

金クラスターと吸着分子の相互作用に関する理論的研究

(阪大院理) 奥村光隆、北河康隆、川上貴資、山口 兆

e-mail:ok@chem.sci.osaka-u.ac.jp

【序】従来、金は装飾品や貨幣に用いられるなど化学的に安定な物質で化学反応には関与しないと思われてきた。しかしながら、この金を超微粒子として酸化物担体上に高分散に担持することにより調製された金触媒は、低温において非常に高い触媒活性を有することが明らかになっている。特に CO 酸化反応では反応ガスへの水分の添加により、その触媒活性が向上するという一般の触媒とは異なる挙動を示す。そこでこれらの触媒反応機構を詳細に検討するために、モデル金クラスター上での水分子等の吸着分子との相互作用を密度汎関数法により検討を行った。

【計算方法】 全ての理論計算は、Gaussian98 を用いて、HF 法と密度汎関数法のハイブリッド法である UB3LYP 法を用いて計算を実行した。また基底関数には金原子に対して、LANL2DZ、水素分子に関しては LANL2DZ に分極関数と分散関数を追加して計算を行った。

金クラスターのモデル構造として担持状態に近いモデルとして、半球状担持モデルとなる Au_{10} クラスター仮定し、水分子および酸素分子との相互作用を詳細に検討した。この際、 Au_{10} クラスターの構造は固定し、他の吸着分子のみの構造を最適化して吸着エネルギーなどを求めた。

【結果および考察】 中性状態の金クラスターに水分子を吸着させると、吸着エネルギーは、5.28kcal/mol となった。このモデルでは、金クラスターの表面金原子と水分子の酸素原子のサイトがもっとも接していることが計算結果から明らかになった。次に、アニオン性金クラスターに対しては、水分子は 6.56kcal/mol の吸着エネルギー金クラスターと相互作用することがわかった。このことから、中性状態とアニオン状態のクラスターでは水分子の吸着エネルギーにそれほど大きな変化を起さないことが明らかになった。ただ得られた吸着構造は中性状態のモデルとは大きく異なり、金クラスター表面と水分子の水素原子が強く相互作用をしていることを示している。ちなみに Au_{10} クラスターに正孔が導入された場合には、水分子の吸着構造は中性状態のモデルと構造は類似しているが、結合エネルギーは 12.46kcal/mol と他の状態の倍以上の結合エネルギーが得られることが明らかになった。これらの計算結果から、酸化物担体状に担持されている金クラスターは、異種接合界面によって創製される電子状態の変化により水分子の結合状態が大きく変化することを示している。

さらに、他の吸着物質などとの相互作用についても検討を行っているが詳細は当日に発表する。

参考文献 : M. Okumura et al. Gold Bulletin in press.

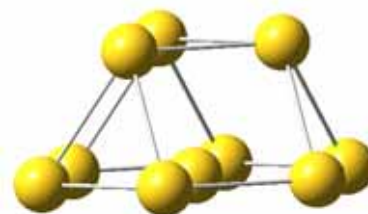


図1 半球状 Au_{10} モデル
クラスター