

クラスター科学における反応経路探索の重要性 (放送大・京大 ESICB) 安池 智一

【序】 集団を成すことで構成要素にはなかった性質が出現するという現象は、分子機械として見た生命機能をはじめとして、階層性の関係するさまざまな分野で広く興味をもたれている。原子分子の集合体であるクラスターは、そのような個と集団の関係を探るための最も基本的な研究対象である。クラスターは構成要素によって、分子クラスター、金属クラスター、それらのハイブリッドクラスターに大別することができる。これらの中で、最もその理解が進んでいないのが金属クラスターである。近年、バルクでは化学的に不活性な金のクラスターが触媒能を示すことなどが明らかになるにつれて、一般的な興味のみならず実用的な観点からも、金属クラスターの性質の定性的理解が強く求められるようになった。しかしながら、高い準位密度に起因して複雑な電子状態をとる金属クラスターについて、我々が先験的に言えることは極めて少ない。本研究では、このような系においては個別の系の詳細を越えた定性的な理解が重要であること、また、そのためにはやや逆説的ながらも系の系統的かつ網羅的な検討が有効であることを具体例によって示す。

【クラスターの安定構造と s-d 混成】 金属クラスターには一般に夥しい数の構造異性体があり、それぞれの基準振動数は低く非調和性も大きい。至る所で非調和下方歪みが大きいということは遷移状態も低エネルギーにあり、熱的環境下で金属クラスターは容易にその構造を変えると考えられる。このような場合には、個々の構造の詳細ではなく、それらの集団としての傾向を議論した方がよい。例えば、計算そのものは網羅的に実行した上で、“クラスター X_n は平面的な構造と立体的な構造のいずれを好むか” という異なる集団の間の安定性について議論するのである。

図 1 は GRRM 法を用いて得られた Pt_6 の局所安定構造をスピン多重度ごとにエネルギーの低い順に 5 つずつ示したもので、L, H の記号はそれぞれ DFT 計算の交換相関汎関数に LDA およびハイブリッドの B3PW91 を用いたことを、記号の後ろの数字がスピン多重度を示している。充分

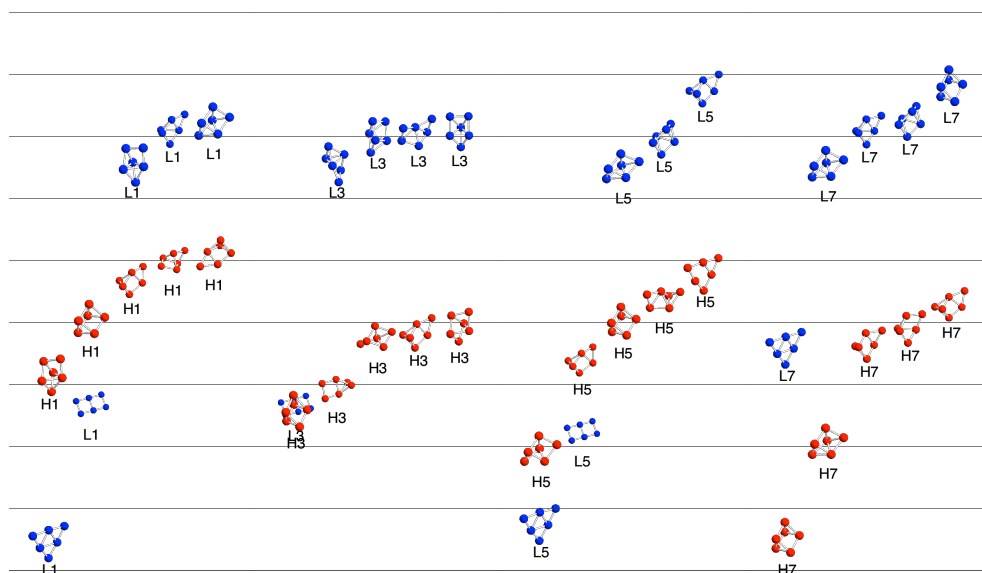


図 1: Pt_6 の安定構造 (L: LDA/def2-SVP, H: B3PW91/def2-SVP)

