

1P074

遷移金属原子をドーブした銀クラスター( $\text{Ag}_N\text{M}^+$ )の反応:

サイズに依存した s-d 電子混成効果

(九大院・理) ○猿楽峻, 松本淳平, 河野知生, 荒川雅, 寺寄亨

Reactivity of transition-metal-doped silver cluster cations influenced by size-dependent s-d hybridization

(Kyushu Univ.) ○Shun Sarugaku, Jumpei Matsumoto, Tomoki Kawano, Masashi Arakawa, Akira Terasaki

【序】微量の遷移金属原子を固体金属に添加した希薄磁性合金では、遷移金属原子の 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。ホスト金属が微細になり構成原子数が数~数十個程度の金属クラスターになると、s 電子準位が次第に離散化され、d 電子との相互作用にも変化が現れると考えられる。とりわけ、クラスター全体が構成する電子殻に、遷移金属原子の d 電子までが非局在化して寄与するか否かは自明でない。過去の研究で、3d 遷移金属原子を添加した銀クラスター正イオン ( $\text{Ag}_N\text{M}^+$ ) が調べられており、質量スペクトルに見られるクラスターの生成量から、遷移金属の 3d+4s と Ag の 5s とを合わせた 18 価電子系のクラスター種が特異的に安定であることが報告されている。これらのサイズではクラスター全体で閉殻構造を作るために、3d 電子が非局在化すると指摘される[1]。本研究では、この銀原子数 (即ち s 電子数) に依存する d 電子の局在性が、クラスターの反応性にも表れると予想して、サイズ  $N$  を選別して  $\text{Ag}_N\text{M}^+$  の反応性研究を行った。

【手法】実験はすべて  $10^{-5}$  Pa 程度の圧力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クラスター正イオン  $\text{Ag}_N\text{M}^+$  ( $M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) を生成し、目的のサイズのクラスターだけを選別した後、 $10^{-1}$  Pa 程度のバッファー He ガスを連続的に導入したイオントラップに捕捉した。イオントラップには反応ガスとして  $10^{-4}$ – $10^{-2}$  Pa 程度の  $\text{O}_2$  も導入しており、任意の反応時間でクラスターと反応させた。その後イオントラップからイオンを引き出し、 $\text{O}_2$  との反応で生成したイオン種を飛行時間型質量分析計で観測した。各クラスターの反応速度定数は、反応の前後で反応物イオンが減少した割合から求めた。一方 Gaussian09 で密度汎関数法を用いて各サイズのクラスターの構造最適化を行い、安定種の幾何及び電子構造を求めた。

【結果と考察】 $M = \text{Ni}$  の場合について考察する。図 1 に、 $\text{Ag}_5\text{Ni}^+$  と  $\text{O}_2$  との反応で得られた生成物の飛行時間質量スペクトルを示す。主生成物イオン種は、 $\text{Ag}_3^+$ ,  $\text{Ag}_3\text{NiO}_2^+$ ,  $\text{Ag}_4\text{NiO}_2^+$  であった。反応後 Ni と  $\text{O}_2$  は生成物イオンに共に留まるか、同時に解離したため、Ni はこの反応において反応サイトになっていると考えられる。図 2 に各サイズのクラスターの相対反応速度定数を示す。比較のため、同じ原子数で構

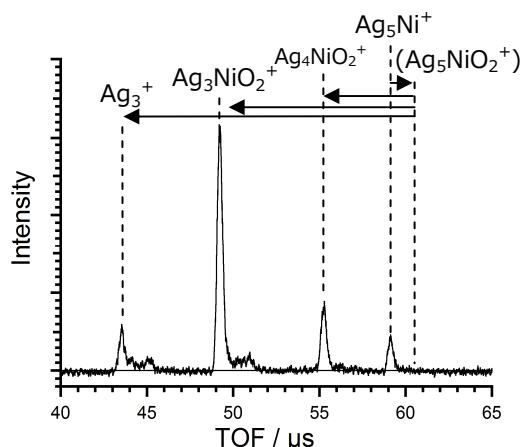


図 1.  $\text{Ag}_5\text{Ni}^+$  を  $4.7 \times 10^{-4}$  Pa の  $\text{O}_2$  を導入したトラップで 65 ms 反応させた場合の生成物 TOF 質量スペクトル。

成された  $\text{Ag}_{N+1}^+$  と  $\text{O}_2$  との反応速度定数も合わせて示した。  $N \leq 7$  では、  $\text{Ag}_N^+$  に比べて反応性が極めて高く、 Ni の添加で  $\text{O}_2$  との反応性が増加したと考えられる。一方で、  $N \geq 8$  では反応性が著しく低下し、小さいサイズでは表面に存在していた Ni が  $\text{Ag}_N$  に内包されると推察した。この推測は量子化学計算によって求められた最安定構造の結果とも一致しており、  $N \leq 7$  ではクラスター表面にある Ni が、 8 以上の大きさでは内包される結果が得られた (図 3)。

