

3P028

## 白金クラスターに吸着した CO 分子のポテンシャル曲面と 振動分光に関する理論的研究

(豊田中研<sup>\*1</sup>) 安居 淳<sup>\*1</sup>・白井 聡一<sup>\*1</sup>・倉本 圭<sup>\*1</sup>

### 1. 緒言

金属が数個からなるクラスターの物性や反応性はバルクや単結晶表面と性質が異なるため、興味深い研究対象となっており、多くの研究がなされている。本研究では白金クラスターへの一酸化炭素分子の吸着の解析を行い、分子の吸着構造や熱的安定性を議論した。白金 1 個と 2 個のクラスターでも、吸着の熱的安定性やスピン状態が異なることがわかった。

### 2. 計算方法

すべての計算に汎用ソフトウェア GAMESS[1]を用いた。基底関数系として Pt に LANL2DZ[2]、C および O に LANL2DZdp[3]を用いた。Pt<sub>2</sub>CO の構造は Pt-Pt-C-O が直線となる Linear 構造を仮定した。Pt-Pt 間距離  $r(\text{Pt-Pt})$  と Pt-C 間距離  $r(\text{Pt-C})$  および C-O 間距離  $r(\text{C-O})$  の構造最適化を行い、振動解析を行った。

MCQDPT法による計算において、PtCO については Pt 5d 由来の 5 軌道、Pt 6s 由来の 1 空軌道を active 軌道とし、Pt<sub>2</sub>CO については Pt 5d 由来の 10 軌道、Pt 6s 由来の 2 空軌道を active 軌道とした。また HF 法および B3LYP 法についても同様の計算を行った。

### 3. 結果と考察

表 1 に PtCO について、表 2 に Pt<sub>2</sub>-CO の計算値と実験値[4]を示した。MCQDPT 法は実験の構造をよく再現することがわかった。また、Pt と Pt<sub>2</sub> を比較すると、振

動数は低波数シフトすることがわかった。

表 1 . Pt-CO の構造・吸着エネルギーおよび振動数

	HF	B3LYP	MCQDPT	Exptl.
E(eV)	0.9891	3.060	2.42	---
$\omega(\text{cm}^{-1})$	2344	2114	2288	2066
$R_{\text{Pt-C}}(\text{\AA})$	1.84	1.78	1.78	1.760
$R_{\text{C-O}}(\text{\AA})$	1.13	1.16	1.13	1.148

表 2 . Pt<sub>2</sub>-CO の構造・吸着エネルギーおよび振動数

	HF	B3LYP	MCQDPT
E(eV)	0.9665	1.679	1.81
$\omega(\text{cm}^{-1})$	2318	2090	2168
$R_{\text{Pt-Pt}}(\text{\AA})$	2.71	2.49	2.45
$R_{\text{Pt-C}}(\text{\AA})$	1.84	1.85	1.82
$R_{\text{C-O}}(\text{\AA})$	1.13	1.16	1.14

#### 4 . 文献

- [1] M. W. Schmidt et al., J. Comp. Chem. **14** (1993) 1347.
- [2] P. J. Hay and W. R. Wadt, J. Chem. Phys. **82** (1985) 284 .
- [3] L.S. Sunderlin, J. Phys. Chem. A, **105** (2001) 8111.
- [4] Z. J. Wu, H. L. Li, H. J. Zhang, and J. Meng, J. Phys. Chem. A **108** (2004) 10906