に原子が多ければクラスターはいずれ立体的な微粒子となるが、少数原子数の場合には、元素によって平面構造をとることがある。 Pt_6 の場合には、LDA は平面構造の 1 重項を、B3PW91 は立

体構造の7重項を最安定構造として与える構造の次元性の違いは、触媒としての働き方にも影響を及ぼす [1]。それぞれの酸化物の N_2O との反応性を実験結果と比較すると、 Pt_6 は立体構造の高いスピン多重度を持つ状態であると推論できる [2]。

周期表で隣接する Au の場合には、用いる汎関数によらず Au_6 は平面構造の1重項が最安定 [3] となる。相対論効果による 6s 軌道の収縮に伴い、s-d 混成が促進されるのがその原因であるとされる [4]。このことは、汎関数における Hartree-Fock 交換項の有無が s-d 軌道間の相対的安定性に影響を与えること [5] と符合する。 Pt_6 の結果は、LDA をはじめとする純汎関数は s-d 混成を過大評価し、ハイブリッド汎関数はそれを過小評価する傾向があることを示している。いずれがより実情を反映しているかは、ここのケースで実験結果をもって判定するほかない。このような本質的でないとくに注意を払わねばならぬ点も金属クラスターの研究の困難の一つである。

【反応における構造揺らぎ】 Pt_6 の例からも明らかのように、金属クラスターには最安定構造に近いエネルギー領域に多数の異性体が存在する。このことは、金属クラスターを舞台として起こる化学反応を議論する際に特別の注意が必要であることを意味する。図2に示したのは $\text{Rh}_8\text{Ce}_2\text{O}_5^+ + \text{CO}$ の反応経路であり、青・黄・赤・灰の球はそれぞれ Rh, Ce, O, C を表す。元々BOCT (bicapped octahedral) であった Rh_8 骨格が、TS → IM2 と反応が進行するにつれて、PBP (pentagonal bipyramid) 構造の $\text{Rh}_7 \cdots \text{Rh}$ 原子の形に遊離している。つまり、金属クラスターの関与する反応においては、反応を触媒する上でクラスター自身の構造揺らぎが重要な役割を果たすと考えられる。したがって、定量的な反応速度の評価には、多数あると考えられる同程度の活性化エネルギーを持つ反応経路の束を考慮することが必要となる。このような状況は、溶媒が関与する反応系で議論され始めた [6] ことであるが、金属クラスターにおいては、気相においても自分自身の一部がそのようなフレキシブルな環境として作用することを意味している。

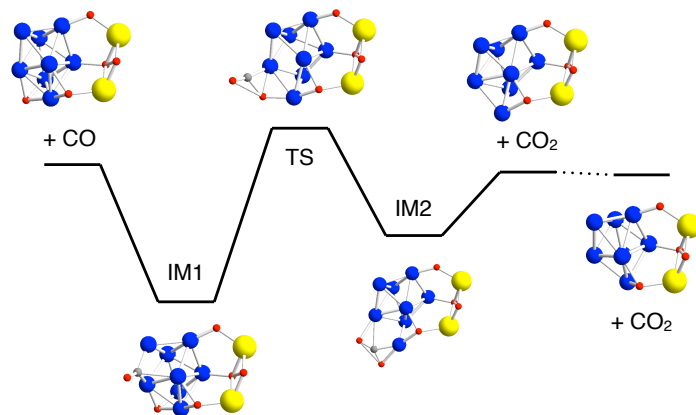


図 2: $\text{Rh}_8\text{Ce}_2\text{O}_5^+ + \text{CO} \rightarrow \text{Rh}_8\text{Ce}_2\text{O}_4^+ + \text{CO}_2$ の反応経路 (PBE0/cep-31g)

【参考文献】 [1] M. Boronat et al., *Acc. Chem. Res.* 47 (2014) 834. [2] H. Yamamoto et al., *J. Phys. Chem. A* 117 (2013) 12175. [3] R. M. Olson et al., *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 1049. [4] H. Häkkinen et al., *Phys. Rev. Lett.* 89 (2002) 033401. [5] S. Yanagisawa et al., *J. Chem. Phys.*, 112 (2000) 545. [6] M. Hatanaka et al., *J. Chem. Theory Comput.* 9 (2013) 2882.