

FT-ICR によるシリコンクラスターと一酸化窒素の化学反応*

井上 修平*¹ 河野 正道*², 丸山 茂夫*¹

Chemical Reaction of Silicon Clusters with Nitric Oxide by Using FT-ICR Mass Spectrometer

Shuhei INOUE*³, Masamichi KOHNO*⁴, Shigeo MARUYAMA*³

*³ Dept. of Mech. Eng., The Univ. of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan

*⁴ National Institutes of Advanced Industrial Science and Technology,
Namiki 1-2-1, Tsukuba, Ibaragi 305-8564, Japan

Chemical reaction of small silicon cluster ions (Si_n^+ : $13, 15 \leq n \leq 29$) with nitric oxide was studied by using the FT-ICR (Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance) mass spectrometer. Silicon clusters were generated by a pulsed laser-vaporization supersonic-expansion cluster beam source directly connected to the FT-ICR mass spectrometer. Fully thermalized and mass-selected clusters were reacted with NO in the ICR cell. The primary reaction was the exchange of a silicon atom with a nitrogen atom as $\text{Si}_n^+ + \text{NO} \rightarrow \text{Si}_{n-1}\text{N}^+ + \text{SiO}$. Then, smaller clusters than Si_{23}N^+ (with exceptions for Si_{16}N^+ and Si_{20}N^+) fragmented to much smaller clusters. It was explained that in general smaller clusters could not survive with the exothermal reaction heat. On the other hand, the magic number clusters of Si_{16}N^+ and Si_{20}N^+ probably represented the geometrical special stability.

Key Words: FT-ICR, Chemical Reaction, Silicon Cluster, Mass-Spectroscopy, Laser-Vaporization

1. はじめに

クラスターとは原子が数個から数万個程度集まった状態のことをいい、バルク個体と比べるとほとんどの原子は表面原子であると考えられる。そのためクラスターは原子・分子状態やバルク状態とは異なった特性を持つ⁽¹⁾ということがよく知られており、工学的、理学的にきわめて興味深い。一方、半導体産業においてシリコン酸化膜や窒化膜が重要な役割を果たすことはよく知られているが、近年半導体プロセスの微細化が進むにつれ、これらの膜の厚さはクラスターの領域に近づいている。しかしながら薄膜レベルでの物理現象については不明な部分が多く、早急な解明が望まれている。これに加えて、プラズマ CVD による薄膜成長プロセスに付着確率が大きくなるシリコンクラスターを積極的に利用するような技術も提案されている⁽²⁾。クラスターの構造に関しては古くから学問的興味の対象となっており近年のコンピューターの発達によりある程度の予測が可能となってきているが、そのような理論的研究の検証あるいは、理論展開への

フィードバックをかけることのできる実験的研究がますます必要とされている。

特に Si クラスターに関する研究は、理論、実験両面からの多くのアプローチが進められている。実験面では本研究と同様に化学反応性を観察する実験が主であり、過去にはアセチレン⁽³⁾、エチレン⁽⁴⁻⁹⁾、アンモニア^(3, 10-15)、酸素^(3, 9, 16)、一酸化炭素^(1, 17)、水^(3, 18)などとの反応が報告されている。理論面では、*ab initio* 法を用いて原子数が 8 以下についての構造を明らかにしたもの^(19, 20) や LDA⁽²¹⁾によるより大きなクラスターの構造に関する報告がある。また、化学反応については LMTO 法 (Linear-Muffin-Tin-Orbital method) を用いた一酸化炭素⁽²²⁾、および水^(23, 24)との反応に関する

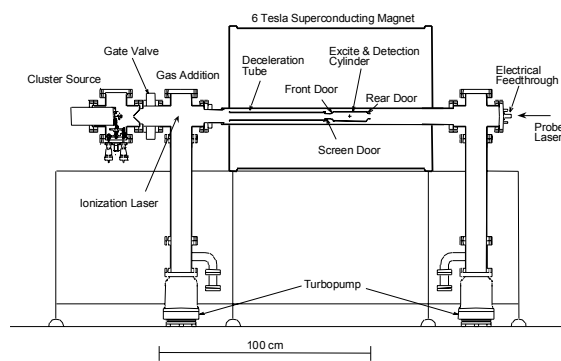


Fig.1 FT-ICR apparatus with direct injection cluster beam source.

*原稿受付 2002年5月29日.

*¹ 正員, 東京大学大学院工学系研究科 (〒113-8656 文京区本郷7-3-1) .

