

2P069

相対論的量子化学・分子動力学計算による
サブナノサイズ白金クラスターの電子構造調査

(お茶大院理*、お茶大基幹研究院**、JST-CREST**) ○宮崎かすみ*, 森寛敏**

Investigation of electronic structure of subnano-size Pt cluster:
approaches by relativistic quantum chemistry and
molecular dynamics calculation

(Dept. of Chemistry and Biochemistry, Ochanomizu Univ*, Faculty of core
research, Natural science division, Ochanomizu Univ**, JST-CREST**)

○Kasumi Miyazaki*, Hirotoshi Mori**

【序論】 サブナノサイズ Pt クラスターはサイズによりバルク Pt 及び Pt ナノ粒子に比べて高い触媒活性を示すことがある。Pt₁₃はその一例である^{1,2}。Pt₁₃は I_h 対称を持つ幾何構造的な魔法数クラスターと予測されている。しかし、触媒活性に関わる Pt サブナノクラスターの構造の直接的観測は例がなく、さらに、Pt₁₃ の最安定構造は I_h 対称構造ではなく非対称な構造とする理論的アプローチによる報告もある。³すなわち、Pt サブナノクラスターの幾何構造と触媒活性の関連は完全には明らかになっていない。本研究では Pt サブナノクラスターの幾何構造及び電子構造を、相対論効果を考慮した量子化学計算および第一原理分子動力学計算により調査した。

【方法】 Pt₁₃ に対してそれぞれ異なる対称性を持つ複数の構造を用意し、相対論効果及び熱励起効果を考慮した密度汎関数計算 RI-PBE/def-SV(P) により 2000K の高温条件から開始した第一原理分子動力学計算 (*ab initio* MD) による simulated annealing を行った。この MD のデータから構造を抜き出し、構造をリファインし、PBE/MCP-TZP レベルの計算で電子構造を解析した。

【結果】 MD により得られた安定構造は、用意した初期構造 (図 1a) とは異なり、対称性を持たない構造となった (図 1b)。MD で得られた安定構造をさらに構造最適化したところ、より安定な構造が得られた。初期構造以外に新たに得られた安定構造と I_h 構造の間には 60kcal mol⁻¹以上の差があることから、Pt₁₃は I_h ではない構造で存在していると予想される。また、Pt₁₃の構造において、用意した初期構造を構造最適化しただけでは初期構造への依存性が大きく、真の安定構造が得られなかった。図 1c に例示した安定構造は MD を用いることにより得られた構造である。

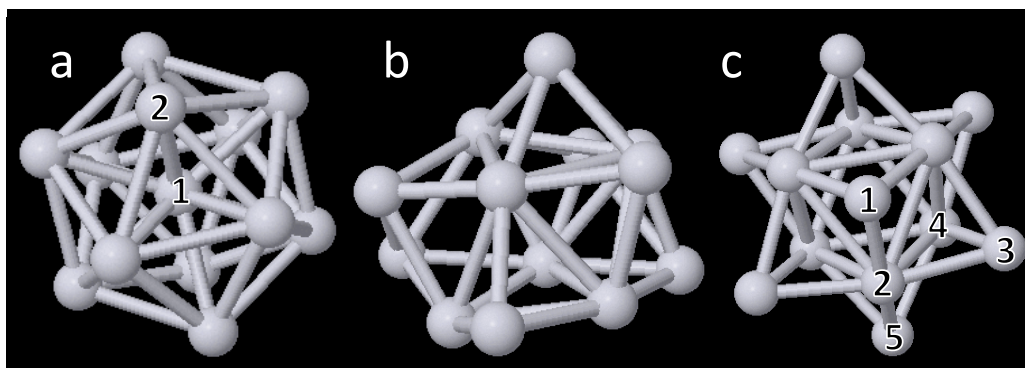


図1 (a)Ih構造 (b)MD スナップショットからの安定構造例(c) (b)を最適化した構造 (a)を 0 [kcal mol⁻¹]としたときの相対エネルギーはそれぞれ(b)-41.4、(c)-63.2 である。

また、Pt₁₃の酸素還元反応の O₂が触媒表面に吸着し、解離する過程において、O₂の反結合性 HOMO への電子供与が重要と考えられる。クラスターからの電荷移動を考えると、「①クラスター表面に負電荷が分布する部分を持つ」、「②クラスターの HOMO が不安定」の 2つの性質が有利に働くと考えられる。

①に関して、図 1a、1c の構造における自然電荷は表 1 にまとめた。図 1a の構造は内側に負電荷、外側に正電荷を持ち、図 1c の構造は表面に負電荷分布を持つ。②に関して、図 1a、1c の HOMO の準位はそれぞれ、-5.12 eV、-4.92 eV である。よって、図 1c の構造は 1a の構造よりも安定なばかりでなく、O₂解離触媒として高い活性を持つことが予想された。

表 1 各原子の自然電荷

図 1a	電荷
原子 1	-0.46
原子 2	+0.04

※表中の番号は図 1 の原子上の番号を示す。

図 1c	電荷
原子 1	-0.02
原子 2	+0.01
原子 3	+0.02
原子 4	+0.02
原子 5	-0.04

【謝辞】本研究は JST-CREST の助成を受けて実施した。また、計算には自然科学研究機構計算科学研究センターの資源を利用させて頂いた。

【参考文献】

- 1) Yamamoto, K. *et al.*, *Nat. chem.*, **2009**, *1*, 397
- 2) Imaoka, T. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13089
- 3) Anderson, S. Chaves *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 10813