

TiO₂ 表面上の分子吸着に関するフロンティア軌道理論

(福工大工¹・北大触媒科学研²・産総研³・理研⁴・京大元素戦略拠点⁵) ○蒲池 高志^{1,5}・濱本 信次¹・巽 俊暢¹・高尾 基史²・鳥屋尾 隆^{2,5}・日沼 洋陽³・前野 禅²・高草木 達²・古川 森也^{2,5}・瀧川 一学⁴・清水 研一^{2,5}

Frontier Orbital Theory of Molecular Adsorption on TiO₂ Surface (¹Fukuoka Institute of Technology, ²Hokkaido Univ., ³National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, ⁴RIKEN, ⁵ESICB) ○Takashi Kamachi Kamachi^{1,5}, Nobutsugu Hamamoto¹, Toshinobu Tatsumi¹, Motoshi Takao², Toyao Takashi^{2,5}, Yoyo Hinuma³, Zen Maeno², Satoru Takakusagi², Shinya Furukawa^{2,5}, Ichigaku Takigawa⁴, Ken-ichi Shimizu²

Frontier orbital theory has played an important role in the interpretation of various chemical phenomena thus far. This theory has been fundamentally applied in the design of molecular systems but has not been fully utilized for solid catalysts because of the complexity of the interactions. In this study, we use first-principles calculations and regression analyses to investigate the behavior of frontier orbital for molecular adsorption on solid catalysis, which is a critical step in the initial stage of a catalytic reaction. We adopt the anatase (101) and rutile (110) TiO₂ surfaces as research targets.

Keywords : molecular adsorption, TiO₂, Frontier Molecular Orbital Theory

故福井謙一教授がフロンティア軌道(FMO)理論[1]を発表してから既に 70 年近く経過したが、あらゆる化学現象を俯瞰的に理解するための基本的な概念として現在も広く受け入れられている。本研究では TiO₂ 表面における分子吸着に焦点をあて、網羅的な DFT 計算と最新のインフォマティクス手法を用いて、複雑な表面での相互作用を FMO 理論からどの程度評価できるのか明らかにした[2]。

最安定なアナターゼ(101)面とルチル(110)面への 41 種類の分子の吸着エネルギーを周期的密度汎関数法により見積もった。汎関数は PBEsol を使い、吸着エネルギーを正確に見積もるために Grimme の分散力補正を加えた。

図 1 のようにアナターゼ(101)面における吸着エネルギーと HOMO のエネルギー準位とのあいだに高い相関が見られた。一方で、LUMO との相関は見られなかった。表面の吸着においても、FMO 理論が示すとおりフロンティア軌道が重要であり、特に HOMO のエネルギー準位が重要な役割を果たしていることを示している。さらに、分子を炭化水素とヘテロ原子を含む化合物にグループ分けするとさらに高い相関関係があることが判明した。炭化水素はファンデルワールス力が主な物理吸着、ヘテロ原子を含む化合物は表面 Ti 原子への結合生成を伴う化学吸着と表面との相互作用が本質的に異なるため、グループ分けによる相関の向上につながったものと考えられる。

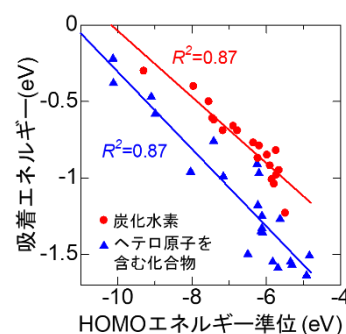


図 1. アナターゼ(101)面における吸着エネルギーと HOMO 準位の相関関係。

- 1) K. Fukui, T. Yonezawa, H. Shingu, *J. Chem. Phys.* **1952**, 20, 722.
- 2) T. Kamachi, T. Tatsumi, T. Toyao, Y. Hinuma, Z. Maeno, S. Takakusagi, S. Furukawa, I. Takigawa, K. Shimizu, *J. Phys. Chem. C* **2019**, 123, 20988.
- 3) N. Hamamoto, T. Tatsumi, M. Takao, T. Toyao, Y. Hinuma, Shimizu, T. Kamachi, *J. Phys. Chem. C*, **2021**, 125, 3827.