

修士論文

FT-ICR による遷移金属クラスターと有炭素分子との化学反応

通し番号 1-73 ページ 完

平成 18 年 2 月 10 日 提出

指導教員 丸山 茂夫 教授

46189 吉松 大介

## 目次

<b>第1章</b>	<b>序論</b>	
1.1	背景	5
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	8
1.3.2	ACCVD 法	9
1.4	これまでの研究	10
1.5	本研究の目的	13
<b>第2章</b>	<b>実験</b>	
2.1	実験装置	15
2.1.1	実験装置概要	15
2.1.2	超音速クラスタービームソース	16
2.1.3	FT-ICR 質量分析装置	17
2.1.4	反応ガス	18
2.1.5	6Tesla 超伝導磁石	19
2.1.6	光学系	20
2.1.7	制御・計測システム	21
2.2	FT-ICR 質量分析の原理	24
2.2.1	基本原理	24
2.2.2	サイクロトロン運動の励起(excitation)	25
2.2.3	イオンの閉じ込め(trap)	26
2.3	励起波形と検出波形	28
2.3.1	離散フーリエ変換	28
2.3.2	SWIFT による励起	29
2.3.3	検出波形と時間刻み	33
2.3.4	実際の流れ	34
2.4	質量選別	36
2.4.1	減速管による質量選別	36
2.4.2	SWIFT 波による質量選別	37
2.5	実験条件	38
2.5.1	金属試料	38
2.5.2	反応ガス	38
<b>第3章</b>	<b>結果・考察</b>	
3.1	実験の概要	40
3.2	コバルトクラスター	41

3.3	エチレンとの反応	43
3.4	アルコールとの反応	48
3.4.1	エタノールとの反応	48
3.4.2	ジエチルエーテルとの反応	52
3.4.3	エタノール2分子吸着についての考察	54
3.4.4	ジメチルエーテルとの反応	56
3.4.5	メタノールとの反応	60
3.5	コバルトクラスターの反応性	65
第4章	結論	
4.1	結論	68
4.2	今後の課題	69
	謝辞	70
	参考文献	71

# 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、 $C_{60}$ のみが極端に多量に観測されることから、 $C_{60}$ 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、 $C_{60}$ をバックミンスターフラーレン、バッキーボールと呼び、 $C_{60}$ 以外の $C_{70}$  (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 $C_{60}$ や $C_{70}$ 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

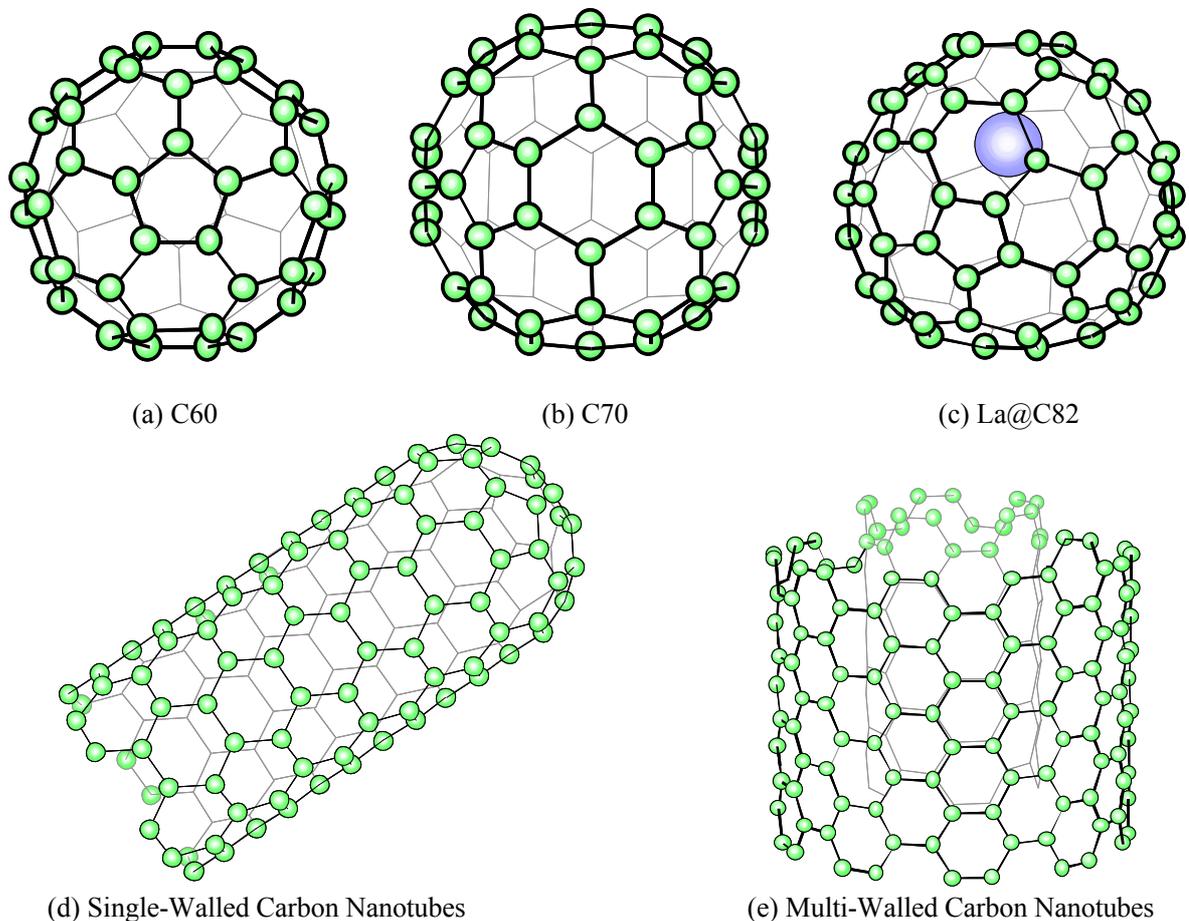


Fig.1.1 Fullerene family

(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 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ブした  $K_3C_{60}$  の超伝導特性 ( $T_c=18$  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.

## 1.2 工学的応用

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、平面型ディスプレイ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、ネットワーク構造や直径、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 SWNTs の生成方法

#### 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°C に保たれたオープ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

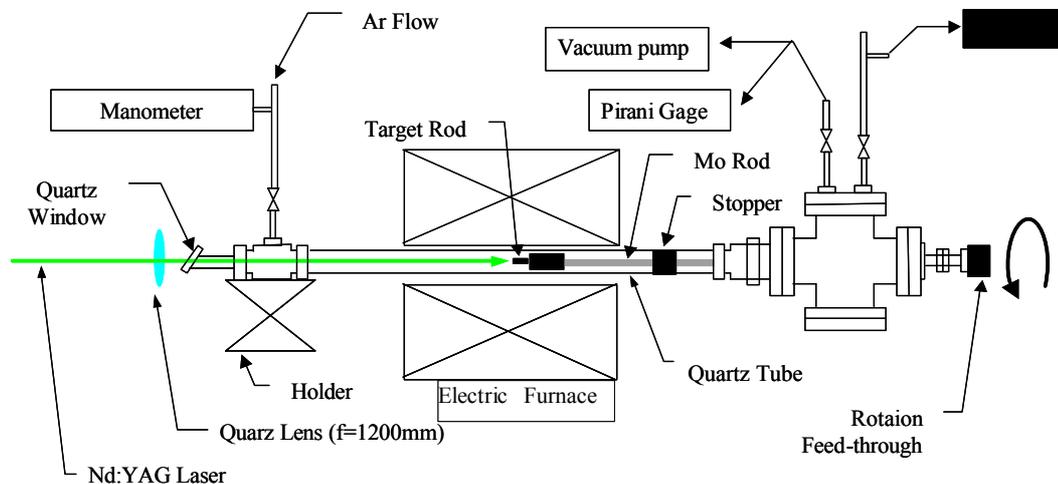


Fig. 1.2(a) Laser Ablation Technique

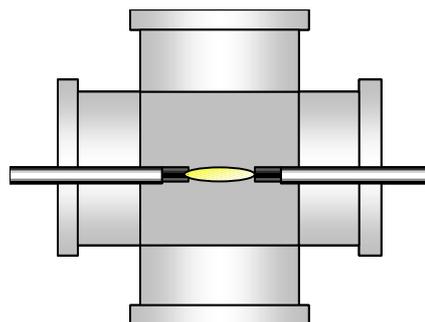


Fig.1.2(b) Arc discharge technique

ープ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(CH<sub>4</sub>)やエチレン(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)，アセチレン(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)，ベンゼン(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)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な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) $CO+CO \rightarrow C+CO_2$ 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

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．

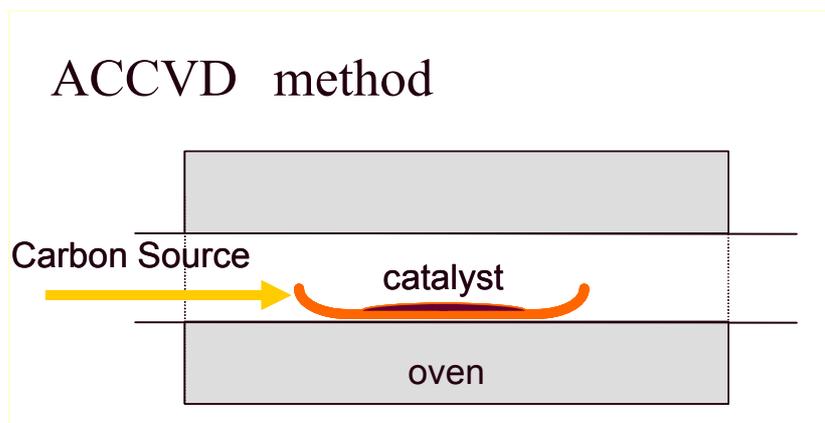


Fig.1.3 ACCVD method.

#### 1.4 これまでの研究

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 Fig.1.5-1.8 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．

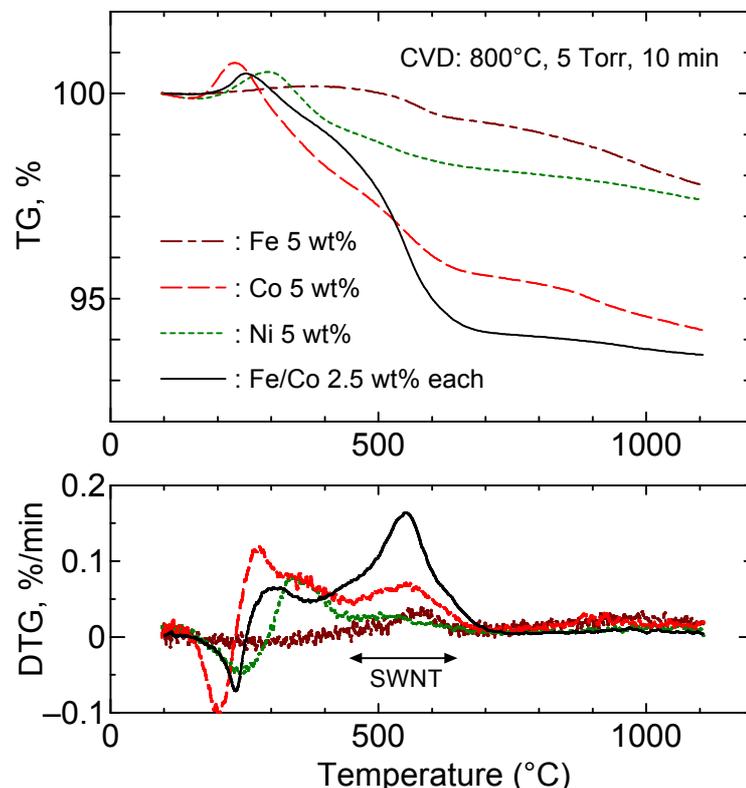


Fig.1.4 TG and DTG curves measured from as-prepared SWNTs grown from Fe, Co, Ni, and Fe/Co catalyst.

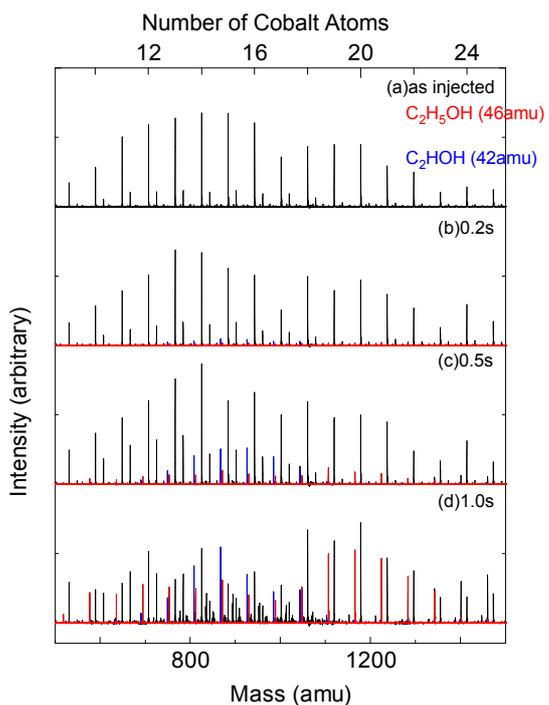


Fig. 1.5 Chemical reaction of cobalt clusters with  $C_2H_5OH$ .

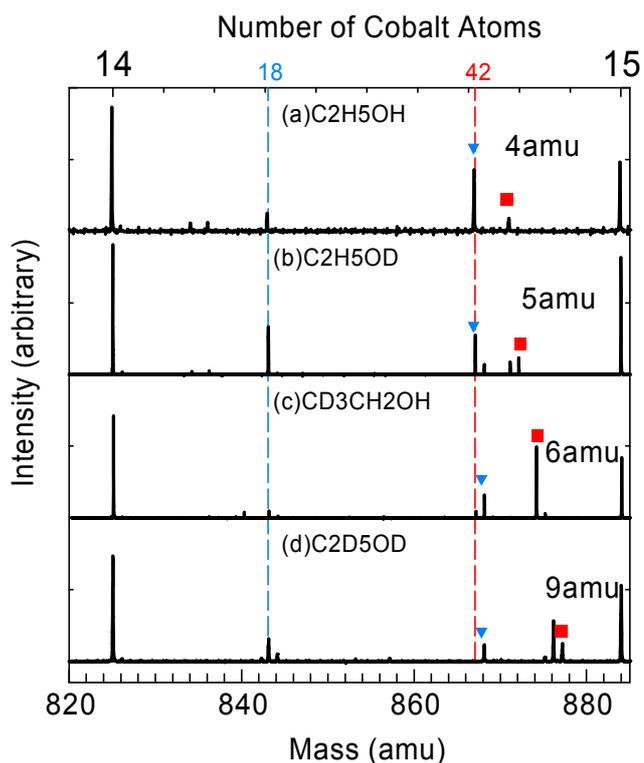


Fig. 1.6 Isotope experiment of cobalt clusters.

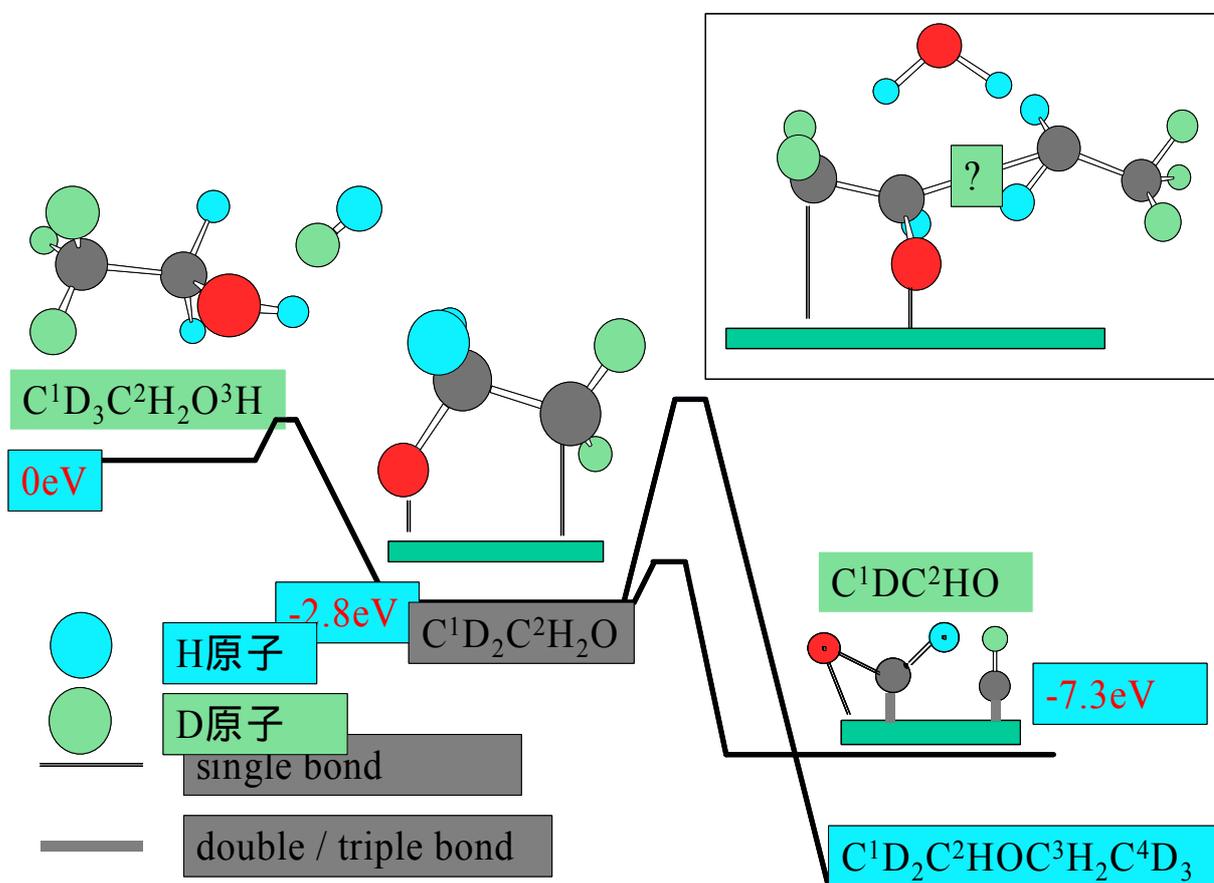


Fig. 1.7 Reaction mechanism of cobalt cluster with ethanol.

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．

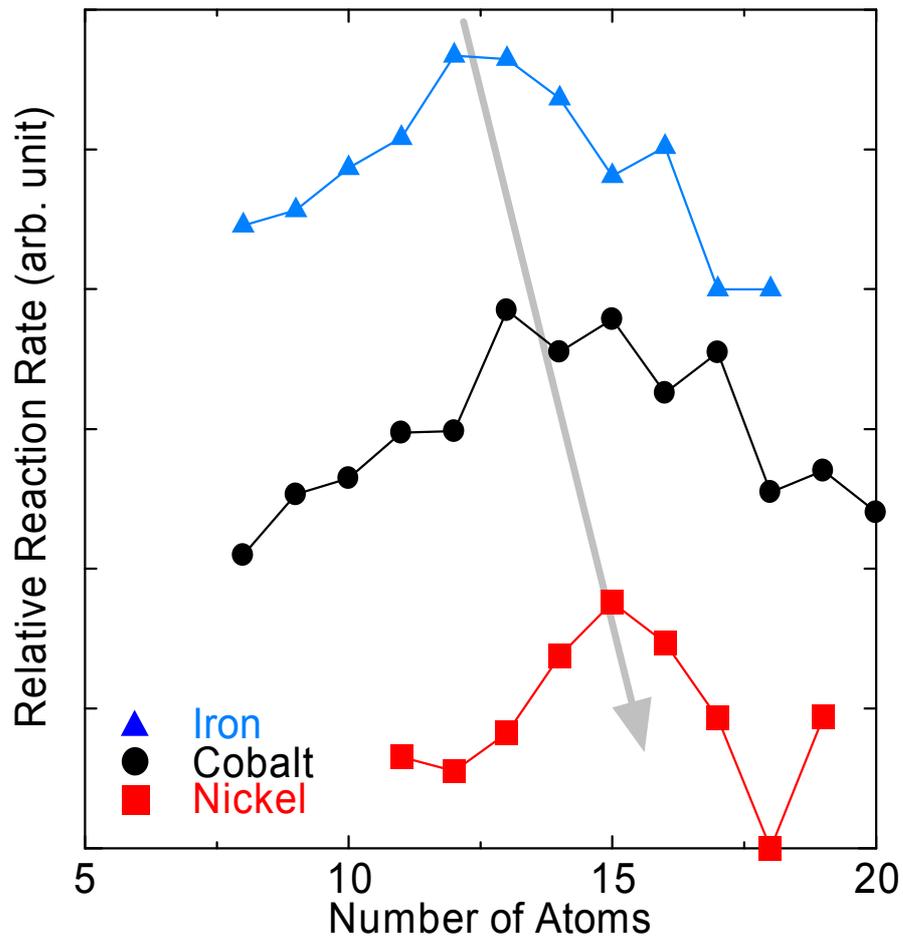


Fig. 1.8 Comparison of relative rate constant.

