

Pt(111)面上でのNO還元のパラメトリック反応経路地図

¹北大院総化, ²北大院理○杉山佳奈美¹, 齊田謙一郎², 前田理²

Global reaction route map of NO reduction on Pt(111) surface

○Kanami Sugiyama¹, Kenichiro Saita², Satoshi Maeda²¹ Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University, Japan² Faculty of Science, Hokkaido University, Japan

【Abstract】 Surface reaction mechanism is very complicated because it includes not only bond rearrangement steps (dissociation, association) but also adsorption, desorption, and surface diffusion (migration) steps. Most of previous theoretical studies took only few reaction paths into account which seem to be important. The artificial force induced reaction (AFIR) method can search for all possible reaction paths systematically [1]. Then a global reaction route map (GRRM) can be created as shown in Fig. 1. Moreover, the bottleneck step of the reaction can be extracted by a kinetic analysis of the rate constant matrix contraction (RCMC) [2,3]. In this study, NO reduction by adsorbed CO on Pt(111) surface was examined. Fig. 2 shows the reaction route map which consists of 1,222 stable structures, including 18 types of adsorption states, and 2,572 reaction paths.

【序】 表面反応の機構は、解離や会合など吸着分子(原子)の結合が組み替わる素過程と、吸着や脱離、表面拡散(マイグレーション)など結合組み替えを伴わない素過程の両方が関与するため複雑である。従来の理論研究では重要と思われる素過程に焦点を当てた解析が行われてきたが、想定していない経路を見落とす危険性があり、反応経路の網羅探索が望まれていた。一方、当研究室で開発を進める人工力誘起反応(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、推定機構を必要としない。さらに、AFIR法による探索結果から作成できる反応経路地図に対して速度定数行列縮約(RCMC)法[2]を用いた速度論解析を行うことで、反応全体の律速過程を自動的に抽出することができる[3]。本研究では、Pt(111)面上のCO分子によるNO還元反応を対象とした。先行研究から、Pt(111)面上はNO解離が進行しないため反応が進行しないと言われている[4]。本研究では反応経路地図を作成し、速度論解析を行うことでNO還元反応が進行しない原因を解析する。

【方法】 計算には GRRM プログラム開発者版を利用した。電子状態計算には擬ポテンシャル法である SIESTA を利用し、PBE/DZP レベルで DFT 計算を行った。まず単成分(SC-)AFIR法を利用して反応経路探索を行った。探索の初期構造は、Pt(111)面上にCOとNOが各2分子吸着した構造とした。表面はスラブモデルで記述し、全てのPt原子は固定した。探索結果から、多数の構造が反応経路でつながった反応経路地図を作成することができる。Fig. 1に反応経路地図の概念図を示す。図中の丸は安定構造、それをつなぐ線が反応経

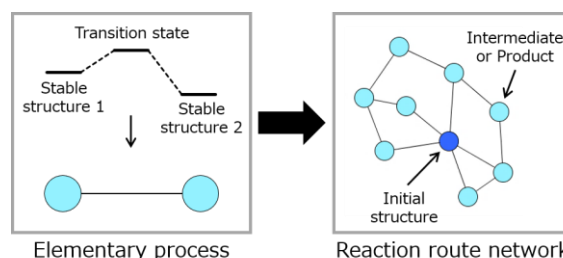


Fig. 1. Schematic diagram of reaction route network.

路に対応している. 次に, 得られた反応経路地図に対して RCMC 法を適用し, 反応全体のボトルネックとなる素過程を抽出した. RCMC 法では, 指定した反応温度・反応時間の下で行き来できる, すなわち, 低い反応障壁を持つ安定構造どうしを同一のグループ(超状態)にまとめる. 縮約後の超状態間の遷移状態が, 反応全体のボトルネックに対応している.

【結果・考察】 探索により得られた反応経路地図を Fig. 2 に示す. 現在までに 1,222 の安定構造と 2,572 の反応経路が得られている. 図中の丸や四角に対応する安定構造は, $2\text{CO}+2\text{NO}$ (反応物), $2\text{CO}+\text{NO}+\text{N}+\text{O}$ (NO 解離), $\text{CO}_2+\text{CO}+\text{NO}+\text{N}$ (CO_2 生成), $2\text{CO}_2+2\text{N}$ (CO_2 二分子生成), $\text{N}_2\text{O}+\text{CO}_2+\text{CO}$ (N_2O 生成)など 18 種類の吸着状態に分類することができ, Fig. 2 では吸着状態ごとに構造をまとめて示している. また, NO 解離など結合組み替えの素過程と, 吸着した CO や NO などのマイグレーションの素過程の両方を探索できていることがわかる.

