

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

京都大学大学院工学研究科分子工学専攻分子理論化学講座 佐藤 徹

【研究成果概要】触媒設計やその反応機構の理解には、触媒の表面での反応分子の吸着構造を解明することが必要である。通常の理論研究では、表面モデルと吸着分子のさまざまな初期構造から出発し、構造最適化計算を行い最安定構造を求めるというアプローチがとられる。表面モデルの計算結果から、分子の吸着位置が予測できることが望ましいが、フロンティア軌道は非局在化する傾向が強く、適用が困難である。

振電相互作用密度 (VCD)[1] は、フロンティア軌道理論では予測困難であるような反応の領域選択性を説明することに成功している [2,3]。本研究では、光触媒 Ag/Ga₂O₃[4] における CO₂ の吸着構造について、VCD 解析を Ag/Ga₂O₃ 表面に適用し、CO₂ の吸着反応の領域選択性を検討した。

Ga₂O₃ の結晶構造 [5] から中心の Ga 原子とそれに配位する 6 つの O 原子からなる八面体サイトを 8 個切り出し、末端の O 原子を H 原子で終端することで Ga₂O₃ の表面をモデル化した。次に、Ag1 原子を表面モデルに配置して DFT 計算により構造最適化と振動解析を行った。本研究では触媒から CO₂ への電荷移動を想定し、電荷移動状態として cation 状態での force 計算を DFT 計算により行った。これらの結果から反応座標 ξ の方向を計算し、振電相互作用密度 η を計算した。最後に、CO₂ を表面に配置し DFT 計算により構造最適化を行った。 ξ および η の計算は当研究室で開発したプログラムを用い、DFT 計算にはプログラムパッケージ Gaussian09 Rev.E01(計算レベル B3LYP/6-31G(d,p)) を用いた。Ag のみ計算レベルを B3LYP/LANL2TZ とし、内殻電子による効果を擬ポテンシャルで置き換えた。

得られた VCD は Ag 原子と Ag 近傍の O 原子に分布していた。これより、Ag 原子と Ag 近傍の O 原子にわたる領域で CO₂ 分子が吸着すると予想される。また、この領域選択性は構造最適化計算により得られた安定構造と一致した。

このことは、VCD 理論が固体表面における吸着反応の領域選択性の問題にも適用できることを示している。

- [1] T. Sato *et. al.*, *J. Phys. Chem. A* **112**, 758 (2008).
- [2] T. Sato *et. al.*, *Chem. Phys. Lett.* **531**, 257 (2012).
- [3] N. Haruta *et. al.*, *Tetrahedron Lett.* **56**, 590 (2015).
- [4] K. Teramura *et al.*, *Catal. Sci. Technol.*, **6**, 1025 (2016).
- [5] S. Geller, *J. Chem. Phys.* **33**, 676 (1960).

【発表論文】

(謝辞あり)

- (1) Tohru Sato *et al.*, *Sci. Rep.* **7**, 4820 (2017).

(謝辞なし)

- (2) Paulo F. M. Oliveira *et al.*, *Tetrahedron* **73**, 2305 (2017).
- (3) Paulo F. M. Oliveira *et al.*, *ChemistrySelect* **1**, 984 (2016).
- (4) Pablo Solis-Fernandez *et al.*, *ACS Nano* **10**, 2930 (2016).