

# 反応経路地図による白金表面上でのNO還元反応の機構解析

<sup>1</sup>北大院総化, <sup>2</sup>北大院理

○杉山佳奈美<sup>1</sup>, 齊田謙一郎<sup>2</sup>, 前田理<sup>2</sup>

**【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し複雑である。そこで当研究室で開発を進める人工力誘起反応（AFIR）法[1]を利用して反応経路の系統的探索を行う。また探索の結果得られた多数の構造とそれをつなぐ遷移状態の情報から、反応経路地図を作成することができる。この反応経路地図に対し速度定数行列縮約（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[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、反応経路地図を利用した機構解析を行う。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]。反応経路地図の速度論解析を行い、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。次に、探索により得られた反応経路地図に対してRCMC法を適用した。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】** 探索で得られた1,222の安定構造と2,572の反応経路からなる反応経路地図をFig. 1に示す。安定構造は2CO+2NO（反応物）、2CO+NO+N+O（NO解離）、CO<sub>2</sub>+CO+NO+N（CO<sub>2</sub>生成）、2CO<sub>2</sub>+2N（CO<sub>2</sub>二分子生成）、N<sub>2</sub>O+CO<sub>2</sub>+CO（N<sub>2</sub>O生成）など18種類の吸着状態に分類できる（Fig. 1では、同じ吸着状態が輪をつくるようにまとめている）。この反応経路地図を見ると、NOが直接解離吸着する経路（2CO+2NO → 2CO+NO+N+O）の反応障壁は約250 kJ/molときわめて高く、エネルギー的に有利なCO+NO → CO<sub>2</sub>+N → CO+O+N（2CO+2NO → CO<sub>2</sub>+CO+NO+N → 2CO+NO+N+O）の経路でNOの解離吸着構造が得られていることがわかる。NO還元反応機構の詳細な解析結果については、当日報告する。

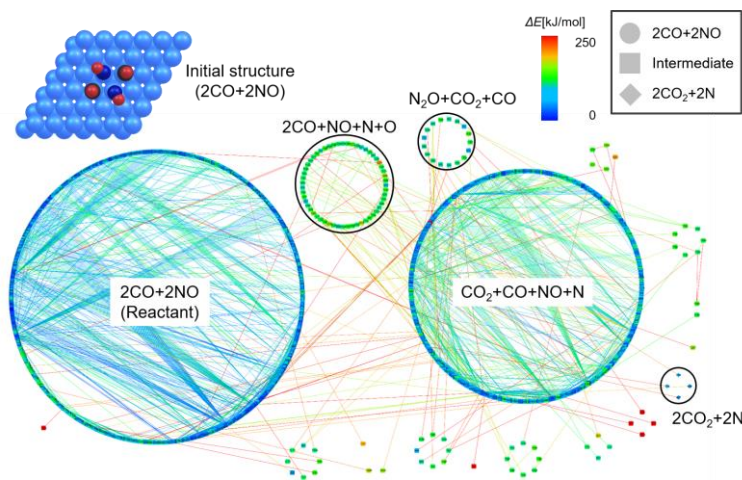


Fig. 1. Reaction route network for NO reduction on Pt(111) surface.

## 【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).