

振電相互作用に関する理論的研究  
Theoretical Study on Vibronic Couplings

京都大学福井謙一記念研究センター理論研究部門 佐藤 徹

【研究成果概要】

触媒設計や触媒反応の反応機構を理解するために、触媒表面上における反応分子の吸着領域を予測することは重要である。振電相互作用密度 (VCD) 理論は電荷移動に伴う構造緩和の領域依存性を電子状態と振動構造により表し、化学反応の領域選択性を示す反応性指標となる。本研究では振電相互作用密度解析によって、三元触媒 Cu 担持  $\gamma$ -アルミナによる NO の還元反応における領域選択性について明らかにした [1]。また、一般にアルミナのような金属酸化物表面のモデル化を行うことは困難である。その理由は、三次元周期構造を有する結晶から二次元平面に広がる固体表面を切り出す際、酸素原子上にダングリングボンドが生じることに起因する。その解決方法としてダングリングボンドを水素原子によって終端することが挙げられるが、全ての酸素上に水素原子を終端すると実際の表面と大きく異なる電子状態が得られてしまう。そこで本研究では固体表面のモデルが実際の電子状態を再現するよう、大きな分子軌道あるいは結晶軌道を有する酸素原子上に、実験によって観測されているバンドギャップを満たすまで水素原子を終端する方法を提案した [1]。

実験および計算によって予測されているアルミナ結晶からクラスターを切り出し、その軌道準位を計算したところ、エネルギーギャップは 1.0 eV 以下であった。そこでクラスターモデルのエネルギーギャップが実験値を再現するよう、12 個の軌道を電子が占有するまで、分子軌道が大きい酸素原子に水素原子を終端した。得られた水素終端クラスターモデルの VCD を計算したところ、VCD は水素原子が終端されていない酸素原子上に局在し、この酸素はルイス塩基点として作用することが明らかとなった。したがって、Cu 原子を VCD 原子が局在する酸素原子上に配置し、再度 VCD 解析を行った。その結果、VCD は Cu 原子上に局在し、NO は Cu 原子に吸着することがわかった。Cu 担持  $\gamma$ -アルミナに対してフラグメント解析を行った結果、Cu の HOMO は  $\gamma$ -アルミナ担体と相互作用することで上昇した。したがって、 $\gamma$ -アルミナ上に担持された Cu は NO の LUMO と相互作用しやすくなり、NO の還元が促進することが示された。

また、ラジカル発光分子で測定されている内部転換の速度定数を、振電相互作用定数を用いて定量的に評価することに成功した [2]。

[1] W. Ota, Y. Kojima, S. Hosokawa, K. Teramura, T. Tanaka, and T. Sato, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **23**, 2575 (2021).

[2] S. Kimura, M. Uejima, W. Ota, T. Sato, S. Kusaka, R. Matsuda, H. Nishihara, and T. Kusamoto *J. Am. Chem. Soc.* **143**, 4329 (2021).

【発表論文】

(謝辞あり)

(1) W. Ota, Y. Kojima, S. Hosokawa, K. Teramura, T. Tanaka, and T. Sato, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **23**, 2575 (2021).

(2) S. Kimura, M. Uejima, W. Ota, T. Sato, S. Kusaka, R. Matsuda, H. Nishihara, and T. Kusamoto *J. Am. Chem. Soc.* **143**, 4329 (2021).