

(東大院・総合) ○宮島 謙, 姫野 秀徳, 山田 昂, 山本 博隆, 真船 文隆

【序】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、クラスターの実験は多元素物質の探索手段と位置付けることができる。これまで多くの 2 成分合金クラスターの研究が行われてきたが、生成できる合金クラスターの組成や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。一方、バルクでは合金の形成を予測する Hume-Rothery 則がある[1]。電気陰性度と原子半径の違いの大きさから金属同士の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。我々はタンタルと別の金属元素の 2 成分クラスターを生成し、タンタルと安定な $Ta_nM_m^+$ ($n+m=4$) クラスターを生成する元素(Nb, Mo, W; グループ A)と、そうでない元素(Ag, Al, Au, Co, Cu, Fe, Hf, Ni, Pt, Ti, V; グループ B)の 2 つに分類できることを見出した。これはタンタルの魔法数クラスターの一つである 4 量体に注目して、クラスター内で元素が分離あるいは融合しているかを、多く生成するクラスターの組成(以降、魔法組成と呼ぶ)に着目することによって実験的に調べたものである。本研究ではさらにタンタルを含む 3 成分のクラスターに対象を拡げた。

【実験方法】

高真空チャンバー中で、タンタル(Ta)と金属元素 X および Y (X or $Y = Ag, Al, Au, Co, Cu, Fe, Hf, Mo, Nb, Ni, Pt, Ti, V, W$)の試料棒を、3 台の $Nd^{3+}:YAG$ レーザーからレーザーパルス(532 nm, ~10 mJ/pulse)を独立に集光して蒸発させ、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 $Ta_nX_mY_k^+$ 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バーに入り、リフレクトロン型質量分析計で検出された。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) $Ta_nX_mY_k^+$ クラスターの生成量分布と魔法組成の元素依存性

$Ta_nX_mY_k^+$ クラスターの元素の選び方は、X と Y の元素をグループ A と B のどちらから選択するかによって、(a) Ta-A-A, (b) Ta-A-B, (c) Ta-B-B の 3 通りのパターンがある。そのうちパターン(b)の Ta-Nb-Co 正イオンクラスターの質量スペクトルを図 1 に示した。生成量を組成ごとにカラーマップとしたところ、図 2 の(b)に示したように Co 原子数が 0~2 個の何れの場合も、赤の破線で示した $n+m=4$ (ただし $n>0$) の組成の $Ta_nNb_mCo_k$ クラスターが多く生成された。この魔法組成が多く検出される原因は、それらの Ta 原子と Nb 原子で構成される 4 面体のピラミッド型構造が熱力学的に安定であるためと考えられる。そこで、この 4 面体構造の安定性を確かめるために、クラスター生成部から質量分析部に入る手前で $Ta_nNb_m^+$ クラスターにパルスレーザー(1064 nm)を照射し光解離させる実験を行った。照射により増加したクラスターのうち魔法組成の Ta_4^+ , $Ta_3Nb_1^+$ が特に増加量が大きかったことから、それらのクラスターが他の組成より壊れにくいことが分かった。また魔法組成と Co 原子数 k に関係がないことから、4 面体骨格の構成原子を Co が置換したものは安定ではないと考えられる。

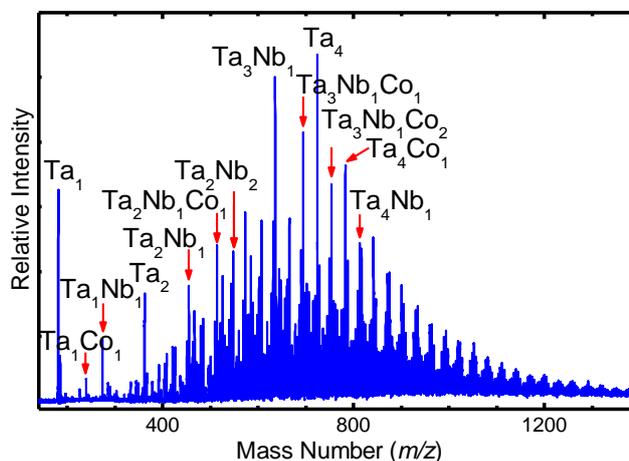


図 1 $Ta_nNb_mCo_k^+$ クラスターの質量スペクトル

さらにパターン(a)の Ta-Nb-W と、パターン(c)の Ta-V-Al についても図 2 に生成量のマップを示した. Nb と W はいずれも Ta と魔法組成を構成し, 図 2(a) のように $n+m+k = 4$ の組成が多く生成された. 一方, V と Al はともに魔法組成に含まれず, 図 2(c) のマップの色変化から Ta の 4 量体を核にして順次付着していく様子を読み取れる. 以上の結果から, Ta_4^+ の Ta 原子がグループ A の元素に置き換わっても, クラスターの骨格の安定性は大きく変わらず魔法組成として現れるが, グループ B の元素の場合は魔法組成に含まれないことが 3 元素クラスターにおいても示された.

