

**AFIR 法による表面反応経路探索:
Au 表面上の CO 酸化反応への適用**
(北大院総合化学¹, 北大院理², 京大 ESICB³, JST-CREST⁴)
○高木 牧人¹, 前田 理^{2,3,4}, 武次 徹也^{2,3,4}

【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、実験で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。

本研究では当研究室で開発中の人工力誘起反応法(AFIR 法)^[3]を用い、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】 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。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 1 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。詳細な結果については当日報告する。

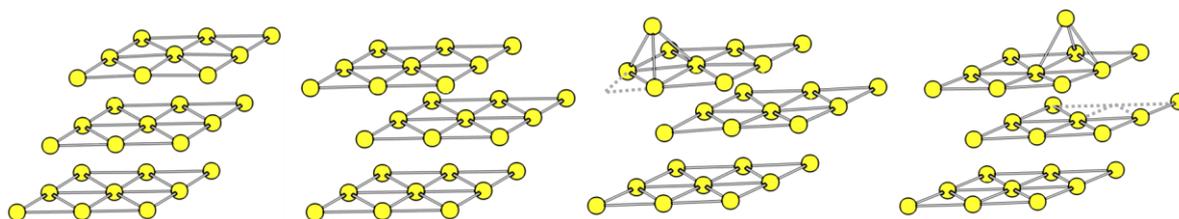


図 1. Au(111)表面を初期構造とした表面構造探索

[1] F. W. Young, et al., *Acta Met.* **4**, 145 (1956). [2] T. Fujii, et al., *Nature 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).