

## 酸素との化学反応性を介した遷移金属添加銀クラスターイオンの電子構造研究

九大院理

○南川賢人, 堀岡正崇, 河野知生, 荒川 雅, 寺寄 亨

### Electronic structures of transition-metal-doped silver cluster ions studied by reactivity with oxygen

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

**【Abstract】** We investigate reactivity of transition-metal-doped silver clusters toward an oxygen molecule both for cations and anions,  $\text{Ag}_N\text{M}^{+/-}$  ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{and Sc}$ ), to examine electron-counting effects. We primarily focus on 18 valence-electron systems:  $\text{Ag}_7\text{Ni}^-$ ,  $\text{Ag}_8\text{Co}^-$ ,  $\text{Ag}_9\text{Ni}^+$ ,  $\text{Ag}_{10}\text{Co}^+$ ,  $\text{Ag}_{14}\text{Sc}^-$ , and  $\text{Ag}_{16}\text{Sc}^+$ . The larger four species among these were found to exhibit a local minimum in the reactivity as a function of size  $N$ . This behavior is explained by electronic-shell closure with contribution of 3d electrons through s-d hybridization. In contrast,  $\text{Ag}_7\text{Ni}^-$  and  $\text{Ag}_8\text{Co}^-$  are exceptions, showing moderately high reactivity. DFT calculations reveal that the dopant needs to be encapsulated for 3d electrons to be delocalized. Clusters show high reactivity when the encapsulation is incomplete, as commonly observed for small clusters with  $N \leq 6$ .

**【序】** 微量の遷移金属原子を含む希薄磁性合金に関する研究が、固体物性分野では1950年代から行われており、遷移金属とホスト金属の組み合わせによって、遷移金属の3d電子とホスト金属のs電子との相互作用が変化し、3d電子の局在/非局在性が変わる。一方で、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を占め、バンド構造を形成する固体金属とは電子構造が異なる。従って、クラスター中と固体金属中とはs-d相互作用が異なると考えられる。先行研究で、遷移金属添加銀クラスター正イオン ( $\text{Ag}_N\text{M}^+$ ) が調べられ、光解離後のクラスターの生成量から、遷移金属原子の3d電子を含む18電子系のクラスター種が特異的に安定であることが見出された。これらのクラスターでは、3d電子が非局在化して電子閉殻構造を取ることが指摘されている[1]。局在した3d電子が高い反応性を示す一方で、非局在状態で閉殻構造が形成されると反応性が低下すると考えて、これまで  $\text{Ag}_N\text{Ni}^+$  と酸素との反応性のサイズ依存性を調べてきた。その結果、 $N = 9$  で確かに反応性が極小を取り、3d電子の非局在化による電子閉殻構造が示唆された[2]。本研究では、電子数の効果を更に追究するため、銀原子数ばかりでなく荷電状態 (正/負イオン) も利用して価電子数を制御し、遷移金属添加銀クラスターイオン ( $\text{Ag}_N\text{M}^{+/-}$ ) の反応実験を行った。

**【実験】** マグネトロンスパッタ法で  $\text{Ag}_N\text{M}^{+/-}$  ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Sc}$ ) 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、密度汎関数法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。

## 【結果・考察】

### ・ $\text{Ag}_N\text{Ni}^{+/-}$

一連の反応実験で得られた  $\text{Ag}_N\text{Ni}^{+/-}$  の反応速度定数を、 $\text{Ag}_4\text{Ni}$  を基準とした相対値として図 1 に示す。 $\text{Ag}_M\text{Ni}^+$  は  $N+9$  個、 $\text{Ag}_M\text{Ni}^-$  は  $N+11$  個の価電子を持つ。正イオンでは、サイズが増加すると反応性が大きく減少し、 $N=9$  で極小を取った。反応サイトの Ni 原子が Ag 原子に内包されて反応性が減少し、 $N=9$  で 18 電子閉殻構造を形成したと考察された[2]。一方、負イオンの反応性変化は 1 桁程度と小さく、18 電子系の  $\text{Ag}_7\text{Ni}^-$  で極小を取らなかった。また、 $N \geq 8$  では奇数電子系の反応性が、 $N \leq 6$  では逆に偶数電子系の反応性がより高い。 $N \leq 10$  について量子化学計算を行った結果、Ni 原子が内包されないため、反応性の大きな減少はなかったと推定された。 $N \geq 8$  の偶奇性は、 $\text{Ag}_N^{+/-}$  の反応性のように、不対電子の有無に起因すると考えられる。 $N \leq 6$  では局在した 3d 軌道の不対電子に加え、偶数電子系の場合、s 電子系が更に 1 個の不対電子を持つ。従って、 $N \leq 6$  の偶奇性は不対電子の数が要因であると考察した[3]。

