

### 3d 遷移金属添加銀クラスター負イオン 18 電子系の光電子画像観測

(九大院理) ○西里将・橋本治暉・松本一陽・鈴木悠太・荒川雅・堀尾琢哉・寺寄亨  
Photoelectron imaging of 3d-transition-metal-doped silver cluster anions with 18 valence electrons

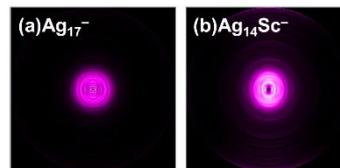
(Department of Chemistry, Kyushu University) ○Tasuku Nishizato, Haruki Hashimoto, Kazuaki Matsumoto, Yuta Suzuki, Masashi Arakawa, Takuya Horio, Akira Terasaki

The spherical jellium model predicts that valence electrons of metal clusters occupy so-called superatomic orbitals (1S, 1P, 1D, ...). In this study, we investigated 3d-transition metal (M = Sc–Ni) doped silver cluster anions,  $\text{Ag}_N\text{M}^-$ , with 18 valence electrons by photoelectron imaging. For instance, the vertical electron detachment energy of  $\text{Ag}_N\text{Sc}^-$  showed a local maximum at the size with 18 valence electrons. This is due to the delocalization of 3d electrons, which contributes to the formation of superatomic orbitals and 18-electron closed-shell structures ( $1\text{S}^21\text{P}^61\text{D}^{10}$ ). In this talk we present the electronic and geometric structures of a series of 3d-transition metal doped silver cluster anions with 18 valence electrons with the aid of density functional theory.

*Keywords* : Silver Cluster; 3d transition-metal-doped Silver Cluster; Photoelectron Imaging; Superatomic Orbitals; 18 Valence Electrons

貨幣金属クラスター中の価電子はジェリウムモデルのもとで超原子軌道 (1S,1P,1D,...)を形成することが報告されている[1]。その中でも 3d 遷移金属添加銀クラスター正イオン  $\text{Ag}_N\text{M}^+$  (M = Sc–Ni) の研究が Lievens らにより行われ[2]、前期遷移金属(M = Sc–V)では総価電子数が 18 個となるサイズにおいて特異的な安定性を示すことが光解離後の質量スペクトルに見出された。そこで我々は酸素分子との反応性を利用し、正負両イオン種  $\text{Ag}_N\text{M}^{+/}$ の安定性を調べたところ、18 電子則は電荷を問わず成立することを見出した[3]。このことは前期遷移金属の価電子が非局在化することで超原子軌道の形成に寄与し、 $1\text{S}^21\text{P}^61\text{D}^{10}$ のような電子閉殻構造を形成するためと推察される。しかし、いずれの実験においても直接的な電子構造の観測には至っていない。本研究では総価電子数が 18 個となる 3d 遷移金属添加銀クラスター負イオン  $\text{Ag}_N\text{M}^-$  (M = Sc–Ni) に対する光電子イメージングを行い、電子閉殻構造の形成について探究した。

例として、 $\text{Ag}_{17}^-$ ,  $\text{Ag}_{14}\text{Sc}^-$ の光電子画像を図 1 に示す。光電子脱離には波長 404 nm (3.07 eV) の CW レーザーを使用した。クラスターのサイズを変えながら測定を行った結果、VDE の値がこれらで極大となることが分かった。銀クラスター負イオンでは 18 電子系で VDE が極大を示すことが知られており、今回得られた結果と矛盾しない。以上から電子構造の観測により 3d 遷移金属添加種 18 電子系においても VDE が極大を示すことを見出した。密度汎関数理論による結果も踏まえ、一連の 3d 遷移金属添加種の電子・幾何構造を議論する。



**Figure 1**  
2D slices of photoelectron distributions for (a)  $\text{Ag}_{17}^-$  and (b)  $\text{Ag}_{14}\text{Sc}^-$ .

[1] de Heer, *Rev. Mod. Phys.*, **65**, 611 (1993). [2] Janssens *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 113401 (2005). [3] Minamikawa *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **24**, 1447 (2022).