

2P084

酸化物クラスターと貴金属クラスター異種接合体の電子物性

(北大院理, 京大 ESICB) ○岩佐豪, 武次徹也

Electronic properties of a hetero-assembly of oxide and noble-metal nanoclusters

(Hokkaido Univ., Kyoto Univ. ESICB) ○Takeshi Iwasa, Tetsuya Taketsugu

【序】金属原子クラスターは、バルクとは異なる性質を示し反応性や電気・磁気・光特性はサイズや構造、あるいは組成に依存した多様性を示すことから様々な応用に向けた材料として期待される。通常これらのクラスターは気相中で合成されるが、材料利用のためには何らかの基板表面に蒸着する必要がある。その際の幾何・電子物性の変化から新たな性質が発現することが期待される。例えば以前に我々は超原子と呼ばれる原子様の物性を示す異種原子内包シリコンクラスターやアルミニウムクラスターから構成された異種接合体において、p-n接合などの半導体デバイスへの応用の可能性を示した[1,2]。他方、特に触媒の分野においては酸化物基板に担持された金属微粒子やクラスターの触媒活性が興味を持たれており、理論計算の側面からはその触媒反応機構の解明から新たな触媒として有望な材料の探索まで幅広い研究が行われている。今回は、基板表面としてよく用いられる酸化物のナノクラスターと貴金属ナノクラスターの異種接合体モデルの電子物性を超原子という観点も含めて調べた結果と共に、応用の可能性について報告する。

【計算】酸化物クラスター、金属クラスター、およびその異種接合体を RI-BP86/def-SV(P)の計算レベルで、TURBOMOLE 7.0 を用いて計算した。これらのクラスターの電気陰性度を中性、カチオン、アニオンのそれぞれの安定構造エネルギーから見積もった断熱イオン化エネルギーと電子親和力の平均として計算した。

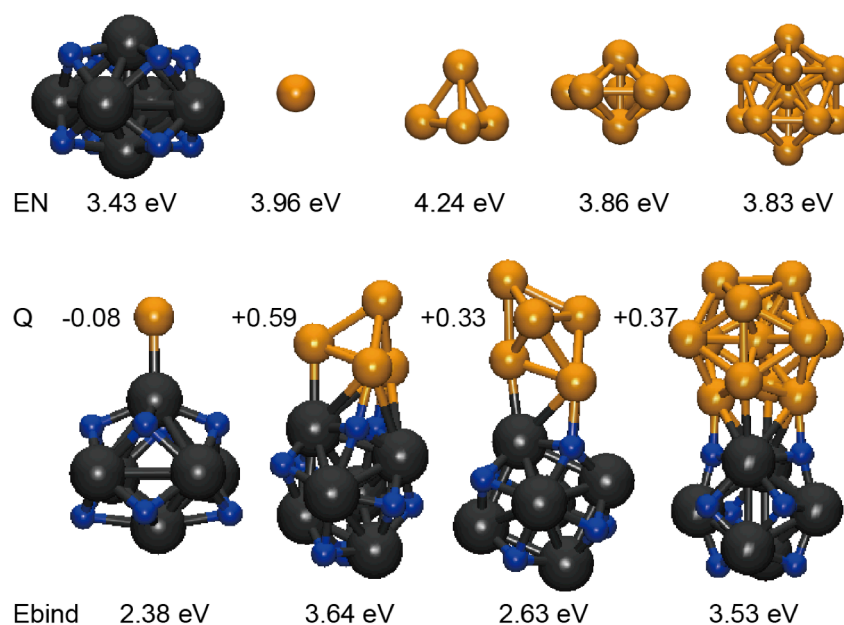


図 1. Ti_6O_8 , Cu_4 , Cu_7 , Cu_{13} の構造と電気陰性度 (EN), および $\text{Cu}_n\text{-Ti}_6\text{O}_8$ ($n = 1, 4, 7, 13$) の構造、結合エネルギー (E_{bind}), および Cu クラスターの電荷 (Q).

