

Cu₁₃ クラスターの構造異性体と NO 吸着解離反応触媒活性

岩佐豪^{1,2}、佐藤貴暁³、高敏^{1,2}、Andrey Lyalin⁴、小林正人^{1,2,5}、
前田理^{1,2,6}、武次徹也^{1,2,4}

¹ 北大院理, ² 京大 ESICB, ³ 北大院総化, ⁴ GREEN, NIMS, ⁵ JST さきがけ, ⁶ JST-CREST

tiwasa@mail.sci.hokudai.ac.jp

数十個程度の原子から構成されるクラスターは、元素・サイズ・電荷に構造や電子状態が強く依存し、その結果として電子物性が大きく変化することが知られている。このことから近年は、磁気・光物性や反応性などを自在にデザイン出来る機能材料として着目されている。特に反応性に関してはその触媒機能が着目されており、現在は自動車触媒に用いられている貴金属を汎用金属で置き換えることを目的としたクラスター材料の探索が行われている。クラスターの研究ではその最安定構造に焦点が当てられることが多いが、一般にクラスターは構造異性体間のエネルギー差が小さいため構造変化が起こりやすく、構造異性体も考慮した反応経路の重要性が指摘されている[1]。これらを踏まえて、今回は複数の Cu₁₃ 構造異性体における NO 解離反応の触媒作用に対する理論計算の結果を報告する。

まず Cu₁₃ クラスターの安定構造探索を AtomicSimulationEnvironment を利用して Basin-hopping (BH) 法を適用し、電子状態計算には B3LYP/def-SV(P)の精度で TURBOMOLE を用いて行った。正二十面体(I_h)構造を初期構造とした構造探索を行い、 C_2 対称性を持つクラスターを得た。これ以後は同様の構造しか見つからなかったため、汎関数を BP86 に変えて BH 計算を行ったところ、新たに C_s 対称性を持つ構造を得た。これら安定な C_2 および C_s 構造に加え、対称性が高い I_h 構造の 3 つをモデルとして NO 解離反応経路の探索を行った。反応経路探索には人工力誘起反応法を用いた[2]。

図 1 にこれら 3 つの安定構造に対する NO 吸着解離経路を示す。過去の金クラスターの研究[1]と同様に、反応障壁は構造異性体によって不規則に変化することが分かった。もっとも低い反応障壁は C_s クラスターの 1.18 eV であり、もっとも高い反応障壁は I_h クラスターの 1.75 eV であった。また C_s と C_2 クラスターは孤立状態では縮退しているが障壁には 0.36 eV の差がある。Cu₁₃ 触媒を実現した場合、NO 解離は障壁の低い C_s クラスターを経由して解離に向かうと考えられる。今後は担体の効果も含めて反応経路探索と解析を行う予定である。

[1] M. Gao, A. Lyalin, M. Takagi, S. Maeda, and T. Taketsugu, J. Phys. Chem. C 119, 11120 (2015).

[2] S. Maeda, K. Ohno, and K. Morokuma, Phys. Chem. Chem. Phys. 15, 3683 (2013); S. Maeda, T. Taketsugu, and K. Morokuma, J. Comput. Chem. 35, 166 (2014).

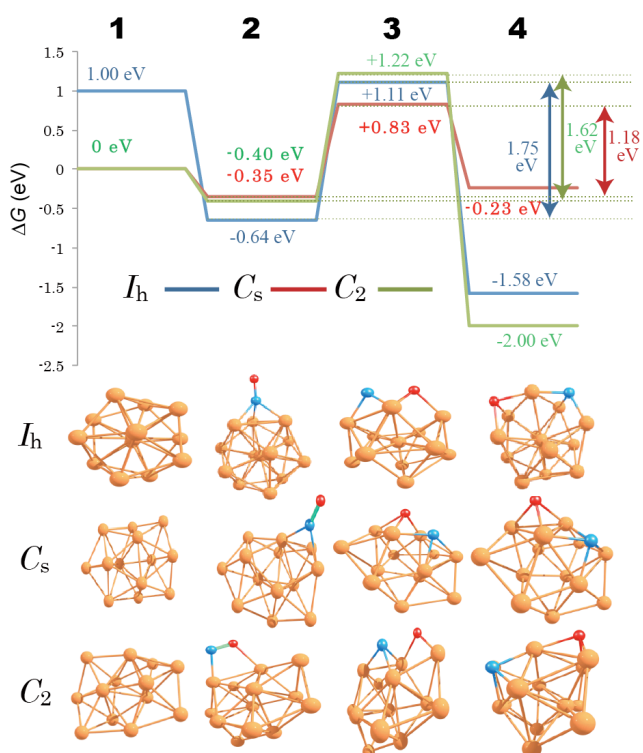


図 1. (上段) 各対称性の Cu₁₃ 上での NO 吸着解離経路のエネルギー図及び (下段) 反応経路上の(1)初期、(2)最安定、(3)遷移状態、(4)解離状態の分子構造。