

RhクラスターにおけるNO分子の吸着・解離に関する理論的研究

¹京大ESICB, ²北大院理, ³北大院総化
○近藤有輔¹, 岩佐豪^{1,2,3}, 武次徹也^{1,2,3}

【序】 金属クラスターはクラスターのサイズや構造に依存して特異的な反応性を示し、触媒への応用が期待されている。実験の研究では、気相中におけるサイズ選別されたクラスターの反応性について多数報告されている[1]。理論的な研究も多いが、その大半はクラスターの最安定構造に着目している。クラスターは多数の構造異性体を持ち、必ずしも最安定な構造のクラスターが最も高い触媒活性を持つとは限らないため、構造異性体に対して反応活性を調べる必要があることが指摘されている[2]。人工力誘起反応 (AFIR) 法は、原子間に人工力をかけて反応を誘起させ、新たな構造や反応経路を探索する計算手法であり、複雑な化学反応の解析に有用なツールとして確立されてきた[3]。そこで本研究では、AFIR 法による系統的構造探索および反応経路探索を行い、Rh クラスターのNO 解離反応に対する触媒活性を調べたので、その結果を報告する。

【計算詳細】 単成分 AFIR (SC-AFIR) 法により Rh クラスターの構造探索を行った。探索から得られた平衡構造に対して NO 分子を配置し、多成分 AFIR (MC-AFIR) 法による網羅的な構造探索を行った。電子状態計算は TURBOMOLE を用いて RI-BP86/def-SV(P) の計算レベルで行い、AFIR 計算には GRRM プログラム (開発者版) を用いた。

【結果と考察】 Fig. 1 に Rh₄ クラスターの SC-AFIR 計算 (衝突エネルギーパラメータ $\gamma = 100$ kJ/mol) で得られた安定構造を示す。この計算では 3 種類の安定構造が得られた。最安定構造は四面体型で D_{2d} 対称性を持つ。一方、他の 2 つの構造は平面型で最安定構造よりそれぞれ 17.6 kJ/mol、81.5 kJ/mol 不安定であることがわかった。Rh クラスターの構造探索を行った先行研究では、Rh₄ に対して D_{2d} の最安定構造とその次に安定な D_{4h} の異性体が報告され、本研究の結果と一致する[4]。

Fig. 2 に Rh₄NO の MC-AFIR 計算 ($\gamma_a = 100$ kJ/mol, $\gamma_b = 300$ kJ/mol, $\gamma_c = 1200$ kJ/mol) から得られた安定構造を示す。それぞれの γ から得られた安定構造の数は、60、53、46 個であり、 γ が大きくなると得られる安定構造が少なくなる傾向が見られた。また γ_a と γ_b では NO 分子が Rh₄ に吸着した構造のみが得られ、その構造のエネルギー分布はそれぞれ 0–180、70–370 kJ/mol であった。一方、 γ_c では NO 吸着構造だけでなく、NO が Rh クラスター上で解離した構造も得られた。 γ_c の場合に注目すると、相対エネルギーでおよそ 200–500 kJ/mol の領域では主に NO が Rh クラスター上で解離した構造が分布し、500–1000 kJ/mol では NO 分子が Rh に吸着する構造が分布していることがわかった。詳細は当日報告する。

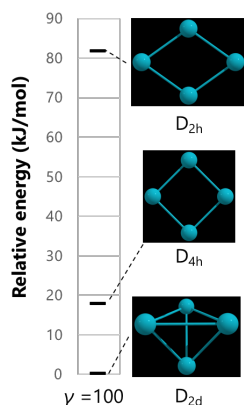


Figure 1. Equilibrium structures and relative energies of all isomers of Rh₄ cluster obtained by SC-AFIR ($\gamma = 100$ kJ/mol).

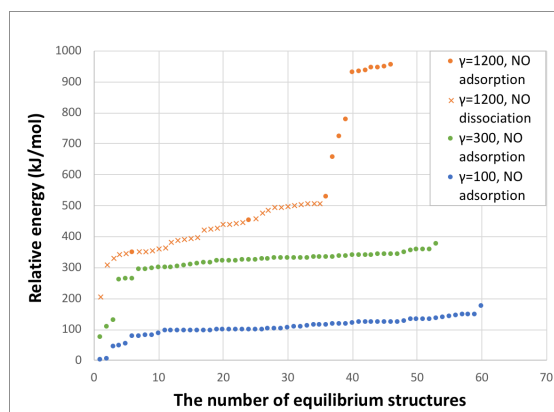


Figure 2. Relative energies of structural isomers of Rh₄NO by MC-AFIR ($\gamma = 100, 300, 1200$ kJ/mol). Each marker in the graph represents one equilibrium structure of Rh₄NO. The markers with the same γ are arranged in ascending order of energy.

【参考文献】

- [1] U. Heiz and U. Landman, *Nanocatalysis* (Springer, Berlin, 2007). [2] M. Gao, A. Lyalin, S. Maeda, and T. Taketsugu, *J. Chem. Theory Comput.* **10**, 1623 (2014). [3] S. Maeda, Y. Harabuchi, M. Takagi, T. Taketsugu, and K. Morokuma, *Chem. Rec.* **16**, 2232 (2016). [4] A. Dutta, and P. Mondal, *RSC Adv.* **6**, 6946 (2016).