<u>修士論文</u>

FT-ICR による Pt, Co クラスターイオンと有炭素分子の化学反応

通し番号 1-65 ページ 完

<u>平成 19 年 2 月 9 日 提出</u> 指導教員 丸山 茂夫 教授 56177 小泉 耕平

目次 2

目次

第1章 月	亨論	4
1.1	ウラスター	5
1.1.1	はじめに	5
1.1.2	魔法数	6
1.1.3	サイズ依存性	6
1.2 i	遷移金属	7
1.2.1	物理吸着と化学吸着	7
1.2.2	触媒	7
1.2.3	遷移金属クラスター	7
1.2.4	遷移金属触媒の工業的応用	8
1.3	これまでの研究	9
1.3.1	プラチナクラスター	9
1.3.2	コバルトクラスター	11
第2章	実験	15
2.1	実験装置	16
2.1.1	実験装置概要	16
2.1.2	クラスタービームソース部	17
2.1.3	質量分析部	18
2.1.4	反応ガス	19
2.1.5	超伝導磁石	20
2.1.6	光学系	21
2.1.7	制御・計測システム	22
2.2 I	T-ICR 質量分析原理	2 4
2.2.1	基本原理	24
2.2.2	サイクロトロン運動の励起	25
2.2.3	イオンの閉じ込め	26
2.3 h	动起波形と検出波形	27
2.3.1	離散フーリエ変換	27
2.3.2	SWIFT による励起	28
2.3.3	検出波形と時間刻み	32
2.3.4	実際の流れ	33
2.4	質量選別	35
2.4.1	減速管による質量選別	35
2.4.2	SWIFT による質量選別	36
2.5	実験条件	37
2.5.1	実験試料	37
2.5.2	反応ガス	37

目次 3

2.5.3	実験パラメータ	37
2.5.4	ノイズについて	38
第3章 結	果・考察	39
3.1 ブ	゚ラチナクラスター	40
3.1.1	プラチナクラスターの生成とその同定	40
3.1.2	プラチナクラスターとメタノールの反応	42
3.1.3	プラチナクラスターの不活性化	44
3.1.4	プラチナクラスターとエチレンの反応	46
3.1.5	Ptn+(CO)m と水の反応	48
3.1.6	プラチナクラスターの反応性とサイズ依存性	49
3.2 □	バルトクラスター	51
3.2.1	コバルトクラスターとメタノール,エチレンの脱水素反応	51
3.2.2	コバルトクラスターとジメチルエーテルの反応	54
3.2.3	エタノール2分子間の炭素結合について	57
3.2.4	コバルトクラスターと有炭素ガスの反応	58
第4章 結	論	60
謝辞		62
参考文献		

第1章 序論

1.1 クラスター

1.1.1 はじめに

クラスターとは,およそ原子・分子が数個から数千個集まった直径が~10 nm の微小粒子のことをいう.クラスターは孤立原子・分子とバルクとの中間的な性質を持つことより第 4 の物質系と呼ばれることもある.

1980 年代初頭に分子線技術が飛躍的に発展したことにより,クラスター科学が誕生した.その後,レーザー蒸発法などのレーザーを用いたクラスターの生成法も開発され金属原子からなるクラスターも自由に作られるようになった.また密度汎関数法やハートリーフォック法などの計算科学の進歩も本分野に大きく寄与している.

クラスターの成果として有名なものは 1980 年代中頃にクラスター研究の中から Rice 大学の Smalley らによるクラスター「フラーレン」の発見である[1]. 炭素クラスターの質量分析から炭素原子が 60 個集まった 720 amu の質量スペクトルが極端に多く観測されることから C_{60} (Fig. 1.1 (a))の存在に気づき,いわゆるサッカーボール状の分子の存在を考えた.その後のフラーレン研究の爆発的な広がりは目を見張るものがあり,内部に金属原子を含むフラーレンやバッキーチューブ,あるいはカーボンナノチューブ(Fig. 1.1 (c))[2,3]などの話題が次々に現れた.

これまでわかっているクラスターの性質として,特定の原子数からなる安定構造をとることや サイズによって物性が異なることが挙げられる.

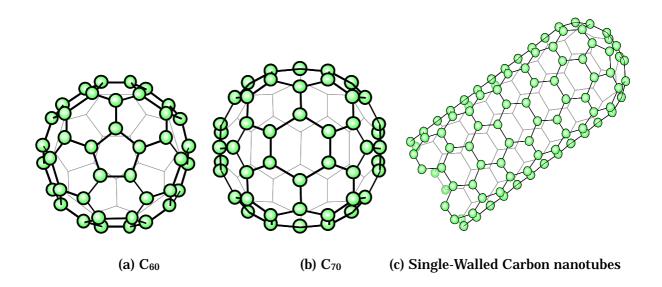
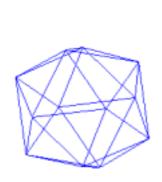


Fig1.1 Fullerene family.

1.1.2 魔法数

クラスターが安定構造をとる特定の原子数を魔法数という.代表的な魔法数として,先述のフラーレン C60(Fig. 1.1),希ガス原子からなるクラスターの正 20 面体構造(Fig. 1.2),アルカリ金属クラスターの 2 8 量体などがある.魔法数は原子を構成する原子の電子構造によって決まる.一般的にクラスターは全エネルギーに対する表面エネルギーが大きくなるため表面エネルギーを小さくするような構造がクラスターの安定構造と考えられる[4].



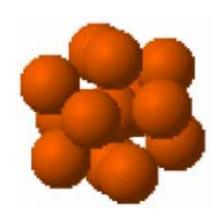


Fig 1.2 Icosahedral structure.

1.1.3 サイズ依存性

クラスターの特性はサイズによって変化する. この理由はクラスターを構成している原子の個数やクラスター形状で表面の電子状態などが変化するためである.

例えば水銀原子において数個からなるクラスターはファンデルワールス力で結合しているのみである.一方で非常に多くの水銀原子が集合することによって水銀液体または固体ができる.これらは金属である.以上の事実よりある原子数以上になると水銀クラスターは金属的性質を帯びることがわかる.このように物性量が変化する境界サイズを知ることは重要である.

反応性のサイズ依存性の例として遷移金属クラスター水素の吸着を挙げる(Fig. 1.3)[5,6].サイズによって2-3桁もの反応速度の変化が見られている.このサイズ依存性は HOMO-LUMOの励起エネルギーと相関しており,クラスターから吸着分子への電子移動はかりでなく,吸着分子からクラスターへの電子移動も反応に寄与しているものと理解されている.

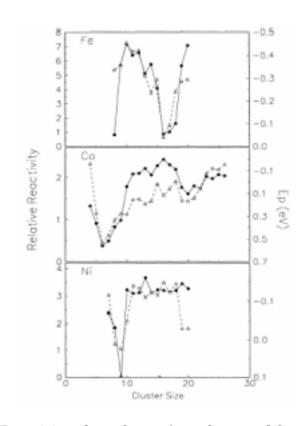


Fig. 1.3 Size dependence of H₂ adsorption[5]. triangle: HOMO – LUMO gap, dot: reactivity

1.2 遷移金属

1.2.1 物理吸着と化学吸着

分子は2通りの方法で表面に吸着する.

物理吸着ではファンデルワールス相互作用が働く.ファンデルワールス相互作用は長距離的であるが弱い.化学吸着では,粒子は表面に共有結合を形成して付着する.この際吸着に対する配位数が最高になる場所を探す傾向がある.化学吸着のエンタルピーは物理吸着よりはるかに大きい.

化学吸着と物理吸着を見分ける手法としては吸着のエンタルピーの大きさが利用されてきた. -25 kJ/mol よりも小さな負の値は物理吸着を表すとみなされ-40 kJ/mol よりも大きな負の値であれば化学吸着をあらわすものとされている[7].

1.2.2 触媒

触媒は,普通の場合より活性化エネルギーの低い異なる反応経路を提供することによって働く. これは系の平衡組成を乱さずに,平衡が達成される速度だけを変化させる.

触媒の活性は,化学吸着の強さに依存する.活性であるためには触媒は吸着質によって十分に 覆われていなければならないためこのような触媒の化学吸着は強い.一方,化学吸着があまりに 強くなりすぎると,ほかの反応物分子が吸着質と反応できなくなるか,吸着分子が表面で動けな くなるかどちらかの理由で,活性は低下する.触媒活性は吸着の強度とともに増加し,その後低 下することがわかっている.

多くの金属は気体の吸着に適しており,吸着の強度は一般に O_2 , C_2H_2 , C_2H_4 ,CO, H_2 , CO_2 , N_2 の順になっている. Fe, Ni, Co などの d-ブロック元素はこれらの気体全てに対して強い活性を示すが, Mn, Cu など周期表の左側にある金属は O_2 , C_2H_2 などの活性な気体だけしか吸着しない.

1.2.3 遷移金属クラスター

触媒表面には数原子から数十原子集団からなる活性点があると考えられており,表面の原子配列により活性や選択性が桁違いによくなることが知られている.触媒をクラスターレベルで考えることにより,活性点における反応の理解を深めることができる.

ナノテクの進歩に伴いナノ触媒を制御することができつつある.バルク的性質を有する最小サイズを明らかにすることやクラスター化によって起こる反応を知ることは重要である.このような観点より,触媒金属クラスターについての研究は有用といえる.

1.2.4 遷移金属触媒の工業的応用

1.2.4.1 コバルト

コバルト触媒の工業的利用例として本研究室で開発した単層カーボンナノチューブ(SWNT: Single Walled Carbon Nanotube)の合成を挙げる.

カーボンナノチューブとはグラフエンシートを筒状に丸めたものである.単層は一層,多層は 二層以上のものをさす.カーボンナノチューブは機械的強度や電気伝導性に優れ,ナノテクノロ ジーのキー素材として盛んに研究されている.アプリケーションとしては,電子素子,平面型ディスプレーなどのための電界放出電子源,走査型プローブ顕微鏡の探針,熱伝導素子,高強度材料,導電性複合材料が考えられている.

カーボンナノチュープ合成法としてアーク放電法,レーザーアプレーションが開発された.これらの原理はエチレンや一酸化炭素など有炭素ガスと鉄,コバルトなどの触媒金属微粒子(約1nm)を高温(約1000)下で反応させるというものである.現在は HiPCo[8], CVD (Chemical vapor deposition) 法などが代表的である.本研究室では SWNT の生成法として炭素源をエタノールとする ACCVD (Alcohol catalyst chemical vapor deposition)法を開発した[9].これまで酸素を分子中に含むアルコール類は炭素源として不適であると考えられていた.しかし ACCVD 法を用いることによってより低温でアモルファスなどの不純物の少ない SWNT が生成されることがわかった.この理由についてはまだ明らかにされていないが,エタノール分子中の酸素がアモルファスなどを燃やすためと言われている.エチレンなど分子中に酸素を含まないガスを用いたCVD 法においても,水や酸素などを微量混合する方が純度の高い SWNT が生成することがわかっている.

SWNT の生成機構を解明することは,SWNT の大量合成,直径制御などの今後の課題に対して有用な情報となる.しかし,分子レベルでの研究は現在シミレーションなどで主に行われており,実験的なものは少ない.FT-ICR 質量分析は数少ない実験手法の一つといえる.

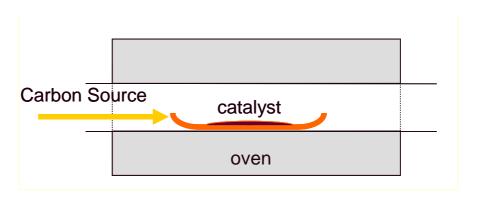


Fig. 1.3 CVD method.

1.2.4.2 プラチナ

プラチナの工業的応用例として燃料電池を挙げる.プラチナは DMFC (Direct methanol fuel cell)や DDFC(Direct dimethylether fuel cell)などの燃料電池における炭素電極に担持されて触媒として使用される.プラチナはメタノールやジメチルエーテルから脱水素を促す役割を果たす.水素を生成する改質器が不要であり,水素ステーションなどのインフラを整備する必要がない点で優れている.しかし,これらの燃料電池の問題点として CO による触媒の被毒がある.これを防ぐ方法としてプラチナ・ルテニウム合金を使用することがよく知られているが十分ではない.今後の課題としてプラチナ以外の金属を用いることや CO を経由しない反応プロセスを考えることが必要である.

