

第一原理計算

○園田 敬広¹、白木 康一¹、高橋 康史²、菱沼晶光²、河村雄行³¹日本板硝子(株)技術研究所(〒664-8520 伊丹市鴻池2-13-12)²日本板硝子(株)コーポレート企画室(〒108-6321 東京都港区三田3-5-27)³東京工業大学地球惑星科学科(〒152-8851 東京都目黒区大岡山2-12-1)

【緒言】

日本板硝子は土壌中の有害な重金属および陰イオン除去用の吸着剤(アドセラ)を開発・販売している。本研究では吸着メカニズムの解明と吸着剤の改良を目的として酸化セリウムの(001)面に対する吸着構造の第一原理計算を実施した。

【方法】

Gaussian03とSIESTA¹⁾によって周期境界条件の下でLDAによる計算を行った。吸着質は砒素(ヒ酸, H_3AsO_4)、ホウ素(メタホウ酸, $H_3B_3O_6$; オルトホウ酸, H_3BO_3)、フッ素(フッ化水素, HF)を仮定した。一部は表面OH基との交換反応²⁾による化学吸着を仮定し(ヒ素, フッ素)、それ以外は物理吸着を仮定した(フッ素, ホウ酸)。化学吸着のモデルは、OH基を持つ CeO_2 スラブ上の一つもしくは二つのOH基を吸着質分子と交換して作成した(図1はヒ酸の例)。物理吸着を仮定した場合、ポテンシャルカーブによって吸着サイトを決定し、更に第一原理MDや構造最適化により緩和を行った。こうして決定した吸着状態に基づいて、BSSE補正を適用した吸着エネルギー、吸着状態の分子振動数を評価する。

【結果】

フッ素についてはスラブ表面のOH基をF原子で置換した化学吸着(イオン交換)モデルとHF分子の物理吸着モデルを比較した。

ホウ素については物理吸着モデルのみを計算し、オルトホウ酸は CeO_2 表面酸素と結合して BO_4 四面体を形成したがメタホウ酸は大きな平板状分子であるため表面から離れた位置で物理吸着的な挙動をする。

ヒ素についてはmonodentate型と3種類のbidentate型のイオン交換モデルを仮定し構造最適化を行った。bidentate型の吸着では(As=)OがCe上に位置する場合が最もエネルギーが安定になった。

現在、BSSE補正による吸着エネルギーと分子振動の計算が進行中で当日はその結果も発表する。

参考文献

1) J.M. Soler, et al., J.Phys.: Condens.Matter **14**, 2745-2779 (2002)

2) 今井秀秋, 野村順治, 石橋譲, 小西徳三, 日化, No. 5, 807 (1987)

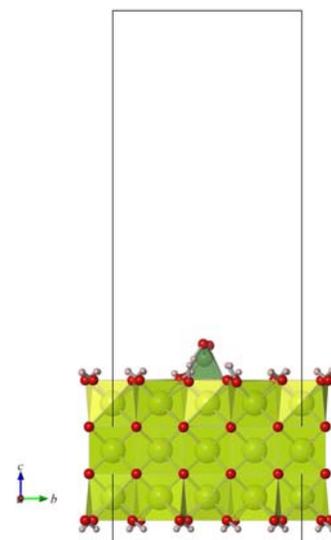


図1: CeO_2 (001) 上のヒ酸 (bidentate型)

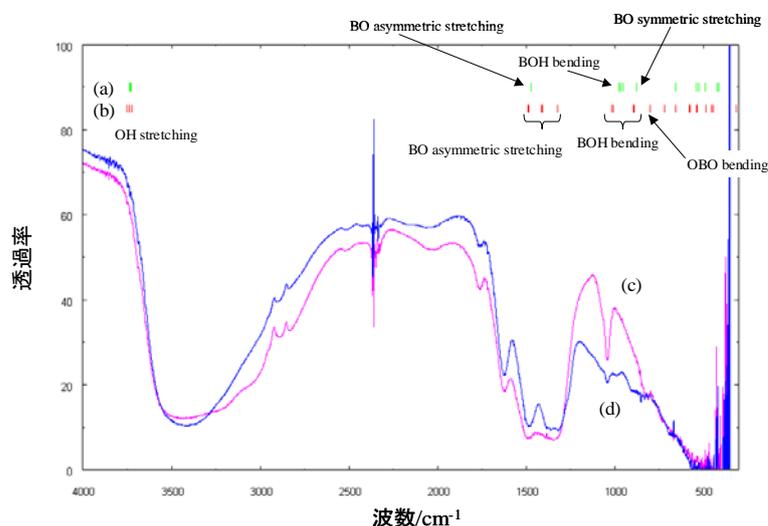


図2: 計算によるホウ酸分子の振動数と酸化セリウムのIRスペクトルの対比 (a, オルトホウ酸; b, メタホウ酸; c, 酸化セリウムのみ; d, ホウ酸吸着後)