

## 4P115 銅表面上の NO の拡散メカニズムの DFT モデル計算

(北大院工<sup>1</sup>・京大VBL<sup>2</sup>) 井山 哲二<sup>1</sup>, 川畑 弘<sup>2</sup>, 田地川 浩人<sup>1</sup>

### 【序】

銅触媒は、吸着した一酸化窒素分子の電子状態を著しく活性化し、効率よく還元することができる触媒として知られている。そのため、銅-NOの相互作用について、HREELS、2フォトンエミッション、およびシンクロトロンIR等により、古くから多くの実験が行われている。これまでの研究により、NOとCuが相互作用することにより、メタルからNO分子の $\pi^*$ 軌道への電子の移動が起き、N-O結合が弱くなり、その結果、NOが活性されると考えられているが、その詳細なメカニズムについては、まったくわかっていない。また、理論計算からのアプローチでは、銅の単原子モデルが使用されており、大きいクラスターとNOの相互作用については、ほとんどわかっていない。

本研究では、銅クラスターに吸着したNO分子の電子状態を密度汎関数法により計算し、その相互作用について、理論的解明を試みた。また、モデルクラスター表面でのNO分子の拡散過程のメカニズムについて考察した。

### 【計算方法】

Cu原子9個および19個からなるモデルクラスターモデルにより、Cu(100)面およびCu(111)面モデルを構築し、その表面の中心銅原子へNO分子を吸着させ、NOと銅表面との相互作用を理論的に解明した。計算はすべて、B3LYP/LANL2DZレベルのDFT計算により行った。<sup>1)</sup> また、拡散のメカニズムを明らかにするため、Cu(100)面について、2つの拡散経路を、Cu(111)面については3つの拡散経路を、それぞれ考慮し、NO吸着および拡散のポテンシャルエネルギーカーブを計算し、拡散過程の理論的解明を行った。

### 【結果と考察】

NOの吸着構造および吸着による電子構造の変化を求めため、Cu原子9個および19個からなる銅クラスターにNOを吸着させ、その構造を最適化した。その吸着構造を図1に示す。Cu<sub>9</sub>への吸着の場合、表面から、1.921Åの位置に、Cu-N-O角=122.6度のベント構造で吸着した。

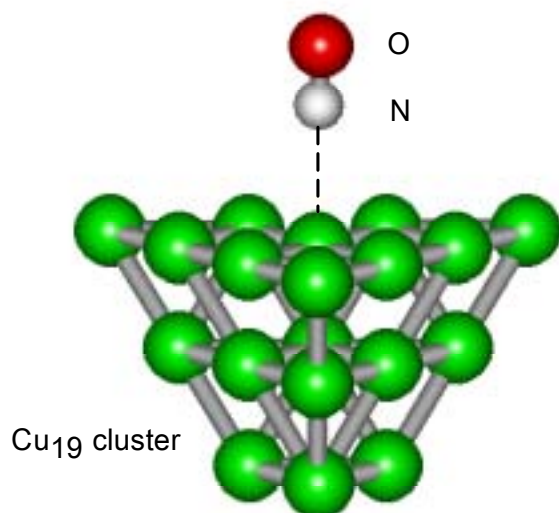


図 1.  $\text{Cu}_{19}$  に吸着した NO の最適化構造。B3LYP/6-311G(d,p) レベルでの計算。

また、NO の原子間距離は、吸着前と後で、1.148 Å から 1.179 Å へ、わずかに伸びた。吸着後の N および O 原子の電荷は、-0.27 および -0.13 となり、Cu 表面への吸着により NO 分子は、およそ -0.40 の負の電荷を持つことが示された。これは、Cu から NO 分子の  $\pi^*$  軌道に電子の back-donation が起こるためであり、これまでの実験からの予測を支持するものである。

比較のため、Cu 原子 1 つに吸着した NO 分子 (すなわち、Cu-NO binary complex) について、構造最適化を行い、各原子の電荷を計算した。その結果、Cu、N および O 原子の電荷は、それぞれ、-0.11, -0.15, および +0.26 となり、Cu のクラスター ( $\text{Cu}_9$ ) の場合と、電荷の分布が大きく異なることが得られた。このことは、Cu 単原子と NO の相互作用モデルは、表面相互作用を直接反映してないことを示している。

銅モデルクラスター上での NO 分子の拡散メカニズムを明らかにするため、Cu(100) 面について、NO 分子の移動の活性化エネルギーを計算した。その結果、最も低い経路として、8.8 kcal/mol の活性化エネルギーで移動可能であることを明らかにした。また、Cu(111) 面においては、8.3 kcal/mol と求められた。拡散のメカニズムについて、議論する。

1) H. Tachikawa, T. Iyama and T. Hamabayashi, *Elec. J. Theoret. Chem.* 2, 263-267 (1997)

2) H. Tachikawa, H. Kawabata and T. Iyama, *J. Mol. Catalysis* (submitted)