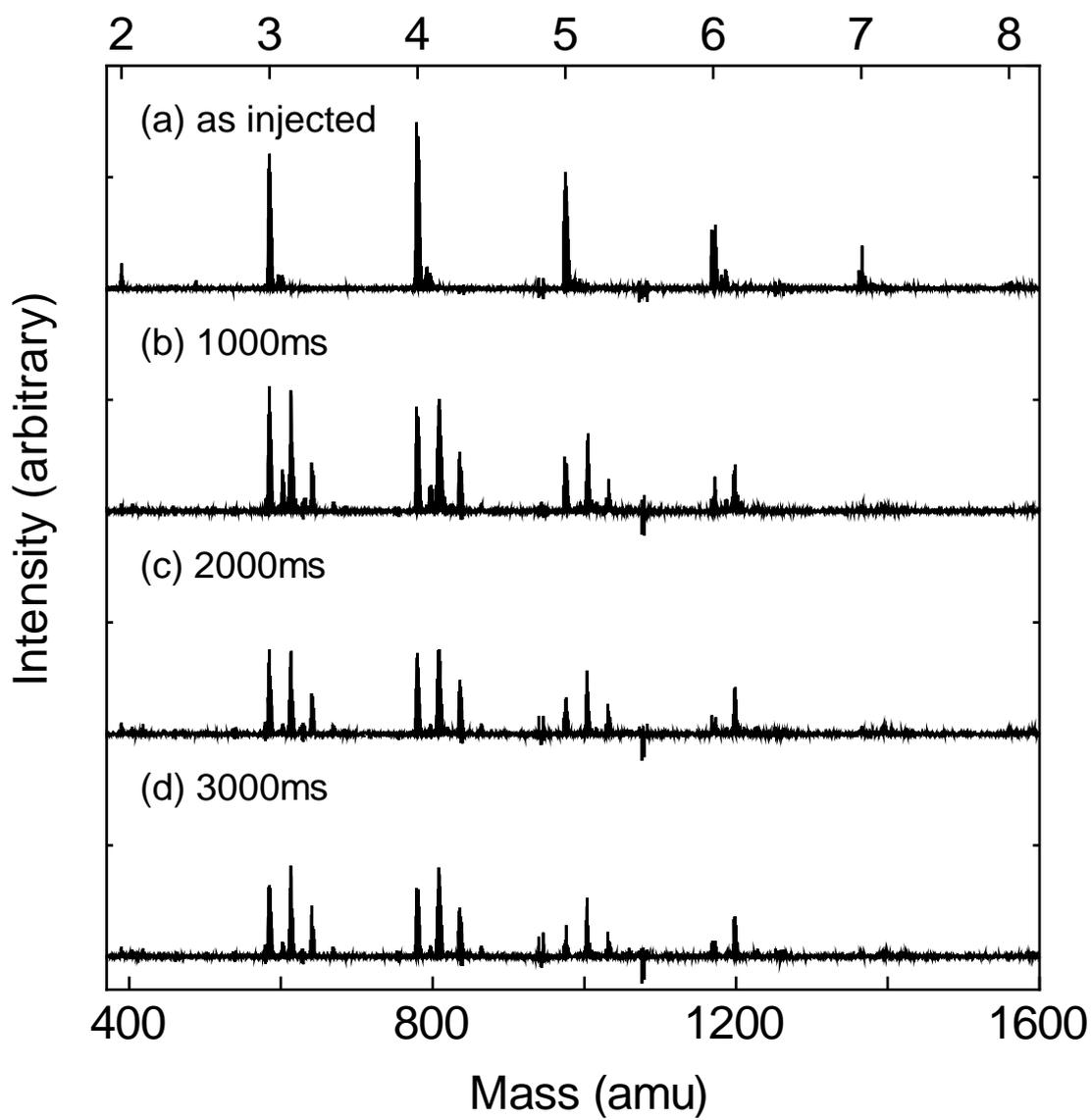


Fig.4.4 Reaction pattern of Pt clusters with methanol.(Dec 60V)

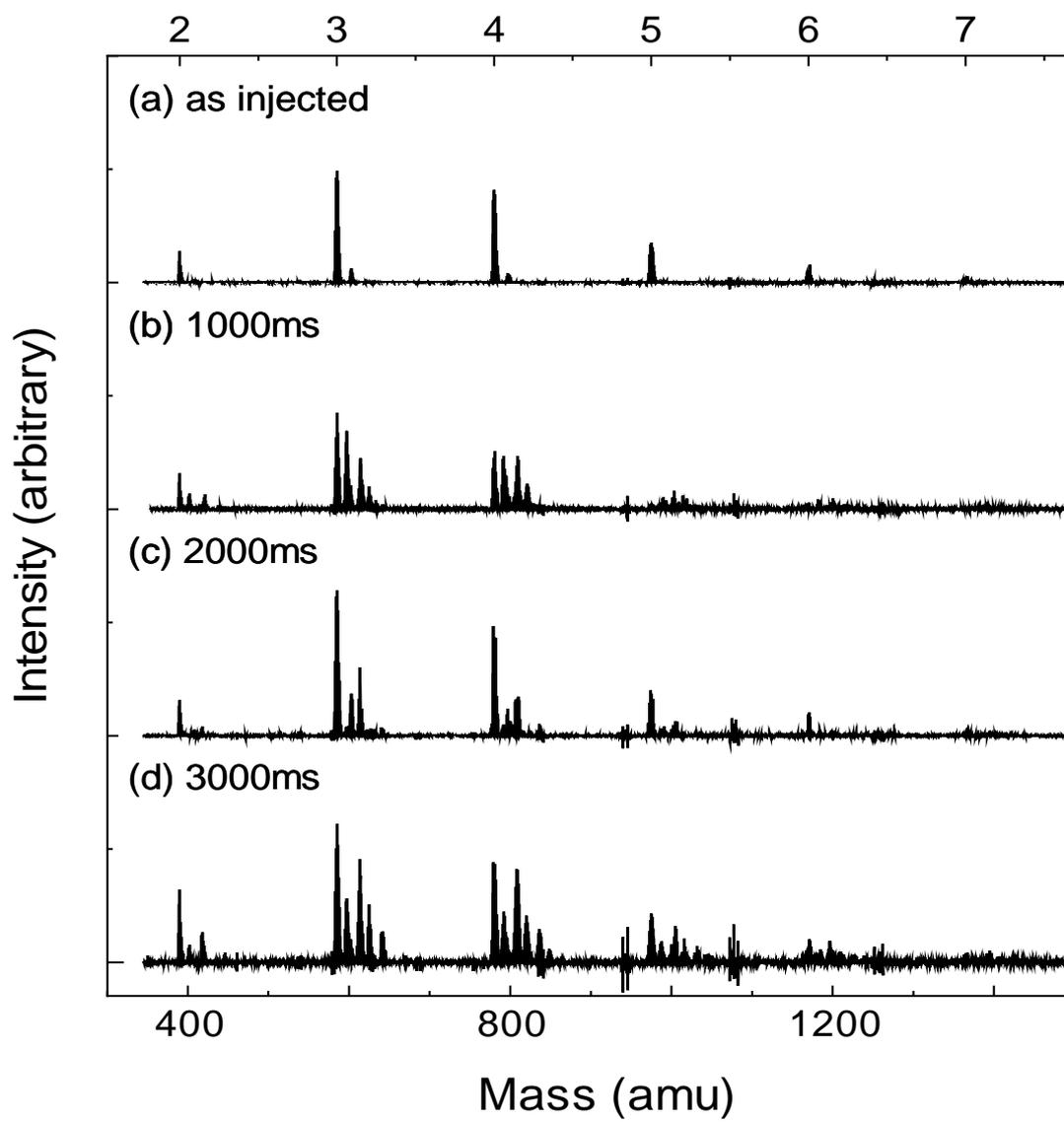


Fig.4.5 Reaction pattern of Pt clusters with methanol.(Dec 90V)