## 1.5 本研究の目的

これまでに述べたように SWNTs に関する研究は大量合成とその応用に関するものが大半を占めているが、SWNTs の生成過程についての理解は進んでいない。実際 SWNTs 生成に用いる触媒に Fe, Co, Ni 単体で用いるよりも Fe/Co, Co/Mo のような合金を用いる方が良いと実験的にしか理解されていない。また、CVD に使う炭素源の種類によって SWNTs の品質が変わることから生成過程の中でも炭素源による初期反応の違いを知ることは非常に重要である。さらにはカーボンナノチューブ生成過程における初期反応は、触媒と炭素源がクラスターレベルでの化学反応が起きていると考えられおり、ますます現実的なレベルで現象の解明が求められている。以上のことから本研究では、SWNTs 生成に関わる触媒の中でも特に核となっていると考えられているコバルトクラスターと、CVD に用いられる炭素源との化学反応に着目した。

そこで本研究の目的はコバルトクラスターを生成し有炭素分子との反応を通して、SWNTs 生成過程の初期段階を明らかにすることを目的とする。

クラスターの化学反応に関する研究は世界的にも報告が少なく、本研究はクラスター科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 (300l/s) が電磁バルブを介して直列につないであり、背圧  $3 \times 10^{-8} \sim 3 \times 10^{-10}$  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。

### 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]。

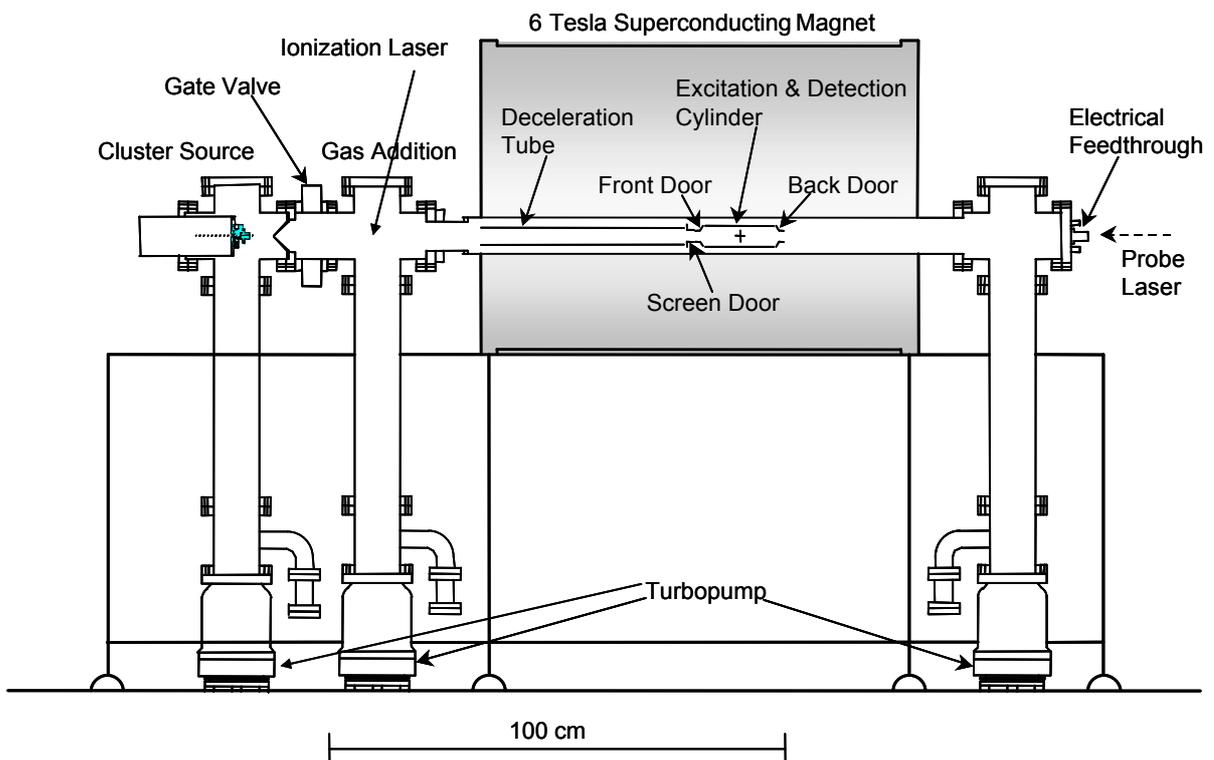


Fig.2.1 Experimental apparatus (FT-ICR mass spectrometer).

約  $10^{-8}$  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 (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、 $1.8 \times 10^3$  m/s であると見積もられている。

サンプルホルダーはアルミニウム製であり、これに直径 10mm、厚さ 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

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

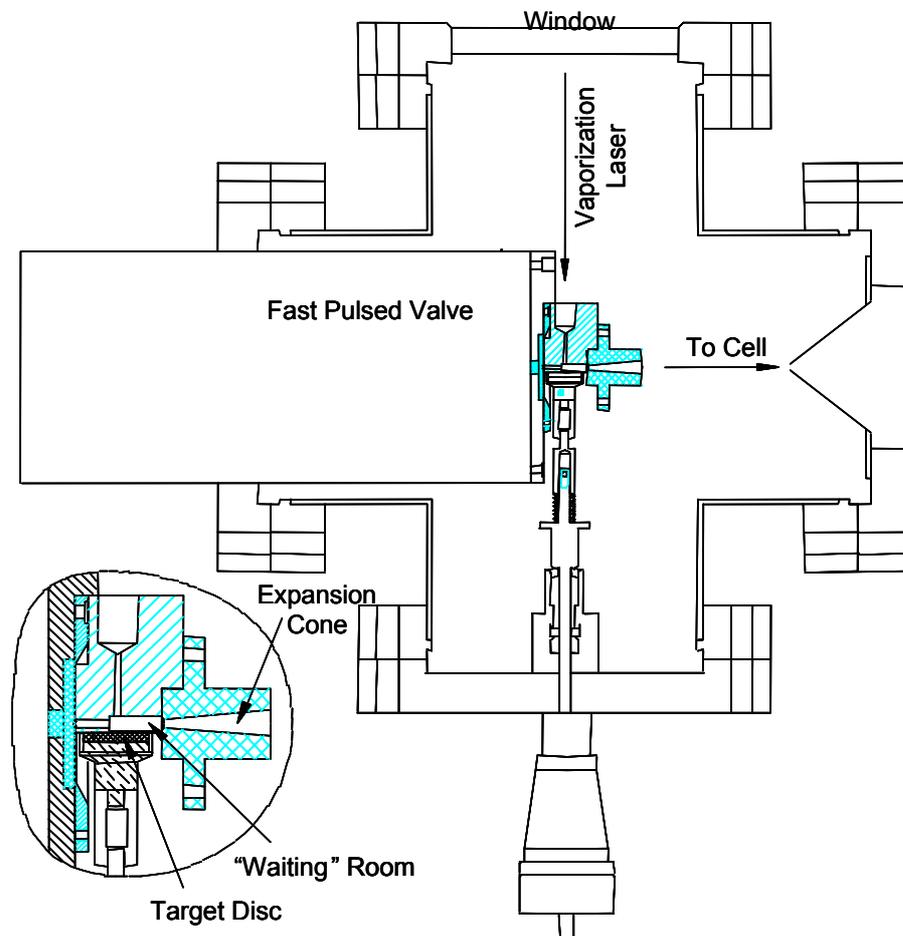


Fig.2.2 Cluster beam source of FT-ICR.

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 50  $\mu$ 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

### 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過してセル部に入ることができる。

FT-ICR 質量分析装置はトラップを行うことにより、クラスターをある程度の時間(~数秒)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。

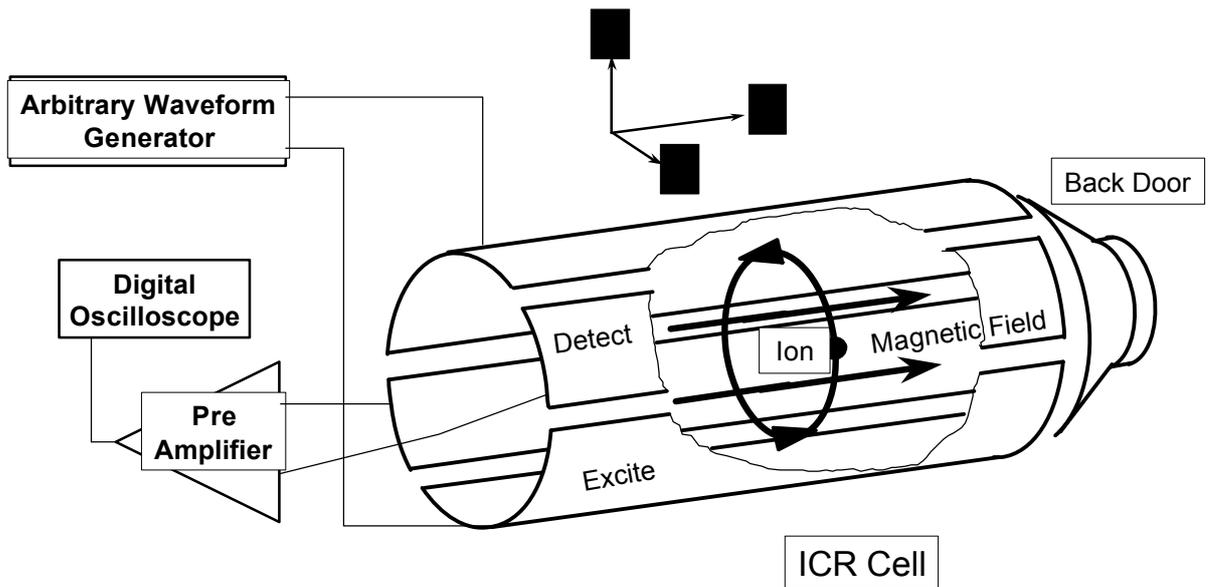


Fig. 2.3 Schematic view of FT-ICR cell.

#### 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  $1 \times 10^{-8}$  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の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 )

## THE MULTI-CHANNEL IOTA ONE

製造元 General Valve Corporation

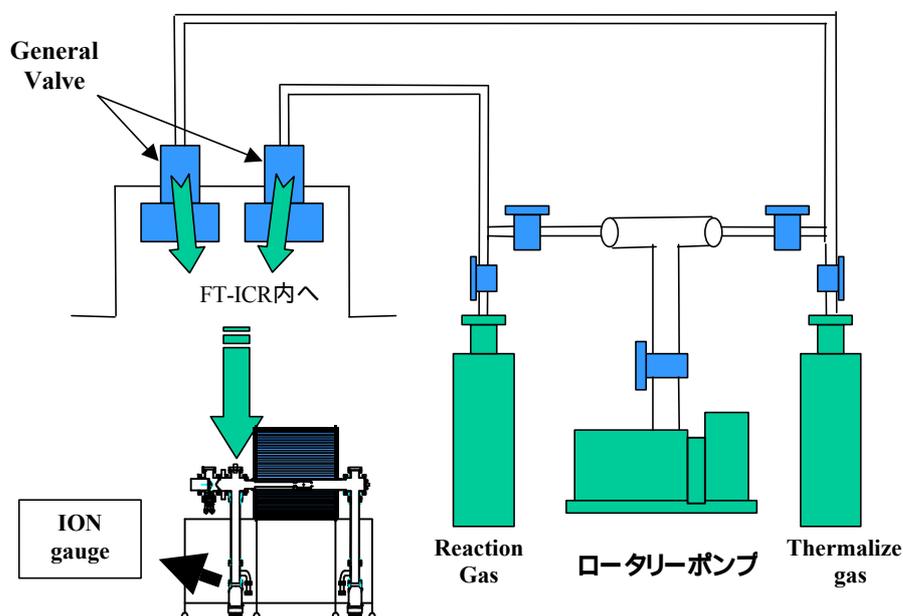


Fig. 2.4 Schematic view of a gas line and a thermalize gas line.

## 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であり、超伝導状態を保つため、常に全体が液体ヘリウムに浸かった状態で磁場を発生させている。FT-ICR 質量分析装置においては高分解能の質量スペクトルを得るために、磁場の均一度が極めて重要である。よって磁

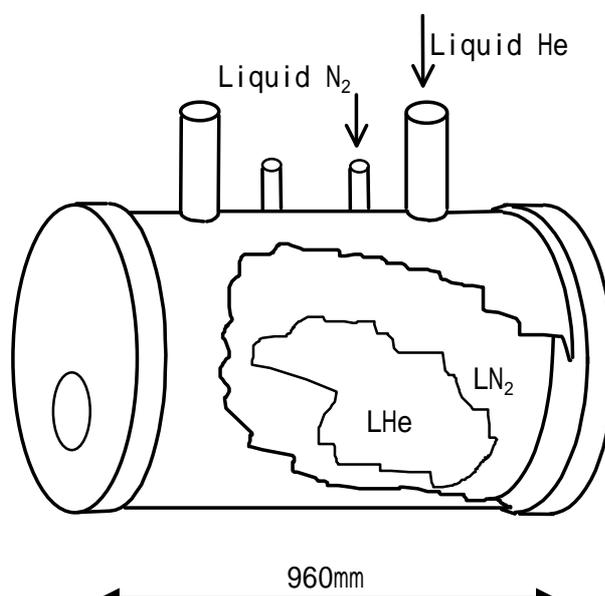


Fig. 2.5 6Tesla super conduct magnet.

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、液体ヘリウムが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 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。

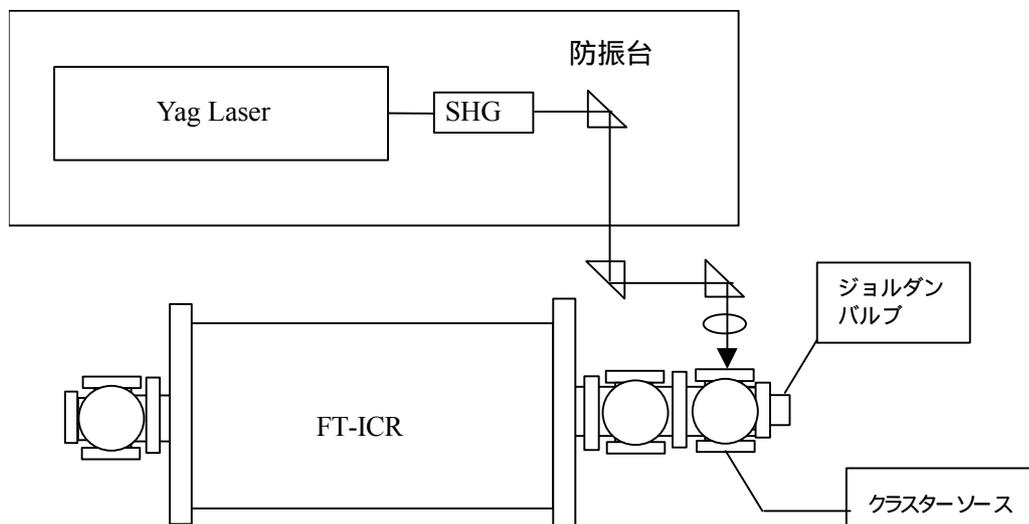


Fig. 2.6 Optical system of FT-ICR.

### 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

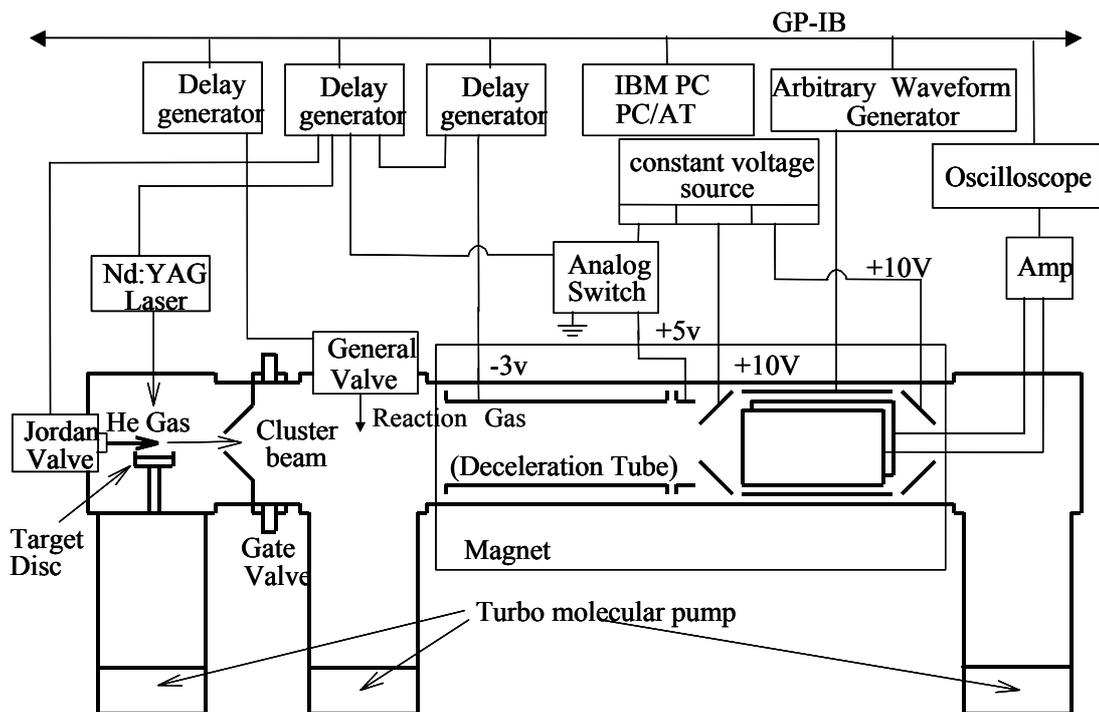


Fig.2.7 Control and measurement system.

## 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

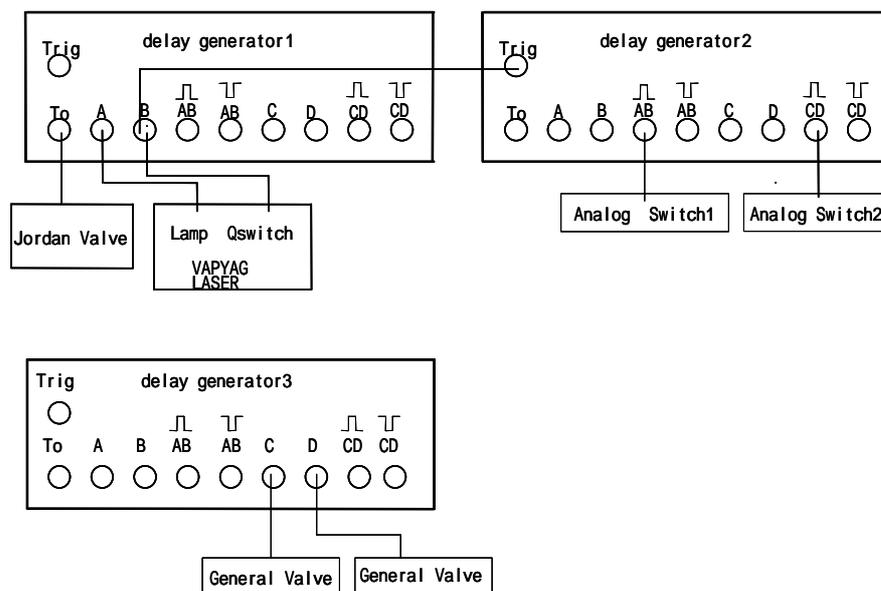


Fig.2.8 Delay pulse generators connection.

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。

## 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。

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  $\omega$  とすると

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

これより、周波数  $f$  で表すと

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

となる。これよりイオンの円運動の周波数はその速度によらず比電荷  $q/m$  によって決まることがわかる。クラスターイオンの電荷  $q$  は、蒸発用のレーザーパワーがそれほど大きくない場合、ほとんどの場合電子 1 価であるため(パワーが大きいと多光子イオン化と同じ原理により 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。

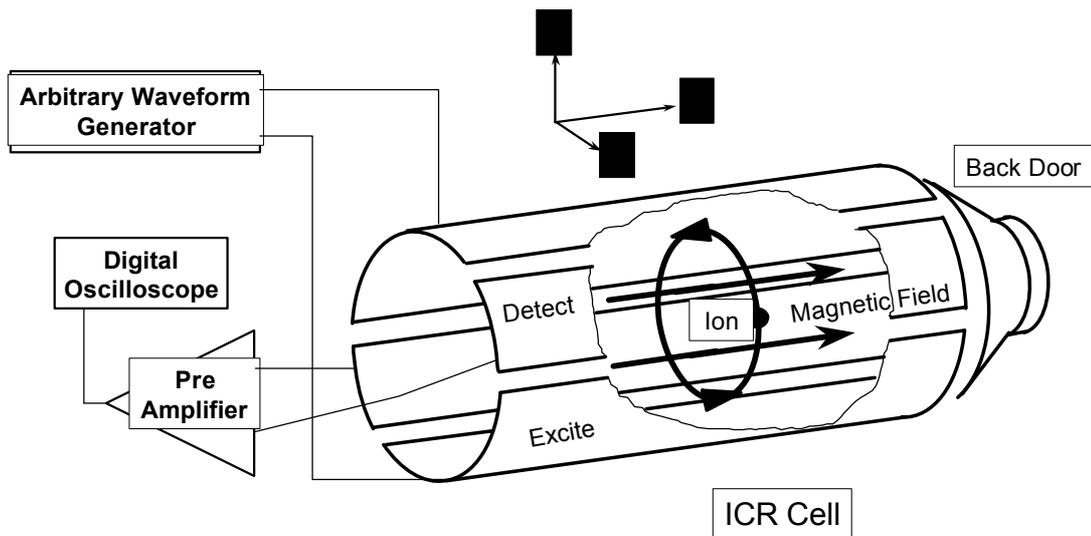


Fig.2.9 Schematic view of ICR cell.

### 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

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

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

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

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

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

と書き換えられ、これを解いて(5)式に代入すると

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

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．

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

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

(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．

### 2.2.3 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

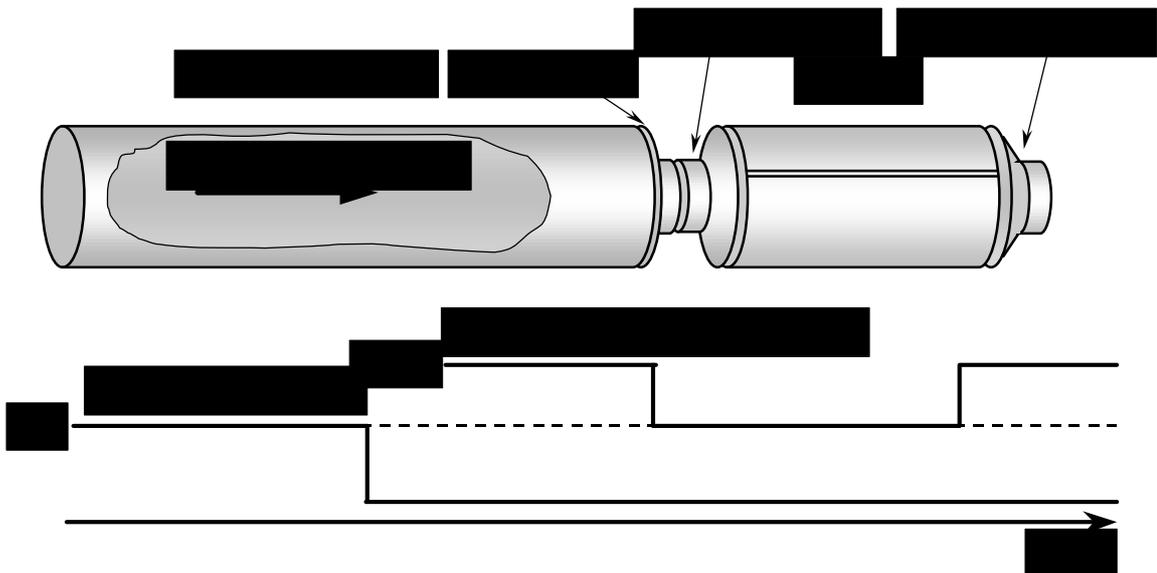


Fig. 2.10 Mass analysis tubes layout and ion trap timing chart.