*² 産業技術総合研究所 (〒305-8564 つくば市並木1-2-1)
e-mail: maruyama@photon.t.u-tokyo.ac.jp

報告やシリコン-水素混合系に関する DFT 解析⁽²⁵⁾も報告されている。

クラスターサイズが比較的大きな Si クラスターではクラスターの生成自体が容易でないうえ、分光学的手法の適用は困難であるため現時点では直接構造を調べることはできず、理論的研究においても原子数が増えると計算量が飛躍的に増大するため未だ十分な検討がなされていない。従来の実験的研究で 20 量体程度まで取り扱ったのは、比較的少ない。

そこで著者らは今までに極めて高い質量分解能、高いクラスター保持能力を持ち、大きなクラスターを扱うことのできるフーリエ変換型イオンサイクロトロン共鳴質量分析装置^(26, 27)(Fourier transform ion

cyclotron resonance (FT-ICR) mass spectrometer)にレーザー蒸発・超音速膨張クラスタービーム源を取り付け、レーザー蒸発によって生成されたシリコンクラスターとエチレンとの化学反応性を調べ、従来の研究結果を再現するクラスターの化学反応実験に成功している^(28, 29)。本報では、シリコンクラスターと一酸化窒素(NO)との化学反応によって現れる特異な現象を報告する。なお、バルクシリコン表面に対する NO の反応は、窒化膜生成などに用いられる重要な反応である⁽³⁰⁾。

2. 記号

- B : 磁場, T
- f : 周波数, Hz
- M : クラスター質量, amu
- m : クラスターサイズ
- n : クラスターサイズ
- q : 電荷, C

3. 実験装置及び方法

図 1 に FT-ICR 質量分析装置の全体図を示す。ICR セルは内径 84mm の超高真空用のステンレス管(SUS316)の中に納められており、この管が NMR 用の極めて均一な磁場を発生させる 5.826 Tesla の超伝導磁石を貫く設計となっている。2つのターボ分子ポンプ(300ℓ/s)と前段のターボ分子ポンプ(50ℓ/s)により背圧約 3×10^{-10} Torr, 実験時でもおよそ 1×10^{-7} Torr の高真空を実現する。図 2 に示すクラスター源で生成されたクラスターイオンはスキマーにより軸方向の速度成分を持つクラスタービームとなる。減速管の中央付近をクラスターが通過するときに瞬時に電

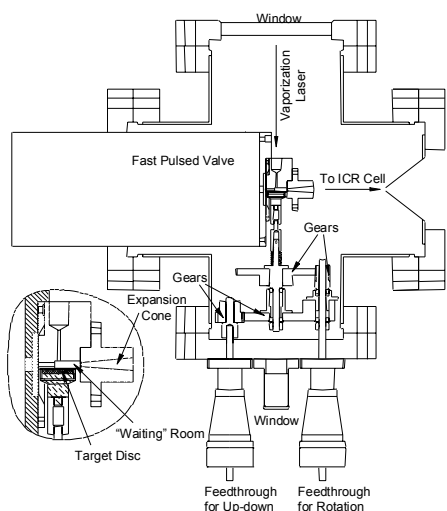


Fig.2 Laser-vaporization cluster beam source.

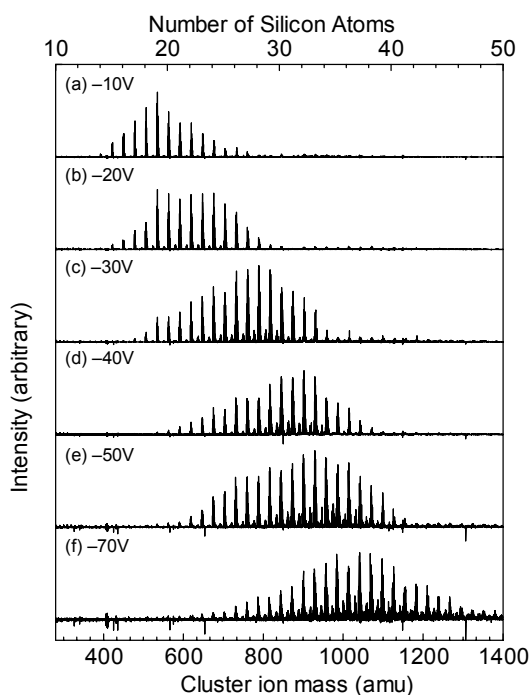


Fig. 3 As injected silicon cluster mass spectra depending on the deceleration voltage.

