

金(111)面に吸着したパラジウムナノクラスターの電子状態 Pd nano clusters on Au(111)

遠藤 理^{1*}、中村 将志²、雨宮 健太³

¹東京農工工、〒184-8588 小金井市中町 2-24-16

²千葉大工、〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町 1-33

³KEK-PF、〒305-0801 つくば市大穂 1-1

Osamu Endo^{1*}, Masashi Nakamura², Kenta Amemiya³

¹Department of Organic and Polymer Materials Chemistry, Faculty of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology, Koganei, Tokyo 184-8588, Japan

²Department of Applied Chemistry and Biotechnology, Faculty of Engineering, Chiba University, Inage-ku, Chiba 263-8522, Japan

³Photon Factory, IMSS, KEK, Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan

1 はじめに

固体表面に形成した金属クラスターは、低次元的な金属状態を研究する興味深い試料である。金(111)清浄表面は最上層の原子が一軸方向に約 4%圧縮され $23x\sqrt{3}$ の長周期を示す再構成ヘリングボーンパターンを形成する。この表面にパラジウムなどの遷移金属を少量蒸着すると、エルボーと呼ばれる特徴的なサイトで核形成が起こり、単原子厚でナノサイズのクラスターが生じる[1]。パラジウムナノクラスターは炭化水素の水素化反応などの触媒や水素吸蔵材料として幅広く利用されており、クラスターサイズと触媒能や水素吸蔵能の関係が示唆されている[2]。本研究では金(111)表面におけるパラジウムナノクラスターの電子状態を明らかにするため、パラジウム L3 吸収端近傍 X 線吸収分光(Pd L3-XANES)測定を行った。

2 実験

Pd L3-XANES 測定は KEK-PF の BL-11B で全電子収量法により行った。超高真空中で Ar スパッタおよびアニールにより清浄化した金(111)面に、室温でパラジウムを蒸着した。金(111)清浄表面のスペクトルをバックグラウンドとし、パラジウム蒸着試料のスペクトルから除去した。また温度変化を調べるため 500 K と 650 K でそれぞれ 15 分加熱した。

3 結果および考察

図 1 に金(111)面に蒸着したパラジウムナノクラスターの Pd L3-XANES スペクトル(黒線)を示す。Pd 板の参照スペクトル(赤線)と比較すると、吸収端の立ち上がりに現れる white line のピーク位置が 0.5 eV 程度高エネルギー側にシフトしており、強度が減少している。4d 金属 L3 吸収端の white line は 2p

→4d 遷移に対応しており、その強度は d 電子の非占有度(d-hole 数)に比例する[3]。金パラジウム合金では金との電子状態の混合により d-hole 数が下がる(占有度が上がる)[4]。また、パラジウムナノ粒子ではサイズの減少に伴う配位数の減少によって d バンドが狭くなる結果、同様に d-hole 数が下がる[2]。金表面におけるパラジウムナノクラスターでは両者の効果があり d-hole 数が減少したと考えられる。

d-hole 数を見積もるため、white line 強度を積分した。その際 2p→5s 遷移の寄与を取り除くため、あらかじめ Pd L3-XAENS スペクトルから Ag L3-XANES スペクトルを、吸収端エネルギーが一致するようにシフトさせた後に減算した[4]。様々な被覆率の Pd/Au(111)に対し、edge-jump の高さから見積もった被覆率を横軸として d-hole 数を縦軸としたプロットを図 2 に示す。被覆率は電気化学的に吸着させて電気量から一層分を見積もった Pd/Au(111)のスペクトルを用いて規格化した。バルクの Pd における d-hole 数として 0.36[4,5]を採用した場合が左側の目盛、1.27[6]を採用した場合が右側の目盛に対応する。プロットした値は 0.36 目盛で 0.2~0.3 の間に分布しており、Au(50%)Pd(50%)、Au(25%)Pd(75%)合金(0.26、0.30[4])に相当する。パラジウムナノ粒子に対しては同様の見積もりが行われていないが、white line ピーク高さで代用すると、Pd/Au(111)とバルクのピーク高さ比~0.8 は粒径 1.3、2.8 nm の粒子~0.7、10.5 nm の~0.9 と比較的近い[3]。これらの粒径は初期吸着におけるパラジウムナノクラスターの粒径およそ 5 nm [1]と良く対応している。被覆率が上昇すると、クラスターサイズが増大し、Pd-Au 結合にたいして Pd-Pd 結合が優勢になることで、d-hole 数が増大してバルクの値に近づくものと考えられる。