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 .

## 2.3 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。

### 2.3.1 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。

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

もっとも普通の状況では関数  $h(t)$  は時間について等間隔に標本化される。データの点数  $N$  点、時間刻み  $T$  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

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

でフーリエ変換を表す。あとは積分(10)式を離散的な和

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

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

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

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、

$h(t)$ に $h_n$ を対応させる

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

と書くこともできる。

ここまでは(13)式の $k$ は $N/2$ から $N/2$ まで動くものと考えてきた。しかし(13)式そのものは $k$ についての周期関数（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 $N/2$ 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 $0 < f < 1/2T$ は $1/2T < f < 1/2T$ に、負の周波数 $-1/2T < f < 0$ は $N/2 < k < N/2$ に対応する。 $k = N/2$ は $f = 1/2T$ ,  $f = -1/2T$ の両方に対応する。

このとき、離散逆フーリエ変換 $h_n (= h(nT))$ は次式のようになる。

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

### 2.3.2 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 $E_x$ ,  $E_y$ 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

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

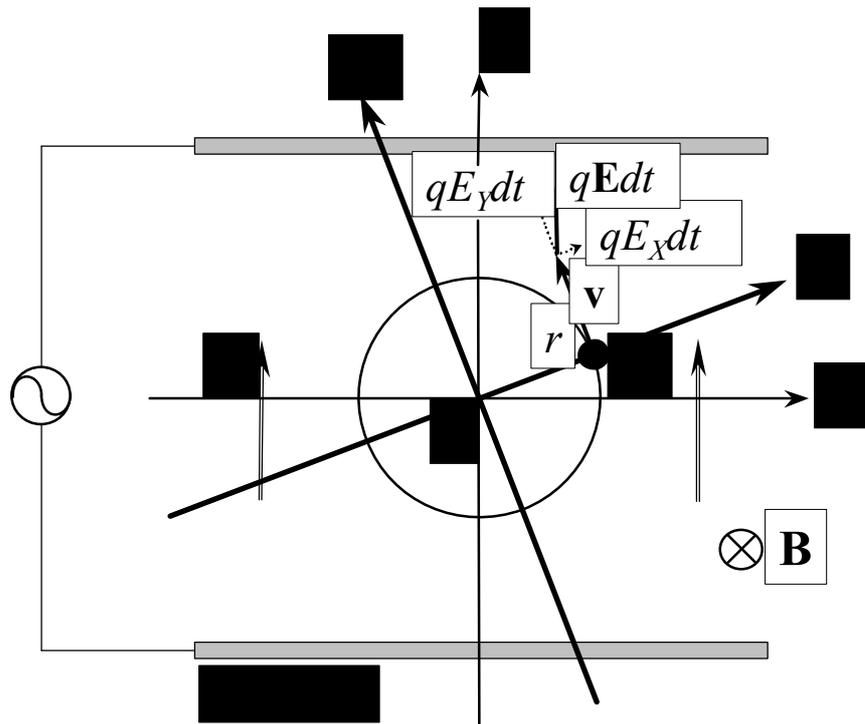


Fig.2.11 Disposition of excite electronodes and X-Y coordinate.

となる．ここでイオンに力積  $qE dt$  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

$$\begin{aligned} m dv &\approx e E_y dt \\ \approx \frac{dv}{dt} &\approx \frac{e E_y}{m} \end{aligned} \quad (17)$$

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

$$\frac{dr}{dt} \approx \frac{E_y}{B} \quad (18)$$

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  $x-y$  座標系で見ると位相は角速度  $\omega = qB/m$  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  $\theta_t$  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  $\theta_t$  からの位相差を  $\theta$  とすると

$$\theta \approx \theta_t + \frac{qE_x dt}{mv} \approx \theta_t + \frac{E_x}{rB} dt \quad (19)$$

が成り立ち， $\theta$  の微分方程式(20)が得られる．

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

まとめると  $r, \theta$  は次の微分方程式に従う。

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

次にイオンの固有角速度  $\omega$  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  $\omega t$  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

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

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

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

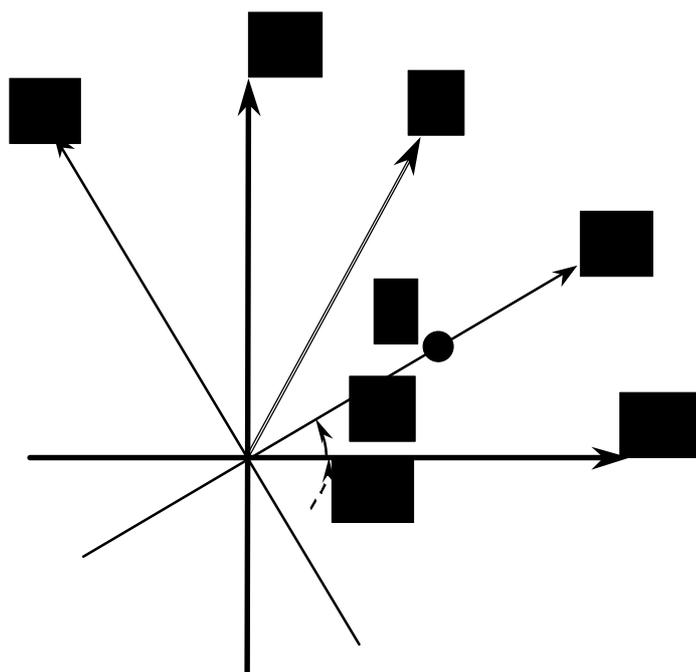


Fig.2.12  $x'-y'$  and  $X-Y$  coordinates relation.

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

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

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  $\theta$  回転させたものが  $x'$ - $y'$  座標系だから

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

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

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

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

$$r = |Z'(T)| = \left| \frac{1}{B} \int_0^T E(t) e^{i\theta t} dt \right| \quad (30)$$

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

となる。Fig.2.11 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  $\theta$  のイオンの回転半径  $r$  は  $E(t)$  のフーリエ変換の  $\theta$  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  $h_n (= h(\theta t) E(t))$ 、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

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

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

となる。よって(30)式より

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

ゆえに、周波数  $k\theta F$  に対して半径  $r$  を希望するときは

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

となるデジタルデータを作成しておき、それを逆フーリエ変換した  $h_n$  を励起電極にかける変動電場とすればよい。

### 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。

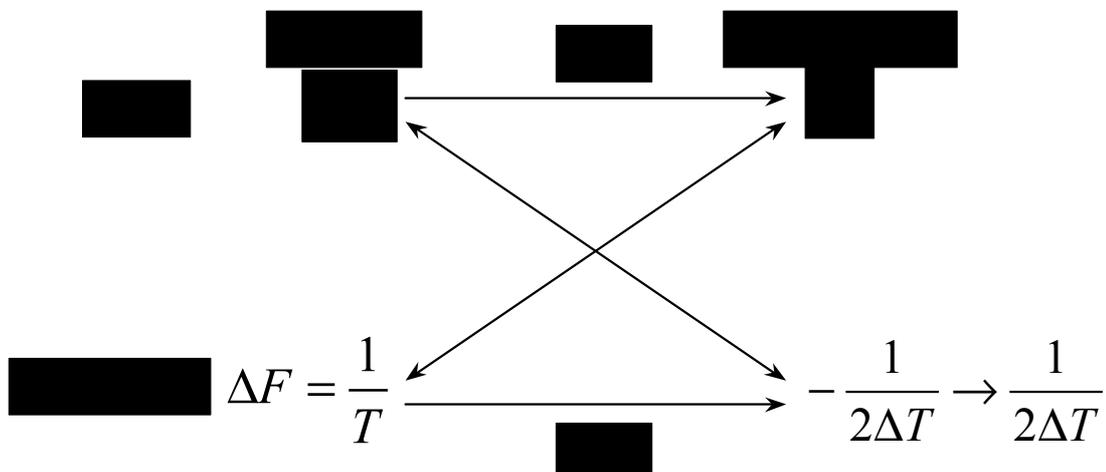


Fig. 2.13 Relation among time division, frequency division, total time and total frequency.

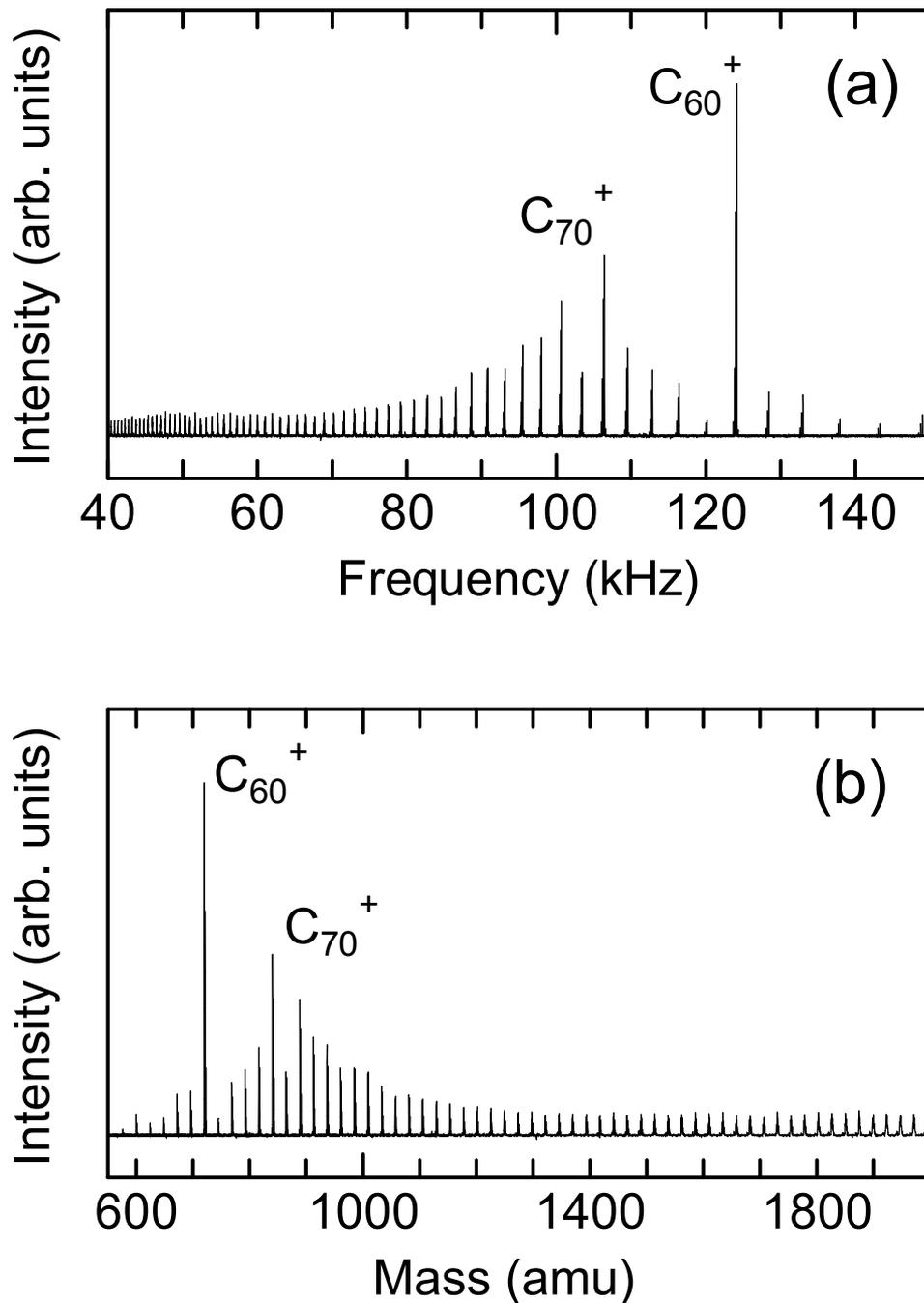


Fig. 2.14 Conversion of spectra (a)frequency, (b)mass.

#### 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、 $C_{60}$  (123.8 kHz) に対応するピークが明瞭に観察される。

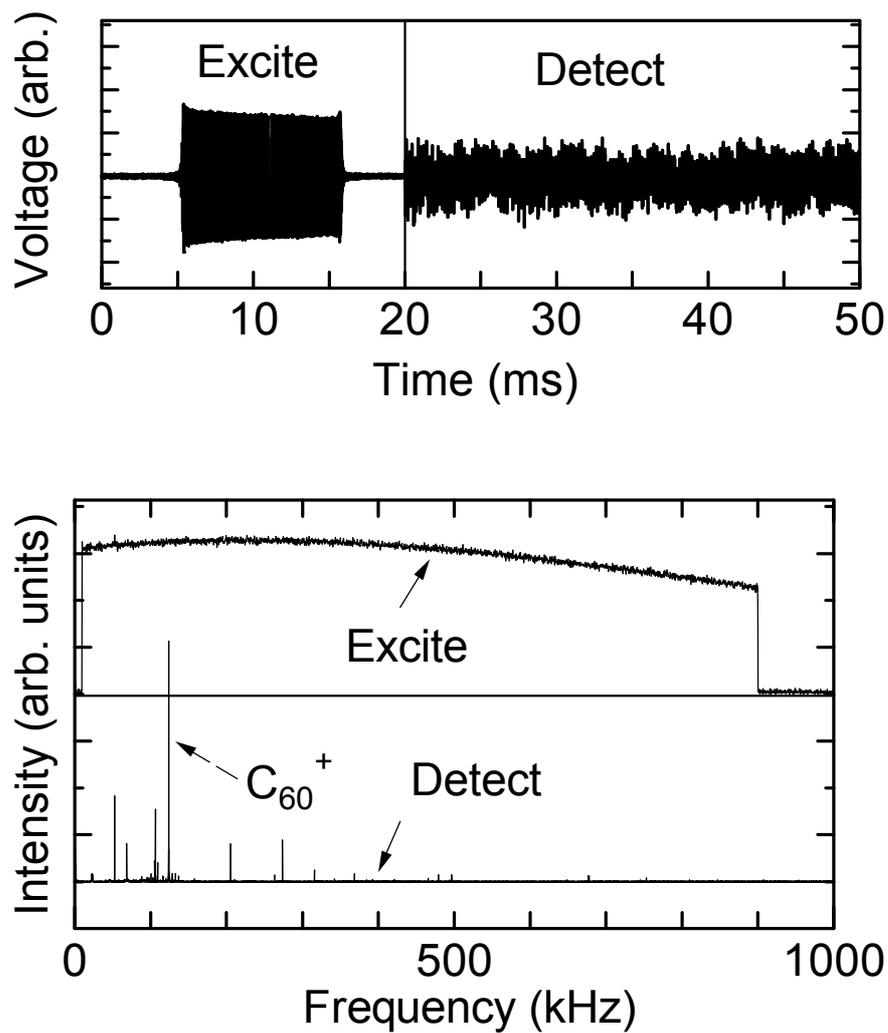


Fig. 2.15 Excite and detect waves example( $C_{60}$ ).

## 2.4 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。

### 2.4.1 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 $-10\text{ V}$  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、 $-20\text{ V}$  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 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( $\text{Si}^{28}$ : 92.23%,  $\text{Si}^{29}$ : 4.67%,  $\text{Si}^{30}$ : 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。

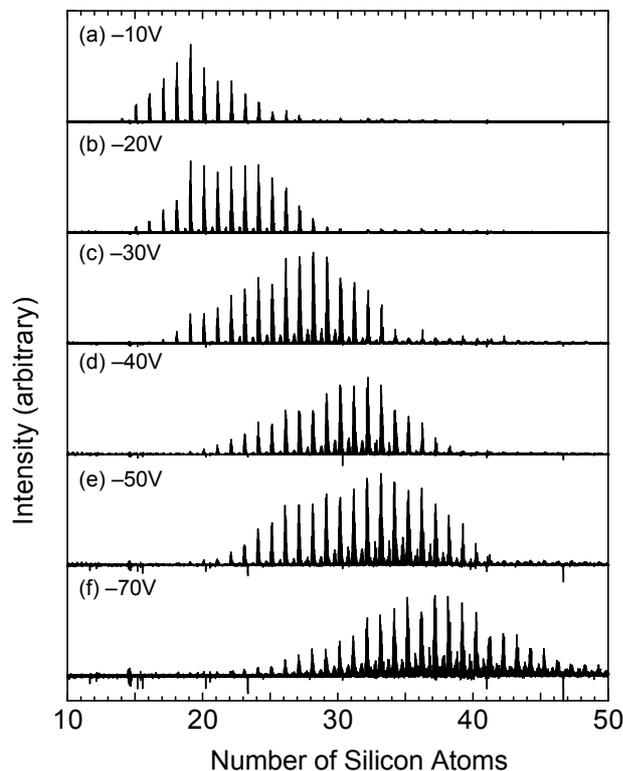


Fig.2.16 Mass selection by deceleration tube.

### 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  $\text{Si}_{20}$ ,  $\text{Si}_{23}$ ,  $\text{Si}_{26}$  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.2.17(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  $\text{Si}_{20}$ ,  $\text{Si}_{23}$ ,  $\text{Si}_{26}$  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.2.17(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。

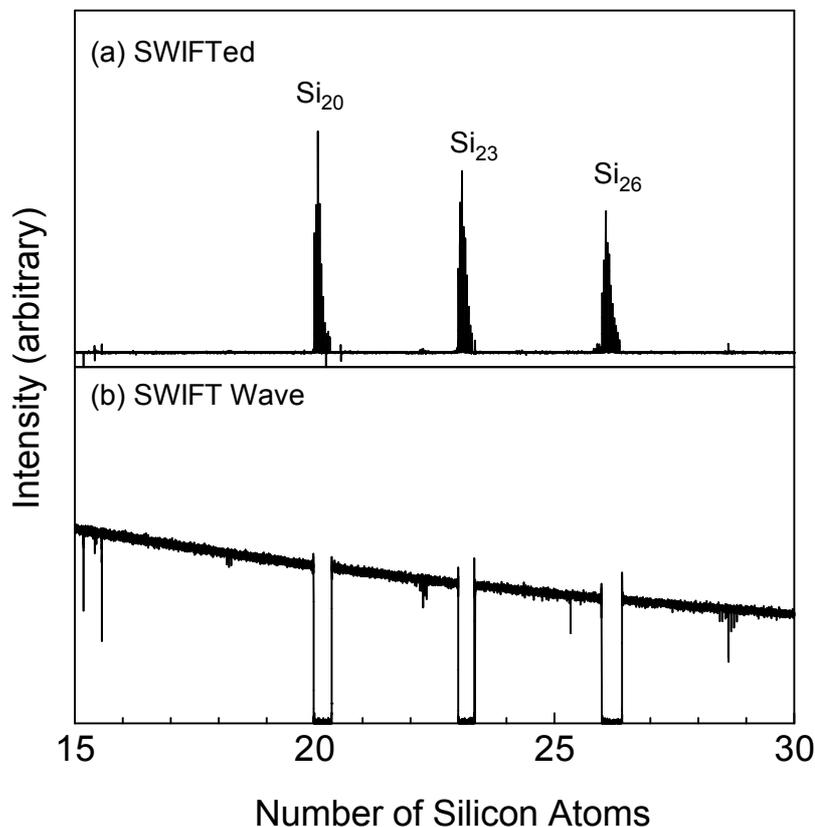


Fig.2.17 SWIFT wave example.

## 2.5 実験条件

### 2.5.1 遷移金属試料

本実験では SWNTs 触媒金属として使われているコバルトを取り扱う。

- ・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 SWNTs 生成に一般的に使われるエタノール, メタン, エチレンと, その得られた結果を比較及び考察するために用いたメタノール, エーテルなどである。

- ・エタノール(和光純薬工業株式会社)
- ・メタノール(和光純薬工業株式会社)
- ・メタン(高千穂化学工業株式会社)
- ・エチレン(高千穂化学工業株式会社)
- ・ジメチルエーテル(高千穂化学工業株式会社)
- ・ジエチルエーテル(和光純薬工業株式会社)

## 第3章 結果と考察

### 3.1 実験の概要

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,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 5~7s 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 3.9 kA,(4)は 435  $\mu$ s 程度である．

(5)はセル内に残したいクラスター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 30 V 程度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の到着時間が分かっているため固定とした．

### 3.2 コバルトクラスター

少数の原子が集合して形成されるクラスターは、構成原子数が一つ変化しただけでその物性や反応性が劇的に変化するような特異性を持っている。そのためクラスターのサイズを一つのパラメータとして物性研究がとりおこなわれるなどバルクとは全く異なる扱いを受けている。これがクラスターが新規物質系として注目を集める理由であるが、とりわけ遷移金属は触媒として現在でも広範囲に応用されていることから、固体金属状態とは異なる物性を持つと予想されるクラスター状態での反応性などにますます興味が集まっている。このような理由で遷移金属のクラスターに関する研究は 3d 族 (Ti, V, Co, Ni, Fe, ...) だけでなく 4d 族 (Pd, Ag), 5d 族 (Pt, Au) など盛んに行われている。

カーボンナノチューブ生成過程における初期反応は、触媒と炭素源がクラスターレベルでの化学反応が起きていると考えられる。そこでナノチューブの生成触媒の中で最も中心的な役割を担っていると考えられるコバルトに注目した。コバルトはカーボンナノチューブ生成以外でも多くの工業的応用に使用されており、その触媒反応に関する研究は多くなされている[15-19]。本研究ではコバルトクラスターの化学反応について見ていくことにする。

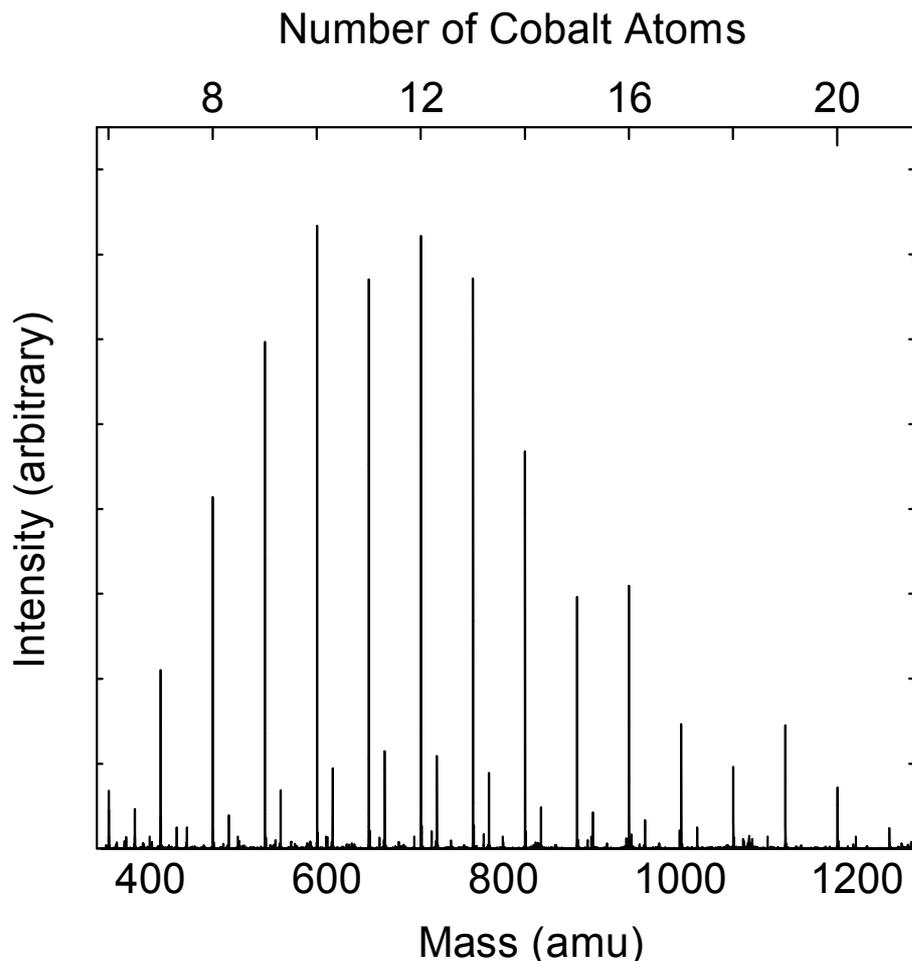


Fig. 3.1 Mass spectra of as injected cation cobalt clusters.

