

HAu_nCl モデル分子からの Cl 脱離機構に対する理論的研究

(阪大院・理) 多田 幸平, 林 祥生, 坂田 晃平, 北河 康隆, 川上 貴資, 山中 秀介, 奥村 光隆

【序】金を粒径 5nm 以下で金属残化物に担持したものは金担持触媒と呼ばれる。金担持触媒調製時における塩素による金粒子の凝集促進はよく知られたことであるが、その詳細な機構についての明快な説明は未だなされていない。そして、塩素による金微粒子凝集機構を正しく理解するためには、塩素が脱離していく機構も調べる必要がある。そのための準備として、HAu_nCl モデル分子からの HCl 分子脱離反応を用いて、密度汎関数理論 (DFT) に基づく量子化学計算において度々問題になる、「基底関数依存性」と「汎関数依存性」を検証した。

【計算手法】計算プログラムには Gaussian09 を用いた。交換・相関汎関数依存性を調べるため、PBEPBE、BLYP、PBE0、B3LYP、LC-wPBE、CAM-B3LYP を用いた。その際、金の基底関数には SDD を、水素と塩素の基底関数には 6-31+G**を用いた。

【結果と考察】n=2 の場合のモデル反応を図 1 に示す。いずれの交換・相関汎関数を用いても図 1 に示した構造は収束し、構造への汎関数依存性はあらわれなかった。各交換・相関汎関数で得られた構造に対して CCSD(T)/def2-QZVPD レベルで一点計算を行い、それにより見積もられる活性化エネルギー $E_a(\text{CCSD(T)})$ と、DFT により見積もられた $E_a(\text{DFT})$ を比較した。結果は、表 1 に示した。pure-DFT よりも hybrid-DFT の方が CCSD(T) に近い値を与える傾向があり、特に PBE0 が CCSD(T) とよく一致した。他の n の場合と基底関数依存性については、当日発表する。

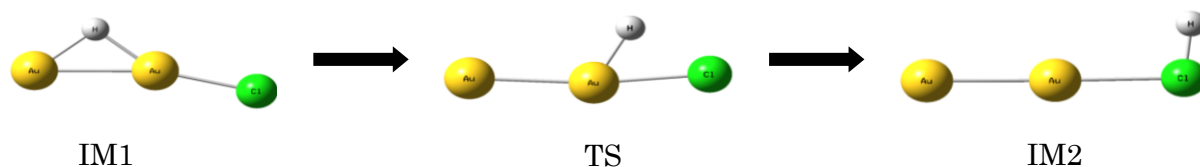


図 1 HAu₂Cl モデル分子から HCl 分子が脱離するモデル反応系。黄が金原子を、緑が塩素原子を、白が水素原子を表している。

表 1 HAu₂Cl モデル反応系における活性化エネルギー E_a の交換・相関汎関数依存性。エネルギーの単位は全て kcalmol⁻¹。

交換・相関汎関数	$E_a(\text{DFT})$ ^a	$E_a(\text{CCSD(T)})$	$E_a(\text{DFT}) - E_a(\text{CCSD(T)})$
PBEPBE	21.71	27.04	-5.33
BLYP	20.66	26.89	-6.23
PBE0	26.92	26.63	0.29
B3LYP	24.93	26.79	-1.86
LC-wPBE	35.89	26.42	9.47
CAM-B3LYP	29.81	26.51	3.30

a) $E_a = E(\text{TS}) - E(\text{IM1})$