

1P19

## 超高速化量子分子動力学法を用いた貴金属表面上での CO 酸化反応速度解析

○鄭 善鎬<sup>1</sup>、鈴木 愛<sup>2</sup>、Riadh Sahnoun<sup>1</sup>、古山通久<sup>1</sup>、坪井秀行<sup>1</sup>、畠山 望<sup>1</sup>、遠藤 明<sup>1</sup>、高羽洋充<sup>1</sup>、Carlos Del Carpio<sup>1</sup>、Ramesh C. Deka<sup>2</sup>、久保百司<sup>3</sup>、宮本 明<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> 東北大学大学院工学研究科応用化学専攻 (〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-11-1302)

<sup>2</sup> 東北大学未来科学技術共同研究センター (〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-10)

<sup>3</sup> 東北大学大学院工学研究科附属エネルギー安全科学国際研究センター  
(〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-11-701)

### 【緒言】

これまで Pt 表面上での吸着分子の化学反応を扱った研究が数多く行われて来た. 近年 Pt(111)表面を触媒とした CO 酸化反応に関する理論的アプローチが盛んに行われている. それについては密度汎関数理論にもとづいた分子動力学法が用いられているが, 非常に計算コストを必要とする. また, 分子動力学法のみでは結合生成, 解離などを表すことが困難である. そこで本研究では分子動力学法に反応の際に原子間ポテンシャルの変化を反映することで, Pt(111)表面上での CO 酸化反応について解析を行った.

### 【方法】

当研究室で開発した tight-binding 量子化学計算プログラム Colors および分子動力学プログラム NEW-RYUDO を用いて原子間ポテンシャルを更新することにより反応ダイナミクス計算を行った. 原子間ポテンシャルに反映する結合エネルギーは軌道エネルギー, クーロンエネルギーおよび交換反発エネルギーの和で表された.

### 【結果】

Pt(111)表面上における CO 酸化反応ダイナミクスは 500K で行った. tight-binding 量子化学計算によるエネルギーの妥当性を検証するために気相中における CO の結合エネルギーを評価した. シミュレーション結果 (-11.18 eV) は実験値 (-11.27 eV<sup>1)</sup>) とほぼ一致している. 初期構造に関しては実験的に吸着しやすいサイトを考慮し, CO と O<sub>B</sub> を top サイトと fcc hollow サイトに配置した, 図 1 に Pt(111)表面上での CO 酸化反応ダイナミクスのスナップショットを示す. この図から, 1.42 ps では CO の O<sub>A</sub> が振動しており, 2.94 ps では炭素が O<sub>B</sub> に近づいている. 5.08 ps では C-O<sub>B</sub> 間距離が C-O<sub>A</sub> ほど短く, CO<sub>2</sub> として脱離しやすい形になった. 図 2 に反応の間, 結合エネルギーの時間変化を示す, この図から, 初期構造では C-O<sub>B</sub> の結合エネルギーはほぼ 0 である, およそ 4 ps には Pt-O 間, Pt-C 間の結合が弱まり, C-O<sub>B</sub> の結合が強まることがわかる. 以上のように, 結合生成, 解離による原子間ポテンシャルを tight-binding 量子化学計算により更新することで第一原理とくらべ, 迅速なアプローチが可能となった.

### 参考文献

1) CRC Handbook of Chemistry and Physics (CRC, Cleveland, 1998).

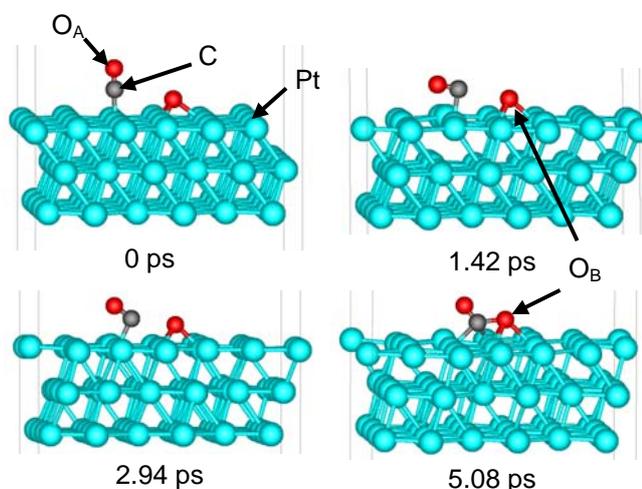


図 1 Pt(111)表面上における CO 酸化反応のスナップショット

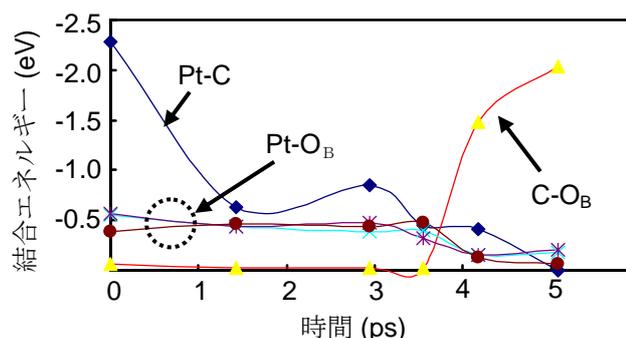


図 2 結合エネルギーの時間変化