Fig. 3.1 は FT-ICR により生成されたコバルトクラスターの質量スペクトルである . 下側の横軸が原子質量単位 , 上側横軸がコバルト原子数で表している . コバルトは天然同位体が存在しないため , 全てのサイズのクラスターの質量が一意に決まる . コバルト原子の質量は  $58.9\text{amu}$  で , 本実験で得られたスペクトルも  $58.9\text{amu}$  の倍数の位置に立っている事が分かる . したがって Fig. 3.1 では 6-21 量体が見えている . FT-ICR の減速電圧を変えることでクラスターの測定領域を任意に変えることができるが , 22 量体以上のコバルトクラスターの正イオンは測定できなかったので減速電圧を  $30\text{V}$  に固定して実験を行うものとした .

Fig. 3.2 は , Fig. 3.1 のスペクトルの 10 量体部分を拡大したものである . コバルト 10 量体の親ピークから  $18\text{amu}$  大きいところに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メント調整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. 3.1 でコバルトクラスターのピークの間に見えるピークはコバルトクラスターに水分子が吸着しているものである . できるだけ水分子の吸着を減らすよう実験装置の環境を整えてはいるが , 現状では水の混入は避けられない実験環境となっている .

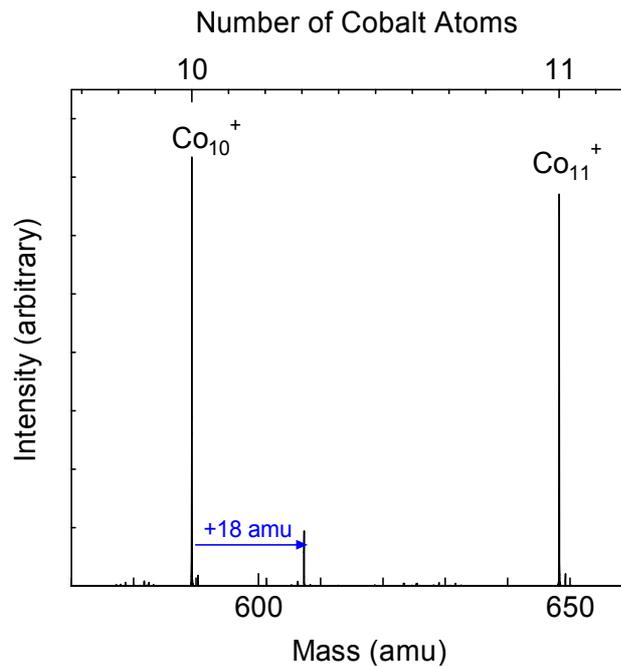


Fig. 3.2 Mass spectra of cobalt clusters with 10atoms.

### 3.3 エチレンとの反応

エチレンは数 mm 程度の長さのカーボンナノチューブ生成を可能とする Super Growth 法[20]やナノチューブの生成用ガスとして一般的に使われている．コバルトクラスターとエチレンの反応を知ることは，ナノチューブの生成機構を知る重要な手がかりになると考えられる．

そこで本実験ではコバルトクラスターとエチレンとの反応を行った．レーザー蒸発法にて生成されたコバルトクラスターを  $1 \times 10^{-8}$  Torr 程度に制御されたガス雰囲気下に置いて測定した．得られたスペクトルを Fig. 3.3 に示す．下側の横軸に原子質量単位数，上側横軸にコバルト原子数で表している．Fig. 3.3(a) は反応前のコバルトクラスター，(b), (c) と反応時間を変化させ反応経過を追っている．赤いスペクトルはエチレン分子が 1 つ単純吸着したと思われるものを示し，青いスペクトルはエチレン分子より 2 amu 質量の小さな分子が吸着したものを示している．この実験で存在しうる原子は，Co, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O に含まれる Co(58.93 amu), C(12.00 amu), O(16.00 amu), H(1.00 amu) 及びごくわずかな天然同位体しか存在しないことを考慮すると，2 amu 以下のものは水素しか考えられない．このような理由から，水素原子が 2 つ外れる脱水素反応であると決定した．

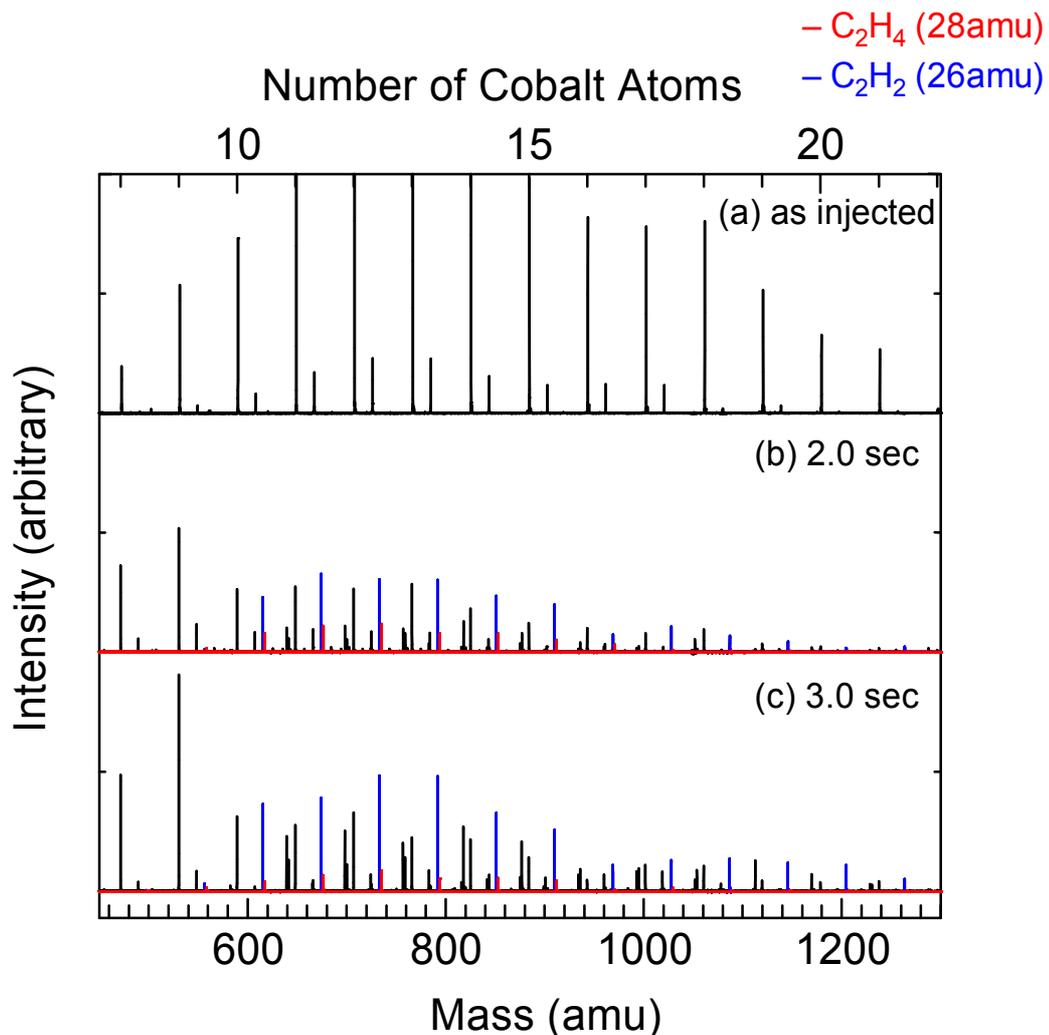
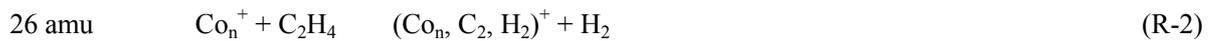


Fig. 3.3 Chemical reaction of cobalt clusters with C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.

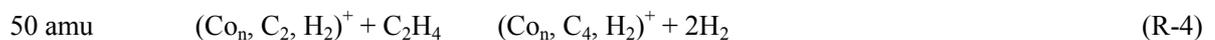
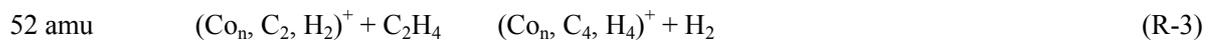
また, Fig. 3.3(b), (c)を見ると赤のスペクトルよりも青の方が強くでていることから, 単純吸着反応からただちに脱水素反応へと進むと考えられる. その他に幾つかスペクトルが見えているので以下反応の詳細を見ていく.

Fig. 3.4 は, Fig. 3.3(c)コバルト 13-15 量体での反応結果を拡大したものである. 前述で述べたように, Fig. 3.4 で見えるコバルトクラスター(親ピーク)から 26 amu, 28 amu シフトした位置にあるピークはエチレンの 1 分子吸着を示している. 9-21 量体において 26 amu のピークが強く観察されたことから, 1 分子吸着は,



と表せる.

続いて Fig. 3.4 で親ピークから 50 amu, 52 amu シフトした位置にあるピークはエチレンの 2 分子吸着を示している. 52 amu の吸着というのは 52 という数字が 26 の倍数であることから, 1 分子吸着における脱水素反応を繰り返した 2 分子吸着と考えられる. 50 amu の吸着は 52 amu の吸着から水素が 2 個脱離したと考えられる. 一方 2 分子が単純吸着したときに表れるであろう 56 amu のピークがほとんど見えない. この理由として 1 分子の単純吸着と脱水素反応のピークの比から, 2 分子とも単純吸着する割合がとても低いことが挙げられる. 以上から, 2 分子の吸着反応においては水素が 4, 6 個と脱離する脱水素反応が支配的であると考えられる. したがって 2 分子吸着は,



と表せる.

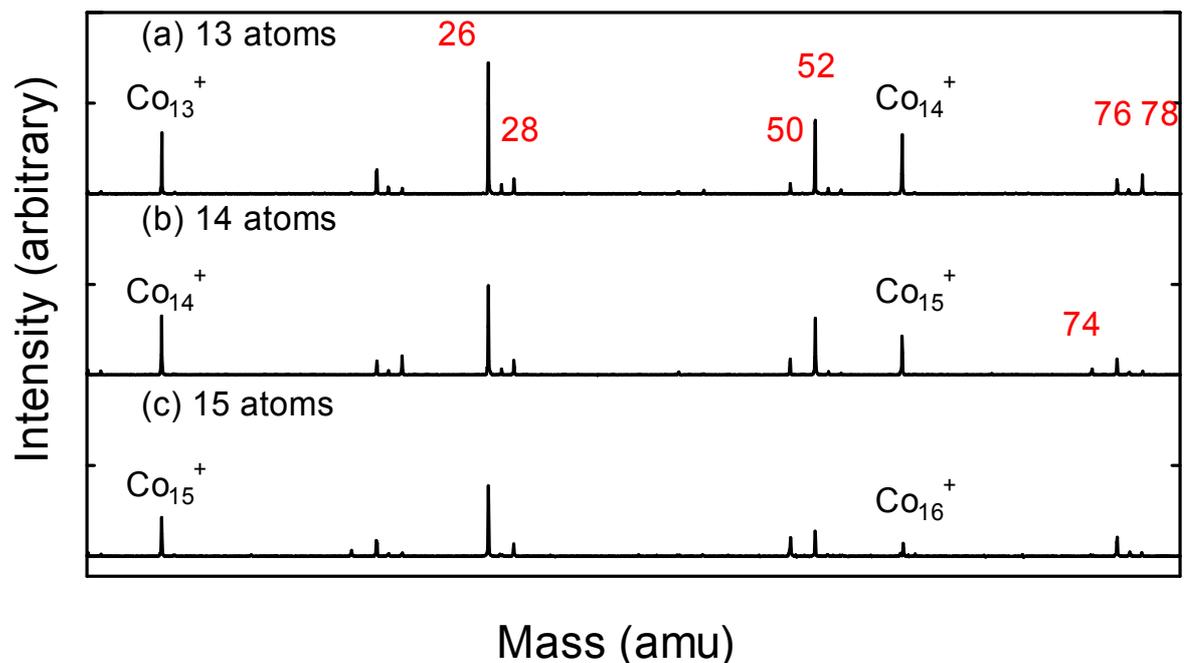
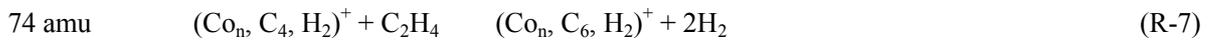
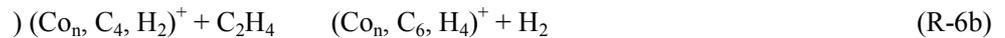
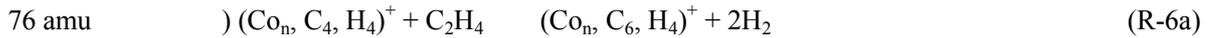


Fig. 3.4 Assignment of reaction pattern of cobalt clusters with 13-15 atoms.

同様に, Fig. 3.4 での親ピークから 74 amu, 76 amu, 78 amu シフトした位置にあるピークは 3 分子吸着を表し, エチレン 3 分子から水素が 10 個, 8 個, 6 個脱離したものと考えられる. 2 分子吸着の反応の続きとして考察すると, 78 amu は 26 の倍数であることから (R-3) の反応の後, (R-2) の反応が起きたと考えられる. 76 amu は, ( ) (R-4) の反応から (R-2) の反応が起きる場合, ( ) (R-5) の反応から水素が脱離した場合が考えられる. 74 amu は (R-4) の反応から水素が脱離したと考えられる. 以上から 3 分子吸着は,



と表せる.

また, 16 量体での反応において特徴的なスペクトルが観測できたので, その反応の拡大図を Fig. 3.5 に示す. Fig. 3.5 からコバルト 16 量体に 24 amu の吸着を示すピークが確認できる. 24 amu の吸着というのはエチレン分子から水素 4 つが脱離し, コバルトの表面に炭素だけが吸着していると考えられる. このピークは数度の実験から得られており再現性のある反応ではあるが, スペクトルは非常に弱いことから水素が 4 個脱離するまでに要する時間が長く, 水素が 4 つ脱離する前にエチレン 2 分子目の吸着が始まっていると考えた. 以上から, 52 amu から水素が 2 個脱離する

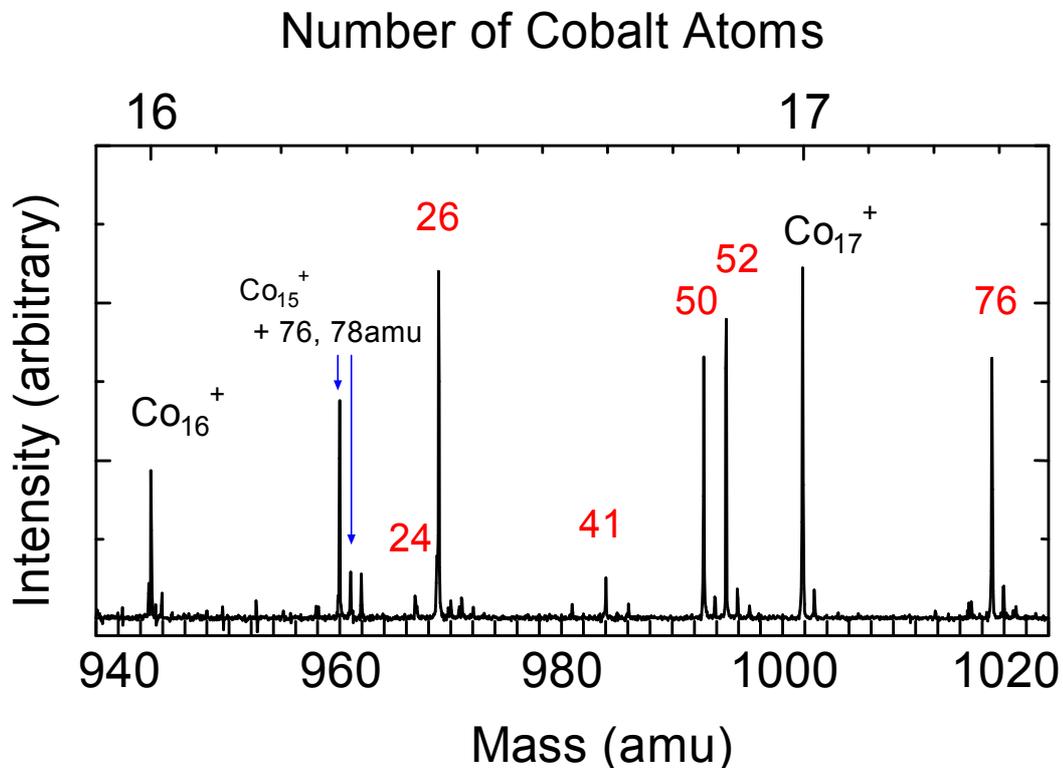


Fig. 3.5 Assignment of  $\text{Co}_{16}^+ + \text{C}_2\text{H}_4$ .

反応が説明できる．同様に 76 amu, 74 amu のピークも説明できる．なお, Fig. 3.5 では 41 amu のピークが確認できるが, このピークの同定はできていない．分子構成の可能性としては炭素 3 つと水素 5 つが考えられる．

以上, コバルトクラスターとエチレンとの 1-3 分子吸着におけるピークの同定及びその反応について考察してきた．エチレン 2 分子吸着するときの反応では水素が 4, 6 個脱離し, 3 分子吸着するときの反応では水素が 6-10 の偶数個脱離したことから, 幾つかの反応のパスがあることが分かった．これらのパスはクラスターサイズによって傾向が異なるようなので, エチレン 1-3 分子の吸着に関して各反応パスをみるために横軸にクラスターサイズ, 縦軸に各反応したクラスター量を全反応クラスター量で割ったものを Fig. 3.6 に示す．その結果, サイズによる反応分岐率の違いが表れた．Fig. 3.6(c)より 3 分子吸着が観測できたのは 10-20 量体で, 16 量体で最もピークが強く反応がよく進んでいた．コバルトクラスターとエチレンとの反応では脱水素反応が支配的であることが分かる．エチレンのような二重結合をもつ物質は, 触媒や光の作用で, 多数の分子がつぎ

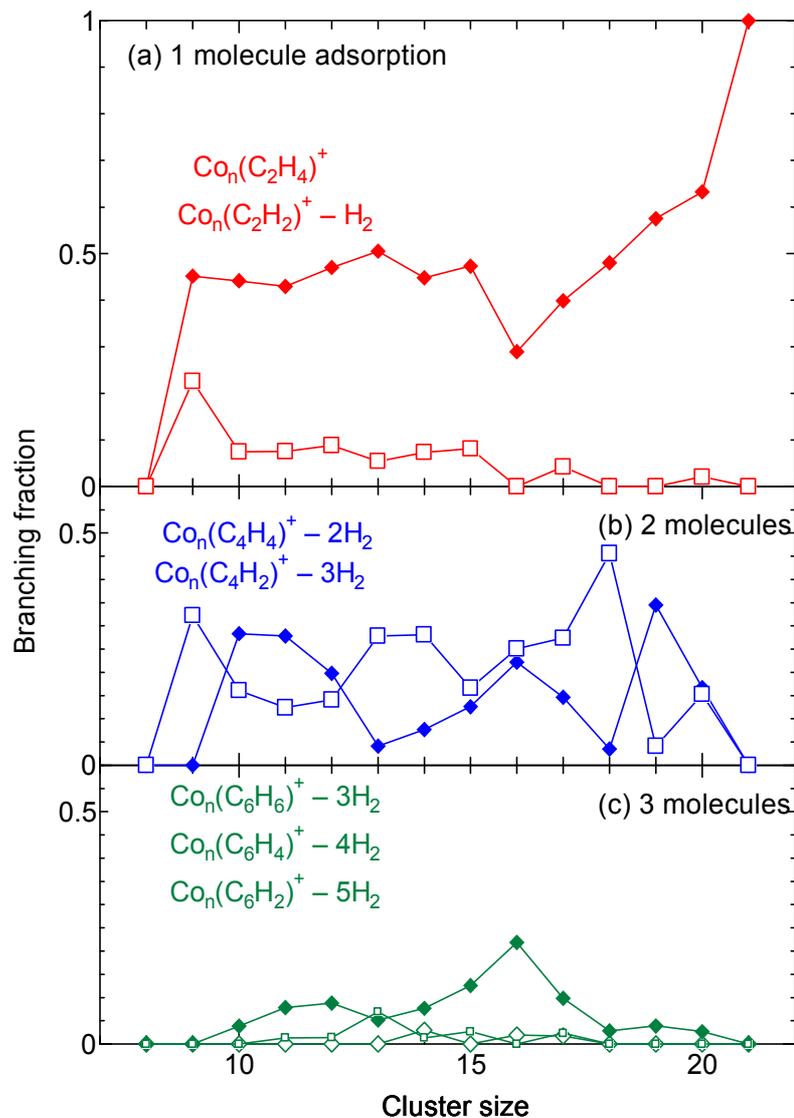


Fig. 3.6 Branching fraction of  $\text{Co}_n^+ + \text{C}_2\text{H}_4$ .

