

## 2P092

### 酸化物表面の原子欠陥と金属クラスターの吸着エネルギー

#### – エネルギー密度解析法による理論的研究 –

(<sup>1</sup>早大理工研,<sup>2</sup>早大先進理工,<sup>3</sup>京大 ESICB, <sup>4</sup>JST-CREST) ○石川 敦之<sup>1</sup>, 出牛 史子<sup>2</sup>, 中井 浩巳<sup>1,4</sup>

### Adsorption of metal cluster on clean and defective metal oxide surface

#### – theoretical study by energy density analysis –

(<sup>1</sup>Research Institute of Science and Engineering, Waseda Univ., <sup>2</sup>School of Advanced Science and Engineering, Waseda Univ., <sup>3</sup>ESICB Kyoto Univ., <sup>4</sup>JST-CREST) Atsushi Ishikawa<sup>1</sup>, Fumiko Deushi<sup>2</sup>, Hiromi Nakai<sup>1,4</sup>

**【緒言】** 現在、多くの不均一系触媒系で金属クラスター・金属微粒子を金属酸化物や多孔性物質などへ担持することが行われている。最近の研究では、担体は単なる支持体としてではなく、金属の電子状態を変化させたり、酸素原子などの供給源となっているなどの例が報告されている。このような金属-担体相互作用は、触媒反応メカニズムを大きく左右することから、新しい触媒を設計するうえで必須となる知見と考えられつつある。このような担体として、MgO, ZnO, CeO<sub>2</sub>, ZrO, TiO<sub>2</sub> など、多くの金属酸化物がその熱的・構造的・化学的安定から広く利用されてきた。これら金属酸化物は、化合物としての種類の豊富さに加え、(111)面や(100)面などの結晶面の違いや、corner、terrace、step サイトなどの表面不均一性など、表面化学特有の自由度も含んでおり金属-担体相互作用を画一的にとらえることは困難である。

上記のような酸化物表面と吸着子との相互作用を理解するうえで、量子化学計算による基礎的知見は大きな役割を果たすものと期待できる。その際、電子状態を議論する上で、電荷だけではなくエネルギー成分に基づいた解析法は既存の量子化学による解析に新しい側面を与えるものと考えられる。本研究はこのような視点から、当研究室で開発・発展が行われてきたエネルギー密度解析法(energy density analysis: EDA)を金属-酸化物表面系へと適用する。

**【手法】** EDA 法では、全系のエネルギー  $E$  を系を構成する各原子に分割する。すなわち、 $A$  番目の原子のエネルギー  $E^A$  は以下のようなになる[1]。

$$E = \sum_A^{atom} E^A \quad (1)$$

$$E^A = E_{NN}^A + E_{KIN}^A + E_{Ne}^A + E_{CLB}^A + E_{XC}^A \quad (2)$$

ここで、 $E_{NN}^A$ ,  $E_{KIN}^A$ ,  $E_{Ne}^A$ ,  $E_{CLB}^A$ ,  $E_{XC}^A$  はそれぞれ原子  $A$  の核間反発エネルギー項、運動エネルギー項、核電子引力エネルギー項、Coulomb 反発エネルギーおよび交換相関エネルギー項である。

本研究では、密度汎関数法(DFT)により求めたエネルギーに対して構成原子への分割を行った。MgO 表面に対する Au<sub>8</sub> クラスターの吸着を計算対象とし、基底関数には、Mg, O に対して 6-31G(d)、Au に対しては Los-Alamos ECP + valence basis set を用いた。構造最適化は Gaussian09 で行い、EDA 法の計算は Gaussian09 と GAMESS2012 で行った。

**【結果と考察】** 酸化物表面における担体効果の一例として、本研究では Au/MgO 系を検討した。この系において興味深いのは MgO における酸素欠陥の役割であり、欠陥は金属クラスターの吸着を強める触媒としてのパフォーマンスを改善することが実験的に知られている[2]。本研究では、このような酸素欠陥の役割に焦点を当てて理論研究を行った。

Figure 1 に、Au<sub>8</sub> クラスタによる CO 酸化反応のポテンシャルエネルギー曲線を示す。ここで、酸素欠陥を持つ MgO (Mg<sub>36</sub>O<sub>36</sub>) と持たない MgO (Mg<sub>36</sub>O<sub>35</sub>) の双方を担体として検討した。この結果から、a) MgO に担持した場合、活性化エネルギーが大幅に減少し、反応エネルギーも増大する、b) 酸素欠陥の有無による活性化エネルギー・反応エネルギーの変化は大きくない、ことがわかる。すなわち、酸素欠陥は活性化エネルギーを減少させる効果を持っているわけではない。