1.3 これまでの研究

1.3.1 プラチナクラスター

プラチナクラスターと炭化水素の反応についてはいくつかのグループによって研究が行われている.実験的にはクラスターをイオン化して制御し反応ガス分子と衝突させ,質量分析するというのが一般的な手法である.

Hanmura らは四重極型質量分析装置をもちいてプラチナクラスターとメタン,エタン,エチレン,アセチレンの反応を調べた[10].この結果以下のような脱水素を伴う反応が起きていることが報告された.

$$Pt_{n^+} + CH_4 Pt_{n^+}(CH_2) + H_2 (1.1)$$

$$Pt_n^+ + C_2H_6 Pt_n^+(C_2H_4) + H_2 (1.2)$$

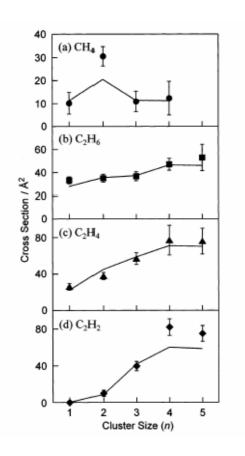
$$Pt_n^+ + C_2H_4$$
 $Pt_n^+(C_2H_2) + H_2$ (1.3)

$$Pt_{n}^{+} + C_{2}H_{2}$$
 $Pt_{n}C_{2}^{+} + H_{2}$ (1.4)

これらの反応断面積を Fig.1.4 に示した.この結果よりメタンを反応させた場合は 2 量体が最も反応性がよく,それ以外のガスの場合は量体数の増加に伴い反応性も増加することがわかる.

AchatzらはFT-ICR質量分析装置を用いてプラチナクラスターの陽イオンおよび陰イオンとメタンの反応を調べた[11].この結果を Fig. 1.5 に示した.4 量体において反応性が劇的に変化することが報告されている.プラチナとメタンの反応経路については複雑なものであると考えられ, Fig. 1.6 に示すようなモデルが提示されている.

なお両結果は一致していないが 1 分子という極小質量を測定するため,実験条件や測定手法によってある程度ばらつきが生じる.このような不一致に対して適確な考察をすることも重要である.



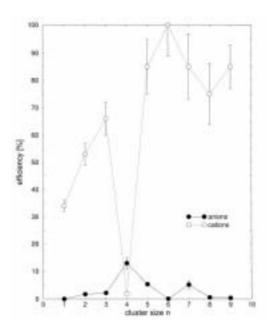


Fig. 1.5 Deficiencies of reaction with methane with anionic and cationic platinum cluster[11].

 $\textbf{Fig 1.4} \ Dehydrogenation cross section [10].$

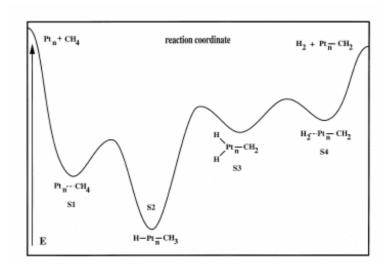


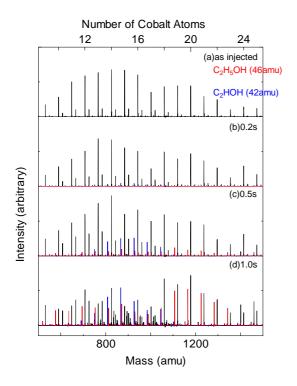
Fig 1.6 Schematic view of the reaction path from $Pt^+ + CH_4$ to $Pt(CH_2) + H_2[11]$.

1.3.2 コバルトクラスター

ACCVD 法において現在はコバルト・モリブデン合金が使用されているが,当初はニッケル,コバルト,鉄,鉄・コバルト合金などが使用されていた.これらの金属とエタノールとの初期反応機構を調べるため,本研究室では触媒金属クラスターとエタノールについて FT-ICR 質量分析法よる実験を行った[12].

Fig. 1.7 にコバルトクラスターとエタノールを反応させた結果を示した。エタノールの単純吸着反応と脱水素(-2H,-4H)を伴う吸着反応が見られた。反応モデルを考えるためエタノールの水素を重水素にしたエタノール同位体を用いた実験結果を Fig. 1.8 に示した。エタノールより脱離する水素の順番が明らかになった。これより提唱されたモデルが Fig. 1.9 である。またエタノール 2 分子から水が取れた反応も見られ,エーテル生成の可能性があることがわかった。さらには鉄・コバルト・ニッケルとエタノールの反応を反応のサイズ依存性の傾向が原子番号が大きくなるにしたがって変化していくことがわかった(Fig. 1.10)。

これ以外にもコバルト・鉄合金クラスターについての研究やコバルトとエチレンなどナノチューブ生成に用いられる触媒金属と有炭素ガスについての研究が行われてきた[13, 14].



Number of Cobalt Atoms 14 15 (a)C2H5OH 4amu Intensity (arbitrary) (b)C2H5OD 5amu (c)CD3CH2OH 6amu (d)C2D5OD 9amu_l 840 860 880 820 Mass (amu)

Fig. 1.7 Chemical reaction of cobalt clusters with C_2H_5OH .

Fig. 1.8 Isotope experiment of cobalt clusters.

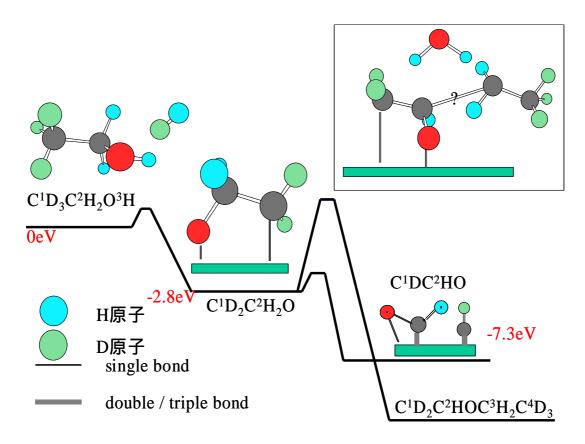


Fig.1.9 Reaction mechanism of cobalt cluster with ethanol.

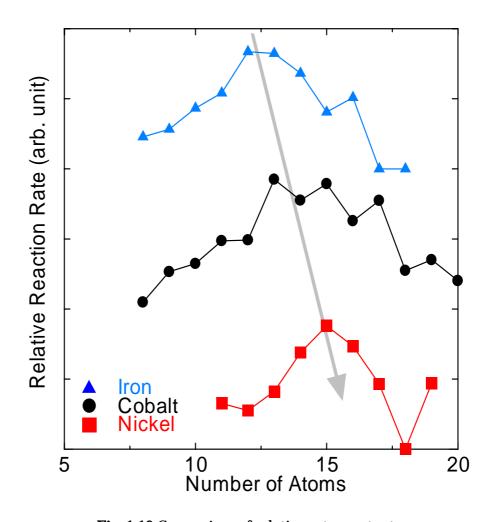


Fig. 1.10 Comparison of relative rate constant.

1.4 本研究の目的

上述した燃料電池の他にも非石油系炭素資源から炭化水素を作り出す Fischer Tropsch 合成 [15,16]など新エネルギー分野において遷移金属触媒に対する期待は高い.貴金属である Pt などを利用する際は,触媒効率を上げるために触媒を小さくして表面積を大きくとることなど容易に考え付くことである.しかしナノ化することでバルク時に有していた触媒機能を失うこともある.したがって触媒効率が最大となるサイズ(量体数)を知ることやサイズを小さくすることによって新たに生じる反応を知ることは重要である.

またナノマテリアルの分野において実際にナノ触媒を用い SWNTs などが合成されているが, 反応の詳しいメカニズムは未知の部分が多い.大量合成やカイラリティ制御という今後の課題に 対してはメカニズムの解明が欠かせない.

本研究では、触媒とメタノール、エチレンなどの有炭素ガスを反応させることにより、プラチナクラスターやコバルトクラスターの物性を明らかにすることを目的とした、具体的にはクラスターの反応のサイズ依存性と有炭素分子のクラスター表面上での吸着モデルを明らかにすることを試みた.

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 質量分析装置を示した.

チャンバーにはロータリーポンプ(501/s)およびターボ分子ポンプ(3001/s)が電磁バルブを介して直列につないでおり,背圧 1×10^{-10} - 1×10^{-8} の超高真空に保たれている.チャンバーには電離真空計が取り付けてあり,イオンゲージで各部位の圧力を計測している.クラスターソース部と検出チャンバーの間にはゲートバルブが取り付けられており,チャンバー内の真空状態を保ったままサンプルの交換ができる.ロータリーポンプと電磁弁との間にはタイミングバルブが設けられており停電の際のオイルの逆流を防ぐ構造になっている.

装置中央部の質量検出部の周りには超伝導磁石が取り付けられ,軸方向に 6 Tesla の磁場がかかっている.

Table 2.1 に FT-ICR 質量分析装置の部品を示す.

Tabl	e 2.1	Parts of FT-	ICR
部品	製造元		型名
真空チャンバー	ULVAC		SUS316
ロータリーポンプ	ULVAC		GDV-200A
ターボ分子ポンプ	ULVAC		UTM-300

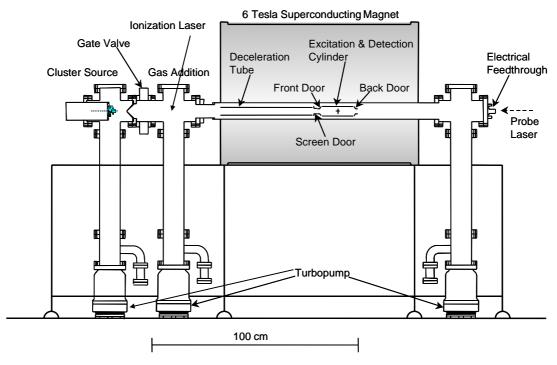


Fig. 2.1 Experimental apparatus (FT-ICR).

2.1.2 クラスタービームソース部

Fig 2.2 にクラスタービームソース部の概略[17]を示した.

クラスターソース部ではレーザー蒸発法を用いたクラスター生成を行う.

サンプルホルダにターゲットディスクを設置し,このディスクに対し 10 Hz でレーザー(532 nm)を照射することによりサンプル金属を蒸発させた.この際,レーザーから 300 μ s ほど遅れで同期させ,約 10 気圧のヘリウムガスにつながれたジョルダンバルブを開閉した.蒸発した金属原子は Waiting room において He 原子と衝突することにより熱を奪われクラスター化する.その後に超音速膨張により冷却されながら質量分析部に送られる.生成したクラスターの多くは 1 価の陽イオンであることが知られている.

サンプルホルダとディスクはトールシールにより接着した.ディスクの形状は直径 10 mm,厚さ2 mmである 蒸発したガスが漏れないようにディスクの円周上にテフロンリングをかぶせ,壁面に押し付けてセットした.テフロンリングのみが押し付けられるため,壁面とディスク間に空間を設けられる.また,ディスクをモーターによって回転させることで同じ点にレーザーがあたり続けないようにしている.

クラスターを含んだガスは真空中に放出されるため放射上の広がりを持つが,スキマー(2 mm)によってチャンバーの軸方向の速度成分を持つもののみを取り出している.

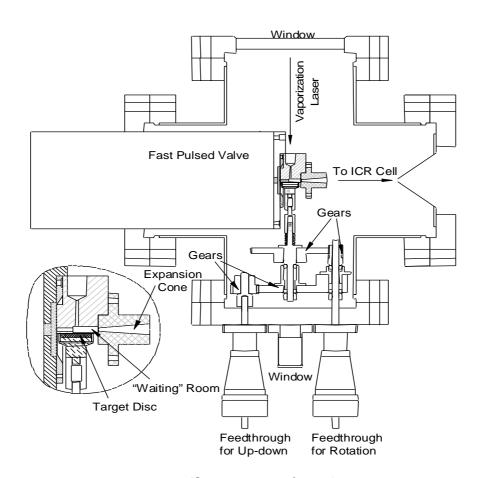


Fig 2.2 Cluster source of FT-ICR

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

2.1.3 質量分析部

Fig 2.3 に質量分析部を示した.

