

3G07

静電ポテンシャルを考慮した embedded cluster model の構築

(京大 ESICB¹、京大 FIFC²) ○松井 正冬¹、榊 茂好^{1,2}

Development of an embedded cluster model incorporating electrostatic potential

(ESICB, Kyoto Univ.¹, FIFC, Kyoto Univ.²) ○Masafuyu Matsui¹ and Shigeyoshi Sakaki^{1,2}

【序論】 金属ナノ粒子を担体表面上に分散・担持した担持金属触媒の理論研究では、表面全体を無限周期系として扱うスラブモデル、あるいは活性点近傍のみを孤立系として扱うクラスターモデルが用いられてきた。スラブモデルでは hybrid 汎関数や波動関数理論を使用した高精度電子状態計算が困難であり、クラスターモデルでは近傍部分以外の影響、特に表面の作り出す長距離静電相互作用が取り込まれないなど、各々に問題がある。本研究ではクラスターモデルにおけるこれらの問題を解決する試みとして、スラブモデルにより求めた静電ポテンシャルをクラスターモデルに作用させる「埋め込みクラスターモデル (embedded cluster model)」の開発を行った。Rh₂/AlPO₄ と Rh₂/Al₂O₃ の埋め込みクラスターモデルを構築し、金属-担体表面間相互作用をクラスターモデルで記述できるか、また静電場はその相互作用にどのような効果をもたらすかについて検討した。

【表面モデルと計算手法】 Rh₂/AlPO₄ と Rh₂/Al₂O₃ スラブモデルは過去の研究¹で構築したものをを用いた。Rh₂/AlPO₄ のクラスターモデルは、Rh₂/5(AlPO₄)、Rh₂/15(AlPO₄) をスラブモデルの構造から切り出した。静電ポテンシャルへの埋め込みに関しては、スラブモデルの原子位置に点電荷を配置し、数百Å程度までクラスターを取り囲むことで静電ポテンシャルを表現し、遠距離からの静電相互作用を取り込んだ。点電荷には、スラブモデルで求めた Bader 電荷を用いた。Rh₂/Al₂O₃ のクラスターモデルは、Rh₂/12(Al₂O₃) をスラブモデルの構造から切り出し、静電ポテンシャルへの埋め込みは Rh₂/AlPO₄ と同様の手法を用いた。計算には VASP と gaussian09 を使用した。

【結果と考察】 これまでに行われたスラブモデルによる金属-担体表面間相互作用の理論研究から、Rh₂/AlPO₄ では Rh₂ 吸着に伴う構造変化により担体表面の最低非占有バンドのエネルギー準位が低下するとともに表面 Al に局在化して、Rh₂ から担体表面への電荷移動相互作用が増大すること、Rh₂/Al₂O₃ では最低非占有バンドのエネルギー準位が高いため Rh₂/AlPO₄ に比べて電荷移動が弱いことが明らかにされている¹。図 1 (a) に示すように AlPO₄ の 5 ユニットを用いた Rh₂/5(AlPO₄) クラスターモデルでは、Rh₂-担体表面間相互作用エネルギーは考慮する点電荷数に強く依存し、点電荷数約 100 万点まで考慮する必要があることが示された。これは 500 Å 程度離れた距離からの静電相互作用まで考慮することに対応している。図 1 (b)

¹ M. Matsui, M. Machida, and S. Sakaki, *J. Phys. Chem. C*, **2015**, *119*, 19752–19762.

