

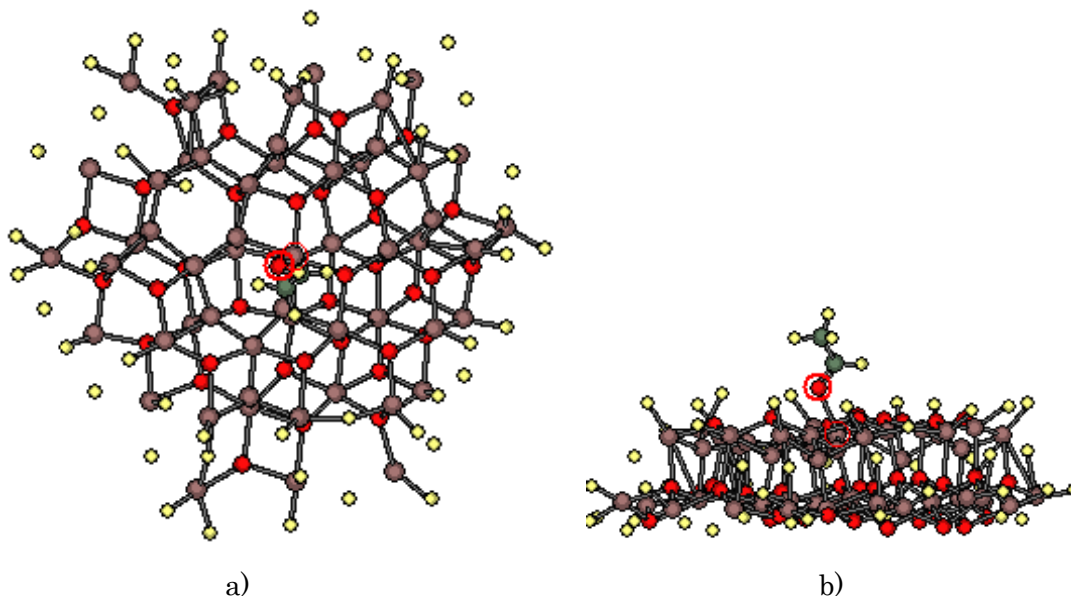
固体表面触媒反応機構の実践的探索法

○志賀昭信
ルモックス技研

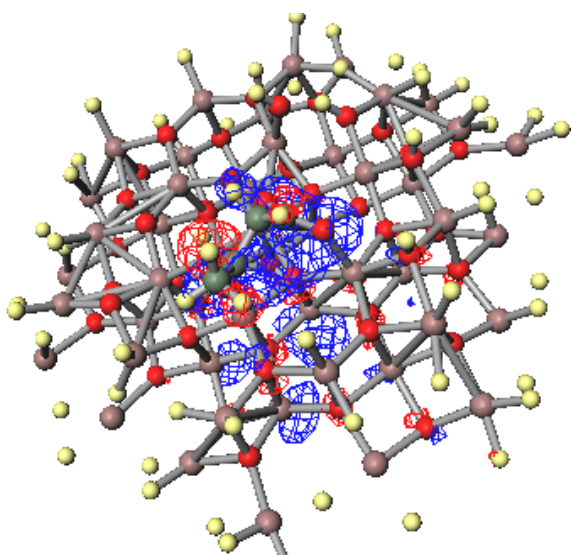
工業触媒のほとんどは固体触媒の形態をとっている。固体触媒反応の計算化学的研究では固体触媒表面のモデリングが最重要な関心事である。通常クラスターモデルあるいは周期境界条件を課したスラブモデルが用いられるがそのサイズの決定には悩むところである。ここでは表面反応の局所性を表現しやすいクラスターモデルを採用した場合の、1) クラスターサイズの妥当な決定法と 2) 精度は粗いが手軽な反応バリアの見積もり法を酸化インジウム(222)面上でのアセトアルデヒド→酢酸→アセト酢酸生成を例にとって説明する。GUIに Winmostar[1]を用いて g09 による DFT 計算、PIO 計算[2],[3]と描画を行った。