質量分析部(ICR Cell)は対向する2枚のイオン励起電極板(120° sector)と2枚の検出電極板(60° sector)の4電極からなる.トラップされたクラスターイオン群は,クラスター質量に対応した周波数電圧の付加によってイオンサイクロトロン運動の半径を一定値まで増加させる.その後検出電極板に流れる微弱電流を作動アンプで増幅後,デジタルオシロスコープに取り込んだ.励起電圧は励起したいクラスター群の質量に対応する周波数を逆フーリエ変換して作成した波形を任意波形発生装置によって発生させ,アンプで増幅後,入力した.

ICR Cell の入り口(Front door), 出口(Back door)にそれぞれ 5~V, 10~V の電圧をかけることによってイオンを ICR Cell 内に最大数十秒間,保持することができる.またクラスターを保持したまま,アニーリングやガスとの反応実験をすることができる.

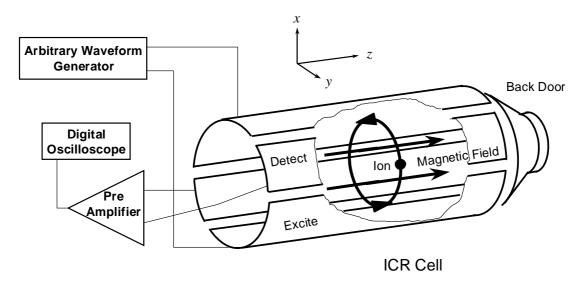


Fig 2.3 Excitation and detection cylinder (ICR Cell)

2.1.4 反応ガス

Fig 2.4 に反応ガスの配管図を示した.

本実験では2つのガスの経路がある.一方はThermalize用で,他方は反応用である.

Thermalize とは , 常温のアルゴン原子をクラスター分子と衝突させることにより熱を奪い , クラスターの温度を安定化することである . アルゴンガスを約 10^{-6} Torr の圧力下 , 数秒間クラスターと混合するのが一般的だが , 得られるピークが著しく落ちるので金属の種類によって適度な圧力と時間を設定する必要がある . なお , 本実験のクラスター温度は $300~\rm K$ - $400~\rm K$ であると見積もっている .

ガスは General valve をパルス的に開閉することによってチャンバー内に送られる.反応圧力は General valve を開閉し,チャンバー内の Ion gage で測定しながら手動で調節した.なお反応ガスがメタノールやエタノールなど常温で液体である場合は,背圧の最大値は液体の常温蒸気圧である.

コントローラへのトリガーは, Delay generator より入力した.

General valve

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

THE MULTI-CHANNEL IOTA ONE

製造元 General Valve Corporation

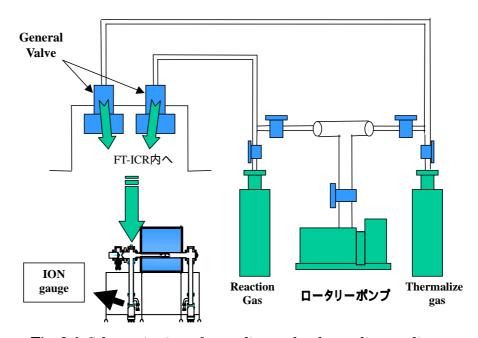


Fig. 2.4 Schematic view of a gas line and a thermalize gas line.

2.1.5 超伝導磁石

Fig 2.5 に本実験で用いた超伝導磁石を示した.

超伝導磁石のタンクの中心より少し下側に Bore Tube が貫通しておりその周りに超伝導コイルが設置されている。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。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へリウムタンクを取り巻くようにして存在していて,液体へリウムの 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いる.

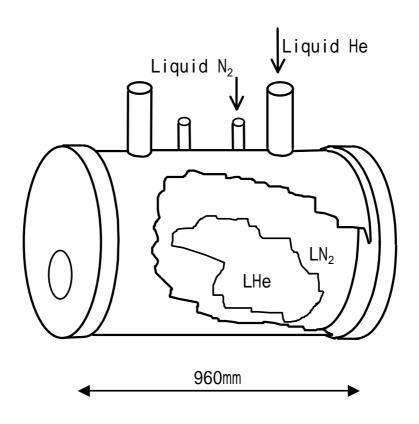


Fig. 2.5 6 Tesla super conduct magnet.

2.1.6 光学系

Fig.2.6 にレーザー蒸発用工学系配置図を示した.

防振台は磁場の影響を避けるため , 超伝導磁石から離れた場所に置いた . YAG レーザーのパワーは Flash lamp から Q time の遅延時間によって決まる .金属クラスターでは 20-30~mJ / pulse となるようにした .

なおレーザーが通るガラス(石英)は内側の面が炭素などで汚れてしまう場合がある.このような時は濃度の低いフッ酸(2-3%)をガラス面上に垂らし,数分間放置した後キムワイプ等で拭き取る.

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

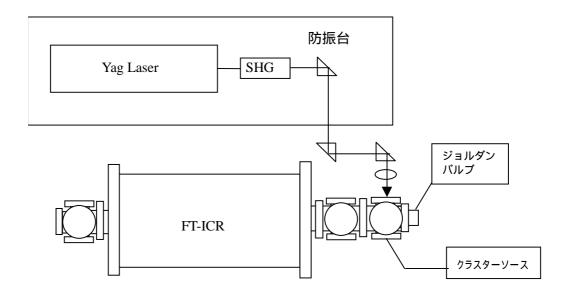


Fig. 2.6 光学系配置図

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した.

デジタルオシロスコープ, Waveform generator, Delay generator, PC を GPIB ケーブルでつないだ.オシロスコープへの電流波形を取り込みは, Waveform generator から波形出力後にトリガーを出力することによって行った. General valve コントローラ, ジョルダンバルブコントローラ, レーザー, 作動アンプなどは BNC ケーブルで Delay generator の出力に繋いだ(Fig. 2.8). ディレイジェネレータからあらかじめ設定された遅れで 10 Hz のパルス波を出力させた.

GP-IB ボード

製造元 National Instruments Corp. 形式 NI-488.2m

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 1 G sample / sec

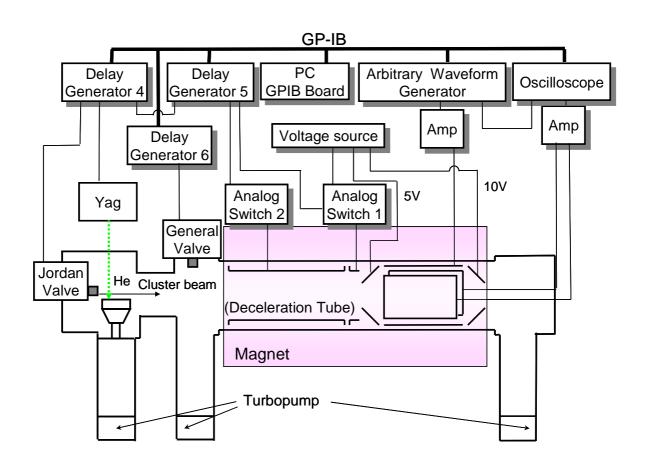


Fig.2.7 Control and measurement system.

Arbitrary waveform generator

製造元 Lecroy(Tabor Electronics Ltd) 型名 LW420A(1072) 2007/01 にカッコ内のものに変更

Delay generator

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

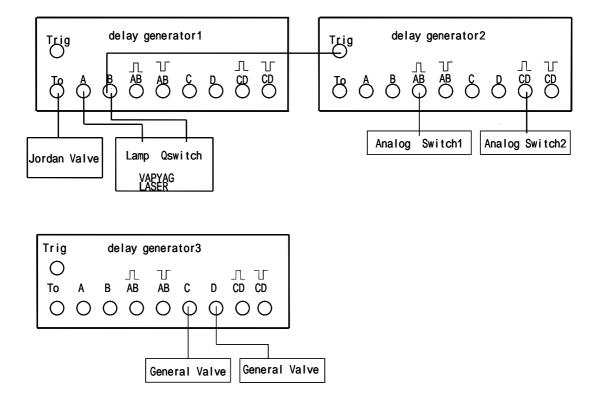


Fig.2.8 Delay pulse generators connection.

2.2 FT-ICR 質量分析原理

2.2.1 基本原理

FT-ICR (Fourier transform ion cyclotron resonance) 質量分析とは磁場中のイオンのサイクロトロン運動に注目した質量分析である.ICR-cell と呼ばれる質量検出部においては前述のように対向する励起極板,検出極板が2組よりなる.

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

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

$$\omega = \frac{v_{xy}}{r} = \frac{qB}{m} \tag{2.2}$$

これより,周波数 fで表すと

$$f = \frac{qB}{2\pi m} \tag{2.3}$$

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,ほとんどの場合電子 1 価であるため(パワーが大きいと多光子イオン化と同じ原理により 2 価,3 価のイオンができうる)質量 m に反比例して周波数が決定されるため,周波数を計測することでクラスターイオンの質量を知ることが可能となる.

なお deceleration tube および front door, back door の正負電圧を調節することによって陰陽イオンを検出することができる.

質量スペクトルを得るためには、励起電極間に適当な変動電場をかけることによりクラスターイオン群にエネルギーを与え、円運動の位相をそろえると共に半径を十分大きく励起すると、検出電極間にイオン群の円運動による誘導電流が流れる。この電流波形を計測しフーリエ変換することによりクラスターイオン群の質量分布を知ることができる。

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

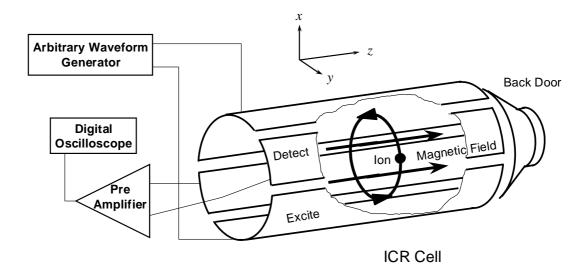


Fig.2.9 Schimatic view of ICR cell.

2.2.2 サイクロトロン運動の励起

クラスターイオン群がセル部に閉じこめられた段階では,各クラスターイオンのサイクロトロン運動の位相及び半径はそろっていない.2 枚の検出電極から有意なシグナルを得るためには,同じ質量を持つクラスターイオンの円運動の位相をそろえ,かつ半径を大きくする必要がある.このことは,2 枚の励起電極間に大きさが同じで符号の異なる電圧をかけイオンに変動電場 Eをかけることで実現できる.このことをエキサイトと呼んでいる.

以下,電圧波形を加えることにより円運動の半径がどのように変化するかを説明する.セルに 閉じこめられたクラスターイオンの質量を m,電荷を q とすると,このイオンの従う運動方程式 は

$$m\frac{d\mathbf{v}}{dt} = q\mathbf{E} + q\mathbf{v} \times \mathbf{B} \tag{2.4}$$

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.

$$A(\Delta t) = q\mathbf{E}(\Delta t) \cdot \mathbf{v}_{xy} \tag{2.5}$$

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

$$m \left(\frac{\frac{dv_x}{dt}}{\frac{dv_y}{dt}} \right) = q \left(\frac{0}{E_0 \cos \omega t} \right) + q B \left(\frac{v_y}{-v_x} \right)$$
 (2.6)

と書き換えられ,これを解いて(5)式に代入すると

$$A(\Delta t) = \frac{E_0^2 q^2 \Delta t}{4m} \tag{2.7}$$

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.

$$\frac{m\omega^{2}r^{2}}{2} = \int_{0}^{T_{excite}} A(t)dt
= \frac{E_{0}^{2}q^{2}(T_{excite})^{2}}{8m}$$
(2.8)

(2)式を代入し半径rについて解く.

$$r = \frac{E_0 T_{excite}}{2B} \tag{2.9}$$

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.

