

**Au<sub>n-m</sub>Ag<sub>m</sub> クラスタ (n = 7-9) による H-H 結合活性化 :****GRRM 法を用いた理論予測**

(北大理<sup>1</sup>, 北大院理<sup>2</sup>, 京大触媒電池<sup>3</sup>) ○高木牧人<sup>1</sup>, 高敏<sup>2</sup>, 前田理<sup>2,3</sup>, 武次徹也<sup>2,3</sup>

**H-H bond activation by Au<sub>n-m</sub>Ag<sub>m</sub> clusters (n = 7-9) :****GRRM study on the reactivity**

(Hokkaido Univ.<sup>1</sup>, Kyoto Univ.<sup>2</sup>) ○Makito Takagi<sup>1</sup>, Min Gao<sup>1</sup>, Satoshi Maeda<sup>1,2</sup>, Tetsuya Taketsugu<sup>1,2</sup>

**【研究背景】** 近年, 金クラスターに代表される金属クラスターの触媒活性が注目されている。合金クラスターの反応性は構成する原子の組成やその構造に依存する。そこで, 反応性を理論予測するには, 様々な平衡構造のクラスターと反応物との反応経路を網羅的に求める必要がある。このとき, これを実行するには2つの問題がある。1つ目は金属クラスターの構造が多数存在し, そのどれが触媒として有効であるかわからないことである。そのため様々な平衡構造を求める必要があるが, 従来の方法では平衡構造を網羅的に求めることは難しかった。2つ目は, 様々な構造の金属クラスターと分子との間の反応経路探索が難しいことである。遷移状態が求まればそこでの負の曲率を持つ固有ベクトルの方向へ下ることによって平衡構造を求めることは容易にできるが, 反応物の領域からどの方向に進めば遷移状態があるかを判別する方法がなかったため, 反応物の領域から遷移状態を系統的に求めることはできなかった。

これら2つの問題は, 近年開発された2種類の反応経路自動探索法<sup>[1]</sup>によって解決できる。ADDF(非調和下方歪み追跡)法は, 安定構造から別の安定構造へ向かう経路では実際のポテンシャルが調和ポテンシャルよりも低くなる(非調和下方歪み)ことに着目し, 異性化および分解経路を自動探索する方法である。この方法によって1つ目の問題を解決できる。AFIR(人工力誘起反応)法は反応物同士に距離に比例した力がかかることで, 生成物への障壁をなくし, 反応物の領域から出発して効率よく生成物とそこへの経路を求める方法である。この方法により, 2つ目の問題を解決できる。

本研究ではこれら2つを組み合わせた GRRM 戦略を用いることで, Au-Ag 合金クラスターの様々な平衡構造と水素分子の反応経路を系統的に探索し, 組成や構造がクラスターの活性にどのような影響を与えるか検討する。

**【計算手法】** 本研究では ADDF 法を用いて Au-Ag 合金クラスターの各組成の平衡構造決定を行い, 得られた平衡構造(最安定平衡構造から 20 kJ/mol 以内の構造)と水素分子の反応経路探索を行った。また, 重要な経路に関しては分子軌道を求めて反応性を検討した。

構造決定や反応経路探索には GRRM プログラム開発者版を使った。エネルギーとエネルギー勾配は PBE 汎関数に基づく密度汎関数法(DFT)により計算した。計算プログラムは SIESTA を使い, 基底関数は DZP を用いた。分子軌道の計算には Gaussian09 を利用した。

**【結果】** 図1に  $n=7$  の場合について各組成での最も障壁の低い H-H 結合解離のエネルギープロフィールを示す。このとき、H-H 結合解離の自由エネルギー障壁が低い程クラスターの H-H 結合活性化能が高いと言える。これらの経路ではクラスターに水素分子が吸着した状態 ( $[\text{Au}_{n-m}\text{Ag}_m]\text{-H}_2$ ) から遷移状態 (TS) を経て水素分子が解離した状態 ( $\text{H-}[\text{Au}_{n-m}\text{Ag}_m]\text{-H}$ ) へと至る。図1の縦軸は図2に示す各組成でのクラスターの最安定構造と水素分子が無限に離れた状態での自由エネルギーの和に対する相対エネルギー値である。また、図1の  $[\text{Au}_{n-m}\text{Ag}_m]\text{-H}_2$  の構造を図3に示す。

