

1P109

H_{Au_n}Cl モデル分子からの Cl 脱離機構に対する理論的研究

(阪大院・理) 多田 幸平, 林 祥生, 坂田 晃平, 北河 康隆, 川上 貴資, 山中 秀介, 奥村 光隆

【序】金を粒径 5nm 以下で金属残化物に担持したものは金担持触媒と呼ばれる。金担持触媒には、例えば-70℃の低温でも一酸化炭素の酸化反応に対して活性を示すといった、他の貴金属担持触媒には見られない特異な触媒活性が見出されている。金を粒径 5nm 以下で金属酸化物に担持するには、中和や水素ガスによる還元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。そして、塩素による金微粒子凝集機構を正しく理解するためには、塩素が除去されることにより凝集がおこらなくなること、塩素が脱離していく機構も調べる必要がある。そのための準備として、H_{Au_n}Cl モデル分子からの HCl 分子脱離反応を用いて、密度汎関数理論 (DFT) に基づく量子化学計算において度々問題になる、「基底関数依存性」と「汎関数依存性」を検証した。

【計算手法】計算プログラムには Gaussian09 を用いた。金の基底関数依存性を調べるために、SDD、LANL2DZ、CEP-31G、def2-QZVPD、aug-cc-pVQZ を用い、各々対応した擬ポテンシャルも使用した。塩素の基底関数依存性を調べるためには、6-31+G**, 6-31G**, LANL2DZ(d,p) を用い、LANL2DZ(d,p) に対してのみ、対応する擬ポテンシャルを用いた。交換・相関汎関数依存性については、PBEPBE、BLYP、PBE0、B3LYP、LC-wPBE、CAM-B3LYP を用いて調べた。

【結果と考察】n=2 の場合のモデル反応を図 1 に示す。

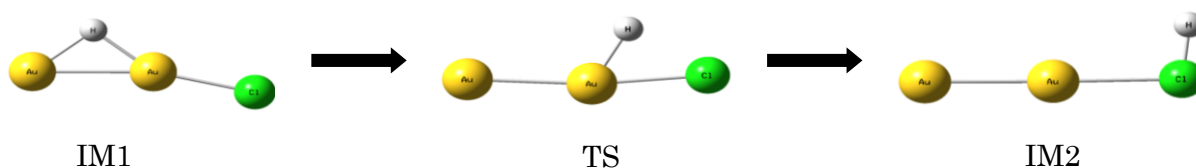


図 1 H_{Au₂}Cl モデル分子から HCl 分子が脱離するモデル反応系。黄が金原子を、緑が塩素原子を、白が水素原子を表している。

まず、金の基底関数依存性について述べる。いずれの基底関数においても図 1 に示した中間体構造 (IM1、IM2) 及び遷移状態構造 (TS) が収束した。得られた活性化エネルギーは表 1 に示した。基底関数依存性は大きくないが、LANL2DZ や CEP-31G よりも SDD の方が def2-QZVPD や aug-cc-pVQZ に近い値を与えることが分かった。

次に、塩素の基底関数依存性について述べる。この場合も同様に、図 1 に示した全ての構造が収束し、構造に対する基底関数依存性は見られなかった。また、表 1 に示した活性化エネルギーについても依存性は見られなかった。

最後に、汎関数依存性について述べる。いずれの交換・相関汎関数を用いても図 1 に示した構造は収束し、構造への汎関数依存性はあらわれなかった。各交換・相関汎関数で得られた構造に対して CCSD(T)/def2-QZVPD レベルで一点計算を行い、それにより見積もられる活性化エネルギー $E_a(\text{CCSD(T)})$ と、DFT により見積もられた $E_a(\text{DFT})$ を比較した。結果は、表 2 に示した。pure-DFT よりも hybrid-DFT の方が CCSD(T) に近い値を与える傾向があり、特に PBE0 が CCSD(T) とよく一致した。他の n の場合については、当日発表する。

表 1 H_{Au}Cl モデル反応系における活性化エネルギー E_a の基底関数依存性。水素の基底関数には、6-31+G** を用い、交換・相関汎関数には PBE0 を用いた。

basis set for Au	basis set for Cl	E_a^a /kcalmol ⁻¹
SDD	6-31+G**	26.92
LANL2DZ	6-31+G**	25.50
CEP-31G	6-31+G**	27.56
def2-QZVPD	6-31+G**	26.87
aug-cc-pVQZ	6-31+G**	26.73
SDD	6-31+G**	26.92
SDD	6-31G**	26.72
SDD	LANL2DZ(d,p)	26.91

a) $E_a = E(\text{TS}) - E(\text{IM1})$

表 2 H_{Au}Cl モデル反応系における活性化エネルギー E_a の交換・相関汎関数依存性。水素と塩素の基底には 6-31+G** を用いた。金の基底には DFT の場合に SDD を、CCSD(T) の場合に def2-QZVPD を使用した。エネルギーの単位は全て kcalmol⁻¹。

交換・相関汎関数	$E_a(\text{DFT})$	$E_a(\text{CCSD(T)})$	$E_a(\text{DFT}) - E_a(\text{CCSD(T)})$
PBEPBE	21.71	27.04	-5.33
BLYP	20.66	26.89	-6.23
PBE0	26.92	26.63	0.29
B3LYP	24.93	26.79	-1.86
LC-wPBE	35.89	26.42	9.47
CAM-B3LYP	29.81	26.51	3.30