

## 酸素との反応性を介したニッケル添加銀クラスター負イオンの電子構造探究

九大院理

○南川 賢人, 堀岡 正崇, 河野 知生, 猿楽 峻, 荒川 雅, 寺寄 亨

### A Study of Electronic Structures of Ni-Doped Ag Cluster Anions through Reaction with Oxygen

○Kento Minamikawa, Masataka Horioka, Tomoki Kawano, Shun Sarugaku,  
Masashi Arakawa, Akira Terasaki  
*Department of Chemistry, Kyushu University, Japan*

**【Abstract】** We investigated reaction of Ni-doped silver cluster anions,  $\text{Ag}_N\text{Ni}^-$  ( $N = 3-14$ ), with oxygen. The reaction-rate constants of  $\text{Ag}_N\text{Ni}^-$  were compared with those of  $\text{Ag}_N^-$ . It was found that  $\text{Ag}_N\text{Ni}^-$  is more reactive than  $\text{Ag}_N^-$  due to contribution of Ni 3d electrons. We also found that odd electron clusters are more reactive than even ones at  $N > 7$  due to an unpaired electron. On the other hand, at  $N < 7$ , the odd-even alternation exhibited an opposite trend, i.e., even electron clusters were more reactive. DFT calculations showed that localized Ni 3d orbitals possess one unpaired electron at  $N < 7$ . The even electron clusters, therefore, have odd valence s electrons, hence two unpaired electrons in total, which would explain the reason why the even electron clusters are more reactive. It is thus suggested that the reactivity of  $\text{Ag}_N\text{Ni}^-$  is influenced by the number of unpaired electrons in the cluster.

**【序】** 微量の遷移金属原子を含む固体金属中では、遷移金属原子が持つ d 電子とホスト金属の s 電子が s-d 相互作用を及ぼし合うことが知られている。このような金属中の磁性不純物のモデルとして、遷移金属原子を 1 個添加した銀クラスターに着目して研究を進めている。数個から数十個の原子から成るクラスターでは、s 電子は離散的な準位に入るため、d 電子との相互作用が固体金属中とは異なり、この s-d 相互作用の変化がクラスターの反応性に現れると考えた。これまでに、ニッケル添加銀クラスター正イオン  $\text{Ag}_N\text{Ni}^+$  と酸素との反応実験を行って、 $N = 9$  で反応性が極小を取ることを見出し、Ni 3d 電子を含めて 18 個の価電子を持つ  $\text{Ag}_9\text{Ni}^+$  が電子閉殻構造を取ったためと結論した[1]。本研究では、反応性に対する電子数の効果を更に追究するため、同じ銀原子数で電子数が 2 個多い負イオン種  $\text{Ag}_N\text{Ni}^-$  と酸素との反応実験を行った。

**【実験】** 実験は  $1 \times 10^{-5}$  Pa 程度に保たれた真空槽内で行った。マグネトロンスパッタ法で  $\text{Ag}_N\text{Ni}$  を生成し、四重極質量選別器を用いて特定のサイズのクラスターのみを選別した後、イオントラップに捕捉した。イオントラップにはバッファ He ガスと混合して  $\text{O}_2$  ガスを導入し、反応後の生成イオン種を飛行時間型質量分析計で観測した。反応物クラスターの捕捉時間を数ミリ秒から数百ミリ秒まで変えながら生成イオン種の収量変化を測定し、反応物クラスターの減少速度から反応速度定数を得た。一方、Gaussian 09 による密度汎関数法 (B3LYP) で反応物クラスターの構造最適化を行い、安定種の幾何構造と電子構造を求めた。基底関数は、Ni 原子に 6-311++G (d,p)、Ag 原子に LANL2DZ を用いた。

**【結果】**  $\text{Ag}_N\text{Ni}^-$  ( $N = 3-14$ ) と酸素との反応後に生成したイオン種を分析した結果、 $N \leq 12$  では、酸素吸着後に Ag 原子が解離した  $\text{Ag}_{N-x}\text{NiO}_2^-$  ( $x = 1, 2$  or  $3$ ) が主に観測された。一方、 $N \geq 13$  では、主な生成物は酸素吸着物  $\text{Ag}_N\text{NiO}_2^-$  であった。 $\text{Ag}_4\text{Ni}^-$  の反応

速度定数を基準に取った相対反応速度定数を図 1 に示す。比較のために  $\text{Ag}_N^-$  の結果も合わせて示した。この結果から、Ni 原子の添加で反応性が上昇すること、偶奇性が現れたこと、 $\text{Ag}_N\text{Ni}^-$  ではその偶奇性が途中で逆転することが分かった。また、価電子数が 18 個となる  $\text{Ag}_7\text{Ni}^-$  では、反応速度定数は極小を取らなかった。

