

## タンタルを含むクラスターの 生成量分布にみられる特異性

(東大院・総合<sup>1</sup>, 東理大・理<sup>2</sup>) ○宮島 謙<sup>1</sup>, 姫野 秀徳<sup>1</sup>, 山田 昂<sup>2</sup>, 真船 文隆<sup>1</sup>

【序】バルクの金属では合金の形成を予測する Hume-Rothery 則がある[1]. 1930 年代に提案され, 電気陰性度と原子半径の違いの大きさから混和の可否を推測するものである. この Hume-Rothery 則がサブナノ領域の物質系においても有効であるかはまだ知られていない. 気相中ではさまざまな多元素クラスターを生成・分析することが可能であるため, クラスターの実験によってこれを調べることができる. しかしながら, これまで多くの 2 成分クラスターの研究が行われてきたが, 気相のクラスター内での原子配列を説明できる実験法や簡単なモデルは提唱されていない. 本研究ではタンタルを含む 2 成分クラスターを対象として, クラスター内で 2 元素が分離あるいは融合しているかを, 安定に生成するクラスターの組成に着目することによって実験的に調べた.

### 【実験方法】

高真空チャンパー中で, タンタル(Ta)ともう一つの金属元素 X (X = Ag, Al, Au, Co, Cu, Fe, Hf, Mo, Nb, Ni, Pt, Ti, V, W)の試料棒を, 2 台の Nd<sup>3+</sup>:YAG レーザーからレーザーパルス(532 nm, ~10 mJ/pulse)を集光して蒸発させ, 混合蒸気をパルスバルブからのヘリウムガス(背圧 9 気圧)で冷却することで Ta<sub>n</sub>X<sub>m</sub><sup>+</sup>クラスターを生成した. クラスターはスキマーを通して差動排気された隣のチャンパーに入り, リフレクトロン型質量分析計で検出された. 存在質量分解能  $m/\Delta m$  は~1000 であった. 質量スペクトルのピーク面積から各組成のクラスター生成量を見積もった. 同位体分布の重複箇所がある場合は各クラスターの成分を解析時に分離したのち評価した.

### 【結果および考察】

#### (i) 生成量の組成マップ

図 1 に Ta と Ta-Nb クラスター正イオンの質量スペクトルを示した. Ta の 1~7 量体にかけて, 4 量体が顕著に生成されていることが分かる. 偶山らが Ta<sub>n</sub><sup>+</sup>クラスターの魔法数として, 7, 13, 15...を報告しているが, この 4 については言及されていない[2]. この 4 量体のイオン化エネルギーは 5.78 eV と報告されており, Ta<sub>2</sub>を除けば最も高いイオン化エネルギーである[3]. また, Ta<sub>n</sub> 中性クラスターの 6.42 eV による光イオン化でも Ta<sub>4</sub>の特異的な生成が観測された. このことから 4 量体が多く検出される原因は, 他のクラスターに比べて正イオンが安定なためではなく, ピラミッド構造が熱力学的に安定であるためと考えられる.

図 2 に Ta を含む 2 成分クラスターのうち, Ta<sub>n</sub>Nb<sub>m</sub><sup>+</sup>と Ta<sub>n</sub>Al<sub>m</sub><sup>+</sup>のイオン強度を各組成(n, m)についてマップした. 一般に混合の比率に対応して 2 成分クラスターの生成分布は組成マップ上でならかな広がりを持つと予想される. しかし Ta<sub>n</sub>X<sub>m</sub><sup>+</sup>クラスターの場合, Ta<sub>4</sub><sup>+</sup>が特別であるためにその周辺の生成量が歪み, Ta<sub>4</sub><sup>+</sup>を起点として次の 2 つのパターンが観測された. (1) Nb 原子数が増加すると,  $n+m = 4$  ( $n > 0$ )の斜めの筋が通っていることが分かる. これをマジック組成と呼ぶこととする. (2) 一方, Al 原子数が増加すると  $n = 4$  において軸に平行な筋が見られた.

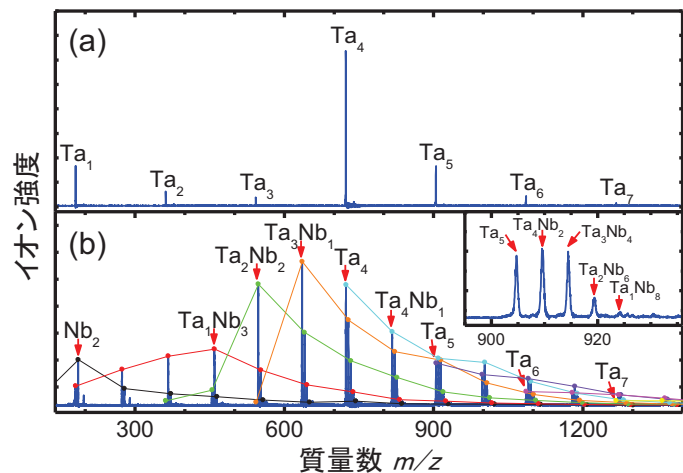


図 1 (a)Ta<sub>n</sub><sup>+</sup>, (b)Ta<sub>n</sub>Nb<sub>m</sub><sup>+</sup>クラスターの質量スペクトル  
および Ta<sub>3</sub><sup>+</sup>付近の拡大図

