

修士論文

FT-ICR による金属クラスターと有炭素分子の化学反応

通し番号 1-60 ページ 完

平成 20 年 2 月 8 日 提出

指導教員 丸山 茂夫 教授

66206 佐々木 洋介

修士論文

FT-ICR による金属クラスターと有炭素分子の化学反応

通し番号 1-60 ページ 完

平成 20 年 2 月 8 日 提出

指導教員 丸山 茂夫 教授

66206 佐々木 洋介

## 目次

1	序論	4
1.1	クラスターとその背景	5
1.1.1	背景	5
1.1.2	魔法数	7
1.1.3	サイズ依存性	7
1.2	工学的応用	8
1.3	SWNTsの生成方法	9
1.3.1	一般的な方法	9
1.3.2	ACCVD法	10
1.4	これまでの研究	11
1.5	本研究の目的	14
2	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	FT-ICR質量分析原理	24
2.2.1	基本原理	24
2.2.2	サイクロトロン運動の励起	25
2.2.3	イオンの閉じ込め	26
2.3	励起波形と検出波形	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	実験試料	37
3	結果・考察	38
3.1	実験の概要	39
3.2	実験装置の修復	40
3.3	鉄クラスターの質量同定	44

3.4	シリコンクラスターの質量同定	46
3.5	コバルトクラスターとエタノール, エチレンの反応	48
3.5.1	エタノールの分解反応の計算	48
3.5.2	コバルトクラスターとエタノール, エチレンの反応	49
4	結論	54
4.1	結論	55
4.2	今後の課題	55
	謝辞	56
	参考文献	58

# 第 1 章 序論

## 1.1 クラスタとその背景

### 1.1.1 背景

クラスターとは、原子がおおよそ数個から数万個集まった状態で、直径 $\sim 10\text{nm}$ の微小粒子のことをいう。クラスターは、その特性が孤立原子・分子ともバルク個体とも違うことから、第4の物質系と呼ばれることもあり、学術的にも深い興味を持たれてきた。

1980年代初頭において分子線技術の発展によりクラスター科学が誕生した。その後、クラスターの生成方法としてレーザー蒸発法なども開発され、金属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[1]やハートリーフォック法などの計算化学の進歩も本分野に大きく寄与している。

1985年に米国 Rice 大学の Smalley ら[2]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、 $\text{C}_{60}$ のみが極端に多量に観測されることから、 $\text{C}_{60}$ 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。六角形に五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、 $\text{C}_{60}$ をバックミンスターフラーレン、バッキーボールと呼び、 $\text{C}_{60}$ 以外の $\text{C}_{70}$ (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

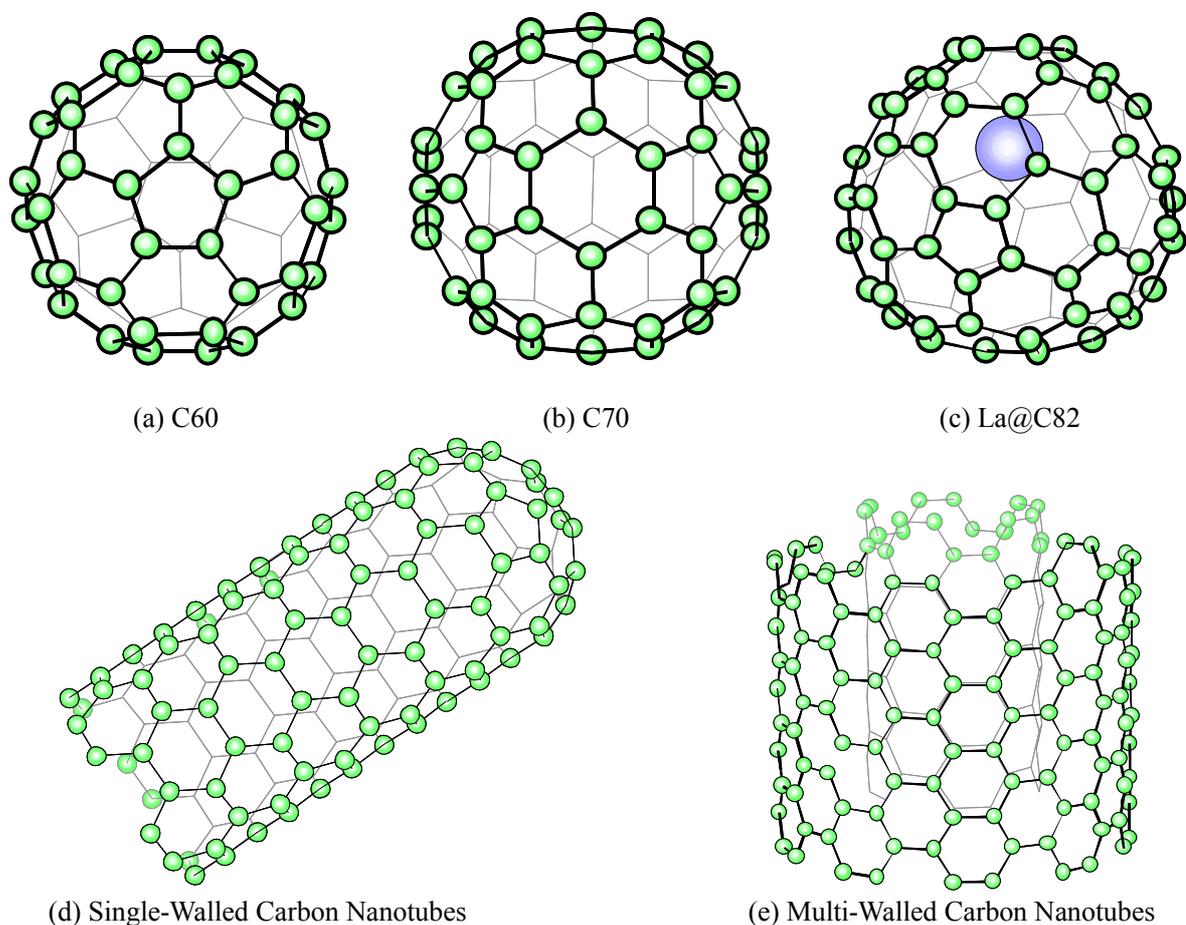


Fig.1.1 Fullerene family

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[3]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広がりに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(Fig. 1.1 (c))やバッキーチューブ、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[4,5], 各種化学反応, Hebard らによるアルカリ金属をドープした  $K_3C_{60}$  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[2]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。

### 1.1.2 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、先に述べたフラーレン  $C_{60}$  (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[6].

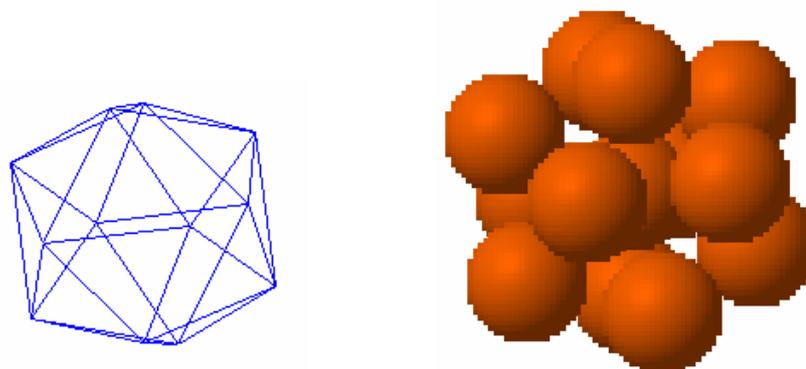


Fig.1.2 Icosahedral structure.

### 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。このように物性量に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) [7,8]. 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関連しており、クラスターから吸着分子への電子移動ばかりでなく、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

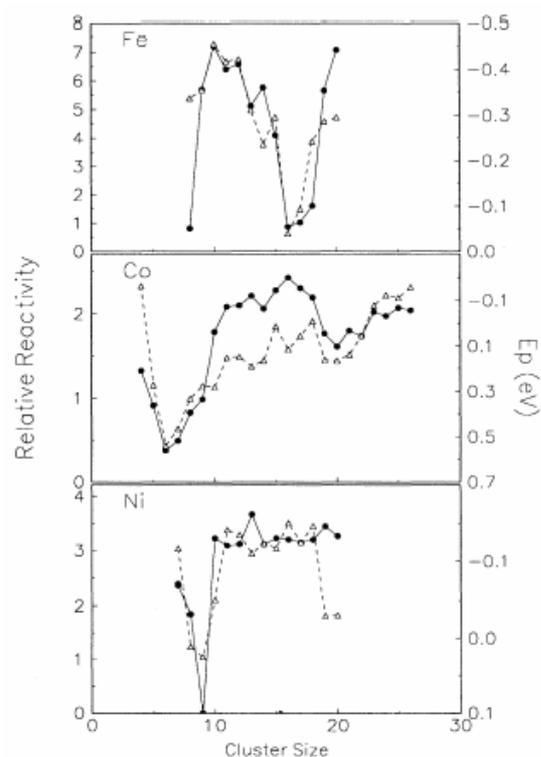


Fig 1.3 Size dependence of  $H_2$  adsorption[7]. triangle: HOMO – LUMO gap, dot: reactivity

いるものと理解されている。

## 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.1.4(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[9]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[10]は触媒を用いた炭化水素の熱分解で単層カーボンナノチューブ

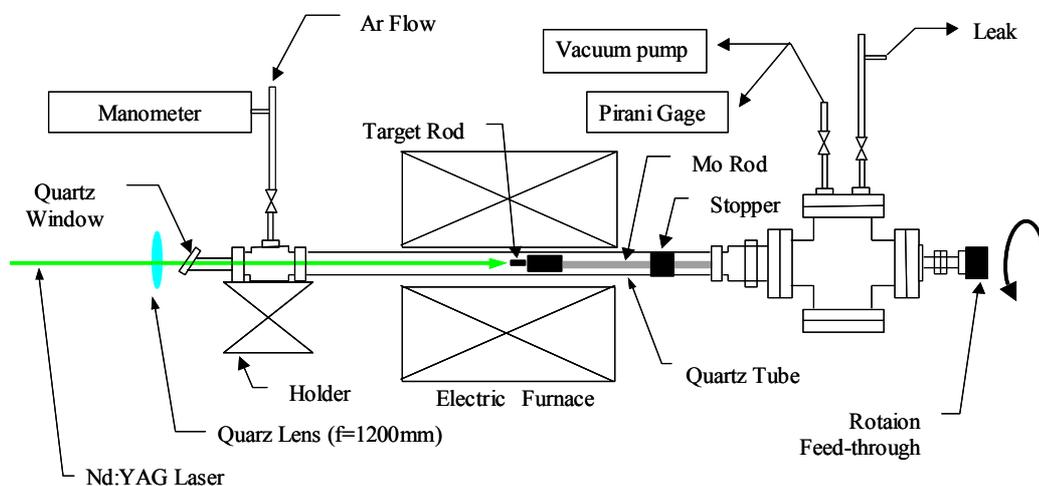


Fig. 1.4(a) Laser Ablation Technique

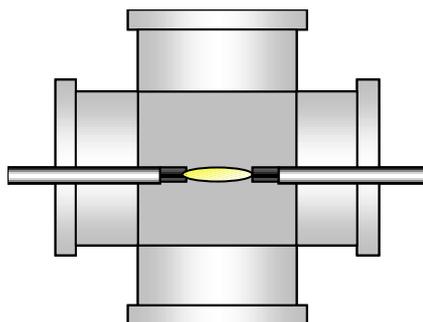


Fig.1.4(b) Arc discharge technique

ブが得られることを明らかにした。これ以降様々な炭素供給源や触媒金属を用いて単層カーボンナノチューブが生成されている。代表的なものとして炭素供給源にメタン(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 [11]と呼ばれる, 高温, 高压におけるCOの不均化反応(disproportional reaction)  $\text{CO} + \text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$  を用いたSWNT生成法では, 1000°Cの高温かつ高压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.1.5)(Alcohol Catalyst Chemical Vapor Deposition)[12]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[13]などSWNTsの工学的応用に近づく研究が盛んになっている。

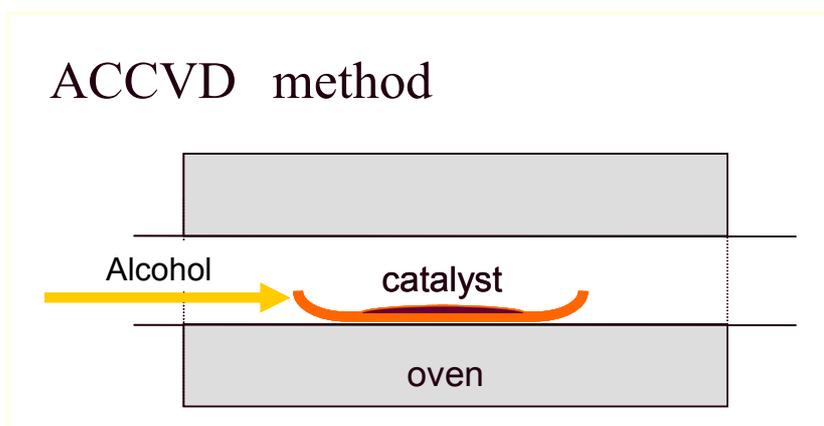


Fig.1.5 ACCVD method.

## 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.1.6[14]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°C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[15]. FT-ICR 質量分析装置と, 得られる質量スペクトルについては章を改めて説明する. 研究の結果をまとめたものが Fig1.7-10 であり, 順を追って説明する.

Fig.1.7 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.1.8 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.1.9 のような反応メカニズムが提案された.

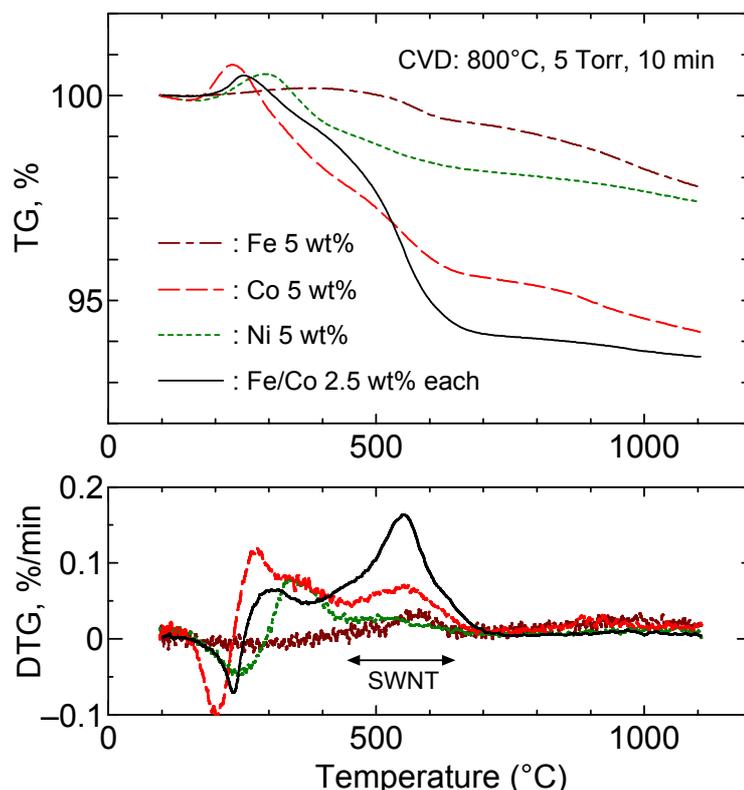


Fig.1.6 TG and DTG curves measured from as-prepared SWNTs grown from Fe, Co, Ni, and Fe/Co catalyst.