量子化学計算は、これまでに  $N \leq 6$  について行った。反応性の高かった  $\text{Ag}_5\text{Ni}^-$  の幾何構造と電子構造を図 2 に示す。幾何構造については、Ni 原子は Ag 原子で完全には覆われていないことが分かった。電子構造については、スピン 3 重項が最安定であり、スピンの分布は、Ni 上に 1 個、 $\text{Ag}_N$  上に計 1 個あると分かった。また、Ni 原子の 3d 電子は Ni 及び Ag の sp 価電子とは異なるエネルギー帯にあり、その総数が 9 個であると分かった。更に、s 電子数は、Ni 4s 電子が 1 個、Ag 5s 電子が 6 個 ( $=N+1$  個) であると分かった。これらの特徴は  $N \leq 6$  で共通であった。

**【考察】** 図 1 より、Ni 原子の添加で反応性が上昇したことから、Ni 原子の 3d 電子が反応性に寄与していると考えられる。また、 $N > 7$  では、 $\text{Ag}_N^-$  と同様の偶奇性を示しており、奇数電子系 ( $N$ : 偶数) の反応性が高い。これは、 $\text{Ag}_N^-$  や  $\text{Ag}_N^+$  の反応性のように、不対電子の有無に起因する一般的な傾向と類似している。

一方、 $N < 7$  では偶奇性が逆転し、偶数電子系 ( $N$ : 奇数) の反応性が高く、一見奇妙な結果を示している。量子化学計算の結果から、これらのサイズでは局在化した 3d 軌道を 9 個の電子が占めており、3d 軌道に不対電子を 1 個持つ。これが Ni 上のスピンの由来であると考えられる。それに対して、Ni 4s 電子は Ag 5s 電子と混成して、s 電子数は計  $N+2$  個となる。奇数サイズでは奇数個の電子を持ち、s 電子が占める離散的な軌道に不対電子を更に 1 個持つことが分かった。これが  $\text{Ag}_N$  上のスピンの由来であると考えられる。従って、 $N \leq 6$  の偶数電子系は不対電子を 2 個持ち、不対電子 1 個の奇数電子系よりも反応性が高くなったと推察した。以上から、不対電子の数が  $\text{Ag}_N\text{Ni}^-$  の反応性の支配要因であると考えられる。

なお、価電子数が 18 個となる  $\text{Ag}_7\text{Ni}^-$  が反応性極小を取らなかったことは、正イオンの 18 電子系  $\text{Ag}_9\text{Ni}^+$  とは異なる結果である[1]。類似の負イオン  $\text{Ag}_8\text{Co}^-$  は電子閉殻構造を取るとの報告があり[2]、今後  $N \geq 7$  の  $\text{Ag}_N\text{Ni}^-$  についても量子化学計算を行って、反応性と電子構造との相関の解釈を進めていく。

## 【参考文献】

[1] S. Sarugaku *et al.*, *Chem. Lett.* **45**, 385 (2017).

[2] K. Tono, A. Terasaki, T. Ohta, and T. Kondow, *Chem. Phys. Lett.* **449**, 276 (2007).

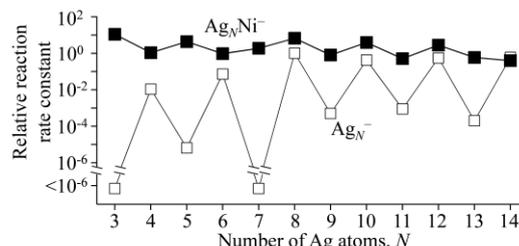


Fig. 1. Relative reaction rate constants of  $\text{Ag}_N\text{Ni}^-$  and  $\text{Ag}_N^-$  ( $N = 3-14$ ) with oxygen.

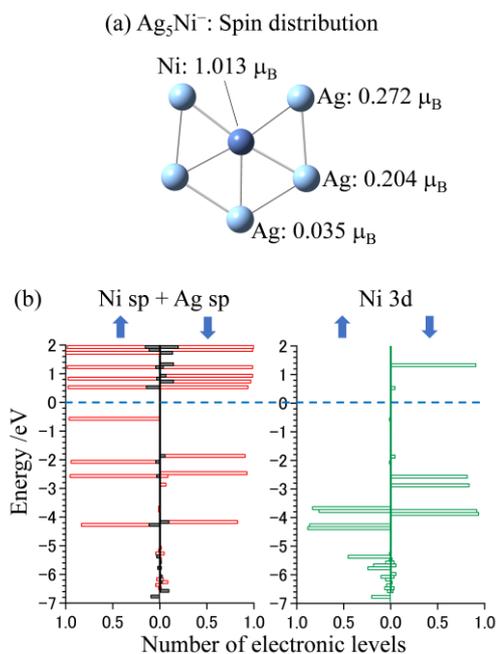


Fig. 2. (a) The geometric structure and spin distribution of  $\text{Ag}_5\text{Ni}^-$  (triplet,  $C_2$ ) obtained by DFT calculation. Spin densities are given.

(b) The electronic structure. Left panel: valence s and p electrons of Ni and Ag. Black and red bars show those of Ni and Ag, respectively. Right panel: Ni 3d electrons. The blue dash line represents the Fermi level at 0 eV, below which the levels are occupied.