

## 【序】

遷移金属カーバイドクラスターの一例であるニオブ炭素クラスター( $Nb_nC_m$ )では、生成条件の違いによってかご状のクラスターが生成する場合と、バルク結晶の断片のクラスターが生成する場合がある。カーバイドクラスターは、炭化水素ガス共存下で金属をレーザー蒸発させ、炭化水素から脱水素反応によって水素を取り除き、炭素原子と金属原子を凝集させることによって、これまで生成されてきた。しかし、この方法では限られた組成範囲のクラスターしか生成しないため、豊富な組成のクラスター(ライブラリー)の作成が困難である。そこで、本研究では二重レーザー蒸発法を用い、ニオブ金属とグラファイトのそれぞれを独立に蒸発させてクラスターを生成した。 $Nb_nC_m$  中性クラスターに対して、波長可変の紫外レーザー光を照射して光イオン化させ、組成によるイオン化エネルギーの差異を測定した。そして、既報の  $n = 3, 4$  を含む広い組成範囲のマップを作成し、 $Nb_nC_m$  のイオン化エネルギーの組成依存性を理論計算と比較し、幾何構造・電子構造について考察した。

## 【実験方法】

実験はリフレクトロン型飛行時間型質量分析器を備えた高真空チャンバーを用いて行った。 $Nd^{3+}$ :YAG パルスレーザーの第二高調波(~10 mJ/pulse)を Nb とグラファイトの各試料棒に集光して照射し、さらにパルスバルブから He ガス(背圧 ~ 9 気圧)をキャリアガスとして噴出し、蒸気を冷却・凝集することで、 $Nb_nC_m$  を生成した。イオンレンズを用いて、中性種のみを選択し、ここへ波長可変の紫外レーザー(211~282 nm, 120  $\mu$ J/pulse)を照射することで光イオン化を行った。各波長における質量スペクトルのピーク面積強度から光イオン化効率曲線を作成し、イオン化エネルギーを求めた。

## 【結果及び考察】

図1に各波長(211 ~ 282 nm)での光イオン化質量スペクトルを示す。211 nmの光を照射したとき、様々な組成の $Nb_nC_m$ が観測されていることがわかる。イオン化光の波長を長くしていくと、組成によってピークが減少し始める波長が異なる。例えば、 $Nb_6C_3$ は242 nmからそのピークが減少し

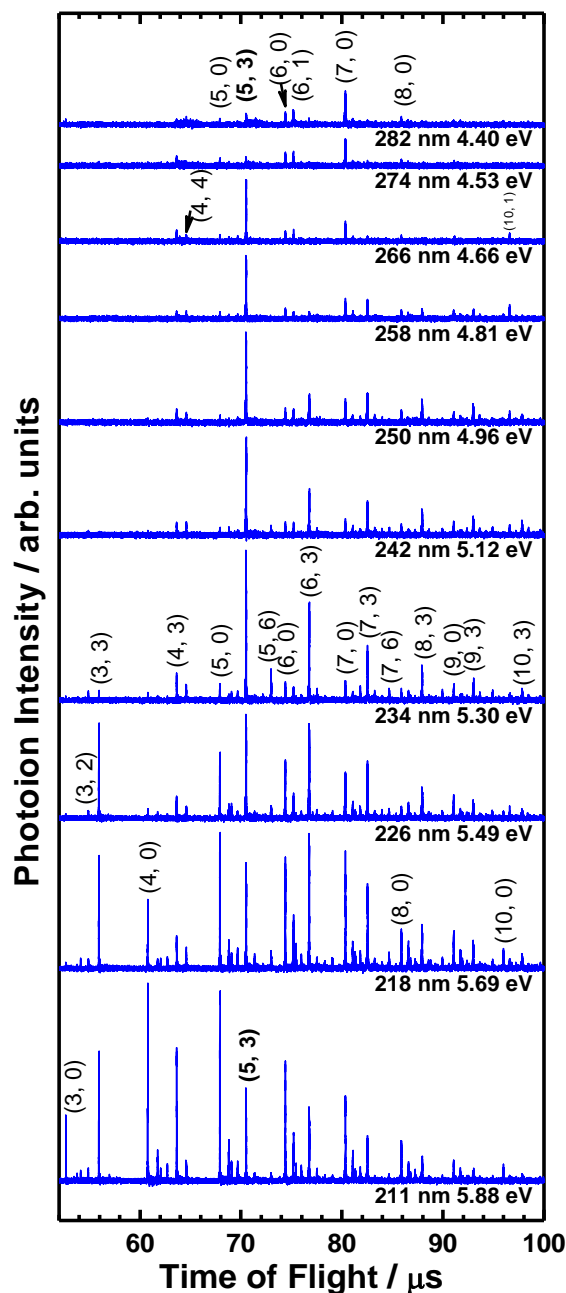


図1 各波長における  $Nb_nC_m$  ( $n, m$ ) の光イオン化質量スペクトル

始め, 266 nm 付近でピークがベースラインレベルに達する. こうした各波長でのピーク強度の違いから,  $Nb_nC_m$  のイオン化効率曲線を描いた. 図2は,  $Nb_nC_m$  のイオン化エネルギーのイオン化効率曲線である. イオン化エネルギーの最も低かった  $Nb_5C_3$  は, 4.4 eV 付近ではベースラインに沿っているが, 矢印で示した 4.53 eV 付近から徐々に曲線が上がり始めているため,  $Nb_5C_3$  のイオン化エネルギーを  $4.53 \pm 0.04$  eV と決定した. 同様にして,  $Nb_nC_m$  のイオン化エネルギーの測定結果を組成ごとにプロットしたマップを図3に示す.