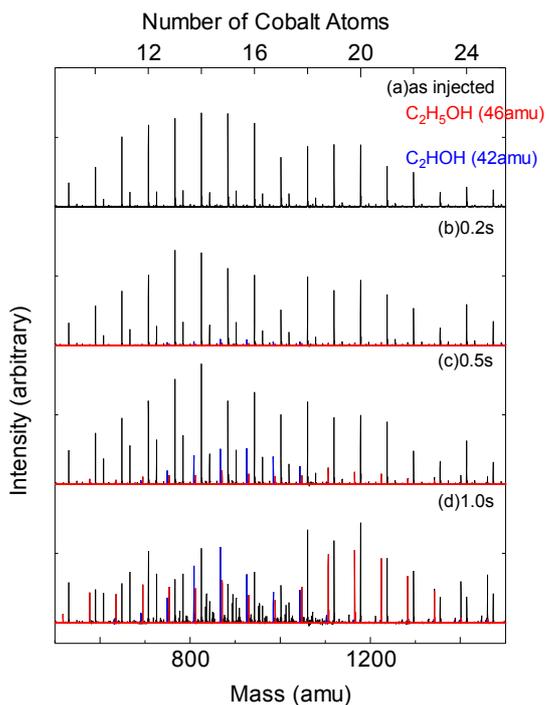


Fig. 1.7 Chemical reaction of cobalt clusters with  $C_2H_5OH$ .

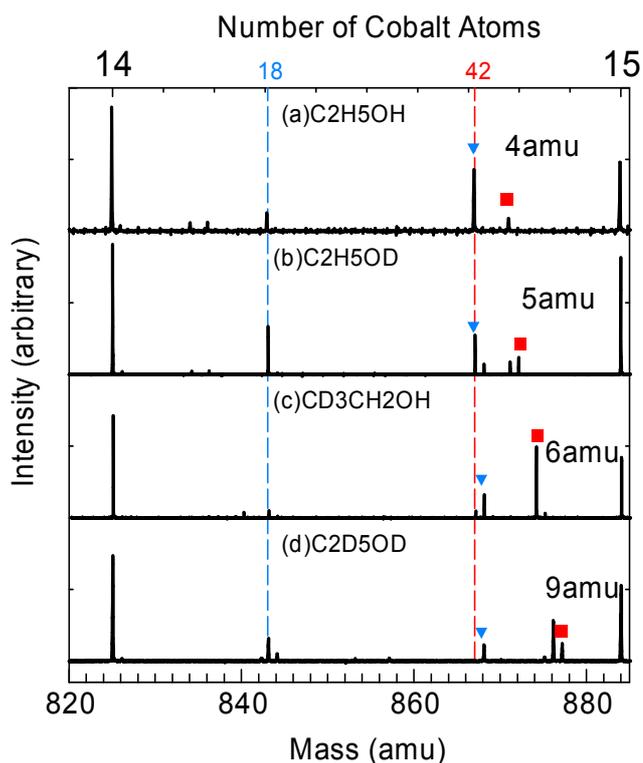


Fig. 1.8 Isotope experiment of cobalt clusters.

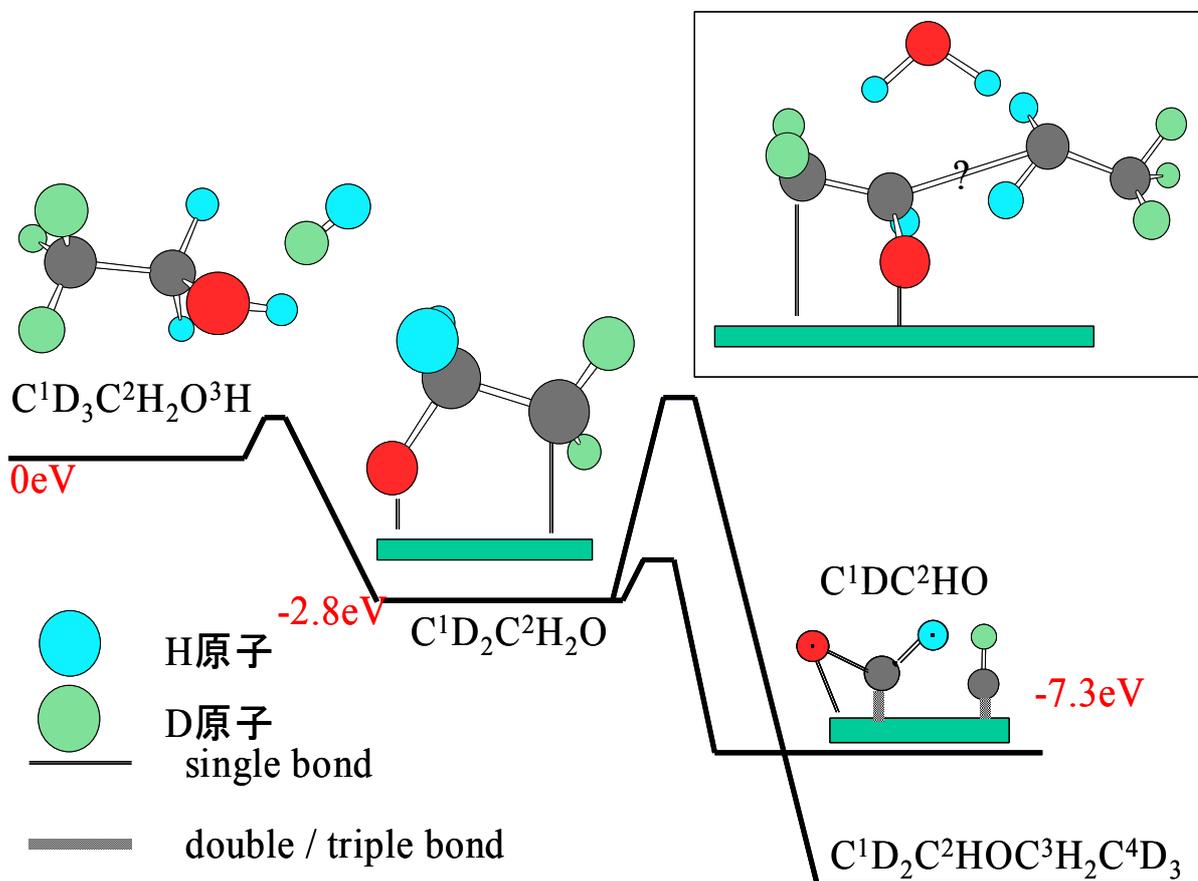


Fig. 1.9 Reaction mechanism of cobalt cluster with ethanol.

Fig.1.10 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。

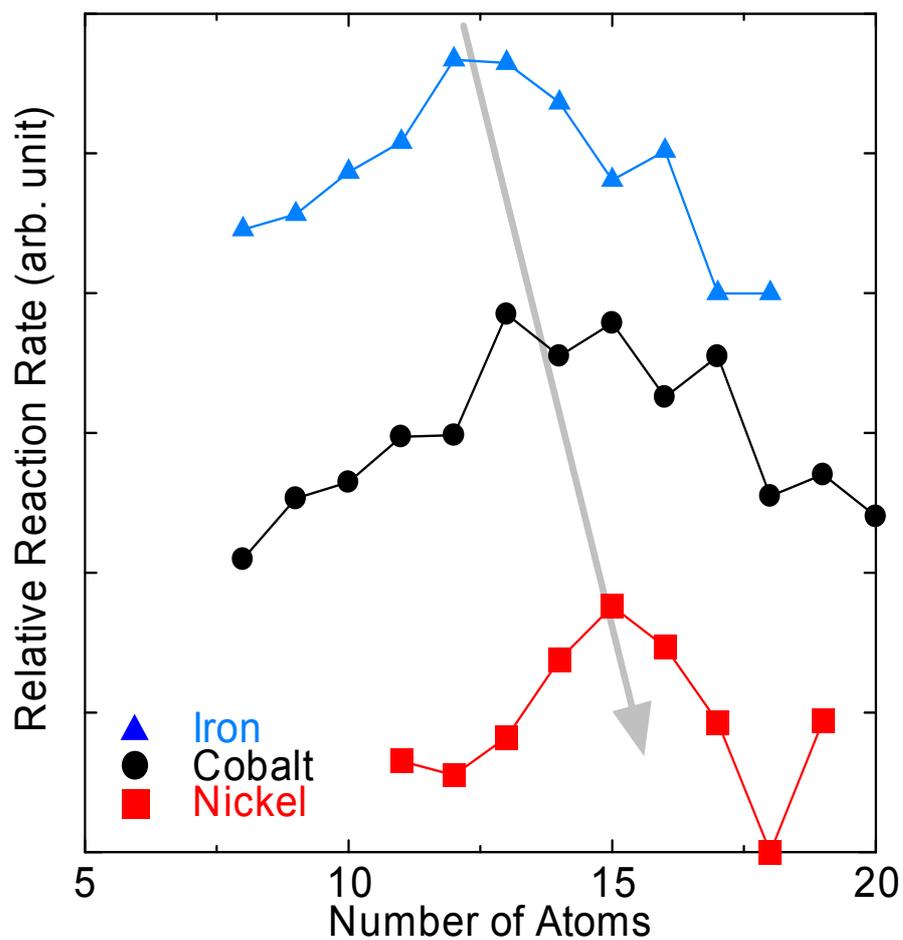


Fig. 1.10 Comparison of relative rate constant.

## 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 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ており、その生成における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中心的な役割を果たすと考えられる鉄クラスターと、炭素源との化学反応に着目した。

そこで本研究の目的は鉄クラスターを生成しアルコールや他の炭素源との反応を通して、SWNTs 生成過程の初期反応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した。

本実験装置のチャンパーにはロータリーポンプ(50 l/s)およびターボ分子ポンプ(300 l/s)が電磁バルブを介して直列につないであり、背圧  $1 \times 10^{-10} - 1 \times 10^{-9}$  Torr の超高真空に保たれている。チャンパーには電離真空計が取り付けられており、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パーの間にはゲートバルブが取り付けられており、チャンパ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、軸方向に約 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の製造元、型番などを示す。

Table 2.1 Parts of FT-ICR

部品	製造元	型名
真空チャンパー	ULVAC	SUS316
ロータリーポンプ	ULVAC	GDV-200A
ターボ分子ポンプ	ULVAC	UTM-300

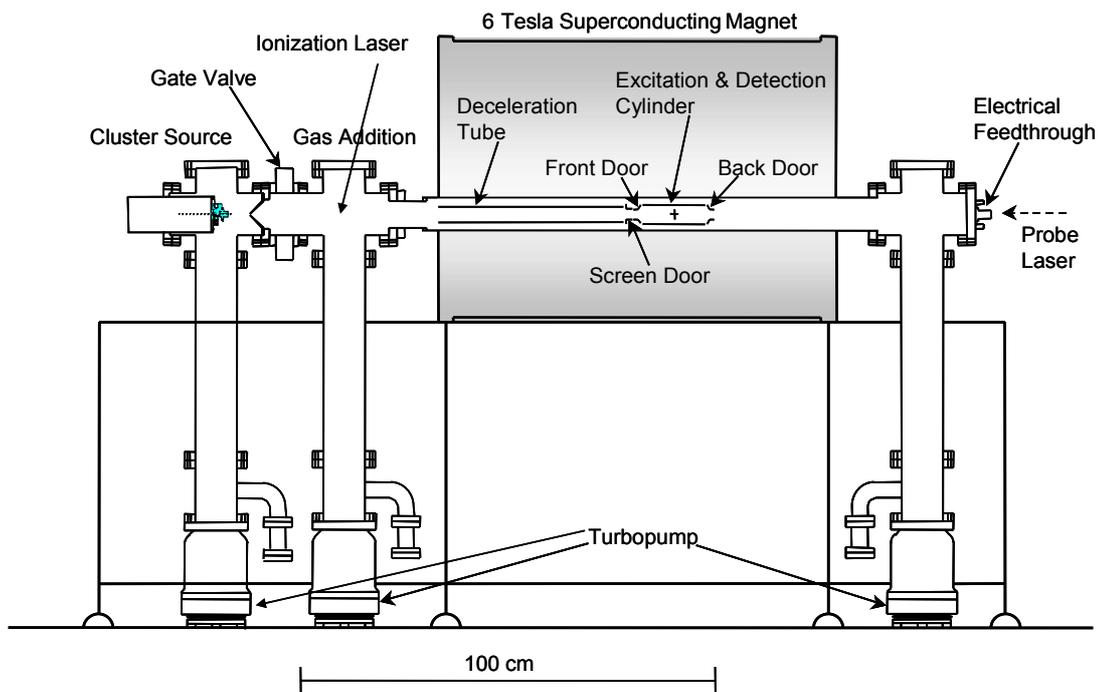


Fig. 2.1 Experimental apparatus (FT-ICR).

## 2.1.2 クラスターストームソース部

Fig 2.2 にクラスターストームソース部の概略[16]を示した。クラスターストームソース部ではレーザー蒸発法を用いたクラスターストーム生成を行う。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、レーザーが当たる少し前に約 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ストーム化する。その後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ストームの多くは 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 0.5mm 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。

クラスターストーム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。

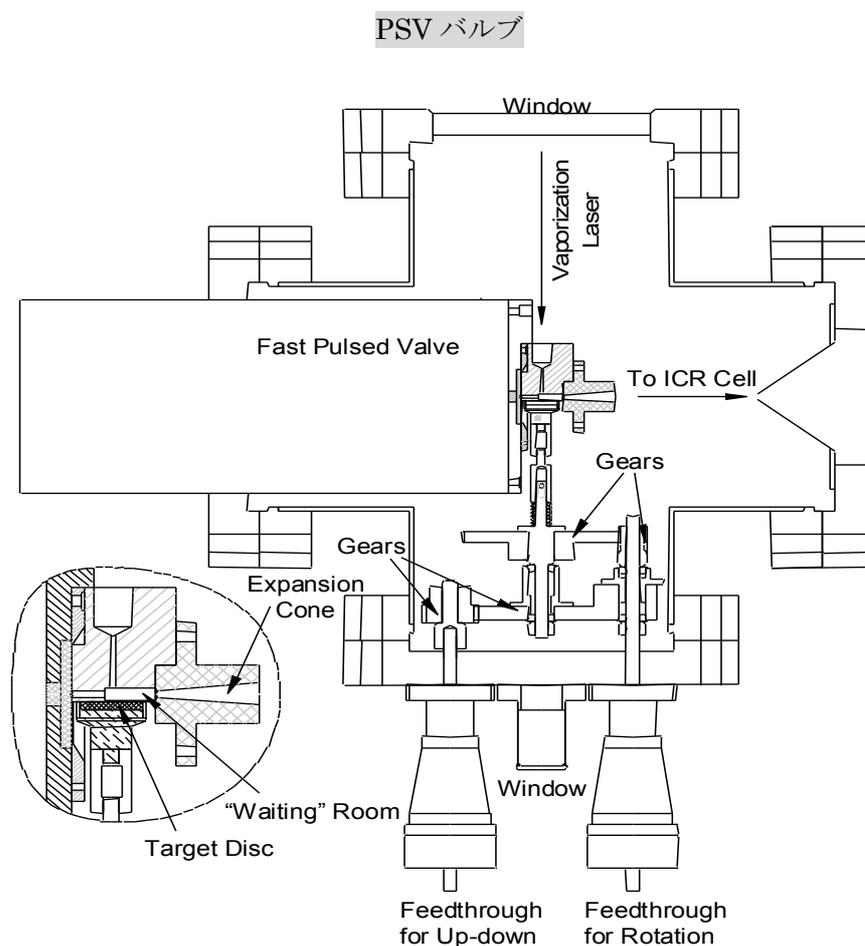


Fig 2.2 Cluster source of FT-ICR

製造元 R. M. Jordan Company

仕様 パルス幅  $50\mu\text{s}$

バルブの主要な直径  $0.5\text{mm}$

#### ノズルの仕様

形状 円錐形

広がり  $10^\circ$

長さ  $20\text{mm}$

スロート直径  $1.5\text{mm}$

### 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 ( $120^\circ$  sector) と2枚の検出電極板 ( $60^\circ$  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  $5\text{V}$ ,  $10\text{V}$  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, アニールリングやガスとの反応実験をすることができる.

