

周期的境界条件下で求めた静電ポテンシャルへの 埋め込みクラスターモデルの構築と応用

¹京大ESICB, ²京大FIFC
○松井 正冬¹, 榊 茂好^{1, 2}

Proposal of Embedded Cluster Model with Electrostatic Potential Evaluated under Periodic Boundary Condition

○Masafuyu Matsui¹, Shigeyoshi Sakaki^{1, 2}

¹ Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries, Kyoto University, Japan

² Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto University, Japan

【Abstract】 Embedded cluster models with electrostatic potential obtained by a slab model are developed for investigating supported metal catalysts. The electrostatic potential provided by the surface is represented using a large number of point charges on atomic positions, where the Bader charges of the slab model are employed. In the other embedded cluster model, the periodic electrostatic potential by the surface is incorporated into calculation through one-electron integral, which is derived using Poisson's equation and Fourier transform in a super-cell approach. These embedded cluster models are applied to Rh₂ adsorbed Al₂O₃ and AlPO₄ systems. The embedded cluster models successfully reproduce interaction energy, HOMO-LUMO features, spin densities, densities of states, and projected densities of states.

【序】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か、また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。スラブモデルでは高精度電子状態計算が困難であり、一方でクラスターモデルでは表面の影響、特に長距離静電相互作用が取り込まれないなどの問題がある。本研究では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を担持した Al₂O₃, AlPO₄ (以下、Rh₂/Al₂O₃, Rh₂/AlPO₄) 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、また表面静電場はその相互作用にどのように影響するかについて検討した。

【方法】 Rh₂/Al₂O₃ と Rh₂/AlPO₄ のスラブモデルはこれまでの研究 [1] で構築したものをを用いた。クラスターモデルは、Rh₂/(Al₂O₃)₁₂, Rh₂/(AlPO₄)₁₅ を各々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、有限数の点電荷を用いる方法 (PC 法) と、super-cell approach [2] のもとで周期的静電ポテンシャルを用いる方法 (PE 法) を検討した。PC 法では、スラブモデルの原子位置に多数の点電荷を配置し、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。PE 法では、周期的静電ポテンシャルを Poisson 方程式による逆空間で表現し、ガウス基底関数を super-cell approach のもとでフーリエ変換することにより、1 電子積分を評価した (Eq. 1):

$$\langle \varphi_{Aal} | \hat{V}^{\text{ES}} | \varphi_{Bbl'} \rangle = \sum_{\mathbf{G}} V^{\text{ES}}(\mathbf{G}) \int_{\text{all}} d\mathbf{r} \varphi_{Aal}(\mathbf{r}) \varphi_{Bbl'}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad (1)$$

DFT 計算には PBE 汎関数を使用し、スラブモデルでは VASP を、PC 法、PE 法によるクラスターモデルでは各々 Gaussian09、Gamess を用いた。

【結果・考察】 スラブモデルによる金属-担体表面間相互作用の研究 [1] により、 $\text{Rh}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Rh}_2/\text{AlPO}_4$ では、 Rh_2 吸着に伴う表面構造変化により、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、 Rh_2 から担体表面への電荷移動相互作用が増大することが明らかにされている。今回開発した埋め込みクラスターモデルでは PC 法、PE 法ともに、 Rh_2 -担体表面間相互作用エネルギー、HOMO-LUMO の分布、スピン密度、状態密度 (DOS) と LUMO への射影状態密度 (P-DOS) に関して、スラブモデルと同様の描像を得ることができ、静電ポテンシャルの考慮により金属-表面相互作用をよく記述できることがわかった [3]。

開発した手法とモデルの汎用性・応用性を調べるために、点電荷として形式電荷の使用、クラスターサイズの効果、B3LYP 汎関数を用いた計算についても検討を行った。Table 1 に示すように、 $\text{Rh}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ では、Bader 電荷と形式電荷を用いた場合の相互作用エネルギーの差は PC 法、PE 法で各々 0.8, 0.7 eV となり、無視できない相違があった。この差は BSSE 補正を行うと 0.3eV 程度に小さくなった。 $\text{Rh}_2/\text{AlPO}_4$ では、相違は 0.1eV 程度だった。用いる電荷によって結果に大きな違いが生じたことから、静電ポテンシャルの決定には今後も検討の必要がある。クラスターサイズを大きくしたとき ($\text{Rh}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3)_{18}$, $\text{Rh}_2/(\text{AlPO}_4)_{19}$ を使用)、相互作用エネルギーの変化量は各々約 0.3, 0.06 eV (BSSE 補正後は 0.1 eV 未満) であり、今回使用したクラスターサイズで妥当な結果が得られることが示された。B3LYP を用いると相互作用エネルギーは PBE よりもやや小さく評価された。 $\text{Rh}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ と比較して $\text{Rh}_2/\text{AlPO}_4$ は点電荷の種類、クラスターサイズによる変化量が小さく、クラスターによるモデル化が容易だと考えられる。当日はさらに、埋め込みクラスターモデルを用いた構造最適化や、 TiO_2 のバンドギャップの検討に関しても発表する予定である。

Table 1. Interaction energies of Rh_2 with Al_2O_3 and AlPO_4 surfaces (units in eV). BSSE corrected values are presented in parentheses.

	Slab model	PC	PE	Formal charge		Large size		B3LYP	
				PC	PE	PC	PE	PC	PE
$\text{Rh}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	-5.44	-5.99 (-4.93)	-6.02 (-4.95)	-6.79 (-5.20)	-6.72 (-5.23)	-5.72 (-5.02)	-5.75 (-5.04)	-5.51 (-4.53)	-5.47 (-4.47)
$\text{Rh}_2/\text{AlPO}_4$	-5.29	-5.55 (-5.09)	-5.71 (-5.25)	-5.44 (-4.99)	-5.62 (-5.16)	-5.61 (-5.15)	-5.77 (-5.31)	-5.43 (-4.95)	-5.52 (-5.11)

【参考文献】

[1] M. Matsui, M. Machida, and S. Sakaki, *J. Phys. Chem. C* **119**, 19752 (2015).

[2] M. Matsui, *J. Phys. Chem. C* **118**, 19294 (2014).

[3] M. Matsui, and S. Sakaki, *J. Phys. Chem. C*, under revision.