

## 1P072

[Rh<sub>x</sub>(NO)<sub>y</sub>]<sup>z+</sup> クラスターの系統的構造探索：構造と反応性

(北大院・理) ○市野智也, 前田理, 武次徹也

Systematic search for structures of [Rh<sub>x</sub>(NO)<sub>y</sub>]<sup>z+</sup> clusters: structure and reactivity

(Hokkaido. Univ.) ○Tomoya Ichino, Satoshi Maeda, Tetsuya Taketsugu

**【序】**自動車には、有害ガス (CO, CH, NO<sub>x</sub>) を酸化還元により無害なガス (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>) に変換する三元触媒が備え付けられており、白金・パラジウム・ロジウム (Rh) といった貴金属が利用されている。とりわけ、Rh 元素は白金・パラジウム元素に比べて高い NO 還元能を有することから、Rh 表面や Rh クラスターを対象にした NO 分子との反応性が実験・理論的に研究されている。Rh<sub>x</sub><sup>+</sup> クラスターと NO 分子の吸着・還元反応に対する温度依存性やサイズ依存性について調べた気相クラスター実験から、NO 分子は室温条件下で Rh<sub>x</sub><sup>+</sup> クラスターに吸着していくが、NO 還元は高温条件下に置かれた Rh<sub>x</sub><sup>+</sup> クラスター (x ≥ 6) 上でしか進行しないことが示された [1]。質量分析から得られたデータをもとに反応性が議論されているが、Rh クラスターの幾何構造や NO 分子吸着サイト、そして NO 還元反応機構に関する微視的描像は分かっていない。

人工力誘起反応法 (AFIR 法) は、原子間に人工力をかけて反応を誘起させ、新たな構造や反応経路を探索する計算手法であり、容易に推測できないような複雑な化学反応の解析に有用なツールとして確立されてきた [2]。そこで本研究では、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。気相クラスター実験で反応性が調べられた [Rh<sub>6</sub>(NO)<sub>y</sub>]<sup>+</sup> (y = 1-7) について計算を実行した [1]。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。

**【計算方法】** 反応系は [Rh<sub>6</sub>(NO)<sub>y</sub>]<sup>+</sup> (y = 1-7) である [1]。クラスター構造は single-component AFIR (SC-AFIR) 法による系統的構造探索で決定した [2]。Rh<sub>6</sub> クラスターの構造探索から得られた様々な構造の周囲に NO 分子をランダムに配置した初期構造を自動生成し、AFIR 法による網羅的な構造探索を行った。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。中性状態のクラスター構造もカチオン状態と同様な計算手法で検討した。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。

**【結果・考察】** 本要旨では、[Rh<sub>6</sub>(NO)<sub>y</sub>]<sup>+</sup> (y = 1-7) のクラスター構造について報告する。NO 分子の吸着数が異なる 7 種類の Rh<sub>6</sub> クラスターの系統的構造探索を行い、非常に多くの安定構造を得た ([Rh<sub>6</sub>(NO)<sub>7</sub>]<sup>+</sup> では 762 個の安定構造を得た)。図 1 に、SC-AFIR 計算で得られた各クラスターの最安定構造をまとめた。[Rh<sub>6</sub>(NO)<sub>y</sub>]<sup>+</sup> (y = 1-3) では、Rh<sub>6</sub> クラスターは八面体構造を形成しており、孤

立系の最安定クラスター構造に類似している [3]。Rh–Rh 距離は 2.56–2.59 Å である。NO 分子は end-on 形で八面体の頂点に位置する Rh 原子に配位している (Rh–N 距離は 1.77–1.79 Å)。NO 分子吸着数が 7 まで増加していくと、Rh<sub>6</sub> クラスターの八面体構造は崩れていく。また NO 分子が 2 つの Rh 原子を架橋する配位様式をとることで、平面性が現れている。このときの Rh–(μ-N)–Rh 距離は 2.59–2.76 Å である。八面体型 Rh<sub>6</sub> クラスターに NO 分子が吸着した構造異性体が高エネルギー領域に存在することから、NO 分子吸着数が次第に増加していくと Rh<sub>6</sub> クラスターの幾何構造が大きく変化すると考えられる。[Rh<sub>6</sub>(NO)<sub>y</sub>]<sup>+</sup> (y = 2, 3, 6, 7) において、ONNO 分子が生成した構造異性体が見られているが、最安定構造より 200 kJ/mol 以上も不安定である。したがって、質量分析で検出された N と O 原子が同数含まれたクラスターカチオン [1] は、NO 分子が全て Rh 原子上に配位した構造 (図 1 参照) であると考えられ、それらから NO 還元反応が進むと推測される。⟨Ŝ<sup>2</sup>⟩ の期待値も図 1 に示した。NO 分子の吸着数が増加するにつれて電子状態が高スピンから低スピン状態に変化している。

発表当日には、NO 還元反応経路を示し、実験結果の理論的解釈を与える。さらに、カチオンおよび中性状態の電荷の影響についても報告する。

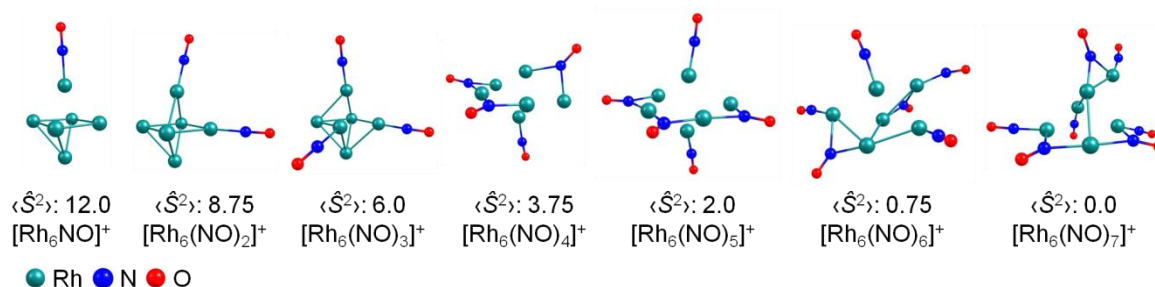


図 1. SC-AFIR 計算で得られた [Rh<sub>6</sub>(NO)<sub>y</sub>]<sup>+</sup> (y = 1–7) の最安定構造と ⟨Ŝ<sup>2</sup>⟩ の期待値.

## 参考文献

- [1] Tawarayama, 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].
- [3] Torres, M. B.; Aguilera-Granja, F.; Balbás, L. C.; Vega, A. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 8350–8360.