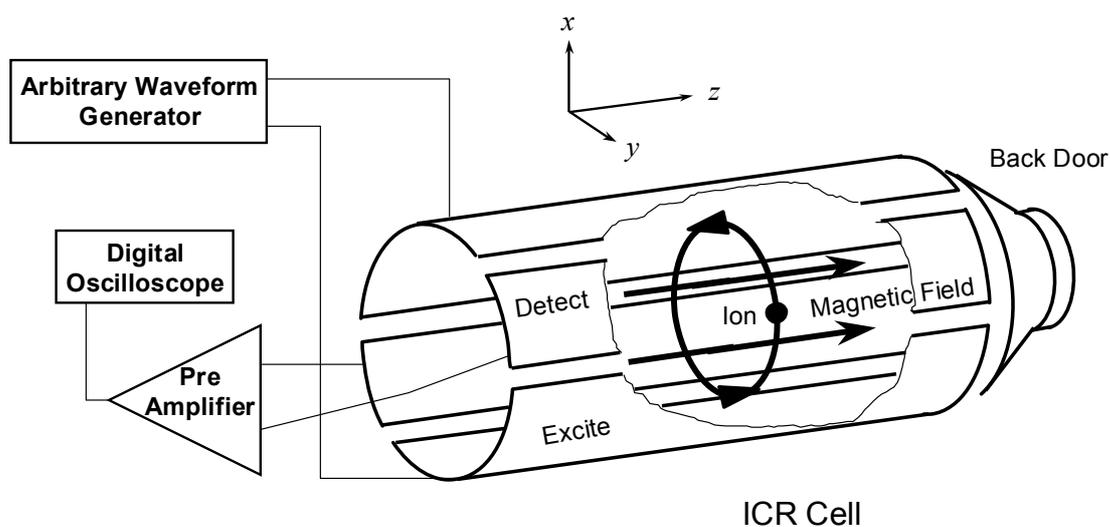


Fig 2.3 Excitation and detection cylinder (ICR Cell)

## 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, 他方は反应用である. 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 K - 400 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

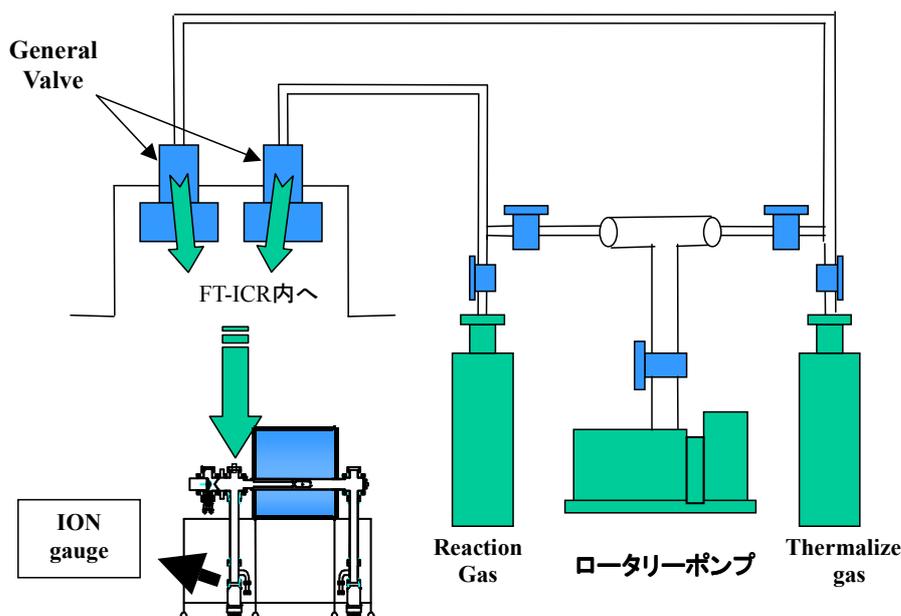
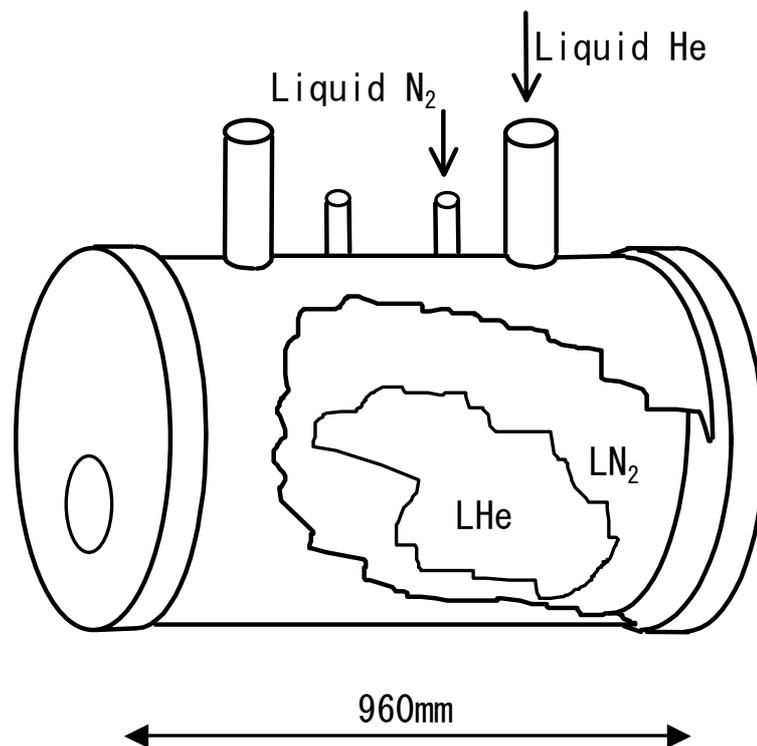


Fig. 2.4 Schematic view of a gas line and a thermalize gas line.

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

液体窒素のタンクが液体ヘリウムタンクを取り巻くようにして存在していて, 液体ヘリウムの気化する率を低く押さえている. さらにもう一つのタンクが窒素のタンクを取り巻くように存在している. このタンクは真空に保たれており, 外界からの断熱をはかっている. また, 蒸発した液体窒素は冷凍機により凝縮されるようになっている.



**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  $20 - 30 \text{ mJ / pulse}$  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

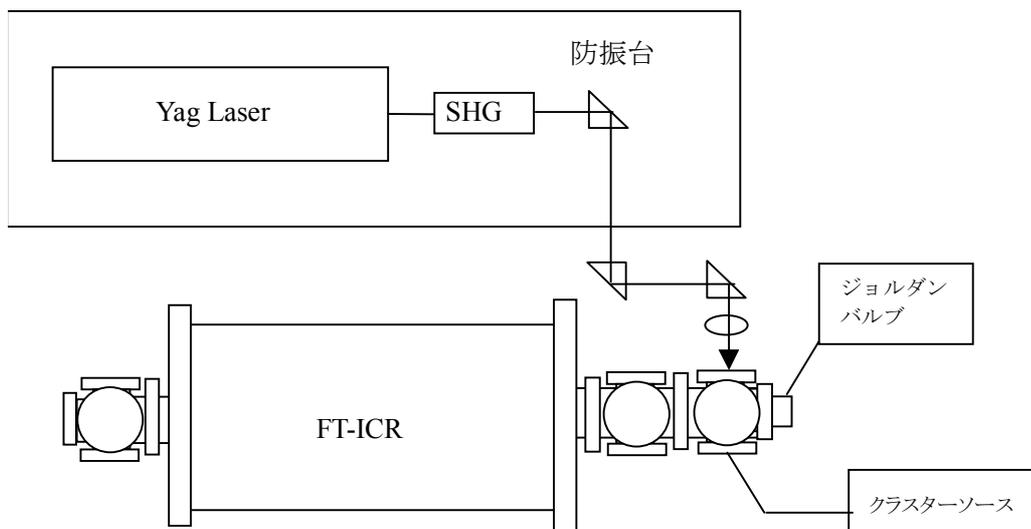


Fig. 2.6 光学系配置図

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，ディレイジェネレータ，PCは GPIB ケーブルで接続されてある。オシロスコープへの電流波形取り込みは，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 ケーブルでディレイジェネレータの出力に繋いだ(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

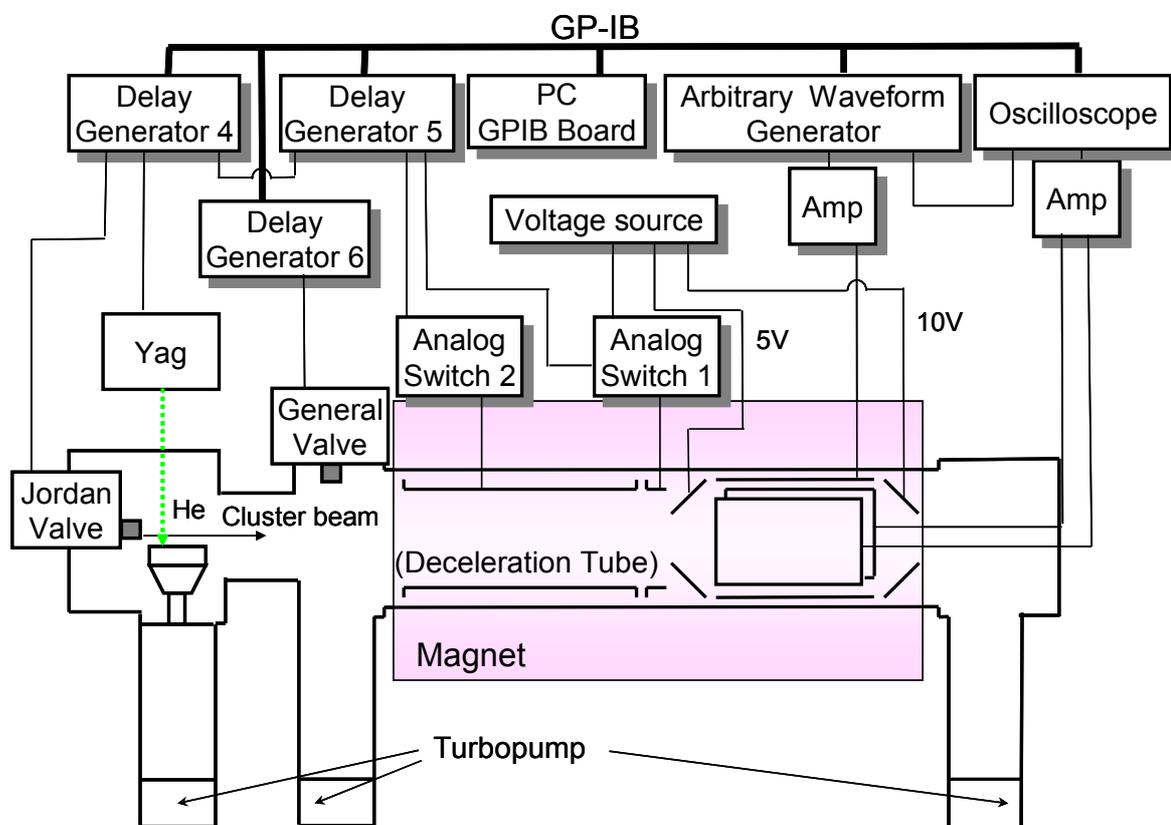


Fig.2.7 Control and measurement system.

Arbitrary waveform generator

製造元 Lecroy( Tabor Electronics Ltd )

型名 LW420A

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

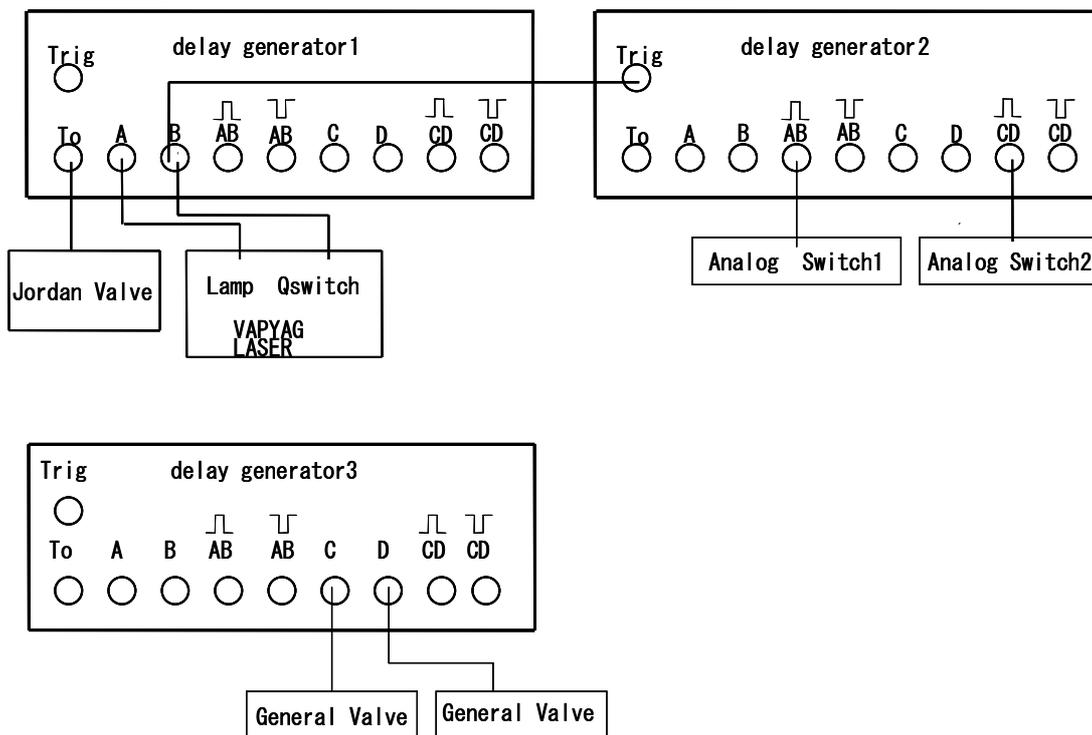


Fig.2.8 Delay pulse generators connection.

