

2P037

Car-Parrinello 分子動力学法による Au₈ 金クラスター及び Au₇Cu クラスターの一酸化炭素酸化過程の追跡

(分子科学研究所¹、京都大学触媒・電池元素戦略拠点ユニット²、ストラスブール大学³)

○小泉健一^{1,2}, Mauro Boero³, 信定克幸^{1,2}

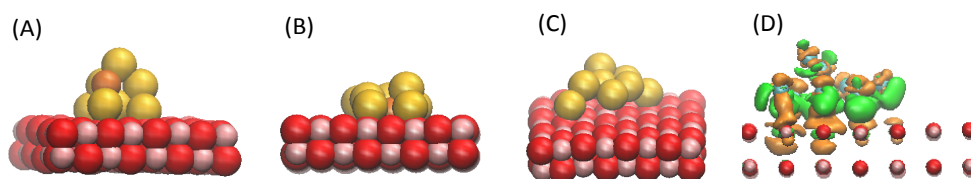
Car-Parrinello dynamics study on oxidation mechanism of CO on Au₈ and Au₇Cu alloy clusters

(IMS¹, ESICB², IPCMS³) ○ Kenichi Koizumi^{1,2}, Mauro Boero³, Katsuyuki Nobusada^{1,2}

[序] 春田等によって金ナノ粒子の一酸化炭素酸化触媒反応が発見されて以来[1]、金ナノ粒子、金クラスターの触媒反応における実験、理論両面での研究がおこなわれてきた。金クラスターの場合、八原子よりも大きなクラスターでの CO 酸化触媒活性が報告されてきた。クラスターの形状および酸化反応の詳細なメカニズムについては実験によるアプローチだけでは不十分であり、シミュレーションによって原子の振る舞いを直接観察し、その電子状態を解析することが有効になってくる。例えば Au₁₃ のクラスターは実験では正二十面体型や立方八面体型が仮定されていたが、近年の第一原理分子動力学の計算では、不定形なアモルファス型が真空中では安定であり、定まった形状を持たないことが指摘されて来ている[2]。これは温度を露に取り込み、化学結合の組み替えを記述できる第一原理分子動力学が有効な情報を与えた例と言える。その一方で、高価な金を安価な元素で置き換えることにより元素を有効利用しようという研究が進んできている。このため今回は、触媒活性を示す最小単位である Au₈ クラスターとその一原子を銅原子に置換しドーブしたクラスターの触媒活性について第一原理分子動力学法を用いて解析を行った。

[計算の詳細] 周期境界条件下において 128 原子、二層の MgO 表面スラブモデルを用いその上に Au₈ クラスター、Au₇Cu クラスターを置いて、室温(300K)において分子動力学を実行し、クラスターの形状を定めた。分子動力学には密度汎関数理論に基づいた Car-Parrinello 型の分子動力学を用いた。Au には精度を検証した上で *semicore* を含んだ Hartwigsen-Goedecker-Hutter 型の擬ポテンシャルを用い[3]、Cu、Mg については *semicore* を含んだノルム保存型擬ポテンシャル、C、O にもノルム保存型擬ポテンシャルを用いた[4]。これらのポテンシャルは過去にも他の系の計算に用いられ、検証を経たものである。Nose'-Hoover chain 法により 300K の温度コントロールを行った。CO や O₂ の吸着過程には拘束の動力学を基礎とした Blue-moon ensemble の自由エネルギー・サンプリング法を用い吸着過程の自由エネルギープロファイルを求めた。汎関数は静的な計算、動的な計算で先行研究に多く使われている GGA-PBE を用いた。

[計算結果] 金の擬ポテンシャルの精度を検証するため、 Au_4 、 Au_8 、 Au_{13} 、 Au_{20} の真空中、室温でのシミュレーションを行った。 Au_4 、 Au_8 、 Au_{20} についてはクラスターの形状に大きな変化は見られず、望ましい結合距離を再現することを確認した。 Au_{13} 、正二十面体型については、形状が崩れアモルファス状に構造変化した。これは先行の第一原理分子動力学法による結果を再現したものと考えられる。金の擬ポテンシャルの有効性を十分確認した上でスラブモデル上のクラスターのシミュレーションを行った。現在、第一原理分子動力学法による先行研究として Bongiorno 等による金クラスター上での CO 酸化反応シミュレーションがある[5]。ここでは立体構造を持った Au_8 クラスター(ナゲット構造)が用いられており、シミュレーションの間、この構造を保っていることが報告されている。我々の今回のシミュレーションでは初期構造にナゲット型を用いたが、5ps の短時間に MgO 表面上のクラスターは構造変化し Au_8 は平面型、 Au_7Cu は銅の位置が移動し平面型及び、歪んだピラミッド型構造に自発的に構造変化することを発見した(図参)。 Au_8 の構造変化は真空中では見られず表面との相互作用によるものであることが明らかとなった。差分電荷密度の解析では表面の電荷密度は減少しクラスター側の電荷密度が上昇していることから、クラスター側に電荷移動が起こることによってクラスターの反結合性が高まり、室温での構造変化が引き起こされていることが明らかとなった。クラスター表面上での CO 酸化過程を解析するため Blue-moon ensemble 法を用い CO の吸着過程をシミュレートしたが Au_8 、 Au_7Cu とともに 0.6eV のバリアを超えても吸着は見られず、現段階では CO のクラスターへの吸着確率は低いと予想される。このため O_2 が最初にクラスターに吸着しクラスター表面で吸着した O_2 が CO と反応することが予想され、現在 O_2 の吸着過程のシミュレーションを行っている。結果を当日発表したい。



(図: (A) ピラミッド型の Au_7Cu クラスター, (B)平面型 Au_7Cu クラスター, (C)平面型の Au_8 クラスター。全て室温下で構造変化したもの。(D) MgO 上 Au_8 クラスターの差電荷密度。オレンジは減少、緑は増加。)

[1] M.Haruta, N.Yamada, T.Kobayashi, and S.Iijima, J. Catal, 115, 301 (1989)

[2] E.C.Beret, L.M.Ghiringhelli, and M.Scheffler, Faraday discuss. 152, 153 (2011)

[3] C.Hartwig, S.Goedecker, and J.Hutter, Phys. Rev. B 58, 3641 (1998)

[4] N.Troullier and J.L.Martins, Phys. Rev. B 43, 1993 (1991)

[5] A.Bongiorno and U.Landman Phys. Rev. Lett. 95, 106102 (2005)