に示すように、HOMO-LUMO のエネルギーも静電ポテンシャルへの埋め込みにより大きく変化している。LUMO の形状も静電ポテンシャルに大きく影響され、静電ポテンシャルを考慮しない孤立モデルでは LUMO はクラスター末端とバルクとの境界領域に存在する (図 2 (a)) が、埋め込みモデルでは LUMO は Rh₂ と相互作用する Al 上に局在化し (図 2 (b))、スラブモデルと同じ描像 (図 2(d)) が得られた。このとき相互作用エネルギーは、孤立モデルでは -9.2 eV となるが埋め込みモデルでは -6.0eV となり、静電ポテンシャルの考慮によりスラブモデルの結果 (-5.3 eV) に近い値が得られた (表 1)。より吸着点近傍を大きく切り出した Rh₂/15AlPO₄ クラスタモデルにおいても、LUMO の形状 (図 2(c))、相互作用エネルギー (-5.6 eV) とともにスラブモデルのそれらに近い。

Rh₂/Al₂O₃ については、Al₂O₃ の 12 ユニットを用いた Rh₂/12(Al₂O₃) 埋め込みクラスタモデルを構築し、同様の検討を行った。HOMO, LUMO は、孤立モデルではクラスター末端の境界領域に現れるが、埋め込みモデルでは Rh₂ 吸着位置近傍に局在化し、スラブモデルと同様の描像が得られた。相互作用エネルギーは -6.0 eV となり、スラブモデルの結果 (-5.4 eV) に近い (表 1)。

当日はスラブモデルにより求めた静電ポテンシャルを、Poisson 方程式と Fourier 変換を用いてクラスタモデルの 1 電子演算子に作用させる埋め込みモデルの開発にも発表する予定である。

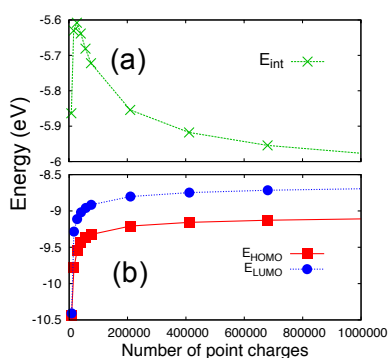


図 1 : Rh₂/5(AlPO₄) の (a) 相互作用エネルギー、(b) HOMO-LUMO エネルギーの点電荷数依存性

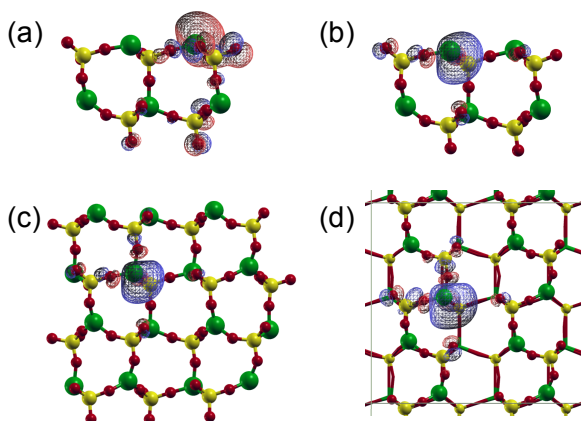


図 2 : AlPO₄ の LUMO: (a) 5AlPO₄ 孤立モデル, (b) 5AlPO₄ 埋め込みモデル, (c) 15AlPO₄ 埋め込みモデル, (d) スラブモデル.

表 1 : (a) Rh₂/AlPO₄, (b) Rh₂/Al₂O₃ の孤立、埋め込み、スラブモデルでの相互作用エネルギー (E_{int}), HOMO-LUMO エネルギー (E_{HOMO} , E_{LUMO})

	functional	Rh ₂ /AlPO ₄			Rh ₂ /Al ₂ O ₃		
		E_{int}	E_{HOMO}	E_{LUMO}	E_{int}	E_{HOMO}	E_{LUMO}
孤立モデル	B3LYP	-9.17	-7.21	-6.74	-9.79	-5.89	-5.51
埋め込みモデル	B3LYP	-5.97	-10.19	-8.35	-5.51	-8.32	-4.83
埋め込みモデル	PBE	-5.98	-9.11	-8.70	-5.99	-7.29	-5.48
スラブモデル	PBE	-5.29	-7.12	-6.27	-5.44	-5.66	-4.06