

論文内容の要旨

論文題目 四重極および多重極イオントラップを用いた水素化ボロンクラスタの創製

氏名 大石 佑 治

諸言

クラスタは、大きさや構造によって物性が大きく変化するという性質があるため、ボトムアップ的に組み上げることで、新奇な材料や超微細デバイスの作製が期待される。本研究ではクラスタに着目し、四重極イオントラップ (EQSIT: External Quadrupole Static attraction Ion Trap) を用いてクラスタの作製を行う。EQSIT を用いることで、狙い通りの元素組成を持つクラスタだけを取り出すことが可能になる。しかし、EQSIT を用いた研究例は限られており、広く研究がおこなわれているとは言い難い。これは、EQSIT によるクラスタ生成量が非常に少ないことに起因する。また、対象とするクラスタとしては、ボロン系クラスタに着目する。ボロンは固体で正二十面体クラスタからなるクラスタ固体を形成し、様々なユニークな特徴を示す物質である。ボロン系クラスタに関しては EQSIT を用いたクラスタの合成はこれまでに行われていない。そこで、本研究ではまずシミュレーションによって EQSIT の問題点を探り、それらを解決した上で EQSIT によって水素数を制御した水素化ボロンクラスタを作製することを目的とした。さらに、この反応過程を密度汎関数法による計算によって調べ、反応メカニズムと生成したクラスタを解明することも目的とした。作製するクラスタのターゲットとしては、固体中で正二十面体クラスタを作る 12 原子のクラスタに注目した。クラスタの生成量を増加させるため、電極を多重極化した多重極イオントラップ(EMSIT)の性能を調べた。また、将来、作製できると興味深い原子内包正二十面体ボロンクラスタについて、密度汎関数法によりその可能性も検討した。

実験、シミュレーション、量子化学計算方法

EQSIT は図 1 のように、中心にポール状の四重極電極と、それを囲むケージ状電極からなる。装置内のイオンに対して、ポールとケージに加える直流電圧の電位差 (V_{dc}) により装置の中心に対して引力を、四重極ポールに交互に位相を反転させた交流電圧 (V_{ac}, f) を加えることにより、中心に対して時間平均的に斥力を発生させる。装置内のイオンは二つの力が釣り合う位置にトラップされる (イオントラップ)。トラ

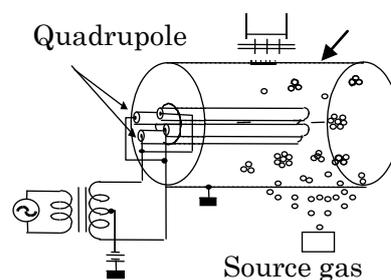


図 1. EQSIT の概要

ップされたイオンは雰囲気の中性粒子と反応し、より大きなクラスターへ成長する。成長したクラスターは四重極ポールの内部を通過して装置外部へと取り出される。この際にポール内部の電圧により一定の質量以上のイオンを選択的に取り出すことができる（マスフィルター）。

EQSIT の問題点を調査するために、シミュレーションソフト SIMION7.0 を用いた。SIMION7.0 を用いて PC 上に 1 mm メッシュの空間に実寸大の EQSIT を構築し、有限要素法で求められた電界上を運動するイオンの挙動を計算した。

量子化学計算は、密度汎関数法（DFT）を用いて行った。様々な汎関数・基底関数を用いてデカボランの計算を行い、構造とイオン化エネルギーを文献と比較することで、本研究で扱う水素化ボロン系に最適な汎関数・基底関数を選び、構造最適化は B3LYP/6-31G(d)、エネルギー計算は PBE0/6-311+G(d) が最適であることが明らかした。計算には Gaussian98W と Gaussian03W を用いた。