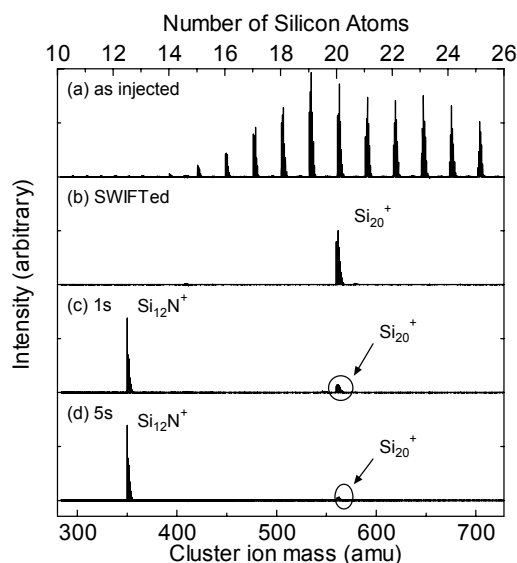


Fig. 4 FT-ICR spectra of reaction of Si_{20}^+ with nitric oxide.

圧を調整し、一定電圧分の並進エネルギーを奪うことで減速させることができる。この電圧を調整することによりおおそのクラスター分布を選択することが可能である。その後 5V と 10V の電圧をかけられている 2 枚の極板 (Front Door, Rear Door) 間において、Front Door を越え、Rear Door を越えることのできないエネルギーを持つクラスター群が ICR セル内部にトラップされる。ICR セル内部にトラップされたクラスターは数分程度保持可能であり、ここで化学反応やレーザーによる解離実験など様々な試みが可能となる。

4. 実験結果及び考察

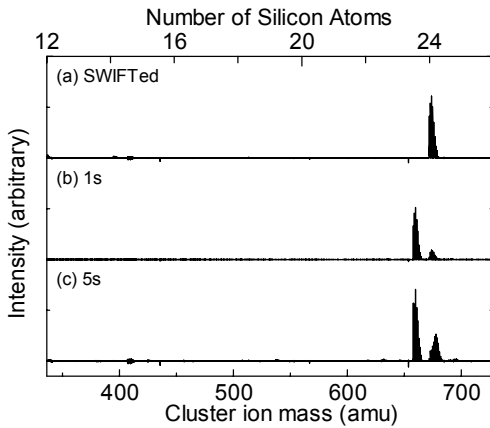


Fig. 5 FT-ICR spectra of reaction of Si_{24}^+ with nitric oxide.

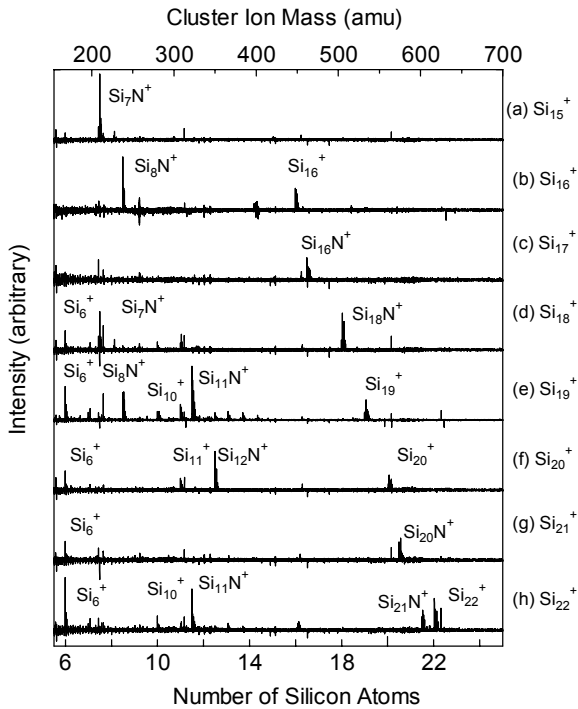


Fig. 6 Chemical Reaction of Si cluster with nitric oxide for Si_n ($15 \leq n \leq 22$).

