

Cu, Ag, Au 金属微粒子表面の電荷分布と吸着特性に関する理論研究

○高木 望¹, 石村 和也², 松井 正冬¹, 榊 茂好^{1,3}¹京大 触媒・電池元素戦略, ²分子研, ¹京大 福井謙一記念研究センター

takagi@esicb.kyoto-u.ac.jp

【緒言】金属微粒子の表面状態は、分子吸着特性や触媒活性などと密接に関係している。しかし、表面の電荷分布は用いる解析方法や基底関数に大きく依存するため、微粒子の表面状態に対する統一的な理解がなされているとは言い難い。本研究では、 M_n 金属微粒子表面 ($M = \text{Cu, Ag, Au}$; $n = 13, 38$)の電荷分布について DFT 法を用いて解析し、微粒子の表面状態の統一的な理解を得るとともに、分子吸着特性との関連を検討した。

【計算方法】DFT(B3LYP)計算は LANL2DZ, SDD, m6-31G, DZP-DKH 基底を用い、SMASH および Gaussian09 プログラム上でおこなった。

【結果と考察】 I_h 対称の Cu_{13} (sextet state)の電荷分布を検討したところ、Mulliken 電荷は基底関数依存性が非常に大きく、電荷の記述に不自然な偏りがみられた。一方、NBO 解析では、いずれの基底関数を用いても微粒子の中心に位置する Cu(core)で負電荷が増加し、表面の Cu(surface)は正電荷をもつことが示された。Hirshfeld 解析では微粒子全体が均一な電荷分布となり、AIM 解析では Cu(core)が正電荷、Cu(surface)が負電荷を有することが示され、解析方法で定性的にも異なる結果が示された。差電子密度の解析から、電子密度はすべての Cu 原子核近辺で減少し、4つの Cu で囲まれた領域で増加している。また、静電ポテンシャルの解析から、微粒子表面には正の領域が広がっていることが示された。以上の結果は、Cu 微粒子では、微粒子の中心部分に電子が溜まり、表面は電子不足な環境であることを示唆しており、NBO 電荷の描像と

一致している。この結果は、LUMO が表面の各 Cu 原子上に局在化していることとも一致する。Ag, Au 微粒子や、大きなサイズ ($n=38$)の Cu 微粒子、CO 吸着位置や吸着エネルギーと表面の電荷分布の関連性については、当日報告する。

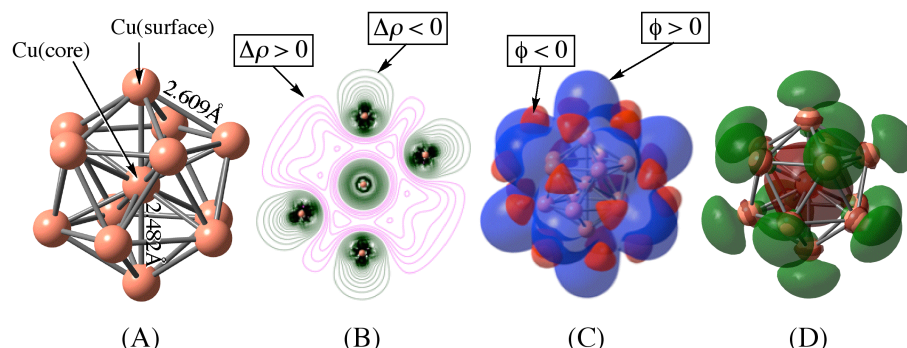


Figure. (A) Geometry, (B) difference in electron density ($\Delta\rho$), (C) electrostatic potential (ϕ), and (D) LUMO of Cu_{13}^a with I_h symmetry.

^{a)} Sextet state.

Table. Charge distribution of the sextet state of Cu_{13} with I_h symmetry by using various analyses and basis sets on the B3LYP/LANL2DZ-optimized geometry.

	ECP		all electron	
	LANL2DZ	SDD	m6-31G	DZP-DKH
Mulliken; q[Cu(core)]	-8.93 (-0.50) ^{a)}	+1.86 (-0.57) ^{a)}	-1.13 (-0.55) ^{a)}	-0.75 (-0.64) ^{a)}
q[Cu(surface)]	+0.74 (+0.04) ^{a)}	-1.56 (+0.05) ^{a)}	+0.94 (+0.05) ^{a)}	+0.06 (+0.05) ^{a)}
NBO; q[Cu(core)]	-1.92	-1.96	-2.38	-0.33
q[Cu(surface)]	+0.16	+0.16	+0.20	+0.03
Hirshfeld; q[Cu(core)]	-0.03	-0.01	-0.02	0.00
q[Cu(surface)]	0.00	0.00	0.00	0.00
AIM; q[Cu(core)]	+0.14	+0.22	+0.22	+0.22
q[Cu(surface)]	-0.01	-0.02	-0.02	-0.02

a) MBS (Minimum basis set Mulliken population analysis) method was employed.