結果と考察

1. シミュレーションを用いた EQSIT のトラップ性能の評価と問題点の解明

EQSIT に材料ガスとしてデカボランとジボランを導入しても、クラスターはほとんど成長しなかった。そこで、EQSIT に Xe を導入してトラップ性能を調べ、SIMION によるシミュレーション結果と比較することで、トラップ内部におけるイオンの挙動を調べ、クラスターが成長しないという問題点の解明を試みた。実験結果とシミュレーションを比較すると、EQSIT の電圧パラメータの一つである V_{dc} 依存性の挙動が実験結果とシミュレーションとでずれていることがわかった。 V_{dc} は四重極電極とケージ電極との電位差であり、 V_{dc} のずれはケージ電極か四重極電極の電位の実効値がずれていることを意味する。ここで、材料ガスのイオン化に用いている電子銃のエミッション電流を減少させると、 V_{dc} のずれも小さくなった。電子銃からの電子はケージ電極に衝突しているため、これが原因となってケージ電極電位の実効値が減少していると考えられる。そこで、電子銃からの電流量を 10 mA から 10 μ A や 100 nA 程度まで減少させることで、クラスターを成長させることが可能となった。

2. 四重極イオントラップ法による水素化ボロンクラスターの成長と反応プロセス

電子銃の電流量が問題点であることが判明したので、電流量をできるだけ抑えてクラスターの作製を試みた。EQSIT にデカボランのみを導入した場合、Q-mass の質量スペクトルから最大で $B_mH_n^+$ ($m=40$) のクラスターの生成が確認できた。デカボラン 2 量体である $m=20$ のイオン電流を測定したところ、21 pA であった。次に EQSIT にデカボランとジボランを導入したところ、 $B_mH_n^+$ ($m=12\sim 22$) クラスターが成長しているのが確認できた。 $B_{12}H_n^+$ クラスターの水素数を見積もると、図 2(a) に示すように $B_{12}H_8^+$ が主に生成していることがわかった。生成したクラスターの構造や反応プロセスに関する知見を得るため、DFT 計算を行った。計算によると、デカボランイオン ($B_{10}H_x^+$, $x=6, 8$) とジボランの反応によって図 2(b) に示すような正二十面体構造の $B_{12}H_8^+$ が生成することが予想され、実験結果と一致した。このことから、EQSIT 内では、イオンが雰囲気の中性分子と反応して水素リッチなクラスターが生成し、反応熱による水素脱離によってクラスターが生成していることが判明した。

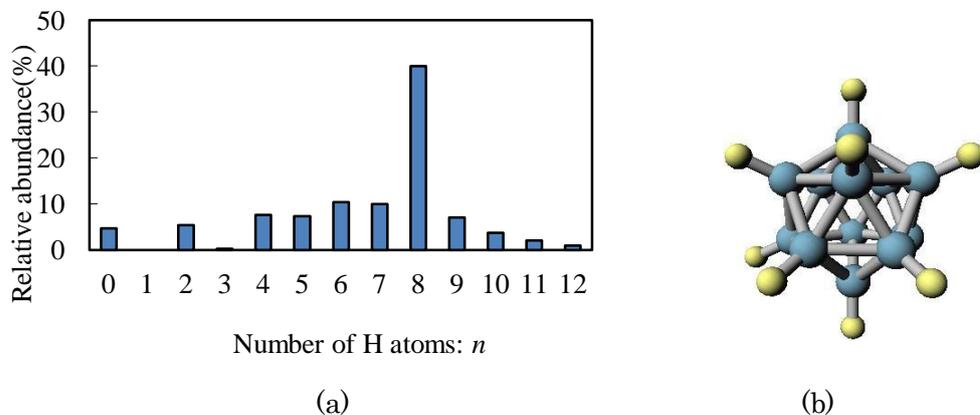
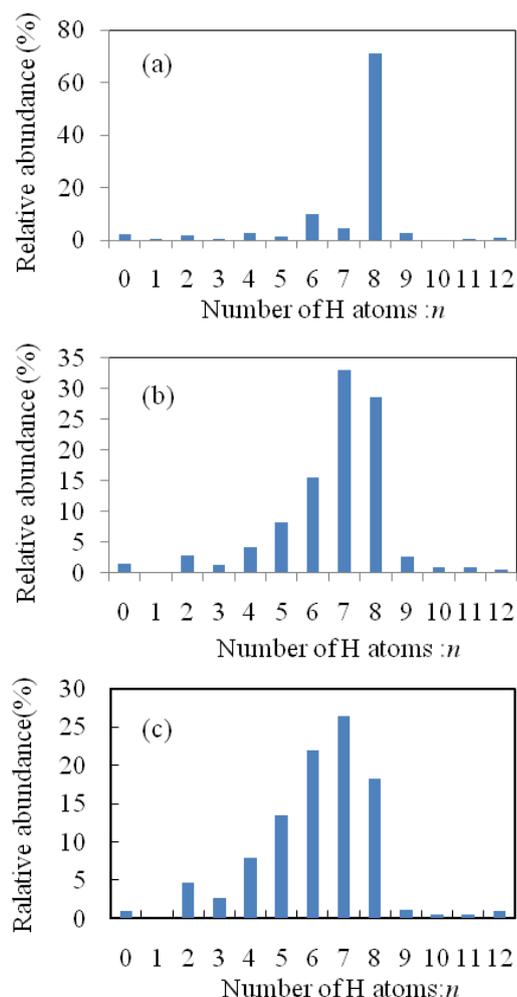