4.1. 化学反応

図 3 に減速管の電圧を変化させたときの質量スペクトルの様子を示す。クラスタービームの速度はヘリウムの超音速流の速度となりサイズによる差はほぼ無視できる。このためクラスターの持つ運動エネルギーはサイズによって決定され、電圧によっておおその質量選別が可能となる。なお、シリコンのピークの間にはわずかに水や酸素が付加したクラスターのシグナルが観察される⁽²⁸⁾。図 4 に一酸化窒素と Si_{20}^+ の反応実験の結果を示す。図 4(a) はレーザー蒸発法により生成されたクラスター群の質量スペクトル、図 4(b) は SWIFT と呼ばれる質量選別の結果である。反応実験や解離実験を行う上で様々なサイズのクラスターがセル内部にあっては、結果の同定が不可能となるため、不必要なサイズのクラスターをセル内部より追い出す必要がある。クラスターは単純にローレンツ力を受けサイクロトロン運動し、その周波数は式(1)のように表される。

$$f = \frac{qB}{2\pi M} \quad (1)$$

クラスターはほとんどが一価に帯電しているため、周波数 f はサイズにより決定される。そのためセル内部より追い出したいサイズのクラスターを励起する SWIFT 波を生成しクラスターの回転半径を大きくすることによりセルから追い出すことができる。図 4(c),(d) はクラスターの内部温度を整えるためアルゴンガス (1×10^{-5} Torr, 室温) とおよそ 1000 回衝突させた後に一酸化窒素 (1×10^{-6} Torr, 室温) とそれぞれ 1 秒、5

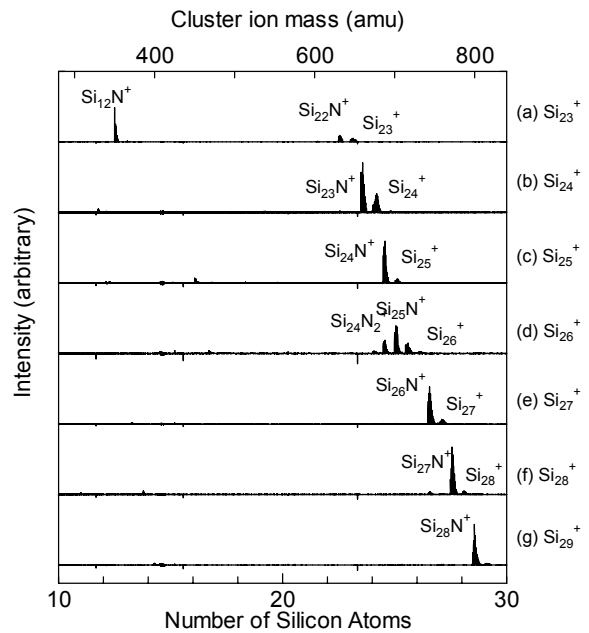
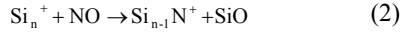


Fig. 7 Chemical Reaction of Si cluster with nitric oxide for Si_n ($13 \leq n \leq 29$).

秒反応させた結果である. 図 4 から分かるようにこの反応は親クラスターである Si_{20}^+ が解離を伴った化学吸着反応を起こし, 親クラスターはほとんど残らない.

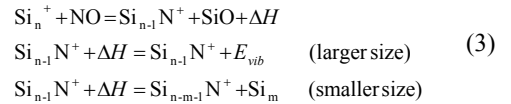
図 5 に Si_{24}^+ と一酸化窒素との反応実験の結果を示す. おおむね先ほどと同じ反応が起きていると考えられるが, こちらは解離を伴っておらず単なる置換反応で終わっている. このことより Si_{24}^+ と一酸化窒素との反応は式(2)で表せる.



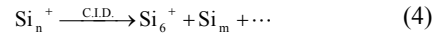
またこの反応は速度が非常に速く, NO の濃度及び反応時間の違いによる途中経過を確認することができなかった. 過去のエチレンなどとの反応結果^(4,9,12) と比べてもおおよそ 100 倍程度の反応速度定数を持つと考えられる.

以上と同様の実験を Si_n^+ ($15 \leq n \leq 29$) について行った結果を図 6 及び図 7 に示す. この結果より, シリコンクラスターと一酸化窒素との反応は概ね親クラスターのサイズが小さいとき (Si_n^+ , $n \leq 23$) には解離を起こし (Si_{17}^+ , Si_{21}^+ は例外), 親クラスターがある程度以上の大きさを持つとき解離は全く起こさないということが分かる. またシリコンクラスターと一酸化窒素との反応生成物にはすべてのサイズにおいて窒素原子が含まれていることから, クラスターのサイズに依らず反応の初期段階では式(2)のような単純な置換反応が起こると考えられる. その後, 式(3)に示すよう

