

Electronic and Geometric Structures of Transition-Metal-Doped Silver Clusters: Size- Dependent s-d Interaction Studied by Chemical Reaction and Anion Photoelectron Imaging

南川, 賢人

<https://hdl.handle.net/2324/4784408>

出版情報 : Kyushu University, 2021, 博士 (理学) , 課程博士
バージョン :
権利関係 :



氏 名 : 南川 賢人

論文名 : Electronic and Geometric Structures of Transition-Metal-Doped Silver Clusters: Size-Dependent s-d Interaction Studied by Chemical Reaction and Anion Photoelectron Imaging
(遷移金属添加銀クラスターの電子構造・幾何構造：化学反応と負イオン光電子イメージングによる s-d 相互作用のサイズ依存性探究)

区 分 : 甲

論文内容の要旨

遷移金属原子を含む合金クラスター中では、遷移金属原子の d 電子とホスト金属の s 電子が s-d 相互作用する。この相互作用が弱いと d 電子が遷移金属上に局在し、強いとクラスター全体に非局在化する。これら d 電子は化学的・物理的性質を決定付けるため、合金クラスターの物性探究には、d 電子の局在/非局在性の解明が重要な課題である。過去に、3d 遷移金属添加銀クラスター正イオン Ag_nM^+ ($\text{M} = \text{Sc}-\text{Ni}$) の光解離後のサイズ分布が調べられた結果、 $\text{M} = \text{Cr}$ と Mn を除き、3d 電子を含む価電子数が 18 個となるサイズ N (18 電子系) で存在量が多く、安定であることが報告された [E. Janssens *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* 94 (2005) 113401]。この特異的な安定性は、3d 電子が非局在化して電子閉殻構造を形成したためと解釈された。さらに Ag_nM^+ と酸素分子との気相反応実験で、安定種と予想された 18 電子系が反応性極小を取り、光解離実験と矛盾しない結果が報告された [S. Sarugaku *et al.*, *J. Phys. Chem. C* 123 (2019) 25890]。このように価電子数がクラスターの特性の鍵を握るのであれば、負イオン種 Ag_nM^- においても 18 電子系で特異的な安定性を示すはずである。そこで本研究では、 Ag_nM^- ($\text{M} = \text{Sc}-\text{Ni}$) と O_2 との反応実験を行い、18 電子系クラスターの化学的安定性を系統的に調べた。さらに、負イオン種ではレーザー光電子分光が適用できることに着眼し、光電子画像観測装置を新たに開発し、 Ag_nM^- の価電子構造の直接的な観測を試みた。以上の 2 種の実験に加え、密度汎関数理論 (Density Functional Theory: DFT) による量子化学計算を併用して、3d 電子の局在/非局在性の制御因子となる電子構造・幾何構造の解明を目的とした。

まず、 Ag_nM^- と酸素との反応実験では、反応生成物及び反応過程の解析を詳細に行った。小さいサイズでは、反応物クラスターのフラグメント化が主な反応経路であった。このような解離を引き起こす大きな余剰エネルギーは、Ag よりもむしろ添加原子 M が O_2 との反応サイトであることを示唆しており、M がクラスター表面に露出した幾何構造が推定される。この推定は、実際に DFT 計算でも確かめられた。M が内包された大きいサイズでは Ag が反応サイトとなり、主過程が O_2 付加反応へと変化した。このように、反応生成物の分析から幾何構造を同定した。(主論文 3 章)

次に、 Ag_nM^- と O_2 との反応性を周期表に沿って元素 M を変えながら系統的に調べた。図 1 に、測定した反応速度定数のサイズ依存性 (白丸) を、正イオンの結果 (黒丸) と共に示す。Sc、Ti、V 添加系負イオン種では、18 電子系 $\text{Ag}_{14}\text{Sc}^-$ 、 $\text{Ag}_{13}\text{Ti}^-$ 、 Ag_{12}V^- が反応性極小を示し、新たな安定種を発見した。DFT 計算による電子構造解析から、添加原子の 3d 軌道が、銀原子や添加原子の s 軌道と混成して非局在化し、クラスター全体に広がった 1S、1P、1D 超原子軌道の形成に寄与することが示された。一方で、Fe、Co、Ni 添加系負イオン種では、18 電子系 Ag_9Fe^- 、 Ag_8Co^- 、 Ag_7Ni^-

も高い反応性を示した。DFT 計算から、添加原子がクラスター表面に露出した幾何構造が最安定であり、その際、電子構造が開殻であることが分かった。以上の正・負イオン種の結果から、添加原子が内包されると 3d 電子の非局在化が促進されること、その際、3d 軌道も寄与して超原子軌道が形成されること、更に、超原子軌道が充満する価電子数で電子閉殻構造を持つ安定化学種が形成されることを突き止めた。なお、Cr、Mn 添加系では、3d 軌道の半閉殻構造の安定性が高く、3d 電子が局在すると考察した。(主論文 4 章)

