

ab initio 計算と PIO 計算のコンビネーションによる

固体触媒反応経路の実践的探索法

○志賀昭信

ルモックス技研(〒305-0032 つくば市竹園 2-18-4-302)

はじめに

固体触媒は資源・エネルギー問題の解決に関わる基本的な産業技術である。触媒開発に触媒反応機構の解明・理解が欠かせない。実験を補完する理論・計算化学的研究手法が望まれるが固体触媒反応系は規模が大きいので正規の TS、IRC を求める経路探索は困難である。固体触媒を扱う工夫が必要である。その試みとして固体触媒クラスターモデルサイズの選定および反応バリア推定の実践的な方法を提案する。

1) クラスターモデルサイズの選定

クラスターモデルのサイズを合理的に決定することは重要な関心事である。基質は触媒に吸着し反応する。基質と触媒間の相互作用は触媒全体に広がっているのではなく触媒の特定の部分に局在化している。この相互作用を基質と触媒の間で対となった相互作用軌道対(PIO)[1]として求めることができる。すなわち PIO によって基質の作用が触媒のどの部分にまで及んでいるかを知ることができる。そこで PIO を用いてクラスターサイズを決めることを試みた。ここでは酸化インジウムへのアセトアルデヒドの吸着を例にとり説明する。

i) 充分大きなサイズの触媒クラスターに対する基質の吸着体を準備する。 $(\text{In}_2\text{O}_3)_{26}$ の 5In (Fig. 1) にアセトアルデヒド(AAD)の吸着した $(\text{In}_2\text{O}_3)_{26}\text{-02_5In_AAD}$ を選び $(\text{In}_2\text{O}_3)_{26}$ 部分を Fragment[A]、AAD 部分を Fragment[B] (Fig. 2) として PIO 計算を実施する。

ii) Fragment[A]の PIO を構成する原子の構成比を選定基準とし、In 原子 n 個、O 原子 1.5n 個を選定する。

iii) ii) で選定した各原子の xyz 座標を元の $(\text{In}_2\text{O}_3)_{26}\text{-02_5In_AAD}$ のそれらと同じとして $\text{In}_8\text{-O}_{12}\text{-02_5_AAD}$ を作成する。DFT 法 B3LYP/LANL2DZ 基底によりエネルギーの一点計算を行い次式で $\Delta E_{\text{In}_8\text{-O}_{12}\text{-02_5_AAD}}$ を算出する。

$$\Delta E_{\text{In}_8\text{-O}_{12}\text{-02_5_AAD}} = E_{\text{In}_8\text{-O}_{12}\text{-02_5_AAD}} - (E_{\text{In}_8\text{-O}_{12}} + E_{\text{AAD}})$$

iv) 元の $(\text{In}_2\text{O}_3)_{26}\text{-02_5In}$ への AAD の吸着エネルギー: $\Delta E_{\text{In}_{52}\text{-O}_{78}\text{-02_5_AAD}}$ を次式で算出する。 Δ

$$E_{\text{In}_{52}\text{-O}_{78}\text{-02_5_AAD}} = E_{\text{In}_{52}\text{-O}_{78}\text{-02_5_AAD}} - (E_{\text{In}_{52}\text{-O}_{78}} + E_{\text{AAD}})$$

v) モデルサイズと AAD 吸着熱: ΔE of $\text{In}_{52}\text{O}_{78}$: -103.1kcal/mol、 ΔE of In_8O_{12} : -96.7kcal/mol。

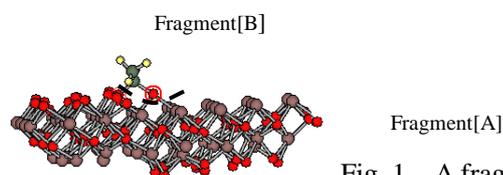


Fig. 1 A fragmentation of $\text{In}_{52}\text{O}_{78}\text{-}(1,10,0)\text{-5In_AAD}$