## 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

$$\frac{mv_{xy}^2}{r} = qv_{xy}B \quad (2.1)$$

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

$$\omega = \frac{v_{xy}}{r} = \frac{qB}{m} \quad (2.2)$$

これより，周波数  $f$  で表すと

$$f = \frac{qB}{2\pi m} \quad (2.3)$$

となる。これよりイオンの円運動の周波数はその速度によらず比電荷  $q/m$  によって決まることがわかる。クラスターイオンの電荷  $q$  は，蒸発用のレーザーパワーがそれほど大きくない場合，ほとんどの場合電子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。

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。

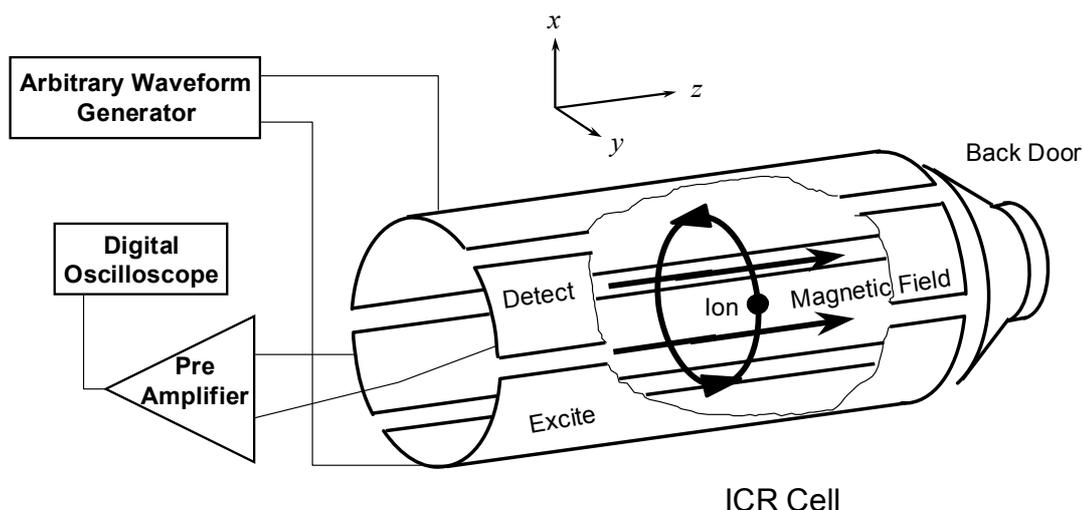


Fig.2.9 Schematic view of ICR cell.

### 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

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

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

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

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

$$m \begin{pmatrix} \frac{dv_x}{dt} \\ \frac{dv_y}{dt} \end{pmatrix} = q \begin{pmatrix} 0 \\ E_0 \cos \omega t \end{pmatrix} + qB \begin{pmatrix} v_y \\ -v_x \end{pmatrix} \quad (2.6)$$

と書き換えられ、これを解いて(5)式に代入すると

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

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

$$\begin{aligned} \frac{m\omega^2 r^2}{2} &= \int_0^{T_{excite}} A(t) dt \\ &= \frac{E_0^2 q^2 (T_{excite})^2}{8m} \end{aligned} \quad (2.8)$$

(2)式を代入し半径  $r$  について解く.

$$r = \frac{E_0 T_{excite}}{2B} \quad (2.9)$$

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

### 2.2.3 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.2.11 に FT-ICR 質量分析装置の各電極管の配置図を示す. クラスターソースで生成されたクラスタービームは減速管を通過した後 ICR セルに直接導入される. 減速管は超音速で飛行するクラスターイオンの並進エネルギーを一定値だけ奪うために, パルス電圧が印加可能となっている. 等速運動しているクラスターイオンが減速管の中央付近に到達するまで 0V に保ち, その後瞬時のうちに負の一定電圧に下げる. この急激な電圧変化はクラスターイオンが減速管の中を通過している間はイオンの運動に何ら影響をきたさない. しかし, クラスターイオンが減速管を出て Front Door に到達するまでの間に一定並進エネルギー分だけ減速される. ICR セルの前方には, 一定電圧(+5 V)に保つ Front Door と, クラスタービーム入射時にパルス的に電圧を下げイオ

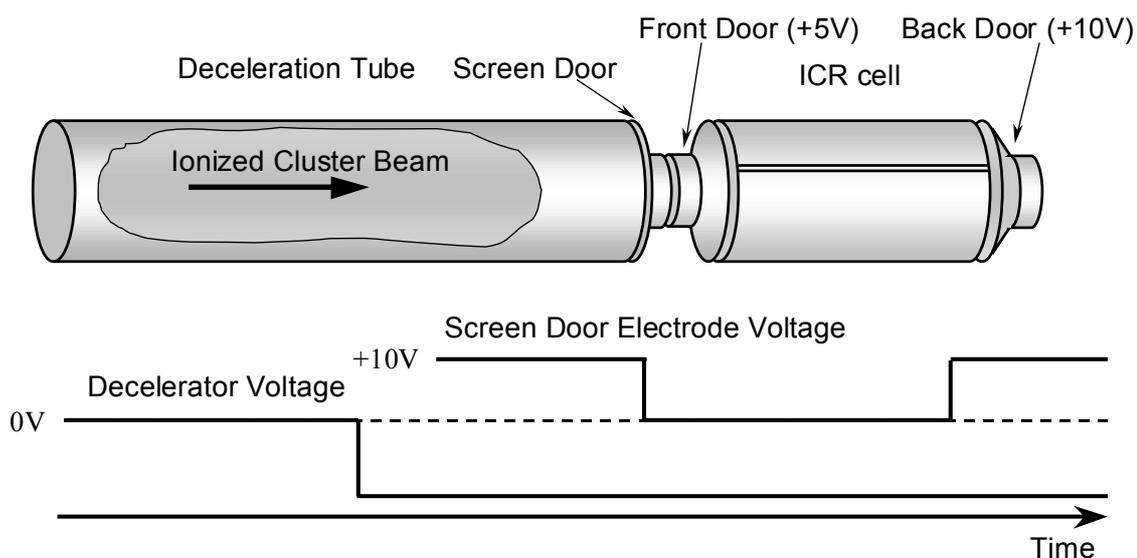


Fig. 2.10 Mass analysis tubes layout and ion trap timing chart.

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

$$\begin{aligned} H(f) &= \int_{-\infty}^{\infty} h(t) e^{-2\pi i f t} dt \\ h(t) &= \int_{-\infty}^{\infty} H(f) e^{2\pi i f t} df \end{aligned} \quad (2.10)$$

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

$$f_k \equiv \frac{k}{N\Delta T} = k\Delta F, \quad \left( k = -\frac{N}{2}, \dots, \frac{N}{2} \right) \quad (2.11)$$

でフーリエ変換を表す. あとは積分(10)式を離散的な和

$$\begin{aligned} H(k\Delta F) &= \int_{-\infty}^{\infty} h(t) e^{-2\pi i f t} dt \\ &\cong \sum_{n=0}^{N-1} h(n\Delta T) e^{-2\pi i f n\Delta T} \Delta T \\ &= \Delta T \sum_{n=0}^{N-1} h(n\Delta T) e^{-\frac{2\pi i n k}{N}} \end{aligned} \quad (2.12)$$

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

$$H_k \equiv \sum_{n=0}^{N-1} h_n W^{-nk} \quad (2.13)$$

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

$$\begin{aligned} h(t) \text{に } h_n \text{を対応させる} \\ \rightarrow H(k) \text{には } H_k \Delta T \text{が対応する} \end{aligned} \quad (*)$$

と書くこともできる。

ここまでは(13)式の  $k$  は  $-N/2$  から  $N/2$  まで動くものと考えてきた。しかし(13)式そのものは  $k$  についての周期関数（周期  $N$ ）であり、 $H_k = H_{N-k}$  ( $k = 1, 2, \dots$ ) を満たす。このことより通常は  $H_k$  の  $k$  は  $0$  から  $N-1$  まで（1周期分）動かす。こうすれば、 $k$  と  $n$  ( $h_n$  の  $n$ ) は同じ範囲の値をとり、 $N$  個の数を  $N$  個の数に写像していることがはっきりする。この約束では、周波数  $0$  は  $k = 0$  に、正の周波数  $0 < f < 1/2\Delta T$  は  $1 \leq k \leq N/2-1$  に、負の周波数  $-1/2\Delta T < f < 0$  は  $N/2+1 \leq k \leq N-1$  に対応する。 $k = N/2$  は  $f = 1/2\Delta T$ ,  $f = -1/2\Delta T$  の両方に対応する。

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

$$h_n = \frac{1}{N} \sum_{k=0}^{N-1} H_k W^{nk} \quad (2.14)$$

### 2.3.2 SWIFT による励起

SWIFT (Stored Waveform Inverse Fourier Transform) とは今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.2.12 のような位置に励起電極があるとすると、大きさが同じで符号の異なる電圧をかけることによりイオンに電場  $\mathbf{E}$  をかけることができる。電場  $\mathbf{E}$  は簡単のため一様であると仮定し、また磁場  $\mathbf{B}$  は  $xy$  平面に垂直な方向にかかっているものとする。

ここで Fig.2.12 のようにイオンと共に回転する座標系をとる。イオンの回転運動の中心からイオンの現在の位置に  $X$  軸を引き、これに直交して  $Y$  軸を引く。つまり  $X$ - $Y$  座標はイオンの回転に固定されている。イオンにかかる電場  $\mathbf{E}$  を  $X$ ,  $Y$  座標軸にそって分解した成分を  $E_x$ ,  $E_y$  とする。イオンの速度は  $\mathbf{v}$  で表し、 $v$  と表記した場合は絶対値のみを表す。

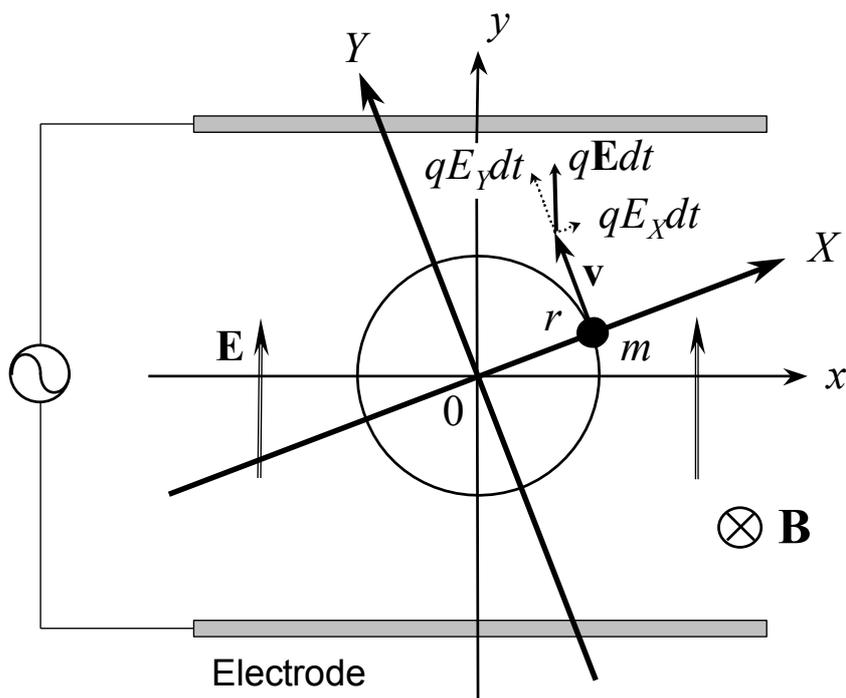


Fig.2.11 Disposition of excite electronodes and X-Y coordinate.

まず，イオンの回転半径  $r$  は(2)式より

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

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

$$\begin{aligned} m dv &= e E_y dt \\ \therefore \frac{dv}{dt} &= \frac{e E_y}{m} \end{aligned} \tag{2.17}$$

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

$$\frac{dr}{dt} = \frac{E_y}{B} \tag{2.18}$$

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  $q\mathbf{E}dt$  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  $\omega t$

に対して  $-\frac{qE_x dt}{mv}$  を加えた位相にいつづけることを意味している. よって  $\omega t$  からの位相差を  $\varphi$  とすると

$$\varphi = -\frac{qE_x dt}{mv} = -\frac{E_x}{rB} dt \quad (2.19)$$

が成り立ち,  $\varphi$  の微分方程式(20)が得られる.

$$\frac{d\varphi}{dt} = -\frac{E_x}{rB} \quad (2.20)$$

まとめると  $r$ ,  $\varphi$  は次の微分方程式に従う.

$$\begin{cases} \frac{dr}{dt} = \frac{E_y}{B} \\ \frac{d\varphi}{dt} = -\frac{E_x}{rB} \end{cases} \quad (2.21)$$

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.2.13 のようになる.

Fig.2.13 から明らかに

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

となり, これを微分すると

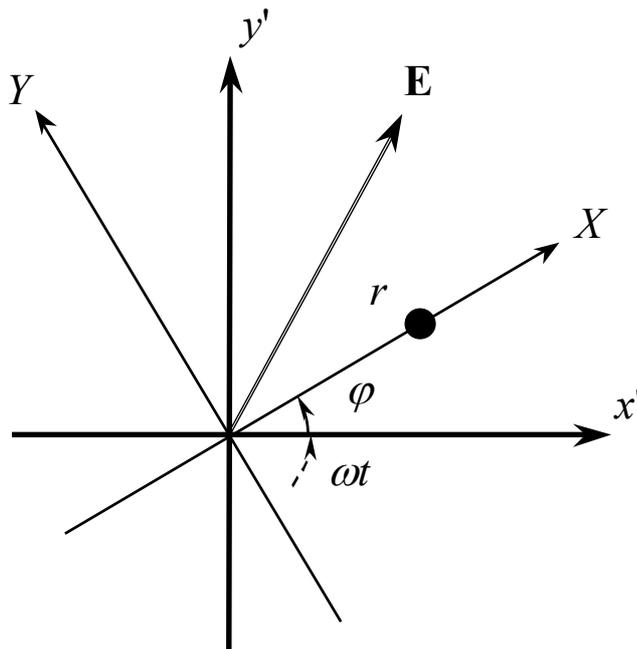


Fig.2.12 relation of  $x'y'$  and  $X-Y$  coordinates.

