

グラファイト上に担持された金クラスターの価電子状態

(東大院総合文化¹, 横国大工²) 佐野 光¹, 佐藤博史¹, 青木 優¹, 井上晶博²,
首藤健一², 増田 茂¹

Valence electronic states of Au clusters supported on graphite

(Univ. of Tokyo¹, Yokohama National Univ.²) Hikari Sano¹, Hirofumi Sato¹, Masaru Aoki¹, Akihiro Inoue²,
Ken-ichi Shudo², Shigeru Masuda¹

【序】

酸化物などに担持された Au ナノクラスターは高い触媒活性を示す[1]. Au クラスターが触媒作用を発現する要因として, クラスター/基板界面の電子状態によるとするモデルや, ある粒径に特有な電子状態によるとするモデルなどが提唱されている. 本研究では, クラスターとの相互作用が小さいグラファイト(HOPG)を基板とした. 走査トンネル顕微鏡(STM), 紫外光電子分光(UPS), 準安定原子電子分光(MAES)[2]を用いて, 反応に直接関わるクラスター表面の価電子状態の解析を行った. MAES では表面最外層の電子状態を選択的に観測することができる.

【実験】

DC スパッタ蒸着によって HOPG 基板上に Au クラスターを作製し, STM 像の観察を行った. その後, 超高真空電子分光装置[3]($\sim 2.0 \times 10^{-7}$ Pa)に導入し, 200°C の加熱によって清浄化したのち, UPS, MAES 測定を行った. また, 密度汎関数法(DFT)による第一原理計算は STATE[4]を用いて行った.

【結果と考察】

Fig. 1(a)に Au クラスター/グラファイトの STM 像を示す. 球状のクラスターが基板をほぼ覆っている. Fig. 1(b), (c)に Au クラスターの直径・高さのプロファイルを示す. 粒径に分布があるが, おおよそ直径 8 ± 4 nm, 高さ 2.5 ± 1.5 nm のクラスターが担持されている.

Fig. 2 にグラファイト, Au クラスター/グラファイト, Au 多結晶, Au(111)清浄面の He I 共鳴線($h\nu = 21.22$ eV)による UPS スペクトルを示す. 横軸はフェルミ準位(E_F)を基準とした結合エネルギー(E_B)である. グラファイトは帰属が確立されており[5], σ^* は伝導帯の二次電子由来のピークである. クラスター担持試料のスペクトルで $E_B = 4.5, 6.5$ eV にある 2 つのピークは金属 Au のピークよりも若干高エネルギー側にシフトしているが, Au 5d 状態に帰属できる. これは, 粒径 3.2 nm クラスターの UPS[6]ともよく対応している. また, Au(111)や Au 多結晶のスペクトルでは金属に特徴的な急勾配のフェルミ端が見えるの

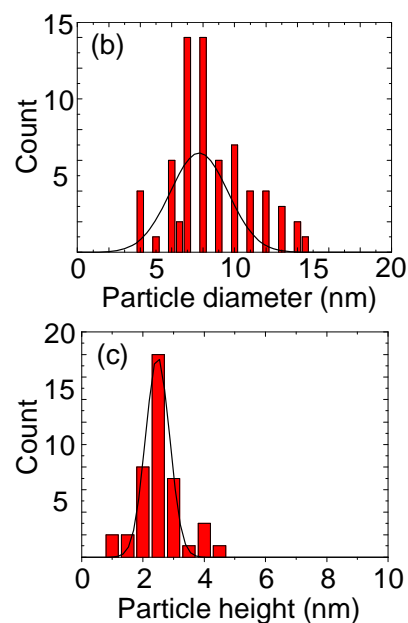
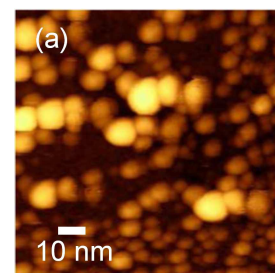


Fig. 1 (a) Au クラスター/HOPG の STM 像, (b) 粒径分布, (c) 高さ分布.