【結果と考察】 図 1

に酸化物クラスターとして Ti_6O_8 、金属クラスターとして Cu , Cu_4 , Cu_7 , Cu_{13} の安定構造と電

電気陰性度および Cu クラスターの電荷を示す。Cu₄, Cu₇, Cu₁₃ はそれぞれ 4s4p 軌道から構成される S,P,D... の対称性を持った超原子軌道を持ち、HOMO と LUMO は Cu₄ と Cu₇ では P に帰属でき、Cu₁₃ では D に帰属できる。電気陰性度は Cu₄ が最も大きいですが、Ti₆O₈ と接合した時の電荷は最も大きな正電荷を持つため、これらの異種接合の電荷移動は超原子的な観点からは予測不能と考えられる。それは、Cu クラスターの電子状態は 4s4p 軌道から構成される S や P 型の価電子であるが、一方の Ti₆O₈ ではこのような超原子としての描像が適さないためと考えられる。以前、シリコンクラスターは超原子的な軌道を持つが、価電子帯の軌道は中心の金属原子が支配するため異種接合体の電荷分布はクラスターの電気陰性度ではなく、中心金属の電気陰性度によって電荷分布が説明された。同様に、今回の異種接合の電荷分布は Cu と O の電気陰性度による記述が適しており、Cu₄₋₁₃ と Ti₆O₈ 接合に見られる Cu-O 結合では Cu が 0.5 程度の正電荷を持ち O が -1 に近い負電荷を帯びる。このような分極の強い結合箇所においては高い触媒活性が期待できると考えられる。

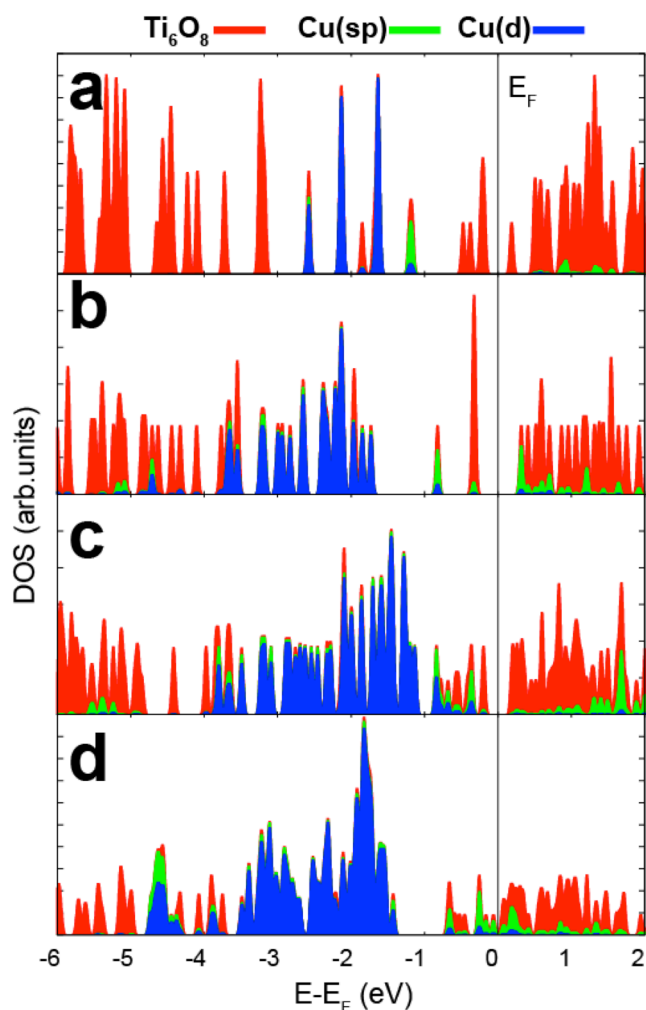


図 2. Cu_n-Ti₆O₈, n = (a) 1, (b) 4, (c) 7, (d) 13 の状態密度。エネルギーは E_F を基準にとり、赤、緑、青はそれぞれ Ti₆O₈、Cu(sp)、Cu(d) 軌道の寄与を表す。

次に各接合体の状態密度を図 2 に示す。HOMO-LUMO の中間地点を E_F とし、軌道エネルギーの値は E_F を基準にした。Cu クラスターの場合は HOMO-LUMO 近傍に Cu の電子状態が見られる。Cu の d 電子は Cu₇ の場合に最も HOMO に近くなっていることがわかる。d 電子バンドの中心は触媒活性と相関があること[3]から、例えば今回の例では Cu₇ の場合に最も水素の解離吸着が起りやすいことが期待される。当日はより詳細な解析とともに他の酸化物や貴金属の組み合わせについても報告する。

[1] T. Iwasa and A. Nakajima, J. Phys. Chem. C **116**, 14071 (2012). [2] T. Iwasa and A. Nakajima, J. Phys. Chem. C, **117**, 21551 (2013). [3] P. Hirunsit, K. Shimizu, R. Fukuda, S. Namuangruk, Y. Morikawa, and M. Ehara, J. Phys. Chem. C. **118**, 7996 (2014).