

金属クラスター上での一酸化窒素の解離の反応障壁

(東京大学・大学院総合文化研究科) 工藤 聡

skudoh-gsas@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

我々の研究グループでは、自動車の排気ガスの触媒を念頭に置いて、金属クラスターの窒素酸化物分解活性を気相昇温脱離法や赤外解離分光法により研究している[1]。異種金属元素の添加によって金属クラスターの性質を変えることなども試みている[2]。たとえば、ロジウムクラスターとは異なり、タンタル原子一つを加えた $\text{Rh}_n\text{Ta}_1^+(n=2-8)$ では、NO 分子はほぼすべてが解離吸着することが赤外解離分光によりわかった[3]。この結果を理解するために、DFT 計算で $\text{Rh}_5\text{Ta}_1(\text{NO})^+$ の分子吸着から解離吸着への遷移状態を計算したところ、NO の解離の障壁は Rh_5Ta_1^+ と NO が離れている状態のエネルギーよりも 93 kJ mol^{-1} 低く、また分子吸着した状態に対して 116 kJ mol^{-1} 高いことがわかった。したがって、吸着の余剰エネルギーにより容易に乗り越えられる高さしかないと解離吸着したと説明できた。しかしながら、実験では He 雰囲気下で NO を金属クラスターに反応させており、余剰エネルギーが周囲のガス分子との衝突により奪われれば分子吸着する可能性があることも予想される。これらのことから、遷移状態の計算では考慮できていなかったより低い障壁を持つ反応経路がある可能性が捨てきれない。

従来の反応障壁の探し方では、金属クラスターの骨格があまり変わらないと仮定したり被触媒分子は吸着サイトの近傍で解離すると仮定したりするなどのある程度の仮定が必要となり、本当に反応経路中の最大の障壁が最も低い経路が見つまっているのかはわからない。そこで、GRRM(Global Reaction Route Mapping)により反応経路を探索し、これらの実験結果を説明することを試みている。また、探索の結果として障壁の高さが具体的に得られることになるが、実験的には解離吸着と分子吸着の割合しか得られておらず、具体的なエネルギーの値は得られていない。これに対するアプローチとして、実験的に障壁の高さを調べる実験手法の開発も進めている。

参考文献

- [1] Y. Tawaraya, S. Kudoh, K. Miyajima, F. Mafuné, *J. Phys. Chem. A*, 119(31), 8461–8468(2015); T. Nagata, S. Kudoh, K. Miyajima, J. M. Bakker, F. Mafuné, *J. Phys. Chem. C*, 122(40), 22884–22891; F. Mafuné, K. Koyama, T. Nagata, S. Kudoh, T. Yasuike, K. Miyajima, D. Huitema, Y. Chernyy, J. M. Bakker, *J. Phys. Chem. C*, 123(10), 5964–5971(2019).
- [2] F. Mafuné, Y. Tawaraya, S. Kudoh, *J. Phys. Chem. A*, 120(24), 861–867(2016).
- [3] M. Yamaguchi, S. Kudoh, K. Miyajima, O. V. Lushchikova, J. M. Bakker, F. Mafuné, *J. Phys. Chem. C*, 123(6), 3476–3481(2019).