に置換反応による発熱 ΔH は放出されずにクラスター自身に振動エネルギーとして伝わる. ここでサイズの大きなクラスターは自身の振動モードによりこのエネルギーを吸収することができるが, 小さなサイズのクラスターではエネルギーを吸収しきれず解離に至ると考えられる(式(3)). そして, 例外的にサイズが小さいにも関わらず解離を示さないクラスターについては構造が特異的に安定な状態にあり, いわゆるマジックナンバークラスターであると考えられる. この SiO を生成する置換反応は現在薄膜表面での反応で推測されていることであり⁽³⁰⁾, このことから 24 量体以上ではバルク構造に近い反応となっていると考えられる. さらに小さなシリコンクラスターに関する理論計算においても, SiO を生成する置換反応が予測され^(31,32), 実験的な観察⁽³³⁾ もされている.



ここで, 図 6 で Si_n^+ ($17 \leq n \leq 23$) において Si_6^+ の存在が確認されるがこれは反応実験によるものではなく SWIFT によって生成されたものである. 図 8 に示すとおり 6 量体は SWIFT 後すでに存在している. これは式(4) に示すように SWIFT 時に励起されたクラスターがイオンサイクロトロン運動をするとき, セル内部の残留ガスと衝突し解離することによると考えられる.



一般にサイズの大きなクラスターの方がイオン化ポテンシャルが小さく, 正イオンになりやすいと考えられるが, Si_6^+ 以外の副産物は見られなかったことからクラスターがバラバラに解離したものとする. Si_6^+ , Si_{10}^+ が安定構造であることはよく知られているが⁽³¹⁾, 反応後シリコンの 6 量体が残っていることからシリコンの 6 量体が極めて一酸化窒素に対して安定であるということがうかがえる. このことと同様のことが Si_{19}^+ , Si_{22}^+ の SWIFT 後に生じる 10 量体についてもあてはまる.

図 7(d) から Si_{26}^+ は他のサイズと比べて非常に特異な反応を示していることが分かる. 他のいずれのサイズにおいても N 原子は 1 つしかクラスターと結合していないが, Si_{26}^+ との反応においては次々と Si-N 間の置換が起きていると考えられる. Si 原子の質量が 28amu, N 原子の質量が 14amu であるため質量スペクトルからだけでは 700amu の位置にあるスペクトルが Si_{25}^+ であるか $\text{Si}_{24}\text{N}_2^+$ であるかの判別は困難であるが, 図 7(c) に示すように Si_{25}^+ の反応は非常に早く, 同様な

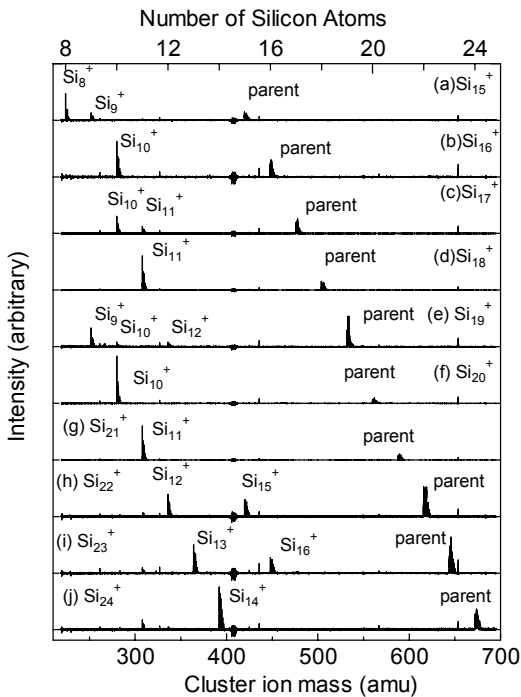
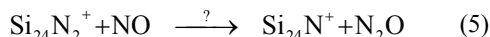


Fig. 9 Photo-fragmentation results for size-selected clusters.