図 2 (a): $B_{10}H_{14}$ と B_2H_6 を EQSIT に導入して生成した $B_{12}H_n^+$ クラスターの水素数分布と、(b): 主に生成した $B_{12}H_8^+$ クラスターの構造

3 水素化ボロンクラスターの水素数制御

水素数によって、クラスターの構造や物性は変化する。そこで、 $B_{12}H_n^+$ クラスターの水素数制御を試みた。合成に成功した $B_{12}H_8^+$ よりもクラスターの水素数を減少させるために、クラスター成長の材料であるデカボランイオンの水素数の制御に着目した。そのために、バッファガスによる電荷移動を利用した。バッファガスからデカボランへ電荷が移動する際、バッファガスとデカボランのイオン化エネルギーの差に相当するエネルギーが発生し、そのエネルギーによってデカボランイオンから水素が脱離すると考えられる。そのため、バッファガスの種類を変えることでデカボランイオンの水素数を制御できる。バッファガスとして Ar, Ne, He を導入した結果、それぞれ水素数 $x=6, 4-12, 2-12$ のデカボランイオンが生成し、水素数をバッファガスの種類で制御できた。これにジボランを導入して $B_{12}H_n^+$ クラスターを合成し、図3に示すように $n=8, 4-8, 2-8$ のようにクラスターの水素数の制御に成功した。また、DFT 計算によりこの反応過程を明らかにした。

図3 バッファガスを導入し、デカボランとジボランから合成した $B_{12}H_n^+$ クラスターの質量スペクトルと水素数分布。(a), (b), (c)はそれぞれ Ar, Ne, He を導入した場合の $B_{12}H_n^+$ クラスターの水素数分布である。



4 多重極イオントラップ

EQSITによって合成したクラスターイオンビームの電流量は非常に小さいものであった。そこで、四重極イオントラップよりもイオンを安定にトラップできると考えられる多重極イオントラップ(EMSIT, 図4)について、そのクラスター源としての性能をシミュレーション・実験の両面から明らかにした。SIMIONによるシミュレーションにより、EMSITはイオンのトラップ性能がEQSITよりも高いことが分かった。また、本研究によって電子銃の影響によりケージ電極電圧の実効値が低くなる可能性が分かっているが、EMSITではケージ電極の電圧が不均一になった場合も高いトラップ性能を維持することが分かった。デカボランとジボランを導入してクラスターを合成したところ、EQSITに対して28.2倍のクラスターを検出できた。また、ジボランのみからクラスターを合成したところ、6.2倍のクラスターを検出できた。このように、EMSITはイオンのトラップ能力に優れており、クラスター源として優れていることを明らかにした。