4.1.2.2 低圧条件下の反応

Fig.4.6 に低圧条件化で得られた結果について示す．

・ 2 量体

2 量体では反応前の段階で親ピークから 18amu はなれたところにピークがあるが、これはガスラインから混入した水である．500 ms において親ピークから 28, 56amu ほどはなれたところにピークが見られた．ピークの分布が親ピークの分布と相似であり、白金の触媒としての特性から、+28amu の正体は反応ガスであるメタノールが白金クラスター上で脱水素反応を起こし、メタノールから水素が 4 原子脱離した一酸化炭素(CO)が 1 個吸着したものであると判断できる．+56amu の正体は一酸化炭素が 2 個吸着したものである．また、メタノールの単純吸着が起こらないことも伺える．

・ 3-5 量体

3-5 量体では 500 ms において一酸化炭素が 1 個および 2 個吸着した +28amu, +56amu のスペクトルが観測された．3 個以上が吸着した形跡は見当たらなかった．

・ 6, 7 量体

6, 7 量体では 500 ms において、それまで見えていた +56amu のスペクトルが観測されず、したがって一酸化炭素は 1 個しか吸着していない．

8 量体以降のクラスターについてもスペクトルの測定を試みたが、ノイズの影響が大きいため観測できなかった．

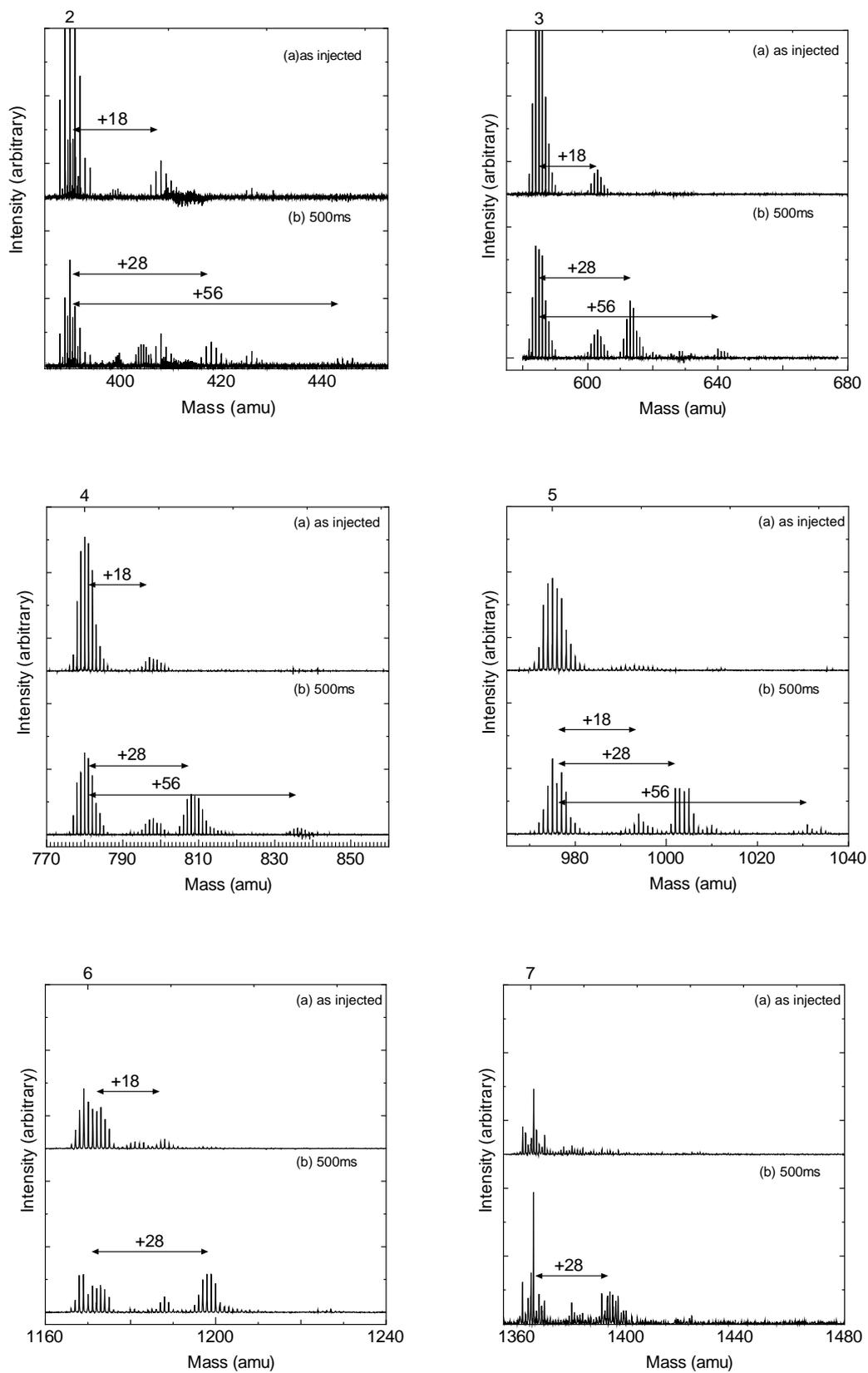


Fig.4.6 Reaction pattern of Pt clusters with 2-7 atoms

4.1.2.3 低圧条件の実験結果についての考察

クラスターサイズごとの反応性の変化について考える．エタノール反応前の白金クラスターの親ピークを基準にし，一酸化炭素が吸着したピークとの比率を各量体について計算した．

Fig.4.7, Fig.4.8, Fig.4.9 に，一酸化炭素 1 個吸着の反応性，2 個吸着の反応性，二つの値の和をまとめた．

Fig.4.7 より，1 個吸着の反応性はクラスターサイズが大きくなるにつれて高くなることがいえ，Fig.4.8 より，2 個吸着の反応性はクラスターサイズが小さいほど高くなる．また，Fig.4.9 より，一酸化炭素が吸着する反応性はクラスターサイズが大きくなるにつれて高くなる．

1 個吸着の反応性と 2 個吸着の反応性がクラスターサイズの依存性に関して逆の傾向が見られ，興味深い結果となった．これは，単純に，クラスターサイズが大きいほど吸着する表面積が大きくなるためという可能性が考えられる．

2 個吸着の反応性がクラスターサイズに反比例することに関してだが，考えられることとして，クラスター側の電子軌道はクラスターサイズが大きいほど，一酸化炭素が 1 個吸着した際，一酸化炭素側の電子軌道の影響で安定化する傾向があるためであるということが挙げられる．