条件での反応後ほとんど残らないことから 700amu の質量を持つクラスターは $\text{Si}_{24}\text{N}_2^+$ であると考えられる。また同様に 686amu のシグナルについても $\text{Si}_{23}\text{N}_3^+$ と Si_{24}N^+ が考えられるが、 Si_{24}N^+ が生成されるためには式(5)の反応が必要であり、非常に安定であると考えられる Si-N 間の結合を切ってまで不安定な N_2O ができることは考えにくく、 $\text{Si}_{23}\text{N}_3^+$ であると考えられる。



Si_{26}^+ のみがこのような得意な反応性を有する理由は不明であるが非常に興味深い結果である。

4.2. レーザー解離

反応による解離との比較のために、レーザーによる解離実験を試みた。反応実験の場合と同様に SWIFT により特定のサイズのクラスターのみをセル内部に残し、解離用レーザーを照射した。尚、解離レーザーは Nd: YAG の 3 倍波(355nm)を、レーザーフルエンスは $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ 程度で 2 秒間、焦点距離 1m のレンズで集光し図 1 の右側 probe laser の方向から照射した。図 9 にレーザー解離の実験結果を示す。図中の parent はセル内部に残したクラスターを示す。これらの結果はこの後の議論のように考えると、結果的にはほぼ一致していると考えられる。

表 1 に反応による解離、レーザー解離および文献にある解離実験結果を比較して示す。表 1 の n は質量選別されたクラスターサイズ、Present react は本実験の

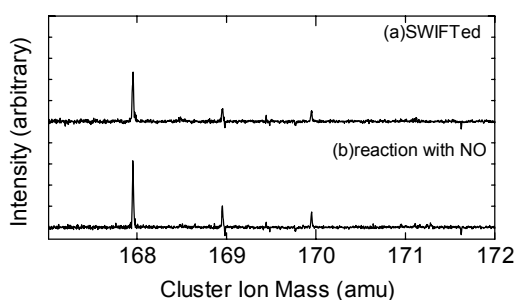


Fig. 8 Unreactive Si_6^+ produced by SWIFT. (Expanded view of Fig.6 (h))

Table1 Fragmentation of Si clusters.

n	Present react	n	Present laser	Laser* (Zhang <i>et al.</i>)	Collision** (Shvartsburg <i>et al.</i>)
15	7	14	n/a	7,6,8,10	7,8
16	8	15	8,9	8,9	8,9
17	no	16	10	10,6,4	10,6
18	7	17	10,11	10,11,7	10,11
19	11,8	18	11	11,15,17,8	11
20	12	19	9,10,12	9,10,6,7,12,13	9,12
21	no	20	10	10,6-11	10
22	11,(21)	21	11	11,6-10	11
23	12	22	12,15	12,15,10,6	12,15
24	no	23	13,16	10,13,11,16,6,7	13,16

反応による解離、Present laser は本実験でのレーザー解離実験を示す。Laser* は Zhang⁽³⁵⁾らの time-of-flight を用いた実験結果で、サイズセレクトしたクラスターに Nd: YAG の 4 倍波を照射して解離させたものである。また、他の波長のレーザー[Nd: YAG の 2 倍波(532nm), 3 倍波(355nm), KrF エキシマ(249nm), ArF エキシマ(193nm)]での実験によって解離パターンには波長の依存性のないことを示している。ここで、表中の太字は主に生成されたサイズを示している。表 1 の Collision** は Shvartsburg⁽³⁶⁾らによる衝突誘起解離実験(CID)の結果である。これは質量選別されたクラスターを高濃度のアルゴンガスが封入されたセル内を高速で通過させることによりアルゴン原子との衝突によりクラスターを解離させる方法である。

Present react だけの親クラスターのサイズを 1 つ減らしてみると表 1 の解離パターンのほとんどで同じサイズの娘クラスターが現れていることが分かる。反応実験の親クラスターサイズをずらして考えるのは以下の仮定による。

1. 反応の第一段階として Si 原子が一つ引き抜かれ N 原子が置き換わる。この置換反応は発熱反応である。(式(3))
2. 反応熱を原子振動で吸収しようとするが、サイズの小さなクラスターでは吸収しきれず、解離に至る。窒素が置換したときに発熱するということは Si-N 間の結合は極めて安定である(強い)ため、解離は Si-Si 間で起きる。
3. 解離反応時には $\text{Si}_{n-1}\text{N}^+$ の窒素原子を無視した解離パターンとなる。

上記 2 の仮定として、レーザー解離と比較した解離パターンが一致していることから反応の余剰エネルギーがクラスターの振動モードにまで至って熱解離を起こしていると考えられる。クラスターの解離プロセスと娘クラスターの選択制については、議論のあるところではあるが、たとえば分子動力学法によるシリコンクラスターの解離シュミレーション⁽³⁸⁾においても解離パターンを定性的に再現することができる。分子動力学法の結果によると、きわめて興味深いことに高温で解離寸前の状態でもクラスターは、様々な構造変化を試行して結果的に統計的に安定なクラスターに分割する確率が高くなる。