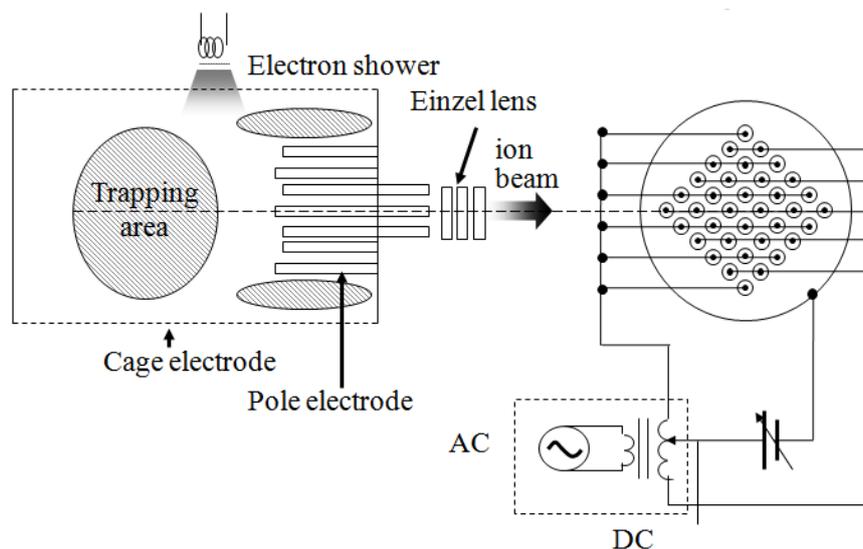


図4 EMSITの概略図

5 原子内包正二十面体 B_{12} クラスターの設計指針

ボロンは固体中で図 5(a)のような正二十面体 B_{12} クラスターを基本とする構造を形成するため、孤立クラスターにおいて原子を内包したクラスターは興味を持たれてきた。しかし、原子内包正二十面体 Al_{13}^- は非常に安定であるのに対し、同じ価電子数の B からなる図 5(b)のような B_{13}^- は非常に不安定である。そこで、 B_{13}^- の不安定性の原因を第一原理計算によって明らかにし、原子内包クラスターを作製するための指針を明らかにすることを試みた。

B_{13}^- と安定な B_{12}^{2+} , Al_{13}^- の分子軌道のクラスターサイズ依存性を計算して比較することで、 B_{13}^- の不安定性の原因は反結合性軌道を占有している点と、結合距離が短いことから反結合性軌道の不安定性が増大していることが原因であることがわかった。反結合性軌道を占有しないように骨格電子数を 34 に調整することで、局所安定な $B@B_{12}H_5$, $Fe@B_{12}$, $Co@B_{12}^+$, $Ni@B_{12}^{2+}$, $Cu@B_{12}^{3+}$ を新たに見い出した。

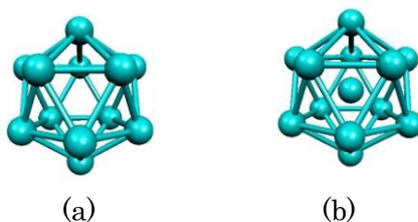


図5 (a) 正二十面体 B_{12} クラスターと、(b) 原子を内包した正二十面体 B_{13} クラスターの構造

総括

EQSIT の問題点をシミュレーションと実験との比較から明らかにし、電子銃の電流量を調整することでこの問題を解決した上で、EQSIT にデカボランを導入することで水素化ボロンクラスター $B_mH_n^+$ ($m=40$) を創製し、デカボランとジボランを導入することで、 $B_mH_n^+$ ($m=12-22$) を創製した。質量分析により $B_{12}H_n^+$ では $n=8$ が多いことが分かり、DFT 計算によって反応過程を明らかにすることで正二十面体構造の $B_{12}H_8^+$ が生成していることを明らかにした。水素数を制御するためにバッファガスからの電荷移動を利用し、Ar, Ne, He を導入することで、 $n=8, 4-12, 2-12$ の $B_{12}H_n^+$ クラスターがそれぞれ生成した。その反応過程を DFT 計算で明らかにした。このようにして合成されたクラスターイオンの量はごく微量 (デカボラン 2 量体では 21 pA) であるため、より多量にクラスターを合成するため、多重極イオントラップの性能を調べた。シミュレーションの結果、確かに EQSIT よりもイオンのトラップ性能が高いことが判明し、実験的には EQSIT に対して 28.2 倍のクラスターを検出できた。また、合成するクラスターの対象として興味深い原子内包ボロンクラスターを安定化するためには骨格電子数を調節すれば良いという設計指針を DFT 計算により明らかにした。