(ii) イオン化エネルギーの組成依存性

$Ta_n Nb_m V_k$ および $Ta_n Al_m$ と $Ta_n Au_m$ クラスターについてイオン化エネルギー (E_i) を測定し, 図 3 に組成別カラーマップとして示した. 同じ第 5 族の Ta と Nb と V からなる $Ta_n Nb_m V_k$ クラスターの場合, 合計原子数 $n+m+k$ の増加に沿ってイオン化エネルギーがおおむね単調減少することがわかる. このことから $Ta_n Nb_m V_k$ クラスターについては組成をずらしても電子構造が大きく変化しないことが分かった. 一方, Ta に Au や Al を混ぜたクラスターの場合, Au や Al の原子が加わると, 急峻にイオン化エネルギーが変化した. Al_n クラスターの E_i は $n = 1\sim 4$ が 5.99, 6.02, 6.31, 6.46 eV, また Au 原子の E_i は 9.22 eV であり, Ta クラスターに比べて高い. このことから Ta_n クラスターに Au や Al を加えると電子構造が大きく変化するとわかった. 今後この E_i 違いが N_2O や H_2 等との反応性に及ぼす影響について検討を進める.

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

[2] K. Miyajima, N. Fukushima, H. Himeno, A. Yamada, F. Mafuné, *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113, 13448-13450.

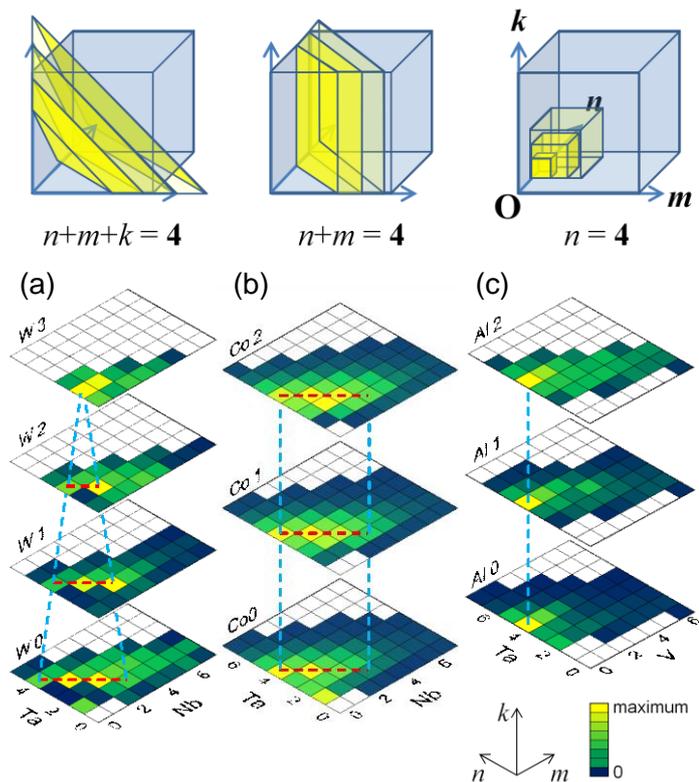


図 2 n - m - k 空間での魔法組成の現れ方の模式図と (a) $Ta_n Nb_m W_k^+$, (b) $Ta_n Nb_m Co_k^+$, (c) $Ta_n V_m Al_k^+$ の生成量の組成マップ. 多く生成した組成は黄色, 少ない組成は青, 測定範囲外は白色で示している. 赤い破線が魔法組成, 青い破線は補助線.

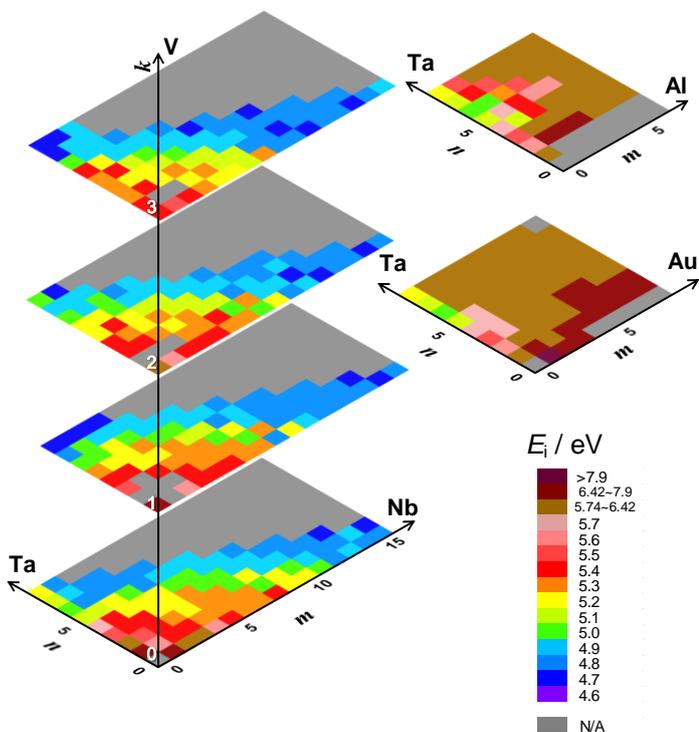


図 3 $Ta_n Nb_m V_k$, $Ta_n Al_m$, $Ta_n Au_m$ のイオン化エネルギーの組成別カラーマップ.