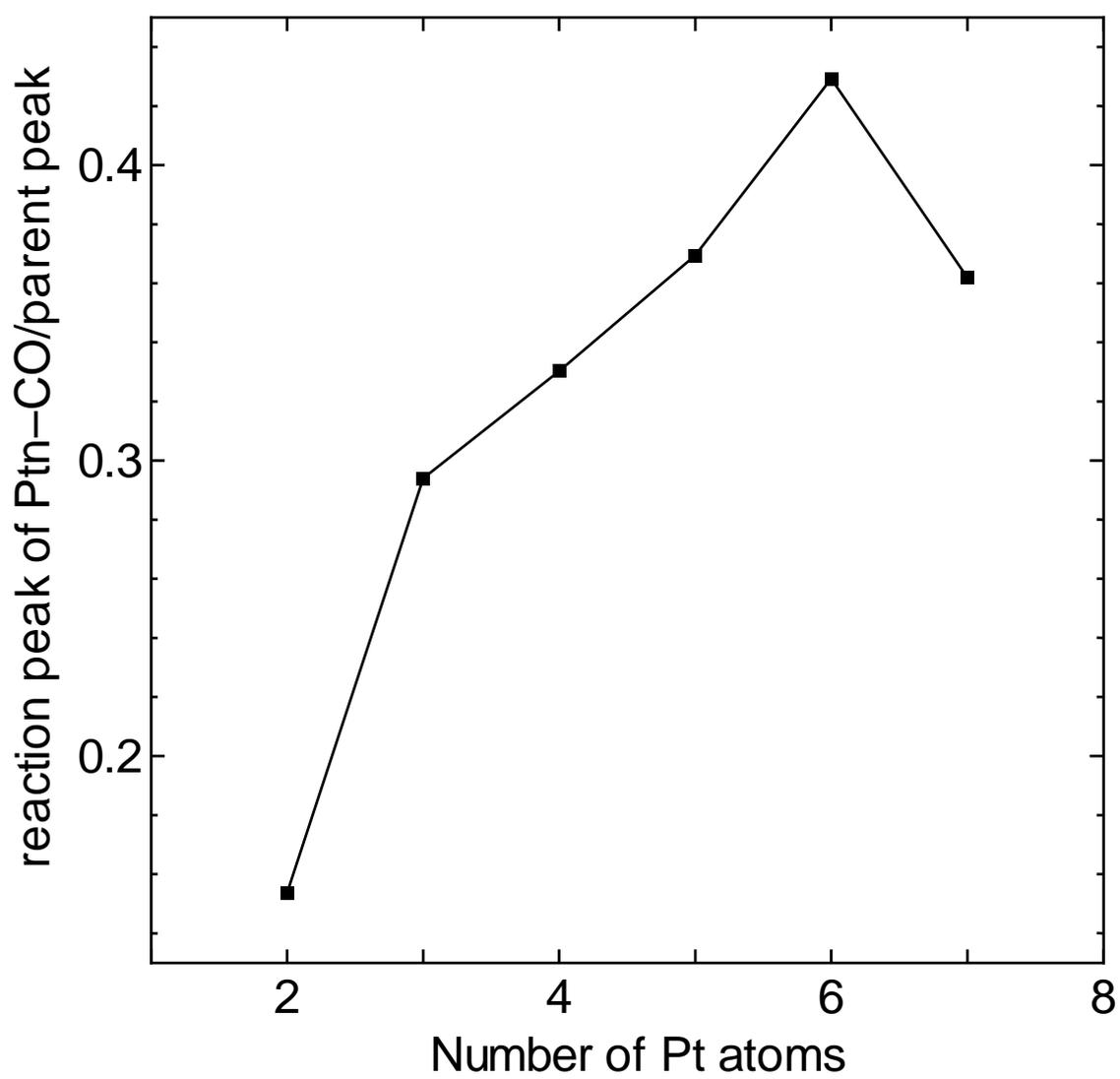


Fig.4.7 Reaction rate of Pt clusters.

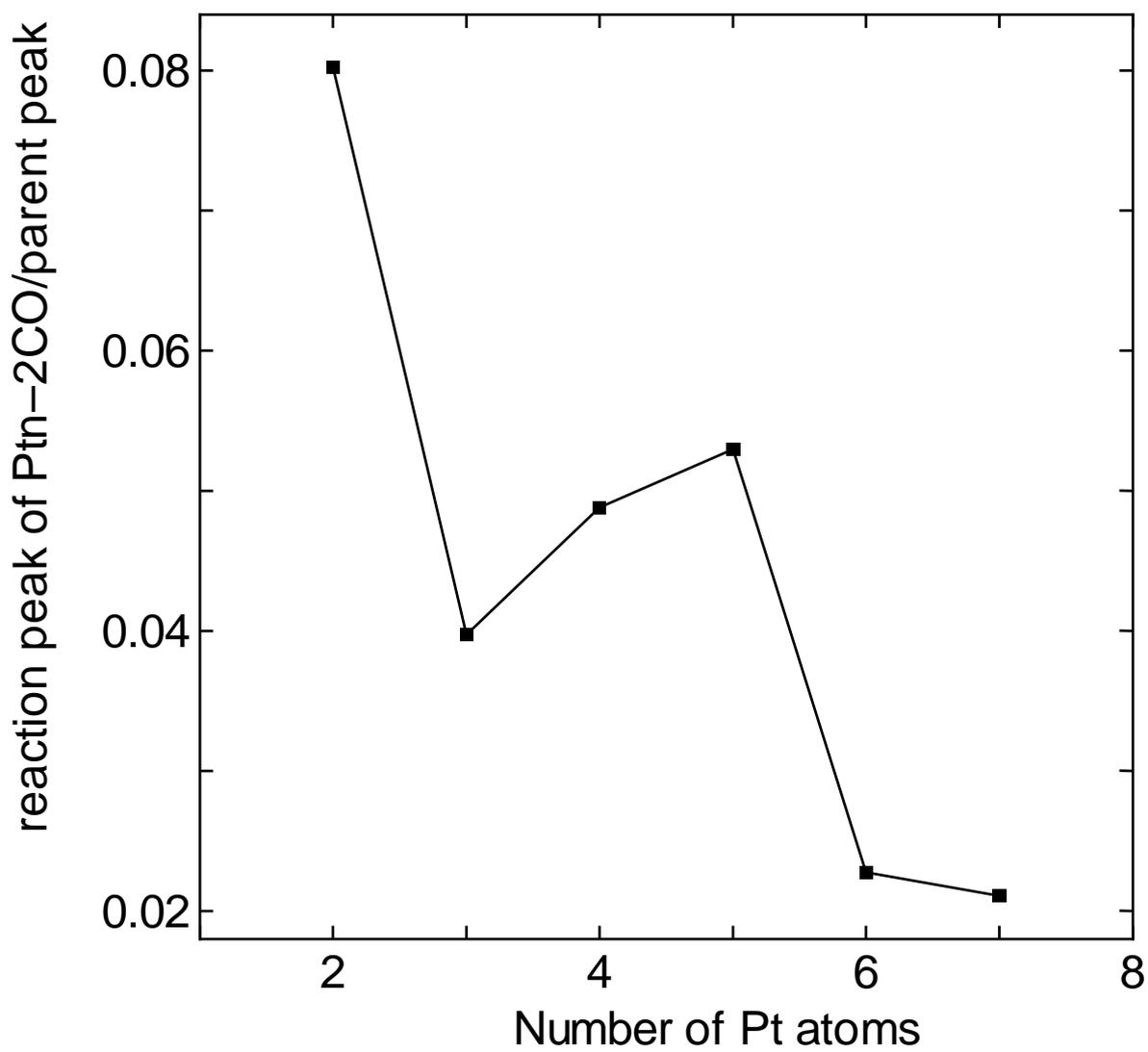


Fig.4.8 Reaction rate of Pt clusters.

