

1P069

## 遷移金属原子を添加した銀クラスター正イオン $\text{Ag}_N\text{M}^+$ ( $\text{M} = \text{Sc-Ni}$ ) と一酸化窒素分子との反応: 添加元素による反応性・生成物の変化

九大院理

○堀岡正崇, 西川享佑, 南川賢人, 河野知生, 西浦 隼, 荒川 雅, 寺寄 亨

### Reaction of transition-metal-doped silver cluster ions, $\text{Ag}_N\text{M}^+$ ( $\text{M} = \text{Sc-Ni}$ ), with NO molecules:

#### Effect of the dopant element on reactivity and reaction products

○Masataka Horioka, Kyosuke Nishikawa, Kento Minamikawa, Tomoki Kawano, Jun Nishiura, Masashi Arakawa, Akira Terasaki  
*Department of Chemistry, Kyushu University, Japan*

**【Abstract】** Chemical properties of transition-metal-doped silver cluster ions,  $\text{Ag}_N\text{M}^+$  ( $\text{M} = \text{Sc-Ni}$ ) have been investigated through reaction with NO molecules. In addition to the problem of s-d interaction as a function of size  $N$ , which has been addressed already by reaction with  $\text{O}_2$ , here we focus on reaction products observed for NO. At small sizes with the dopant atom on the cluster surface, diatomic O adducts were produced by successive reaction with two NO molecules for  $\text{M} = \text{Sc}$  and Ti, whereas simple NO adducts were produced for  $\text{M} = \text{V-Ni}$ ; the former suggests decomposition of NO. On the other hand, at larger sizes, where the dopant atom is encapsulated by the Ag host,  $\text{NO}_2$  molecules were generated as is observed for bare  $\text{Ag}_N^+$  as well. The rich variety of reaction pathways will be discussed in the context of reaction sites depending on the cluster size and the dopant element.

**【序】** 遷移金属原子の開殻 d 電子は、反応性や磁性など、化学的・物理的性質の決定に寄与している。微量の遷移金属を含む希薄磁性合金中の d 電子と s 電子との相互作用が調べられているが、構成原子数の少ないクラスターでは、有限サイズ効果が働くため、d 電子が遷移金属原子上に局在するのか、周辺原子へ非局在化されるのかは自明ではない。先行研究では、遷移金属を添加した銀クラスター正イオン  $\text{Ag}_N\text{M}^+$  ( $\text{M} = \text{Sc-V, Fe-Ni}$ ) の安定性が光解離実験により探究され、電子閉殻構造による安定なクラスター種における d 電子の寄与が報告された[1]。我々は、d 電子の局在状態が反応性にも影響すると考え、 $\text{Ag}_N\text{M}^+$  ( $\text{M} = \text{Sc-Ni}$ ) の反応性が銀原子数  $N$  とともにどのように変化するかについて研究を進めている。これまでに酸素分子  $\text{O}_2$  との反応速度定数を調べて、3d 電子を含めた 18 個の価電子を持つサイズで反応性が極小を示すことが明らかになり、電子閉殻構造を取るためと解釈された[2]。Ag を構成元素とする触媒が NO 除去を目的として研究され、Ag と NO の相互作用にも興味を持たれており、 $\text{Ag}_N^+$  と NO との反応では、 $\text{Ag}_N\text{O}^+$  や  $\text{Ag}_N\text{NO}_2^+$  の生成が報告されている[3,4]。一方、3d 遷移金属と NO との反応では、原子イオンへの O 付加物の生成が報告されている[5]。そこで、本研究では、一酸化窒素 NO を反応物として  $\text{Ag}_N\text{M}^+$  との反応実験を行い、反応速度定数ばかりでなく、生成する化学種にも着目して反応を解析した。

**【実験】** マグネトロンスパッタ法により真空中に生成したクラスターイオン  $\text{Ag}_N\text{M}^+$  を四重極質量選別器によって特定のサイズのみを選別し、線形イオントラップ中に捕捉した。トラップ内にはバッファーガス He と反応ガス NO を定常的に導入し、捕捉時間を調節して反応時間を制御した。添加元素 M として Sc-Ni の 8 種類を取り上げ、加えて純粋な銀クラスター  $\text{Ag}_N^+$  の実験も行って、生成物を比較した。反応性の評価では、反応時間を数ミリ秒から数百ミリ秒まで変えながら  $\text{Ag}_N\text{M}^+$  のイオン量の減少速度を測定し、反応速度定数を導出した。

## 【結果・考察】

### (1) 反応速度定数のサイズ依存性

全ての添加元素で  $3 \leq N \leq 6$  では高い反応性を示したが、 $N$  の増加とともに遷移金属原子が内包され、反応性が低下した。 $M = \text{Sc-V, Fe-Ni}$  では価電子が 18 個または 20 個の  $N$  で反応性が極小となり、 $d$  電子の非局在化による電子閉殻構造が示唆された。また、 $M = \text{Cr, Mn}$  ではこの極小は観測されなかった。これらの結果は、 $\text{O}_2$  との反応の結果と一致した[2]。遷移金属内包後の  $\text{Ag}_N\text{M}^+$  の反応速度定数は、 $\text{Ag}_N^+$  と同程度であった。