つぎに結合し、大きな分子をつくることが知られている。本実験の結果でも 3 分子吸着まで観測されていることからこのような付加重合が起きていると考えられる。以上のことから 3 分子吸着がよく観測できている 15 量体はコバルト 8-21 量体の中で最も触媒作用が強いクラスターサイズと言える。

また、サイズによる反応速度の違いをみるため、横軸にクラスターサイズ、縦軸に反応したクラスター量を全クラスター量で割ったものを Fig. 3.7 に示す。19 量体以降ではコバルトクラスターの親ピークが見えないことから 8-18 量体についてプロットした。10-18 量体でエチレン分子とよく反応していることが分かる。エタノールとの反応[11]でも同様の傾向であることから、コバルトクラスターの反応性においてサイズ依存性を確認した。本研究で実験に用いたガスとの反応性についてまとめた結果を後述にて考察する。

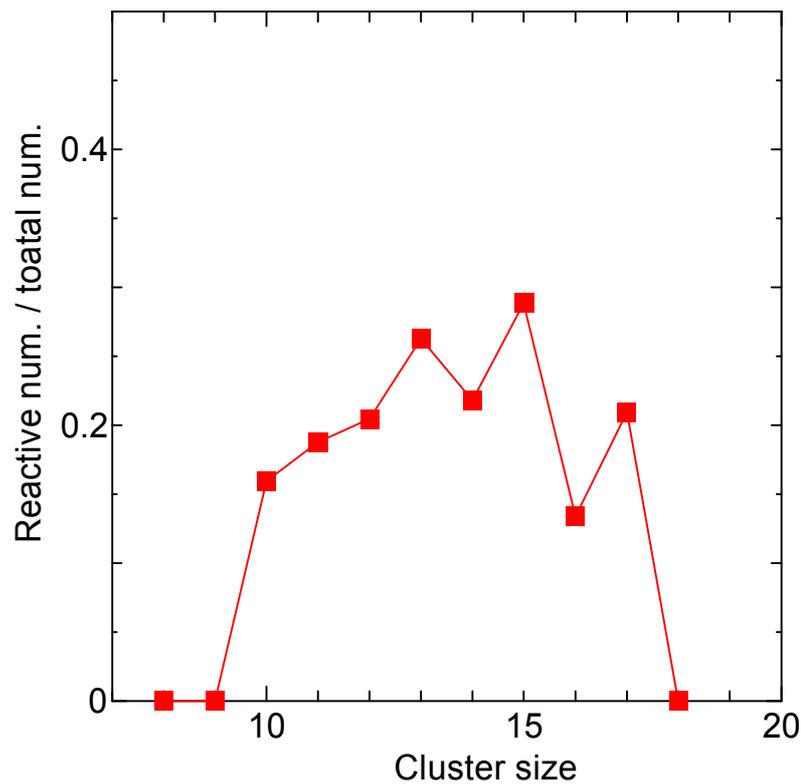


Fig. 3.7 Reaction rate of  $\text{Co}_n^+ + \text{C}_2\text{H}_4$ .

### 3.4 アルコールとの反応

#### 3.4.1 エタノールとの反応

SWNTs 生成原料であるエタノールとコバルトクラスターとの初期反応を知ることは非常に重要である。コバルトクラスターとエタノールの反応実験は以前報告されている[11]が、エタノールの2分子吸着に関する考察は乏しい。2分子吸着の反応はコバルトクラスターとエタノールの初期反応を理解する上でとても有効で非常に興味深いものである。

そこで本実験ではエタノールとの反応実験を行い2分子の吸着反応に注目した。エタノールガスの圧力は  $1 \times 10^{-8}$  Torr 程度に制御し測定を行った。反応結果を Fig. 3.8 に示す。下側の横軸が原子質量単位、上側横軸にコバルト原子数で表す。Fig. 3.8(a) は反応前のコバルトクラスターを表しており、(b), (c) は反応時間を変化させ反応経過を追っている。赤いスペクトルはエタノール分子が一つ単純吸着したと思われるものを示し、青いスペクトルはエタノール分子から水素が4つ脱離したものを示している。また、赤と青のスペクトルの間に水素2つ脱離したスペクトルも観測

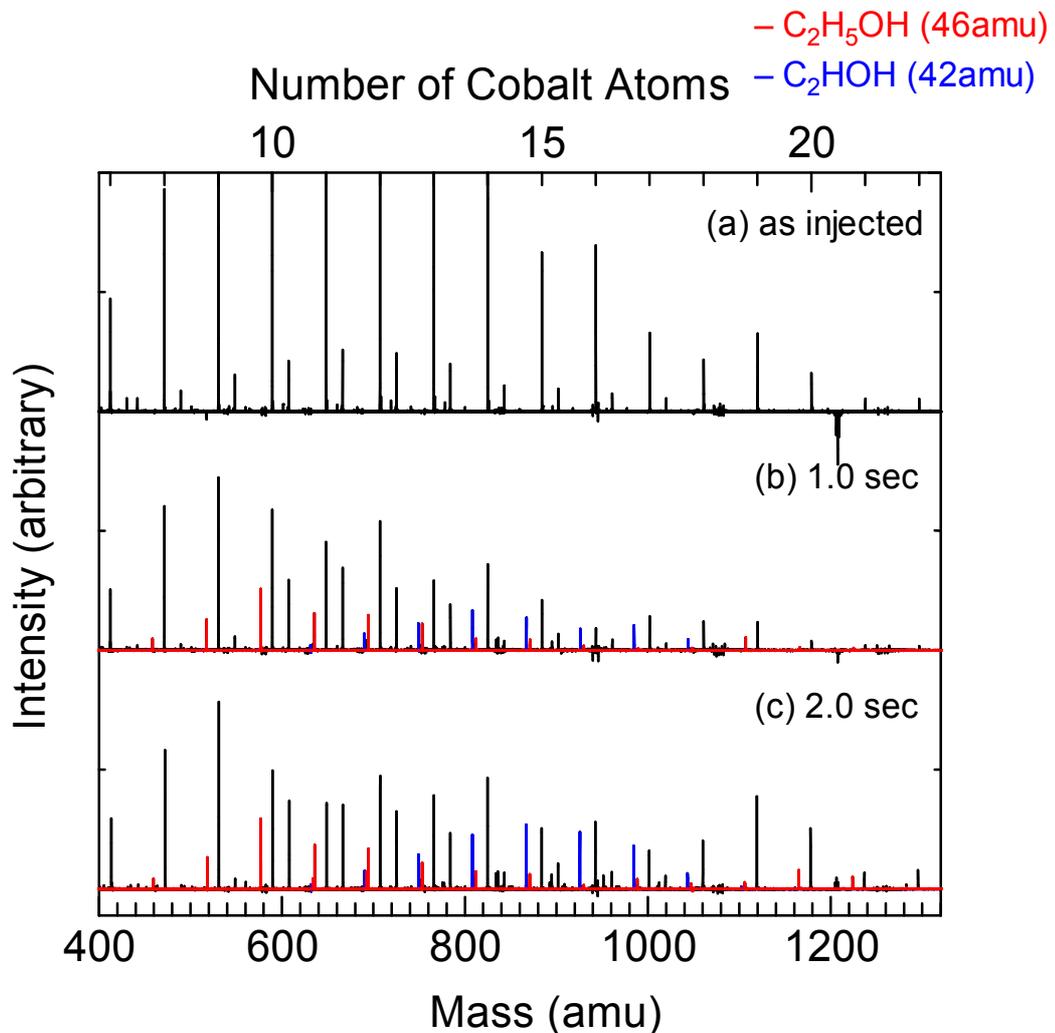
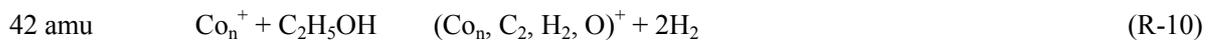
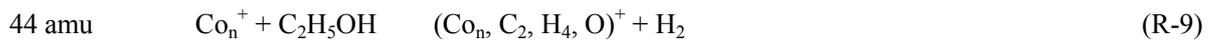
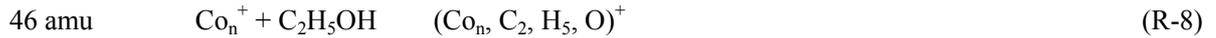


Fig. 3.8 Chemical reaction of cobalt clusters with C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH.

されている。過去の研究で報告された単純吸着と脱水素反応及びその傾向[11]が似ていることから、適当な結果が得られていると考えた。以下反応の詳細を見ていくことにする。

Fig. 3.8(c)の10-12量体での反応結果を拡大したものをFig. 3.9に示す。Fig. 3.9の42-46 amuの吸着ピークは前述の単純吸着と脱水素反応(-2H, -4H)を表している。脱水素反応が見れるクラスターサイズは11-18量体との報告[11]であったが、10量体でも脱水素反応を起こしていることが分かる(Fig. 3.9(a))。この理由としては本実験ではthermalizeをやっていないためクラスターの持つ熱エネルギーが化学反応に寄与したものであると思われる。1分子吸着の反応式は、



と表される。

クラスターサイズによって42-46 amuのピークの強度比が大きく異なっていた。その違いをみるため、横軸に原子数、縦軸に脱水素反応のスペクトル強度を単純なエタノール分子の吸着スペクトル強度で割り、支配的な反応の様子を示したのが、Fig. 3.10である。その結果、脱水素反応は $\text{Co}_{10}^+$ から $\text{Co}_{18}^+$ において観察でき、その反応性は $\text{Co}_{15}^+$ で極値をとった。また、エタノールガスの圧力と反応時間の条件によって脱水素反応する割合が変わった。

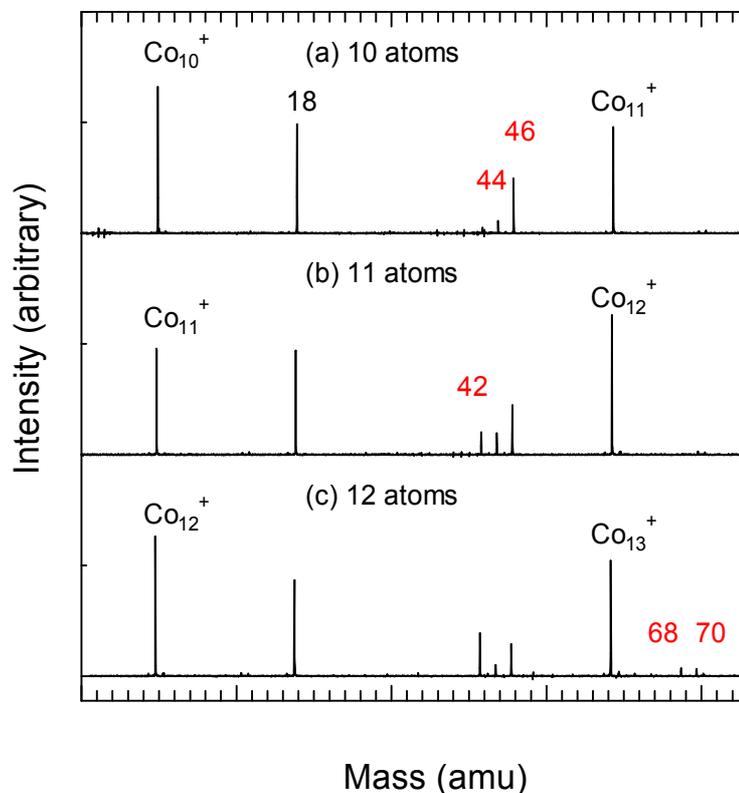


Fig. 3.9 Assignment of reaction pattern of cobalt clusters with 10-12 atoms.

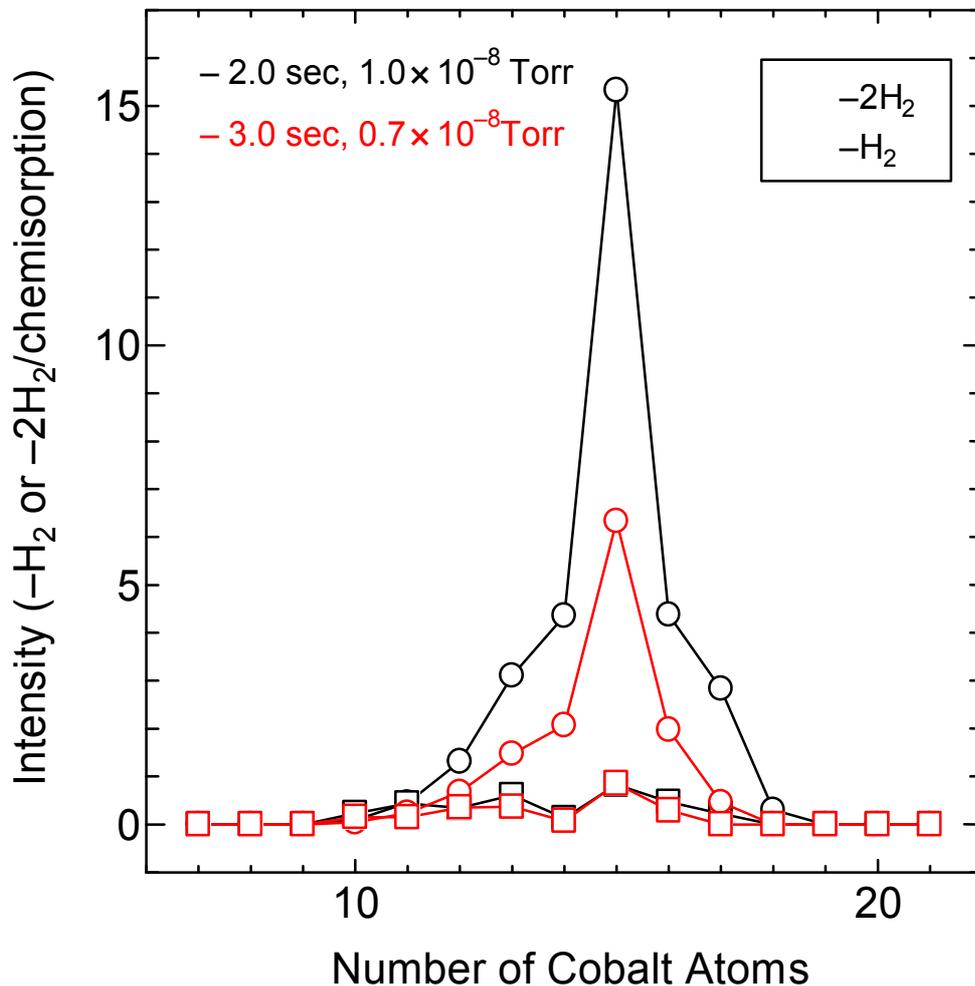


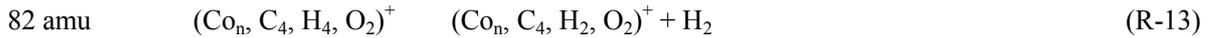
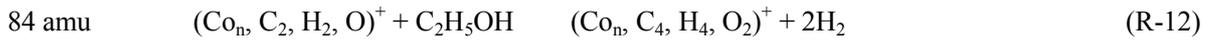
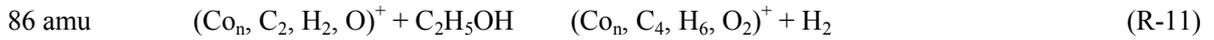
Fig. 3.10 Dominant reaction type of cobalt clusters with ethanol.

次に2分子吸着の考察にうつる。

エタノール2分子の質量は92 amuで、脱水素反応によって質量が減少することを考えると84-88 amu程度の吸着が考えられる。84-88 amuという質量はコバルトの原子量53.93 amuよりも大きいことから、親ピークにまたがって存在していることが推測される。コバルトの原子量は整数値でないことから、吸着質量が親ピークから整数値であるかどうかを手掛かりに84-88 amuのピークを判断した。本実験で2分子吸着と考えられるピークが見えたコバルト13-15量体での反応結果の詳細をFig. 3.11に示す。Fig. 3.11から82, 84, 86 amuのピークが見えているが、それとは別に68, 70 amuのピークが強く観測されていることが分かる。明らかに2分子吸着と考えられる82-84 amuのピークから詳細をみていく。

82-86 amuの質量はエタノール2分子が単純吸着、脱水素反応(-2H, -4H)をして吸着していることは容易に想像つく。したがって86 amuの吸着は脱水素反応(-2H, -4H)を起こしたエタノール分子が共存していると考えられる。同様に84 amuの吸着はエタノール2分子とも脱水素反応(-4H)

をして吸着していると考えられ、また、82 amu は 84 amu の吸着状態からさらに水素が脱離していると考えられる。この吸着に含まれるエタノール 1 分子に注目すると水素が 6 個脱離しており炭素と酸素が吸着していると考えられる。しかしエタノール 1 分子だけの反応では 28 amu の吸着が観測できなかった。これはエチレンの反応でも見られたことだが、エタノール分子から水素が 6 個脱離する前に 2 分子目の吸着が始まっていると推測される。以上から反応式は、



と表される。

また、コバルトクラスターとエタノールの 2 分子吸着反応では脱水反応を起こしエーテル構造ができるとの報告[21]があるが、その実験では同位体置換エタノール-d6 を使っており検証する必要があると考えた。Fig. 3.11 で見えている 68 amu, 70 amu の質量に相当する分子はエタノールが分子間脱水をして生成されたと考えられる。しかしエーテル構造が出来ているかはエタノールとの反応だけでは判断できないので、ジエチルエーテルとの反応結果と比較し 2 分子吸着の考察を行うことにした。

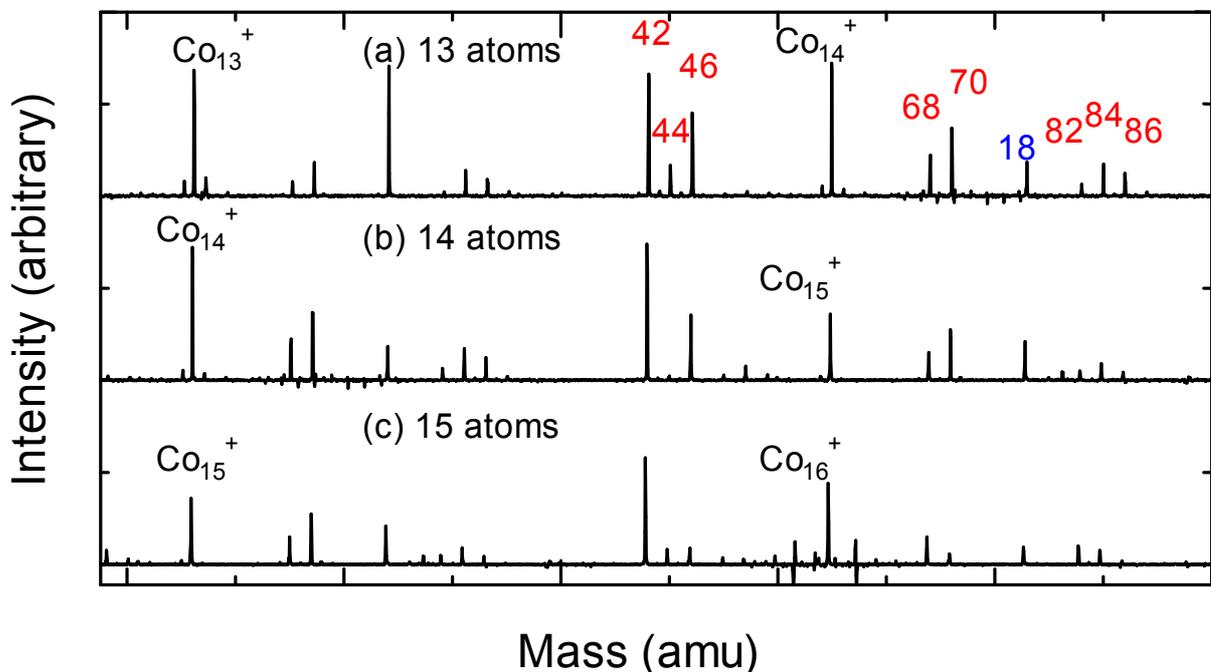


Fig. 3.11 Assignment of reaction pattern of cobalt clusters with 13-15 atoms.

