

四重極イオントラップを用いた水素化ボロンクラスターの創製

物質系専攻 56107 大石 佑治

指導教員：木村 薫（教授）

キーワード：正二十面体、クラスター、EQSIT、SIMION、密度汎関数法、

緒言

クラスターは、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。そのため、構造制御したクラスターをブロックとして、固体基板上で配列させることができれば、従来の微細加工では不可能な極小の素子を作り出せると考えられる。これまでに当研究室では、四重極イオントラップ（EQSIT: External Quadrupole Static attraction Ion Trap）[1]を用いてシリコン系及びボロン系クラスターの作製[2]を行ってきた。EQSITを用いることで、狙い通りの元素組成を持つクラスターだけを効率よく取り出すことが可能になると考えられる。しかし、ボロン系クラスターに関してはクラスターの生成量が少なく、生成したクラスターの解析や物性の測定は行われていない。そこで、本研究では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によって水素化ボロンクラスターを作製し、その反応過程を明らかにすることを目的とした。また、作製するクラスターのターゲットとして興味深い正二十面体 B_{13}^- クラスターについて密度汎関数法による計算を行い、 Al_{13}^- クラスターとの比較から金属結合・共有結合性を決める要因について考察した。

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の問題点の調査では、装置内にXeガスを導入し、装置に取り付けた電子銃でイオン化して、Xeイオン検出量の交流電圧 V_{ac} 、周波数 f 、直流電圧 V_{dc} 、電子銃電流 I_e に対する依存性を調べ、実験結果とSIMION7.0というソフトを用いたシミュレーションの結果を比較した。水素化ボロンクラスターの作製では、原料ガスとしてデカボロン ($B_{10}H_{14}$) とジボロン (B_2H_6) をEQSITに導入し、作製したクラスターの質量スペクトルを調べた。量子化学計算は Gaussian98Wを用い、B3LYP/6-31G(d)レベルの密度汎関数法で行った。

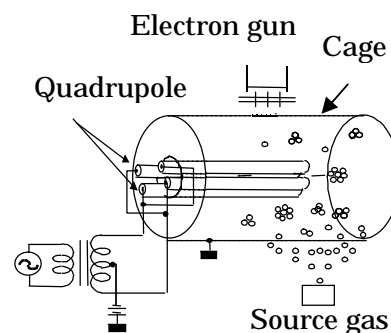
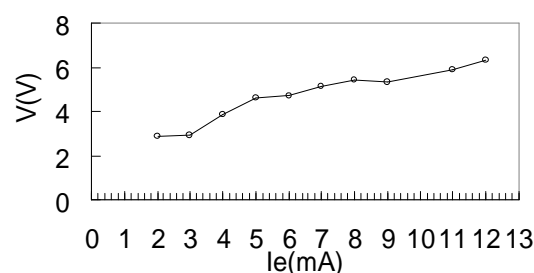


図1. EQSITの概要

結果と考察

1. シミュレーションと実験によるイオントラップの様子

SIMIONによってEQSITにトラップされたイオンの軌跡を調べたところ、トラップされたイオンは四重極電極の周囲に閉じ込められており、四重極電極先端部に近づけていなかった。これは、四重極電極先端部にポテンシャル障壁が生じているためであると考えられる。そこで四重極電極の長さを240-250mmから70-80mmへと短くしたところ、ポテンシャル障壁が消滅し、トラップ性能は80.1%から46.2%へと半減したが、pass性能は0.7%から46.2%へと66倍になった。次に、 V_{dc} 依存性をXeによる実験とシミュレーションによって調べ、両者を比較したところ、電子銃によってケージ電極の電圧が V だけ電圧降下を起こしていることがわかった。図2に、 V_{dc} 依存性のグラフの立ち上がりから見積もった V と電子銃電流 I_e との関係を示

図2 V の I_e 依存性

す。この図から、 V と I_e との間に正の相関が見られるのがわかる。以上により、効率よくクラスターを成長させ、検出するには四重極電極の長さを短くし、 I_e をできるだけ小さくすればよいことが分かった。

