

線形応答関数を用いた固体表面シミュレーションのための スラブモデリング法の理論的研究

大阪大院・理¹, 産総研・電池技術²

○丸山 智大¹, 大成 仁太¹, 多田 幸平², 川上 貴資¹, 山中 秀介¹, 奥村 光隆¹

Theoretical study on slab modeling methods for solid surface simulation based on linear response function

○Tomohiro Maruyama¹, Jinta Ohnari¹, Kohei Tada²,
Takasi Kawakami¹, Shusuke Yamanaka¹, Mitsutaka Okumura¹

¹ Graduate School of Science, Osaka Univ.

² Research Institute of Electrochemical Energy, AIST

【Abstract】

Today, the slab model is often used when simulating solid surfaces. This model consists of a vacuum layer and a solid layer, but there is no systematic way to determine the thickness of the solid layer to obtain the reliable computational results.

In this study, we considered to determine the layer thickness by using the linear response function. We implemented a program to calculate the linear response function in the periodic system. Using the program, we calculated the linear response function of the slab model of alkaline earth metal oxides for several layer thicknesses. As a result, there was correlation between the linear response function and the desorption energy of oxygen.

In the future, by calculating the linear response function for various systems, we are going to examine the universality of this result in order to construct a systematic layer thickness determination scheme of the slab model using the linear response function.

【序】

現在、固体表面のシミュレーションを行う際にスラブモデルが多く用いられる。このモデルは真空層と固体の層で構成される。しかし、信頼できる計算結果を得るために十分な固体の層の厚さを決定するためには、複数の層厚に関してそれぞれ吸着エネルギーまたは、脱離エネルギーを計算する必要がある。この方法では余分に系を計算する必要があり、また吸着、脱離エネルギーは層厚を増やした際の収束性が悪く、層厚判定が困難な場合が存在する。

この問題点に対して、線形応答関数を用いてアプローチすることを考えた。線形応答関数は二点間の分子構造を反映した相互作用の伝播の度合いを表現することができることが知られている[1],[2]。

【方法 (実験・理論)】

分子系における線形応答関数は参考文献[3]などで定式化されている。しかし、周期系においては固有状態がバンド構造を持ち、この式を適用することができない。そこで、周期系に適用できる表式に修正した。(式 1)

$$\left(\frac{\delta\rho(\vec{x})}{\delta v(\vec{y})}\right) = -2 \int \sum_{\vec{k},i}^{\text{占有}} \int \sum_{\vec{k}',a}^{\text{非占有}} \frac{\psi_{\vec{k},i}^*(\vec{x})\psi_{\vec{k}',a}(\vec{x})\psi_{\vec{k}',a}^*(\vec{y})\psi_{\vec{k},i}(\vec{y})}{\epsilon_{\vec{k}',a} - \epsilon_{\vec{k},i}} d\vec{k}'d\vec{k} + \text{c.c.} \quad (1)$$

$\psi_{\vec{k},i}, \epsilon_{\vec{k},i}$ はそれぞれ固有関数と固有エネルギーである。この式は位置 \vec{y} に加えた摂動が位置 \vec{x} に伝播する度合いを表している。そして、量子化学計算プログラム VASP による計算結果から線形応答関数(式 1)を計算するプログラムを実装した。

【結果・考察】

具体的な系としてアルカリ土類金属の酸化物(MgO,CaO,SrO,BaO)のスラブモデル(層厚は2層から6層)に関して酸素の脱離エネルギーと線形応答関数を計算した。ただし式1は6変数関数であり可視化が困難であるので式2を計算した。

$$f(x_3) = \int dx_1 dx_2 \left| \int dy_1 dy_2 \left(\frac{\delta \rho(x_1, x_2, x_3)}{\delta v(y_1, y_2, 0)} \right) \right| \quad (2)$$

ここで (x_1, x_2) , (y_1, y_2) の向きはスラブの面の水平方向であり、 x_3 の向きは面の垂直方向である。ただし、 $x_3=0$ が表面で表面から底面の方向が正である。この式はスラブの表面に加えた摂動が深さ x_3 の面上の各点に与える影響の総和を表している。Fig. 1.は各物質の各層における吸着エネルギーと6層の吸着エネルギーの差の絶対値を描画したものである。また、Fig. 2.はMgOの各層について式2を描画したものである。グラフ内の縦棒は各モデルの底面の座標を表している。Fig. 2.より、線形応答関数は、スラブの表面に加えた摂動の影響が底面に近づくにつれて減少していくことを表現する。

