

3E04

長距離補正密度汎関数法による金属表面上の CO 分子の吸着エネルギーの計算

(理研・計算科学¹, 東大院・工²) ○宋 鍾元¹, 河合 宏樹², 山下 晃一², 平尾 公彦¹

Adsorption energy calculations using long-range corrected density functional theory between CO and metal system

(RIKEN AICS¹, Univ. of Tokyo²) ○Jong-Won Song¹, Hiroki Kawai², Koichi Yamashita², Kimihiko Hirao¹

【序】近年の次世代太陽電池や新機能触媒に関する新規材料開発では、固体表面上に吸着された分子のような孤立分子系と周期系（固体表面や結晶）の混合系の吸着エネルギーやその反応メカニズムを理解することが重要になっている。しかし、このような系は今まで未開拓の学際領域に属しているため、最先端の科学的知識を持ってしても、その理論的究明や予想の難しい。それは孤立分子系と周期系の両方の電子状態を同時に扱うことができる、十分に高精度でかつ高効率な手法は今のところ存在していないからである[1]。

現在、密度汎関数法(DFT法)は孤立分子系や周期系のそれぞれにおいて広く用いられているが、孤立分子系と周期系双方の電子状態の高精度計算を実現できる効率良い計算手法は存在していない。これまで私たちが開発してきた LC 法[2]は、HOMO や LUMO などの分子軌道エネルギーや化学反応障壁、非線形光学物性などの既存の DFT 法が苦手にした孤立分子系の物性計算に対して高い再現性を示しているが、既存の DFT 法の問題を克服するために取り入れる長距離二電子交換積分の計算コストが高いため、周期系への適用が現実的に出来ない状態である。

最近、私たちは LC 法の計算速度の高速化のために、新しい汎関数として LC(2Gau)法[3,4]を提案した。LC(2Gau) 法は既存の LC 法より周期系では 14 倍以上低い計算コストで同程度の精度の計算結果を得ることに成功し、LC 法の周期系への適用が可能となった。

本研究では、周期系に適用が出来るようになった LC 法を Cu や Pt などの周期系の金属表面上に吸着された CO 分子の吸着エネルギーや表面エネルギー計算に適用した。また、他の DFT 法やハイブリッド DFT 汎関数法の結果と比較し、DFT 法を用いて触媒反応のメカニズムを究明するために使われるようにしたい。

【理論】ハイブリッド汎関数法では HF 交換積分の電子反発演算子 $1/r_{12}$ を式(1)のように分割して表現することが出来る。

$$\frac{1}{r_{12}} = O^{\text{HF}}(r_{12}) + \left[\frac{1}{r_{12}} - O^{\text{HF}}(r_{12}) \right]_{\text{DFT}} \quad (1)$$

その時、LC 法では誤差関数を用いる式(2)のような電子反発演算子 O^{HF} で HF 交換積分を取り入れる。

$$O_{\text{LC}}^{\text{HF}}(r_{12}) = \frac{\text{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}} \quad (2)$$

本研究で周期境界条件に提要する LC(2Gau)法は、二つのガウス関数を組み合わせた式(3)の電子反発演算子で HF 交換積分を取り入れ、LC 法と同程度の精度で高速の周期境界条件に適用が出来る。

$$O_{LC-DFT(2Gau)}^{HF}(r_{12}) = \beta_S e^{-\alpha_S r_{12}^2} + \beta_L e^{-\alpha_L r_{12}^2} \quad (3)$$

ここで、 α_S と β_S は短距離 HF 交換積分を、 α_L と β_L は長距離 HF 交換積分を調節するパラメータである。

【計算方法】 ガウス関数基底の量子化学ソフトである Gaussian09 の周期境界条件のコードに私たちが実装した LC(2Gau)法を用いて Cu や Pt などの金属表面上に吸着された CO との吸着エネルギーやそれぞれの金属の表面エネルギーを計算した。金属上の top と fcc の位置に CO 分子を吸着させ、CO 分子内の結合距離と表面に向いた C と金属の間の距離を構造最適化することにより、最安定の吸着エネルギーを得た。

