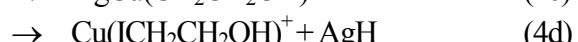
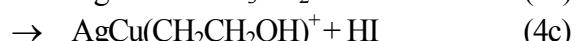


GRRM 法による金属系のアプローチ：構造・反応

お茶の水女子大学 お茶大アカデミック・プロダクション

森 寛敏 mori.hirotoshi@ocha.ac.jp

Au(110) 表面は、有機分子を吸着し様々な化学反応を誘起する触媒場となるが、Cu をドープすることで、その触媒特性が数倍になる。近年、O'Hare らは、その触媒能向上機構解明に、分光学的アプローチを行った [1]。彼らは、Ag(110) 表面と類似した触媒反応（下式 4a-d）を示す Ag_2H^+ を $\text{ICH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ と気相極低温条件中で反応させ、質量スペクトルを測定、単なる分子吸着反応 (4a) の他に、3 つの異なる反応経路 (4b-d) が存在することを突き止めた。同様に Ag_2H^+ に関しても実験を行い、 Ag_2H^+ は反応活性でないことも示している（経路 (3a)）。しかしながら、実験から分かる反応の情報は反応生成物の質量のみであり、反応経路の詳細は分かっていない。そこで GRRM 法を援用して、本金属触媒反応の反応経路探索を行った。



本研究では、Cu, Ag といった遷移金属含有系をターゲットとして取り扱う。一般に、量子化学分野では、このような系の効率よい計算法として有効内殻ポテンシャル法が用いられる。本研究では、我々が開発を進めている有効内殻ポテンシャル法の一種で GAMESS に実装されている「モデル内殻ポテンシャル (MCP) 法」を使った GRRM 計算 (MP2 レベル) を実施し、上記反応経路の解明を試みた。

【結果】 図 2 に AgCuH^+ の反応経路 (4b) (左) および Ag_2H^+ の場合の対応する仮想的反応経路 (右) に沿って描いた反応プロファイルを示す。MP2, CR-CCSD(T)_L いずれのレベルにおいても、 AgCuH^+ の場合は反応がバリアレスに起こること、 Ag_2H^+ の場合は反応経路途中の遷移状態において、反応物よりもエネルギーが不安定であり、極低温では反応が進行しないことが示されている。反応経路 (c,d) についても、同様な議論が成り立つことが示された。発表では、反応に関わる構造を比較し、二つの化学種の反応の違いを議論する。

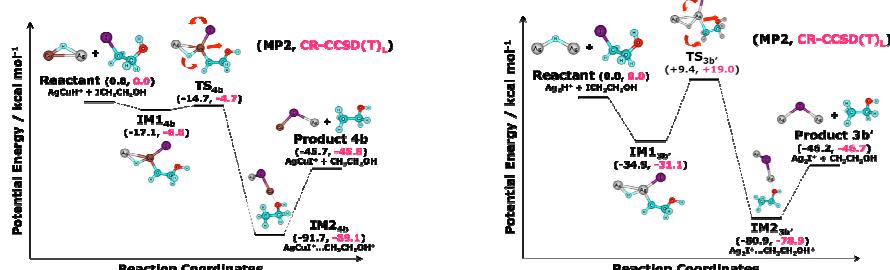


図 2 (左) AgCuH^+ / (右) Ag_2H^+ による ヨウ化メタノールからの脱ヨウ素過程

【参考文献】 [1] private communication, [2] E. Miyoshi *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **122**, 074104-1-8 (2005), [3] M. W. Schmidt *et al.*, *J. Comput. Chem.* **14**, 1347 (1993).