に対し、クラスターのフェルミ準位近傍の構造はなめらかである。

Fig. 3 にグラファイト, Au クラスタ/グラファイト, 金属 Au の $\text{He}^*(2^3\text{S}, 19.82 \text{ eV})$ による MAES スペクトルを示す. 金属 Au 面では, He^* は主に共鳴イオン化+オーグメント中和過程で脱励起し, スペクトルはブロードな構造を示す[7]. 一方, クラスタ担持試料では, $E_B = 3.3, 7.3 \text{ eV}$ に 2 つのピークが観測された. 励起エネルギーの異なる $\text{He}^*(2^3\text{S})$ と $\text{He}^*(2^1\text{S}, 20.62 \text{ eV})$ の MAES スペクトルを比較すると, 0.8 eV ピークがシフトしている. これは, He^* がクラスター上でペニングイオン化によって脱励起するからである. この結果は, クラスタの電子構造が金属的でないことを示唆するが, 詳細は低温での測定を行う必要がある. また, MAES で観測されたブロードな構造は UPS で測定された Au 5d のピーク (Fig. 1 の矢印) とは異なっている. Au_{75} クラスタの DFT 計算によると, sp 状態は 5d 状態より深いエネルギーまで広がって分布している. したがって, MAES で観測された構造は, sp 状態と帰属することができる. UPS では主に Au 5d 状態が強く観測されたが, MAES では sp 状態が強く観測された. これは, クラスタでは 5d 電子が原子に局在しており, sp 電子がクラスター表面から真空側にしみ出していることを示す.

今後, 先述した低温での分光測定や, 触媒反応に関わる CO などの吸着表面の分光測定を行う予定である.

- [1] M. Haruta et al., J. Catal. 115, 301 (1989).
- [2] Y. Harada et al., Chem. Rev. 97, 1897 (1997).
- [3] M. Aoki et al., J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 156, 383 (2007).
- [4] Y. Morikawa, Phys. Rev. B 51, 14802 (1995).
- [5] S. Masuda et al., Phys. Rev. B, 42, 3582 (1990).
- [6] A. Visikovskiy et al., Phys. Rev. B 83, 165428 (2011).
- [7] S. Masuda et al., Phys. Rev. A 80, 040901 (2009).

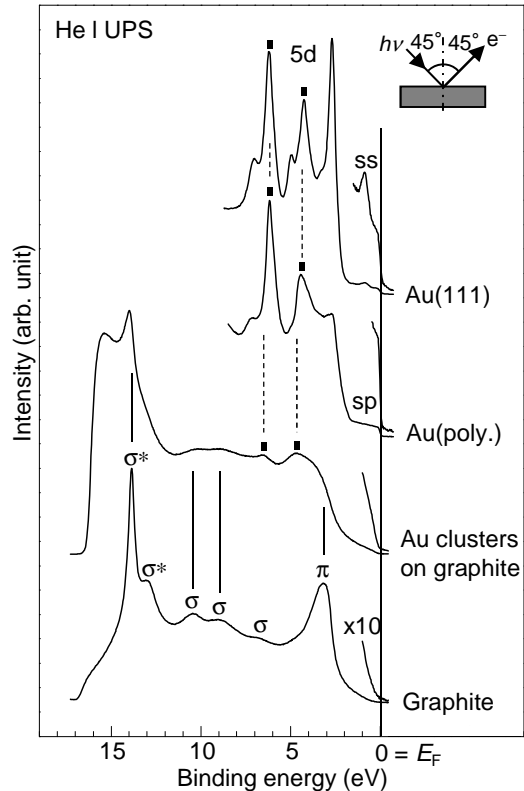


Fig. 2 Au クラスタ/HOPG の UPS スペクトル.

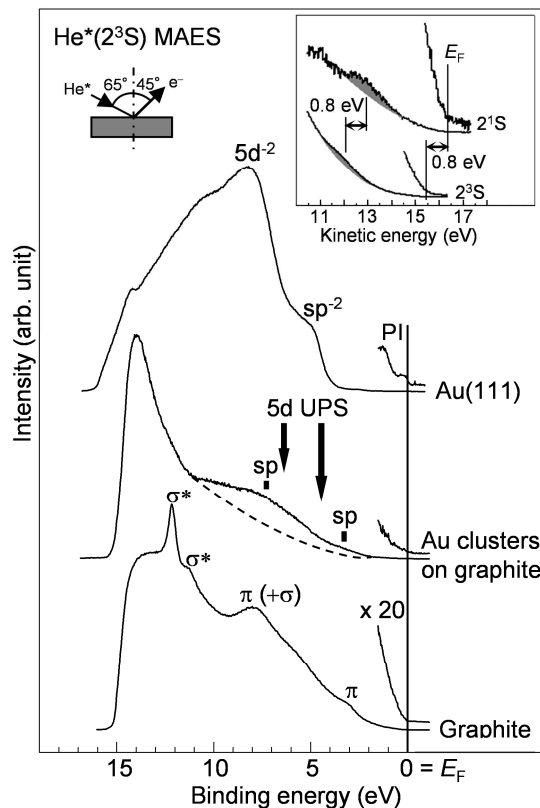


Fig. 3 Au クラスタ/HOPG の MAES スペクトル.