

4P067

金クラスター上での塩素原子の吸着特性の理論的研究

(阪大院・理¹, CREST²) 多田 幸平¹, 坂田 晃平¹, 北河 康隆¹, 川上 貴資¹, 山中 秀介¹, ○奥村 光隆^{1,2}

【序】金の粒径が 5nm 以下の超微粒子を金属酸化物に担持したものは金超微粒子担持触媒と呼ばれる。金超微粒子担持触媒は、-70°Cの低温でも一酸化炭素の酸化反応に対して高い活性を示すという他の貴金属担持触媒には見られない特異な触媒活性を有している。他の貴金属担持触媒の調製法として知られる含浸法で調製した金担持触媒は金粒子径が大きくなり、高活性な触媒とならない。高活性な金微粒子担持触媒を調製するには金超微粒子の凝集を抑えるために、調製中に前駆体から還元等により塩素を除去するか前駆体として塩素を含まない金化合物を用いなくてはならない。このような、金担持触媒調製時における塩素による金粒子の凝集促進はよく知られたことであるが、その詳細な機構についての明快な説明は未だなされていない。そこで、この問題への理論的アプローチとして、中性金クラスターに塩化物イオンが吸着したモデルに対して第一原理計算を行い、金クラスターの電荷・構造が塩化物イオンの吸着によりどう変化するか検証した。

【計算手法】全ての計算は、密度汎関数法で行った。交換汎関数、相関汎関数共に PBE (Perdew-Burke-Enzerhof) を使用し、開殻系に対しては制限計算で、閉殻系に対しては非制限計算で計算した。金の基底関数には LANL2DZ を使用し、塩素の基底関数には 6-31+G* を使用した。計算プログラムには GAUSSIAN03 を用いた。

【結果と考察】Au₂, Au₃, Au₄, Au₅ の最安定構造の金クラスターに塩化物イオンが 1 つだけ吸着したモデルクラスター (Au_nCl, n=2,3,4,5) に対して計算を行った。得られたモデルクラスター (Au_nCl, n=2,3,4,5) の安定構造を図 1 の A,D~J に示した。スピン多重度は、金原子数が偶数のものは 1 重項、奇数のものは 2 重項である。塩化物イオンの吸着による大きな構造変化は見られなかったが、クラスター内の平均金原子間距離は長くなる傾向が見られ (表 1)、Au-Au 結合が伸張し、塩化物イオンの吸着により弱くなることが確認された。

次に、Au₂ クラスターに結合する塩化物イオン数を 2 つ、3 つと増やしていく計算を行った。Au₂Cl₂²⁻モデルクラスターに対しては安定構造が得られた (図 1 B,C) が、Au₂Cl₃³⁻モデルクラスターには安定構造が見出せなかった。Au₂Cl 分子と Au₂Cl₂²⁻分子中の Au-Cl 結合の結合エネルギーを比較すると Au₂Cl₂²⁻モデルクラスター中の Au-Cl 結合の方が Au₂Clモデルクラスター中の Au-Cl 結合よりも結合距離がさらに伸張していることが分かった。

次に、殻構造をとる金クラスターの最小モデルである正二十面体型 Au₁₃ クラスターへの塩化物イオン吸着についても議論した。このモデルの基底スピン多重度は 6 重項とした。まず、top, bridge, hollow のいずれのサイトに吸着するのが最も安定なのかを検証した。結果として、top サイトへの吸着が最も安定だということが分かり、hollow サイトへ塩化物イオンが吸着した安定構造は存在しないことが分かった。次に、top サイトに吸着する塩化物イオンを 2 つ、3 つと増やしていった。Au₁₃Cl₂²⁻モデルクラスターでは 2 通りの、Au₁₃Cl₃³⁻モデルクラスターでは 9 通りの安定構造が得られた。それらの一部を図 1 L,M,N に示した。Au₁₃Cl₃³⁻モデルクラスターのいくつ