2.2.3 イオンの閉じ込め

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 OV に保ち,その後瞬時のうちに負の一定電圧に下げる.この急激な電圧変化はクラスターイオンが減速管の中を通過している間はイオンの運動に何ら影響をきたさない.しかし,クラスターイオンが減速管を出て Front Door に到達するまでの間に一定並進エネルギー分だけ減速される.ICR セルの前方には,一定電圧(+5 V)に保つ Front Door と,クラスタービーム入射時にパルス的に電圧を下げイオ

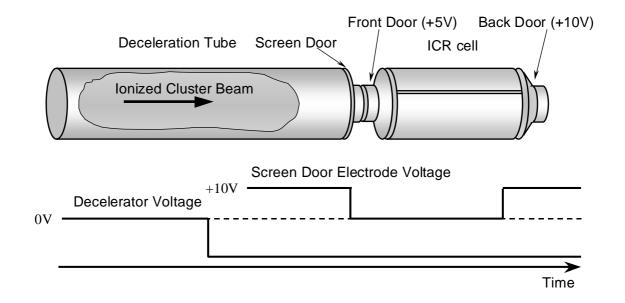


Fig. 2.10 Mass analysis tubes layout and ion trap timing chart.

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(t)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(t)は同じ関数の二つの異なる表現と考えるのが便利である.これらの表現間を行き来するために使うのが次のフーリエ変換の式である.

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

$$h(t) = \int_{-\infty}^{\infty} H(f)e^{2\pi i f t} df$$
(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 $(n=0\;,1\;,2\;,\ldots\;,N\!\!-\!\!1)$.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

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

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

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

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

$$H_{k} = \sum_{n=0}^{N-1} h_{n} W^{-nk}$$
 (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 $H_k \triangle T$ が対応する (*)

と書くこともできる.

ここまでは(13)式の k は-N2 から N2 まで動くものと考えてきた.しかし(13)式そのものは k についての周期関数(周期 N)であり, $H_{-k}=H_{N-k}$ (k=1, 2, ...)を満たす.このことより普通は H_k の $_k$ は 0 から N-1 まで(1 周期分)動かす.こうすれば, $_k$ 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 $1 \le k \le N/2 - 1$ に,負の周波数 $-1/2 \Delta T < f < 0$ は $N/2 + 1 \le k \le N/2 - 1$ に対応する.k=N/2 は $f=1/2 \Delta T$, $f=-1/2 \Delta T$ の両方に対応する.

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

$$h_{n} = \frac{1}{N} \sum_{k=0}^{K-1} H_{k} W^{nk}$$
 (2.14)

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 ${\bf E}$ をかけることができる。電場 ${\bf E}$ は簡単のため一様であると仮定し、また磁場 ${\bf B}$ は ${\it xy}$ 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.

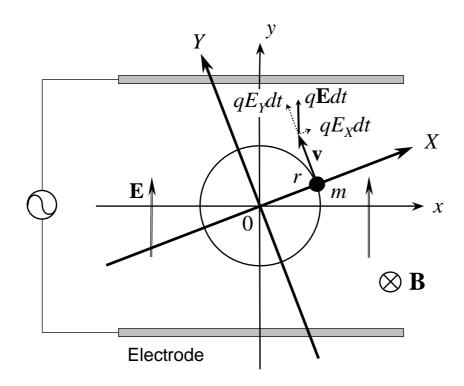


Fig.2.11 Disposition of excite electronodes and X-Y coordinate.

まず,イオンの回転半径rは(2)式より

$$r = \frac{mv}{aB} \tag{2.15}$$

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

$$\frac{dr}{dt} = \frac{m}{eB} \cdot \frac{dv}{dt} \tag{2.16}$$

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

$$mdv = eE_{\gamma}dt$$

$$\therefore \frac{dv}{dt} = \frac{eE_{\gamma}}{m}$$
(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.

$$\frac{dr}{dt} = \frac{E_{\gamma}}{B} \tag{2.18}$$

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 qEdt 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 $-\frac{qE_xdt}{mv}$ 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 $-rac{qE_Xdt}{mv}$ を加えた位相にいつづけることを意味している.よって ωt からの位相差を φ と

すると

$$\varphi = -\frac{qE_x dt}{mv} = -\frac{E_x}{rB} dt \tag{2.19}$$

が成り立ち, φ の微分方程式(20)が得られる.

$$\frac{d\varphi}{dt} = -\frac{E_x}{rB} \tag{2.20}$$

まとめるとr, φ は次の微分方程式に従う.

$$\begin{cases} \frac{dr}{dt} = \frac{E_{\gamma}}{B} \\ \frac{d\varphi}{dt} = -\frac{E_{x}}{rB} \end{cases}$$
 (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.2.12 のようになる.

Fig.2.12 から明らかに

$$\begin{cases} x' = r\cos\varphi \\ y' = r\sin\varphi \end{cases}$$
 (2.22)

となり、これを微分すると

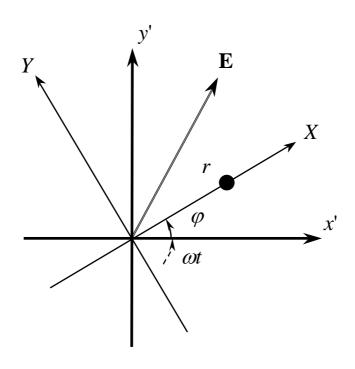


Fig.2.12 *x'*-*y'* and *X*-*Y* coordinates relation.

$$\begin{cases} \frac{dx'}{dt} = \frac{dr}{dt}\cos\varphi - r\sin\varphi \frac{d\varphi}{dt} \\ \frac{dy'}{dt} = \frac{dr}{dt}\sin\varphi + r\cos\varphi \frac{d\varphi}{dt} \end{cases}$$
 (2.23)

これに(21)式を代入し,行列にまとめると

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} x' \\ y' \end{pmatrix} = \frac{1}{B} \begin{pmatrix} \sin \varphi & \cos \varphi \\ -\cos \varphi & \sin \varphi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_X \\ E_Y \end{pmatrix}$$
 (2.24)

ここで X-Y座標系は x-y座標系を φ 回転したものだから

$$\begin{pmatrix} E_{x} \\ E_{y} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \varphi & \sin \varphi \\ -\sin \varphi & \cos \varphi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{x'} \\ E_{y'} \end{pmatrix}$$
 (2.25)

の関係が成り立ち,これを(24)式に代入すると

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} x' \\ y' \end{pmatrix} = \frac{1}{B} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{x'} \\ E_{y'} \end{pmatrix}$$
 (2.26)

さらに, $x' \cdot y$ 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.

$$\frac{d}{dt}Z' = \frac{1}{iB}E' \tag{2.27}$$

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

$$E' = E(t)e^{-i\omega t} \tag{2.28}$$

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.

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

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

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

となる.Fig.2.11 の極板の配置では E(t)は常に純虚数になるが r を求めるだけなら実数として計算しても結果は同じである.E(t)は 0 から T 以外では 0 だと考えると(29)式の積分範囲を $-\infty$ から $+\infty$ としても同じであり,これは固有角速度 ω のイオンの回転半径 r は E(t)のフーリエ変換の ω に比例するということを示している.

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

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

$$\therefore \frac{1}{B} \int_0^T E(t)e^{-i2\pi f t} dt = \frac{E_u \Delta T}{B} H_k$$
(2.31)

となる.よって(30)式より

$$r = \left| \frac{E_u \Delta T}{B} H_k \right| \tag{2.32}$$

ゆえに,周波数 $k\Delta F$ に対して半径 rを希望するときは

$$\left|H_{k}\right| = \frac{rB}{E_{\nu}\Delta T} \tag{2.33}$$

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.

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[18]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 .

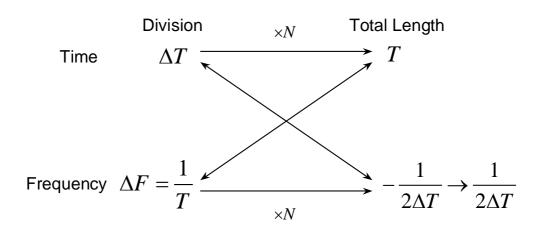


Fig. 2.13 Relation among time division, frequency division, total time and total frequency.

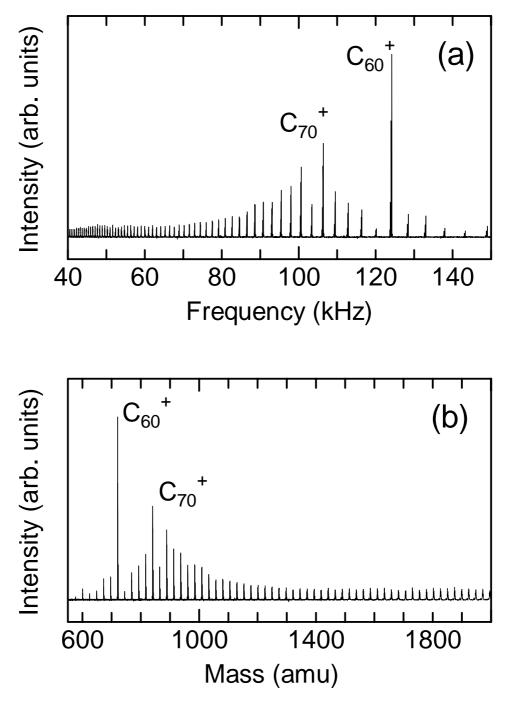


Fig. 2.14 Conversion of spectra (a)frequency, (b)mass.

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した. 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)を示した. 下段は C_{60} の質量スペクトルである.

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 $10 \, \mathrm{kHz} \sim 900 \, \mathrm{kHz}$ の範囲を励起した. $\mathrm{Fig.2.15}$ 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($50 \, \mathrm{ns}$ 幅で $1 \, \mathrm{M}$ 個のデータサンプリング)は $50 \, \mathrm{ms}$ 程度以上の間続いており,これのフーリエ成分から, $C_{60}(123.8 \, \mathrm{kHz})$ に対応するピークが明瞭に観察された.

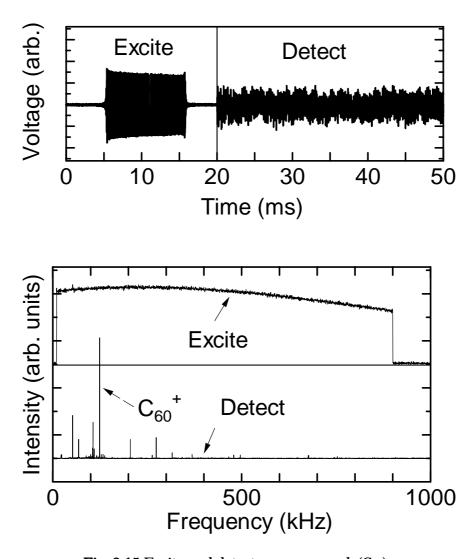


Fig. 2.15 Excite and detect waves example (C_{60}) .

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 V に設定すると,理論的には $15\sim20$ eV の並進エネルギーを持ったクラスターイオンが ICR セルに留まる.これは約 750 amu ~1 , 000 amu (シリコンクラスターのサイズで $Si_{27}\sim Si_{36}$) に相当する.また,-20 V に減速管の電圧を設定すると $Si_{45}\sim Si_{54}$ 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.2.16 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(Si²⁸:92.23 % , Si²⁹:4.67 % , Si³⁰:3.10 %)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 .

なお経験的には非金属クラスターでの SWIFT は比較的うまく機能するが金属クラスターでの SWIFT では著しく得られるスペクトルが落ちる .今後の課題として最適な励起電圧や励起時間を 探る必要があると言えるだろう .

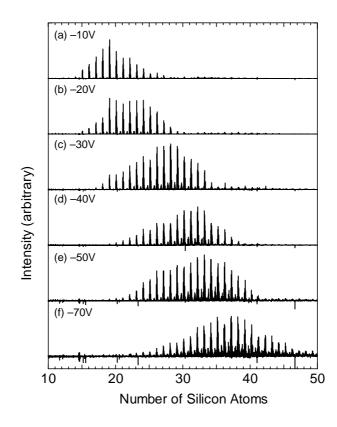


Fig.2.16 Mass selection by deceleration tube.

2.4.2 SWIFT 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 Si20,Si23,Si26 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 Si20,Si23,Si26 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))[19].

