

Au_{n-m}Ag_m クラスタ (n = 7-9) による H-H 結合活性化 :

GRRM 法を用いた理論予測

(北大理¹, 北大院理², 京大触媒電池³) ○高木牧人¹, GAO Min², 前田理^{2,3}, 武次徹也^{2,3}

【研究背景】 近年, 金クラスターに代表される金属クラスターの触媒活性が注目されている。また, 合金クラスターでは反応性は構成する原子の組成やその構造に依存する。このため, 反応性を理論予測するには, クラスタの様々な平衡構造と反応物との反応経路を網羅的に求める必要があるが, 反応経路探索が困難であったためこのような理論予測は難しかった。

近年開発された 2 種類の反応経路自動探索法^[1]によって網羅的な反応経路探索が可能となった。本研究ではこれら 2 つを組み合わせた GRRM 戦略を用いることで, Au-Ag 合金クラスターの様々な平衡構造と水素分子との反応経路を系統的に探索し, 組成や構造がクラスターの活性にどのような影響を与えるか検討する。

【計算手法】 本研究では ADDF 法を用いて Au-Ag 合金クラスターの各組成の平衡構造決定を行い, 得られた平衡構造(最安定平衡構造から 20 kJ/mol 以内の構造)と水素分子との反応経路探索を AFIR 法により行った。重要な経路に関しては分子軌道を求めて反応性を検討した。

構造決定や反応経路探索には GRRM プログラム開発者版を使った。エネルギーとエネルギー勾配は PBE 汎関数に基づく密度汎関数法(DFT)により計算した。計算プログラムは SIESTA を使い, 基底関数は DZP を用いた。分子軌道の計算には Gaussian09 を利用した。

【結果】 各組成について多くの平衡構造とそれらに対する反応経路が得られた。図 1 には n = 7 の場合について各組成での最も障壁の低い H-H 結合解離のエネルギープロファイルを示す。これらの経路ではクラスターに水素分子が吸着した状態([Au_{n-m}Ag_m]-H₂)から遷移状態(TS)を経て水素分子が解離した状態(H-[Au_{n-m}Ag_m]-H)へと至る。図 1 の縦軸は各組成でのクラスターの最安定構造と水素分子が無限に離れた状態での自由エネルギーの和に対する相対エネルギー値である。

m = 0-2 のクラスターの障壁が低く, これらは平面構造になっていた。その他については全て立体構造であり, m = 7 の障壁が最も高い。m = 3-6 の場合では, m が奇数のクラスターの方が高い活性化能を持っている。また, 偶数・奇数それぞれの中では金の割合が多いほど活性化能が高い。分子軌道を見ると, 平面形の[Au_{n-m}Ag_m]-H₂については水素分子の LUMO がクラスターの SOMO と重なるように吸着しており, クラスタから電子供与を受けて H-H 結合が活性化されていることが示唆される。

n = 8, 9 のクラスターについては当日報告する。

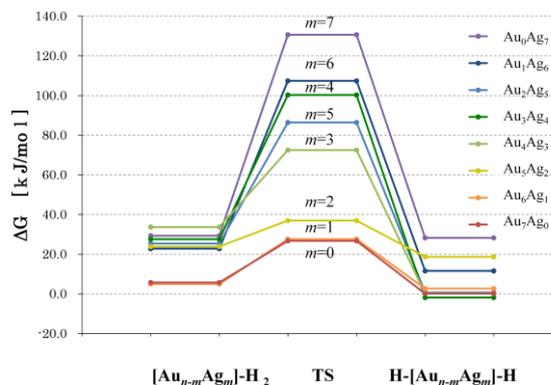


図 1. n = 7 の H-H 結合活性化の反応障壁

【参考文献】 [1] S. Maeda, K. Ohno, and K. Morokuma, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 3683 (2013).