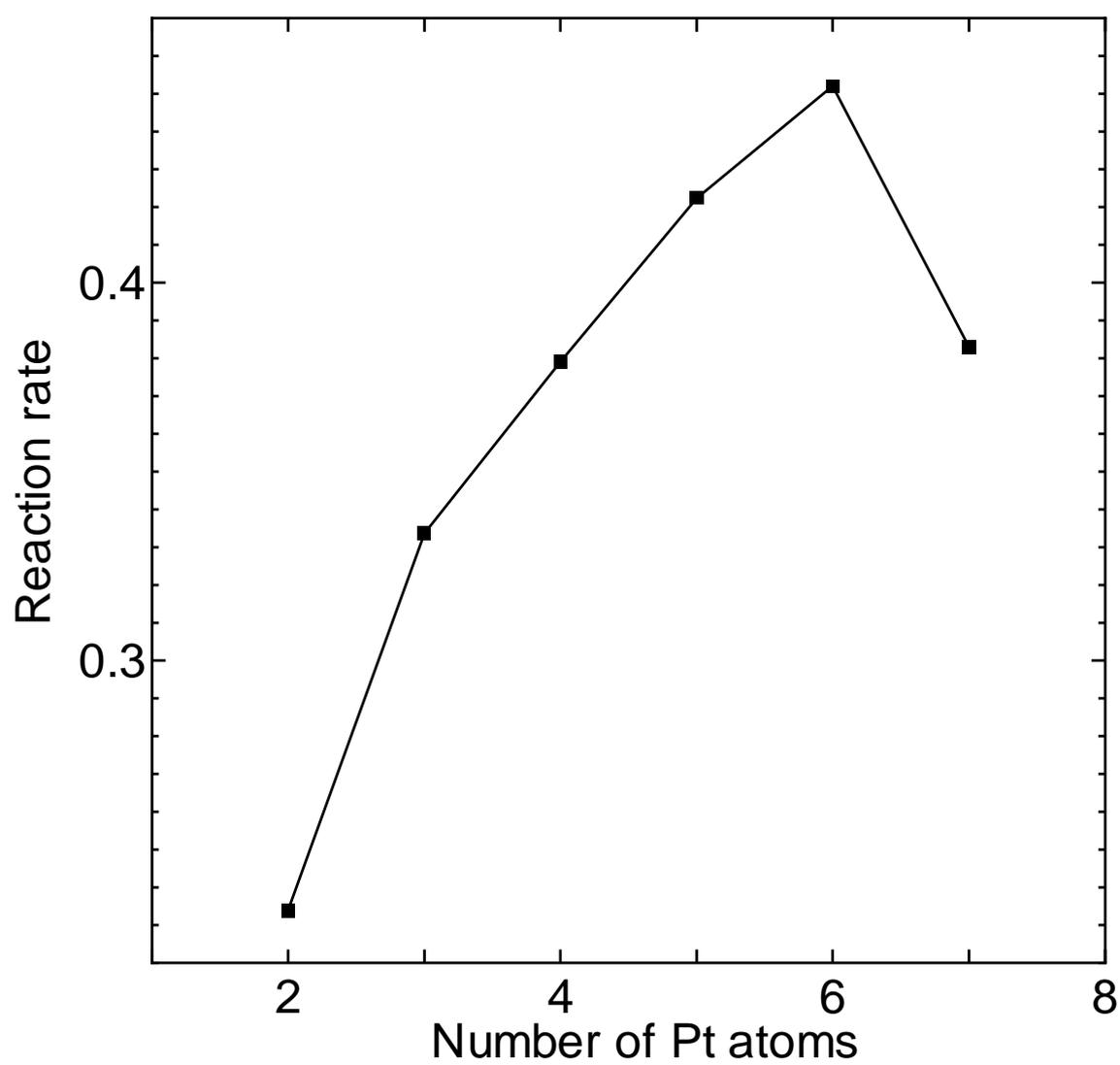


Fig.4.9 Reaction rate of Pt clusters.

4.1.2.4 高圧条件下の反応

以下では高圧条件下で得られた結果について述べる．

・ 3,4 量体

Fig.4.10 , Fig.4.11 は 3,4 量体における反応を示したものである．吸着する一酸化炭素の数は時間の経過とともに増えた．親ピークから 28amu , 56amu , 84amu , 112amu はなれたピークがみられたことから, 3,4 量体では一酸化炭素が 1-4 個吸着することがわかった．また, 3000 ms では親ピークがほとんど見えなくなっているため, ほぼすべての白金が反応したといえる．

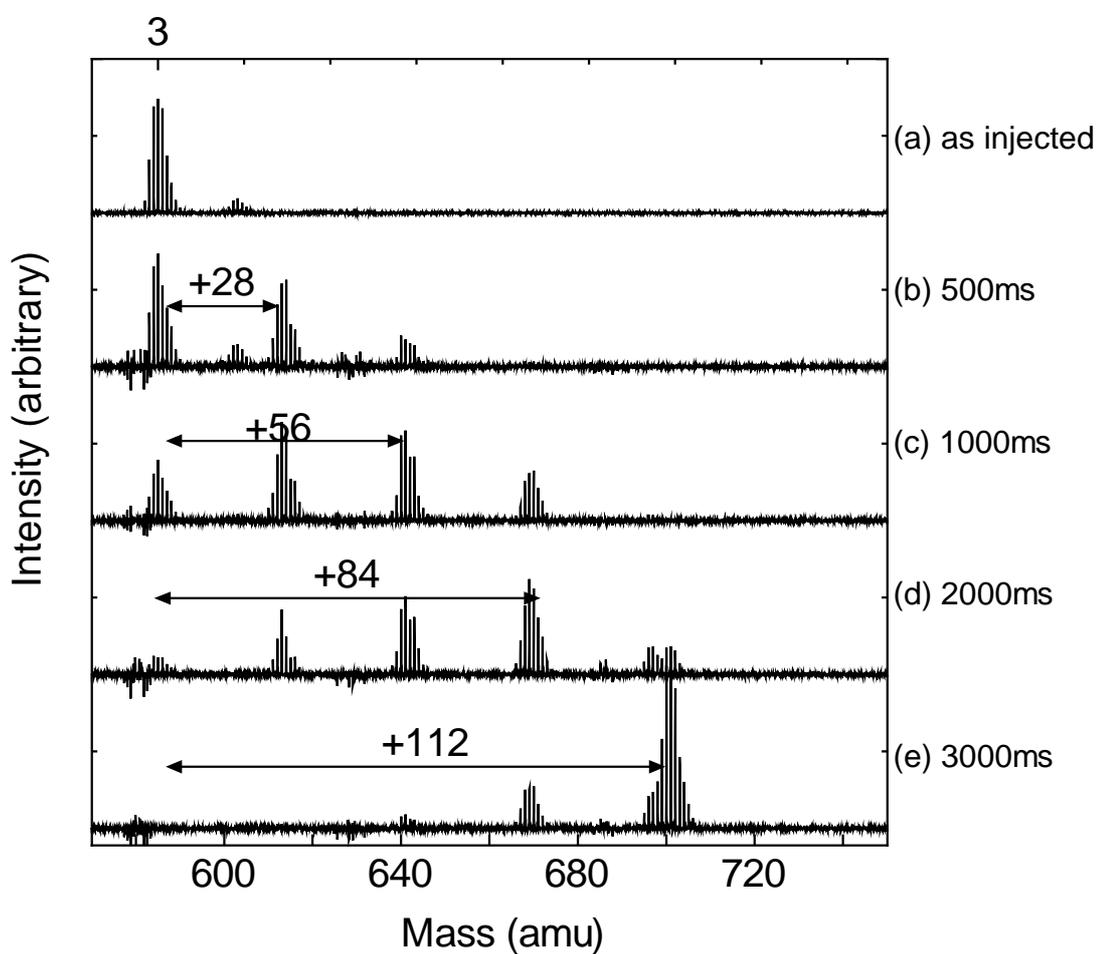


Fig.4.10 Reaction pattern of Pt clusters with 3 atoms.(High pressure)