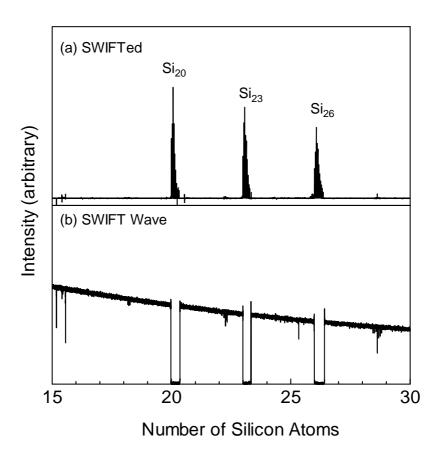


Fig.2.17 SWIFT wave example.

2.5 実験条件

2.5.1 実験試料

本実験では燃料電池の分野などで着目されるプラチナクラスターと SWNTs 触媒金属として使われているコバルトを使用した.

- ・ 純コバルト試料(株式会社ニラコ)
- ・ 純プラチナ試料(株式会社ニラコ)

2.5.2 反応ガス

本実験で扱った反応ガスはメタノール,エチレン,ジメチルエーテル,ジエチルエーテルである.SWNTs 生成や燃料電池の反応とその類似反応を見るためである.

- ・メタノール(和光純薬工業株式会社)
- ・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)

2.5.3 実験パラメータ

本実験で振り分けたパラメータは以下の通りである.

- (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)用ジョルダンバルブに流す電流値
- (4)バッファーガス(He)用ジョルダン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)についてはプラチナについては 24 mJ/pulse, コバルトについては 22 mJ/pulse とした.
- (2)については 5s とした.
- (3)については 3.9kA とした. なお He の背圧は 10 気圧である.
- (4)Co は $435\mu s$, Pt は $440\mu s$ とした . なお実際の値はこれにジョルダンバルブのコントローラのディレイを加えたものである .
- (5)Co については 30V とし 8-20 量体についてのスペクトルを得た.Pt については 30V-90V とし 3-8 量体についてのスペクトルを得た.
- (6)はフロントドア 5V, バックドア 10V とした.電圧はそれぞれ電源から取る.
- (7)は過去の実験結果より 430µs 固定とした.

2.5.4 ノイズについて

FT-ICR 質量分析において得られたノイズの見分け方を説明する。まず得られたグラフから試料 金属の質量に相当するスペクトル(以下,親ピーク)を見つけた.次に親ピークを実際の原子量 から求められる質量になるようにキャリブレーションした.得られたスペクトルと親ピークを比較し,整数値の質量シフトであったならば有効なスペクトル,それ以外をノイズと判断した.も ちろんノイズが有効なスペクトルにカウントされる場合もあるが,同様の実験から得られた複数のデータによって解析することによって精度を高めた.

第3章 結果と考察

1.3 プラチナクラスター

3.1.1 プラチナクラスターの生成とその同定

Fig. 3.1 にプラチナクラスターのスペクトルを示した. 横軸は炭素 1 原子を 12 amu (atomic mass unit) とした場合の質量であり、縦軸は得られたスペクトルの強度である. 約 200 amu 毎 に質量スペクトルが得られたことがわかった[20].

プラチナは 6 つの同位体からなるため得られる質量スペクトルはその組み合わせにより分布を持つことになる. したがって実験から求められた質量スペクトル分布形状と同位体の天然分布比 (Table 3.1) から計算によって求めた質量分布形状の相似性を判断することでスペクトルを同定した. Fig. 3.2 上段に 600 amu 付近で得られたスペクトル分布の拡大図を示した. 下段は計算から求めたプラチナ 3 量体の質量分布であり,両者の分布形状の相似性より上段クラスターはプラチナ 3 量体であると同定した. 以下,この手法によりスペクトルを同定した.

また Deceleration tube の電圧を 30-120 V と変えることで 2-10 量体のプラチナクラスターを見ることができた.ただし反応後のクラスターを測定する場合,得られるスペクトルが大きく減少してしまった.反応後のスペクトルに関しては 3-7 量体の反応について主に観測できた.

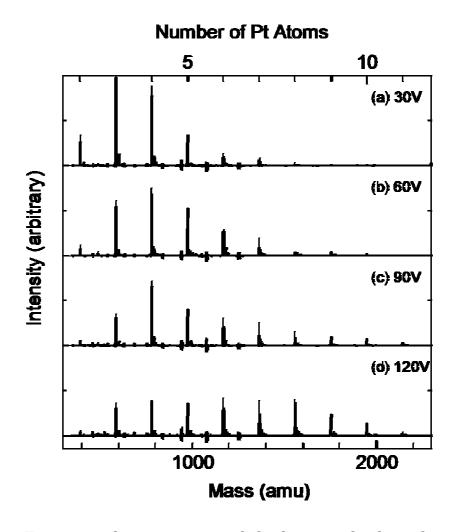


Fig. 3.1 Pt_n⁺ cluster spectrum with decelerating volts changed.

Table 3.1 Isotope abundance ratio.

mass	Fraction (%)
189.9599	0.01
191.961	0.79
193.9627	32.9
194.9648	33.8
195.9649	25.3
197.9679	7.2

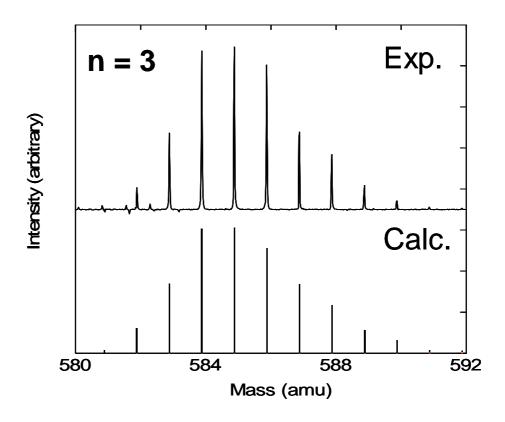


Fig. 3.2 Identification of Pt₃ cluster[20].

3.1.2 プラチナクラスターとメタノールの反応

Fig 3.3 にプラチナクラスターとメタノールを 0-2 s 間反応させた結果を示した .メタノールの 背圧は約 1.0×10^{-8} Torr とした . 時間の進行とともにプラチナクラスター(以下 , 親ピーク)の スペクトルが減少し反応が進行している様子が観測された . 生成クラスターとして親ピークから $28 \times n$ amu (n: 28) 質量シフトしたスペクトルが得られた . メタノールから生成されると考えられる 28 amu の質量をもつ分子は CO である . したがって本反応は $2H_2$ の脱水素を伴う吸着 反応であると考えられる . 反応を以下に示した .

$$Pt_{n^{+}} + m CH_{3}OH Pt_{n^{+}} (C,O)_{m} + 2 m H_{2}$$
 (3.1)

プラチナバルクの場合と同様にクラスターでも脱水素反応が起こることがわかった.C,Oはプラチナクラスター上で COの状態で吸着していると考えられる.CO結合が切れているとすればプラチナクラスター上でCまたはOのみが残った12amu,16amu(またはそれらの倍数)が付加したクラスターが見られるはずだが,このようなクラスターは見られないためである.

この反応においてはメタノールの 2H 脱離反応が見られなかった.脱水素反応は,2 個の水素原子が H_2 分子となることで起こる.もし 4 つの水素原子がメタノールから脱離後,プラチナに吸着するのであれば,プラチナクラスター上で H_2 となり脱離していくことになる.しかし反応の過程で水素 4 原子中,2 原子のみが先に再結合して脱離した 30amu の分子は見られなかった.したがってプラチナクラスター表面を経由することなく,メタノールから直接脱水素すると推測できる.

3量体については親ピークから 116 amu シフトしたスペクトルと 112 amu シフトが得られた (Fig. 3.4) . Pt_3 (CO) $_3$ にメタノールが反応する際の脱水素反応の速度定数は他の反応に比べ低い ことが予想できる . 1 つの原子に 2 個の CO が吸着させる反応であるため立体障害によってメタノールのアクセスが妨げられていると考えられる .

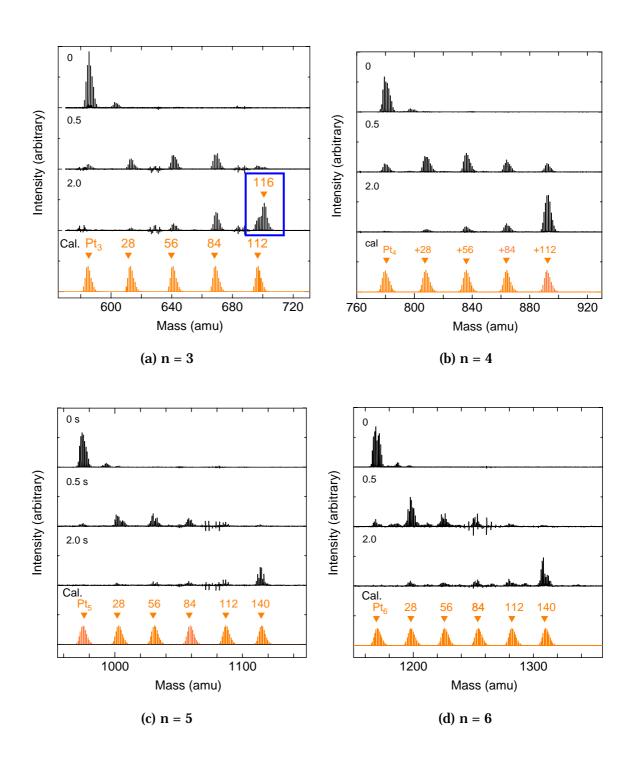


Fig. 3.3 Mass spectrum of Pt_{n^+} cluster reaction with methanol ($1.0 \times 10^{-8}\, Torr$).

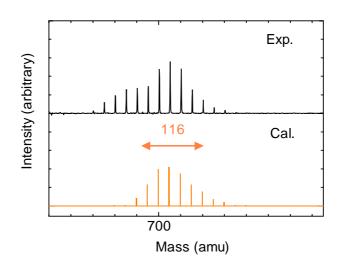


Fig. 3.4 Identification of 116 spectrum of Pt₃+ with methanol.

3.1.3 プラチナクラスターの不活性化

Fig. 3.5 にプラチナクラスターをメタノールの背圧を 5.0×10⁻⁷ Torr で 1 s 間の反応させた結果を示した.先述 3.1.2 の実験に比べ,約 50 倍の圧力をかけた.圧力を上げた場合はクラスターと分子の衝突頻度が増加し,反応を時間的に進行させた場合と等価と考える.本実験よりプラチナ各量体において反応可能なメタノール分子の最大個数が明らかになった.すなわち本実験から求められた個数の CO 分子がプラチナに吸着することによってメタノールの脱水反応および吸着反応は不活性化すると考えられる.

この理由として2つ考えられる.

- 1.クラスターが物理的に CO によって覆われてメタノールが接近できなくなった.
- 2.00 吸着によってクラスターの電子状態が変化し,反応に必要なエネルギー障壁を下げる役割を失った.

Baraj らのグループによるとプラチナ 7 量体に一酸化炭素を単独で反応させた場合に吸着する CO 分子の最大個数は 10 個であるという報告されている[21]. しかし,本実験でプラチナ 7 量体に 吸着した CO 分子は 6 個であり, CO 単体を反応させたときの方が 4 個多く吸着する.2 の理由を正 しいとすると 6 個の CO 分子吸着後にさらに CO 分子が吸着することの説明ができないこととなる. したがって物理的な障害(立体障害)によってメタノールがコバルト表面に接近できないと考えることが妥当と考えられる.

Fig. 3.6 はプラチナ 1 原子あたりの吸着する CO の個数である . 4-8 量体においての吸着量は約 1 である . プラチナ 4-8 量体ではプラチナ原子はすべて表面に存在することが予測できるため , これらの量体数においては CO の吸着量は表面原子の数にほぼ比例することがわかった .

$$Pt_7^+(CO)_6 Pt_6^+(CO)_6 + Pt$$
 (3.2)

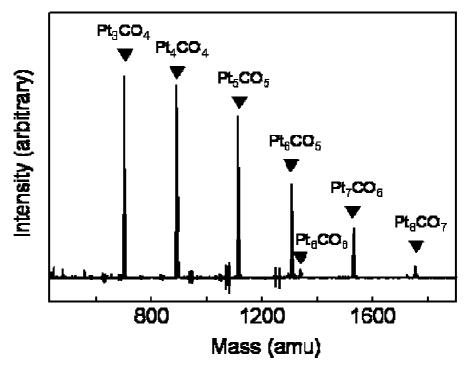


Fig. 3.5 Mass spectrum of Pt_{n^+} with methanol (5.0×10^{-7} Torr).

