

Ag_nおよびCu_nクラスター(n = 2, 5, 7, 38)による NO解離吸着とNO二量化反応に関する理論研究

¹京大ESICB, ²京大FIFC, ³分子研

○高木望¹, 中垣雅之², 石村和也³, 福田良一¹, 江原正博^{1,3}, 榊茂好^{1,2}

Theoretical study of dissociative adsorption and dimerization of NO on Ag_n and Cu_n clusters (n = 2, 5, 7, 38).

○Nozomi Takagi¹, Masayuki Nakagaki², Kazuya Ishimura³, Ryoichi Fukuda¹,
Masahiro Ehara^{1,3}, Shigeyoshi Sakaki^{1,2}

¹ Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries, Kyoto University, Japan

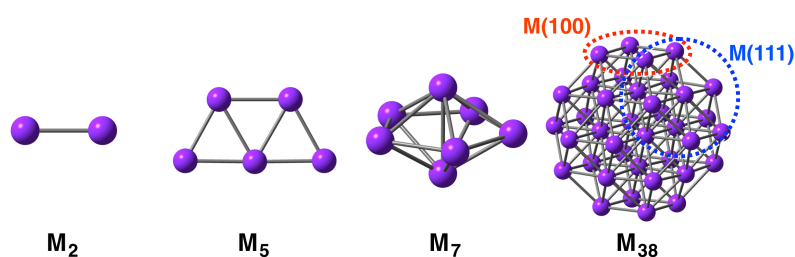
² Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto University, Japan

³ Institute for Molecular Science, Japan

【Abstract】 It is experimentally reported that NO dimer is formed on coin metals such as Ag and Cu but dissociative NO adsorption occurs on Rh and Ru interestingly. In this work, we investigated NO dimerization on Ag_n and Cu_n (n = 2, 5, 7, and 38) clusters by CASSCF, MRMP2 MP2-MP4, CCSD(T), and DFT with various functionals. Though many DFT functionals including standard B3LYP underestimate the activation barrier (E_a), ω B97X presents similar activation barrier to CCSD(T). CASSCF natural orbital analysis clearly shows that charge transfer occurs from the metal frontier orbital to the bonding couple of the NO π^* MOs. The size effect of metal clusters on NO dimerization is also investigated. The E_a decreases in the order Ag₂ >> Ag₃₈ ~ Ag₇ ~ Ag₅, which is explained by the frontier orbital energy of these clusters.

【序】 ロジウムを用いた不均一触媒上における NO 還元反応の重要な素過程は N-O 結合の切断であり、NO の解離吸着を経て進行していると考えられている。一方、銀や銅などでは、NO の解離吸着は起こらず、NO の二量化反応が進行することが報告されている[1]。このような NO 解離吸着や NO 二量化は、活性分子と金属微粒子の相互作用に起因するものであり、理論計算による反応過程の電子論的解明は分子科学的に興味深く、その知見は新規な触媒な開発研究のためにも重要である。特に、気相中の NO 二量体は小さな結合エネルギー($D_0 = 2$ kcal/mol) [2]と多参照性の電子配置[3]をもつことが知られており、金属微粒子上の NO 二量体と気相中のそれとの相違は電子構造の点からも興味深い。本研究では、Ag および Cu クラスター上の NO 解離吸着と NO 二量化反応について、エネルギー変化、電子的過程、クラスターのサイズ効果に着目して検討をおこなった。

【計算方法】 理論計算は、DFT(B3LYP)法で最適化した構造を用い、CASSCF, MRMP2, MP2-MP4, CCSD(T)法、および種々のDFT汎関数でNO二量化のエネルギー変化と電子構造を検討し



Scheme 1. Schematic representation of investigated metal clusters

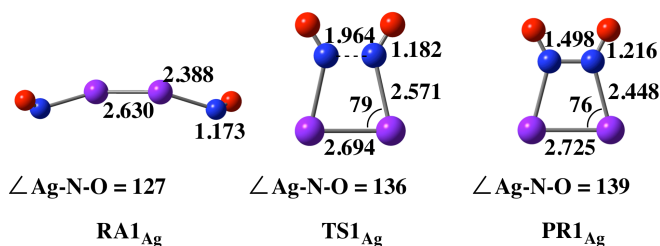


Figure 1. Geometry changes in NO dimerization by Ag_2 cluster.