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

これに(21)式を代入し、行列にまとめると

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

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

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

の関係が成り立ち、これを(24)式に代入すると

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

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

$$\frac{d}{dt} Z' = \frac{1}{iB} E' \quad (2.27)$$

$x$ - $y$ 座標系（空間的に固定）を  $\omega t$ 回転させたものが  $x'$ - $y'$ 座標系より、

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

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

$$Z'(T) = \frac{1}{iB} \int_0^T E(t)e^{-i\omega t} dt \quad (2.29)$$

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

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

となる。Fig.2.12の極板の配置では  $E(t)$ は常に純虚数になるが  $r$ を求めるだけなら実数として計算しても結果は同じである。 $E(t)$ は  $0$  から  $T$ 以外では  $0$ だと考えると(29)式の積分範囲を  $-\infty$ から  $+\infty$ としても同じであり、これは固有角速度  $\omega$ のイオンの回転半径  $r$ は  $E(t)$ のフーリエ変換の  $\omega$ に比例するというを示している。

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

$$\begin{aligned} H(k\Delta F) &= \int_0^T E(t)e^{-2\pi f t} dt \\ \therefore \frac{1}{B} \int_0^T E(t)e^{-2\pi f t} dt &= \frac{E_u \Delta T}{B} H_k \end{aligned} \quad (2.31)$$

となる。よって(30)式より

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

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

$$|H_k| = \frac{rB}{E_u \Delta T} \tag{2.33}$$

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. 2.14 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[17]として Fig.2.15(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。

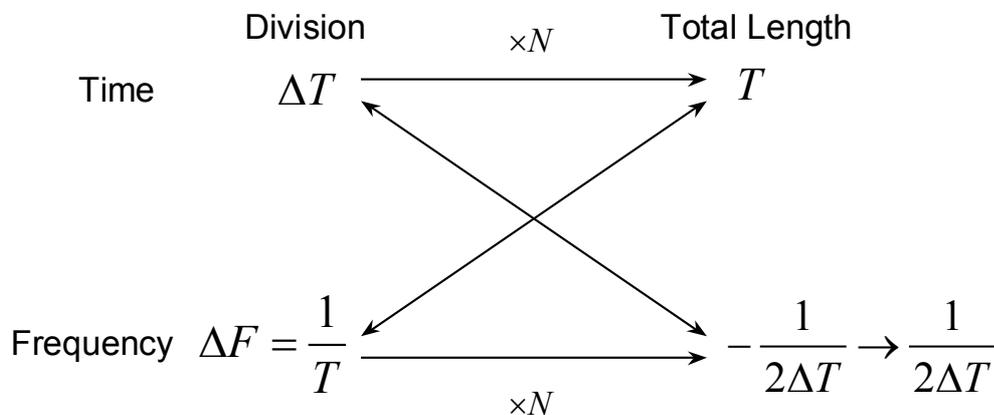
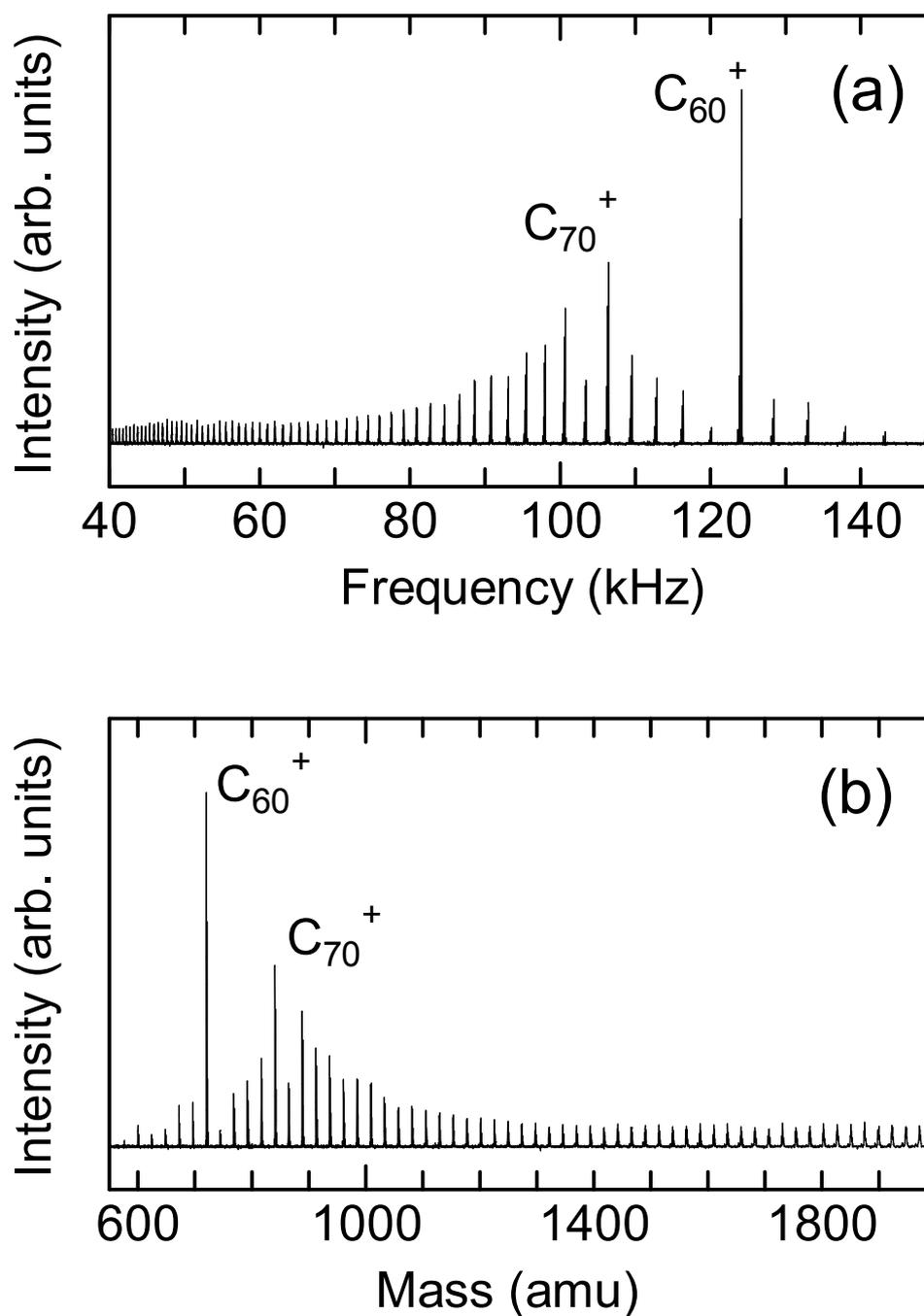


Fig. 2.13 Relation among time division, frequency division, total time and total frequency.



**Fig. 2.14** Conversion of spectra (a)frequency and (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.2.16 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 kHz~900 kHz の範囲を励起した. Fig.2.16 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た.

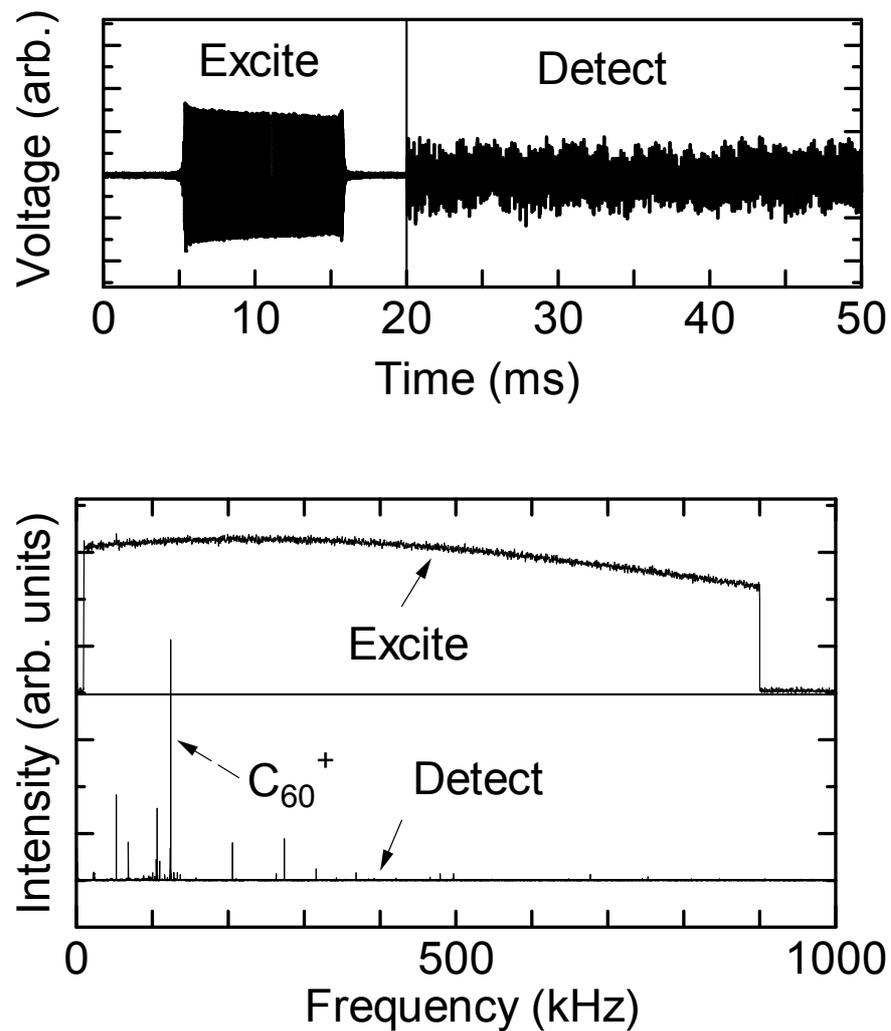


Fig. 2.15 Examples of excited and detected waves( $C_{60}$ ).

## 2.4 質量選別

FT-ICR 質量分析装置では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.2.17 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れると Fig.2.17 の質量分布は妥当な結果と言える。

Fig.2.17 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。

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。

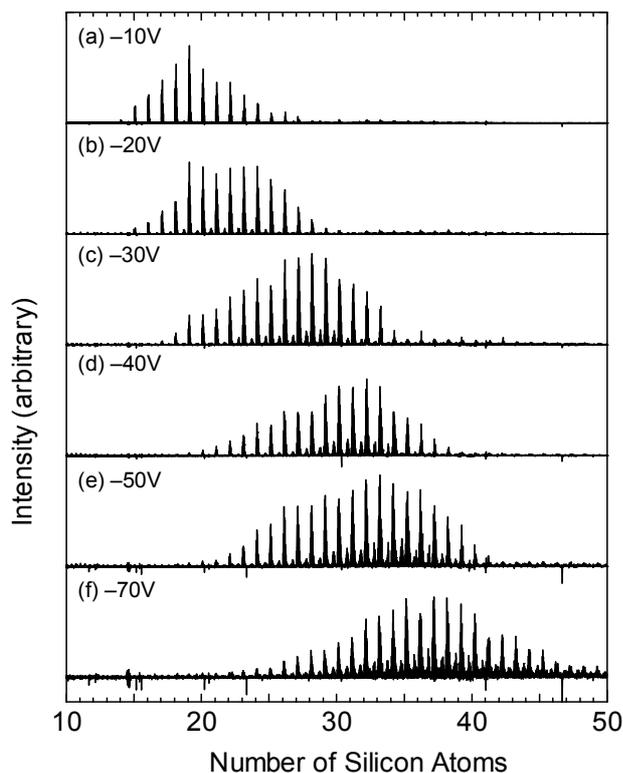


Fig.2.16 Mass selection by deceleration tube.

#### 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.2.18 に示す。まず、ICR セルに留まったシリコンクラスターに対して Si<sub>20</sub>, Si<sub>23</sub>, Si<sub>26</sub> のサイズのクラスター以外が共鳴して励起される変動電場を与える(Fig.2.18(b))。この時、通常の励起よりも強い変動電場を与えると励起されたクラスターは ICR セルより追い出される。その後、通常測定に用いている励起波形 (25 kHz~300 kHz) を与え質量分布を測定する。以上の手法により、確かに Si<sub>20</sub>, Si<sub>23</sub>, Si<sub>26</sub> 以外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.2.18(a))[18]。

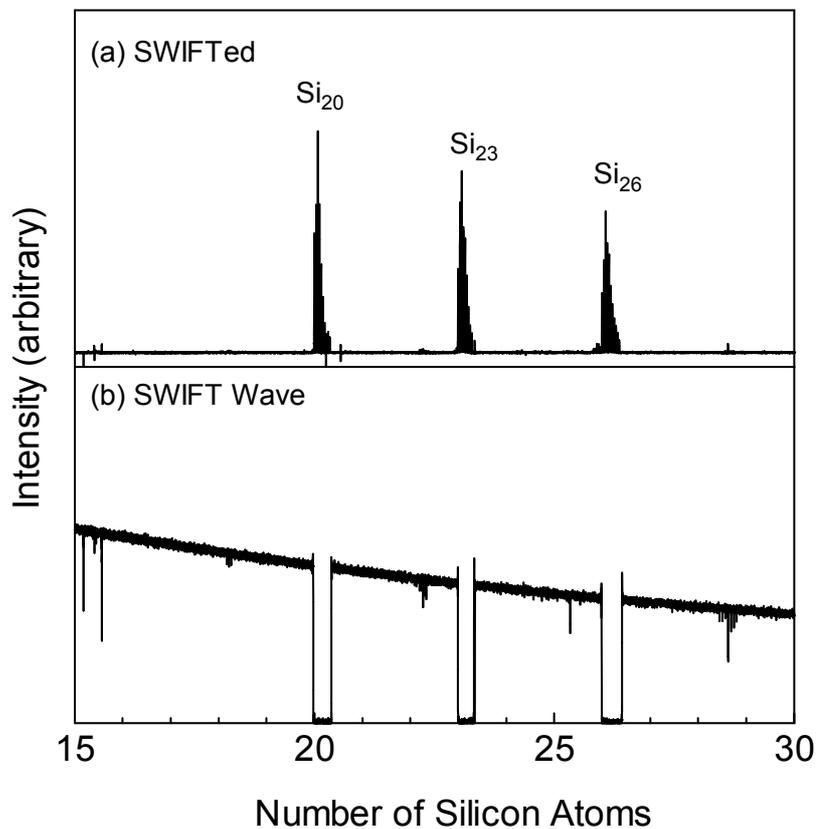


Fig.2.17 Example of SWIFT wave.

## 2.5 実験試料

本実験ではテスト試料としてニッケルクラスターを使用し、また、SWNTs 触媒金属として使われている鉄クラスター、シリコンクラスターを使用した。

- 純ニッケル試料 (株式会社ニラコ)
- 純鉄試料(株式会社ニラコ)
- 純シリコン試料 (株式会社ニラコ)

## 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) ディレイジェネレータの起点トリガ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)については金属試料を蒸発させるため、ある程度試料の種類によるが、20~30mJ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、もっともスペクトル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、金属試料の表面の汚れ具合やチャンバー内の真空状態、ジョルダンバルブの磨耗などの影響で、強弱をある程度変化させる必要がある。

(2)については長ければ長いほど生成するクラスター量が多くなるが、あまり長く設定しすぎると初めの方に生成したクラスターが観測できないため、観測されるクラスター状態を確認しながら5s~10s程度に変化させる必要がある。

(3)についてはパルスバルブの電流値によってチャンパー内に送り込まれるHeガスの量が変わるため、過去の実験結果より3.6kA~4.0kAの間で変化させる。電流が大きいとパルスバルブの開閉する力が大きくなり、Heガスがwaiting roomにより多く取り込まれる。しかし、あまり上げすぎると反動でうまくバルブが開かなくなることもある。実験装置の状態や周囲の環境によって変化するため、その都度最適な電流値を設定した。

(4)についてはwaiting roomに取り込まれるHeガスのタイミングであり、クラスターが生成するためのシビアなタイミングが要求される。この時間をパラメータとして変化させた。

(5)はセル内に残したいクラスターの質量分布を決定するパラメータである。電圧が大きければおおまかに高質量のクラスターが、小さければおおまかに低質量のクラスターがセル内にトラップされる。今回は-5V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、普段はFront Door +5V, Back Door +10V 固定であるが、低質量のクラスターを観測する場合はFront Door を+3V程度まで下げ、よりセル内に取り込まれるようにした。

(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が、クラスターの質量によって到着時間にある程度幅があるため、クラスターがあまり観測されない場合は変化させる必要がある。

### 3.2 実験装置の修復

まず実験装置の修復を行った。装置内において、ジョルダンバルブの制御装置、ディレイジェネレータ、任意波形発生装置、実際に実験で使われているプログラムが入っているPC、などが故障したためである。

一部は交換で対処できたが、その過程で、主に GPIB の相性の問題から、実験条件において最適なディレイタイミングや設定などが失われてしまった。そのため、まずディレイタイミングについて述べる。

実験装置のディレイについての詳細は第2章で述べたが、今回失われたディレイや時間のパラメータは次の通りである。

- (1) スクリーンドアに電圧を印加していない時間
- (2) 減速管に電圧を印加し始める時間
- (3) 励起波形をセル内に送ってから検出波形を得るまでの時間
- (4) 検出波形の時間幅
- (5) 起点トリガからジョルダンバルブ開放までの時間