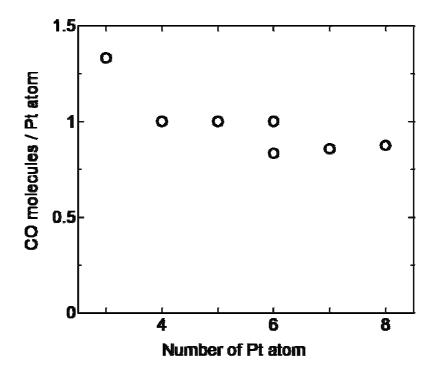


Fig. 3.6 Co molecules per Pt atom.

3.1.4 プラチナクラスターとエチレンの反応

Fig.3.7 にプラチナクラスターとエチレンを 1.0×10^{-8} Torr で 0 = 5 s 間反応させた結果を示した.26 amu ごとにスペクトルが得られた.26 amu として考えられるのが C_2H_2 である.したがって本反応は H_2 脱離を伴う吸着反応であると考えられる.反応を以下に示す.

$$Pt_n^+ + m C_2H_4 \qquad Pt_n^+ (2C_2H)_m + m H_2$$
 (3.3)

本結果は四重極型質量分析装置を用いた Hanmura らの結果と一致した[10].コバルトクラスター(8-20 量体)とエチレンの反応でも同様に脱水素反応を伴いながら分子が順次吸着していく結果が得られていた[12].ただし、コバルトクラスターの場合と異なり2分子間脱水素反応は見られなかった.単純な理由としてコバルトより価電子の多いプラチナではエチレンに電子を供与しやすく.炭素間で結合するよりプラチナ炭素間で結合しやすいことが考えられる.その他の理由としてはクラスターが小さく2分子の炭素間が物理的に接近できなかったことも考えられる.もちろんクラスターは単原子と異なるのでこのような単純な議論だけでなくクラスター表面の電子状態などの詳細な計算も必要である.

メタノールと同様にプラチナ各量体についてのエチレンの最大反応個数についても興味深い. グラフからわかる範囲だと各量体ともメタノール分子より多くの分子が反応した.詳細な検討は より高圧下での実験を行うことによって明らかにすべきである.

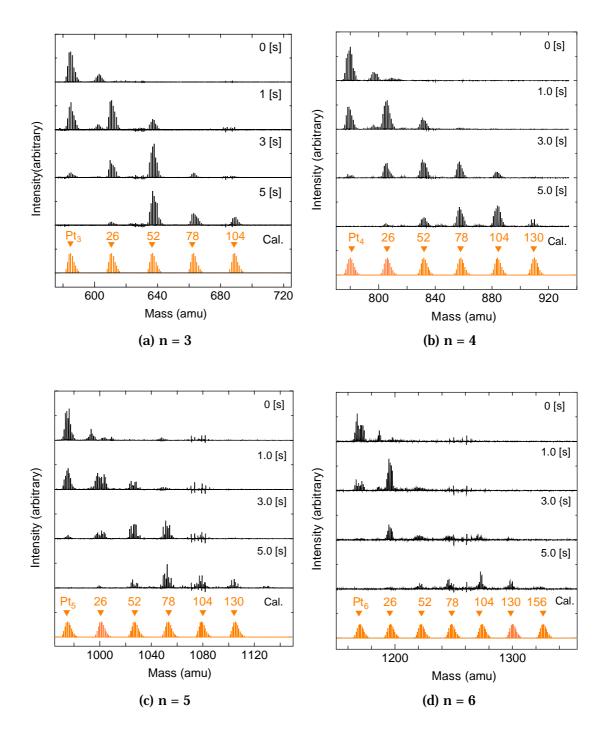


Fig 3.7 FT-ICR spectrum of Pt_{n^+} reaction with ethylene (1.0 × 10-8 Torr).

3.1.5 Pt_n+(CO)_mと水の反応

プラチナクラスター上での CO の酸化反応を観測するために $Ptn^+(CO)_m$ と H_2O の反応実験を行った.まず $Ptn^+(CO)_m$ 生成のためプラチナクラスターとメタノールを背圧 1.0×10^{-7} Torr で 1.5 s 間反応させ,その後に生成されたクラスターと水を 3.0 s 間反応させた.Fig. 3.8 に水の圧力をパラメータとした反応結果を示した.本実験においては反応を示さなかった.もちろん水の圧力および反応時間を増加させることで反応が生じることがある可能性はある.本実験メタノールの脱水素反応に比べてプラチナクラスターにおいて本反応速度定数が小さいあるいは 0 であることがわかった.なお今回は装置の特性上これ以上の圧力で反応させることはできなかった.

燃料電池におけるプラチナは炭素などと組み合わせたアノードとして用いられ下記の反応をする.

$$Pt(CO) + H_2O$$
 $Pt + CO_2 + 2H^+ + e^-$ (3.4)

DMFC においてはメタノールの脱水素反応に比べ本反応速度が低いことによる触媒反応の低下が問題となっている.クラスターにおいてもバルクと同様に反応速度が低いといえることを確認した.なお燃料電池における温度は 570 K 付近であり本実験における反応温度 (300-400 K) より高いことは考慮する必要がある.一般に触媒効率は分子の吸着量に依存するといわれる.本反応においては水分子が単純吸着したスペクトルが見られなかったことより,水分子の吸着サイトが CO によって覆われてしまったことが予測できる.これを検証するためには,CO 分子の吸着個数を減らしたクラスター(吸着サイトが完全に覆われていないクラスター)と水分子を反応させる実験が必要であろう.

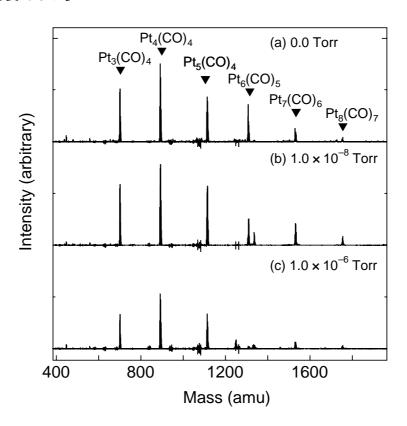


Fig 3.8 Mass spectrum of $Pt_{n+}(CO)_m$ reaction with H_2O (3.0 s).

3.1.6 プラチナクラスターの反応性とサイズ依存性

Fig 3.9 にプラチナクラスターとメタノール, エチレンの反応の相対速度定数を示した. 反応速度定数 k は Lを Pt イオン強度, L0をイオン強度の総和, [G]を反応分子の濃度とし,下記の式より求めた.

$$\ln(I_r/I_0) = -k[G] \cdot t \tag{3.5}$$

本実験よりエチレンとの反応においては 5 量体がもっとも反応速度が高いことがわかった.メタノールとの反応においてはサイズが大きくなるにつれて反応速度が上昇することがわかった.3 量体や 4 量体で反応速度定数が低いのはサイズが小さいことによって反応ガス分子の吸着サイトが少ないからと考えられる.

なお 1 価イオンと分子反応という場合 ,反応断面積 σ_R は E_T を分子の並進エネルギー , α を 分極率として

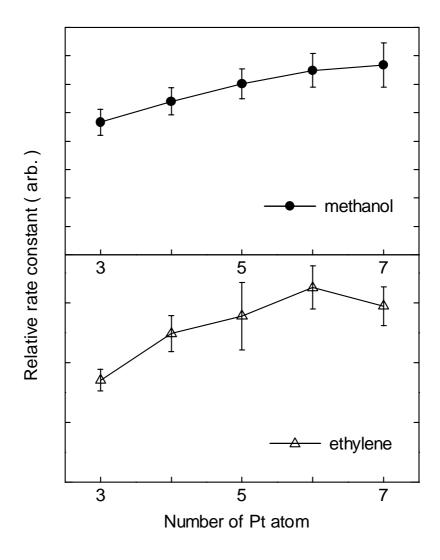


Fig 3.9 Relative rate constants of Ptn+ reaction with methanol and ethylene.

$$\sigma_R = \pi \left(\frac{2\alpha}{E_T}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{3.6}$$

となる.これが Langevin-Gioumousis-Stevenson の反応断面積のモデルである[23].これは 2 分子がある距離接近した場合に一律で反応する場合に適したモデルである.なお反応速度は反応断面積に比例する.

メタノールとエチレンの反応性の違いに関して反応ガス分子の分極率が関係していることはありそうである。本実験ではメタノールとエチレンの並進エネルギーが一定であることから,分極率の効果を除去した反応性を求めてみた。具体的にはエチレンとメタノールの分極率 α はそれぞれ 32.3 × 10^{25} / cm³ , 42.6 × 10^{25} / cm³ [24]あることから,k / $\sqrt{\alpha}$ を求めた(Fig. 3.10)。2 曲線は一致せず分極率による差以外の理由によって反応性が異なることがわかった.

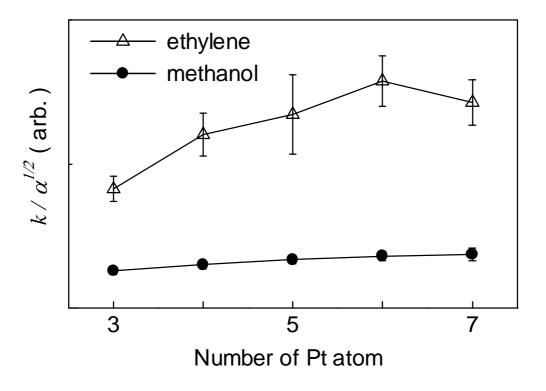


Fig. 3.10 Relative rate constants divided by each polarizability.

1.4 コバルトクラスター

3.2.1 コバルトクラスターとメタノール,エチレンの脱水素反応

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反応と脱水素を伴う吸着反応があることがわかっていた[13,25].

コバルトクラスターとエチレンの反応においては単純吸着反応と脱水素を伴う吸着反応があり, 分子が2,3個と順次付加していくことがわかっていた.

これを踏まえて詳細な分析を行った.Fig. 3.11 にコバルトクラスターとエチレン,メタノールの反応速度定数 kおよび脱水素反応速度定数 kを求めた.kは上述(3.5)式より求めた.kは下記より求めた.

$$f_{p_i} = I_{p_i} / \sum_{j} I_{p_j}$$
 (3.7)

$$k' = f_{p_i} k \tag{3.8}$$

(3.7)式では I_{pi} を得られた生成物スペクトル強度とし全生成物量に対する脱水素反応に関わる生成物の割合 f_{pi} を求めた .

両結果より全反応量と脱水素反応の反応速度が相関していることがわかった.一般に触媒反応 は吸着の強さに依存するが,クラスターにおいても同様であることが確認できた.

コバルト(8-20 量体)とメタノールにおいては 15 量体がもっとも反応性が高いことがわかった. しかし,エチレンとの反応については 15 量体付近において違う傾向が見られた.エチレンの結果 は四重極型質量分析装置を用いた Ichihashi らの結果[26]とおおむね一致するものの 15,16 量体において大きく異なった(Fig. 3.12). 15,16 量体では実験による誤差も非常に大かったため今後 Thermalize 時間を長くとるなど実験条件を整えて調べる必要があるだろう.

次にコバルトクラスターとメタノールの単純吸着モデルについて考察した .コバルト 15 量体とメタノールの反応は脱水素を伴う吸着反応であることがわかっていた . Fig. 3.13 に 15 量体から生成した質量スペクトルを示した .得られた生成物の親ピークからのシフトは 32 amu と 28 amu である . これらは Co_{15} +(CH_3OH)および Co_{15} +(CO)である . 仮に単純吸着時にメタノール Fig 3.14(c) , (d)に示したような吸着モデルであるとすると , 水素はコバルト表面上で接近後に結合しなければならない . すると水素 1 分子が脱離した Co_{15} +(C, H_2 , O) (30 amu)のスペクトルが得られるはずである . しかしここで 30 amu のスペクトルはほとんど得られなかった . よってこれらの吸着モデルでは誤りであると考えられる . したがって単純吸着時の吸着モデルは水素と分離して吸着しない Fig. 3.14 (a)のモデルであると推測できる . 併せて脱水素反応においては水素がコバルト表面を経由しない分子内脱水素(Fig. 3.14(b))であると推測できる .