### ・ $\text{Ag}_N\text{Co}^{+/-}$

続いて、 $\text{Ag}_N\text{Co}^{+/-}$  と酸素との反応実験を行ったところ、 $M=\text{Ni}$  と同様の傾向が見られた。即ち、正イオンでは、サイズが増加すると反応性が大きく減少し、18 電子系の  $\text{Ag}_{10}\text{Co}^+$  で極小を取った。一方、負イオンでは  $N \leq 13$  まで反応性の変化は 1 桁程度であり、18 電子系の  $\text{Ag}_8\text{Co}^-$  で極小を取らなかった。DFT 計算を行って  $\text{Ag}_8\text{Co}^-$  では Co 原子が内包されないためと解釈したが、これは内包構造かつ電子閉殻を報告した先行研究[4]とは一致しない結果であり、今後、計算手段の妥当性などについて更に検討を進める。

### ・ $\text{Ag}_N\text{Sc}^{+/-}$

更に、 $\text{Ag}_N\text{Sc}^{+/-}$  と酸素との反応実験について、 $\text{Ag}_4\text{Ni}$  を基準とした相対反応速度定数を図 2 に示す。 $M=\text{Ni}, \text{Co}$  の場合とは異なって、正・負イオンどちらも、サイズが増加すると反応性が減少し、18 電子系の  $\text{Ag}_{16}\text{Sc}^+$  及び  $\text{Ag}_{14}\text{Sc}^-$  で極小を取った。 $\text{Ag}_N\text{Ni}^+$  や  $\text{Ag}_N\text{Co}^+$  と同様に、サイズの増加と共に Sc 原子が徐々に内包され、反応性が減少したと推測できる。加えて、3d 電子が非局在化して電子閉殻構造を形成し、18 電子系で極小を取ったと考えられる。

なお、 $M=\text{Sc}, \text{Co}, \text{Ni}$  のいずれも  $N \leq 6$  の反応速度定数は同程度であった。これらのサイズでは遷移金属原子が内包されず、局在した 3d 電子が反応性を誘起することが示唆された。また、18 電子系のクラスター種において、反応性が極小となった  $\text{Ag}_9\text{Ni}^+$ 、 $\text{Ag}_{10}\text{Co}^+$ 、 $\text{Ag}_{14}\text{Sc}^-$ 、 $\text{Ag}_{16}\text{Sc}^+$  では添加原子が内包されると推定された一方で、極小を取らなかった  $\text{Ag}_7\text{Ni}^-$  や  $\text{Ag}_8\text{Co}^-$  では内包されないと考えられた。従って、18 個の価電子を持つことに加え、添加原子の内包という幾何的要因も 3d 電子の非局在化に寄与していると示唆された。

## 【参考文献】

- [1] E. Janssens, S. Neukermans, H. M. T. Nguyen, M. T. Nguyen, P. Lievens, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 113401 (2005).
- [2] S. Sarugaku, R. Murakami, J. Matsumoto, T. Kawano, M. Arakawa, A. Terasaki, *Chem. Lett.* **46**, 385 (2017).
- [3] 南川, 堀岡, 河野, 猿楽, 荒川, 寺寄, 第11回分子科学討論会, 3P056 (2017).
- [4] K. Tono, A. Terasaki, T. Ohta, T. Kondow, *Chem. Phys. Lett.* **449**, 276 (2007).

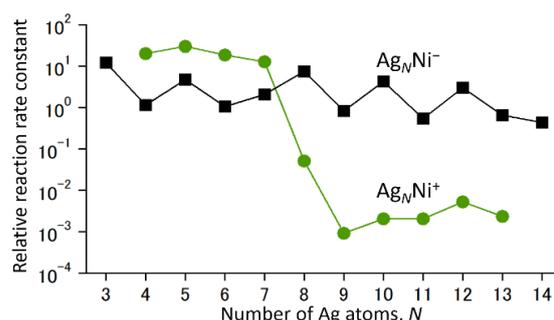


Fig. 1. Relative reaction rate constants of  $\text{Ag}_N\text{Ni}^{+/-}$  ( $N=3-14$ ) with oxygen.

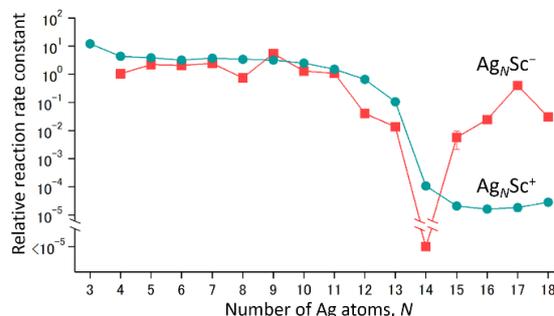


Fig. 2. Relative reaction rate constants of  $\text{Ag}_N\text{Sc}^{+/-}$  ( $N=3-18$ ) with oxygen.