#### (1) スクリーンドアに電圧を印加していない時間

スクリーンドアには通常電圧が+10V 印加されている。これにより正電荷を持った不純物、目的以外の質量の金属クラスターイオンなどを遮断しているが、観測したい質量のクラスターイオンがセル内に到達する頃に、スクリーンドアの電圧を 0V に下げる（以下、スクリーンドアを「開ける」）。スクリーンドアを開ける時間が長ければ、不純物が多くなり、S/N 比が小さくなる。しかし、開ける時間をあまり短くすると、そもそもの目的の金属クラスターイオン自体があまりセル内に取り込まれない。その場合、金属クラスターのスペクトル強度が著しく下がるため、結果としてこちらも S/N 比が小さくなる。時間のずれによってスペクトル強度が決定する非常に敏感なパラメータである。試料の種類や状態によって変化するため、本実験では最もノイズの強度が少なかった 80-100  $\mu$ s の間で状況により変化させている。

#### (2) 減速管に電圧を印加し始める時間

減速管には普段電圧は印加されていないが、クラスターが来たときのみ負電圧を印加する。印加する電圧の大きさによってクラスターのおおまかな質量選別が可能である。試料のチャンバー内で生成されたクラスターイオン群は、He ガスとともにある程度の速度の分布を持ってセル方向に送り込まれる。そのため、減速管にクラスターが到達する頃には、クラスター群が広がりを持つ。目的の質量のクラスターを観測するためには、クラスター群が完全に減速管に取り込まれている間に負電圧を印加しなければならない。クラスター群は、試料の種類やレーザーパワー、He ガスの状況にもよるが、約 50  $\mu$ s しか減速管内にとどまらない。そのため、減速管に電圧を印加し始める時間が早ければ、クラスターの一部しか減速されず、運動エネルギーが大きいままのクラスターもセル内に取り込まれてしまい、目的の質量のクラスタースペクトルが観測されない。

遅い場合も同様に、クラスターの一部または全部が減速されないで、スペクトルが観測できない。本実験ではスペクトル強度を見ながら変化させ、最もスペクトル強度が大きくなった  $300 \mu\text{s}$  固定とした。

#### (3) 励起波形をセル内に送ってから検出波形を得るまでの時間

励起波形をセルの電極に送った瞬間には、セル内のクラスター群はイオンサイクロトロン運動の半径が揃っていない。一様な磁束密度  $B$  の磁場中に置かれた電荷  $q$ 、クラスターイオンの質量を  $m$ 、イオンサイクロトロン運動の半径を  $r$ 、イオンの  $xy$  平面上での速度を  $v_{xy}$  ( $v_{xy} = \sqrt{v_x^2 + v_y^2}$ )、イオンの円運動の角速度を  $\omega$  とすると、

$$\omega = \frac{v_{xy}}{r} = \frac{qB}{m} \quad (3.1)$$

が成り立つため、正確にクラスターの質量を測定するためには、半径  $r$  が一定値になるまで数 ms 待つ必要がある。5ms-20ms の間で変化させ、目的のクラスター群以外のスペクトル強度が最も少なくなった 14ms 固定とした。

#### (4) 検出波形の時間幅

本研究では、検出される波形に高速フーリエ変換を用いてパワースペクトルを算出するが、検出波形の FFT 時間幅も重要なパラメータである。FFT 時間幅が短ければスペクトルが広がりを持ち、FT-ICR 質量分析装置の強みである分解能が下がる。しかし時間幅が長すぎればスペクトルは鋭利になるものの、検出波形の初めだけクラスターが観測されるが、検出中にクラスターが飛散してしまい、検出波形の後半はあまりクラスターが検出されない。そのため、全体としてはスペクトル強度が下がり、S/N 比が小さくなる。

時間幅 2ms の場合の質量スペクトルと時間幅 10ms の場合の  $\text{Ni}_7^+$  クラスター付近の質量スペクトルを Fig.3.1, Fig.3.2 に示す。横軸は分子量、縦軸はその質量のクラスターのスペクトル強度を表す。

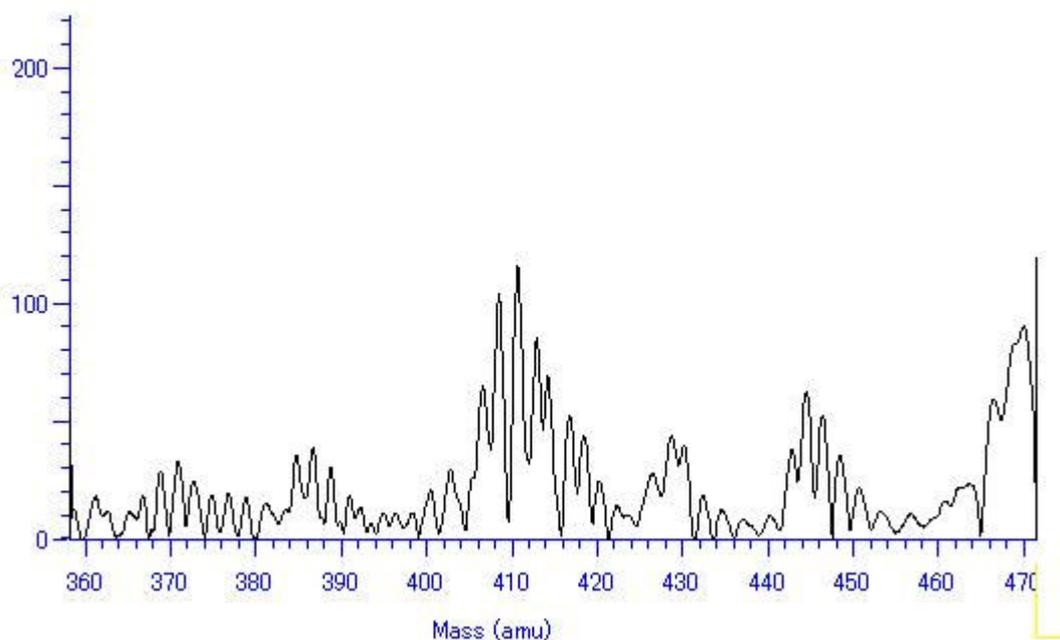


Fig.3.1 Mass spectra of nickel clusters (predetermined duration = 2ms).

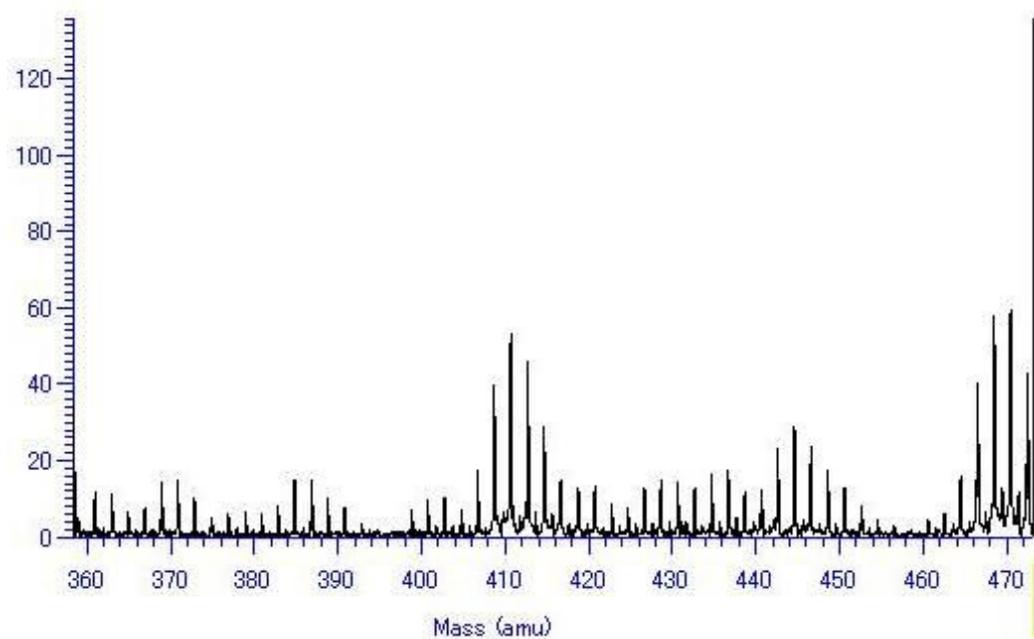


Fig.3.2 Mass spectra of nickel clusters (predetermined duration = 10ms).

FFT 時間幅 2ms の場合に比べて FFT 時間幅 10ms の場合の方が、強度が弱くなっているがスペクトルがより鋭利になっていることが分かる。Ni<sub>7</sub><sup>+</sup>クラスターの時間幅と最大強度の関係を Table.3.1 に示す。

Table.3.1 Relation of intensity and predetermined duration of Ni<sub>7</sub><sup>+</sup> spectra.

Duration(ms)	intensity (arbitrary)
2	118
5	82
10	58
20	40

強度があまり低いとクラスターがうまく観測されないため、本実験では FFT 時間幅を 10ms とした。

#### (5) 起点トリガからジョルダンバルブ開放までの時間

ジョルダンバルブを開放すると He ガスがチャンバー内に導入されるが、開放タイミングの、起点トリガからのディレイの設定も失われた。しかし、ジョルダンバルブ開放のディレイに関しては、レーザー照射の、起点トリガからのディレイとの差分によってクラスターがうまく生成されるか決定する。Si クラスターに関しては、過去の実験からレーザー照射のディレイが 415 μs と分かっていたため、レーザー照射のディレイが 415 μs のときにクラスターのスペクトル強度が最大となるように、ジョルダンバルブ開放のディレイを模索した。結果として、本実験では 330 μs 固定とした。

以上のディレイ、時間のパラメータをまとめたものを Table.3.2 に示す。

Table.3.2 Delay timing of experiment apparatus.

Instrument	Time
Screen door open	80–100 μs
Deceleration start	300 μs
Detect delay	14ms
Duration of detect wave	10ms
Jordan valve's delay	330 μs

また、各機器のディレイのタイミングダイアグラムを Fig.3.3 に示す。T0 はディレイジェネレータの起点トリガを、F1 time は T0 からレーザーが試料に当たるまでのディレイを表す。

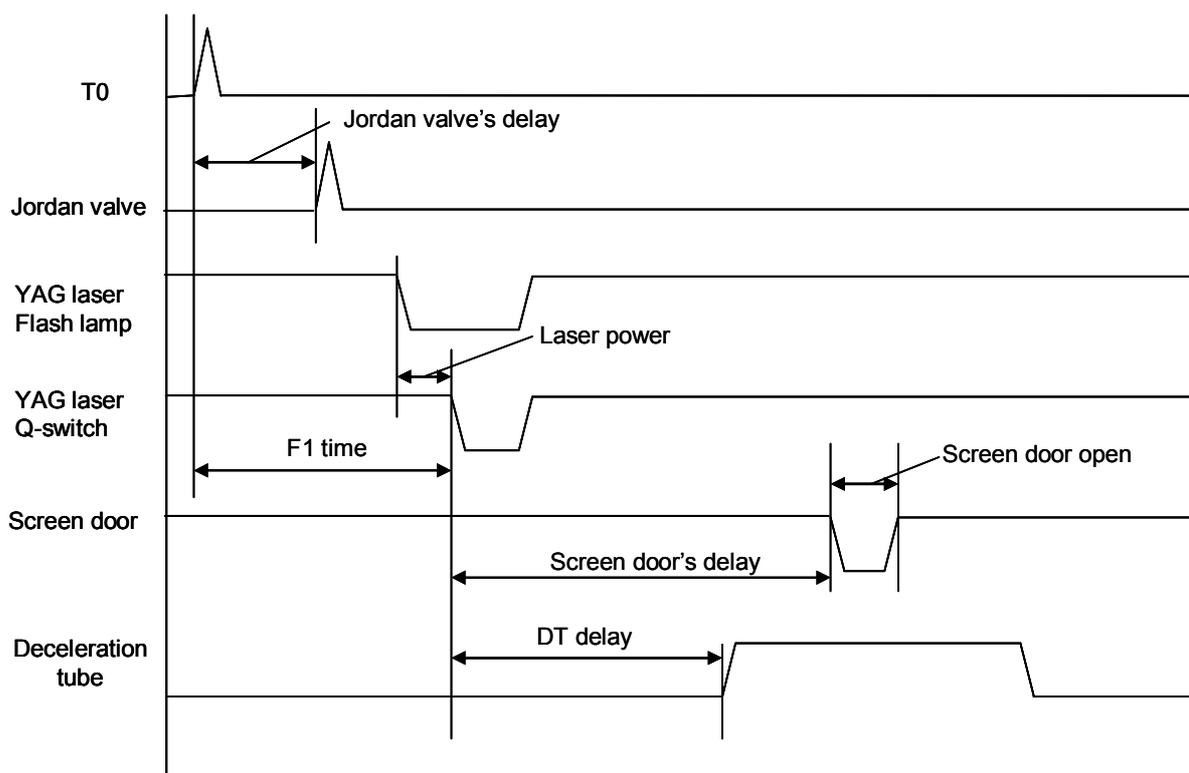


Fig.3.3 Timing diagram of delay generator.

以上のようなパラメータを模索し、金属クラスターのマススペクトルを得ることに成功した。

### 3.3 鉄クラスターの質量同定

マススペクトルが観測された後、鉄クラスターの質量同定を行った。鉄には天然同位体が複数存在するため、鉄クラスターの同じ数の量体でも複数のマスピークから形成され、幅を持ったスペクトルとして観察される。鉄の天然同位体の存在比を Table.3.3 に示す。

Table.3.3 Natural existence of iron atom.