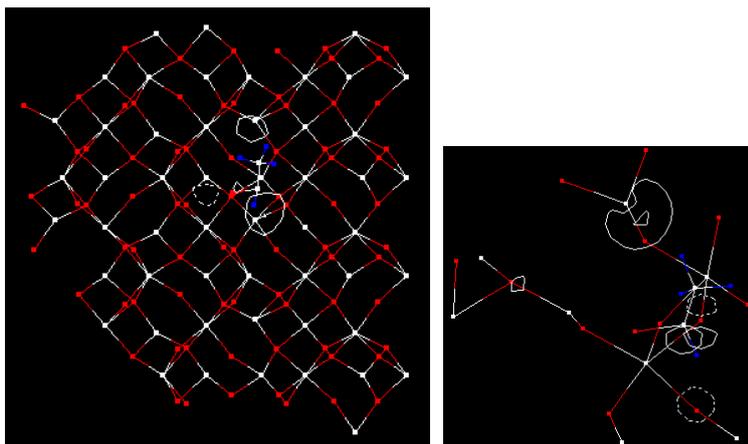
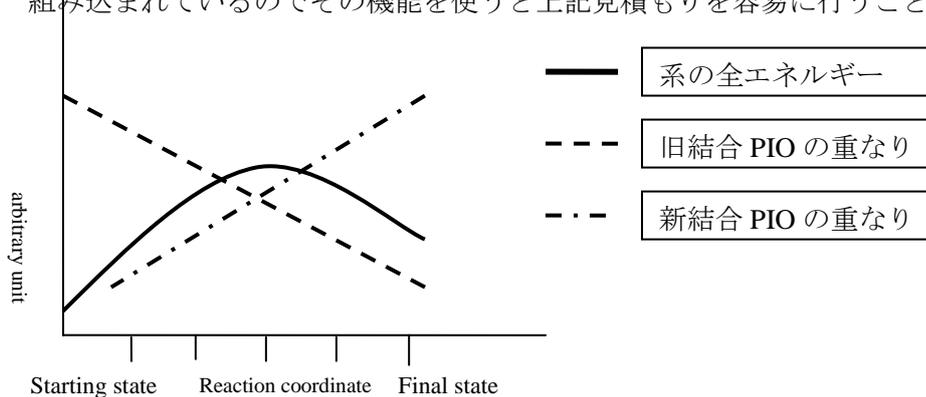


Fig. 2 PIO-8 of $\text{In}_{52}\text{O}_{78}\text{-5In_AAD}$ and PIO-10 of $\text{In}_8\text{O}_{12}\text{-5In_AAD}$

2) 固体触媒反応の反応障壁、反応バリアのPIOを用いる視覚的推定法

前提：① 基質と生成物の安定構造が既知 ② 基質と生成物の間に一つのTSが存在

反応過程とは出発物系における基質の反応部位の古い結合が消滅し新しい結合が生成し反応障壁を越えて生成物系へ至ることである。出発物系である基質・触媒吸着体の構造変化にともない基質の古い結合間の相互作用が減少し新しい結合がに由来する相互作用が出現し次第に増加してゆく。その様子はPIOの変化として観測される。Fig. 4の概念図に示すように古い結合間のPIOの重なりが減少し新しい結合のPIOの重なりが増加する。反応障壁に近づくと両者は拮抗しだし障壁を越えると後者が前者より大きくなる。一方、全エネルギーは出発物系から次第に不安定化し障壁で最も不安定となり障壁を越えるとまた次第に安定化し生成物系のそれへと至る。このように反応障壁を境にしてPIOの重なり、全エネルギーの挙動が変化するのでそれを手掛かりとして障壁の位置、バリアの値を見積ることができる。最近のソフトウェアには所定の原子間を所定の刻み幅 around barrier まで短縮あるいは伸長させながら各点毎に構造最適化計算を行う方法が組み込まれているのでその機能を使うと上記見積もりを容易に行うことができる。



参考文献

- [1] a) H. Fujimoto, T. Yamasaki, H. Mizutani and N. Koga, *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 6157 (1985)
 b) T. Motoki, A. Shiga, *J. Computational Chem.*, 25, 106 (2004)