

## Z-コントラストに基づく元素識別とヘテロ金属結合の直接観察

○稲津 美紀<sup>1</sup>, 今岡 享稔<sup>1</sup>, 山元 公寿<sup>1\*</sup><sup>1</sup>東京工業大学化学生命科学研究所

## Element identification based on the Z-contrast principle and visualization of hetero-metallic bonding

○Minori Inazu<sup>1</sup>, Takane Imaoka<sup>1</sup>, Kimihisa Yamamoto<sup>1</sup><sup>1</sup>Laboratory for chemistry and life science institute of innovative research, Tokyo Institute of Technology

## 1. はじめに

化学結合は物質の最も根幹をなすものであるにも関わらず、特に金属原子間結合の振る舞いについての多くは計算化学による予測に留まり実験的には未解明である。中でも最もシンプルな異種金属2量体に関するデータでさえ、熱力学的に安定で単離可能な金属種に限定されている。本研究では原子分解能 ADF-STEM を用いた金属2量体の直接観察と解析を通じてその元素依存性を明らかにすることを目的としている。本手法はX線回折やEXAFSなどで得られる全結合の平均ではなく、一つ一つの結合の直接観察による統計的な解析を可能にする新しい試みである。今回、原子分解能のSTEMイメージングを用いて、金属二量体の形成と解離のダイナミクスをSTEMのZコントラストの原理に基づいて元素を識別しながら直接観察することに成功したことを報告する。本成果は通常合成や単離ができない安定性に乏しい物質を直接捉えることができたという点及び、結合生成や解離の瞬間を観測したという点で興味深く、原子スケールで異種元素の混合を必要とする合金クラスターやハイエントロピー合金の設計において原子間相互作用に関する重要な情報を提供できる可能性を秘めている。

## 2. 結果及び考察

STEM観察により得られる像は原子番号Zに応じた散乱強度を示すため(STEMのZコントラストの原理)、理論的には輝度の差を利用した元素の識別が可能である。周期の異なる2種類の元素を蒸着させた試料より得られたSTEM像からは確かに明るさの異なる2種類の原子が確認できたことから、各原子の輝度を抽出しヒストグラムを作成したところ2つの独立したピークが得られた(Fig. 1D)。

次に実験より得られた強度比の妥当性を評価するためにSTEMシミュレーションを行った。その結果、 $\alpha$  値( $\alpha: I=Z^\alpha$ におけるZの指数)が良い一致を示したことから、輝度の差を用いた高精度な元素識別が可能であると判断した。さらに本手法は金属2量体を捉えた動画中では各フレーム間の原子の軌跡を記録する原子トラッキングと組み合わせることにより動く単原子に対しても適用可能である。

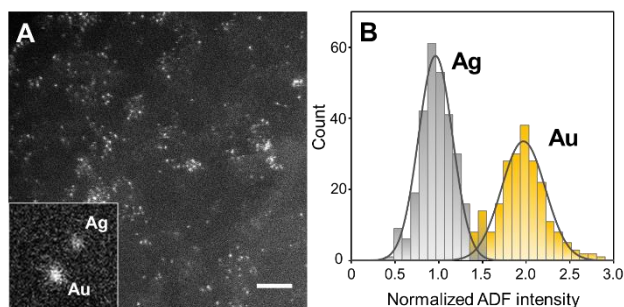


Fig. 1 (A-B) ADF-STEM images of Au (A), Au/Ag bimetallic (B). Scale bar is 2 nm. (C, D) Histogram of the ADF intensity in Au (C), Au/Ag bimetallic (D).

また金属2量体を捉えた動画からは元素の同定を行うと同時に、各原子の座標抽出に基づく原子間距離に関する情報を得ることが可能である。実際に動画を通じた直接観察により原子間距離が伸縮を繰り返す様子や、結合の解離や生成の瞬間を捉えることに成功した。こうしたSTEM動画観察は、多角的な情報が同時に取得可能である点やEDSやEELSと比較して低線量、低加速電圧条件下で適用できる点で原子レベルの構造解析に向けた非常に強力なツールといえる。

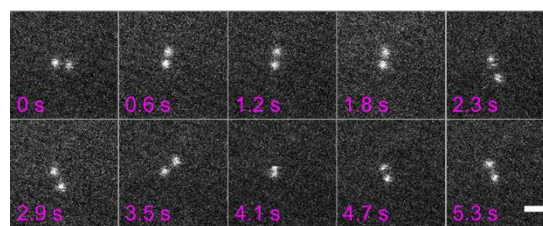


Fig. 2 Snapshot images of the Au-Au dimer.

\*E-mail: yamamoto@res.titech.ac.jp