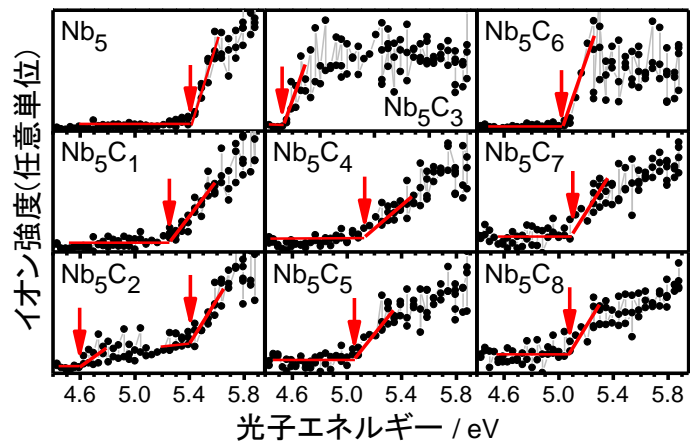


図2  $Nb_5C_m$  のイオン化効率曲線  
矢印はイオン化エネルギーを示す

### (1) イオン化エネルギーの低い $Nb_nC_m$ クラスタ

$Nb_4C_4$ ,  $Nb_5C_3$  のイオン化エネルギーは他の組成のクラスターに比べて特に低く, それぞれ  $4.5 \pm 0.1$  eV,  $4.53 \pm 0.04$  eV と決定することができた. これは Dance らの理論計算で予測した値とほぼ一致している[1]. このことから,  $Nb_4C_4$ ,  $Nb_5C_3$  は  $2 \times 2 \times 2$  の立方体型の構造を有していると考えられる.

### (2) $Nb_nC_m$ ( $n \leq m$ ) クラスタ

C の割合の大きい  $Nb_3C_4$ ,  $Nb_3C_5$ ,  $Nb_4C_5$ ,  $Nb_5C_6$ ,  $Nb_6C_7$ ,  $Nb_6C_8$ ,  $Nb_8C_9$  は, Nb の割合の大きい  $Nb_6C_4$ ,  $Nb_7C_5$ ,  $Nb_8C_7$  に比べてイオン化エネルギーが高いことが分かった. これは, C の割合が大きくなると,  $C_2$  ユニットが形成され, この  $C_2$  ユニットと Nb 原子間の相互作用によって中性状態で安定化し, イオン化エネルギーがほかのクラスターに比べて比較的高く観測されたと考えられる.

### (3) それ以外の $Nb_nC_m$ クラスタ

$Nb_3C_1$ ,  $Nb_3C_4$ ,  $Nb_4C_6$  のイオン化エネルギーは, 他の研究グループが行った理論計算の結果よりも低かったが, Metha らの実験結果とほぼ近い値が得られた[2]. そのため, 少なくともこの3つの組成は, 中性状態においてエネルギーの高い異性体が存在しているのではないかと考えられる.

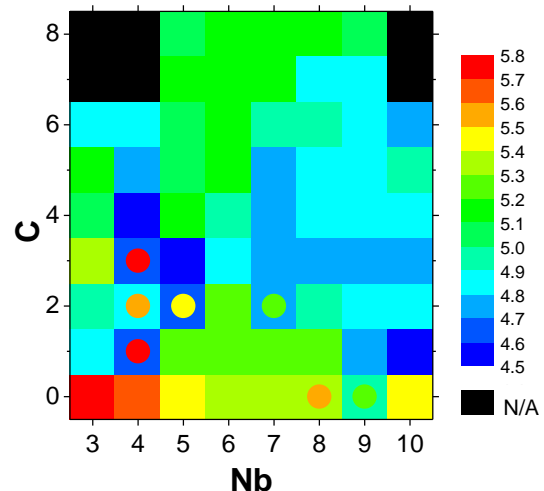


図3  $Nb_nC_m$  のイオン化エネルギー(eV)の組成依存性マップ 丸印の色はイオン化効率曲線の第2の立ち上がりの位置に対応

図3のようなマップを作成することで, 比較的構成原子数の多い  $Nb_nC_m$  では組成によってイオン化エネルギーが高い領域と低い領域に大別できることが明らかになった. このように物性値が組成に依存することから, クラスタよりも比較的サイズの大きなナノマテリアルの領域でも同様の傾向が得られることが期待される. 例えば, C の割合の大きいクラスターでは, ナノマテリアルの領域でも Nb の割合の大きいクラスターよりもイオン化エネルギーが高くなることが予想される.

[1] Harris, H.; Dance, I. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 3340-3358.

[2] Dryza, V.; Addicoat, M. A.; Gascooke, J. R.; Buntine, M. A.; Metha, G. F. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 5582-5592.