かの安定構造では殻構造が崩壊しているのが見られた (図 1 N)。Au₁₃ クラスタにおいても塩化物イオン吸着数が増えると Au-Cl 結合及び Au-Au 結合が弱くなっていくことがわかった。

以上の結果に見られる Au-Au 結合及び Au-Cl 結合の不安定化は、塩化物イオンの吸着により金クラスタの電荷状態が変化するためと考えられる (表 1)。つまり、金クラスタに塩化物イオンが吸着すると、塩化物イオンから金クラスタへ電荷供与が起こる。それにより金クラスタがアニオン性になり、Au-Au 結合及び Au-Cl 結合が不安定化するものと考えられる。

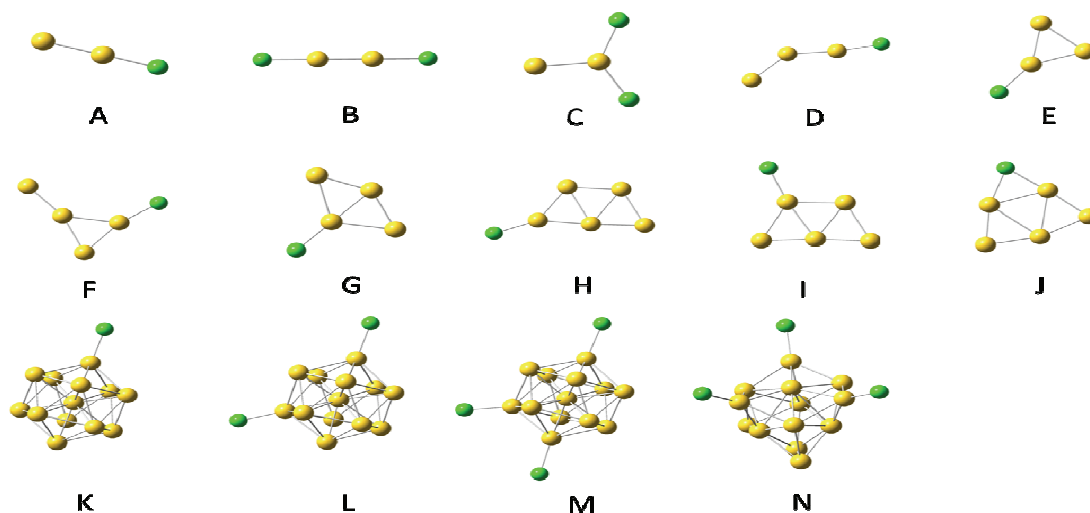


図 1 Au_nCl_m^{m-}モデルクラスタの安定構造。A;Au₂Cl⁻、B,C;Au₂Cl₂²⁻、D,E;Au₃Cl⁻、F,G;Au₄Cl⁻、H,I,J;Au₅Cl⁻、K;塩化物イオンが top に吸着した Au₁₃Cl⁻モデルクラスタ、L;Au₁₃Cl₂²⁻モデルクラスタ、M;殻構造を維持した Au₁₃Cl₃³⁻モデルクラスタ、N;殻構造が崩壊した Au₁₃Cl₃³⁻モデルクラスタ

表 1. Au_nCl_m^{m-}モデルクラスタの最安定 Au_nクラスタからの平均金原子間距離の伸び ΔR と金クラスタ上のマリケン電荷

分子式	構造	ΔR / Å	金クラスタ上のマリケン電荷 /a.u.
Au ₂ Cl ⁻	A	0.046	-0.748
Au ₃ Cl ⁻	D	0.030	-0.813
	E	0.138	-0.826
Au ₄ Cl ⁻	F	-0.025	-0.857
	G	0.060	-0.837
	H	0.010	-0.826
Au ₅ Cl ⁻	I	0.025	-0.852
	J	0.122	-1.197
Au ₁₃ Cl ⁻	K	0.006	-0.805
Au ₁₃ Cl ₂ ²⁻	L	0.015	-1.676