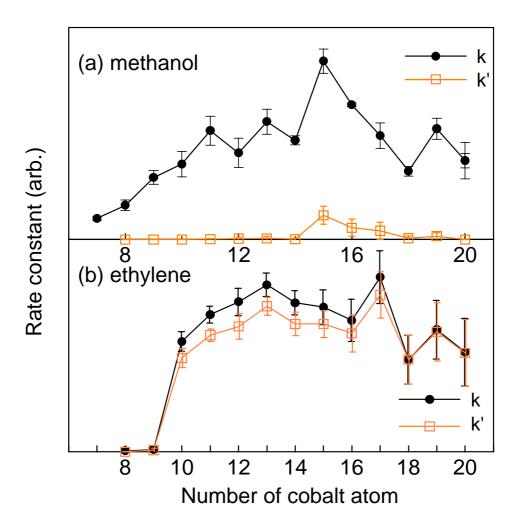


Fig. 3.11 Rate constants of Pt_{n^+} reaction with methanol and ethylene. (k = Rate constant, k' = Rate constant of dehydrogenation)

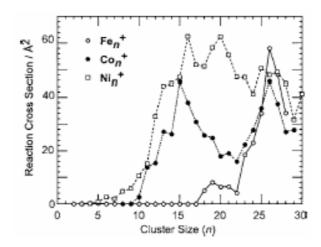


Fig. 3.12 Cross section for ethylene dehydrogenation on Fe, Co, Ni as a function of the cluster size[26].

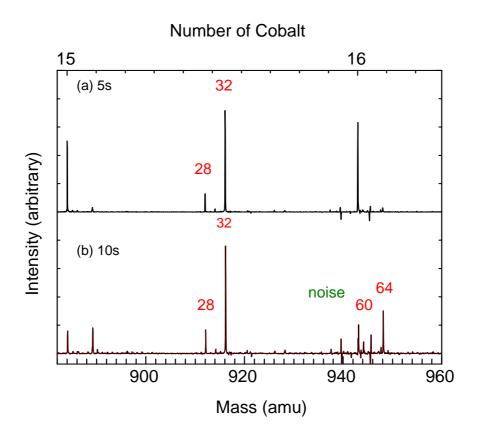


Fig.3.13 FT-ICR spectrum of Co_{15} with methanol.

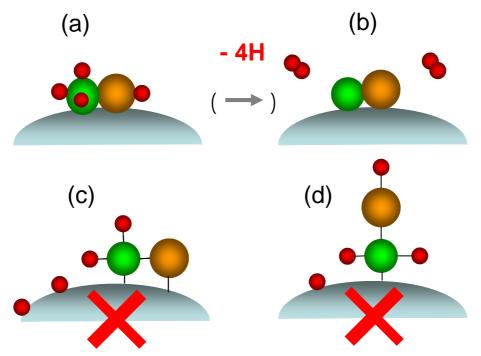


Fig.3.14 Models of chemisorption and dehydrogenation of methanol on Co₁₅+.

3.2.2 コバルトクラスターとジメチルエーテルの反応

コバルトクラスターとジメチルエーテルの反応生成物について FT-ICR 質量分析から以下の反応が起きていることがわかり,反応モデル Fig. 3.15 が提示されていた[13].

46 amu
$$\operatorname{Co_n}^+ + \operatorname{C}_2 \operatorname{H}_6 \operatorname{O} \quad (\operatorname{Co_n}, \operatorname{C}_2, \operatorname{H}_6, \operatorname{O})^+$$
 (3.9)

44 amu
$$\operatorname{Co_n}^+ + \operatorname{C}_2 \operatorname{H}_6 \operatorname{O} \quad (\operatorname{Co_n}, \operatorname{C}_2, \operatorname{H}_4, \operatorname{O})^+ + \operatorname{H}_2$$
 (3.10)

42 amu
$$\operatorname{Co_n}^+ + \operatorname{C_2H_6O} \quad (\operatorname{Co_n}, \operatorname{C_2}, \operatorname{H_2}, \operatorname{O})^+ + 2\operatorname{H_2}$$
 (3.11)

16 amu
$$(Co_n, C_2, H_2, O)^+$$
 $(Co_n, O)^+ + (C_2, H_2)$ (3.12)

14 amu
$$(Co_n, C_2, H_2, O)^+$$
 $(Co_n, C, H_2)^+ + (C, H_4, O)$ (3.13)

30 amu
$$(Co_n, C_2, H_2, O)^+$$
 $(Co_n, C, H_2, O)^+ + C$ (3.14)

これをふまえて本研究ではより詳細な分析を行った.

Fig. 3.16 にコバルトクラスターとジメチルエーテルの反応速度と各反応生成物のレート f_p を示した f_p は(3.7)式より求めた .

反応速度定数の大きいものは 13 ,15 量体であることがわかった(Fig. 3.16(a)) 概ねエチレン , メタノールの反応のサイズ依存性と一致していることがわかった .

16 amu のピークは主に 10 , 11 , 13 量体で見られた(Fig. $3.16(b_1)$) . 16 amu は酸素のみがコバルト上に残った生成物と考えられるがジメチルエーテルの酸素が残るためには 2 つの CO 結合が切断される必要がある . また 11 , 13 量体では 44 amu というエーテル結合を示唆するスペクトルが得られた(Fig. 3.17) . 44 amu ができるためにはメタノールの CO 結合を切断する必要がある . これらの量体数においては CO 結合を切る触媒作用が生じやすいと考えられる .

また 32 amu のレートは 16 amu と相関関係にないことから 0 原子 2 つではないと推測できる. 別の経路としては 32 amu は水との加水分解で生じたメタノールだと考えられる.水はキャリアへ リウムに微量含まれているが,反応の過程で水分子の吸着したクラスタースペクトルが見られな くなったことより反応の一部に使われた可能性が高いためである.

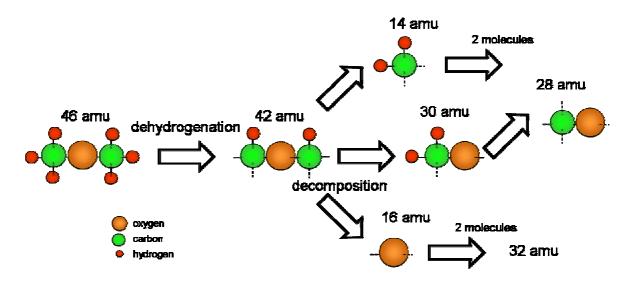


Fig. 3.15 Reaction process of $Co_{n^+} + C_2H_6O[13]$.

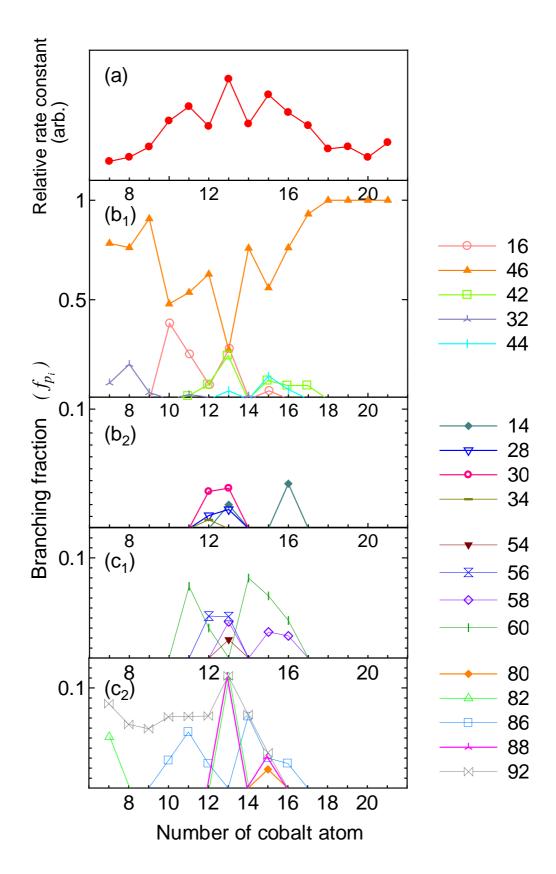


Fig. 3.16 Branching fractions of product cluster of Ptn+ reaction with dimethyl ether.

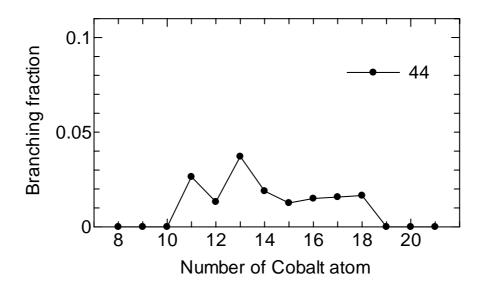


Fig. 3.17 Branching fraction of 44 amu spectrum.

次にジメチルエーテル 2 分子の反応と考えられる 92 amu 付近の反応モデルについて述べる.生成クラスターをみると親ピークから 90 amu あるいは 84 amu シフトしたスペクトルは見られなかった(Fig3.16(c_2)).したがって 2H , 8H が脱離して吸着することはないと考えられる.

86 amu のスペクトルの可能性として考えられるのが Fig.3.18 (a1)(a2)である .後述する 80 amu, 82amu の存在を考えると(a1)モデルである可能性が高いと考えられる .

80 amu や 82 amu においては Fig. 3.18 (b)(c)のように CC 間結合している可能性が高い. コバルトと結合するよりも炭素同士が電子を共有したほうがエネルギー的に安定と考えられるからである. またこれらについては環状構造を形成したと推測することもできる.6 角形構造は炭素の 6 員環に代表されるようにエネルギー的に安定であるためである.

54 - 60 amu の生成クラスターについて考察する. 既知の生成クラスターのサイズ依存性と比較することによって反応を考えた. Fig. 3.16 よりサイズによる傾向が似ている生成クラスター群を挙げると 60 amu・86 amu と 28amu・30 amu・56 amu である. 30 amu は(3.14)式の反応と考えられるため,28 amu として考えられるのは CO であり,56 amu は CO 2 分子と考えられる.

60 amu の吸着モデルについては 86 amu との関連で考えられるものはなかった.またその他のスペクトル群についても H を重水素に置換した同位体ジメチルエーテルなどを用いて今後検証していく必要があるだろう.

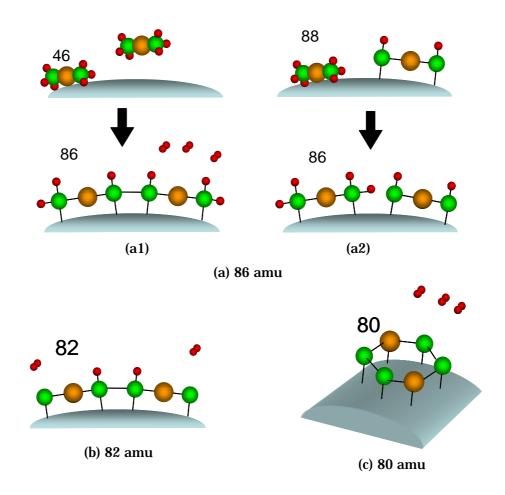


Fig. 3.18 Model of chemisorption and dehydrogenation of 2 dimethylether molecules.

3.2.3 エタノール2分子間の炭素結合について

エタノール, エチレンとコバルトの反応については本研究室において過去に実験がされた[12, 13, 14]. その結果を解析したところ今回新たな考察を得たのでここに記す. Fig. 3.19 に吉松によるコバルト 13–15 量体とエタノールの反応実験の結果を示した[13]. 各量体から 82 amu, 84 amu, 86 amu シフトしたスペクトルが得られたことがわかる.ここで 82 amu は下記のようにエタノール 2 分子から水素 3 分子が脱離した反応と考えられる.

