

研究成果報告書

(国立情報学研究所の民間助成研究成果概要データベース・登録原稿)

研究テーマ (和文) AB		金属クラスターに添加された磁性原子の電子局在／非局在挙動			
研究テーマ (欧文) AZ		Localization vs. delocalization of electrons of a magnetic dopant atom in non-magnetic metal clusters			
研究氏 代表名 者	カタカナ CC	姓) テラサキ	名) アキラ	研究期間 B	2014 ~ 2016 年
	漢字 CB	寺 崎	亨	報告年度 YR	2016 年
	ローマ字 CZ	Terasaki	Akira	研究機関名	九州大学
研究代表者 CD 所属機関・職名		九州大学大学院理学研究院・教授			
<p>概要 EA (600 字～800 字程度にまとめてください。)</p> <p>ナノスケールの極微小な金属中における局在スピン-伝導電子間の相互作用の特徴を究明する目的で研究を行った。具体的には、非磁性金属 Ag のクラスター中に、Fe, Co, Ni など磁性原子が添加された物質群について、d 電子の局在／非局在性を明らかにする研究に取り組んだ。クラスターが構成する電子殻には、ホスト金属 Ag の最外殻 5s 電子の寄与が顕著だが、磁性原子の 3d 電子が非局在化して電子殻に寄与するか否かは自明ではない。特に系全体の価電子数が d 電子の局在／非局在性に影響するとの予測があり、その解明を目指した。</p> <p>実験では、開殻 3d 元素 M を一原子添加した Ag クラスターイオン ($Ag_M M^+$: $N = 3 \sim 18$ 程度) を真空中に生成し、質量分析法で特定のサイズ N (Ag 原子数) を選別し、反応速度定数を測定して酸素分子との反応性を評価した。この手法で、一般に開殻電子系では反応性が高く閉殻では低いことを利用して、電子構造のプローブを試みた。さらに、量子化学計算法で各クラスターの幾何構造・電子構造を理論解析し、実験結果を解釈した。</p> <p>実験の結果、Sc, Ti, V, Fe, Co, Ni を添加した場合に反応性が極小となるサイズが見られ、それらは $Ag_{16}Sc^+$, $Ag_{15}Ti^+$, $Ag_{14}V^+$, $Ag_{11}Fe^+$, $Ag_{10}Co^+$, Ag_9Ni^+ であった。これらはいずれも総価電子数 (Ag 5s 電子と磁性原子の 4s, 3d 電子の総数から正電荷の一電子を差し引いた数) が 18 電子のクラスター種であり、3d 電子が非局在化した結果、安定な閉殻 18 電子系が形成され、反応性が著しく低下したものと結論した。一方、Cr と Mn の添加では 18 電子系の特徴は現れず、3d 軌道が半閉殻であることがその原因と推測している。これらの成果は、物質中の電子の数がナノスケール物質中の s-d 相互作用の特性を決める重要な因子であることを見出した点で、学術的意義が高い。</p> <p>本研究は、当初、代表的な磁性元素である Fe, Co, Ni に着目して開始したが、Sc から Ni まで 8 種すべての開殻 3d 元素について系統的な研究を行うことができた点で、当初の想定を上回る成果を得た。これら一連の研究で指導学生が博士論文を完成し、Ni 添加の結果を既に速報誌に発表、すべての添加元素に関する成果をまとめた原著論文も発表予定である。</p>					
キーワード FA	銀クラスター	磁性不純物	s-d 軌道混成	イオン-分子反応	

(以下は記入しないでください。)

助成財団コード TA					研究課題番号 AA								
研究機関番号 AC					シート番号								

発表文献（この研究を発表した雑誌・図書について記入してください。）									
雑誌	論文標題 ^{GB}	Size-dependent reactivity of nickel-doped silver cluster cations toward oxygen: Electronic and geometric effects							
	著者名 ^{GA}	S. Sarugaku et al.	雑誌名 ^{GC}	Chemistry Letters					
	ページ ^{GF}	385~388	発行年 ^{GE}	2	0	1	7	巻号 ^{GD}	46
雑誌	論文標題 ^{GB}								
	著者名 ^{GA}		雑誌名 ^{GC}						
	ページ ^{GF}	~	発行年 ^{GE}					巻号 ^{GD}	
雑誌	論文標題 ^{GB}								
	著者名 ^{GA}		雑誌名 ^{GC}						
	ページ ^{GF}	~	発行年 ^{GE}					巻号 ^{GD}	
図書	著者名 ^{HA}								
	書名 ^{HC}								
	出版者 ^{HB}		発行年 ^{HD}					総ページ ^{HE}	
図書	著者名 ^{HA}								
	書名 ^{HC}								
	出版者 ^{HB}		発行年 ^{HD}					総ページ ^{HE}	

欧文概要 EZ

We investigated interaction between a localized electron spin on a magnetic impurity atom and conduction electrons in a host metal, i.e., s-d interaction, in the nanoscale size regime. Among such systems, we focused on transition-metal-doped silver cluster cations (Ag_NM^+), where M represents open 3d transition-metal elements ranging from Sc to Ni. One should note that it is not obvious whether 3d electrons of the transition metal are delocalized over the cluster or localized on the transition-metal atom. This study was motivated by the hypothesis that the total number of valence electrons in the cluster should affect the magnitude of s-d hybridization.

In the experiment, size-selected Ag_NM^+ ($M = \text{Sc-Ni}$) cluster cations in the size range of $N = 3-18$ were allowed to react with an oxygen molecule to measure a reaction-rate constant. The reactivity thus measured reflects electronic structures of the clusters; an open electronic shell would show high reactivity, whereas a closed one would show low reactivity. The experimental results were analyzed by referring to quantum chemical calculations on the geometric and electronic structures of each cluster.

The marked feature in the experimental results was that $\text{Ag}_{16}\text{Sc}^+$, $\text{Ag}_{15}\text{Ti}^+$, Ag_{14}V^+ , $\text{Ag}_{11}\text{Fe}^+$, $\text{Ag}_{10}\text{Co}^+$, and Ag_9Ni^+ exhibited a reactivity minimum as the size N was varied. All these clusters possess 18 valence electrons in total, including Ag 5s electrons, 4s and 3d electrons of the transition metal, and one less electron due to the positive charge. These reactivity minima are interpreted as a result of stabilization of the system via a closed electronic shell formed by 18 valence electrons with contribution of delocalized 3d electrons. In contrast, Ag_NCr^+ and Ag_NMn^+ did not show such a minimum probably due to half-filled nature of the 3d orbitals in the Cr and Mn atom. The present result reveals importance of the number of electrons in the system to characterize the nature of s-d interaction in the nanoscale regime.