

【緒言】

金属表面における飽和炭化水素の脱水素反応や生成反応などの金属触媒反応は、様々な有機化合物の工業的製法となっている。このような金属触媒反応メカニズムを理論的に理解するためには、第一段階である飽和炭化水素の金属表面への物理吸着過程を捉えることが重要である。物理吸着では、吸着安定化の主要因が分散力であると考えられる。平面波基底に対する密度汎関数理論(DFT)計算で通常用いられる交換相関汎関数では、分散力を記述することが困難である。

本研究室では、分散力を補正する手法として局所応答分散力(LRD)法^[1,2]を開発・拡張し、ガウス基底を用いた DFT 計算でその有効性を確かめてきた^[3,4]。本研究では、この LRD 法を平面波基底の DFT 計算に拡張し、金属表面における飽和炭化水素の物理吸着過程に応用する。特に、吸着構造を計算するために、平面波基底 DFT 計算パッケージである Quantum ESPRESSO に LRD 法に対する構造最適化計算を実装した。

【理論と実装】

周期系における LRD 法による分散力エネルギーは以下のように計算される。

$$E_{\text{disp}} = -\frac{1}{2} \sum_{n \geq 6} \sum_a \sum_{\mathbf{T}} \sum_b {}^{\prime}C_n^{ab\mathbf{T}}[\rho] R_{ab\mathbf{T}}^{-n} f_{\text{damp}}^{(n)}([\rho], R_{ab\mathbf{T}})$$

ここで、 $C_n^{ab\mathbf{T}}$ は原子間 ab 間の分散力係数であり、電子密度 ρ の汎関数である。 n は分散力係数の次数を表し、実際の計算では 6, 8, 10 まで打ち切る。また、 $\mathbf{T} = n_1\mathbf{p} + n_2\mathbf{q} + n_3\mathbf{r}$ (n_i は整数, $\mathbf{p}, \mathbf{q}, \mathbf{r}$ は格子ベクトル)であり、注目する単位格子から考慮する周りの単位格子までのベクトルである。原子 a は注目する単位格子内の原子であり、原子 b は \mathbf{T} によって並進操作を施し、相互作用距離が 20 bohr までの単位格子を考慮する。 Σ' (プライム)は $\mathbf{T}=\mathbf{0}$ のときに $a=b$ を除くことを表している。 R は原子間の距離であり、 $R \rightarrow 0$ で分散力エネルギーが発散するのを防ぐために、ダンピング関数 f_{damp} が乗じられる。

【金属表面における n -ブタンの物理吸着】

n -ブタンが Cu(111), Au(111), Pt(111)に吸着する系に対して、構造最適化計算を行った。表面のモデルは、真空層を 20Å, 金属を 4 層としたスラブモデルとし、 n -ブタンの吸着構造は、実験で得られている Pt(111) の結果^[5]を他の金属に対しても適用した(Fig. 1(a)の単位格子)。構造最適化は n -ブタンのみとし、平面波基底の波動関数と電子密度のカットオフはそれぞれ 36 Ry と 400 Ry とした。 k 点は Monkhorst-Pack 法によって $4 \times 6 \times 1$ でサンプリングし、ウルトラソフト擬ポテンシャルと revPBE 汎関数を用いた。また、比較として先行研究の結果(PBE 汎関数で構造最適化し、vdW-DF2 汎関数で表面-吸着子間距離を決定)^[6]も合わせて Table 1 に示す。

本研究(revPBE+LRD)による吸着エネルギーは、どの金属表面においても実験値から 0.05 eV 以内で一致した。しかし、Cu(111)に関しては構造最適化によって分子面と表面が並行にならないという結果が得られた。これは、吸着子間距離が近いために生じた歪みであると考えられる。そこで、この歪みが生じないと考えられる $\sqrt{7} \times 3$ の単位格子(Fig. 1(b))についても計算し、結果を括弧内に示した。その結果、人為的な歪みも生じず、実験値と同様に $\text{Cu} \approx \text{Pt} > \text{Au}$ という吸着エネルギーの関係を再現することができた。一方、先行研究^[6]の吸着エネルギーは、Cu(111)に関しては吸着子間相互作用による不安定化によって過小評価しており、また他の金属表面に関しては過大評価する傾向が見られる。結果として大小関係は $\text{Pt} > \text{Au} > \text{Cu}$ と実験と異なる結果を与えた。

表面-吸着子間距離に関しては、本研究の吸着距離は $\text{Au} > \text{Cu} \approx \text{Pt}$ となっており、相互作用が強い方が距離が短いことがわかる。一方、先行研究^[6]では金属の種類によらずほぼ一定の距離を与える。以上の結果から、本研究で開発した revPBE 汎関数と LRD 法を組み合わせた方法により、物理吸着エネルギーおよび吸着距離が適切に記述可能であると確認された。

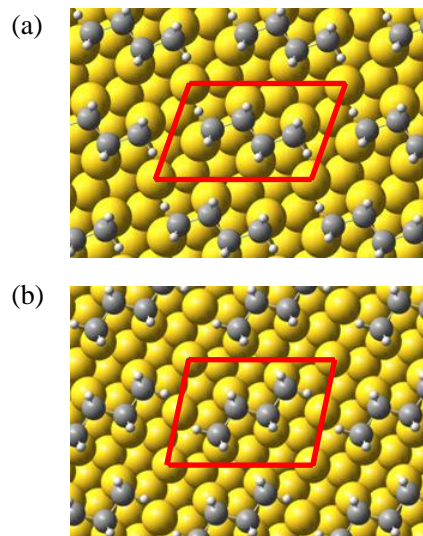


Fig. 1. Absorbed unit cell structure of (a) $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ and (b) $\sqrt{7} \times 3$.

Table 1. Adsorption energies and distances of *n*-butane on metal surface. (Calculated adsorption distance is defined as an average of distances from metal surface to each carbon atom in *n*-butane.)

	Adsorption energy (eV)			Adsorption distance (Å)	
	revPBE+LRD	Ref. 6	Expt.	revPBE+LRD	Ref. 6
Cu(111)	0.47(0.53 ^a)	0.37	0.51 ^[7]	3.76(3.52 ^a)	3.76
Au(111)	0.45	0.52	0.42 ^[8]	3.79	3.78
Pt(111)	0.52	0.61	0.53 ^[9]	3.54	3.74

^a $\sqrt{7} \times 3$ unit cell is used.

- [1] T. Sato, H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **131**, 244104 (2009).
- [2] T. Sato, H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **133**, 194101 (2010).
- [3] Y. Ikabata, H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.* **556**, 386 (2013).
- [4] Y. Ikabata, H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **137**, 124106 (2012).
- [5] L. E. Firment, G. A. Somorjai, *J. Chem. Phys.* **66**, 2901 (1977).
- [6] K. Lee, Y. Morikawa, D. C. Langreth, *Phys. Rev. B* **82**, 155461 (2010).
- [7] R. Z. Lei, A. J. Gellman, B. E. Koel, *Surf. Sci.* **554**, 125 (2004).
- [8] S. M. Wetterer, D. J. Lavrich, T. Cummings, S. L. Bernasek, G. Scoles, *J. Phys. Chem. B* **102**, 9266 (1998).
- [9] S. L. Tait, Z. Dohnálek, C. T. Campbell, B. D. Kay, *J. Chem. Phys.* **125**, 234308 (2006).