### 3.4.2 ジエチルエーテルとの反応

コバルトクラスターとの反応でエタノール 2 分子が分子間で脱水反応をしてエーテルの構造をとっているか検証するため、コバルトクラスターとジエチルエーテルとの反応実験を行うことにした。ジエチルエーテルは揮発性で沸点が 34.5 と低くガス圧力の調整が難しいので低圧にて反応時間を長くし測定を行った。測定時のガス圧力は  $0.6 \times 10^{-8}$  Torr 前後であった。本実験で得られたスペクトルを Fig. 3.12 に示す。Fig. 3.12(a)は反応前のコバルトクラスターを表しており、(b)、(c)は反応時間を变化させ反応経過を追っている。ガス圧力が低いことが反応に寄与したのか、ジエチルエーテルとの反応が観測できるまでに要した反応時間は 6.0 sec, 10.0 sec とエチレンやエタノールのときの反応時間と比べ、3 倍程度長くなった。以下反応の詳細を見ていくことにする。

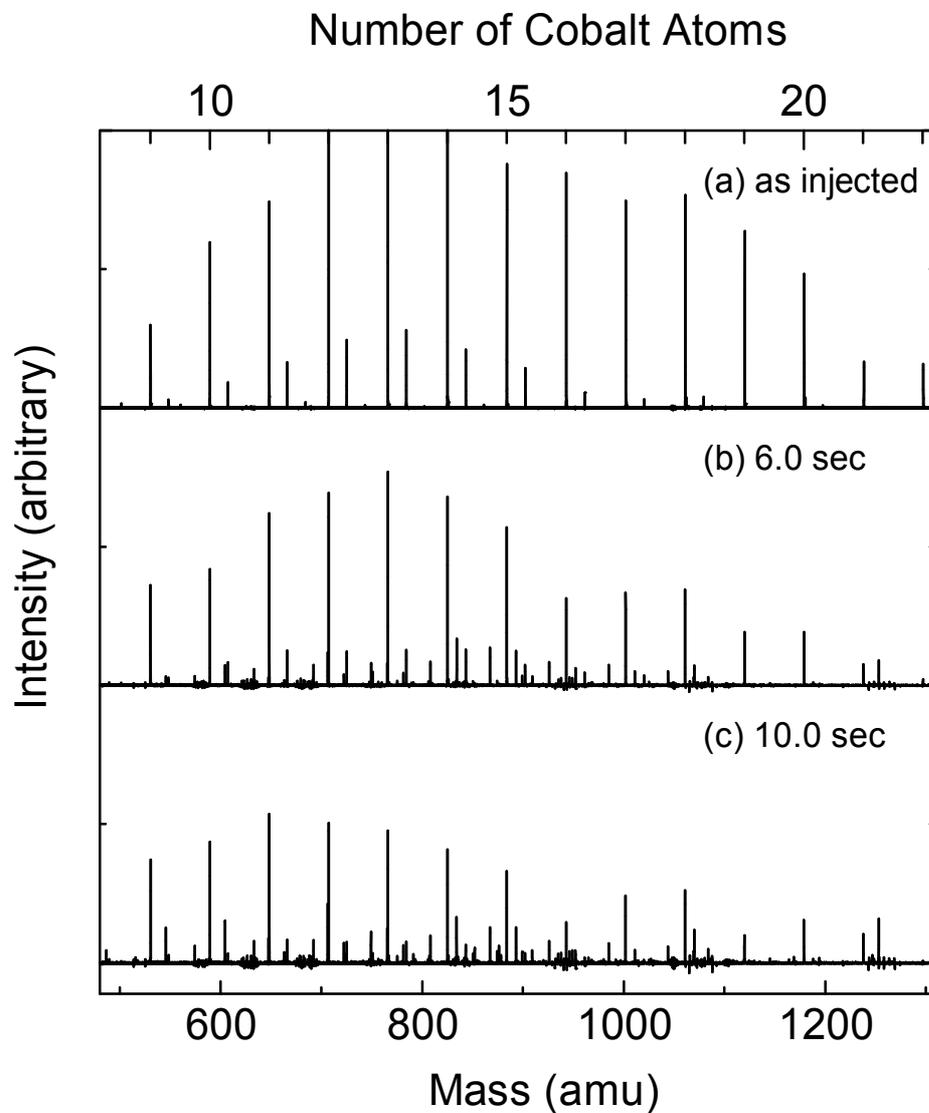
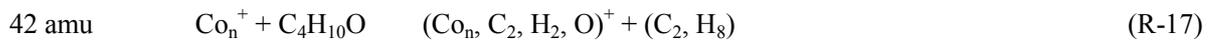
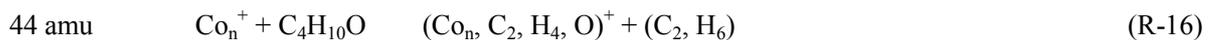
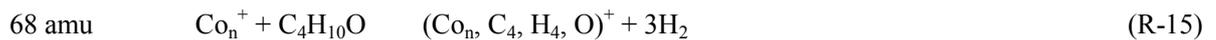
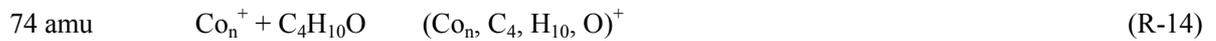


Fig. 3.12 Chemical reaction of cobalt clusters with  $C_4H_{10}O$ .

Fig. 3.13 に反応の詳細を示す．親ピークから 74amu 離れた位置にあるピークは，ジエチルエーテルの分子量は 74 amu であることから，単純吸着を表している．また，68 amu のピークは水素 6 個が脱離する脱水素反応であることが分かる．Fig. 3.13 で見えている 42, 44 amu のピークは，この実験環境内で存在しうる原子は，Co, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O, H<sub>2</sub>O に含まれる Co(58.93 amu), C(12.00 amu), O(16.00 amu), H(1.00 amu) 及びごくわずかな天然同位体しか存在しないことを考慮すると，ジエチルエーテルが分解して生成されたものと思われる．エーテル結合している部分が切断され，酸素原子を含む炭素鎖がコバルトクラスターに吸着していると考えられる．この 42, 44amu という質量の吸着がエタノールとの反応で見えていることから，エーテル結合が分解しているという考察は適当だと考えられる．また，12 量体との生成物で 84 amu という吸着が観測された．これはエタノールの 2 分子吸着で見えたピークと同じ質量の吸着であることから，エーテルの分解した 42 amu の分子が 2 分子吸着したものと考えた．単純吸着や脱水素反応に比べエーテルの分解反応によるピークの方がはるかに強いことからコバルトクラスターとエーテルとの反応は，エーテルの分解反応へ遷移していくことが安定であると考えた．以上から反応式は，



と表せる．

Fig. 3.13 から 58 のピークが強く見えるが，このピークは同定できなかった．

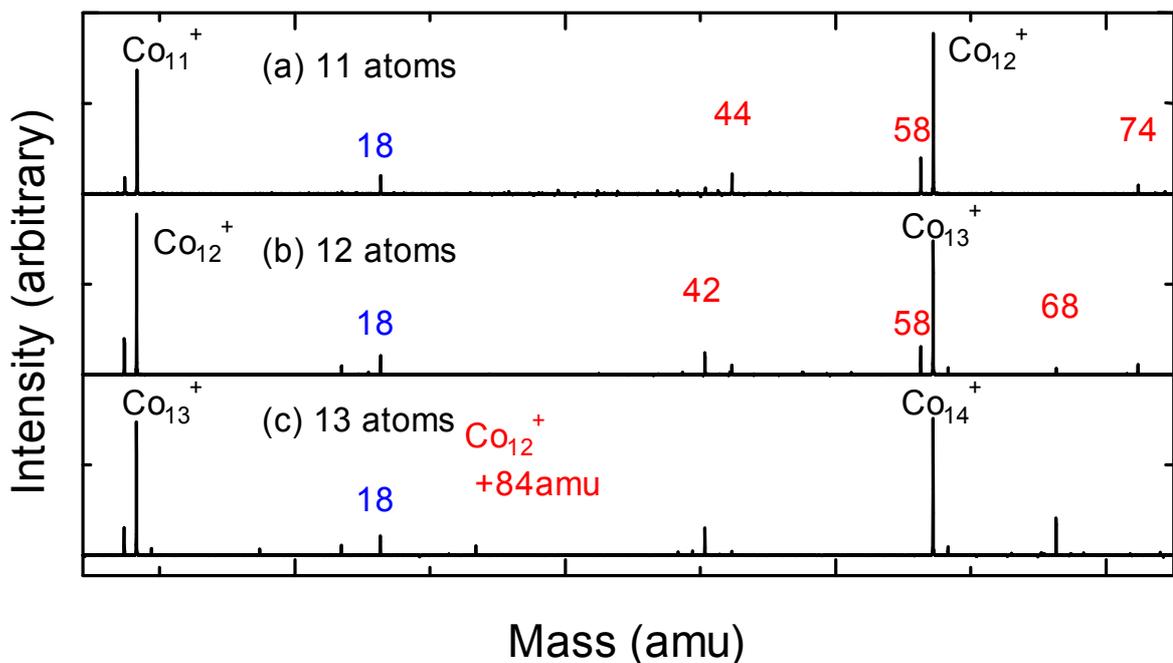


Fig. 3.13 Assignment of reaction pattern of cobalt clusters with 11-13 atoms.

### 3.4.3 エタノールの2分子吸着についての考察

これまでコバルトクラスターとエタノール及びジエチルエーテルとの反応をみてきた．ここでは両実験の結果を比較することでエタノールの2分子吸着について考察する．Fig. 3.14(a) はコバルト 13 量体とエタノールとの反応スペクトルであり，Fig. 3.14(b) はジエチルエーテルとの反応スペクトルである．Fig. 3.14(a) ではエタノールが2分子吸着していると推測される68 amu, 70 amuが見える．この68 amu は Fig. 3.14(b) と一致しエタノール2分子が脱水反応を起きていると決定した．68 amu のピークは反応時間を長くしたときに表れることから，脱水素反応後にさらに反応が進んで脱水反応が起きるものと考えた．この反応のモデル図を Fig. 3.15 に示す．脱離する水素の位置はエタノールでの特定[11]から対称性を意識した．以上からエタノール2分子の脱水反応は，



と表せる．

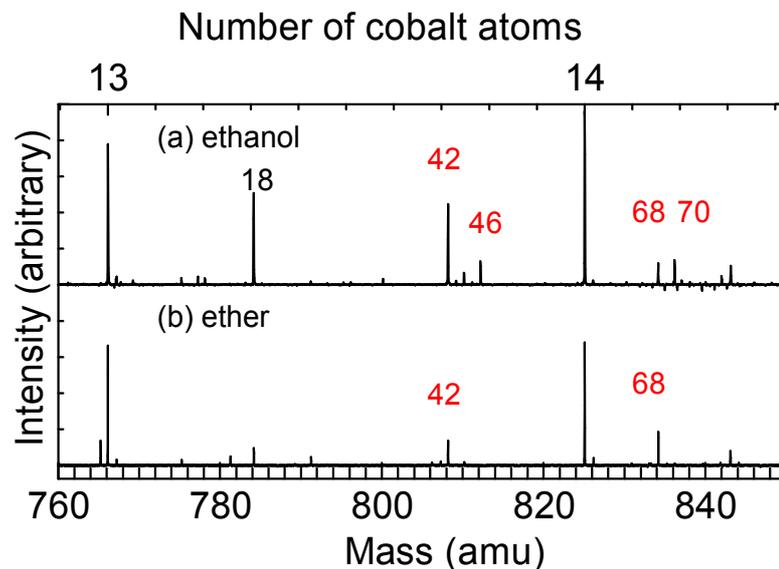


Fig. 3.14 Comparison of reaction of  $\text{Co}_{13}^+$  with (a) ethanol and (b) ether.

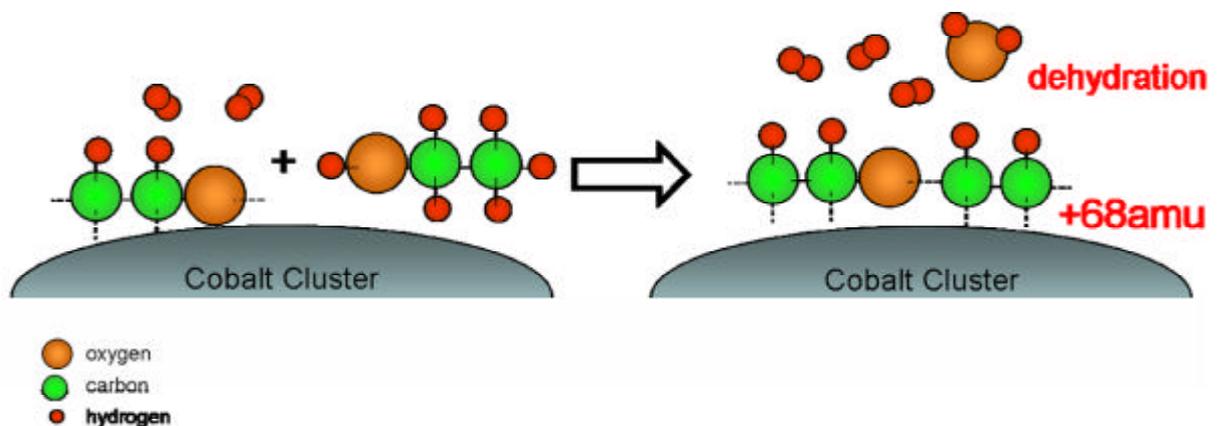


Fig. 3.15 Model of intermolecular hydrogenation process.

他に特徴のある反応結果として、Fig. 3.14(b)の 42 amu のピークよりジエチルエーテルが分解したことがわかる。切断する結合部分が C-O 間であり、 $C_2H_5O$ -側がコバルト表面に吸着したままであることは興味深い。この 42 amu のピークはエタノールとの反応でも得られていることから、コバルトクラスターとジエチルエーテルの反応における生成物は、コバルトクラスターとエタノールが脱水素反応してできた生成物と一致していると言える。ジエチルエーテルを炭素源に用いた CVD 法で SWNTs 生成に成功したこと[22]から、実験結果の考察は適当と考えられる。しかしながら、エタノールを用いたとき垂直配向単層カーボンナノチューブ (Vertically Aligned SWNTs: VA-SWNTs) は生成可能[10]となっているが、ジエチルエーテルを用いたときには VA-SWNTs は生成できないことが分かっている[22]。これらの報告から本実験の結果と合わせてナノチューブの生成について考察する。

VA-SWNTs の膜厚の成長する割合は CVD の時間とともに減少し、最終的には成長が止まる[23]。この理由として、生成過程で触媒がアモルファスカーボンに取り囲まれて触媒機能が働かなくなるか、または触媒自身が化学反応して化合物となり触媒機能が失われる可能性が挙げられている。VA-SWNTs 膜が SWNTs と大きく違うのは非常に高密度という点である。したがってジエチルエーテルでは VA-SWNTs が生成できないのは、SWNTs を高密度に生成できないためか、触媒との化学反応そのものに原因があると絞られる。本実験ではエタノールとの反応及びジエチルエーテルとの反応で、その生成物は一致することが分かった。このことからジエチルエーテルでは VA-SWNTs が生成できないのは、ジエチルエーテルでの分解反応のプロセスによって 42 amu の吸着反応とは別に炭化水素分子を発生しこの炭化水素分子が触媒反応を妨げているのか、ジエチルエーテルはエタノールよりも分子が大きくジエチルエーテルでは高密度な SWNTs 生成には適していない、と考えた。以上からジエチルエーテルでは VA-SWNTs が生成されない理由として、

- ・ エーテルの分解で生成された炭化水素がアモルファスカーボンとなってナノチューブの生成を阻止している
- ・ エタノールの分子単位の反応が SWNTs 生成に最適で、ジメチルエーテルは分子が大きくて SWNTs を高密度に生成するのに不利である。

の可能性を挙げた。エタノールでも VA-SWNTs の膜厚の成長が止まるのは、分子間脱水によって生成されたエーテル構造が生成されているからではないかと考えた。余計な化学反応を必要としない単純な分子を用いたほうが生成効率を高めていると推測される。実際にメタンやエチレンやエタノールなどの単純なガスを用いた SWNTs 生成は成功している。

### 3.4.4 ジメチルエーテルとの反応

コバルトクラスターと、エタノールと構造異性体をとるジメチルエーテルとの反応は非常に興味深く、ACCVVD 法におけるエタノール分子の酸素原子の役割を理解する上でとても重要な反応である。そこでジメチルエーテルとの反応実験を行った。ガスの圧力を  $1.8 \times 10^{-8}$  Torr 前後に制御し測定を行った。本実験で得られた反応結果を Fig. 3.16 示す。Fig. 3.16 の赤いスペクトルはジメチルエーテルの単純吸着を示している。また、青いスペクトルはコバルトクラスターの親ピークから 42 amu シフトした位置にあるスペクトルを表しており、ジメチルエーテルの分子量が 46 amu であることから水素 4 つが脱離する脱水素反応が起きていると考えられる。この脱水素反応が観測されたクラスターサイズは 10-17 量体であった。この 10-17 量体というのはエタノールとの反応で脱水素反応が観測されるクラスターサイズとほぼ一致する。その他に幾つかスペクトルが観測されたので以下反応の詳細を見ていくことにする。

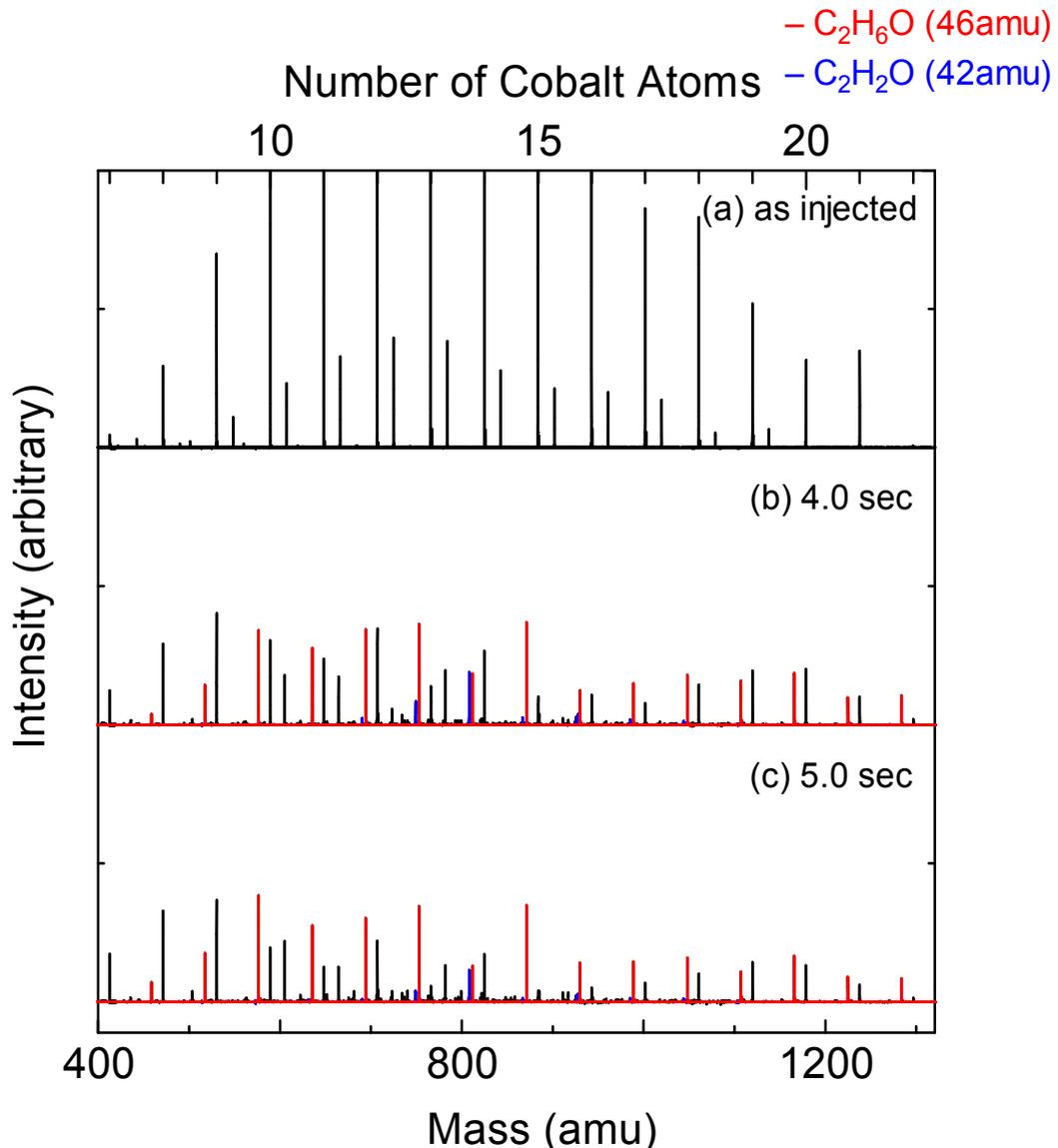
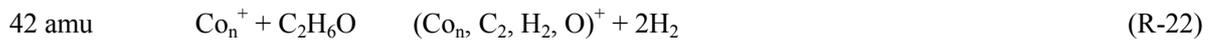
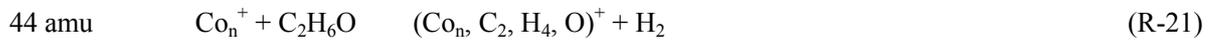
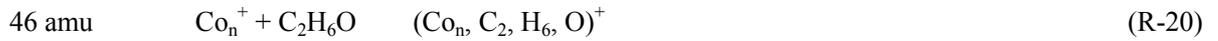


Fig. 3.16 Chemical reaction of cobalt clusters with  $C_2H_6O$ .

Fig. 3.16(b)の13-15量体での反応結果を拡大したものをFig. 3.17に示す.各サイズで観測できた42-46 amuの吸着ピークは前述の単純吸着と脱水素反応(-2H, -4H)を表しており,1分子吸着の主要なパスと考えられる.その反応式は,



と表される. Fig. 3.17を見ると,13量体で16 amuシフトした位置に強いピークが観測され他にも幾つか細かいピークが観測された.そこでスペクトルの詳細(Fig. 3.18)を見ると14, 28, 30, 32 amu

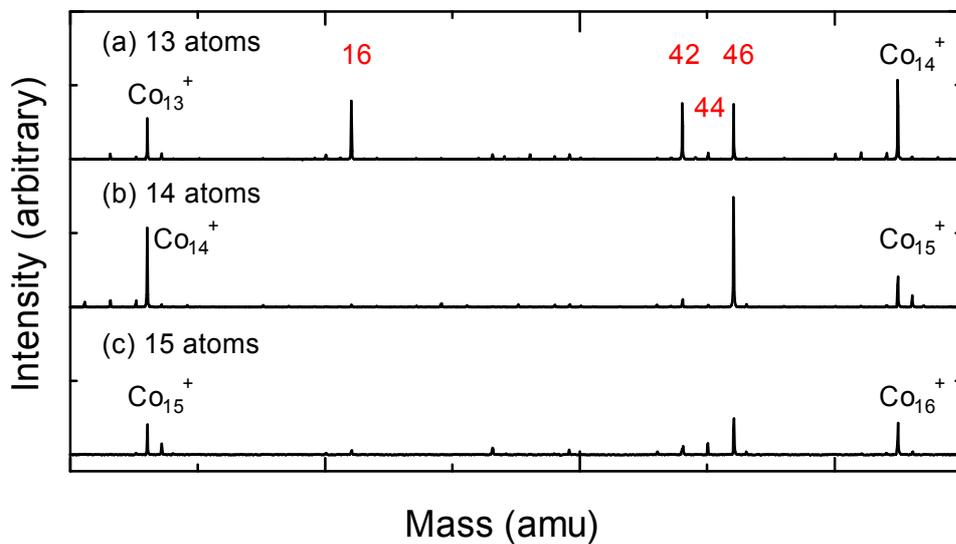


Fig. 3.17 Assignment of reaction pattern of cobalt clusters with 13-15 atoms.