さらに、各物質の各層厚について $f(x_3)$ を底面一層分の領域で積分したものをFig. 3.に示す。Fig. 1,3のように吸着エネルギーの収束と線形応答関数の収束には同じ傾向があることが分かった。それぞれの物質の各層厚における吸着エネルギーと底面での線形応答関数の積分値の相関係数は0.94となり、強い正の相関があることが分かった。

今後は、様々な系に関して線形応答関数を計算することにより今回の結果の普遍性を示すとともに、線形応答関数を用いた体系的なスラブモデルの層厚決定スキームを構築する。

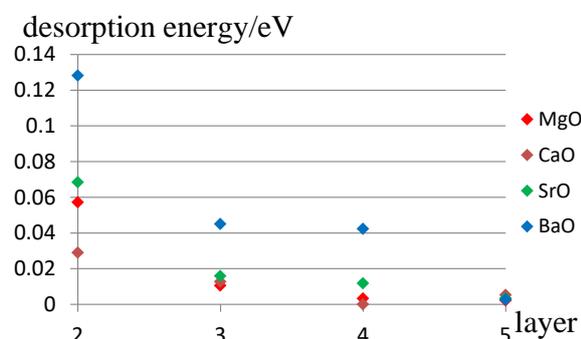


Fig. 1. desorption energy vs. number of layer

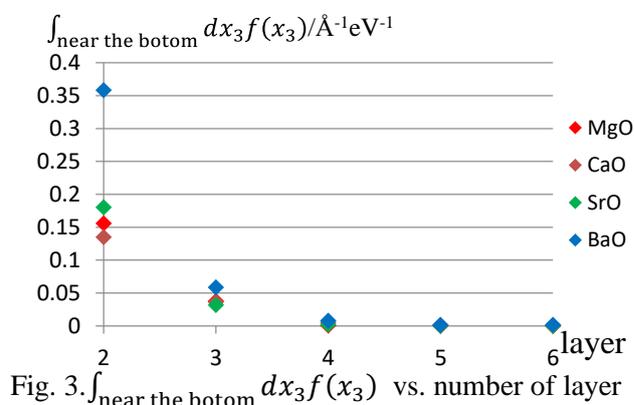


Fig. 3. $\int_{\text{near the botom}} dx_3 f(x_3)$ vs. number of layer

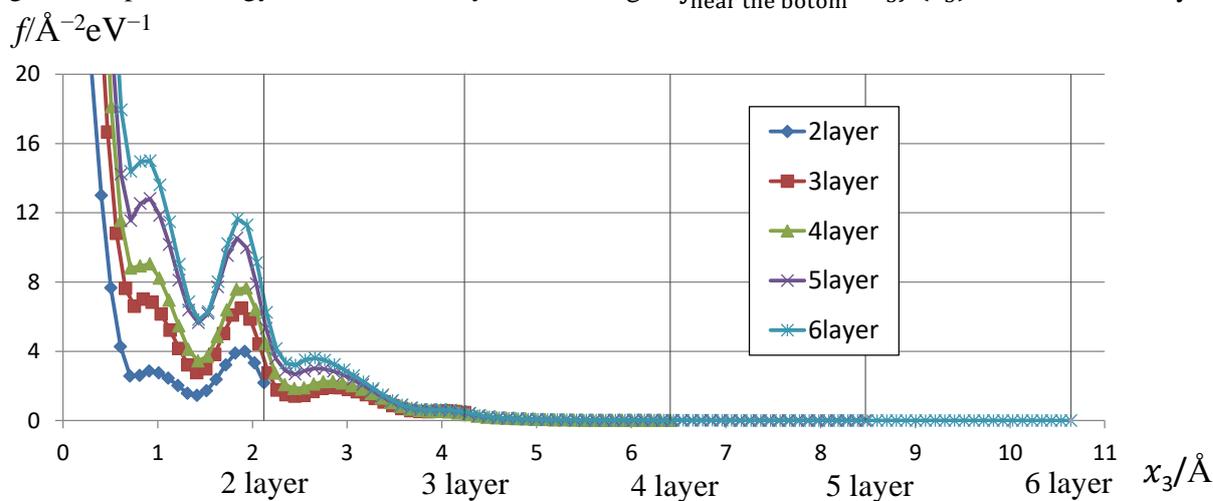


Fig. 2. f of MgO vs. x_3

【参考文献】

- [1] Koki Ueda et al. Int. J. Quantum Chem. 113,336(2013)
- [2] Yuki Mitsuta et al. Molecules, 19(9), 13358-13373(2014)
- [3] Paul Geerlings et al. Chem.Soc.Rev., 43, 4989-5008(2014)