次に、酸素欠陥が Au<sub>8</sub> の吸着に与える影響を検討するため、Au<sub>8</sub> と MgO の相互作用エネルギーを解析した。Table 1 に、Au<sub>8</sub> が欠陥のない MgO (Mg<sub>36</sub>O<sub>36</sub>) と欠陥のある MgO (Mg<sub>36</sub>O<sub>35</sub>) へと吸着した際の計算結果を示す。ここで、EDA 法を用いて、Au<sub>8</sub> と MgO の相互作用エネルギーを Au<sub>8</sub> 部分と MgO 部分に分割した。その結果、Au<sub>8</sub> の吸着に伴い Au<sub>8</sub> 部分が安定化し、逆に MgO 部分が不安定化していることが明らかとなった。さらに、欠陥がある場合の不安定化は清浄表面の不安定化に比べて大幅に小さい。このことが、欠陥を持つ MgO は Au<sub>8</sub> と強く相互作用していることの原因となっている。

上記のような MgO 部分の不安定化は、欠陥部分に局在化した軌道(欠陥軌道)のエネルギーから理解することができる。Figure 1 に、吸着に関与する frontier 軌道のエネルギー図を示す。

MgO に欠陥がある場合、欠陥軌道(HOMO)はエネルギー的に高い位置にあり、この軌道から Au<sub>8</sub> の LUMO へと電子が移動するのは比較的容易である。一方、清浄表面ではよりエネルギー的に深い軌道から電子を移動する必要がある。このことが、欠陥の有無が MgO 部分の不安定化に大きな違いをもたらすことが説明できる。

以上のように、本研究では EDA 法を用いて吸着エネルギーの分割を行うことにより、酸素欠陥が金属クラスターの吸着を促進するメカニズムの一端を明らかにすることができた。

## 参考文献

[1] H. Nakai, *Chem.Phys.Lett.*, **363**, 73 (2002) [2] M.Arenz, U.Landman, U.Heiz, *ChemPhysChem*, **7**, 1871 (2006).

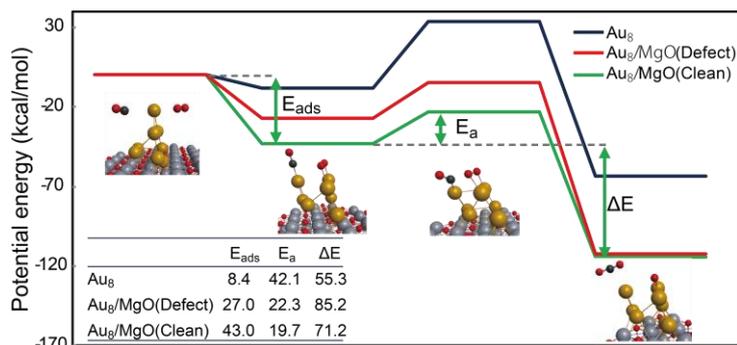


Figure 1. Potential energy curves for the CO oxidation reaction by MgO-supported Au<sub>8</sub> cluster.

Table 1. Decomposition of the Au-MgO interaction energy for defective and non-defective MgO.

	Au part (kcal/mol)	MgO part (kcal/mol)	Total (kcal/mol)
Au <sub>8</sub> /Mg <sub>36</sub> O <sub>36</sub> (w/o defect)	-144.4	132.4	13.7
Au <sub>8</sub> /Mg <sub>36</sub> O <sub>35</sub> (w/ defect)	-116.3	62.1	54.3

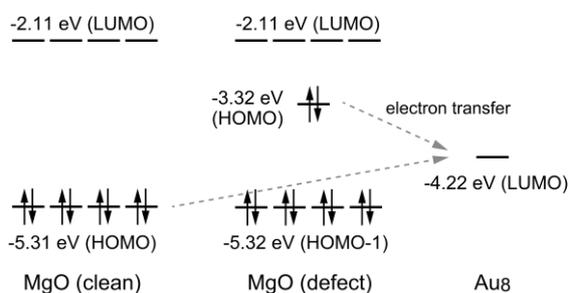


Figure 2. Frontier orbitals of clean MgO, defective MgO, and Au<sub>8</sub> cluster.