2. EQSIT による $B_mH_n^+$ クラスターの創製

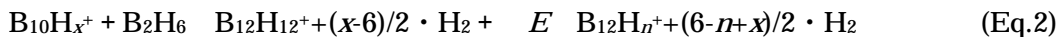
四重極電極の長さを 70-80mm に変更し、 I_e を $10 \mu A$ と今までの 1/1000 程度の大きさにした上で、EQSIT にデカボランとジボランを原料ガスとして導入し、水素化ボロンクラスターを創製した。図 3(a) に、得られた質量スペクトルを示す。この図から、 $B_mH_n^+$ ($m=12-22$) が生成していることが分かる。生成したクラスター中の $B_{12}H_n^+$ に注目し、ボロンの同位体分布を最小二乗法によってフィッティングすることで、その水素組成 n を見積もった。図 3(b) に、 $B_{12}H_n^+$ の相対存在比を示す。この図から、45% のクラスターが $B_{12}H_n^+$ ($n=7-8$) であることが分かる。

生成したクラスターの構造を調べるために、 $B_{12}H_{12}$ の最安定構造である正二十面体構造と B_{12} の最安定構造である準平面構造を初期構造として、 $B_{12}H_n^+$ クラスターの構造を DFT 計算によって最適化し、その formation energy E_{form} を Eq.1 によって計算した。図 4 に、水素の数 n に対して正二十面体構造、平面構造の E_{form} をプロットした図を示す。

$$E_{form}(B_{12}H_n^+) = E_t(B_{12}H_n^+) - E_t(B^+) - 11E_t(B) - (n/2)E_t(H_2) \quad (\text{Eq.1})$$

ここで、 $E_t(B_{12}H_n^+)$ は $B_{12}H_n^+$ の全エネルギーを表し、 $E_t(B^+)$ と $E_t(B)$ は B 原子と B イオンの全エネルギー、 $E_t(H_2)$ は水素分子の全エネルギーである。図 4 より、EQSIT によって生成した $B_{12}H_n^+$ ($n=7-8$) は正二十面体構造のほうが安定であることが分かる。しかし、最安定な組成のクラスターは $B_{12}H_n^+$ ($n=9-12$) である。

最安定ではない組成のクラスターが生成する理由として、反応によって水素リッチなクラスターと反応熱 E が生じ、この反応熱によって水素が放出され、より不安定な組成である $B_{12}H_n^+$ ($n=7-8$) が生じることが考えられる。Eq.2 に、 $B_{12}H_n^+$ が生成するときの化学反応式を示す。ここでは、仮想的な中間状態として $B_{12}H_{12}^+$ が生じるとし、そのときの反応熱を E と定義している。



反応熱 E を見積もるために、反応系 ($B_{10}H_x^+ + B_2H_6$) と中間状態 ($B_{12}H_{12}^+ + (x-6)/2 \cdot H_2$)、生成系 ($B_{12}H_n^+ + (6-n+x)/2 \cdot H_2$) の、中間状態のエネルギーに対する相対エネルギーを計算した結果を図 5 に示す。デカボランイオン $B_{10}H_x^+$ の水素組成を調べたところ、72% が $B_{10}H_x^+$ ($x=6-12$) の組成であることがわかった。また、水素数が多いと反応が起こりにくいと考えられることから、 $x=6-8$ のデカボランイオンが主に反応に寄与すると考えられる。このときの反応熱 E は 2.2 ~ 3.4eV と見積もられる。 $B_{12}H_n^+$ ($n=7-8$) のエネルギーは $B_{12}H_{12}^+$ よりも 1.7-1.9eV 高いだけなので、2.2-3.4eV の E を使って $B_{12}H_n^+$ ($n=7-8$) が生成したと考えられる。