これまでの探索結果から, NO が解離吸着した構造は主に $\text{CO}+\text{NO} \rightarrow \text{CO}_2+\text{N} \rightarrow \text{CO}+\text{O}+\text{N}$ の経路から得られており, NO が直接解離吸着する $\text{NO} \rightarrow \text{N}+\text{O}$ の反応障壁は約 250 kJ/mol と極めて高いことが明らかになった. 当日は, 反応経路地図の詳細な解析結果を示した上で, NO 還元反応機構について議論する.

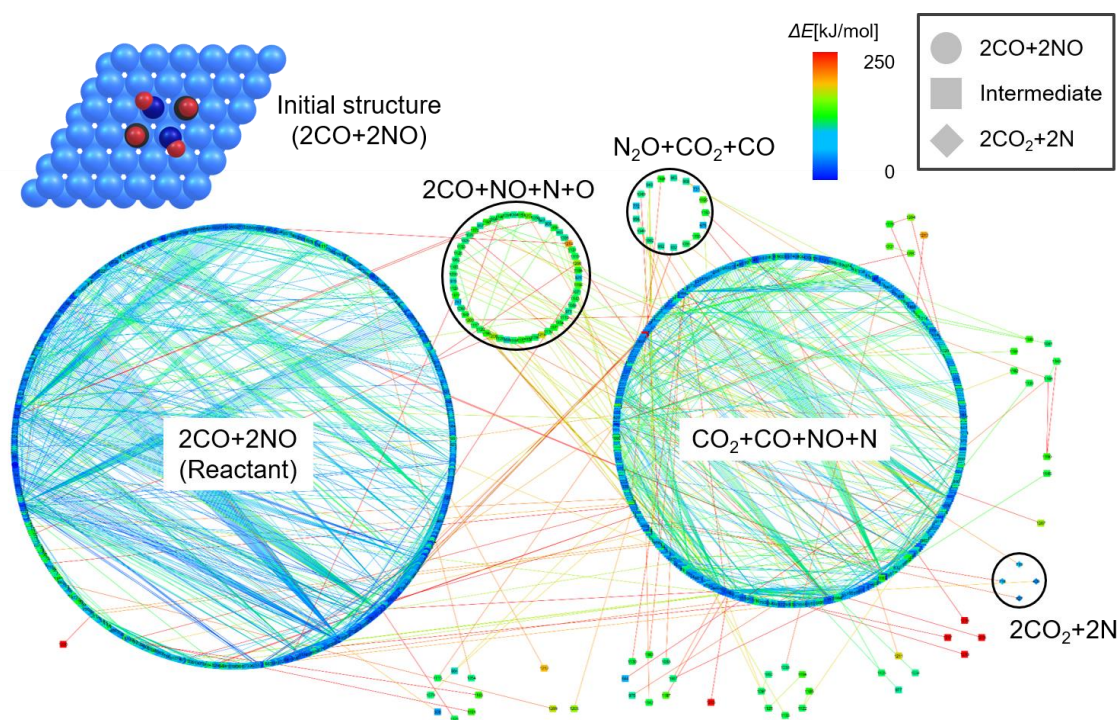


Fig. 2. Reaction route network for NO reduction on Pt(111) surface.

【参考文献】

- [1] S. Maeda, Y. Harabuchi, M. Takagi, K. Saita, K. Suzuki, T. Ichino, Y. Sumiya, K. Sugiyama and Y. Ono, *J. Comput. Chem.*, **39**, 233 (2018).
- [2] Y. Sumiya, Y. Nagahata, T. Komatsuzaki, T. Taketsugu and S. Maeda, *J. Phys. Chem. A*, **119**, 11641 (2015).
- [3] S. Maeda, K. Sugiyama, Y. Sumiya, M. Takagi and K. Saita, *Chem. Lett.*, **47**, 4 (2018).
- [4] R. J. Gorte and L. D. Schmidt, *Surf. Sci.*, **111**, 260 (1981).