以上の結果からシリコンクラスターの解離エネルギーをおおよそ見積もることが可能である。式(3)の反応で、N-O, Si-O, Si-N の原子間の結合エネルギーを 2 原子分子間の結合エネルギー⁽³⁹⁾から見積もり [N-O(6.5eV), Si-O(3.1eV), Si-N(4.0eV)], Si-N は 3 本の

結合を仮定し、シリコンクラスターの原子あたりの結合エネルギーを 3.8eV 程度と見積もると⁽³⁴⁾, 反応熱 ΔH は 4.8eV 程度となる. たとえば Si_{23}N の振動で (自由度 $\nu=66$) ですべて吸収すると仮定すると,

$$\frac{1}{2}k_B T = \frac{E_{\text{vib}}}{\nu}$$

より振動温度 T が 1700K 程度となる.

また表 1 に示した Laser*や Collision**による解離実験では多くの種類の娘クラスターが現れているのに対して, 本実験の反応による解離では主に一種類の娘クラスターしか観測されていない. これはレーザーによる解離実験ではクラスターが離散的なエネルギー (1 光子の整数倍)を得るため過剰なエネルギー与えられ, collision による衝突エネルギーにも幅があるためと考えられる. 一方反応による解離はクラスター自身が反応熱による一定のエネルギーを与えられ, 図 6, 7 に示したように解離に至るか否かのぎりぎりのクラスターサイズ領域での実験であり, 最も解離しやすいパスのみが選択されていると考えられる.

図 6, 7 において解離するか否かに関しては 23, 24 量体での様相が極めて顕著に変わりクラスターの構造自体の変化を反映しているとも考えられる. Jarrold らの高分解能イオンドリフトの実験⁽³⁷⁾では 25 量体を境にシリコンクラスターの構造が楕円形の構造から球形構造に変わると報告している. これに関しては更なる実験が必要と考えられる.

4.3. シリコン 13 量体

シリコンの 13 量体が種々の反応ガスに対して非常に反応性が乏しいことは過去の研究からよく知られており⁽³⁴⁾, 著者らが行ったエチレンとの反応実験⁽²⁸⁾においても確認されている. 図 10 に一酸化窒素との反応実験の結果を示すが, シリコンの 13 量体は一酸化窒素のように非常に反応性の高いガスに対しても安定性が高いことが確認された.

5. 結 論

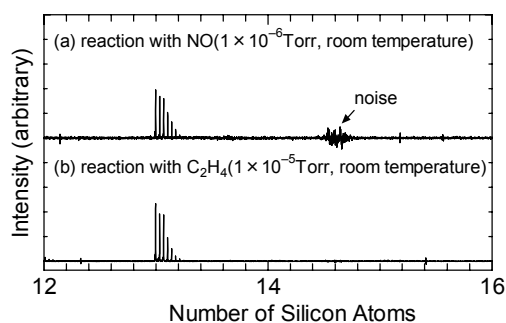


Fig. 10 Reactivity of Si_{13}^+ .

シリコンクラスター (Si_n^+ ; $n = 13, 15-29$) と一酸化窒素との化学反応実験を FT-ICR 質量分析装置を用いて行った. SiO が引き抜かれ反応物として $\text{Si}_{n-1}\text{N}^+$ が確認された. その後の反応はクラスターサイズに依存し, ある程度小さい場合は反応熱により更に小さなクラスターへと解離することが確認された. またこれら一連の反応は反応速度が非常に大きい. また, Si_{17}^+ , Si_{21}^+ は安定なマジックナンバークラスターであると考えられ, Si_{26}^+ は他と異なる様相を示すことが確認された.

さらに, 解離パターンを確認するため光解離による実験を行った. その結果解離パターンは両者とも非常に一致し, 熱解離であることが確認された. またこの実験から反応による解離は解離エネルギーのしきい値でのエネルギーを与え, また小さなクラスターの構造および結合エネルギーに対して多くの情報が得られている.

謝 辞

本研究の遂行に当たり, 文部科学省科学研究費基盤研究 12450082 を受けた.