82 amu
$$\operatorname{Co_n}^+ + \operatorname{C_2H_5OH} \quad \operatorname{Co_n}(\operatorname{C_4}, \operatorname{H_2}, \operatorname{O_2})^+ + 3\operatorname{H_2}$$
 (3.15)

エタノール 1 分子反応においては水素 2 分子が脱水素した 42 amu が見られていたが水素 3 分子が脱水素した $Co_{n+}(C_2,O)$ (40 amu)のピークは見られていない.これらの事実から水素 3 分子目はエタノール 2 分子間で炭素間結合を生成することによって脱離していることが推測できる.したがって, Fig. 3.20 のモデルが考えられる.

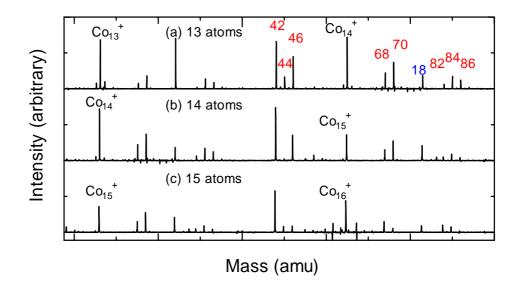


Fig. 3.19 Reaction of Pt_n⁺ with ethanol[13].

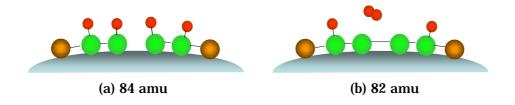


Fig. 3.20 Chemisorption model of 2 ethanol molecules.

3.2.4 コバルトクラスターと有炭素ガスの反応性について

これまでの実験よりコバルトクラスターについては 11, 13, 15, 16 量体において高い反応を示した. Fig 3.21 にこの量体数付近の報告されている安定構造を示した[27]. クラスター表面には分子とよく反応をする原子があると考えられる.15 量体で特に高い反応性が見られるのはこのような原子を多く持つためと考える.15 量体のうち 12 原子は Fig. 3.21(f)における側面を構成している.この 12 原子が反応サイトに該当するのではないかと考えられる.

コバルト原子の反応性は 4s 軌道と 3d 軌道の価電子に関係していると一般的に考えられている. エチレンとの反応においては 4s 軌道が分子吸着に 3d 軌道が脱水素にそれぞれ役割を担っているという報告もある[26, 28]. 本実験から得られた結果は 3d, 4s 軌道が合併しているクラスター領域(Fig. 3.22)において反応性が高いという説を支持するものであった.

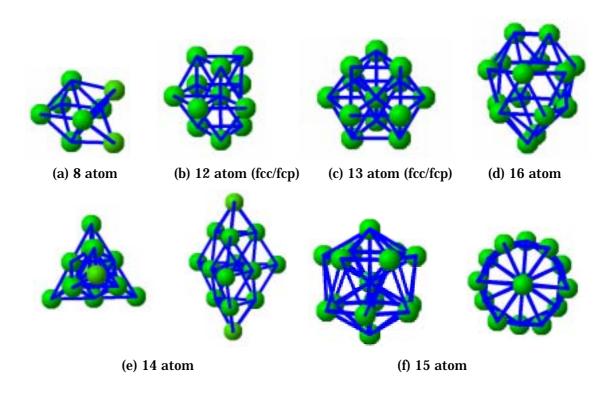


Fig. 3.21 Stable structure of Con atom[27].

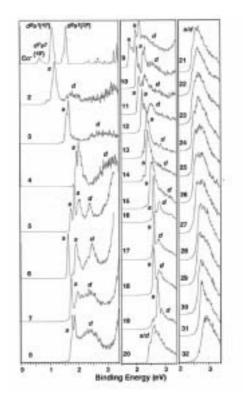


Fig. 3.22 Photoelectron spectra of Con at 355 nm[28].

第4章 結論

本実験によって,以下の知見を得た.

- プラチナクラスター(3-8量体)とメタノールの反応においては脱水素反応(-4H)を伴う吸着反応が見られた.
- Pt_n+(CO)_m (n = 3-8)とメタノールの反応が不活性化する各量体に対する定数 m を明らかにした.
- 本実験での反応圧力,時間,温度のもとではPtn+(CO)mと水の反応は生じないことがわかった。
- プラチナクラスター(3-8量体)とメタノール,エチレンの反応における反応性のサイズ依存性を確認した.
- コバルトクラスター(8-20 量体)におけるメタノールとエチレンの脱水素反応のサイズ依存性を確認した.メタノールについては15 量体が特に高い反応性を示すことがわかった.
 8 20 量体においてはエチレンの方がメタノールに比べ,単純吸着反応より脱水素反応の割合が高いことがわかった.
- コバルトクラスターとジメチルエーテル,コバルトクラスターとエタノールの反応について2分子間の炭素結合の生成が推測できた.
- コバルトクラスターの 13 量体や 15 量体において反応が活性化しやすいことを確認した.

謝辞 62

謝辞

本研究は丸山研究室のメンバーをはじめ,多くの方々の支援のもとで行われました.協力していただいた方々に感謝致します.

丸山教授には研究全般にわたりご指導をしていただき、大変光栄に思います.

井上満助手および渡辺誠技官には装置全般に関し大変お世話になりました.

吉松さんには FT 研究について装置の使い方から処世術まで大変多くのことを教えていただきました.プライベートでも遊んでいただきとても楽しい M1 時代が過ごせました.

塩見さんには International Mind と English を教えてもらいました,エリックさんには日本人の心を教えてもらいました.千足さん,宮内さんには山登りなどに付き合っていただいたり,研究の愚痴を聞いていただいたりととても癒されました.Kei さんには装置関係で非常にお世話になりました.故障で困った時に,頼る人がいて心強かったです.そして先輩方の皆さんには生意気なことばかり言ってすみませんでした.ジャンイさん,シャンロンさんには中国語を教えていただき大変ためになりました.東京デビューしたフレドリックには六本木での遊びを教えてもらいました.ストックホルムでもお世話になりました.吉 という相方をなくし,「もっとも無礼な奴ら」というコンビの相方候補だった海明楊さんが僕のおにぎりを捨て「トップ・オブ・ザ・ブレイ」の地位に君臨してしまった時,僕の胸は嫉妬心でいっぱいでしたが,今となってはそれも良い思い出です.

佐々木君には装置が故障続きで大変な思いをさせたかと思います.来年こそは装置を復活させてたくさんデータを取ってください.

ニッシー,小倉君,伊豆君,大川君には飲みの席とかで暴言を吐いたことを謝ります.残りの修士生活楽しんでください.

最後に,「しっかりもの」平間君と「切れた天才」門脇君と2年間一緒に過ごせて本当によかったです.平間君の几帳面さや面倒見の良さと門脇君のセンスには感服でした.二人からとてもよい刺激が得られました.これからもよろしく~!

研究室での生活をいま振り返ってみると笑えることばかり思い出します.そんな楽しい充実した時間を過ごせたことはとてもラッキーでした.謝謝!

参考文献 63

参考文献

- [1] H. W. Kroto, J. R. Health., S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley, "C60: Buckminsterfullerene", Nature, 318-14, 162-163 (1985).
- [2] S. Iijima, "Helical Microtubules of Graphitic Carbon", Nature, 354, 56-58 (1991).
- [3] S. Iijima, T. Ichihashi, "Single-Shell Carbon Nanotubes of 1-nm Diameter" Nature, 363 603-605 (1993).
- [4] 菅野暁, 近藤保, 茅幸二, "新しいクラスターの科学", 講談社.
- [5] J. Conceicao, R. T. Laaksonen, L. S. Wang, T, Guo, P, Nordlander, R. E. Smalley, "Photoelectron-Spectroscopy of Transition-Metal Clusters Correlation of Valence Electronic-Structure to Reactivity", Physical Review B, 51, 4668-4671 (1995).
- [6] M. E. Geusic, M. D. Morse, R. E. Smalley, "Hydrogen chemisorption on trasition metal clusters", J. Chem. Phys. 82 590-591(1985).
- [7] P. W. ATKINS, アトキンス物理化学(下), 東京化学同人.
- [8] P. Nikolaev, M. J. Bronikowski, R. K. Bradley, F. Rohmund, D. T. Colbert, K. A. Smith, R. E. Smalley, "Gas-Phase Catalytic Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes from Carbon Monoxide" Chem. Phys. Let., 313 91-97 (1999).
- [9] S. Maruyama, R. Kojima, Y. Miyauchi, S. Chiashi, M. Kohno, "Low-Temperature Synthesis of High-Purity Single-Walled Carbon Nanotubes from Alcohol", Chem. Phys. Lett., 360 229-234 (2002).
- [10] T. Hanmura, M. Ichihashi, and T. Kondow, "Dehydrogenation of Simple Hydrocarbons on Platinum Cluster Ions" J. Phys. Chem. A, 106, 11465-11469 (2002).
- [11]U. Achatz, C. Berg, S. Joos, B. S. Fox, M. K. Beyer, G. N. Schatteburg, V. E. Bondybey, "Methane activation by platinum cluster ions in the gas phase:effects of cluster charge on the Pt₄ tetramer", Chem. Phys. Let. 320 53–58(2000)
- [12] 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
- [13] 吉松大介, "FT-ICRによる遷移金属クラスターと有炭素ガスの化学反応", 東京大学修士論文, 2005.
- [14] 吉永聰志, "FT-ICR による単層カーボンナノチューブ生成初期反応の考察", 東京大学修士論文, 2005
- [15] E. Iglesia, "Design, synthesis, and use of cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts", Appl. Catal. A 161 59-78 (1997).
- [16] H. Schulz, "Short history and present trends of Fischer-Tropsch synthesis", Appl. Catal. A 186 3-12 (1999).
- [17] S. Maruyama, L. R. Anderson, R. E. Smalley, "Direct Injection Supersonic Cluster Beam Source for FT-ICR Studies of Clusters," Rev. Sci. Instrum., vol. 61, no. 12, pp. 3686-3693 (1990).
- [18] S. Maruyama, T. Yoshida, M. Kohno, M. Inoue, "FT-ICR Study of Carbon and Carbon-Metal Binary Clusters," Microscale Thermophysical Engineering Workshop in

参考文献 64

- Kyongju, Kyongju, pp. 28-29 (1998).
- [19] S. Maruyama, M. Kohno, S. Inoue, "FT-ICR Study of Chemical Reaction of Silicon Clusters," Therm. Sci. Eng., vol. 7, no. 6, pp. 69-74 (1999).
- [20] 須山直紀,"FT-ICR質量分析法による触媒金属クラスターの化学反応",東京大学卒業論 文,**200**5.
- [21] P.O.Balaj, I Balteanu, T. T. J. Rosteuscher, M. K. Beyer, and V. E. Bondybey "Catalytic Oxidation of CO with N2O on Gas-Phase Platinum Clusters", Angew. Chem. Int. Ed., 43, 6519-6522 (2004).
- [22] M. Ichihashi, T. Hanmura, R. T. Yadav, and T. Kondow, "Adsorption and Reaction of Methanol Molecule on Nickel Cluster Ions, Ni_{n^+} (n = 3-11)", J. Phys. Chem. A, 104, 11885-11890 (2000).
- [23] R. D. Levine, R. B. Bernstein, "Molecular Reaction Dynamics 分子衝突と化学反応", 学会出版センター
- [24] 日本化学会編,"改訂4版 化学便覧", 丸善株式会社.
- [25] A. Marit, L. Oiestad, E. Uggerud, "Gas phase of reactivity of small cationic cobalt clusters towards methanol", Chemical Physics, 262 169-177 (2000).
- [26] M. Ichihashi, T. Hanmura, T. Kondow, "how many metal atoms are needed to dehydrogenate an ethylnene molecule on metal clusters?: Correlation between reactivity and electronic structures of Fe_{n+}, Co_{n+}, and Ni_{n+}", J. Chem.Phys. 125.1 (2006).
- [27] S. J. Riley, "The atomic structure of transition metal clusters.", J. Non-Cryst. Solids, 205-207, 781 (1996).
- [28] S. R. Liu, H. J. Zhai, L. S. Sheng, "s-d hybridization and evolution of the electronic and magnetic properties in small Co and Ni clusters" Phys. Rev. B, 65, 113401 (2002).

以上.

1-65ページ 完

<u>修士論文</u>

平成19年2月9日 提出

56177 小泉 耕平