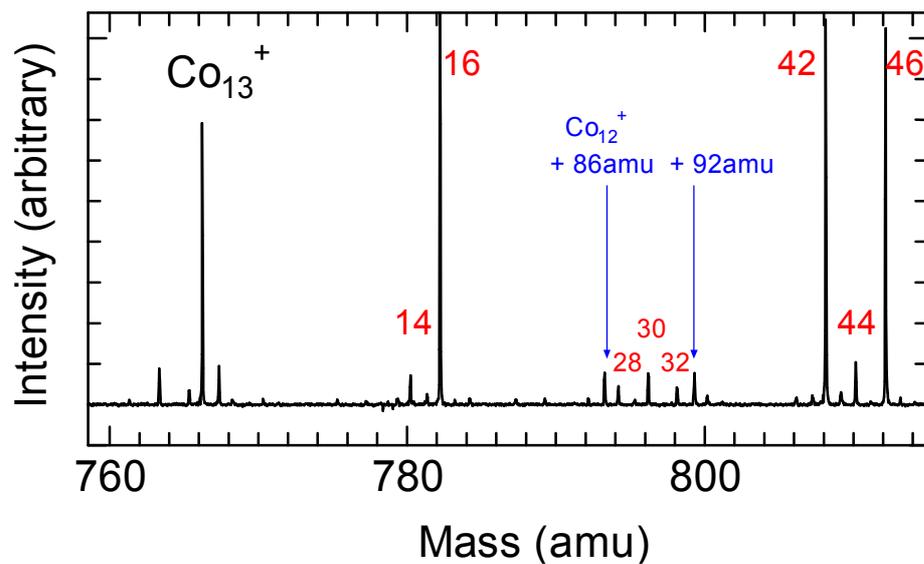


Fig. 3.18 Assignment of reaction peak of  $(\text{Co}_{13}^+ + \text{C}_2\text{H}_6\text{O}) + 14 \text{ amu}$

の吸着ピークも観測でき、そのピークの強さは 14 amu のピークと同程度であった。ジエチルエーテルでエーテルの分解が観測されたことから、14, 16, 28, 30, 32 amu の吸着はジメチルエーテルの分解によって生じたピークだと考えられる。一般的にクラスターの化学反応は物理吸着(physical adsorption)と化学吸着(chemical adsorption, 一般的には chemisorption)という2つの種類がある。物理吸着は吸着質の圧力の増加に伴い吸着量の増加の割合が増す、多分子層吸着が生じるなどの特徴を持つ。一方化学吸着は吸着質の圧力の増加に伴い吸着量の増加の割合が減少し、吸着はたかだか単分子層であるという特徴を持つことが知られている[24]。物理吸着の吸着力はファンデルワールス力や水素結合力であり、化学吸着の吸着力は共有結合、イオン結合などの化学結合力である[25]。また、吸着は一般的には物理吸着を経由して化学吸着へと遷移していくことになる。以上のことからジメチルエーテルの分解反応は、コバルトクラスターとジメチルエーテルとの反応が物理吸着から化学吸着と遷移していき、さらに進んだ反応だと考えた(Fig. 3.19)。具体的には脱水素反応した時に生成されたクラスター(式(R-22))からエーテル分解反応へと反応が分岐していくことになる。

そのことを踏まえると、16 amu に相当する質量の分子の可能性は炭素 1 個に水素 4 個、または酸素原子 1 個の可能性が挙げられるが、式(R-22)で生成されたクラスターには水素が 2 つしか含まれないので酸素原子の吸着であると考えた。分解反応のピークの中で 16 amu のピークが特別強く観測されており、酸素吸着反応がジメチルエーテルの分解反応の主要な反応と言える。同様に 32 amu のピークは酸素 2 個の吸着と同定できる。ニッケルクラスターとメタノールとの反応実験[26]において酸素原子だけが吸着する反応が見えていることから、適当な結果と言える。また、ジメチルエーテルの分解でエーテル結合が切れたときに炭素 1 個と水素 2 個が残った場合が 14 amu であり、炭素 1 個と酸素 1 個と水素 2 個が残った場合が 30 amu となると考えられる。28 amu は 14 amu の分子が 2 つ吸着したか、炭素 1 個と酸素 1 個が吸着している可能性がある。以上、コバルトクラスターとジメチルエーテルの反応の遷り方を Fig. 3.20 にまとめた。ジメチルエーテルの分解反応の反応式は、

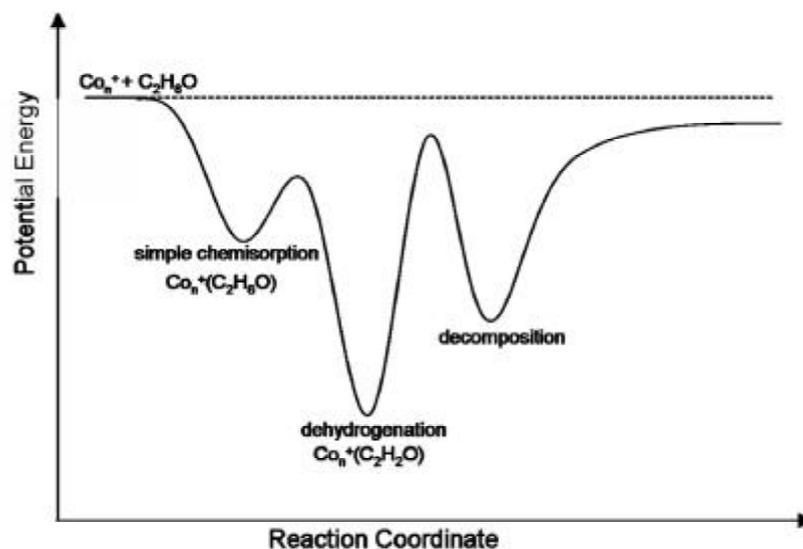
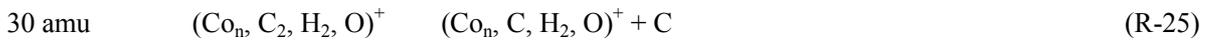
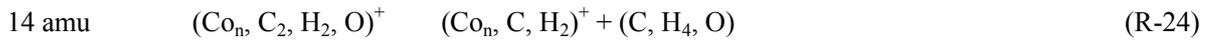
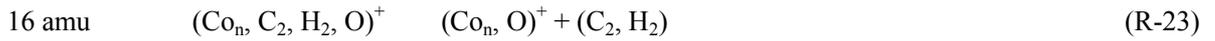


Fig. 3.19 Reaction transition of  $\text{Co}_n^+ + \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ .



と表される．

次にエタノールとの反応結果と比較し考察する．エタノールとジメチルエーテルは同じ分子量 46 amu をもつ構造異性体である．ジメチルエーテルはエタノールと違って極性は無く，一般的にはメタノールを濃硫酸と熱すると脱水反応が起こり生成される．どちらの反応でも 1 分子の反応では単純吸着及び脱水素反応が観測され，そのクラスターサイズには似た傾向が得られた．反応推移モデルを Fig. 3.21 に示す．しかしジメチルエーテルで見られた分解反応はエタノールでは観測されていない．この分解反応によってコバルト表面に酸素を吸着したことから，ナノチューブ生成には適していない様に推測される．

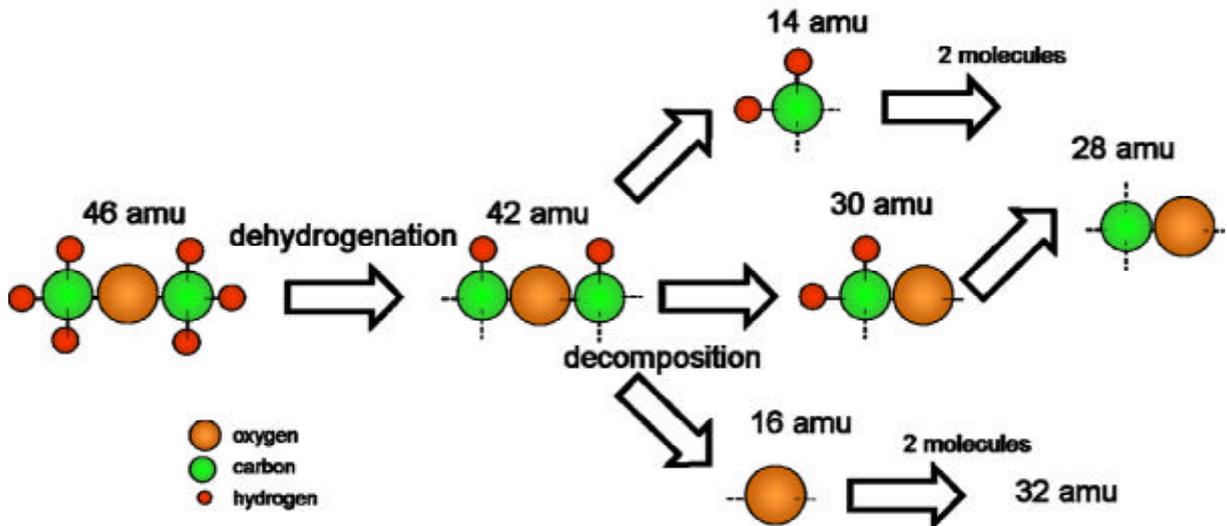


Fig. 3.20 Reaction process of  $\text{Co}_n^+ + \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ .

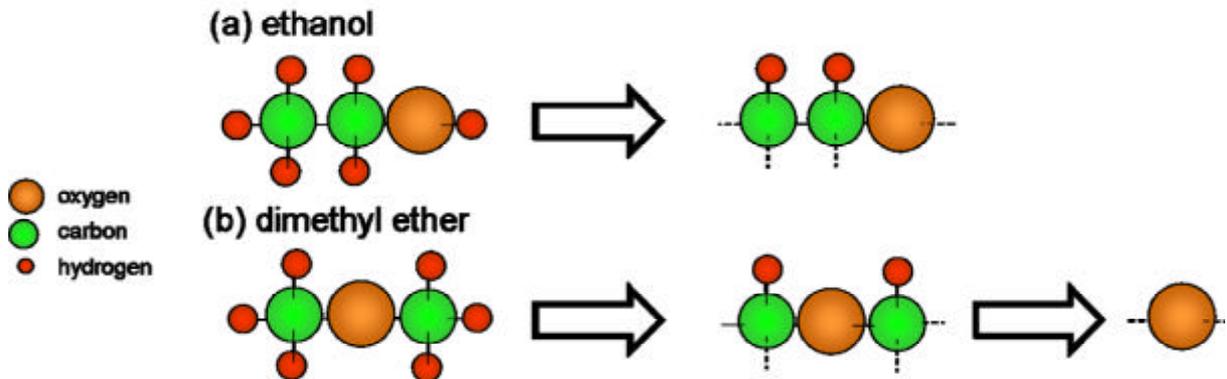


Fig. 3.21 Comparison of reaction type of cobalt clusters with (a)ethanol and (b)dimethyl ether.

### 3.4.5 メタノールとの反応

遷移金属クラスターとアルコールとの反応として、鉄、コバルト、ニッケルとエタノールとの反応に関する報告[11]はあるが、メタノールとの反応はあまり調べられていない。メタノールとの反応はコバルトクラスターとアルコール類の反応の特徴を知る上で重要な反応である。また、遷移金属の表面で一酸化炭素と水素から炭化水素やアルコールなどが合成される触媒反応のことを Fischer-Tropsch 反応といい、メタノールはその触媒反応によって生成される一次生成物と知られている[27, 28]。Fischer-Tropsch 反応においてクラスターレベルでのコバルトとメタノールとの化学反応特性を知る事は興味深い。FT-ICR を用いたコバルトクラスターとメタノールとの反応実験報告[19]もあるが、1-12 量体での反応結果でありそれよりも大きいサイズでの反応については分かっていない。

以上のような背景のもとコバルトクラスターとメタノールとの反応実験を行った。本実験ではメタノールガスの圧力を  $1 \times 10^{-8}$  Torr 程度に制御し、コバルトクラスターと反応させた。得られた結果を Fig. 3.22 に示す。下側の横軸に原子質量単位数、上側横軸にコバルト原子数で示す。Fig. 3.22(a) は反応前のコバルトクラスターを表しており、(b), (c) は反応時間を変化させ反応経過を追

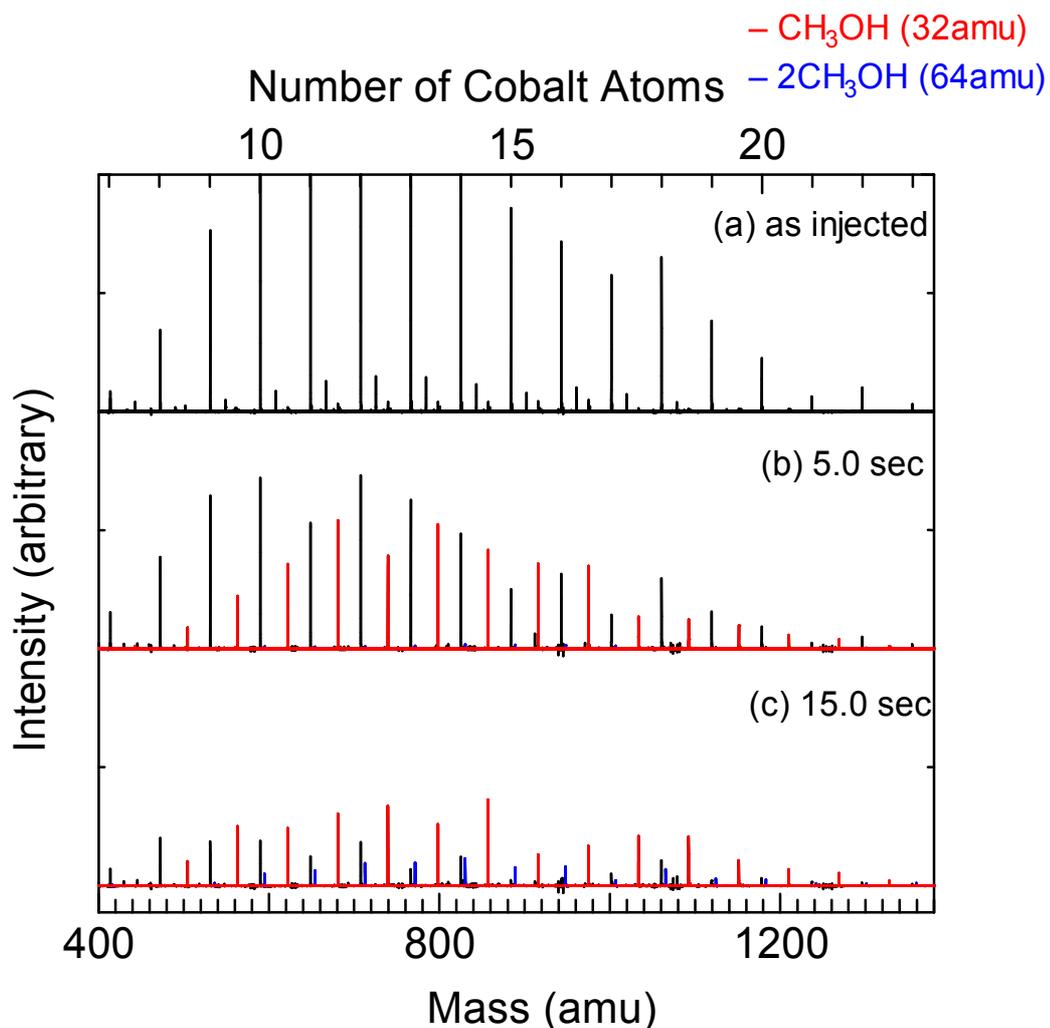
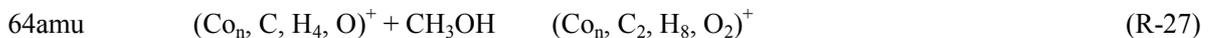
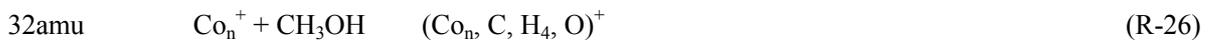


Fig. 3.22 Chemical reaction of cobalt clusters with  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

ったものである．本実験でメタノールとの反応に要した時間は，エチレンやエタノールとの反応時間に比べ数倍程度長い事に注意したい．Fig. 3.22 の赤いスペクトルはコバルトのスペクトルに対して 32 amu シフトした位置にあるスペクトルで，メタノール分子の質量 32 amu に相当することから単純吸着を表すピークと考えられる．また，青いスペクトルはコバルトから 64 amu シフトした位置にあり，メタノール分子が 2 つ単純吸着したピークと考えられる．これらの赤と青のスペクトル，つまり単純吸着を表すピークが強く出ていることから，コバルトクラスターとメタノールの反応においては単純吸着が最も主要な反応パスであると考えられる．コバルトクラスターとメタノールとの反応実験[19]においても 1-12 量体でこの単純吸着が主要な反応パスであると報告しており，本実験でのクラスターサイズ(8-21)でも同様な反応が得られたことから妥当な結果と言える．したがってメタノールとの反応における主要な反応パスは単純吸着であり，



と表される．また，単純吸着以外に幾つかスペクトルが見えているので，Fig. 3.23 に 11-14 量体における反応の詳細を示す．グラフを見ると 28, 44, 60 amu のピークが観測されていることが分かる．この 28 amu のピークはメタノール分子 32 amu から水素が 4 つ脱離した脱水素反応を示すピークであると考えられる．つまりメタノール分子の全ての水素が脱離し，炭素原子と酸素原子だけがコバルトクラスターに吸着していることになる．脱水素反応は 11-19 量体で観測され，15, 16 量体で特に強く観測された．この脱水素反応に関しては 3-5 量体においても観察されており[19]，クラスターサイズによって脱水素反応の起こりやすさに大きな違いがあることが分かる．同様にして，60 amu のピークはメタノール 2 分子から水素が 4 つ脱離する脱水素反応を表すピークと考えられる．前述の話を踏まえると当然 56 amu のピークが観測されるのではと容易に想像できるが，実際のところ観測できていない．この理由として，32 amu と 28 amu のスペクトル比から単純吸着から脱水素反応へと進むのに大きな反応障壁があると考えられ，2 分子吸着で水素が 8 つ脱離して 56

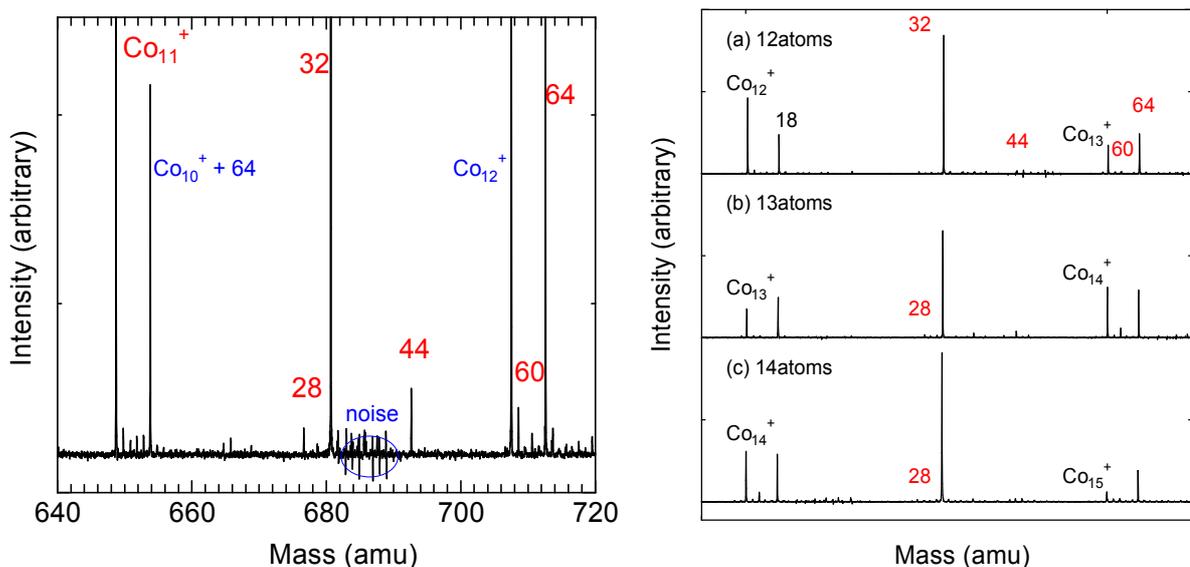
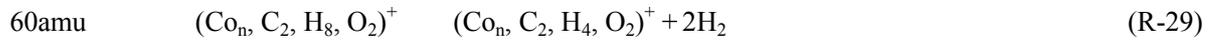
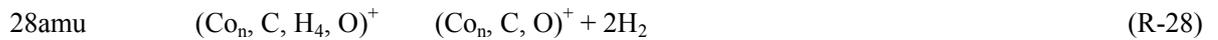


Fig. 3.23 Assignment of reaction pattern of cobalt clusters with 11-14 atoms.

amu に反応が進むのは本実験の反応時間では不可能であると考えた．したがってメタノールの脱水素反応は，



と表される．

44 amu の吸着は，エタノールの 2 分子吸着反応のように分子間脱水反応によるものと推測されるが，その分子構造に関して調べるためジメチルエーテルとの反応結果と比較した．Fig. 3.24 に 13 量体での両実験の反応スペクトルを示す．ジメチルエーテルとの反応では 44 amu のピークはほとんど観測されなかった．このことから脱水反応は起こっているものの，エーテル構造のように C-O-C の構造ができているとは限らない可能性がある．エタノールの 2 分子吸着でジエチルエーテルとの比較で脱水素する水素の数に 2 個の差があったことから，脱水反応においてエーテル構造ができる場合とできない場合があると考えられる．以上から脱水反応の反応式は，

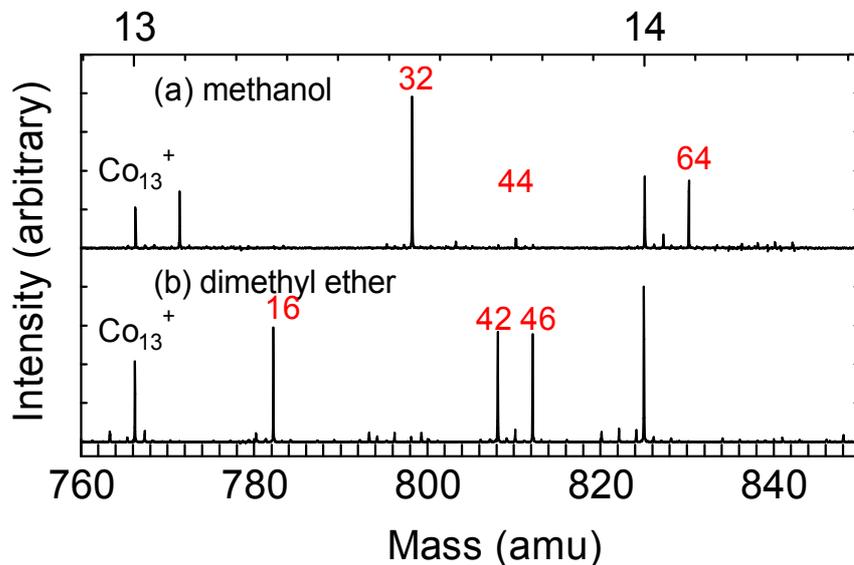


Fig. 3.24 Comparison of reaction of  $\text{Co}_{13}^+$  with (a)methanol and (b)dimethyl ether.

