

Pt(111)表面を用いた表面反応のグローバル反応経路地図：
H₂OとHCOOHへの適用

¹北大院総化, ²北大院理

○杉山 佳奈美¹, 高木 牧人¹, 齊田 謙一郎², 前田 理²

**Global reaction route network of surface reaction on Pt(111) surface :
case studies on H₂O and HCOOH**

○Kanami Sugiyama¹, Makito Takagi¹, Kenichiro Saita², Satoshi Maeda²

¹ Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University, Japan

² Faculty of Science, Hokkaido University, Japan

【Abstract】 Surface reaction mechanism includes many processes: adsorption, desorption, surface diffusion, dissociation, and association reaction. To elucidate the mechanism, we require comprehensive discussion. The conventional theoretical method requires a good guess or previous knowledge of the reaction mechanism. It is difficult to study complicated multistep reactions such as surface reactions. On the other hand, the artificial force induced reaction (AFIR) method [1] can search reaction paths systematically. In the case of surface reactions, not only bond rearrangements of reactants but also migration paths are also important. However, the number of migration paths is huge. In this study, we propose a new strategy to apply AFIR to surface reactions, avoiding the problem that the number of migration paths become huge. By using this method, we explored reaction pathways of H₂O and HCOOH on the Pt(111) surface systematically. Fig. 1 shows reaction route network of H₂O on Pt(111) surface. The nodes and edges correspond to stable structures and reaction paths, respectively. The shape of nodes represents the type of adsorption structures. Through the search, chemical bond rearrangement pathways and related migration paths were obtained efficiently.

【序】 不均一触媒, 特に固体触媒を用いた表面反応は, 反応後に触媒を容易に分離, 回収できることから工業的に重要である. 例えば水性ガスシフト反応は, 一酸化炭素と水から二酸化炭素と水素が生成する反応であり, 一酸化炭素の除去に利用されている. 表面反応では, 吸着, 脱離, 表面拡散, 解離, 会合反応などの素過程が複雑に関与して進行する. そこで, 理論化学的手法による機構解明が望まれている. 従来 of 理論化学的手法は, 計算者が推定した構造や経路についてのみ行う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(AFIR)法[1]は反応経路を系統的に探索することが可能であり, このような見落としの危険性は少ない. また, 探索で得られる反応経路ネットワークは構造間の反応経路を包括的に表している. ネットワークの解析を行うことで, 主要な反応経路だけではなく, 従来の解析手法では想定できないような新たな反応経路を発見することができる. AFIR 法はこれまで主に有機反応など均一系の反応解析に用いられてきた. 不均一反応である表面反応の経路には, 反応に直接関係する反応物の結合組み換えが起こる経路と, マイグレーションのような反応物の結合組み換えに直接関係しない経路の両方が含まれている. マイグレーションの経路も重要だが, その数は膨大であるので探索の効率化が必要である.

本研究では、表面反応の解析に向けて AFIR 法を効率化し、反応経路ネットワークを作成する。さらに、ネットワークを利用した新たな表面反応解析の手法確立を目指す。大きな分子の反応機構は、かなり複雑になることが予想される。そこで本研究では、単純な H_2O 分子と HCOOH 分子の Pt(111)表面上での反応に AFIR 法を適用する。 HCOOH 分子は水性ガスシフト反応の中間体のひとつである。気相および Pt(111)表面上での HCOOH 分子の反応経路を比較し、水性ガスシフト反応における Pt(111)表面の効果について考察する。

【方法 (理論)】 反応経路探索では GRRM プログラム開発者版を用いた。エネルギーとエネルギー勾配は SIESTA を用いて DFT 計算(PBE/DZP)で得た。Pt(111)表面の記述にはスラブモデルを用いた。また、 H_2O 分子または HCOOH 分子の吸着構造を探索の初期構造とした。その際、表面は固定した。

表面反応では等価な反応点が存在するため、探索で得られた経路には表面拡散し別の等価な点で反応する経路も多く含まれる。このような経路を重複して探索する必要はないため、表面の中心部分を反応点の代表として探索し、周りの等価な点からは探索しないことで効率化した。

【結果・考察】 H_2O 分子の反応経路探索で得られた反応経路ネットワークを Fig. 1 に示す。図中の図形 (ノード) は安定構造、それをつなぐ線 (エッジ) が遷移状態に対応している。 H_2O 分子の Pt(111)表面への吸着構造は H_2O , $\text{OH}+\text{H}$, $\text{O}+\text{H}+\text{H}$, $\text{O}+\text{H}_2$ の 4 種類であるが、探索により 111 の安定構造と 365 の遷移状態が得られた。これは、吸着物同士の相対位置が異なる構造が複数存在するためである。このような相対位置が異なる構造は本来膨大に存在するが、代表とする表面の中心部分の探索に限定することで、等価な点へ吸着している構造の重複を防ぐことができている。また構造の重複だけでなく、似たような構造からの探索の重複も防いでいる。結果として、結合組み換えは表面の中心部分でのみ起こり、反応に付随するマイグレーションは実効的に考慮したネットワークが得られた。

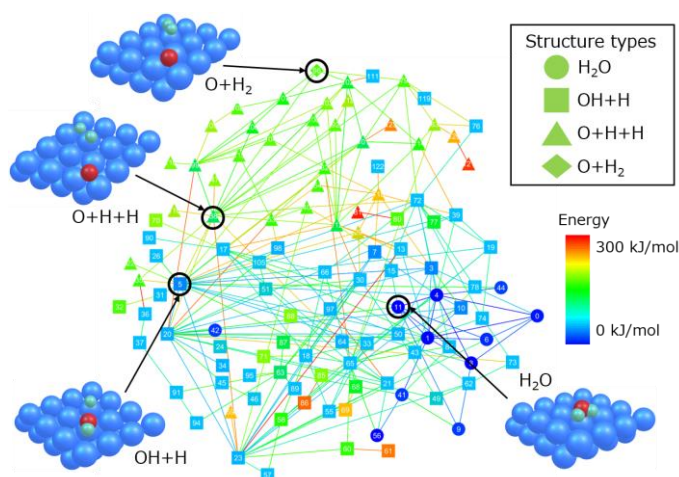


Fig. 1. Reaction route network of H_2O on Pt(111) surface.

同様の手法を用いて Pt(111)表面上の HCOOH 分子の反応経路探索を行った。初期構造とした HCOOH 分子の吸着構造から、 CO 分子と H_2O 分子が吸着している構造や、 CO_2 が脱離し 2 つの H 原子が吸着している構造、およびこれらの安定構造をつなぐ反応経路が得られている。反応経路ネットワークの詳細な解析結果および気相 HCOOH 分子の探索結果との比較については、当日報告する。

【参考文献】

[1] S. Maeda, Y. Harabuchi, M. Takagi, T. Taketsugu, and K. Morokuma, *Chem. Rec.* **16**, 2232-2248 (2016).