

# AFIR 法による表面反応の系統的探索: Pt(111)表面上での CO 酸化反応におけるステップの影響の解析

(北大理<sup>1</sup>, 北大院総化<sup>2</sup>, 北大院理<sup>3</sup>)

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

【序論】表面反応では、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<sup>[1]</sup>。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を求めることにより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。本研究では、当研究室で開発中の人工力誘起反応法(AFIR 法)を用いて表面反応の解析を行った。AFIR 法は反応経路を網羅的に探索することができ、反応機構の推定が難しい系に対しても適用可能である。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、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】反応経路探索には 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の計算は、SIESTA を用いて DFT 計算(PBE/DZP)を行った。表面は周期境界条件を利用し、清浄表面では 6 原子×6 原子からなる層が 2 層積層した slab モデルを用いた。ステップのある表面は、清浄表面の上に 3 原子×6 原子の 1 層を乗せたモデルを用いた。反応経路探索の際は表面の原子を固定した。

【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 O<sub>2</sub> 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。

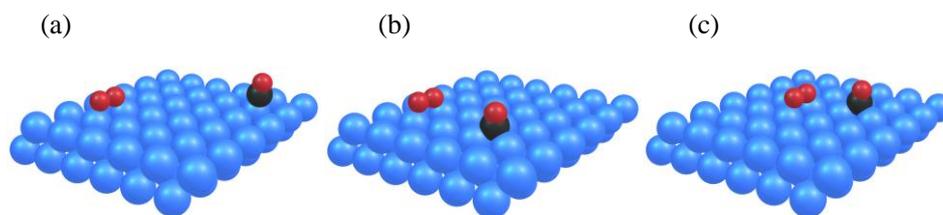


図 1. 清浄な Pt(111)表面上での反応経路探索

(a)初期構造、(b)(c)探索により得られた構造

図 1(a)で示した初期構造に対して、(b)では CO が、(c)では O<sub>2</sub> がそれぞれ大きく移動している。このように分子が表面を移動した構造や反応経路が得られた。CO<sub>2</sub> 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。

[1] C. Buso-Rogero, *et al*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 18671 (2013).

[2] S. Maeda, *et al.*, *J. Comput. Chem.*, **35**, 166 (2014).