

## LE- $\Delta$ SCF 法を用いた電荷移動状態の反応経路探索

○竹中 将斗<sup>1</sup>, 岩佐 豪<sup>2,3</sup>, 武次 徹也<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup> 北大院総化, <sup>2</sup> 北大院理, <sup>3</sup> 北大 WPI-ICReDD

s02122020x@eis.hokudai.ac.jp

【序】金属ナノ粒子のプラズモン共鳴を用いた触媒反応は、反応選択性が高いことに加えて、プラズモンによって増強された光を用いるため、光エネルギー変換効率が高い。その反応機構として、プラズモン励起された金属の自由電子が直接分子の非占有軌道に励起される、あるいはプラズモンが緩和する過程で電子が分子に移動することによって、分子が一時的にアニオンとなり反応が進行すると考えられている。先行研究では、Ag(100)面に bridge 吸着した酸素の解離反応について、系中の一部の電子を非占有軌道に制限して行う計算手法である linear expansion  $\Delta$ SCF(LE- $\Delta$ SCF)法[1]を用いた陰イオンを経由した反応経路の計算が行われている[2]。しかし、実際の金属ナノ粒子表面では様々な酸素の吸着サイトが考えられる。本研究では、電荷移動状態での反応経路探索を行うため、GRRM と GPAW[3]を接続し、LE- $\Delta$ SCF 法を用いて得られたポテンシャル曲面上での反応経路探索を行い、銀(100)面上での酸素分子の解離反応経路の計算を行った。

【計算詳細】電子状態計算には電子状態計算プログラム GPAW を使い、汎関数を PBE、平面波基底のカットオフエネルギーを 300 eV として行った。銀表面のモデルとしてバルクの銀の構造最適化計算を行った後、図 1 のように銀原子の数が  $4 \times 4 \times 2$  の単位格子を作成し、銀原子の座標を固定した上での酸素解離の反応経路探索を MC-AFIR 法により実行した。反応経路探索には GRRM17 を用いた。GRRM17 に実装されている General interface を用いて GPAW からエネルギーとエネルギー勾配を読み込ませて計算を行った。初期構造として酸素分子の座標を乱数で 50 通り作成し、GRRM のオプションを DownDC=7 と設定して酸素分子が解離するまでの経路を計算した。AFIR 関数のパラメータは  $\gamma=400$  として探索を行った。LE- $\Delta$ SCF 法では、銀上の酸素分子のみの計算をあらかじめ行い、吸着した状態で酸素分子の LUMO に電子が 1 つ入る様に制限した。

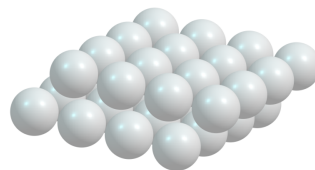


図 1. 銀(100)面の単位格子.

【結果】LE- $\Delta$ SCF 法を用いて計算した結果、いずれの計算結果においても酸素分子の解離過程で障壁は見られず、図のような酸素原子間距離が 2 Å 以上離れた構造が平衡構造として得られた。得られた構造から電荷移動状態でない基底状態の構造最適化を行ったところ、図 2a の様に再度結合し酸素分子を形成するものと図 2b の様に解離したままのものがどちらも存在した。このことから、銀(100)面上ではプラズモンによって酸素分子の LUMO に電子が移動した場合、解離が即座に起き、そこから失活し基底状態の振動励起状態となるか、電荷移動状態のまま酸素原子の移動が起こり完全に解離が起きた後で酸化反応が進行すると考えられる。

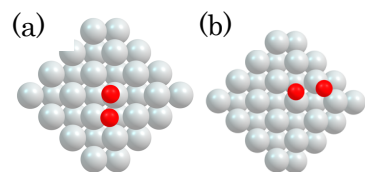


図 2. 酸素分子の電荷移動状態での解離構造.

### 【参考文献】

[1] Gavnholt, J, et al. *J. Phys. Rev. B* 2008, 78, 075441. [2] Christopher, P.; Xin, H.; Linic, S. *Nat. Chem.* 2011, 3, 467-472. [3] J. Enkovaara et al. *J. Phys.: Condens. Matter* 2010, 22, 253202