

# [Rh<sub>6</sub>(NO)<sub>m</sub>]<sup>m+</sup> (m = 0–7), (n = 0, 1) クラスターの構造と反応性に関する理論的研究

(北大院・理) ○市野智也, 前田理, 武次徹也

ロジウム (Rh) は高い一酸化窒素 (NO) 還元能を有した貴金属であり、自動車排ガス浄化触媒 (三元触媒) に利用されている。NO 分子との反応性を調べるため、Rh の表面やクラスターを利用した研究が報告されている。Rh<sub>x</sub><sup>+</sup> クラスターと NO 分子の吸着・還元反応について調べた気相クラスター実験では、質量分析データをもとに反応性が議論されているが、クラスター分子の幾何構造や NO 還元反応機構に関する微視的描像は分かっていない [1]。そこで本研究では、人工力誘起反応法 (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 クラスターと NO 分子の反応性を検討するため、気相クラスター実験で観測された [Rh<sub>6</sub>(NO)<sub>m</sub>]<sup>m+</sup> (m = 0–7) について計算を実行した。さらに中性状態についても検討を行い、電荷の影響を議論する。

[Rh<sub>6</sub>(NO)<sub>m</sub>]<sup>m+</sup> (m = 0–7) のクラスター構造は単成分 AFIR (SC-AFIR) 法による系統的構造探索で決定した [2]。このとき、衝突エネルギーパラメータ (γ) を 100 kJ/mol に設定した。構造最適化は PBE 汎関数で実行した。基底関数には、def2-ECP と def2-SV(P) 基底を Rh 原子に、def2-SV(P) 基底を N と O 原子に割り当てた。中性状態の構造最適化もカチオン状態のときと同じ計算レベルで行った。全ての計算は Turbomole (version 7.0) と連動した GRRM プログラム (開発者版) で実行した。

本要旨では、[Rh<sub>6</sub>(NO)<sub>m</sub>]<sup>m+</sup> (m = 1–7) のクラスター構造について報告する。各クラスター分子の SC-AFIR 計算で得られた最安定構造を図 1 に示す。NO 吸着数が増加すると、NO 分子は 2 つの Rh 原子を架橋するように配位し、Rh<sub>6</sub><sup>+</sup> クラスターの幾何構造が八面体型から大きく崩れている。さらに、スピン状態も高スピンから低スピン状態へ変化している。NO 吸着数によってクラスター構造・スピン状態が異なっていることから、各々で NO 還元の反応性に相違があると推測される。発表当日には、NO 還元の反応経路を示し、実験結果を理論的に説明する。さらに、カチオンと中性状態に対する電荷の影響も報告する。

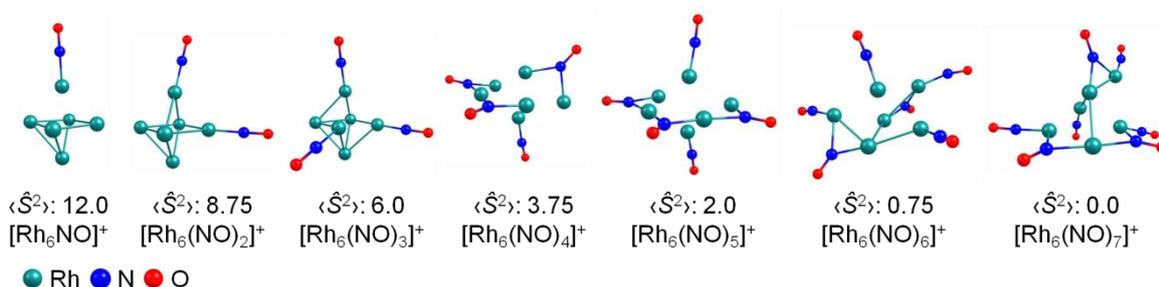


図 1. SC-AFIR 計算で得られた [Rh<sub>6</sub>(NO)<sub>m</sub>]<sup>m+</sup> (m = 1–7) の最安定構造と  $\langle \hat{S}^2 \rangle$  の期待値。

- 参考文献 [1] Tawaraya, Y.; Kudoh, S.; Miyajima, K.; Mafuné, F. *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 8461-8468.  
[2] Maeda, S.; Harabuchi, Y.; Takagi, M.; Taketsugu, T.; Morokuma, K. *Chem. Rec.* **2016**, [DOI: 10.1002/tcr.201600043].