1) モデルサイズの決定法

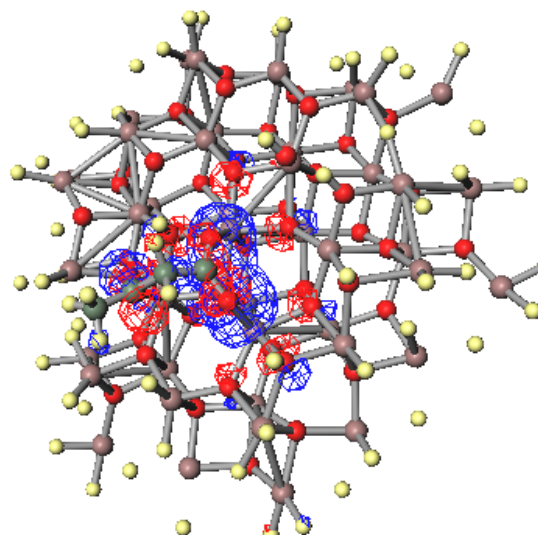
表面吸着中間体とクラスター間の PIO の拡がりを使ってモデルサイズを決定する。



In₂O₃(222)_In₄₆O₄₅H₅₁_Q_CH₃CHO a) a top view b) a side view



PIO-1



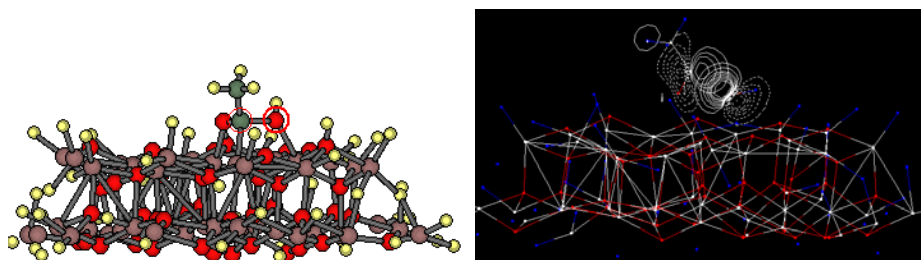
PIO-2

Contour maps of PIO-1 and PIO-2 of $\text{In}_2\text{O}_3(222)\text{-In}_{46}\text{O}_{45}\text{H}_{51}\text{-Q-CH}_3\text{C(O)CH}_2\text{COO}^-$

2) バリアの見積もり法

反応経路上にある反応物側中間状態 (RTint) と生成物側中間状態 (PDint) のそれぞれの軌道相互作用は遷移状態 (TS) に近づくにつれて類似性が増し TS において両者は TS のそれに一致することになる。この考えに基づき軌道相互作用を PIO で表現して以下のステップでバリアを見積もる。

1) TS、RTint、PDint を想定する。2) RTint と PDint の PIO を計算する。3) RTint と PDint の構造を変形し両者の PIO の類似性が増していればそれら構造の最適化計算を行い、前者が反応物(RT)に、後者が生成物(PD)に収束することを確かめる。4) PIO がほぼ同一となるまでをステップ 3) を繰り返す。5) 最後の RTint と PDint の全エネルギーの平均を便宜的にバリアエネルギーとし反応物の全エネルギーとの差をもって活性化エネルギーを代替するバリアと定義する。



A structure and a contour map of PIO-1 of $\text{In}_2\text{O}_3(222)\text{-In}_{46}\text{O}_{45}\text{H}_{51}\text{-Q-CH}_3\text{C(O)-OH}$

[1]<http://winmostar.com>

[2] H. Fujimoto, T. Yamasaki, H. Mizutani, N. Koga, J. Am. Chem. Soc., **107** (1985) 6157

[3] LUMMOX™, sold by Ryouka System Inc. (Tokyo)