

論文審査の結果の要旨

氏名 大石 佑治

本論文では、大きさや構造によって物性が大きく変化するという特徴を有する水素化ボロンクラスターの応用として、クラスターをボトムアップ的に組み上げることによる新材料の創製や、シリコン半導体製造プロセスにおけるボロンの極浅接合形成を挙げている。これらを実現するためには、大きさや構造を制御した水素化ボロンクラスターを気相合成する必要がある。しかし、主に実験の困難さから、クラスターの気相合成に関する研究報告例は非常に限られている。本論文は以下に示す通り全 8 章から構成されている。

第 1 章は序論であり、クラスターは僅かな構造変化によって物性が大きく変化する点について概説している。また、気相においてボロンクラスターの安定構造は平面構造であるが、ダングリングボンドを水素で終端すると正二十面体構造が安定となり、水素数で構造制御できる可能性がある点を指摘し、水素化ボロンクラスターを研究対象として選択した経緯について述べている。最後に、本研究の目的と本論文の構成について述べている。まず、質量選択したクラスターを合成できるイオントラップである四重極イオントラップ (EQSIT) について、シミュレーションと希ガスを用いた実験によって、EQSIT に印加する電圧や原料ガスイオン化用電子銃の電流量などの影響の理解に努め、EQSIT を用いてクラスターを合成するための条件を明らかにすることを目的とした。次に、その結果をもとに、EQSIT を用いて実験的に水素化ボロンクラスターを孤立状態で合成し、かつクラスターの水素数を制御することを目的とした。また、同時に密度汎関数法を用いた計算的手法によってその結果を解析することで、孤立状態におけるクラスターの反応プロセスを解明することも目的とした。

第 2 章は希ガスを用いた実験と、それに対応するシミュレーションによって EQSIT のトラップ特性を評価しており、電極先端部のポテンシャル障壁やイオン化用電子銃の電流がトラップ特性に悪影響を及ぼすことを明らかにした。さらに、電極構成の変更や電子銃電流、各種電圧の設定など、クラスターを成長させるための設定条件を明らかにしている。

第 3 章は、デカボラン ($B_{10}H_{14}$) とジボラン (B_2H_6) を材料ガスとし、EQSIT を用いて $B_{12}H_n^+$ クラスターの創製に成功したという結果について述べている。さらに密度汎関数法によって計算を行い、デカボランイオン ($B_{10}H_6^+$) がジボランと反応することで生じる反応熱により、クラスターから水素が脱離して $B_{12}H_8^+$ が生成するという反応プロセスを明らかにし、 $B_{12}H_8^+$ の生成の説明に成功している。これらの結果から、クラスター成長プロセスの計算的評価の可能性を示したとともに、水素終端されていないボロン原子の存在がクラスター成長において重要であることを明らかにした。

第 4 章は、水素化ボロンクラスターの水素数制御による構造制御が可能であるかを考

察するために、正二十面体構造と平面構造の $B_{12}H_n^+$ の構造遷移エネルギー障壁を計算し、水素数制御による構造制御が可能であることを示している。

第5章は、EQSIT を用いて水素数を制御した $B_{12}H_n^+$ を創製した結果について述べている。バッファガスからの電荷移動に着目し、バッファガスの種類によって生成するクラスターの水素数の制御に成功している。

第6章は、EQSIT よりも効率的にイオンをトラップ・成長させられる可能性のある、多重極イオントラップ (EMSIT) について述べている。計算と実験の両面からそのトラップ性能を明らかにしている。

第7章は、密度汎関数法による計算結果を元に、新奇な原子内包クラスターの設計指針を提案している。反結合性軌道を占有しないように骨格電子数を調整することで、遷移金属を内包した原子内包 B_{12} 正二十面体クラスターが安定に存在し得ることを示している。

第8章では総括と本研究の今後の展望を述べている。

なお、本論文第3, 4, 5章は、木村薫、山口政晃、内田紀行、金山俊彦との、本論文第6章は、内田紀行、正知晃、木村薫、金山俊彦との、本論文第7章は、木村薫、山口政晃との共同研究であるが、論文提出者が主体となって測定及び解析を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

以上、本論文は、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ー気相合成における反応プロセスを、実験・計算の両面から解明し、得られた結果から実験的に水素数制御ボロンクラスターの創製へと導いた点で、物質科学の発展に寄与するところが大きく、よって博士(科学)の学位を授与できると認める。