

平面波局在基底ハイブリッド電子状態計算の開発と応用

¹広大院工, ²九大シス情

○石元孝佳¹, 本田宏明², 甲斐裕之³

Combined Plane Wave and Localized Orbital Electronic Structure Calculation and Application

○Tatayoshi Ishimoto¹, Hiroaki Honda², Hiroyuki Kai¹

¹ Graduate School of Engineering, Hiroshima University, Japan

² Graduate School of Electrical Engineering, Kyushu University, Japan

【Abstract】 To achieve the necessary accurate electronic structure calculation of the materials, such as the surface or bulk models, we proposed the combined plane wave (PW) and localized orbital (LO) electronic structure calculation approach. The high level theoretical calculation based on the LO is possible for describing the chemical reactions and other electronic processes by using the cluster model. On the other hand, the electronic structure of the surface or bulk model is calculated by the PW approach. As an example, we analyzed the potential energy surface of the hydrogen atom adsorption on Pd(111) surface by using our proposed combined PW and LO approach in this study. We clearly demonstrated that the combined PW and LO approach is effective and necessary to discuss the local phenomena on the surface. It is expected that the proposed approach will be effective for various types of applications for the material science field.

【序】 現在、ナノ材料研究等において現実的なサイズ系を高精度に取り扱い可能な計算手法が必要となっている。平面波基底(PW)に基づく計算手法は周期境界条件を利用することで固体や表面モデルの電子状態計算に広く利用されている。また最近では1000原子を超える金属ナノ粒子の電子状態も可能になってきた[1,2]が、吸着や化学反応といった不均一反応場での局所的な化学・物理現象に対して十分な精度を与えているとは言い難い。一方、局在基底(LO)に基づく計算手法は高精度な電子状態計算が可能であることに加えて、軌道の概念から化学現象を理解するうえで有用な情報を得ることができるため広く活用されている。しかしながらLOに基づく計算手法は大規模計算への単純な拡張が容易ではないため、QM/MM[3]や ONIOM[4]といった手法が用いられている。ところが、これらの手法を非局在化した電子が物性や反応性に大きく寄与している金属などに適用することには困難が伴う。そこで我々は、金属などの電子状態計算にはPW、局所的な電子状態計算にはLOを用いる平面波局在基底ハイブリッド電子状態計算手法を開発した[5]。本研究では、金属表面に対する水素吸着エネルギーの解析に開発手法を利用し、その有効性を検討した。

【方法 (実験・理論)】 本研究では、Pd(111)表面を取り上げ、水素原子の吸着エネルギーを解析した。計算モデルの詳細について図1に示す。表面モデル全体はPW法、水素の吸着サイト近傍のクラスターモデルについてはPWおよびLO法を使用した。系の吸着エネルギーは以下の式により計算した。

$$E(\text{PW}+\text{LO},\text{surface})=E(\text{PW},\text{surface})-E(\text{PW},\text{cluster})+E(\text{LO},\text{cluster}) \quad (1)$$

ここではPW法としてVASPを使用した。交換相関汎関数にはGGA-PBEを用い、カットオフエネルギーは400eVとした。LO法としてはGaussian09を用い、交換相関汎関数にはB3LYP、基底関数にはLanL2DZを使用した。水素のゼロ点エネルギー(ZPE)を考慮するため、LO法においてのみ振動解析を行った。

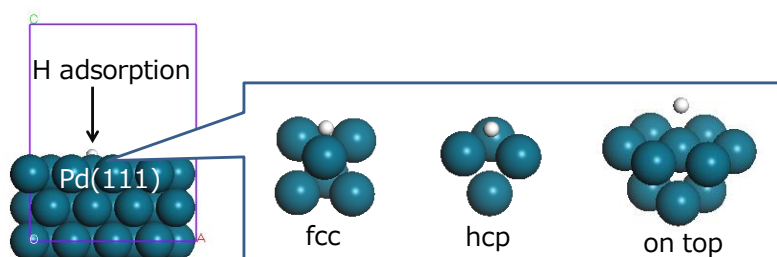


Fig. 1. Surface and cluster models for the calculations.

【結果・考察】図2にPd(111)のhcpサイトに対する水素原子の吸着エネルギーのポテンシャルエネルギーを示す。ここで実験により水素原子の吸着エネルギーは-2.3 eVと報告されている[6]。通常のPWによる表面モデルに対する水素の吸着エネルギーは約-2.6 eVだった。PWおよびLOによるクラスターモデルの結果はそれぞれ約-3.1、-2.8 eVだった。開発手法による計算結果は約-2.4 eVと実験値に最も近くなり、さらにZPE補正により-2.3 eVと実験結果と同程度になった。また、最も安定な吸着構造も各手法により異なっていた。さらに、fccやontop構造についても同様な解析を行ったところ、hcpと同じように、本手法によりエネルギーの大幅な改善が見られた。以上の結果から本手法が金属表面などにおける解析に有効であることが分かった。当日はその他の応用例についても紹介する。

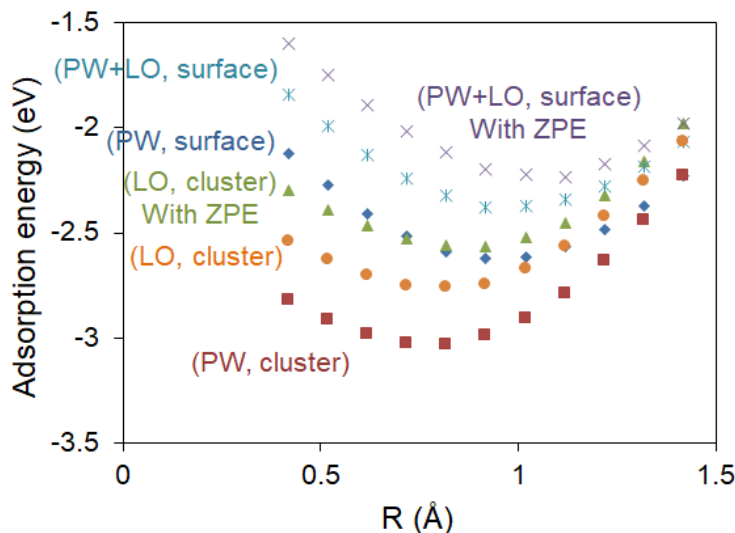


Fig. 2. Potential energy surface of a hydrogen atom adsorption onto a hcp site on a Pd(111) surface.

【謝辞】

広島大学次世代自動車技術共同研究講座の研究活動はマツダ(株)の支援により行われました。

【参考文献】

- [1] T. Ishimoto, Y. Inadomi, H. Honda, and M. Koyama, *J. Comput. Chem. Jpn.* **14**, 52 (2015).
- [2] L. Li, A. H. Larson, N. A. Romero, V. A. Morozov, C. Glinsvad, F. Abild-Pedersen, J. Greeley, K. W. Jacobsen, and J. K. Nørskov, *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 222 (2012).
- [3] H. M. Senn and W. Thiel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 1198 (2009).
- [4] L. W. Chung, W. M. C. Sameera, R. Ramozzi, A. J. Page, M. Hatanaka, G. P. Petrova, T. V. Harris, X. Li, Z. Ke, F. Liu, H.-B. Li, L. Ding, and K. Morokuma, *Chem. Rev.* **115**, 5678 (2015).
- [5] T. Ishimoto and H. Kai, *Int. J. Quantum Chem.* accepted.
- [6] H. Conrad, G. Ertl, E. E. Latta, *Surf. Sci.* **41**, 435 (1974).