### (2) 遷移金属内包前の小さなサイズの反応生成物

小さなサイズでは、添加元素に依存した反応生成物が観測された。 $\text{Ag}_4\text{Sc}^+$  について、捕捉時間 0, 25, 50 ms の反応後の質量スペクトルを図 1 に示す。反応物  $\text{Ag}_4\text{Sc}^+$  に加え、 $\text{Ag}_3\text{ScNO}^+$  や  $\text{Ag}_2\text{ScO}_2^+$  が主に観測され、捕捉時間の増加とともに  $\text{Ag}_2\text{ScO}_2^+$  が主生成物となった。反応物  $\text{Ag}_4\text{Sc}^+$  への NO 付加と銀原子の解離により  $\text{Ag}_3\text{ScNO}^+$  が生成し、さらに NO 付加と銀原子解離が起きて、 $\text{Ag}_2\text{ScO}_2^+$  が生成したと推察される。NO 分子の分解による O 二原子付加を示唆する同様の反応が、 $M = \text{Sc, Ti}$  でも観測された。一方、 $\text{Ag}_5\text{Ni}^+$  では、図 2 に示すように、 $\text{Ag}_4\text{NiNO}^+$  や  $\text{Ag}_4\text{Ni}(\text{NO})_2^+$  など逐次的な NO 付加と銀原子の解離が見られた。同様の NO 付加物の生成が、 $M = \text{V-Ni}$  でも観測された。

### (3) 遷移金属内包後の大きなサイズの反応生成物

大きなサイズにおいて、 $\text{Ag}_N\text{M}^+$  と  $\text{Ag}_N^+$  は、反応生成物が類似した。例として  $\text{Ag}_{11}\text{Ni}^+$  を取り上げ、捕捉時間 0, 150, 300 ms での質量スペクトルを図 3 に示す。反応物  $\text{Ag}_{11}\text{Ni}^+$  に  $\text{NO}_2$  分子が付加したと考えられる  $\text{Ag}_{11}\text{NiNO}_2^+$  や  $\text{Ag}_{11}\text{Ni}(\text{NO}_2)_2^+$  が主に観測された。この  $\text{NO}_2$  付加物の生成は、十分に大きなサイズにおいて、すべての遷移金属元素で観測された。一方、遷移金属を含まない  $\text{Ag}_{11}^+$  と NO との反応について、同様の質量スペクトルを図 4 に示す。生成物には、 $\text{Ag}_{11}\text{Ni}^+$  と同様に、 $\text{NO}_2$  分子の逐次的な付加が見られた。 $\text{Ag}_N^+$  では、反応性の高かったサイズのほとんどで、 $\text{NO}_2$  付加物が生成する傾向が見られた。これらの結果から、大きなサイズの  $\text{Ag}_N\text{M}^+$  では遷移金属が内包されて表面の Ag 原子が反応サイトとなるために、 $\text{Ag}_N^+$  と同様の反応生成物を生じることが示唆された。

## 【参考文献】

- [1] E. Janssens *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 113401 (2005).
- [2] S. Sarugaku *et al.*, *Chem. Lett.* **46**, 385–388 (2017).
- [3] W. A. Brown *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **104**, 2578–2595 (2000).
- [4] J. Ma *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 12819–12827 (2016).
- [5] B. Voislav *et al.*, *J. Phys. Chem.* **109**, 11224–11235 (2005).

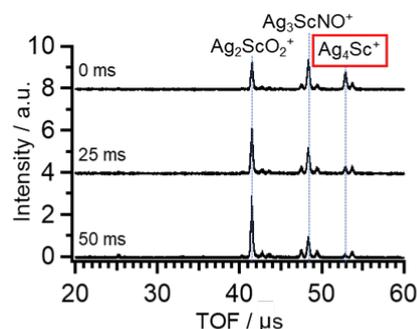


Fig. 1. TOF mass spectra of  $\text{Ag}_4\text{Sc}^+$  reacting with NO molecules.

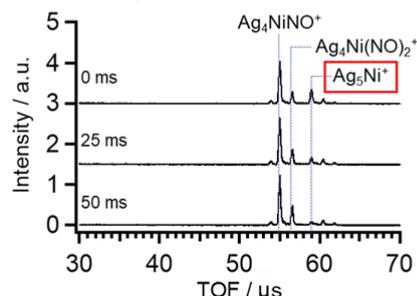


Fig. 2. TOF mass spectra of  $\text{Ag}_5\text{Ni}^+$  reacting with NO molecules.

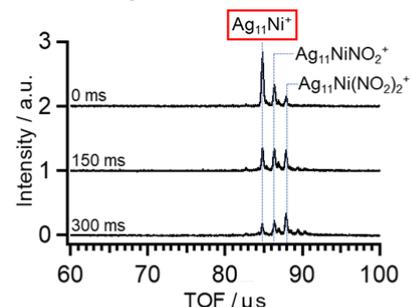


Fig. 3. TOF mass spectra of  $\text{Ag}_{11}\text{Ni}^+$  reacting with NO molecules.

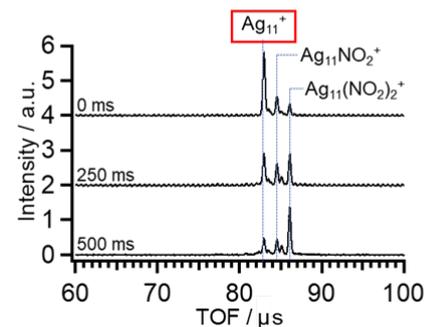


Fig. 4. TOF mass spectra of  $\text{Ag}_{11}^+$  reacting with NO molecules.