

3P134

線形応答関数による塩素原子吸着金クラスターの電子構造解析

(大阪大院・理¹, 豊田理化学研究所², 大阪大学・蛋白研³) ○植田 洗生¹, 多田 幸平¹, 小見 恭平¹,
山中 秀介¹, 川上 貴資¹, 北河 康隆¹, 中村 春木³, 山口 兆², 奥村 光隆¹

Analysis of electronic structure of chlorine adsorbed gold clusters based on linear response function

(Osaka Univ¹, TOYOTA Research Institute²) ○Koki Ueda¹, Kohei Tada¹, Kyohei Komi¹,
Shusuke Yamanaka¹, Takashi Kawakami¹, Yasutaka Kitagawa¹, Haruki Nakamura¹,
Kizashi Yamaguchi², Mitsutaka Okumura¹

【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低温でも CO 酸化触媒として高い活性を示すなど、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。金を超微粒子として金属酸化物に担持させるには塩素を含まない前駆体を用いるか、中和や水素ガスによる水素還元等の塩素除去操作を行う必要がある。塩素が残留する調製法で作られた金担持触媒は金粒子径が大きくなり、触媒活性が低下する。このような塩素による金粒子の凝集促進はよく知られているが、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。特に本研究では水素による塩素除去機構に着目し、塩素が吸着した金クラスターに Cl がアタックし HCl が脱離する分子脱離反応を仮定し、Au_n 分子モデルの塩素吸着および水素吸着位置の相関をいくつかの Au_n, Au_nCl モデル分子の線形応答関数で見る事により、塩素および水素の吸着状態の予測を試みた。

【解析手法】線形応答関数には、Kohn-Sham 密度汎関数理論の解を使用し、仮想的な摂動 $\delta v(\mathbf{r})$ に対する密度揺動 $\delta\rho(\mathbf{r}')$ 、

$$\delta\rho(\mathbf{r}')/\delta v(\mathbf{r})$$

を一次の摂動論の範囲で計算した。この線形応答関数は担持や置換による相互作用のような環境の変化を $\delta v(\mathbf{r})$ で、それに対するクラスターの電子構造の変化を $\delta\rho(\mathbf{r}')$ で表す。金クラスターの線形応答関数を見る事で、塩素が吸着した場合の密度変化とそれによる次の水素吸着可能サイトを予想する。

計算プログラムとして、構造最適化計算には、Gaussian09 を用いた。線形応答関数は、本研究室で書いたコードを拡張版 GAMESS に実装し、計算を行った。金の基底関数には LANL08(f) を塩素および水素の基底関数には 6-31G** を用いた。

【結果】Au₄, Au₅, Au₆ の最安定構造を求め、金クラスターに塩素が 1 つ吸着したモデルクラスターと、さらに水素が 1 つ吸着したモデルクラスターを計算し、Au₄, Au₅, Au₆ に対して線形応答解析を行った。また同様に塩化物イオンと水素イオンが吸着するモデルについても計算した。得られた結果の一部である Au_n, Au_nCl, HAu_nCl (n=3-6) の安定構造を図 1~図 3 に示す。

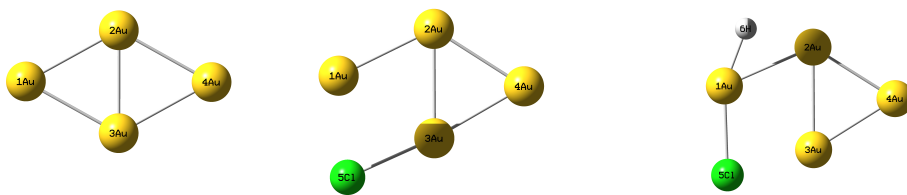


図 1 Au_4 , Au_4Cl , HAu_4Cl の最安定構造

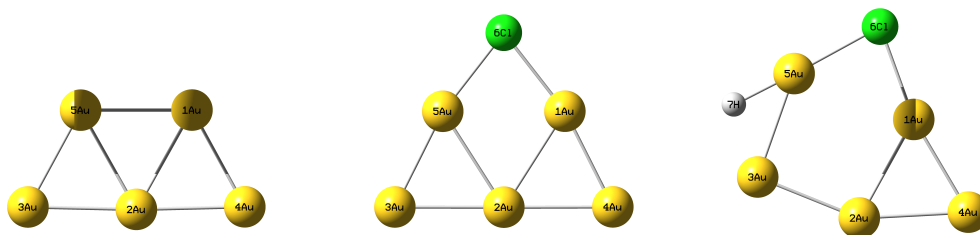


図 2 Au_5 , Au_5Cl , HAu_5Cl の最安定構造

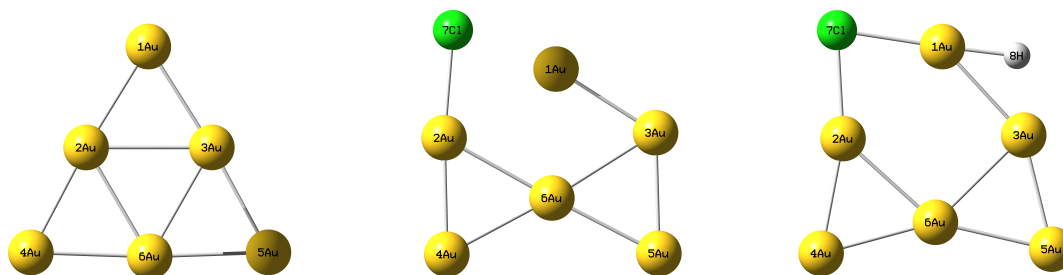


図 3 Au_6 , Au_6Cl , HAu_6Cl の最安定構造

塩素と水素の吸着による構造変化は、 Au_4 は小さいものだったが、 Au_5 , Au_6 には構造変化が見られた。次に Au_4 の線形応答関数を図 4 に示す。

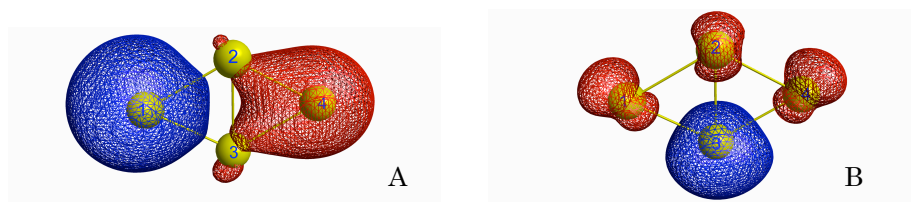


図 4 Au_4 の線形応答関数(A,B)

線形応答関数のプロットにおいて閾値は 0.01 を用いた。そのため等値面 $\delta\rho(\mathbf{r}') = -0.01$ が青、 $\delta\rho(\mathbf{r}') = +0.01$ が赤を表している。塩素原子の接近のような電子に対する引力ポテンシャルが摂動の場合、 $\delta\rho(\mathbf{r}')/\delta v(\mathbf{r}) < 0$ は電荷密度の増加を表し、 $\delta\rho(\mathbf{r}')/\delta v(\mathbf{r}) > 0$ は電荷密度の減少を表す。図 4 の A は金原子 1 に摂動を加えることにより金原子 4 に大きく揺動、ここでは分極が発生することを示す。図 4 の B は金原子 3 に加えた摂動により金原子 1, 2, 4 に分極が発生するということ分かる。