図 3 は Pd/Au(111)の加熱による Pd L3-XANES スペクトルの変化である。金表面における炭化水素の脱水素反応が起こる 500~650 K [5]の加熱で、スペクトル全体の強度が減少しており、パラジウムが表面からバルクに拡散したことを示唆している。一方スペクトルの形状は変化しておらず、表面に残存したクラスターの電子状態はあまり変化していないと考えられる。

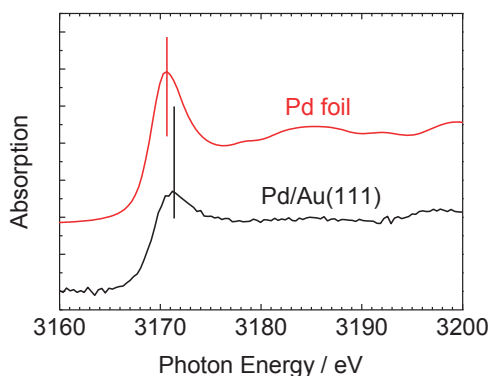


図 1 : Pd/Au(111)の Pd L3-XANES スペクトル。

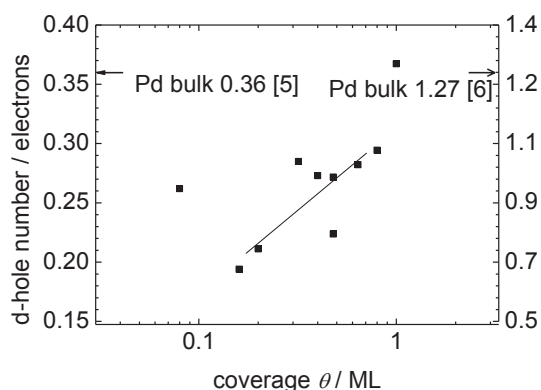


図 2 : Pd/Au(111) 被覆率に対する d-hole 数。

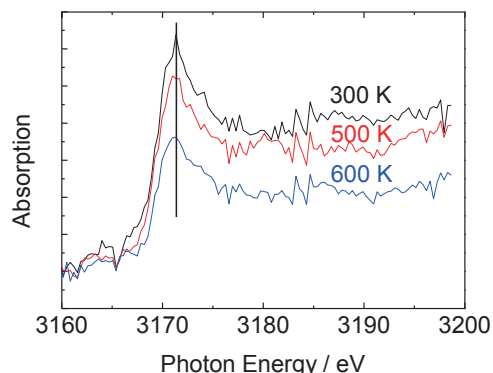


図 3 : Pd/Au(111)加熱後の Pd L3-XANES スペクトル。

4 まとめ

Au(111)面に蒸着したパラジウムナノクラスターの Pd L3-XANES 測定を行った結果、バルクと比較して d-hole 数が減少し d 電子の占有度が增大していることが明らかになった。

参考文献

- [1] C. Casari, et al., *Phys. Rev. B* **79**(2009)195402.
- [2] M. W. Tew et al., *J. Phys. Chem. C* **113**(2009)15140.
- [3] T. K. Sham, *Phys. Rev. B* **31**(1985)1888.
- [4] T. -U. Nahm et al., *Phys. Rev. B* **58**(1998)9817.
- [5] J. J. Vuillemin et al., *Phys. Rev. Lett.* **14**(1965)307.
- [6] J. Vogel et al., *Phys. Rev. B* **55**(1997)3663.
- [7] D. Zhong, et al., *Science* **334**(2011)213.

* oendo@cc.tuat.ac.jp