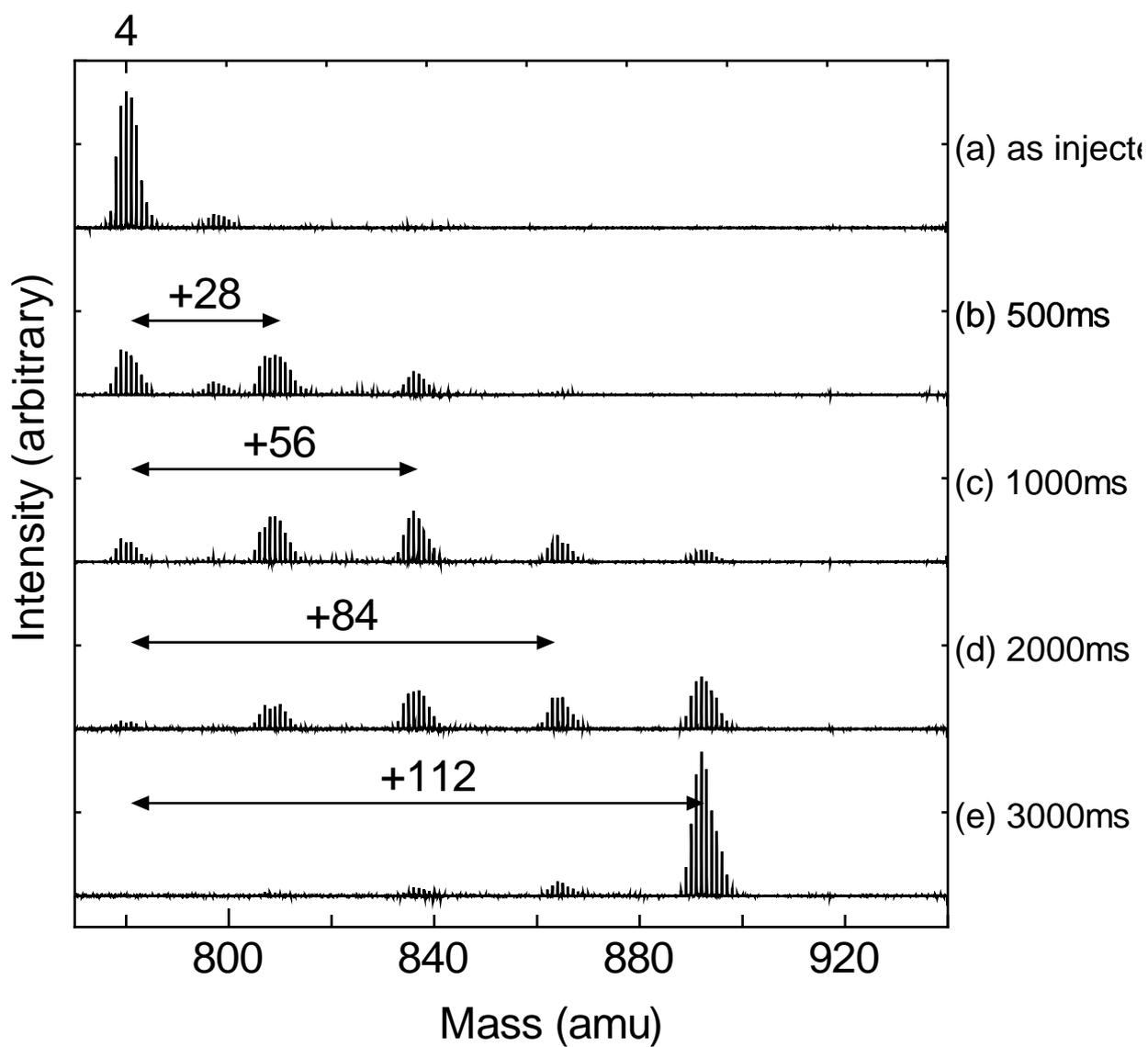


Fig.4.11 Reaction pattern of Pt clusters with 4 atoms.(High pressure)

・ 5, 6 量体

Fig.4.12, Fig.4.13 は 5, 6 量体における反応を示したものである。2000 ms 以降では一酸化炭素が 5 個吸着したピークが見られた 3, 4 量体のときは親ピークから 28amu, 56amu, 84amu, 112amu, 140amu はなれたピークがみられたが, 5, 6 量体ではた。また, 2000 ms 以降では 140amu はなれたところにもピークが現れ, これは一酸化炭素が 1-5 個吸着することがわかった。3, 4 量体と同様に 3000 ms においては親ピークがほとんど見えなくなっていた。

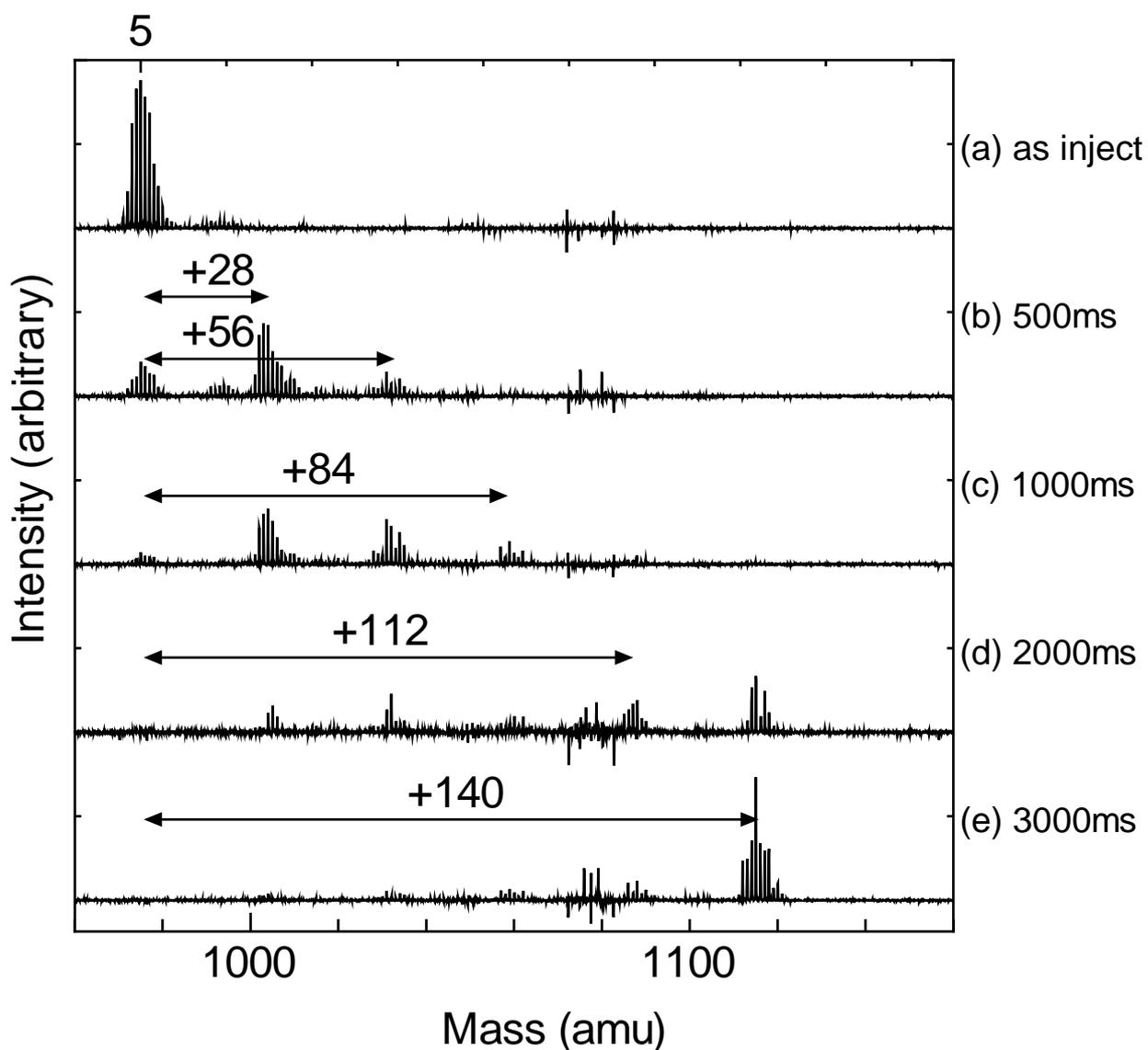


Fig.4.12 Reaction pattern of Pt clusters with 5 atoms.(High pressure)