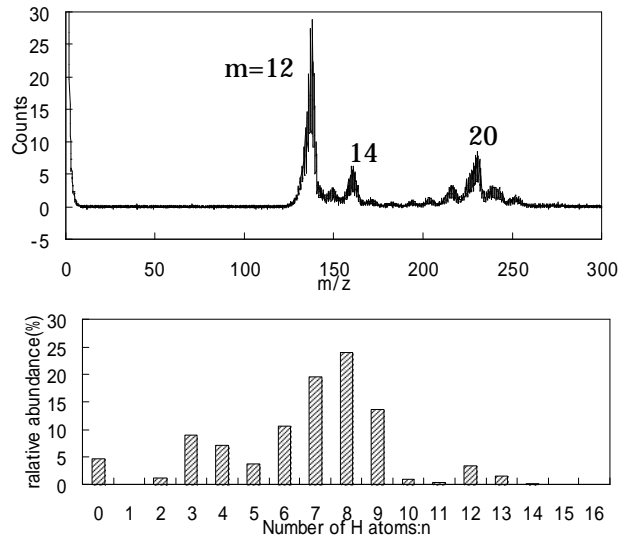


図 3 (a) 質量スペクトル
(b) $B_{12}H_n^+$ の水素組成

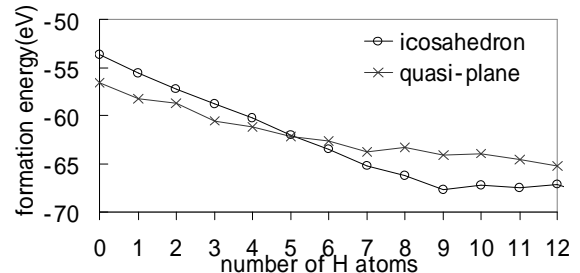


図 4 正二十面体・準平面構造の $B_{12}H_n^+$ クラスターの formation energy

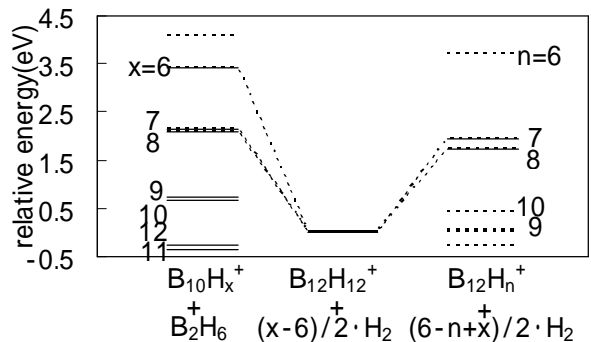


図 5 生成系・中間系・反応系の相対 energy

$B_{12}H_{12}^+$ からの水素脱離が容易かどうか調べるために、 $B_{12}H_{12}^+$ からの水素分子脱離プロセスでのエネルギー変化を計算した。図6の(a)-(d)に、 $B_{12}H_{12}^+$ から一つの水素分子が脱離する様子を示す。水素分子は(b)の遷移状態を経た後に脱離し、(d)の $B_{12}H_{10}^+$ が生じる。図6に、 $B_{12}H_{12}^+$ から3つの水素分子が脱離して $B_{12}H_6^+$ が生成するプロセスの $B_{12}H_{12}^+$ に対するrelative energyを示す。この図から、脱離前後のエネルギー差に比較して中間状態のエネルギー上昇は小さく、2.2~3.4eVの反応熱によって2つの水素分子までは十分に脱離が起こることが分かる。よって、反応熱による水素脱離反応は2つの H_2 の放出で止まり、 $B_{12}H_8^+$ が生成することが予想される。これは、上記の実験結果をよく説明している。