	質量(amu)	存在比(%)
Fe(54)	53.939612	5.90
Fe(56)	55.934939	91.72
Fe(57)	56.935396	2.10
Fe(58)	57.933277	0.28

実験において、最もスペクトル強度が大きく観測された  $Fe_7^+$  付近のピークと、天然同位体の存在比に基づき  $Fe_7^+$  の同位体分布を計算したものとの比較を Fig.3.4 に示す。これらのスペクトルの同位体分布を比較すると、実験値が理論値に対してきわめて良い一致を示しており、実験の正確性が現れていると言える。

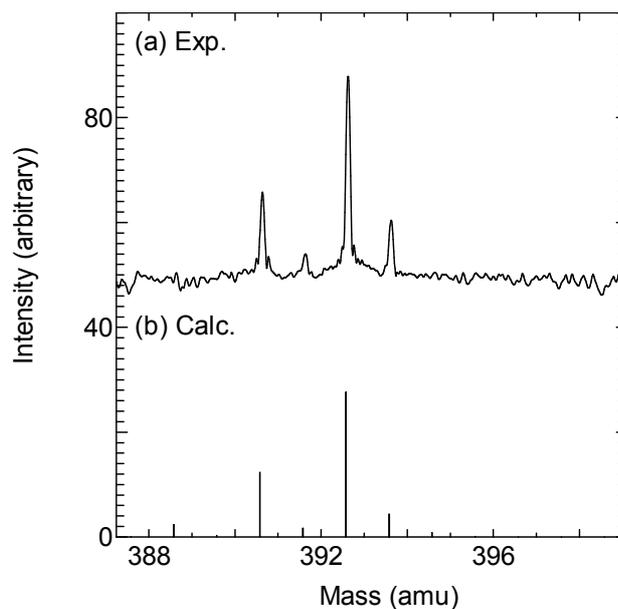


Fig.3.4  $\text{Fe}_7^+$  comparison between (a) mass spectra by experiment and (b) calculation

本実験で得られたスペクトルのうち、Fig.3.4に示すような、各量体の鉄クラスターの分子量に対応する周波数ピーク帯域に比例形の複数のピークが存在すれば、それを鉄クラスターと判断した。実際に実験で得られた  $\text{Fe}_6^+ \sim \text{Fe}_{11}^+$  といった低マスの鉄クラスターイオンの質量スペクトルの全体図を Fig.3.5 に示す。

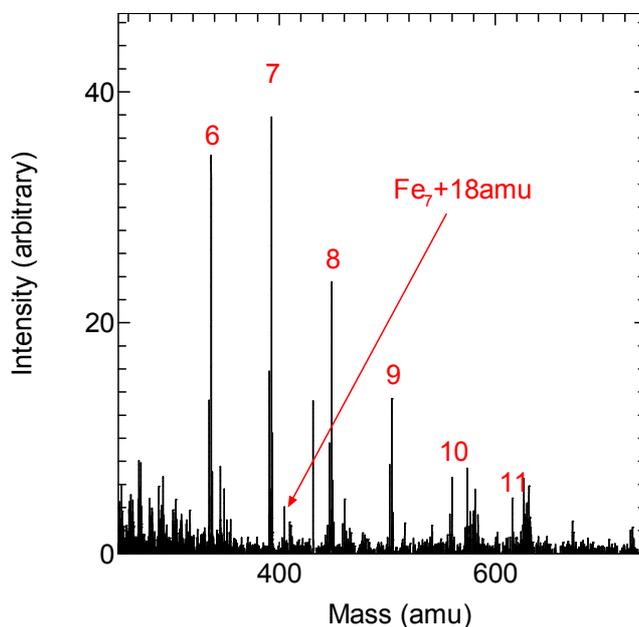


Fig.3.5 Mass spectra of iron clusters.

鉄クラスターの隣り合ったピークの間には、分子量が、単純な鉄クラスターよりも+18amu 大きいところにピークが現れている。これは水分子の分子量が 18amu なので、鉄クラスターに水分子が吸着して、 $\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})^+$  となってしまったものだと考えられる。試料交換やレーザーのアライメントのためにチャンバーを開けたときにチャンバー内に入る外気に含まれる水分子や、He ガス

ラインに含まれる微量の水分子が影響しているものだと考えられる。

本実験では、鉄クラスターの質量同定はできたものの、質量スペクトル強度が過去の実験に比べて著しく低く、有炭素分子との反応実験をするに十分なスペクトル強度を得ることができなかった。

### 3.4 シリコンクラスターの質量同定

次に、シリコンクラスターの質量同定を行った。鉄クラスターの質量スペクトル観測において、スペクトル強度が過去の実験に比べて著しく低かったためである。シリコンは遷移金属に比べてクラスター生成しやすいことが、過去の実験から分かっている。

鉄クラスターと同様に、シリコンにも天然同位体が複数存在するため、シリコンクラスターの同じ数の量体でも複数のマスピークから形成される。シリコンの天然同位体存在比を Table.3.4 に示す。

Table.3.4 Natural existence of silicon atom.

	質量(amu)	存在比(%)
Si(28)	27.976927	92.23
Si(29)	28.976495	4.67
Si(30)	29.97377	3.10

鉄クラスターの時と同様に、実験において、最もスペクトル強度が大きく観測された  $\text{Si}_{11}^+$  付近のピークと、天然同位体の存在比に基づき  $\text{Si}_{11}^+$  の同位体分布を計算したものとの比較を Fig.3.6 に示す。

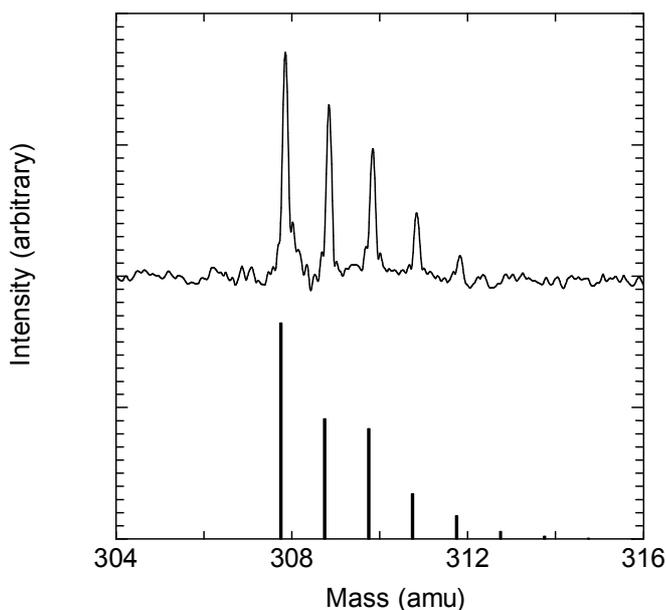


Fig.3.6 Mass spectra of  $\text{Si}_{11}^+$  clusters.

こちらでも実験値と理論値が良い一致を示しているので、Si クラスタが生成、検出されていると考えられる。実際に実験で得られた  $\text{Si}_{11}^+ \sim \text{Si}_{22}^+$  のシリコンクラスタの質量スペクトルの全体図を Fig.3.7 に示す。

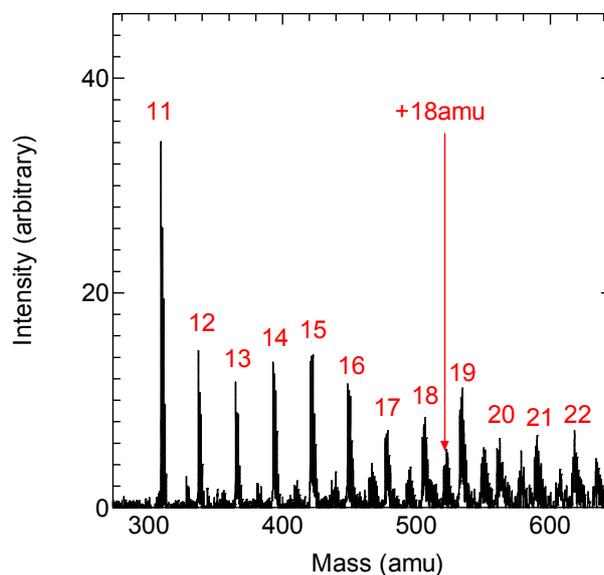


Fig.3.7 Mass spectra of silicon clusters.

こちらでも同様に、Si クラスタのピークの間には+18amu の水分子吸着ピークが見られる。また、Si クラスタの質量が増すにつれてスペクトルの強度が低く、幅が広がるので、 $\text{Si}_{23}^+$ 以降は判別が困難と判断した。こちらの場合もスペクトル強度が十分でなく、反応実験をするに十分なスペクトルを得ることができなかった。

参考までに、先に挙げたスペクトル強度のまま、鉄クラスタとエタノールを反応させたときの質量スペクトルを Fig.3.8 に示す。ピークが何本か立っているように見えるが、これらは全てノイズである。反応ガス導入部のゼネラルバルブによる電気ノイズや反応ガスライン内の不純物などがノイズの原因と考えられる。

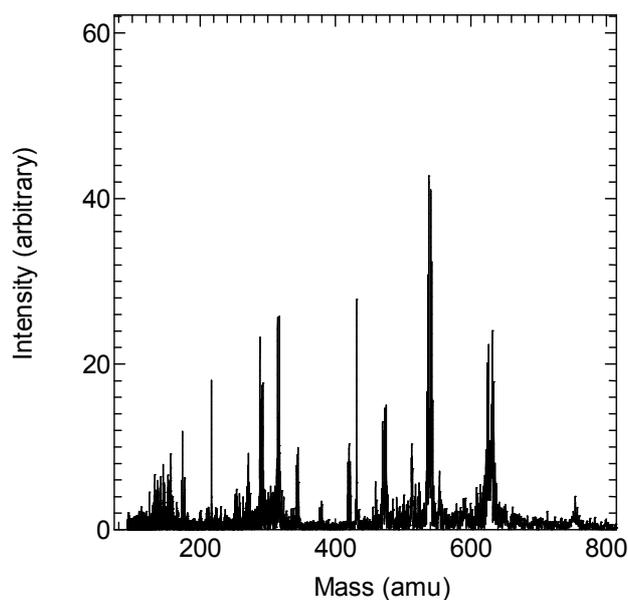


Fig.3.8 Noise of mass spectra (Fe + ethanol)

### 3.5 コバルトクラスターとエタノール、エチレンの反応

過去の実験から得られたデータに対して更に詳細な分析を行った。

#### 3.5.1 エタノールの分解反応の計算

本研究室で行われている ACCVD 法において、触媒金属とアルコールは約 800°C の環境下におかれる。Chemkin を用いた、800°C でのエタノールの自然分解反応の計算結果を Fig.3.9 に示す。

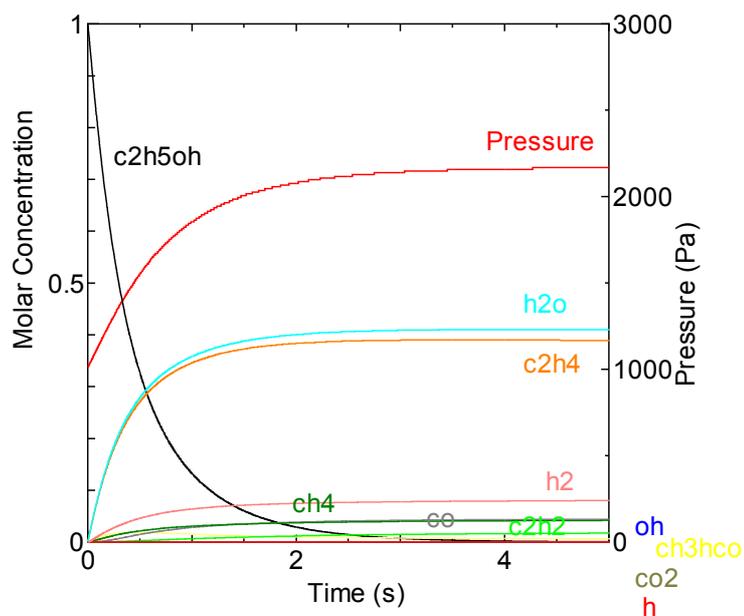
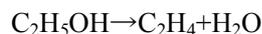


Fig.3.9 Thermal decomposition of ethanol

エタノールは高温でただちに分解し、エチレンと水が生成されることが分かる。つまり主な反応としては、



が支配的である。つまり、ACCVD法において、エタノールが実際に触媒金属に反応してSWNTsが生成されるときには、エタノール分子がそのまま触媒金属に吸着するのではなく、エチレン分子と水分子とに分離して、各々吸着反応が起こっていると考えられる。

### 3.5.2 コバルトクラスターとエタノール、エチレンの反応

コバルトクラスターとエタノールの反応については、すでに11量体以下及び18量体以上のサイズではエタノール分子が単純に吸着しているだけであるが、その間のサイズにおいては脱水素反応を示すことなどが分かっている[15]。

また、コバルトクラスターとエチレンの反応については、単純吸着反応、脱水素を伴う吸着反応ともに見られ、エチレン分子が2,3個と順次付加していくことが分かっている[19]。

これを踏まえた上で、先のChemkinの結果より、コバルトとエタノールとの反応性と、コバルトクラスターに水が付加した状態の $\text{Co}_n(\text{H}_2\text{O})^+$ とエチレンとの反応性の検討を行った。

まず、 $\text{Co}_n(\text{H}_2\text{O})^+$ とエチレンとの反応性を検討した。コバルトクラスターのマスペクトルをFig.3.10に示す。

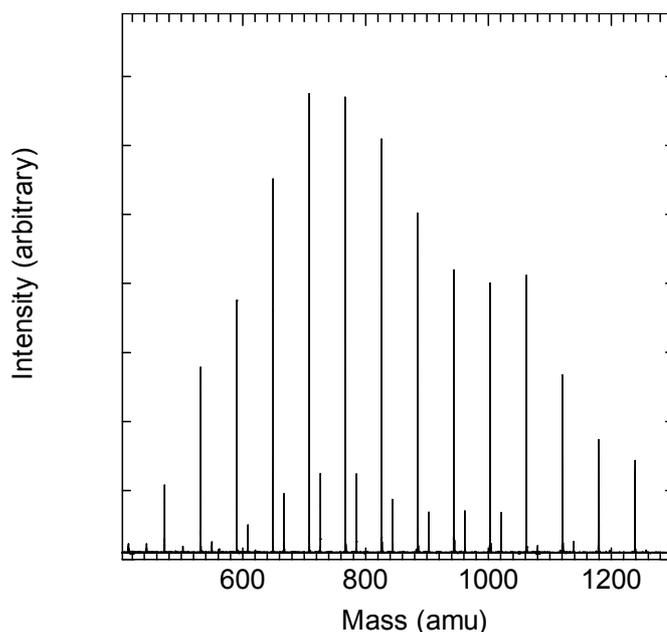


Fig.3.10 Mass spectra of cobalt clusters.

