

Application of Molecular Orbital Calculation for Analysis of Adsorption State on Supported Noble-Metal-Particle Catalysts

Shi-aki Hyodo

近年、分子レベルの理論計算における研究動向が変化しつつある。理論および計算手法の開発と計算機能力の向上によって計算規模の拡大を追及してきた分子計算であるが、自然の階層性を意識したモデル化によって効果的な計算予測を行おうとする動きが現れ始めている。我々の肉眼には均質に見える物質も高分解能電子顕微鏡では原子の集団として観測できる。観測する空間スケールによって異なって見える物質構造が問題である。材料物性の予測に、いくつかの空間スケールで特徴的な方法を有機的に組み合わせて効果的な方法を作り上げようとする動きである。いくつかの材料系で標準的な計算方法が模索され始めている^{1, 2)}。

貴金属担持触媒は多孔質酸化物担体に担持された粒径数十～数百Åの貴金属微粒子からなる材料である。吸着分子の電子状態と貴金属微粒子の担持状態、さらには担体の多孔質性といった階層的な構造によって物性が特徴付けられる材料の典型例の一つと言える。従来の方で吸着分子の電子状態における粒径効果や担体効果を考察することは不可能である。本稿では、上述した階層性を意識して我々が開発した計算モデルとこのモデルによってPt微粒子表面へのon top吸着COにおける振動数の粒径および担体の誘電率依存性を評価した結果を紹介する。

Fig. 1に計算モデルを示す。半球状金属導体表面および平面状誘電体の表面における静電ポテンシャルがそれぞれ一様および真空側と連続になる境界条件を満足するように鏡像電荷を決めた。自作した分子軌道計

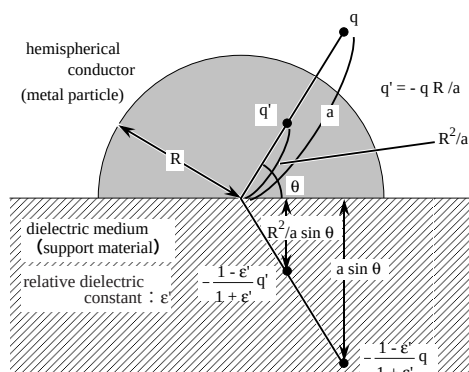


Fig. 1 Model for electrostatic induced-energy calculation (hemispherical conductor model). q : charge of an atom of adsorbed molecule. a : distance between the position of charge q and the center of hemispherical conductor. θ : polar angle of the position of charge q . R : radius of hemispherical conductor. ϵ' : relative dielectric constant of support material.

算プログラム (密度汎関数法+有効核ポテンシャル法) を用いてPtCOの電子状態計算を行った。ここで求めたCとOの形式電荷を用いて上記のモデルに基づく静電誘導エネルギーを見積もり、PtCO分子のエネルギーを補正した。

CO振動数シフトの解析結果を**Fig. 2**に示す。比較としてアルミナに担持されたRh微粒子での実験結果³⁾に 26cm^{-1} 加えた値も示した。粒径に対する振動数シフトの変化傾向が良く再現されている。また、担体の比誘電率の差異によって実測可能な担体効果が現れることが見て取れる。

本研究のモデルは一樣導体と一樣誘電体を前提とした古典電磁気学的モデルである。このため、粒径が原子サイズに近くなると正当性が失われる。しかし、逆に粒径が大きくなれば近似が良くなると期待できるので、従来の方では検討できなかった領域に適したモデルと言える。古典電磁気学的に計算される環境の中に吸着分子を埋め込むことによって不均一な場の中での電子状態計算が実現できている。

以上、異なる空間スケールでの計算方法を組み合わせることによってこれまで不可能であった分子計算を実施した例を紹介した。このような計算の手続きは材料物性の計算予測において今後重要性が急増してくるものと考えている。(2000年7月19日原稿受付)

参考文献

- 1) NEDO 「高機能材料設計プラットフォーム」プロジェクト (通称「土井プロ」), 1998-2001年度, ポリマー材料を対象とする。
- 2) 中野愛一郎, Kalia, R. K. and Vashishta, P.: "セラミックス, 半導体系での研究動向の紹介", 固体物理, **35**-1(2000), 1~12
- 3) Mori, Y., Mori, T., Miyamoto, A., Takahashi, N., Hattori, T. and Murakami, Y.: J. Phys. Chem., **93**(1989), 2039

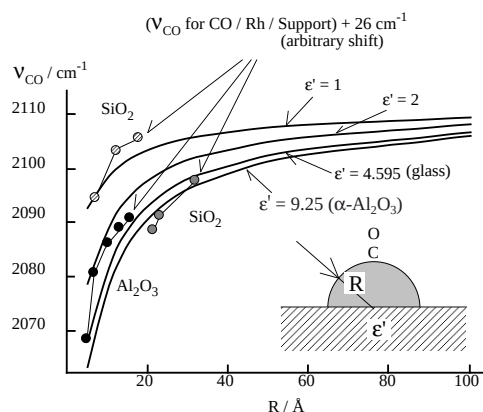


Fig. 2 Dependence of adsorbed CO molecule vibrational frequency, ν_{CO} , on particle radius, R , and relative dielectric constant of support material, ϵ' , for supported Pt particle system.