

金属表面へ吸着した NO の構造と振動スペクトルに関する 理論的研究：DAM 法の応用

(京大院工) ○松宗 憲彦・倉本 圭・中辻 博

【序】

一酸化窒素 (NO) は、多くの金属表面へ解離的あるいは分子的に吸着することが知られている。白金をはじめとする金属表面へ一酸化窒素が吸着する際の構造に関しては、今までに様々な方法・技術により議論されているが、はっきりとした結論はない。金属表面へ吸着した分子の振動スペクトルや、異なる吸着サイトにおける熱的安定性を議論するためには、表面と吸着種との電子移動を正しく記述することが不可欠である。本研究では、DAM 法を用いて、白金・パラジウム・ニッケル表面に吸着した NO の振動スペクトルのシフト、熱的安定性、吸着構造に関して考察し、実験結果との比較も行った。

【方法】

本研究では、10 族金属 (Pt・Pd・Ni) の (111) 表面上に NO が吸着する際の振動スペクトルの解析および各吸着サイトの熱的安定性の比較を B3LYP 法と DAM(Dipped Adcluster Model)法を組み合わせで行った。計算を行った吸着サイトは、on-top site・two fold(bridge) site・three-fold fcc(hcp) hollow site (図 1 参照) で、各サイトにおいて表面に対して垂直に吸着する linear 形・傾いて吸着する bent 形の 2 つの吸着構造を考え、highest-spin coupling model(N=1)で計算した。基底関数は LANL2DZdp を用いた。Pt・Pd・Ni 間の距離はそれぞれ、 2.77 \AA ・ 2.75 \AA ・ 2.49 \AA に固定し、その他の構造は最適化を行った。クラスターモデルには $M_3(3,0)$ 、 $M_4(4,0)$ 、 $M_4(3,1)$ 、 $M_7(7,0)$ ($M=\text{Pt, Pd, Ni}$) の 4 種類を用いた。(図 2 参照)

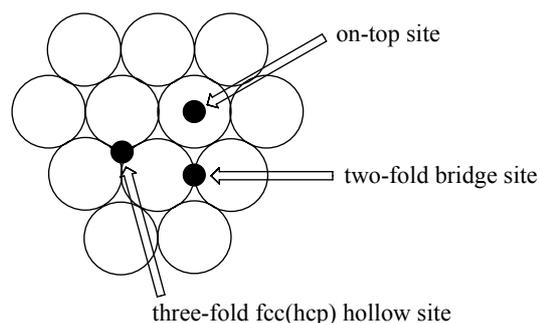


図 1 金属表面の NO 分子の吸着サイト

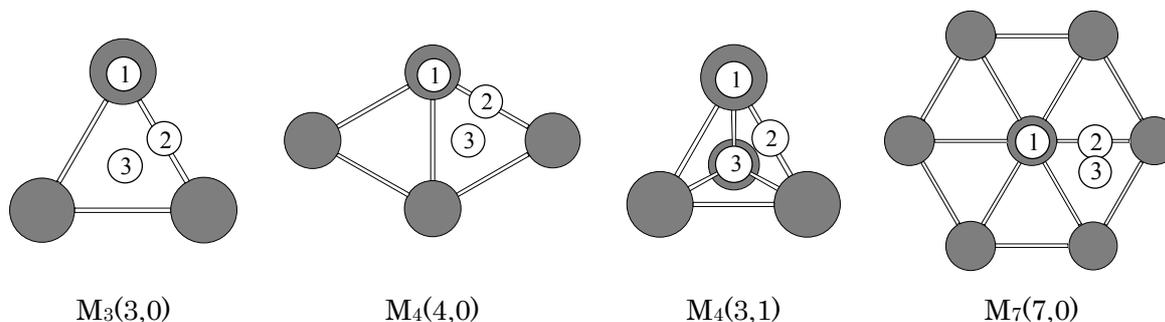
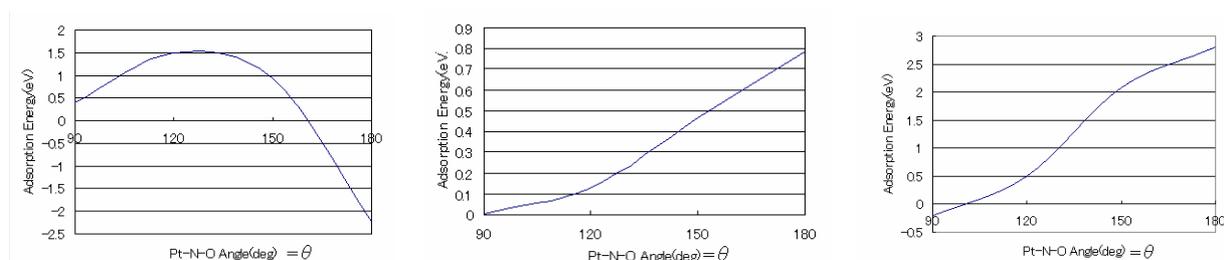


図 2 用いた 4 種のクラスターモデル

- ① on-top site ② two-fold bridge site
③ three-fold fcc hollow site

【結果と考察】

3つの吸着サイトにおいて Pt-N-O の角度を変化させ、ポテンシャルカーブを描いた結果を図3に示す。すると、on-top では bent 形 (Pt-N-O の角度は 120° 付近)、他の吸着形では linear 形であることが分かった。次に、Pt₇ クラスタモデルの結果を表1に示す。我々の計算結果は、吸着エネルギーに関しては three-fold fcc (NO は linear) が 2.94eV、two-fold (linear) が 2.02eV、on-top (bent) が 1.70eV であった。よって、three-fold fcc への吸着がエネルギー的に最も安定である。つまり NO は Pt(111)表面に、低被覆率時には three-fold fcc にまず吸着するものと考えられる。一方、NO の伸縮振動数は three-fold で 1503cm⁻¹、two-fold で 1648cm⁻¹、on-top で 1762cm⁻¹ であった。これより、EELS や IRAS の実験で低被覆率時に観察された 1500cm⁻¹ 前後のピークは three-fold fcc のもので、被覆率が高くなるにつれて観察された新しい 1700cm⁻¹ 前後のピークは on-top のものであろうと判断でき、実験結果をより深く理解できる結果を得た。なお、これらの値のクラスタモデル依存性は見られなかった。一方、クラスタモデルを用いた場合には吸着エネルギー、振動数ともに実験結果を説明できるような値は得られなかった。この事は DAM の重要性を示している。本発表では、詳細な吸着構造および電子状態についての解析の報告も行う。



On-top site では bent 形 Two-fold site では linear 形 three-fold site では linear 形
 図3 白金 (1 1 1) 表面の各吸着サイトにおける吸着形について

【まとめ】

DAM 法による結果は実験結果と矛盾せず、従来のクラスタモデルより吸着エネルギー、吸着構造、NO 振動数の正確な結果を得ることができた。

表1. Pt₇ クラスタモデルにおける、各吸着サイトの計算値と実験値の比較

(DAM: Dipped Adcluster Model, CM: Cluster Model)

		Three-fold fcc	Two-fold	On-top
吸着エネルギー (eV)	DAM	2.94	2.02	1.70
	CM	4.02	吸着せず	2.50
振動数(cm ⁻¹)	DAM	1503	1648	1762
	CM	1835	吸着せず	1789
	Exptl. [1]	1476-1516	1700-1725	1700-1725
N-O 結合長(Å)	DAM	1.22	1.20	1.17

[1] F.Garin, Appli. Catal. **222** (2001) 183-219