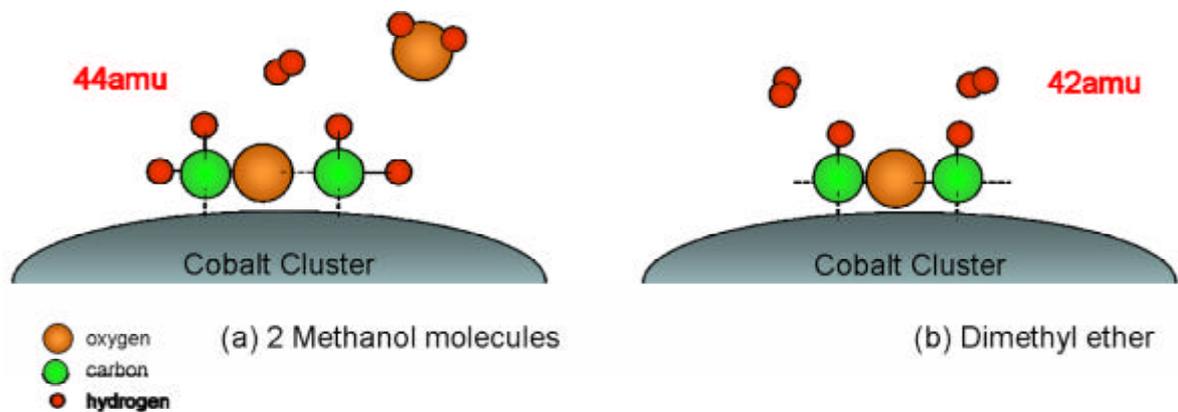


Fig. 3.25 Model of reaction pattern of  $\text{Co}_n^+$  with (a)methanol and (b)dimethyl ether.



と表される．また，反応モデルを Fig. 3.25 に示した．

3 分子吸着においては単純吸着と脱水素反応が観測されたが，1-2 分子吸着に比べそのスペクトル強度は 1-2%程度と非常に小さいものであった．

以上 1-3 分子吸着の反応形態について述べてきた．ニッケルクラスターとメタノールとの反応実験[]では，単純吸着反応，炭素だけが吸着する反応や酸素原子だけ吸着する反応を報告しているが，コバルトクラスターとの反応ではそのような反応は観測できなかった．また，1-12 量体のコバルトクラスターとメタノールとの反応実験[]と同様な反応が得られていることから適当な結果と考えられる．サイズによる各反応パスの違いをみるために横軸にクラスターサイズ，縦軸に各反応したクラスター量を全反応クラスター量で割ったものを Fig. 3.26 に示す．1-2 分子吸着反応では単純吸着反応が 70-100%占めていることが分かる．

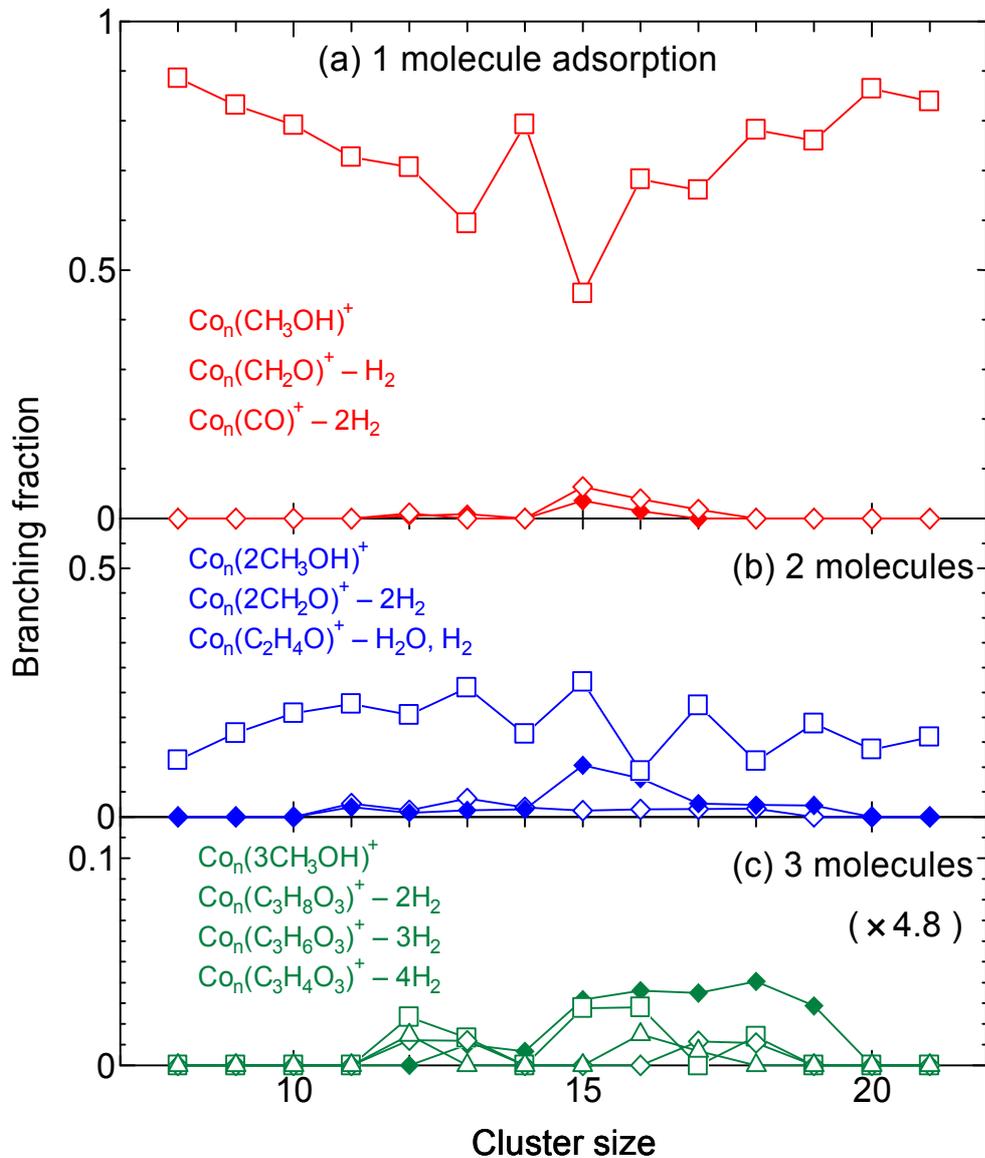


Fig. 3.26 Branching fraction of  $\text{Co}_n^+ + \text{CH}_3\text{OH}$ .

また、サイズによる反応速度の違いをみるため、横軸にクラスターサイズ、縦軸に反応したクラスター量を全クラスター量で割ったものを Fig. 3.27 に示す。Fig. 3.27 より 8-21 量体での反応性が確認できる。8 量体からクラスターサイズが大きくなるにつれ反応性もあがっていく様子分かるが、15 量体辺りでピークを迎え、それ以上のクラスターサイズでは大きな変化は見られなかった。

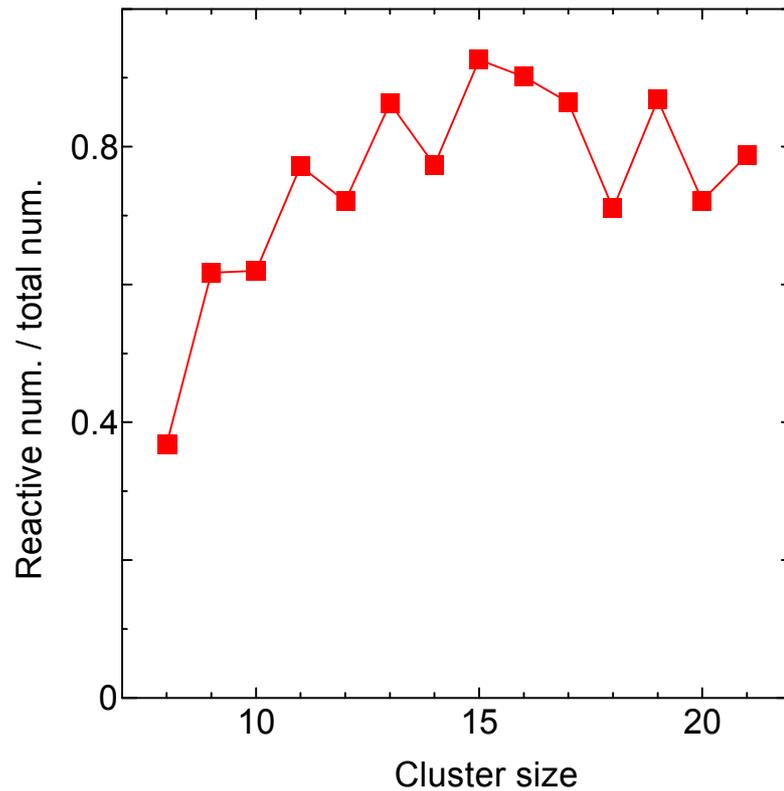


Fig. 3.27 Reaction rate of  $\text{Co}_n^+ + \text{CH}_3\text{OH}$ .

### 3.6 コバルトクラスタの反応性

これまでコバルトクラスタとエチレン，エタノール，メタノールとの反応をみてきた．各ガスの相対反応性として横軸にクラスタサイズ，縦軸に反応したクラスタ量を全クラスタ量で割ったものを Fig. 3.28 に示す．エチレンとメタノールの反応性は Fig. 3.7, Fig. 3.27 と同じものである．Smalley の水素分子との反応実験[29]と井上のエタノールとの反応実験[11]とも比較している．エチレンは 8, 9, 18 量体では反応性が弱く，15 量体が最も反応性が高かったものの 10-17 量体で反応性に大きな差はなかった．また，メタノールとエタノールの曲線は似ておりコバルトクラスタとアルコールとの反応性には類似性があると考えられる．しかしエチレンとは違って大きいサイズでも反応は盛んである．エチレンは反応するクラスタサイズを選ぶが，エタノールはほとんどのクラスタサイズで反応している．このことから，反応させるガスの種類によって反応するクラスタサイズに大きな違いがあると考えられる．

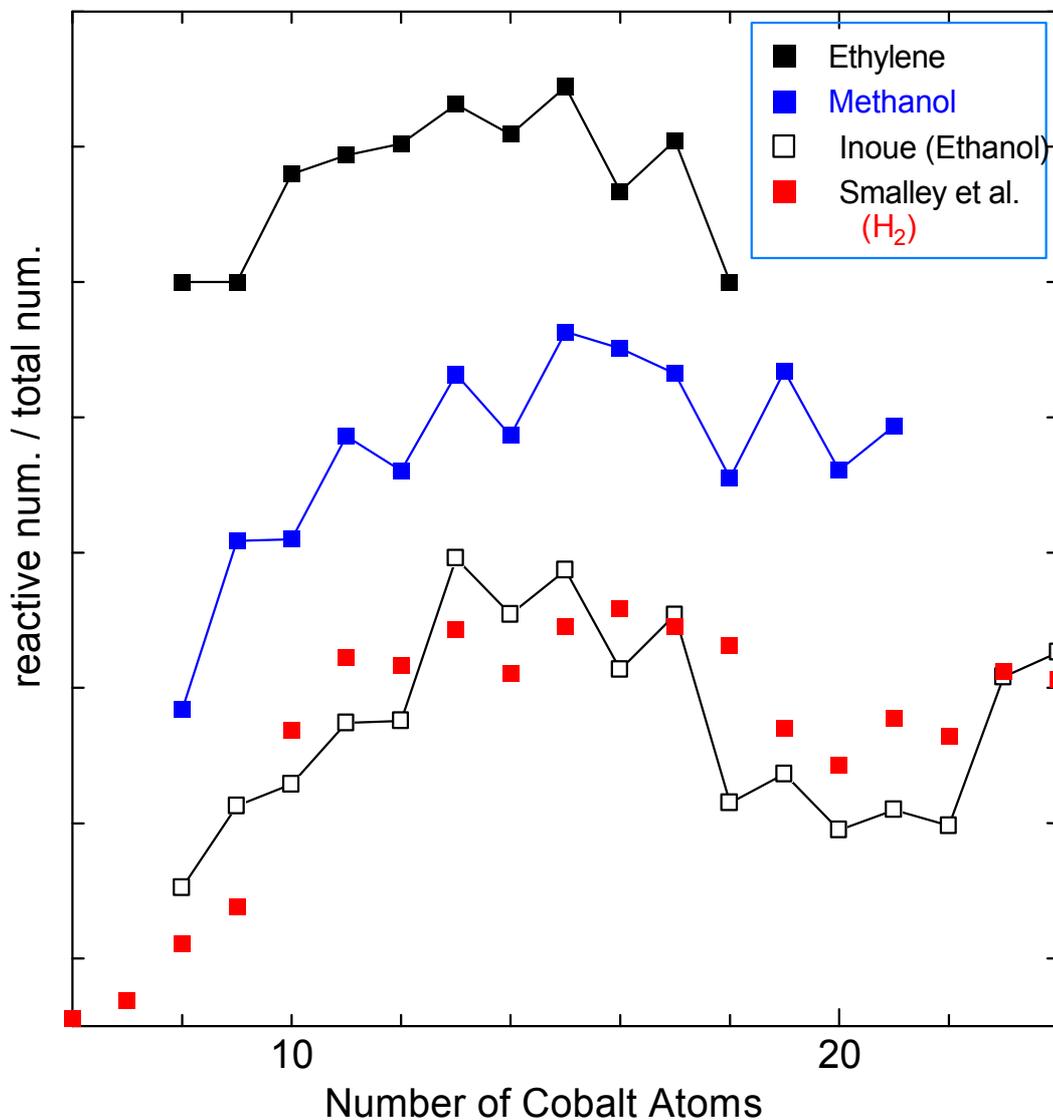


Fig. 3.28 Size dependent reaction rate.

本実験で各ガスに対して十分な反応に要した反応時間とガスの圧力、及び吸着分子数についてまとめたものを Table. 3.1 に示す。これまで述べてきたガスとの反応以外に、SWNTs 生成に使われるメタンガスとの反応とも試みた。しかし、ガス圧力は  $\sim 10^{-6}$  Torr 程度まで上げたが全く反応スペクトルは得られなかった。反応しない理由としてメタン分子は無極性分子である点しか考えられないが、エチレンやエーテルが無極性分子であるにもかかわらず反応しており、一方極性分子であるメタノールでは反応に要する時間は非常に長いことから、理由は分からなかった。同じ無極性分子でも、エチレンは反応時間が 3.0 sec 程度で 3 分子吸着まではっきり確認できたのに対し、ジエチルエーテル及びジメチルエーテルは反応時間を長く要した上に吸着分子数は 1 分子にとどまった。この違いの理由としてエチレン分子はコバルトクラスターを触媒として付加重合しているためと考えられる。したがってエチレン分子を用いた SWNTs 合成では 3.0nm 程度の太い直径のナノチューブしかできない[20]のはエチレン分子が付加重合によって長い炭素鎖を作りやすいからと推測される。また、エタノールでは 2 分子の吸着までしかみれなかったが、脱水反応へシフトしていくのに反応時間を要することが分かった。ナノチューブ生成に要する時間は炭素源にエタノールよりもエチレンを用いたほうが早いという事実[20, 22]と、本実験での反応に要した時間と吸着分子数との関係は一致する。

以上、本研究の動機ともなっている SWNTs の生成に関して興味深い結果が確認された。

Table.3.1 Reaction conditions and results of experiments.

	Polar molecule		Nonpolar molecule			
	Ethanol	Methanol	Methane	Ethylene	Dimethyl Ether	Diethyl Ether
Gas Pressure [Torr]	$1.0 \times 10^{-8}$	$1.0 \times 10^{-8}$	$\sim 10^{-6}$	$1.0 \times 10^{-8}$	$1.8 \times 10^{-8}$	$0.6 \times 10^{-8}$
Reaction Time [sec]	3-4	15	10	3	4-5	10
Adsorption Molecules	2	2(3)	0	3	1(2)	1

## 第 4 章 結論

#### 4.1 結論

FT-ICR 質量分析装置を用いることでコバルトクラスターの生成と反応を行い、以下に述べる新たな知見を得ることができた。

- ・ コバルトクラスターとエチレンの反応では、脱水素反応が支配的であり、コバルトを触媒として付加重合していくことが観測された。
- ・ コバルトクラスターとエタノールの反応では脱水反応を確認した。
- ・ コバルトクラスターとエタノール、ジエチルエーテルとの初期反応で生成される物質は一致する。
- ・ ジエチルエーテルが VA-SWNTs 膜生成に向かない理由はエーテル分解反応によってアモルファスカーボンが発生しやすく触媒機能を妨げているか、分子そのものが大きく高密度 SWNTs 生成に不利であるという可能性を挙げた。
- ・ コバルトクラスターとジメチルエーテルの反応では単純吸着と脱水素反応、及びエーテル結合の分解によって酸素原子がコバルトクラスターに吸着することが分かった。ジメチルエーテルとエタノールは構造異性体の関係にあるが、両者の反応の違いはエーテル分解反応による酸素の吸着及び脱水反応の有無である。
- ・ コバルトクラスターとメタノールの反応では単純吸着が支配的であり、脱水素反応はほとんど見られなかった。
- ・ コバルトクラスターは 15 量体で最も触媒機能が活性化する。
- ・ コバルトクラスターとエチレン、エタノール、メタノールとの反応性を比較し、その反応性はガスの種類によって決定される。

## 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。

- ・ 実験ではクラスターの Thermalize を行っていないため、クラスターの持つ熱エネルギーが反応に寄与している可能性がある。現在の実験装置の状態では、クラスターを Thermalize するとスペクトル強度が著しく低下するので、今後装置の改善が必要である。
- ・ 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。
- ・ 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。この解離の調べるために SWIFT 波形による質量選別を試みたがスペクトル強度が著しく低下してしまいその観測までは至らなかった。コバルトクラスターとメタノールとの反応実験[19]では 2, 3 量体で解離がみられていることから SWIFT 波形による観測は必要である。

## 謝辞

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 2 年間もの間ご指導頂きました．深く感謝致します．

吉永聰志さんには何も知らない私に FT-ICR の使い方を教えてください，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．千足さんには液体窒素の充填などお世話になりました．特に修士 1 年の小泉君と 4 年生の須山君，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．小泉君が長の FT 班はきっと楽しく研究できることと思います．須山君は新しい環境でも頑張ってください．二人の活躍を期待しています．

最後に，1 月 27 日に脳梗塞で倒れ意識蒙昧としながらも卒業を案じてくれた父や在学中支えてくれた家族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., "C<sub>60</sub>: 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] M. E. Geusic, M. D. Morse, and R. E. Smalley, "Hydrogen chemisorption on transition metal clusters", *J. Chem. Phys.* 82(1985) 590-591.
- [16] M. C. Morse, M. E. Geusic, J. R. Heath, and R. E. Smalley, "Surface reactions of metal clusters. 2.Reactivity surveys with D<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, and CO", *J. Chem. Phys.* 83(1985) 2293-2304.
- [17] B. C. Guo, K. P. Kerns, and A. W. Castleman, Jr., "Chemistry and kinetics of size-selected cobalt cluster cations at the thermal energies. 1. Reactions with Co", *J. Chem. Phys.* 96(1992) 8177-8186

- [18]B. C. Guo, K. P. Kerns, and A. W. Castleman, Jr., "Chemistry and kinetics of size-selected cobalt cluster cations at the thermal energies. 2. Reactions with Co", 96(1992) 6931-6937
- [19]Ase Marit, Leere Oiestad, Einar Uggerud, "Gas phase of reactivity of small cationic cobalt clusters towards methanol", Chemical Physics, 262(2000) 169-177.
- [20]Kenji Hata, Don N. Futaba, Kohei Mizuno, Tatsunori Namai, Motoo Yumura, Sumio Iijima, "Water-Assisted Highly Efficient Synthesis of Impurity-Free Single-Walled Carbon Nanotubes", science, 2004.
- [21]吉永聰志, 東京大学修士論文, 2005
- [22]村上陽一, unpublished.
- [23]E. Einarsson, unpublished.
- [24]Gordon M. Barrow, PHYSICAL CHEMISTRY FIFTH EDITION.
- [25]柳田博明, 微粒子工学大系.
- [26]Masahiko Ichihashi, Tetsu Hanmura, Ramkuber T. Yadav, and Tamotsu Kondow, "Adsorption and Reaction of Methanol Molecule on Nickel Cluster Ions,  $Ni_n^+$  ( $n = 3-11$ )", J. Phys. Chem. A 2000, 104, 11885-11890.
- [27]E. Iglesia, "Design, synthesis, and use of cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts", Appl. Catal. A 161(1997) 59-78.
- [28]H. Schulz, "Short history and present trends of Fischer-Tropsch synthesis", Appl. Catal. A 186(1999) 3-12.
- [29]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)

以上 .

1 - 73 ページ 完

修士論文

平成 18 年 2 月 10 日 提出

46189 吉松 大介