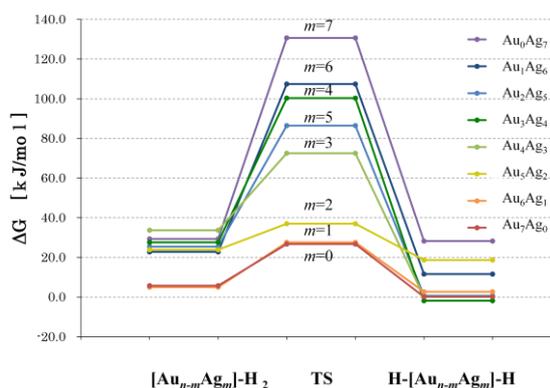


図1.  $n=7$  の H-H 結合活性化の反応障壁

図1からわかるように  $m=0-2$  のクラスターの障壁が低く、 $m=0,1$  では活性化能がほぼ等しい。また、図2と図3の比較から、クラスターの最安定構造が最も高い活性を示すとは限らないことがわかる。図3から活性化能の高いクラスターは平面構造をとっている事がわかる。その他については全て立体構造であり、 $m=7$  の障壁が最も高い。 $m=3-6$  の場合では、 $m$  が奇数のクラスターの方が高い活性化能を持っている。また、偶数・奇数それぞれの中では金の割合が多いほど活性化能が高い。

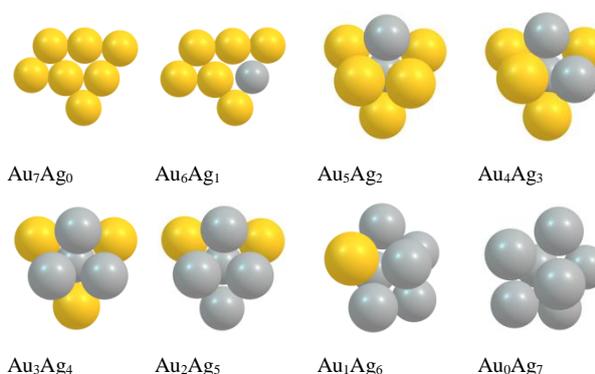


図2.  $n=7$  の最安定クラスター構造

図3に示すように、各組成の最も低い障壁へ繋がる経路では、水素分子は金原子に吸着している。電気陰性度は  $\text{Au} > \text{Ag}$  であるので Au が電子豊富になっており、そこから電子の供与を受けて H-H 結合が活性化する経路の障壁が最も低いためと考えられる。分子軌道を見ると、図4のように平面形の  $[\text{Au}_{n-m}\text{Ag}_m]\text{-H}_2$  については水素分子の LUMO がクラスターの SOMO と重なるように吸着している事がわかった。このことからクラスターから電子供与を受けて H-H 結合が活性化されていることが示唆される。

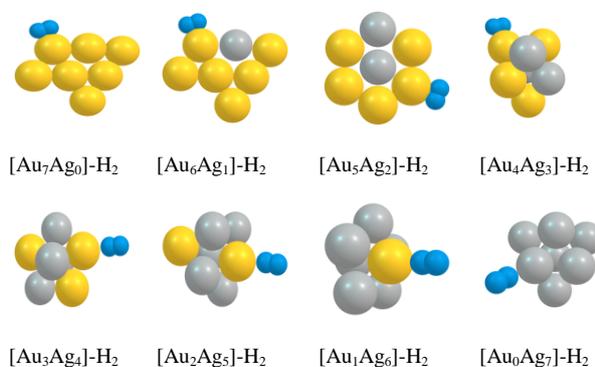


図3. 図1の  $[\text{Au}_{n-m}\text{Ag}_m]\text{-H}_2$  の構造

$n=8,9$  のクラスターについては当日報告する。

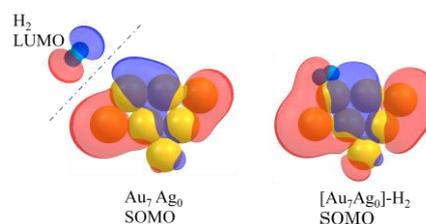


図4.  $\text{Au}_7\text{Ag}_0$  と水素分子の分子軌道

**【参考文献】**

[1] S. Maeda, K. Ohno, and K. Morokuma, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 3683 (2013).