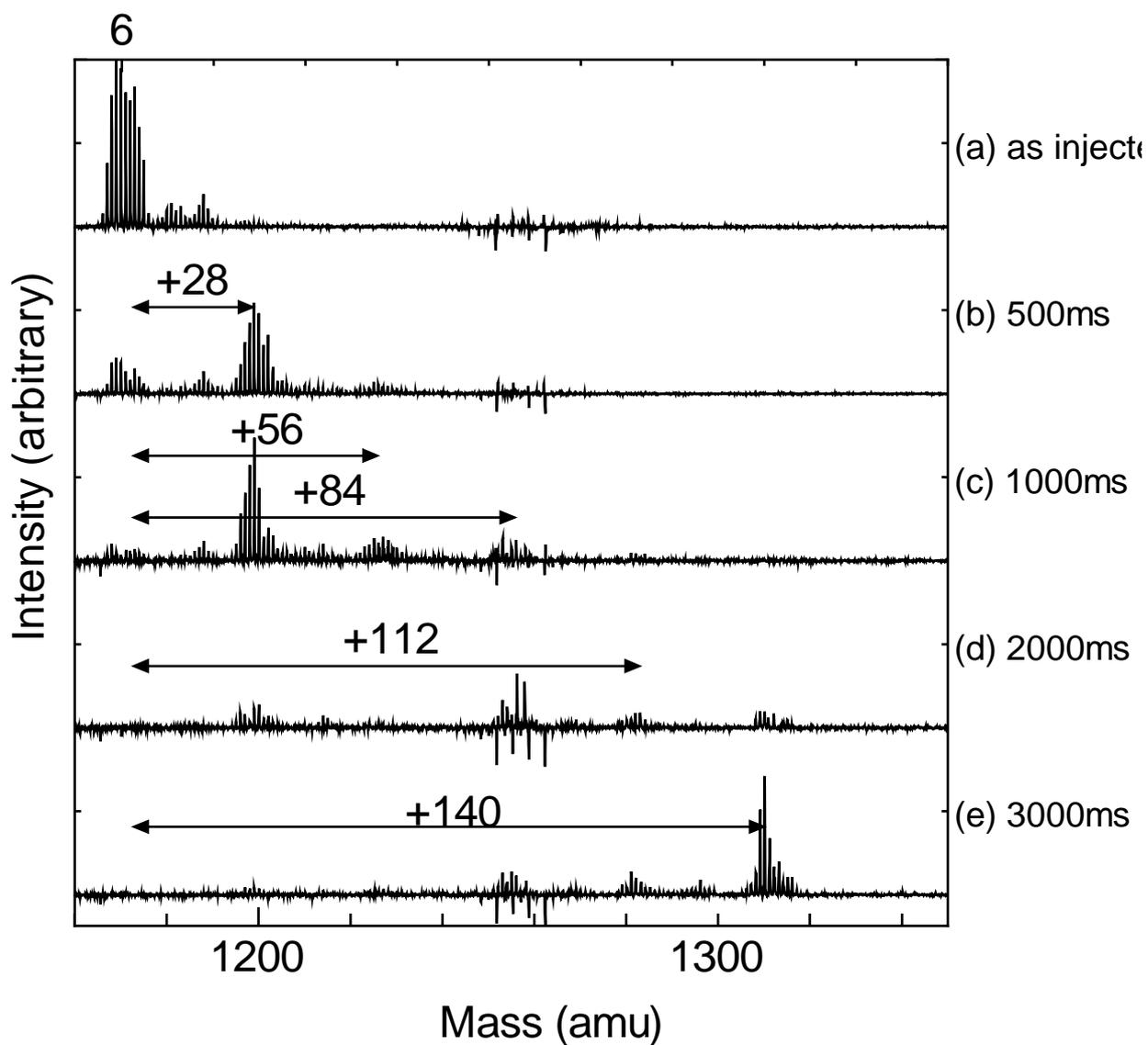


Fig.4.13 Reaction pattern of Pt clusters with 6 atoms.(High pressure)

・ 7, 8 量体

Fig.4.14, Fig.4.15 は 7,8 量体における反応を示したものである .それぞれ一酸化炭素が 1-6 個 ,1-7 個吸着することがわかった .なお ,8 量体における 3000 ms において 9 量体付近にスペクトルが見えるが ,これは ,一酸化炭素が 7 個吸着したものである .

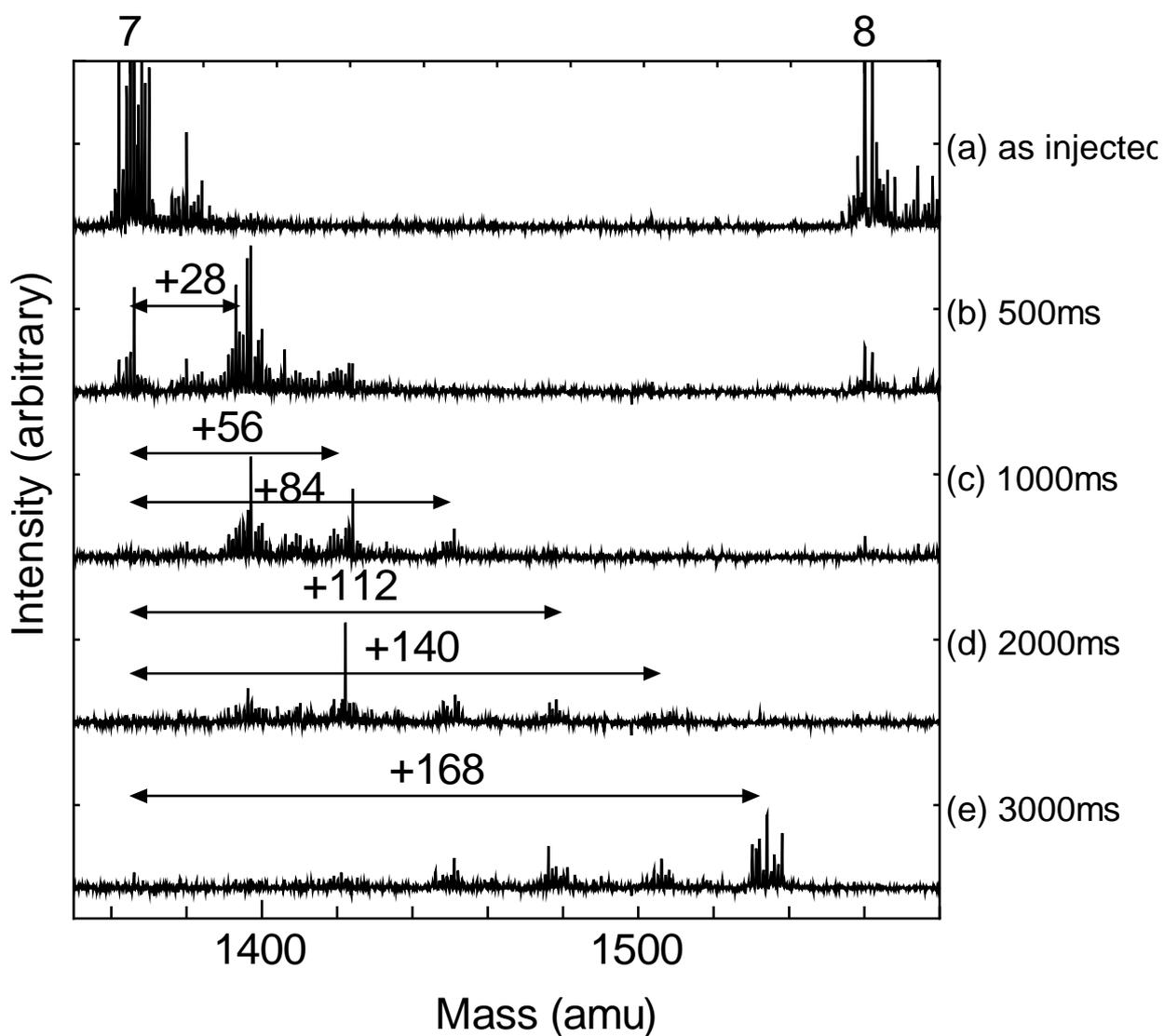


Fig.4.14 Reaction pattern of Pt clusters with 7 atoms.(High pressure)

