

3P093

銅表面 Cu(111)上の NO の拡散メカニズム

: DFT モデル計算によるアプローチ

(北大院工¹・京大VBL²) 井山 哲二¹, 川畑 弘², 田地川 浩人¹

【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 π^* 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。¹⁾ 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Figure 1に示す。Cu₉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。

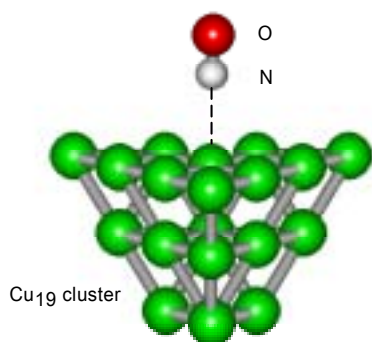


図1. Optimized structure of NO on Cu₁₉ surface calculated at the B3LYP/6-311G(d,p) level.

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 π^* 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。

計算の結果、吸着サイトとして、2-fold、4-fold、および0n-topサイトの3つの吸着サイトが存在することが、明らかになった。それぞれのサイトへのNOの吸着エネルギーは、8.3、13.1、および12.1 kcal/molであり、2-foldサイトが最も安定なサイトであった。

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（Cu₉）の場合と、電荷の分布が大きく異なることが結果が得られた。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い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分子の拡散の活性化エネルギーを計算した。拡散経路として、2-fold 0n-top 2-fold サイトへの経路（Path-a）および、4-fold 0n-top 4-fold サイトへの拡散経路（Path-b）の二つの経路を取り扱った。その結果、Path-a および Path-b についての拡散の活性化エネルギーとして、それぞれ、4.8 kcal/mol および 8.8 kcal/mol が得られた。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。

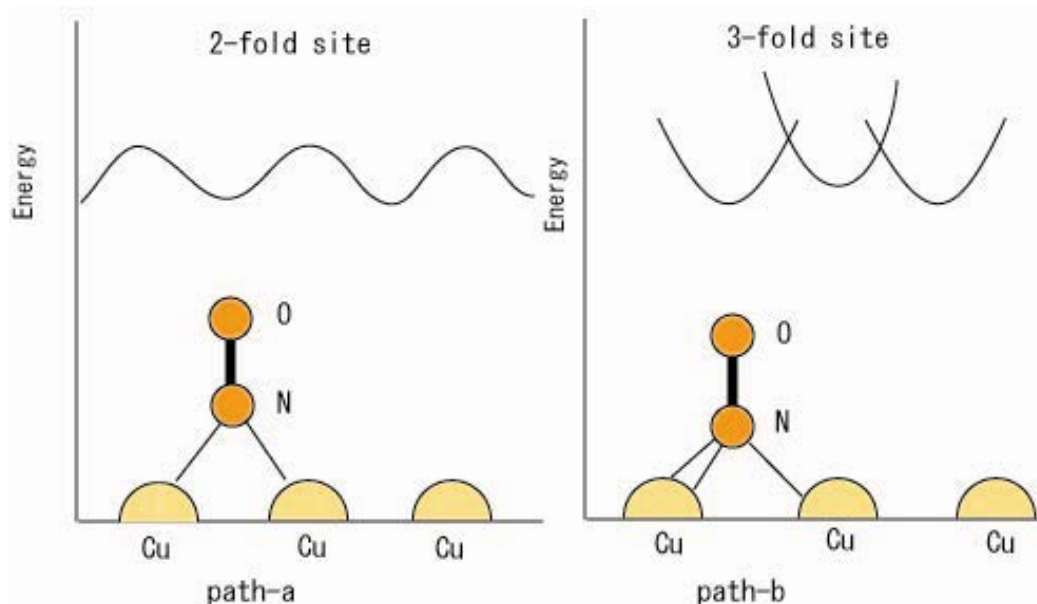


Figure 2. Model of the diffusion of NO on Cu(100) surface.