

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】触媒反応の反応機構を解明するため、また新規の触媒材料を設計するため、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が必要である。フロンティア軌道理論は化学反応の反応性指標として用いられているが、固体表面のような大きな系に対して非局在化する傾向が強く、表面上における反応分子の吸着領域を予測することは困難である。振電相互作用密度 (VCD)[1] は、電子状態に加え、原子核の振動状態を考慮することで、フロンティア軌道よりも局在化する傾向が強く、より正確に反応の領域選択性を説明することが可能である [2]。本研究では、VCD を用いることで三元触媒 Cu/ γ -alumina 表面 [3] における NO の吸着領域を予測し、NO の還元機構を明らかにした。

VCD の計算は、当研究室で開発したプログラムを用いた。DFT 計算は、Gaussian09 Rev.E01 を使い、計算レベルは B3LYP/3-21G とした。

γ -alumina は、計算によって予測されている結晶構造 [4] からクラスターを切り出し、末端の O 原子を H 原子で終端することでモデル化した。その際、実験によって測定されているバンドギャップと一致するまで、H 原子を付与した。このようにモデルを作成する方法は、一般の金属酸化物に対して適用することが可能である。 γ -alumina 表面の VCD は、Lewis 塩基点として振る舞う O 原子上に局在した。触媒として機能する Cu 原子は、その O 原子上に配置した。さらに、Cu/ γ -alumina の VCD は、Cu 原子と Cu 原子と結合する O 原子上に局在した。これより、NO は γ -alumina 表面と相互作用している Cu 原子上に吸着することが予測された。予測された NO の吸着領域は、構造最適化計算によって得られた安定構造と一致した。以上より、VCD は固体表面の反応性指標として有効であることが示された。また、NO の還元機構を明らかにするため、Cu/ γ -alumina の軌道準位を計算した。その結果、 γ -alumina と相互作用することで、Cu 原子の HOMO が 0.5eV 程度上昇し、NO の LUMO に接近することがわかった。したがって、 γ -alumina 表面に担持された Cu から NO への電子移動が容易となり、NO の還元が促進することが示された。

[1] T. Sato *et. al*, *J. Phys. Chem. A* **112**,758 (2008). [2] T. Sato *et. al*, *Chem. Phys. Lett.* **531**, 257 (2012). [3] S. Hosokawa *et. al*, *Molecular Catalysis* **442**,74 (2017). [4] M. Digne *et. al*, *J. Catal.* **226**, 54 (2004).

【発表論文】

(謝辞あり) (1) Y.-J. Pu , R. Satake , Y. Koyama , T. Otomo , R. Hayashi , N. Haruta , H. Katagiri , D. Otsuki , D.G. Kim, T. Sato, *J. Mater. Chem. C* **7**, 2459 (2019). (2) Y. Kojima, W. Ota, K. Teramura, S. Hosokawa, T. Tanaka, T. Sato, *Chem. Phys. Lett.* **715**, 239-243 (2019). (3) W. Ota, K. Teramura, S. Hosokawa, T. Tanaka, T. Sato, *J. Comput. Chem. Jpn.* **17**, 138-141 (2018). (謝辞なし) (1) W. Ota, T. Sato, *J. Phys.: Conf. Ser.* **1148** 012004 1-13(2018). (2) Z. Lian, M. Sakamoto, H. Matsunaga, J.J.M. Vequizo, A. Yamakata, Mi. Haruta, H. Kurata, W. Ota, T. Sato, T. Teranishi, *Nature Commun.* **9**, 2314 (2018). (3) D. Liu, Y. Niwa, N. Iwahara, T. Sato, L. F. Chibotaru, *Phys. Rev. B* **98**, 035402 (2018). (4) S. Kimura, A. Tanushi, T. Kusamoto, S. Kochi, T. Sato, H. Nishihara, *Chem. Sci.* **9**, 1996-2007(2018).