

1P115

人工力誘起反応法による表面化学反応の経路探索:

Au 表面による CO 酸化反応への適用

(北大院総合化学¹, 北大院理², 京大触媒電池³, JST-CREST⁴)

○高木 牧人¹, 前田 理^{2,3,4}, 武次 徹也^{2,3,4}

Exploring pathways of surface chemical reactions by the AFIR Method: A case study of CO oxidation reaction on Au surfaces

(Hokkaido Univ.¹, Kyoto Univ.², JST-CREST³)

○Makito Takagi¹, Satoshi Maeda^{1,2,3}, Tetsuya Taketsugu^{1,2,3}

【序論】 表面反応は不均一触媒に代表されるように工業的にも広く使われる重要な反応である。近年の観測技術の発展により、表面反応において構造欠陥などの表面の状態が反応性に大きな影響を与えることが明らかになった^[1,2]。このため、表面の状態の影響の解析が必要とされている。一般に、化学反応を原子レベルで追跡することは困難であり、表面反応を直接シミュレーションできる理論化学からのアプローチが期待されている。表面反応の解析では膨大な数の原子を扱うため、効率的な手法が必要不可欠である。これまでの理論化学による表面反応解析では、一般的に清浄表面を仮定して表面の格子欠陥などは無視するか、計算者が仮定した構造に対してのみ行われる限定的なものであった。

当研究室で開発中の人工力誘起反応法(AFIR 法)^[3]では反応経路を効率良く網羅的に探索できるため、重要な経路を見落とす危険性は少なく、反応機構の推定の難しい系に対しても適用可能である。表面反応に AFIR 法を適用することで、表面の構造を事前に仮定する必要のない、計算者による恣意性を排除した解析が可能となり、より精密で信頼性の高い結果が期待できる。

本研究では Au(111)表面で進行する CO 酸化反応^[4]を対象とし、表面反応の反応経路を網羅的に探索することで、表面の状態が反応に及ぼす影響について議論した。

【計算手法】 多成分人工力誘起反応法(MC-AFIR 法)は、計算者が指定したフラグメントに対し人工力をかけることによって反応を誘起し、速やかに生成物を求めることができる。ただしこのときに辿る経路は近似的な反応経路である。考慮したい反応障壁のおよその上限をモデル衝突エネルギーパラメータ γ により設定でき、反応物をランダムに配置し多数の初期構造からこの操作を行うことで、分子間反応の経路を網羅的に探索できる。一方、AFIR 法を分子内反応に拡張した単一成分人工力誘起反応法(SC-AFIR 法)では、与えられた構造に対してフラグメントを自動的に定義し、AFIR 法を適用する。得られた構造に対してこの操作を繰り返し行うことで、1つの入力構造から出発して様々な安定構造とそれらを結ぶ反応経路ネットワークを明らかにすることができる。

本研究では、表面反応に適した初期構造のランダムな配置の仕方や構造の同一判定法を開発し、適用した。表面の記述には3原子×3原子からなる層が3層積層した Slab モデルを用い、表面の構造探索及び反応経路探索の際には第3層を固定した。エネルギーとエネルギー勾配の計算にはDFT(PBE 汎関数)および基底関数 DZP を適用し、計算プログラムには GRRM プログラム開発者版および SIESTA を用いた。

【研究結果】AFIR 法の表面反応への適用として2種類のアプローチを行った。まず、SC-AFIR 法を用いて表面構造の探索と CO 酸化反応の反応経路探索を同時に行った。図1に自動探索で得られた CO 酸化反応のエネルギープロファイルを示す。

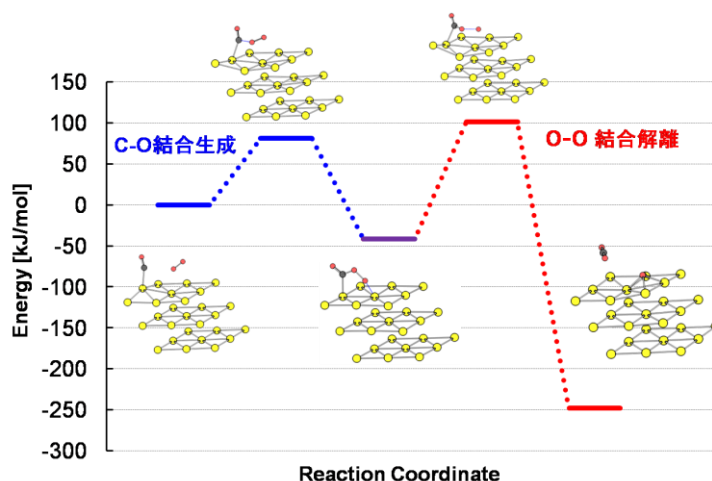


図 1. Au(111)表面での CO 酸化反応のエネルギー変化

2つ目として、SC-AFIR 法による表面構造の探索をまず行い、得られた構造に対し MC-AFIR 法で CO 酸化の反応経路探索を行った。SC-AFIR 法による表面構造の自動探索の結果の一部を図2に示す。これら以外にも表面に2つ以上の原子が持ち上がったものや、第一層が壊れたような構造も見つかっている。MC-AFIR 法による反応経路探索の結果については当日報告する。

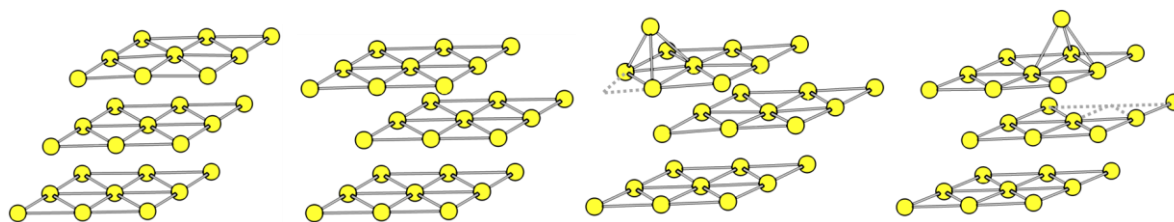


図 2. Au(111)表面を初期構造とした表面構造探索

【参考文献】

- [1] F. W. Young, et al., *Acta Met.* **4**, 145 (1956).
- [2] T. Fujii, et al., *Nat. Mater.* **11**, 775 (2012).
- [3] S. Maeda, et al., *J. Comput. Chem.*, **35**, 166 (2014).
- [4] B. K. Min et al, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 19833 (2006).