サイズ依存性に関するもう一つの特徴として、  $N = 9$  で Ni を添加しない場合よりも反応性が低くなることが挙げられる。このサイズではクラスターの価電子 (Ni 3d+4s, Ag 5s) が全体で 18 電子の閉殻電子構造を取るために、 Ni の 3d 電子が非局在化すると考えられる。量子化学計算から求めた  $\text{Ag}_9\text{Ni}^+$  の最安定種の電子構造を見ると、 Ni の 3d 電子と Ag の 5s 電子がエネルギー的に近接しており、実験結果と同じく 3d 電子が s 電子と混成すると考えられる (図 4)。過去に行われた  $\text{Ag}_N\text{Co}^+$  ( $N=6-8$ ) の研究では、 18 電子系となる  $N=8$  で特異的に起こる強い sp-d 電子相互作用を指摘している[2]。本結果も 18 電子系の  $\text{Ag}_9\text{Ni}^+$  で特に d 電子が非局在化すると考えられる。

このようなクラスターの反応性が幾何構造や電子構造を反映する特徴は、ほかの遷移金属を添加した場合にも一部見られた。発表では  $M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$  の場合について報告する。

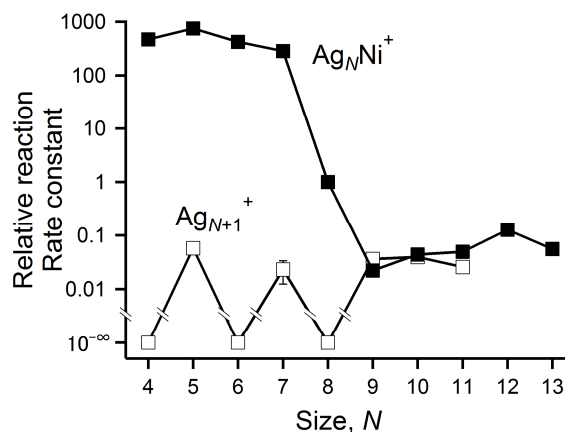


図 2.  $\text{Ag}_N\text{Ni}^+$  ( $N = 4-13$ ) と  $\text{Ag}_{N+1}^+$  ( $N = 4-11$ ) の相対反応速度定数。

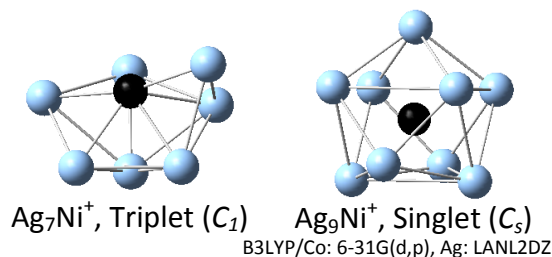


図 3. 密度汎関数法を用いて求めた  $\text{Ag}_7\text{Ni}^+$ ,  $\text{Ag}_9\text{Ni}^+$  の幾何構造。

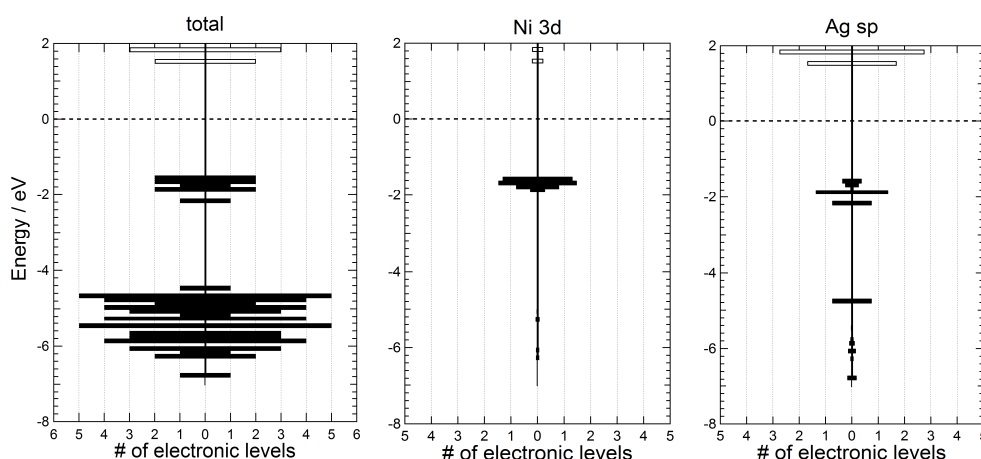


図 4. 密度汎関数法を用いて求めた  $\text{Ag}_9\text{Ni}^+$  (singlet) の電子構造。左から全電子, Ni の 3d 電子, Ag の s+p 電子について示している。

#### 【参考文献】

- [1] E. Janssens, S. Neukermans, H. M. T. Nguyen, M. T. Nguyen, and P. Lievens, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 113401 (2005).
- [2] K. Tono, A. Terasaki, T. Ohta, and T. Kondow, *Chem. Phys. Lett.* **449**, 276 (2007).