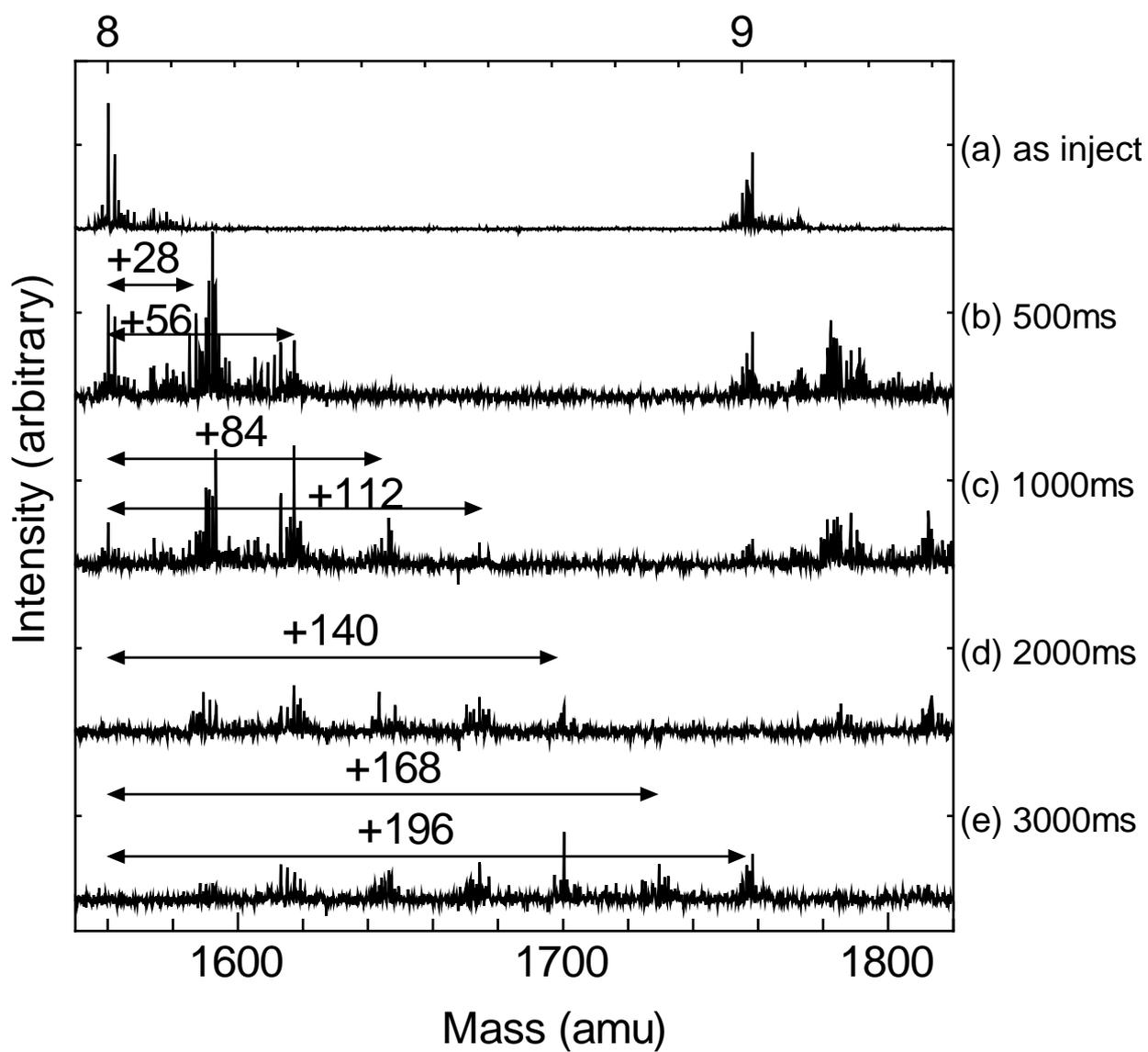


Fig.4.15 Reaction pattern of Pt clusters with 8 atoms.(High pressure)

4.1.2.5 高圧条件の実験結果についての考察

高圧のとき、クラスターサイズが大きくなるにつれて吸着する一酸化炭素の数が増えてくことが観測できた(Fig.4.16に相関を示す)。これは、圧力が高いために、白金クラスターに衝突するメタノールの分子数が多くなり、クラスター上で次々とメタノールの脱水素反応が起こるために、クラスターサイズに応じた数の一酸化炭素が吸着していくということが考えられる。時間変化にともない親ピークが次第に見えなくなっていったことから、第1章で示した(1-11) - (1-15)の化学反応において、(1-14)までの反応が順当に起こり、装置内では水分子がほとんど存在しないために(1-15)の反応速度が非常に遅くなり、白金クラスター上に次々と一酸化炭素が吸着したと考えられる。したがって、今回の実験から、白金は触媒というマクロな次元において起こる一酸化炭素の吸着という事象がクラスターというミクロな次元においても起こることがわかった。つまり、白金は、触媒という観点において、クラスター状態での振舞いについての論理がそのままマクロな次元での論理に当てはめることができるということである。

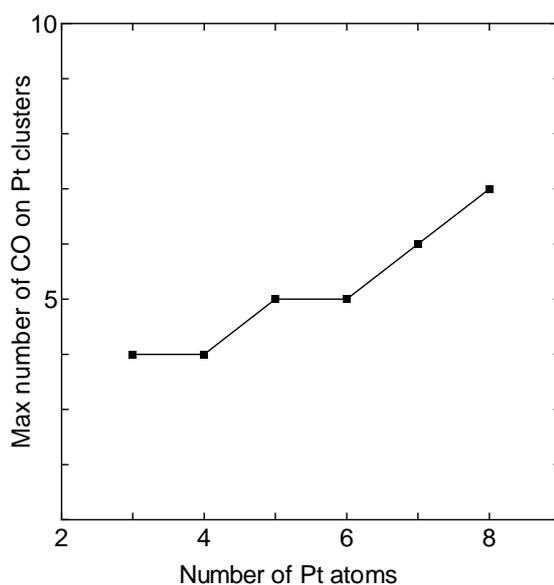


Fig.4.16 Relation between cluster size and adsorption.

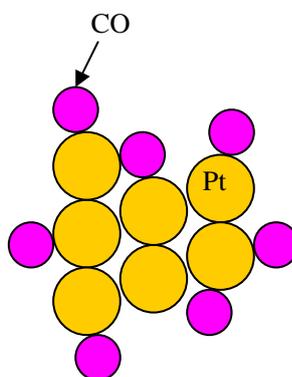


Fig.4.17 CO adsorption on Pt cluster.