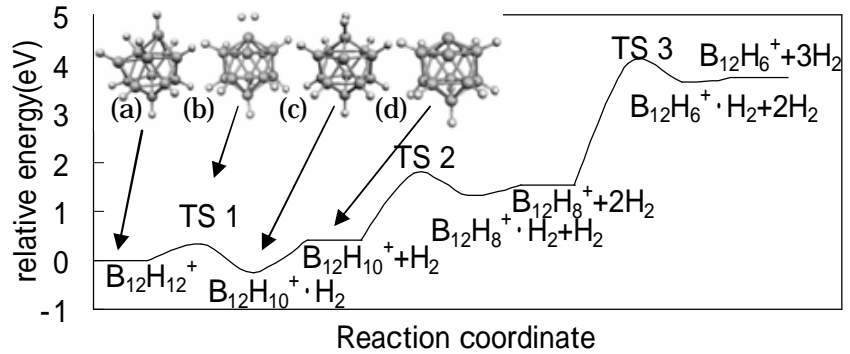


図6 水素分子脱離過程のエネルギー図

3. EQSIT から取り出すクラスターの制御

HeをバッファガスとしてEQSIT内に導入することで、 $B_{12}H_n^+$ クラスターの検出量を12.3倍にまで増加させることができた。また、Heを導入することによってクラスターの水素数を少なくすることができた。図4より、水素数 n が5以下の時は平面、6以上の時は正二十面体構造が安定であるので、水素数から構造を推定し、図7にHeを導入する前と後の各構造の割合を示す。この図より、Heによってクラスターの構造を変化させることができる可能性がある。また、 $B_mH_n^+$ クラスターの各 m について、 V_{dc} 依存性が異なるため、適切な V_{dc} を選ぶことで、選択的に各 $B_mH_n^+$ ($m=12-14$)クラスターのみを取り出した。

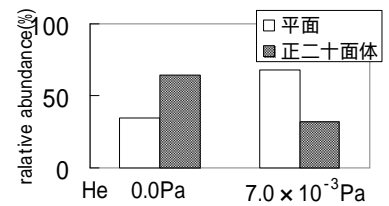


図7 Heによる構造変化

4. Al_{13}^- , B_{13}^- 正二十面体クラスターの安定性に関する考察

図8(a)のような正二十面体構造のクラスターは Al_{13}^- では安定だが、 B_{13}^- では非常に不安定であり、図8(b)のような平面構造が安定である。[3]この理由を調べるため、DFT計算によって、 Al_{13}^- , B_{13}^- 正二十面体構造のMO準位とsp混成の結合距離依存性について調べた。その結果、 B_{13}^- はMOの縮退の解け方とspの混成の進み方に対して結合距離が短いために、HOMO-LUMOギャップが小さくなり、またp軌道性が高くなり、不安定になることが分かった。この結合距離という観点から、金属結合・共有結合を決める要因について考察した。

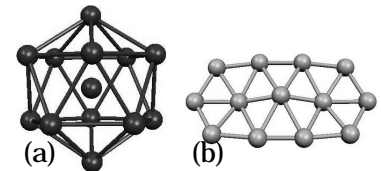


図8 (a) Al_{13}^- の最安定構造 (b) B_{13}^- の最安定構造

まとめ

EQSITの問題点がポール先端部のポテンシャル障壁とケージ電極の電圧降下であることを明らかにし、これらを解決した上で、EQSITにデカボランとジボランを導入し、水素化ボロンクラスター $B_mH_n^+$ ($m=12-22$)を創製した。 $B_{12}H_n^+$ では $n=8$ が多いことが分かり、DFTによって $B_{12}H_n^+$ クラスターの安定構造を調べたところ、 n が5以下では平面構造が安定で、6以上だと正二十面体構造が安定であることから、EQSITで生成した $B_{12}H_n^+$ クラスターは正二十面体構造であることが分かった。デカボランイオンとジボランから $B_{12}H_{12}^+$ への反応熱、 $B_{12}H_n^+$ の生成熱、等を計算し、 $B_{12}H_8^+$ が生じることを明らかにした。また、Heをバッファガスとして導入し、適切な V_{dc} を設定することで、クラスターの生成量を増やすこと、水素組成を制御すること、 $B_mH_n^+$ ($m=12-14$)の任意のクラスターを選択的に取り出すことが可能となった。 B_{13}^- 正二十面体クラスターが不安定である理由をDFT計算によって調べ、金属結合・共有結合を決定する要因について考察した。

参考文献

- [1] T. Kanayama, *Jpn J. Appl. Phys.* 33 (1994) L1792.
- [2] 井上 賢一, 東京大学新領域創成科学研究科 修士論文(2003)
- [3] HJ. Zhai, B. Kiran, J. Li, et al., *NATURE MATERIALS* 2 (2003) 827.