た。基底関数は Ag, Cu 原子には Stuttgart (SDD)基底を、N, O 原子には cc-pVTZ 基底を用いた。計算プログラムには、*GAMESS*, *Gaussian09* および *SMASH* を使用した。

【結果・考察】 Ag_2 での NO 二量化反応は、反応物(RA1_{Ag})から、生成物寄りの遷移状態(TS1_{Ag})を経て、生成物(PR1_{Ag})を与える (Figure 1)。活性化障壁、反応熱ともに MP2 から MP4, CCSD(T)になるに従って収束する傾向を示し、気相中の NO 二量体と異なり、単参照の波動関数で記述できることを示唆している。CASSCF 計算による自然軌道の解析から、Ag の 5s 軌道からなる Ag-Ag σ 結合 $\phi_{\text{s(Ag-Ag)}}$ から 2 つの N-O の π^* 軌道からなる N-N 結合性軌道 $\phi_{\text{b}(\pi^*-\pi^*)_{\text{in}}}$ へ電荷移動(CT)が occurring ことが示された (Figure 2)。この CT により、 $\phi_{\text{b}(\pi^*-\pi^*)_{\text{in}}}$ が安定化、反結合性軌道である $\phi_{\text{a}(\pi^*-\pi^*)}$ が不安定化されるため、 Ag_2 上の NO 二量体では多参照性がなくなると理解できる。種々の DFT 汎関数で NO 二量化のエネルギー変化を検討したところ、汎関数に対する依存性が大きかった。ほとんどの汎関数は活性障壁を過小評価するが、特に GGA 型汎関数で過少評価が大きい。Long-Range-Corrected 汎関数では活性障壁が大きくなるが、 ωB97X 汎関数は CCSD(T)に近い結果が示された (Table 1)。これは、二量化過程において、金属からの NO への大きな CT 性が重要であるためと考えられる。 ωB97X 法を用いた M_5 , M_7 , M_{38} クラスタ上での NO 二量化反応の検討から、クラスタサイズが大きくなると、二量化は発熱的に進行することが示された。クラスタのサイズ効果および NO の解離吸着に関する詳細は当日報告する。

【参考文献】

- [1] N. Takagi, K. Ishimura, R. Fukuda, M. Ehara, and S. Sakaki, *submitted*.
- [2] Wade, E. A., Cline, J. I., K. Lorenz, T., Hayden, C., Chandler, D. W. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 4755.
- [3] Taguchi, T., Mochizuki, Y., Ishikawa, T., Tanaka, K. *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *451*.

Table 1. Energy changes (in kcal/mol) in NO dimerization on Ag_2 cluster.

| | PA1_{Ag} | TS1_{Ag} | PR1_{Ag} |
|----------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| MP2 | 0.0 | +10.2 | -8.0 |
| MP3 | 0.0 | +16.3 | -1.4 |
| MP4(D) | 0.0 | +17.7 | 0.0 |
| MP4(SD) | 0.0 | +19.8 | +3.8 |
| MP4(SDQ) | 0.0 | +23.3 | +6.6 |
| MP4(SDTQ) | 0.0 | +21.0 | +2.3 |
| CASSCF(16e,14o) | 0.0 | +26.1 | +27.0 |
| MRMP2(16e,14o) | 0.0 | +27.8 | +2.8 |
| CCSD(T) | 0.0 | +20.5 | +4.6 |
| B3LYP | 0.0 | +12.5 | +8.3 |
| B3LYP-D3 | 0.0 | +10.4 | +6.6 |
| B3PW91 | 0.0 | +11.7 | +4.3 |
| PBE1PBE | 0.0 | +12.3 | +2.6 |
| TPSSh | 0.0 | +9.8 | +5.7 |
| M06 | 0.0 | +9.1 | +2.6 |
| LC-BLYP | 0.0 | +32.1 | +3.4 |
| ωB97X | 0.0 | +20.3 | +7.1 |
| ωB97XD | 0.0 | +16.3 | +5.2 |
| BLYP | 0.0 | +6.4 | +9.8 |
| PW91PW91 | 0.0 | +4.2 | +3.2 |
| PBEPBE | 0.0 | +4.2 | +3.1 |
| TPSSTPSS | 0.0 | +6.7 | +6.1 |
| M06L | 0.0 | +4.0 | +2.4 |

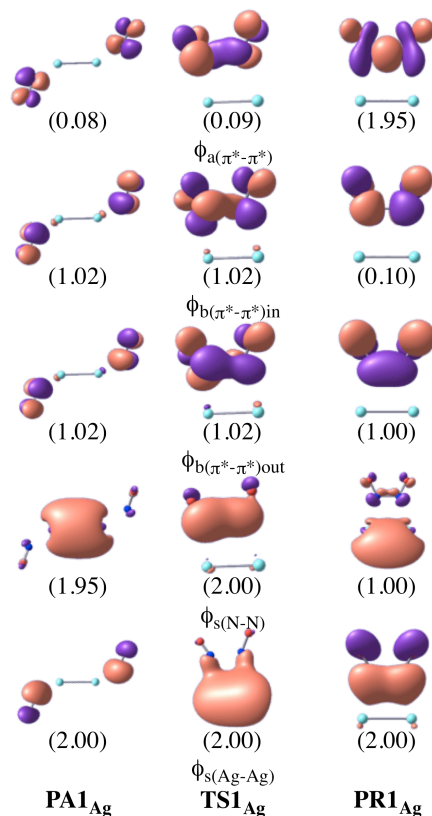


Figure 2. Change in several important natural orbitals by CASSCF calculation.

^{a)} Occupation number is in parenthesis.