

## Au<sub>2n+1</sub> クラスタ (n = 1~5) への酸素分子吸着機構の解明

(北大院総合化学<sup>†</sup>, 北大院理<sup>‡</sup>, 京大触媒電池<sup>§</sup>) ○堀田大資<sup>†</sup>, 高敏<sup>‡</sup>, 小野ゆり子<sup>‡</sup>,  
Andrey Lyalin<sup>§</sup>, 前田理<sup>‡, §</sup>, 武次徹也<sup>‡, §</sup>

【序論】最近の研究から、酸素還元反応の第一ステップである酸素分子吸着の際に金クラスターが構造変化を起こすことが振動分光実験と理論計算から示された<sup>1</sup>。これまでの理論研究では、酸素分子吸着前後での最安定クラスター構造が調べられているのみであったが、本研究では、反応経路自動探索 (GRRM) 法<sup>2</sup>を用いることで通常の構造最適化法では困難である系統的な反応経路の探索を行う。報告されている金 7 量体および 9 量体に加え、酸素活性化能が高いとされる奇数個の金のクラスター (Au<sub>2n+1</sub>, n = 1~5) を計算対象とし、各クラスターで酸素分子吸着前後の最安定構造およびそれらをつなぐ反応経路の遷移状態構造を求め、酸素分子吸着機構を解明する。

【計算手法】計算は以下の 3 段階で実行した。① 金クラスター (Au<sub>2n+1</sub>, n = 1~5) に対して、非調和下方歪み追跡法による異性化経路の自動探索を適用し、最安定構造を決定する。② 得られた Au<sub>2n+1</sub> クラスタの最安定構造への酸素分子の吸着構造 Au<sub>2n+1</sub>O<sub>2</sub> を人工力誘起反応法により探索する。③ Au<sub>2n+1</sub>O<sub>2</sub> クラスタの異性化経路を非調和下方歪み追跡法により探索する。

エネルギー勾配は GGA 汎関数の一つである PBE 汎関数を用いた DFT 計算により求めた。SIESTA プログラムで得たエネルギー勾配に基づく反応経路探索を GRRM プログラムで行った。

【結果・考察】金クラスター (Au<sub>2n+1</sub>, n = 1~5) に対し、非調和下方歪み追跡法を用いることにより多数の異性体の中から最安定である構造を決定した。

得られたそれぞれの金クラスター最安定構造に酸素分子を加え、人工力誘起反応法・非調和下方歪み追跡法により酸素分子吸着前後の構造を探索した。Au<sub>3</sub>O<sub>2</sub> では酸素分子の吸着前後で構造が鎖状型 (図左側) から三角形型 (図右側) に変化し、金クラスター単体の場合と安定な構造が異なることが分かった。また、金クラスター単体では最安定構造からのエネルギー差が 3.6 kJ/mol となっていたが、酸素分子が吸着することで 21.4 kJ/mol と差が大きくなる結果が得られた。酸素の結合長に着目すると、左側の構造では 1.274 Å、右側の構造では 1.300 Å となっており、酸素分子が活性化されていることを見出した。

これらの結果から、金クラスターに酸素分子が吸着することにより Au<sub>3</sub>O<sub>2</sub> は吸着前後で構造変化が起きることを見出した。また、その構造変化に重要である遷移状態構造の決定にも成功した。各遷移状態構造の詳細やより大きなクラスターに関する計算結果については当日報告する。

### 【参考文献】

1. A. P. Woodham, G. Meijer, and A. Fielicke, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 1727–1730.
2. S. Maeda, K. Ohno, and K. Morokuma, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, 15, 3683–3701.

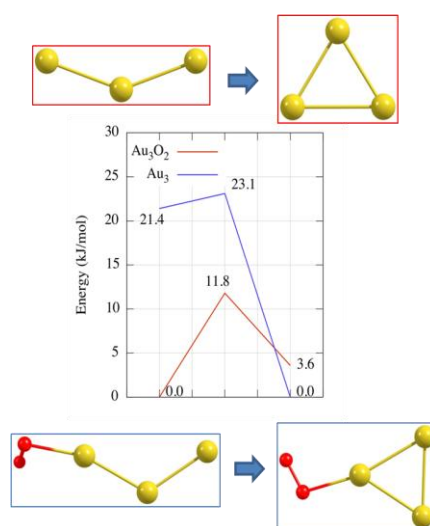


図 : Au<sub>3</sub>O<sub>2</sub> における酸素吸着機構