文 献

- (1) Jarrold, M. F., *Science*, 252, (1991), 1085-1092.
- (2) Chae, Y. K., ほか3名, *J. Appl. Phys.*, 89-12, (2001), 8311-8315.
- (3) Creasy, W. R., ほか2名, *J. Phys. Chem.*, 91, (1987), 2848-2855.
- (4) Jarrold, M. F. & Bowes, J. E., *Z. Phys. D.* 12, (1989), 551-554.
- (5) Jarrold, M. F., ほか2名, *J. Chem. Phys.*, 90, (1989), 3615-3628.
- (6) Chelikowsky, J. R. & Phillips, J. C., *Phys. Rev. Lett.*, 63, (1989), 1653-1655.
- (7) Creegan, K. & Jarrold, M. F., *J. Am. Chem. Soc.*, 112, (1990), 3768-3773.
- (8) Anderson, L. R., ほか2名, *Chem. Phys. Lett.*, 176, (1991), 348-354.
- (9) Jarrold, M. F. & Bowes, J. E., *J. Chem. Phys.*, 96, (1992), 9180-9190.
- (10) Elkind, L., ほか4名, *J. Chem. Phys.*, 87, (1987), 2397-2399.
- (11) Alford, J. M. & Smalley, R. E., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 131, (1989), 3.
- (12) Maruyama, S., ほか2名, *J. Chem. Phys.*, 93, (1990), 5349-5351.
- (13) Alford, M. ほか2名, *J. Chem. Phys.*, 94, (1991), 2618-2630.
- (14) Ray, U. & Jarrold, M. F., *J. Chem. Phys.*, 93, (1990), 5709-5718.
- (15) Jarrold, M. F., ほか2名, *J. Chem. Phys.*, 94, (1991), 3607-3618.
- (16) Jarrold, M. F., ほか2名, *J. Chem. Phys.*, 93, (1990), 224-229.
- (17) Jarrold, M. F. & Bowers, J. E., *J. Am. Chem. Soc.*, 111, (1989), 1979-1986.
- (18) Ray, U. & Jarrold, M. F., *J. Chem. Phys.*, 94, (1991), 2631-2639.
- (19) Raghavachari, K. & Rohlfling, C. M., *J. Chem. Phys.*, 89-4, (1988), 2219-2234.
- (20) Ramakrishna, M. & Bahel, A., *J. Chem. Phys.*, 104, (1996), 9833-9840.
- (21) Ho, K-M., ほか2名, *Nature*, 392-9, (1998), 582-585.
- (22) Li, B-X. & Cao, P-L., *J. Phys. Con. Matt.*, 12, (2000), 8357-8368.
- (23) Li, B-X. & Cao, P-L., *J. Phys. Con. Matt.*, 13, (2001), 1-10.
- (24) Li, B-X. & Cao, P-L., *Phys. Lett. A*, 275, (2000), 274-280.

FT-ICRによるシリコンクラスターと一酸化窒素の化学反応

- (25) Katircioğlu, Ş. & Erkoç, Ş., *Physica E*, 9, (2001), 314-320.
- (26) Maruyama, S., ほか 2 名, *Rev. Sci. Inst.*, 61-12, (1990), 3686-3693.
- (27) 丸山茂夫, ほか 2 名, 機論 (B 編)65-639, (1999), 3791-3798.
- (28) Maruyama, S., ほか 2 名, *Therm. Sci. Eng.*, 7-6, (1999), 69-74.
- (29) Maruyama, S., ほか 2 名, *Proc. 4th JSME/KSME Therm. Eng. Conf.*, 3, (2000), 349-354.
- (30) Prabhakaran, K. & Ogino, T., *J. Vac. Sci. Tech. B*, 17-4, (1999), 1346-1349.
- (31) Wang, W. -N., ほか 2 名, *Chem. Phys. Lett.*, 273, (1997), 337-344.
- (32) Wang, W. -N., ほか 3 名, *Chem. Phys. Lett.*, 310, (1999), 313-322.
- (33) Nakajima & Kaya, *private communication*.
- (34) Ng, C. -Y., ほか 2 名, *Cluster Ions*, Wiley, (1993)
- (35) Zhang Q. L., ほか 4 名, *J. Chem. Phys.*, 88, (1988), 1670-1677
- (36) Shvartsburg, A. A., ほか 5 名, *Phys. Rev. Lett.*, 81-21, (1998), 4616-4619.
- (37) Hudgins, R. R., ほか 3 名, *J. Chem. Phys.*, 111-17, (1999), 7865-7870.
- (38) 丸山茂夫・井上知洋, 第 37 回日本伝熱シンポジウム講演論文集, (2000), 369-370.
- (39) Lide, D. R., *Handbook of Chemistry and Physics 72nd Edition*, (1991-1992).
-