上述の反応実験から、18 電子系 Ag_8Co^- は局在 3d 電子を持つと推察したが、この結果は光電子分光に基づく先行研究の報告[K. Tono *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* 449 (2007) 276]と矛盾した。そこで、本研究で得られた開殻電子構造を基に、 Ag_8Co^- の光電子スペクトルを最新の DFT 計算で再解析した。その結果、既報のスペクトルがむしろよく再現され、Co は内包されていないとした本研究の推論の妥当性が確認された。 Ag_NCo^- ($N = 6, 7$) の光電子スペクトルも同様の再解析で再現された。以上により既報の解釈を修正し、 Ag_NCo^- ($N \leq 8$) 中の 3d 電子が局在性であることを明らかにした。(主論文 5 章)

光電子分光は、負イオン種の電子構造研究の王道的手法である。そこで、本研究では新たに光電子画像観測装置を開発し、世界で初めて Ag_NM^- に適用した。波長 404 nm の直線偏光レーザーにより放出された 19 電子系 $\text{Ag}_{15}\text{Sc}^-$ からの光電子画像を図 2 に示す。光電子放出角度分布は、レーザー偏光軸 (ϵ) 方向に著しく偏った p 波の特徴を示している。この結果は、放出前の電子が s 型軌道を占有していることを示唆し、理論が予想する 2S 超原子軌道を裏付けている。さらに、画像の中心から輝点までの距離を光電子のエネルギーに焼き直して光電子スペクトルを描き、電子束縛エネルギー (EBE) を 1.90 eV と決定した。このように、軌道エネルギーと軌道角運動量の両面から超原子軌道の実測が可能となった。この手法で 18 電子系 $\text{Ag}_{14}\text{Sc}^-$ と 17 電子系 $\text{Ag}_{13}\text{Sc}^-$ の実験をさらに行った結果、18 電子系の EBE が 2.99 eV で最も大きく、 $\text{Ag}_{14}\text{Sc}^-$ が安定種であることが、反応性ばかりでなく電子構造の測定からも裏付けられた。Ti 添加系でも同様に、19 電子系の HOMO が 2S 軌道であり、18 電子系の EBE が最大となる結果を得た。V 添加系では、19 電子系での 2S 軌道の形成は見られなかったが、18 電子系の EBE が最大で安定種と確認できた。つまり、電子閉殻構造の形成が 3d 電子の非局在化を誘発したと考えられる。(主論文 6 章)

以上の通り、本研究では、酸素分子との反応性に加え、光電子画像観測法を実験手段とし、DFT 計算を用いて、これまで未解明だった Ag_NM^- の開殻/閉殻電子構造と添加原子の内包/露出構造を明らかにした。添加原子の内包が 3d 電子の非局在化を促進し、3d 軌道が寄与して超原子軌道が形成されることを突き止めた。とりわけ、18 電子閉殻構造形成による安定化学種 $\text{Ag}_{14}\text{Sc}^-$ 、 $\text{Ag}_{13}\text{Ti}^-$ 、 Ag_{12}V^- を新たに発見した。更に、これら超原子軌道のエネルギーと軌道角運動量を実験的に明らかにした。今後は、化学反応と光電子画像観測を組み合わせた本研究の方法論を様々なクラスター種に展開し、その電子構造と幾何構造を明らかにすることで、クラスターの特異な化学的・物理的性質の起源を解明できると期待できる。

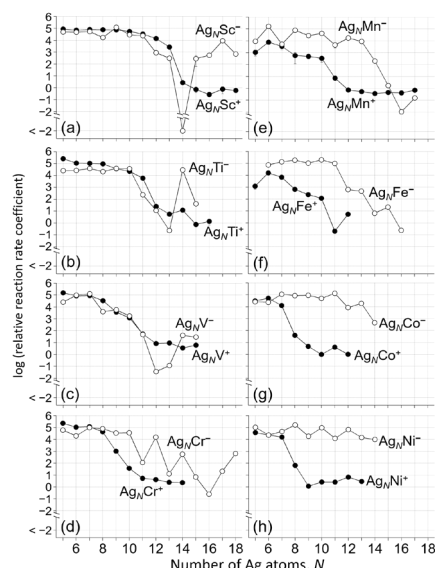


図 1. 酸素との反応の $\text{Ag}_N\text{M}^{+/-}$ ($M = \text{Sc-Ni}$) の相対反応速度定数

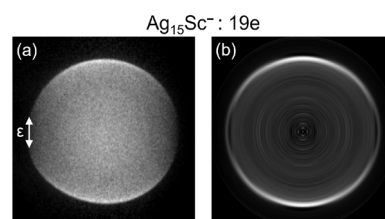


図 2. $\text{Ag}_{15}\text{Sc}^-$ の (a) 光電子 2 次元射影像と (b) 元の 3 次元分布の 2 次元断層像