

1P137

人工力誘起反応法による Pt(111)表面上での CO 酸化反応の系統的経路探索

(北大理¹, 北大院総化², 北大院理³)

○杉山 佳奈美¹, 高木 牧人², 住谷 陽輔², 前田 理³, 武次 徹也³

Exploring pathways of CO oxidation on Pt(111)

by the artificial force induced reaction method

(Hokkaido Univ.)

○Kanami Sugiyama, Makito Takagi, Yosuke Sumiya, Satoshi Maeda, Tetsuya Taketsugu

【序論】不均一触媒を用いた表面反応は、工業的に広く活用される重要な反応である。特に白金は高い触媒活性を持つことで知られ、自動車の排気ガス浄化にも用いられている。また表面反応においては反応分子の吸着サイトや構造欠陥など、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ている^[1]。このような反応の原子レベルでの挙動を実験で追跡することは困難であるため、理論化学からのアプローチが期待される。従来の表面反応解析では、計算者が仮定した構造や反応経路に対して遷移状態や吸着エネルギーに基づく反応性が議論されてきた。しかし、得られる構造や反応経路は計算者の経験に基づく限定的なものであり、重要な経路を見落としてしまう可能性がある。

一方で、当研究室で開発中の人工力誘起反応法(AFIR 法)^[2]は反応経路を効率よ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が少なく、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、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。

本研究では例として、清浄表面およびステップのある表面の 2 種類の Pt(111)表面上での CO 酸化反応を対象とした。AFIR 法を用いて反応経路を網羅的に探索することで、表面上での分子の移動や表面の状態が反応性に及ぼす影響を議論した。

【計算手法】単成分人工力誘起反応法(SC-AFIR 法)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する。このフラグメントに対し人工力を加えることで反応を誘起し、速やかに生成物を求めることができる。ただし、この際にたど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はモデル衝突エネルギーパラメータ γ により設定できる。得られた構造に対しフラグメントの再定義と AFIR 法の適用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、計算プログラムに GRRM プログラム開発者版および SIESTA を用いた。また、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

を適用した。

計算は次のような手順で行った。まず白金 fcc 結晶の構造最適化を行った。最適化は 4 原子×4 原子が 3 層単位格子中に入った系で行い、これを元に 6 原子×6 原子×3 層の slab モデルを構築し、Pt(111)表面の構造最適化を行った。このとき最下層の原子は固定した。次に、固定した表面での反応経路探索を行った。表面としては例として 6 原子×6 原子からなる層が 2 層積層した清浄表面と、清浄表面の上に 3 原子×6 原子の 1 層を乗せたステップがある表面のモデルを用いた。k 点メッシュは結晶では 2×2×2、表面では 2×2×1、反応経路探索では 1×1×1 とした。

【結果】清浄表面での CO 酸化反応の経路探索の初期構造として、図 1(a)に示すように表面に CO と O₂ がそれぞれ 1 分子ずつ吸着したものを用意し、この構造から SC-AFIR 法を用いて反応経路探索を行った。

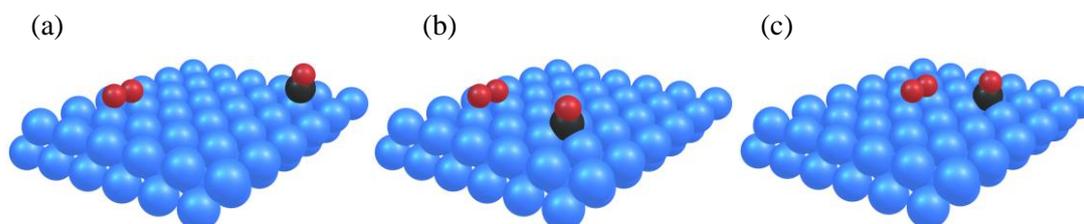


図 1. 清浄な Pt(111)表面上での反応経路探索
(a)初期構造、(b)(c)探索により得られた構造

図 1(a)で示した初期構造では、CO は atop サイト、O₂ は bridge サイトに吸着している。これに対し、(b)では CO が移動して hollow サイトに吸着している。また、(c)のように O₂ が大きく移動した構造も見つかっている。このように分子が表面を移動する経路が得られた。さらにこの他にも、さまざまな構造及び反応経路が見つかっている。CO₂ 生成に至る結合組み換えと、分子の移動の際の遷移状態を系統的に求めた反応経路ネットワークに対し速度論解析を行う予定である。ステップのある Pt(111)表面上での反応経路探索の結果については当日報告する。

【参考文献】

- [1] C. Buso-Rogero, *et al*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 18671 (2013).
- [2] S. Maeda, *et al.*, *J. Comput. Chem.*, **35**, 166 (2014).