

金ナノ粒子触媒の構造及び電子状態に関する大規模第一原理計算

物質・材料研究機構

中田 彩子, 宮崎 剛

Investigation of atomic and electronic structures of metal nano particle catalysts
by large-scale first-principles calculations

National Institute for Materials Science

A. Nakata and T. Miyazaki

表面・界面の構造決定や電子状態の解明において第一原理に基づく密度汎関数(DFT)計算は非常に有力なツールであるが、計算コストが大きいため取り扱えるサイズが小さい(一般的に数百~千原子程度)。一方、分子の表面吸着や接続海面などの特異的なナノ表面構造を表すには数千~数万原子単位の大規模モデルが必要である。これに対し我々の開発している第一原理 DFT 計算プログラム CONQUEST[1]では、局在軌道やオーダー N 法を用いることにより数万原子を含む大規模計算が可能である。

金ナノ粒子を用いたシラン化合物酸化反応において酸素雰囲気活性が大きく影響することが近年報告された[2]。その際、酸素分子は直接反応に使われていないにも関わらず、周囲に存在するだけで反応を著しく活性化することが示されたが、その機構は不明である。そこで本研究では CONQUEST を用いた大規模 DFT 計算により、金ナノ粒子の構造決定を行い、酸素環境分子の影響やシラン分子の吸着エネルギーのサイト依存性を解析した。

まず、高活性が確認されている~3nm までの複数のサイズの金ナノ粒子に関して安定構造を計算した。粒子サイズが大きくなるにつれサイト(頂点、辺、面)ごとの原子間距離の差が大きくなり面の平面性が崩れていくことが分かった。また、 d バンドの形状が、粒子の内側ではバルクに近いのに対し、表面ではより鋭くなり d バンド中心が Fermi レベルに近づくことが示された。頂点や辺では面内の原子より d バンドが鋭くなるという表面内のサイト依存性も確認された。次に、酸素環境分子の影響を調べるため、金ナノ粒子に酸素分子を吸着させた場合の安定構造、電子状態を計算した。その結果、金ナノ粒子から酸素分子への弱い電子移動が起きていることが示された。特に、酸素分子が吸着した周囲の Au ナノ粒子表面の構造が大きく変わり、電荷分布が大きく変化することが示された。そのサイトにシラン分子を吸着させたところ(図 1)、他のサイトに吸着した場合と比べて Si-H 間距離が大きく伸び、H 原子が解離しやすくなることが示唆された。

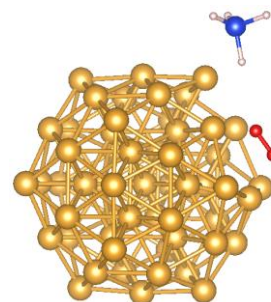


図 1. 金ナノ粒子への O_2 およびシラン分子の吸着.

[1] <http://www.order-n.org/> [2] T. Mitsudome, Y. Yamamoto, A. Noujima, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, Chem. Eur. J., 19, 14398 (2013).