3P044　　銅表面 モデル Cu(100),Cu(111)上の NO の拡散メカニズム

(北大院工[1]・京大VBL[2]) 井山　哲二[1], ○川畑　弘[2], 田地川　浩人[1]

【序】

一酸化窒素を効率よく還元する触媒として、銅は極めてよい触媒の一つである。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、モデルクラスター表面でのＮＯ分子の拡散のメカニズムについて、理論的解明を行った。

【計算方法】

クラスターモデルとして、Cu 原子９、１３、および１９個からなるクラスターを、Cu(100)面および Cu(111)面モデルとして構築し、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、B3LYP/LANL2DZ および B3LYP/6-311G(d,p)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るため、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。Cu_{19} 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。

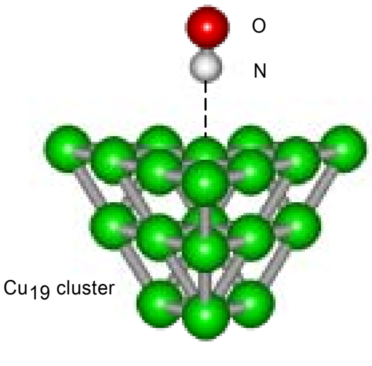

図 1.　Optimized structure of NO on Cu_{19} surface calculated at the B3LYP/6-311G(d,p) level.

NO の原子間距離は、吸着前と後で、1.148 A から 1.179 A 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 On-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。

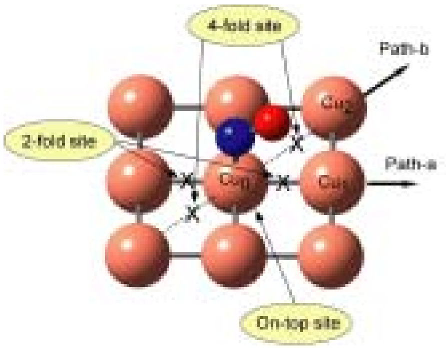

Figure 2. Model cluster and binding sites (2-fold, 4-fold, and on-top sites). Bold arrows indicate diffusion paths of NO (paths-a and –b) considered in the present calculations.

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(111)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 → On-top→ 2-fold サイトへの経路（Path-a)、および、4-fold → On-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、8.3 kcal/mol および 12.1 kcal/mol が得られた。また、Cu(100)面においては、Path-a および b について 4.8kcal/mol および 8.3 kcal/mol と計算された。

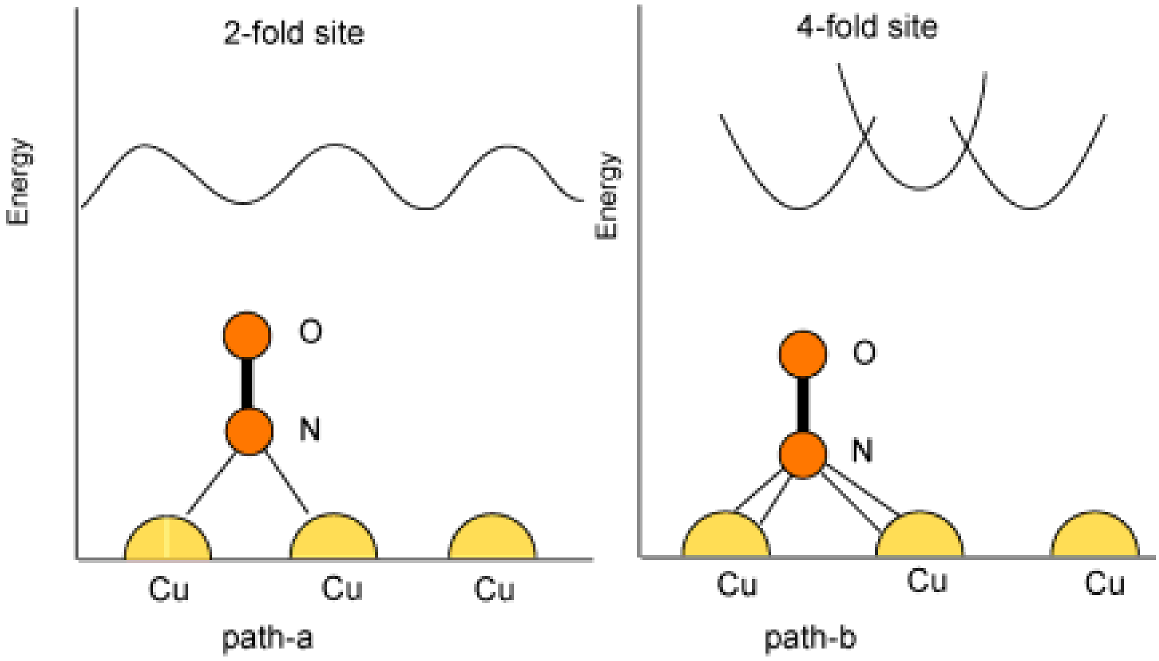

Figure 3. Model of the diffusion of NO on Cu(100) surface.

1) H. Tachikawa, T. Iyama, and H. Kawabata, J. Mol. Struct. (THEOCHEM), 718, 117-122 (2005)