CO 分子に関しては 6-311++(3df,2pd)の基底関数を用いた。Cu 金属に関しては[6s5p2d]の基底関数を用いた。Pt 金属に関しては 18 個の価電子の半相対論的擬ポテンシャルを用いた[4s4p2d]の基底関数を用いた。金属表面は上から 4 層まで含んだ slab モデルを用いた。ガウス基底関数を用いた吸着エネルギー計算では、Basis Set Superposition Error (基底関数の重ね合わせ誤差: BSSE)の寄与が大きいため、吸着エネルギーの計算では Counterpoise 法を用いて BSSE を考慮する計算を行った。

【計算結果】 図 2 に示すように、Cu の場合の吸着エネルギーでは Gau-PBE 法や Gau-PBEh 法は実験値に近いが、LC 法は実験値よりエネルギーを過大評価している。しかし、LC 法は top の位置での吸着エネルギーが大きく安定化し、実験値との傾向は一致している。表面の 1-2 層まで構造最適化を行った構造による Cu と CO の吸着エネルギーや Pt などの他の金属と CO との吸着エネルギー、それぞれの金属の表面エネルギーの計算結果、詳細な解析は当日発表する。

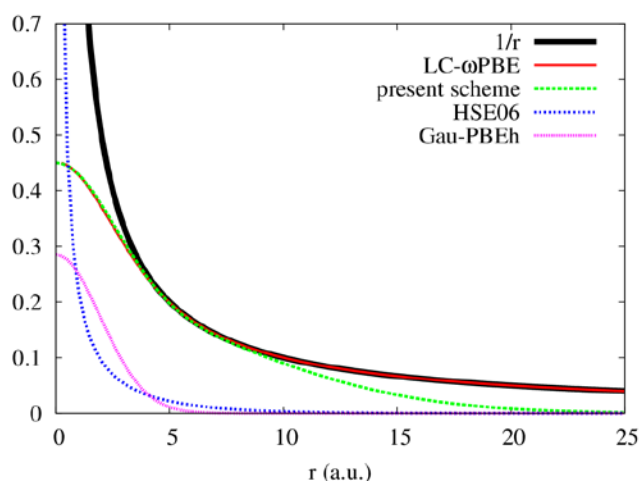


図 1. $1/r_{12}$ と LC- ω PBE, LC- ω PBE(2Gau), HSE06, Gau-PBEh による HF 交換演算子の成分

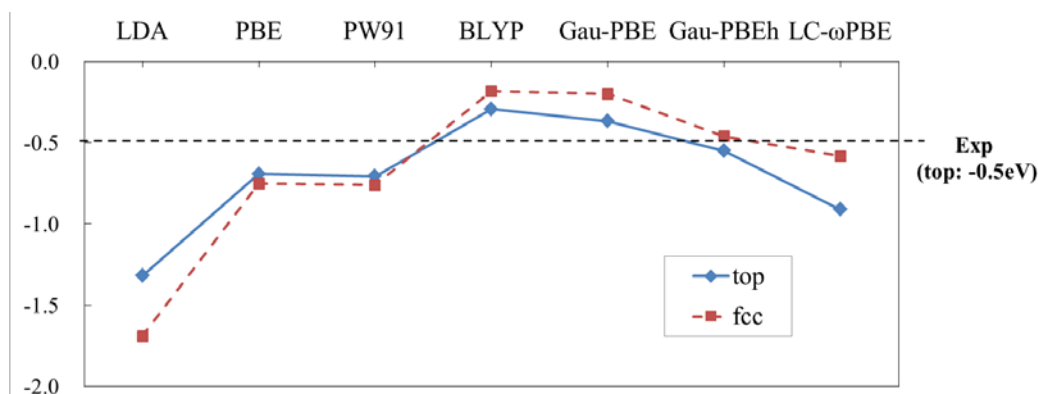


図 2. 其々の DFT 汎関数による Cu と CO との吸着エネルギーの結果

【参考文献】

[1] Schimka *et al.*, Nature Materials 9, 741 (2010). [2] H. Iikura, T. Tsuneda, T. Yanai and K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **115**, 3540 (2001). [3] J.-W. Song and K. Hirao, *J Chem Phys J. Chem. Phys.* **143**, 024102 (2015). [4] J.-W. Song and K. Hirao, *J. Chem. Phys. submitted*.