

1P150

貴金属クラスターのヘテロ接合効果に関する理論的研究

(阪大院理*、阪大極限センター**) ○奥村光隆*、木下昌典*、藪下広高*、北河康隆*、川上 貴資*、山口兆**

【序】 貴金属を超微粒子化することにより、様々な触媒活性が発現することが知られている。これらの触媒活性は、貴金属超微粒子のサイズのみならず、担持される触媒担体の特徴によって大きく変化することが知られている。さらに、戸嶋らの研究によると貴金属クラスターを異種貴金属によって創成する際にも core/shell 構造などのような異なる貴金属が分離して一つのクラスターを構成するときにも著しい触媒活性の増大が観測されることが報告されている。これらの系では、異種原子間の接合が系内に存在することから、触媒活性の実験結果を解析するために、core/shell 構造を有する Pt/Pd や Pd/Au クラスターや Pd クラスターの CNT 内表面に対する相互作用を第一原理計算により検討しヘテロ接合による触媒機能変化を理論的に解明することを行った。

【計算手法】 モデルの計算に対しては、Gaussian03 を用いた。全ての計算手法には UB3LYP 法を用い、貴金属原子には LANL2DZ、C, Si, H 原子には 6-31G* を O 原子には 6-31+G* を用いた。また一部の系の構造最適記に関しては Dmol³ を用いた。またこのプログラムを用いた場合には、計算手法に PW91 法を用い、基底関数には DNP を利用した。

【結果と考察】 検討した Pt, Pd, Au, Pt/Pd 及び Pd/Au の 13 量体クラスターは図 1(a) に示した。Mulliken 密度解析を行うと、単一元素クラスター表面の貴金属原子は、その大きさには差異があるものの負に帯電していることが明らかになった。つまり、M₁₃ 内で電荷分極が起こっていることを示唆している。これらの結果は表 1 に示した。

次に、core/shell 構造の N/M₁₂ クラスターの電子状態を検討した。これらの計算結果から、core/shell 構造に用いた元素の電気陰性度の序列に従って電荷移動が同一原子のクラスターの場合よりも大きな電荷移動が起こることにより、クラスター表面の電荷分布が変化することが明らかになった。この際、ヘテロ接合による再分配された電子は、差分電荷密度分布解析によると core 部と shell 部の接合部分の電荷密度が増大していることを示している。このような効果により、クラスター表面の電子状態が、単一金属クラスターの電子状態をさらに変化させることが可能であることを明らかにした。

38 量体クラスターについても一部検討を行ったところ、単一元素クラスターであっても 13 量体クラスターよりも、大きな負の表面電荷を持つことが明らかになった。この結果は、このような電荷分極はクラスターのサイズによって変化することを示している。さらに 38 量体内部の 6 原子を Pt 原子で置換したところ、13 量体の場合と同様に Pd 原子から Pt 原子への電荷移動により、クラスター表面の電荷分布に大きな変化が見られた。特に、クラスターの (111) 表面に対応する面の中心原子の Mulliken 電荷密度は正の値を示し、表面に正と負の異なる符号を持つ Mulliken 電荷密度を有する原子が現れることが明らかになった。

次に、Pd 原子クラスターと単層カーボンナノチューブ（以下 CNT と略）との相互作用を検討することにした。モデル構造は図 1 (b) に示した。ここでは、CNT (4, 4) と CNT (5, 5) と呼ばれるサイズの異なる 2 種類の CNT を検討した。これらの CNT の内壁面に Pd 原子クラスターを導入した場合の結果を検討したところ、CNT (4, 4) の場合には単一 Pd 原子を導入した際には 0.17kcal/mol 程度の安定化しか起こらず、さらに導入するクラスターサイズを 2, 3 個と増大させた場合には、安定化が起こらないことが明らかになった。ただし、Pd クラスターを CNT 内に導入することにより、基底スピン状態が孤立クラスターでは三重項であったものが、一重項に変化することが明らかになった。また、CNT (5, 5) 内部に Pd 原子を導入すると、およそ 6.34kcal/mol と CNT (4, 4) の場合よりも大きな相互作用を示すものの、導入した Pd 原子の Mulliken 電荷密度は殆ど 0.0 であり、CNT であってもグラファイトと同様に、強いヘテロ接合が得られないことが明らかになった。これらの結果は強い相互作用を持つヘテロ接合では、電荷移動に基づく電子状態を発現できることを示していると共に、CNT 内部という抑制された空間内にクラスターを導入することにより、強い相互作用は見られないものの、クラスターの基底スピン状態を変化させるという電子状態変化を発現することも明らかになった。MCM-41 等への貴金属クラスターの導入を検討した他のモデルの結果については当日発表する。

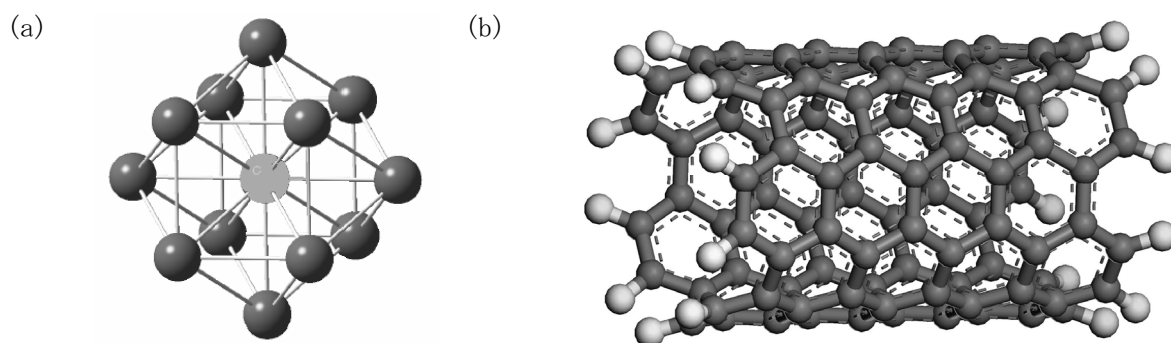


図 1 (a)13 量体クラスターのモデル構造、(b)CNT(5,5)のモデル構造

表 1 . 十三量体及び三十八量体クラスターの Mulliken 電荷密度

| atom | Pd ₁₃ | Pt-Pd ₁₂ | Pt ₁₃ | Pd-Pt ₁₂ | Au ₁₃ | Pd-Au ₁₂ |
|------------------------|------------------|---------------------|-----------------------------------|---------------------|------------------|---------------------|
| core | 0.827 | -0.059 | 2.731 | 3.353 | 5.481 | 6.185 |
| average of shell | -0.069 | 0.052 | -0.228 | -0.279 | -0.457 | -0.515 |
| atom | Pd ₃₈ | | Pt ₆ -Pd ₃₂ | | | |
| core | 1.970 | | 0.232 | | | |
| avg. of surface edge | -0.345 | | 0.383 | | | |
| avg. of surface center | -0.378 | | -0.187 | | | |