

キセノンと白金クラスターの相互作用に関する理論的研究

(北大院理*, 北大元素戦略セ**)○竹内 ひかる*, 小野 ゆり子**, 武次 徹也*

【序論】 分子分光分野において、近年様々な形態の希ガス化合物が発見され、希ガスを含む分子の研究は急速な進歩を遂げている。既に安定な化合物が報告されていたキセノンやクリプトンに限らず、より軽いアルゴンでも様々な種類の分子を生成することが発見され、H-Ar-F分子に代表されるような水素原子と希ガス原子との間の直接的結合なども確認されている[1]。希ガスが結合能を持つことは、分光学分野にとどまらず地球科学など他分野においても重要な知見となる。

我々は、2005年に白金原子と希ガス原子とが結合したPt-Ng及びNg-Pt-Ng (Ng = Ar, Kr, Xe) 化合物に関する高精度ab initio計算を行い、3次のDouglas-Krollレベルで相対論効果を考慮したCCSD(T)計算により、白金原子が希ガス原子と10~20 kcal/molの強さで結合すること、Ng-Pt-Ngが直線構造であること、一番目の希ガス原子より二番目の希ガス原子の方がより強く結合することを報告した[2]。この結合エネルギーの大きさはvan der Waals相互作用を遙かに超えた強さであり、特にキセノンについてはアルゴンやクリプトンと比べて最外殻軌道 ($5s^25p^6$) が原子核から離れており相対的に反応性が高いため、白金とのより多様な結合性が期待される。

そこで本研究では、白金クラスターとキセノン原子との結合に注目した。白金原子の数が1~4のクラスターについて、クラスターの形状によってキセノンの結合様式がどのように変わるかに焦点をおき計算を行った。

【計算方法】 白金クラスター Pt_n およびキセノン原子が結合した $Pt_n - Xe$ ($n = 1\sim 4$) に対し、考えられるすべてのスピン多重度について構造最適化および基準振動解析を行い、最安定構造を決定した。計算にはDFT法であるB3LYP及びBMKを適用し、基底関数には内殻電子を有効内殻ポテンシャルで近似したSDDを適用した。結合エネルギーの見積もりでは、counterpoise法により基底関数重畳誤差を補正した。一部のクラスターについてはCCSD(T)法による計算も行い、DFT計算の結果との比較を行った。DFT計算にはGaussian09、CCSD(T)計算にはMolproを使用した。

計算に際し、Xeは完全閉殻構造をとることから、 $Pt_n - Xe$ のスピン多重度は Pt_n と同じ値を仮定した。 Pt_n クラスターにXeを付加する際の初期構造は、非直線形に対してはon-top、hollow、bridgeの3種類、直線形の場合はcis位、trans位の2種類にXeを配置することにより作成した。結合様式についてはNBO解析による考察を行った。

【結果と考察】 図1にDFT (B3LYP) 計算で得られたPt_nクラスターの安定構造を示す。Pt₃ではD_{3h}、Pt₄ではT_dが最も安定であり、Pt_n (n = 1~4) はいずれの大きさでも最安定構造の基底状態はスピン三重項となった。Xeとの化合物については、構造最適化の結果、同じサイズのクラスターでも構造によってXeが結合するものとししないものがあり、Xe-Pt結合は白金クラスターの構造によって異なる結合様式をとることがわかった (図2)。また、過去に報告した全電子CCSD(T)計算ではPt-Xe及びXe-Pt-Xeの結合エネルギーはそれぞれ22.1、44.9 kcal/molであったが、今回行ったDFT計算では、B3LYPでは15.2、31.5 kcal/mol、BMKでは20.5、41.1 kcal/molとなり、BMK法の方がよりCCSD(T)計算の結果に近い値を与えた。結合エネルギーや結合長などの詳細や、汎関数の違いによるDFT計算の結果の違いの詳細については当日報告する。

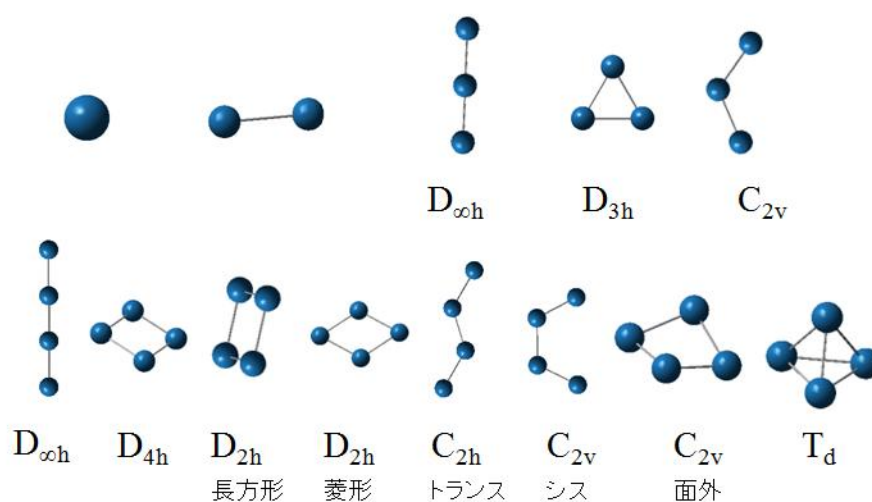


図1. B3LYP計算で得られた白金クラスターPt_n (n = 1~4) の構造

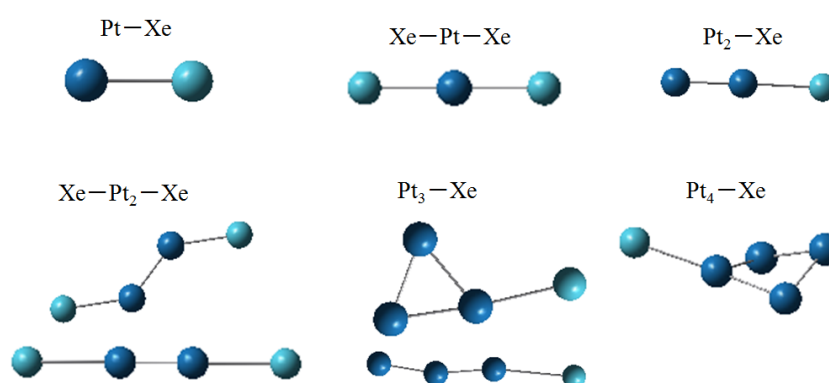


図2. B3LYP計算で得られたPt_n-Xe (n = 1~4) の構造

【参考文献】

- [1] L. Khriachtchev et al. , *Nature*, **406**, 874 (2000).
- [2] Y. Ono et al. , *J.Chem.Phys.*, **123**, 204321 (2005).