コバルトには同位体が存在しないので、マスペクトルにおいて、各量体につき1本のピークから成る。また、鉄クラスターやシリコンクラスターのとく同様に水が付着していることが分かる。本節では $\text{Co}_n(\text{H}_2\text{O})^+$ のスペクトルを親ピークとして扱うので、なるべく水分子の付着の多いデータを使用した。

$\text{Co}_n(\text{H}_2\text{O})^+$ とエチレンとの反応において、本研究では1分子のみ吸着し、脱水素を伴わない反応に着目した。エチレンの分子量は28amuなので、親ピークとなる $\text{Co}_n(\text{H}_2\text{O})^+$ のスペクトルを基準

に+28amu 離れたところにあるピークを  $\text{Co}_n(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{H}_4)^+$  のピークであると見なした。  
 $\text{Co}_9(\text{H}_2\text{O})^+$  付近のマススペクトルを Fig.3.11 に示す。

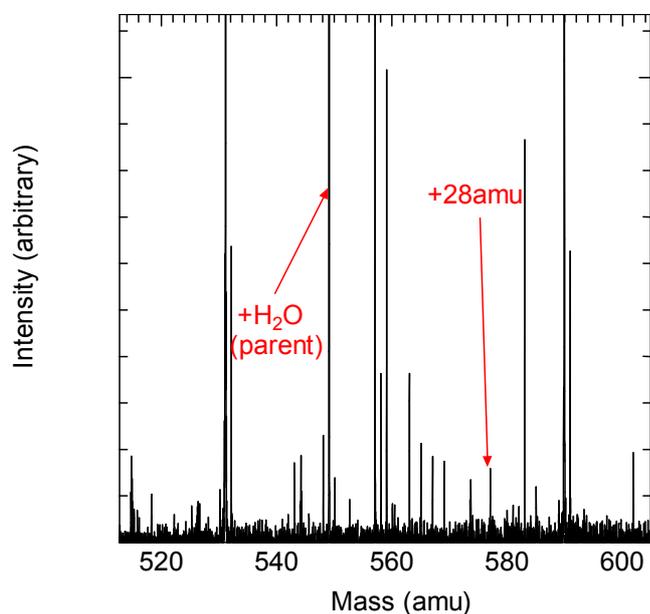


Fig.3.11 Mass spectra of  $\text{Co}_9(\text{H}_2\text{O})$  and with ethylene

エチレンとの反応時間を 1.0s, 2.0s, 3.0s と変化させて、クラスターを生成したときの反応性の結果を Fig.3.12 に示す。なお、反応性を数値化するにあたって、以下の式を用いた。ただし、 $R$  を反応性、 $I_a$  を  $\text{Co}_n(\text{H}_2\text{O})^+$  とエチレンが反応した生成物のピークのスペクトル強度、 $I_b$  を  $\text{Co}_n(\text{H}_2\text{O})^+$  のピークのスペクトル強度とする。

$$R = \frac{I_a}{I_a + I_b} \quad (3.2)$$

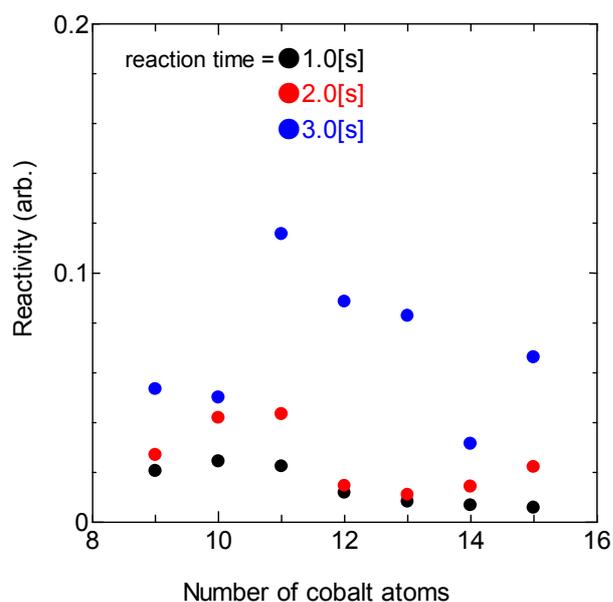


Fig.3.12 Reactivity of  $\text{Co}_n(\text{H}_2\text{O})$  with ethylene

反応時間の推移と共に、エチレンが徐々に付着していくことが分かる。また、サイズによって反応物生成量が全く違うことが分かる。ただし、Fig.3.11からも分かるように、 $\text{Co}_n(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{H}_4)^+$ のピークは非常に弱く、ノイズの成分も同時にスペクトル強度に積算してしまっている可能性もある。ピークが弱いので、本研究では残念ながら9量体～15量体までしか調べられなかった。

また、コバルトクラスターとエタノールとの反応実験において、同様に反応性を求めたものをFig.3.13に示す。

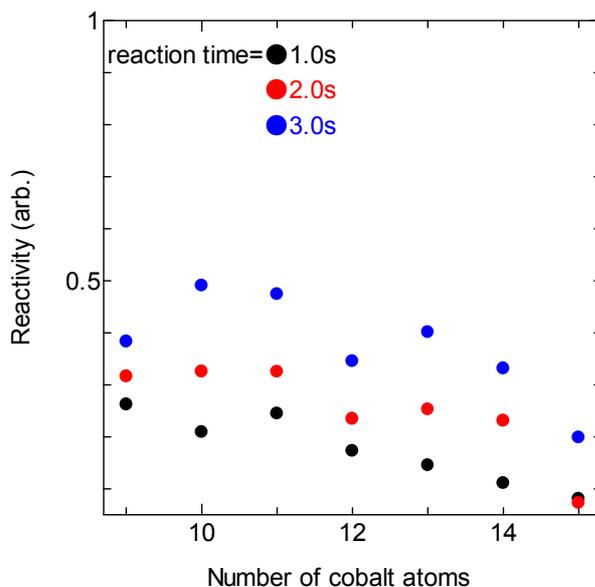


Fig.3.13 Reactivity of  $\text{Co}_n$  with ethanol

こちらの場合も、反応物生成量がサイズによって違うことが分かる。また、9量体～15量体の間では、全体の傾向としてクラスターの質量が小さくなるにつれて反応物生成量が大きくなっていることが分かる。

次に、反応速度を定量的に評価するために、 $\text{Co}_n(\text{H}_2\text{O})^+$ とエチレンとの反応、コバルトクラスターとエタノールとの反応、各場合について反応速度定数を求めた。

一般的に、 $\text{A}+\text{B}\rightarrow\text{C}$ の反応においては、反応速度定数 $k$ は、

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A][B] \quad (3.3)$$

で求められる。すなわち、 $\text{Co}_n(\text{H}_2\text{O})^++\text{C}_2\text{H}_4\rightarrow\text{Co}_n(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{H}_4)^+$ の反応においては、微分方程式を変形した、

$$\ln \frac{I_r}{I_r + \sum I_p} = -k[G]t \quad (3.4)$$

を解くことで反応速度定数 $k$ を求めることができる。ただし、 $I_r$ を基準となる親ピークのスペクトル強度、 $I_p$ を生成物ピークのスペクトル強度、 $[G]$ をガス濃度（この場合エチレンガスの濃度）、 $t$ を反応時間とする。

(3.4)式により, 実験で得られた  $\text{Co}_n(\text{H}_2\text{O})^+$  とエチレンとの反応, コバルトクラスターとエタノールとの反応, またコバルトクラスターとエチレンとの単純吸着反応について各々求めた反応速度定数を Fig.3.14 に示す.

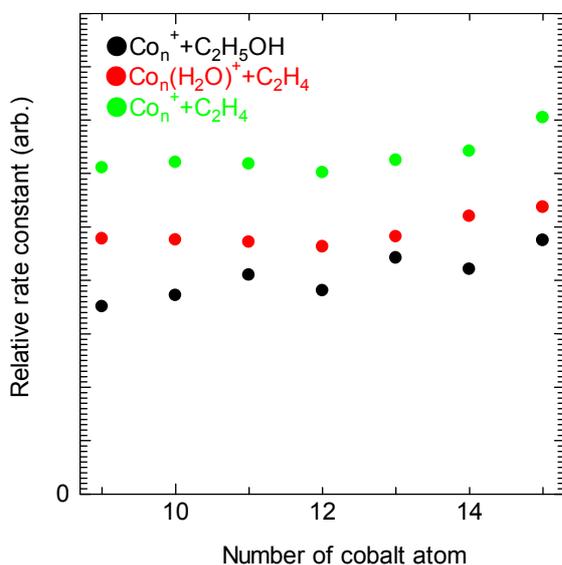


Fig3.14 Relative rate constant of Co clusters with ethanol and ethylene.

9 量体~15 量体の間では, どの反応も, 全体の傾向としてクラスターの質量が大きくなるほど反応速度がゆるやかに上がっていることが分かる. また, コバルトクラスター+エチレン,  $\text{Co}_n(\text{H}_2\text{O})^+$ +エチレン, コバルトクラスター+エタノールの順に反応速度が大きいことが分かる. 興味深いのは, コバルトクラスターにエタノールが吸着 (もしくはエタノールがエチレンと水に分離して吸着) する反応よりも,  $\text{Co}_n(\text{H}_2\text{O})^+$  とエチレンの吸着反応の方が, 反応速度定数が大きいことである. 先に述べた Chemkin の計算結果と照らし合わせると, すなわち, ACCVD 法における SWNTs 生成においては, コバルトクラスターにエタノールが単純吸着する反応よりも, エタノールがエチレンと水に分離してから吸着する反応の方が支配的なのではないか, という仮説が立つ.

また, 井上[15]らによるコバルト, 鉄, ニッケルとエタノールの相対反応性を Fig.3.15 に示す.

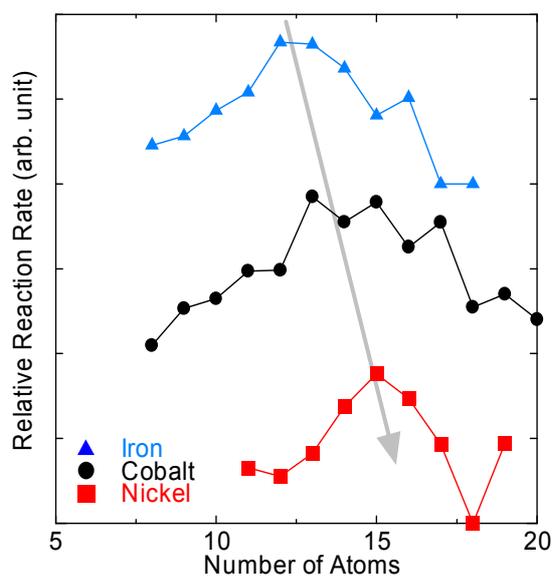


Fig.3.15 Relative rate constant[15].

9 量体～15 量体の間では、井上らによるコバルトとエタノールの反応性と、先に求めた反応速度定数が良い一致を示しており、本研究で得られた反応速度定数が妥当であると考えられる。

## 第 4 章 結論

#### 4.1 結論

本実験によって、以下の結論を得た。

- FT-ICR 質量分析装置の修復を行い、金属クラスターの質量スペクトルを得ることに成功した。ただし、スペクトル強度が弱く、アルコールや他の炭素源との反応実験を行うには至らなかった。
- 鉄クラスターの質量同定を行った。
- シリコンクラスターの質量同定を行った。
- コバルトクラスターとエタノールの吸着反応、 $\text{Co}_n(\text{H}_2\text{O})^+$ とエチレンの吸着反応の検討を行い、ACCVD 法におけるエタノールの吸着初期反応の仮説を立てた。

#### 4.2 今後の課題

- FT-ICR 質量分析装置の多元的パラメータ、または実験条件の最適な値を更に追求し、反応実験するに足るスペクトル強度を得る。
- 鉄クラスターとメタノール、エチレンなどとの反応実験を行い、鉄クラスターとエタノールとの実験結果との比較をする。また、ACCVD 法において、コバルトクラスターと鉄クラスター、どちらが適していると考えられるか、FT-ICR 質量分析装置の反応実験において比較、検討する。

## 謝辞

本研究は多くの方々の支援，アドバイスにより行われました。皆様のご協力に感謝致します。丸山教授には研究全般について2年間もご指導を頂きました。深く感謝致します。

渡辺技官には研究を進める上での事務手続きや装置全般に対してお世話になりました。ありがとうございました。

塩見さんにはいろいろとつまらない質問をしたと思います。いつもの笑顔で答えていただきありがとうございます。

小泉さんには FT-ICR の使い方をはじめ，さまざまなことを教わりました。また，24 についての話で非常に盛り上がりました。楽しかったです。また，お忙しい中わざわざ来て頂いて本当にすみませんでした。ありがとうございました。

エリックさんの上野の土地勘には感心しました。日本人が誰一人として上野の裏道をわからない中スイスイと目的の方向に進んでいくエリックさんはすごかったです。

村上さんには短い期間ですが同じ環境に居られて刺激を受けました。朝8時から夜12時まで毎日出勤する村上さんはまさに「神」としか表現のしようがありません。机の上の論文の多さもビビりました。レーザーに関する問題にアドバイスを頂き，ありがとうございました。

ハイさんはもう MIT に行ってしまったのですが，その飛びぬけた明るい性格が研究室全体を明るくしていました。実験では直接絡みませんでした，ありがとうございました。

宮内さんの「研究は少年ジャンプみたいなもの」発言は僕には非常に衝撃的でした。と同時に自分には博士は不可能だということが痛烈に分かりました。アカデミックポストの厳しさを空気で感じ取りました。来年は京都に行くそうですがあちらでも頑張ってください。応援しています。

K さんについては私は非常に頭の良い人物だと思っております。特に電気に関する知識は深く，電気回路のことやオシロのことなどの質問に答えて頂いてありがとうございました。また，「ウェーブジェネレータ直ったよ」と軽く言う K さんには間違いなく後光が差していました。勝手に BNC だとかニッパーだとか持って行ってすみません。K さん無しには FT 修復は不可能でした。

シャンロンさんは実験では直接関わっていませんが，ゲームについての話をよくしました。PS3 で三国無双 5，僕もやりたいです。

西村君には体育会系の恐ろしさを思い知らされました。僕と違って，社会に出たあとの上下関係にかなりフィットすると思います。体育会系の閉鎖空間はひどいらしいですな。また，小倉君には散々イケメンイケメン言ってごめん(最近言ってないけど)。結構フリーダムな小倉君なので，その独特な雰囲気が面白かったです。2人ともありがとう。2人が同期でよかったです。また，これからもよろしく！

ジャンイーさんはたまに適当な日本語を教えてしまってすみません。日本語が順調に上手くなっていったのがすごいです。でも「てにをは」助詞の使い方には気をつけて！

山本君には散々ゆとりゆとり言いましたが，何を言われても全然怒らないのがまた西村君の神経を逆撫でします(ってほどでもないけど)。その卓越したスルー能力は僕も身につけたいです。こんなツッコミ甲斐のあるヤツを僕はこれまで見たことがありません。楽しかったです。ありがとう。

伊豆君は基本的にシャボ待ちしかせず，聴牌即立直の典型的な初心者でしたが，それに苦しみ

られました。スジも糞も無く、待ちが読めないので結局振り込んでしまうのが悔しいです。でも打っている内に割と順子手を和了できるようになった気がします。蛇でいてくれてありがとう。

大川君はそろそろ体重をストップさせた方が健康にいいと思います。正直今の状態だと後ろから見ても誰か分かりません。ほどほどに。あと徹夜もほどほどに。大川君の言うお勧め芸人はどれも面白い、というか次のブームの予知っぽくなっててスゲーな、と思いました。何かありがとう。

岡部君は思ったより芸能ネタが話せて面白かったです。真空装置についてあまりアドバイスをしてあげられなくてごめんなさい。装置は完成したみたいなので来年も頑張ってください。あと卒論お疲れ！

島君は計算ということもあってあんまり絡めなかったけど、完全な関西弁は貴重です。酒井研に行っても頑張ってください！島君も卒論お疲れ！

研究室での生活は苦しいこともありましたが、ほとんど楽しいことばかりでした。充実した2年間でした。皆さん本当にありがとうございました。

## 参考文献

- [1] R. G. Parr and W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford Science Publications, New York, 1989
- [2] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley, "C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene", *Nature*, 318-14, 162-163 (1985).
- [3] 大澤 映二, *化学*, 25 (1970), 854.
- [4] Iijima, S., "Helical Microtubules of Graphitic Carbon", *Nature*, 354, (1991), 56-58.
- [5] S. Iijima, T. Ichihashi, "Single-Shell Carbon Nanotubes of 1-nm Diameter" *Nature*, 363 603-605 (1993).
- [6] 菅野暁, 近藤保, 茅幸二, "新しいクラスターの科学", 講談社.
- [7] 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", *Phys. Rev. B*, 51, 4668-4671 (1995).
- [8] M. E. Geusic, M. D. Morse, R. E. Smalley, "Hydrogen chemisorption on transition metal clusters", *J. Chem. Phys.* 82 590-591(1985).
- [9] 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)
- [10] 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
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] 村上陽一, 東京大学学位論文, 2004.
- [15] 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
- [16] S. Maruyama, T. Yoshida, M. Kohno, M. Inoue, "FT-ICR Study of Carbon and Carbon-Metal Binary Clusters," *Microscale Thermophysical Engineering Workshop in Kyongju, Kyongju*, pp. 28-29 (1998).
- [17] 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).
- [18] 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, 2006.

- [19]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, 2006.

以上.

1-60 ページ 完

修士論文

平成 20 年 2 月 8 日 提出

66206 佐々木 洋介