4.2 総合的考察

低圧，高圧両条件において実験を行い，白金クラスターとメタノールの初期反応と，一酸化炭素の吸着の時間変化を見ることができた．ここで，低圧下での反応により，クラスターサイズが大きくなるほど2個以上の一酸化炭素が吸着する反応性が下がると推測したが，高圧下での反応により，クラスターサイズが大きくなるにつれて表面積の増大に伴い，吸着する一酸化炭素の数が増えると考えた．これらは矛盾する考えであるのだが，それぞれの条件下での反応の結果とその理由について考えた場合，この結論にたどり着いた．この2つの推測を整合させる新たな推測として，低圧下における吸着の傾向は電子軌道が支配的な役割を果たしているのに対し，高圧下における吸着は，圧力が高いためにクラスターに衝突するメタノールの数が多く，表面積に比例して衝突する数も増えるため，吸着が低圧下に比べて促進されやすいということが言える．

また，白金以外にもクロムを使ってメタノールとの反応を調べようとしたが，クラスターのピークが見えず，失敗に終わった．

第 5 章 結論

5.1 結論

本研究により以下の知見を得た．

- ・クラスターレベルでもメタノールの脱水素反応が起こり，一酸化炭素が吸着する．
- ・高圧下では白金クラスターに衝突するメタノールの分子数が多くなり，クラスターサイズに応じた数の一酸化炭素が吸着していく．
- ・低圧化では，クラスターサイズと2個以上の一酸化炭素の吸着の反応性は反比例の関係にあり，理由としては電子軌道が影響していると考えられる．
- ・メタノールの単純吸着は起こらない．
- ・白金はクラスターレベルでの議論が，マクロなレベルでの触媒の反応についても言える．
- ・白金では燃料電池の触媒としては性能に限界があるため，ほかの物質の開発が必要．

5.2 今後の課題

- ・今回の研究では触媒として白金のみを用いたが、ほかの触媒(Ru 等)でも試してみる余地はある。
- ・本研究では反応ガスにメタノールしか用いなかったが、他の反応ガスと反応させることで対照実験を行い一酸化炭素の吸着を防ぐ。
- ・今回の実験では、測定した圧力、時間、クラスターサイズが限られていたのでそれらの幅を広げて測定することで、さらに傾向を調べることが望ましい。
- ・He ガスラインからの混入と思われる水のスペクトルが目立った。ガスラインやその他の水の混入経路と思われる箇所をもう一度見直し、装置内部をよりクリーンに保つ必要がある。
- ・装置が安定せず、また装置に関する知識不足もあり、実験の行えないことがしばしばあった。より知識を深め、装置の持つ能力をいかせるようにすることが必要である。
- ・特定の周波数のノイズを受けることがよくあり、なかにはシグナルよりも大きなノイズが出ることもあった。ノイズを押さえ、小さなシグナルでも見やすくする必要があり。

謝辞

丸山研に入ってから、卒論を書くまでに多くの方のお世話になりました。FT-ICR の装置の使い方やご機嫌取りの方法を 1 から教えてくださり、一緒に実験したり、競馬に行ったり、卒論作成に夜中まで付き合ってくださいました吉松さん、小泉さんには特にお世話になりました。また、千足さんにはグラフやパワーポイントの使い方をおしえていただきありがとうございました。向かいと隣の席になった塩見さん、門脇さんとはいろいろな世間話をしましたね。門脇さんは基督教の布教とミュージシャンという夢にむかってがんばってください。宮内さん、大場さん、平間さんにはいろいろな場面でご機嫌取りをいれてもらったので楽しかったです。秋に行った那須高原でのキャンプで裸になった石川さんと脱がせた佐藤さんの絡みは非常に面白かったです。ぜひ吉本興業を目指してください。同じ 4 年生の北村君はなかなか味のある人だと、塩見さんや平間さんとのトークを見て、感じました。今後がんばってください。最後になりましたが、丸山先生や職員の方々には大変お世話になりました。心よりお礼申し上げます。

(四月以降も研究室に来ることがあるかもしれないのでそのときはよろしくお願いします。また、何人かの人とは学会で会うかもしれないのでそのときもよろしくお願いします(-_-;)。)

参考文献

- [1]Shanwen Tao and John T.S.Irvine,Nature Materials 2, 320-323(2003)
- [2]岡田 達弘, 矢野 啓, 小野 千里: 家庭用固体高分子形燃料電池電極用の新触媒, 工業材料, Vol.53, No.1, 72-75(2005)
- [3]M.Saito, K.Hayamizu, and T.Okada, J.Phys.Chem, 109, 3112-3119(2005)
- [4]Z.G.Yang, K.S.Weil, D.M.Paxton, and J.W.Stevenson, 2002 Fuel Cell Seminar
- [5]Jian Xie, David Wood, Douglas Blom, and Wayne Smith, Electrochemical Society Meeting, Fall 2003
- [6]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
- [7]三好 龍, 杉本 渉, 村上 泰, 高須 芳雄, 表面科学 vol.23, No. 8, pp 503-508, 2002
- [8]Jeff.Greeley and Manos.Mavrikakis, J.Am.Chem.2002, 124, 7193-7201
- [9]丸善株式会社, "化学便覧 基礎編"
- [10]Gibson, K.D.; Dubois, L.H. Surf. Sci. 1990, 233, 59-64
- [11]Sexton, B.A. Surf. Sci. 1981, 102, 271-281
- [12]Henkelman, G.; Jonsson, H. J. Chem. Phys. 2000, 113, 9978-9985
- [13]Ulitsky, A.; Elber, R. I. Chem. Phys. 1990, 92, 1510-1511
- [14]J.H.Hirschenhofer, D.B.Stauffer, R.R.Engeleman, and M.G.Klett, Fuel Cell Handbook, November 1998
- [15]Masahiko, Ichihashi, Tetsu. Hanamura, Ramkuber, T. Yadav, and, Tamotsu. Kondow J. Phys. Chem. A, 2000, 104, 11885-11890
- [16]Irion, M.P.; Schnabel, P.; Selinger, A. Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. 1990, 94, 1291
- [17]Demuth, J.E.; Ibach, H. Chem. Phys. Lett. 1979, 60, 395
- [18]Knickelbein, M.B. Chem. Phys. 1986, 85, 1198
- [19]Jarrold, M.F.; Bower, J.E. J. Chem. Phys. 1987, 87, 5728
- [20]Richter, L.J.; Ho, W.J. Chem. Phys. 1985, 83, 2569
- [21]Yu Ye Tong, Hee Soo Kim, Panakkattu K. Babu, Piotr Waszczuk, Andrzej Wieckowski, and Eric Oldfield J. AM. Chem. Soc. Vol. 124, No.3, 2002
- [22]Special Issue on Energy. Science 1999, 285, 682-685
- [23]Fuel Cell Magazine April. May 2003
- [24]J.Christopher Brown, Erdogan Gulari, Catalyst Communications 5 (2004) 431-436
- [25]A.Manasilp, E.Gulari, Appl. Catal. B: Environ. 37 (1) (2002) 17-25
- [26]Las Alamos National Laboratory DOE Hydrogen Program FY 2004 Progress Report.
- [27]Yeo, Y.Y.; Vattuone, L.; King, D.A. J. Chem. Phys. 1997, 106, 392-401
- [28]Rush, B.M.; Reimer, J.A.; Cairns, E.J. J. Electrochem. Soc. 2001, 148, A137-A148
- [29]van der Klink, J.J.; Brom, H.B. Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. 2000, 36, 86-201
- [30]T.Tsoncheva, S. Vankova, D. Mehandjiev, Fuel 82 (7) (2003) 755.
- [31]Minh, N.Q. Ceramic fuel cell. J. AM. Ceram. Soc. 76, 563-588
- [32]Crown, A.; Moraes, I.R.; Wieckowski, A. J. Electron. Chem. 2001, 500, 333-343

[33]Wang,P.-K.;Ansermet,J.-P.;Rudaz,S.L.;Wang,Z. Y.;Shore,S.;Slichter,C.P.;Sinfelt,J.H.Science
1986,234,35-41

以上

1-70 ページ 完

卒業論文

平成 18 年 2 月 3 日 提出

40212 須山 直紀