Ta<sub>n</sub>Nb<sub>m</sub><sup>+</sup>の  $m$  が等しいピーク列を折れ線で結んだ

以上の結果から、 $Ta_n Nb_m^+$  クラスタにおいては、 $Ta_4^+$  の Ta 原子が Nb 原子に置き換わり、クラスタの骨格の安定性は大きく変わらないために、その結果生成量が多いと考えられる。一方、 $Ta_n Al_m^+$  クラスタにおいては  $Ta_3 Al^+$  クラスタは

不安定であり、4 個の Ta 原子を含むクラスタが多く生成する。この異なる振る舞いは、 $Ta_4$  の骨格が丈夫で、Al 原子がもぐりこめずに表面に付着しているためと考えられる。

### (ii) Hume-Rothery 則

同様に、他の  $Ta_n X_m^+$  クラスタについてマップを作成したところ、Nb と Al の場合のどちらかに分類できた。このように特異的に生成するクラスタ組成のパターンを利用することで、2 成分合金クラスタの合金形成の可否を質量分析から推定する。

図 3(a) に今回実験に使用した元素についての Darken-Gurry プロットを示す。このプロットは Hume-Rothery 則が提唱する、金属半径が 15% 以内、電気陰性度の差が 0.4 以内であれば合金ができるというルールを判定しやすく表現したものである。今回 Ta と混ざり合ったマジック組成のクラスタを形成することが分かった W, Nb, Mo のうち W, Mo は Ta から遠い場所に位置している。一方、混ざりあわないことが分かった Al はプロット内で Ta の近くにある。したがって、サブナノ領域の総原子数 10 程度の小さなクラスタについては、Hume-Rothery 則が当てはまらないことが分かった。

Ta とマジック組成クラスタを作る

ことが分かった W, Nb, Mo がいずれも高融点金属であることを踏まえて、縦軸を蒸発エネルギーに替えた図 3(b) を作成した。それらの元素が Ta の近くに集まっていることが分かる。このことからサブナノ領域の小さなクラスタでの合金形成については、電気陰性度よりも蒸発エネルギーのほうがよいパラメータであると考えられる。今後、2 成分クラスタの安定性と構成原子の結合エネルギーおよび蒸発エネルギーの相関について、理論計算も含めて検討することが必要である。

[1] W. Hume-Rothery, G. W. Mabbott, K. M. Channel Evans, *Phil. Trans. Royal Soc. London A* **1934**, 233, 1-97.

[2] M. Sakurai, K. Watanabe, K. Sumiyama, K. Suzuki, *J. Chem. Phys.* **1999**, 111, 235-238.

[3] A. Amrein, R. Simpson, P. Hackett, *J. Chem. Phys.* **1991**, 95, 1781-1800.

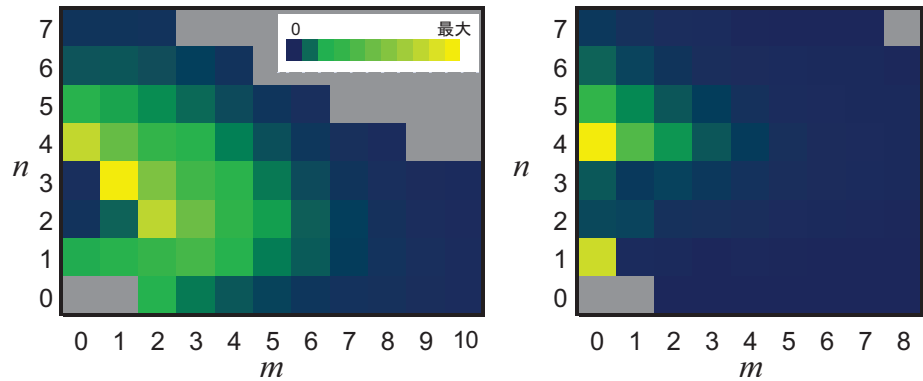


図 2 (a) $Ta_n Nb_m^+$ , (b) $Ta_n Al_m^+$  の生成量の組成マップ。多く生成した組成は黄色、少ない組成は青、測定範囲外は灰色で示している

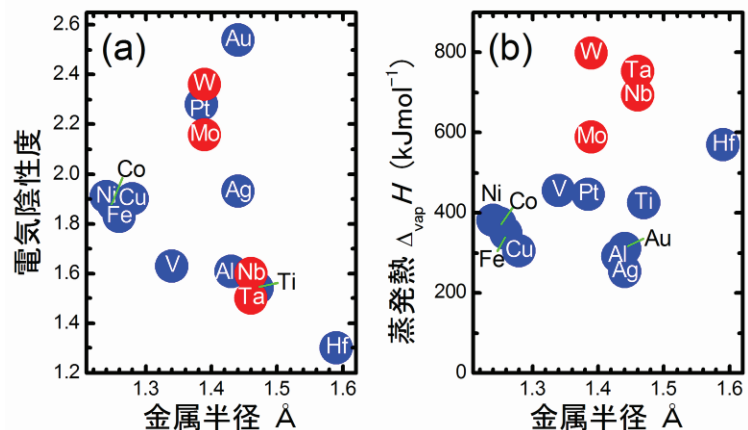


図 3 (a)Darken-Gurry プロットと(b)縦軸を蒸発エネルギーとしたプロット。Ta と混ざった元素は赤、混ざらなかった元素は青で示した。