

静電ポテンシャル埋め込みクラスターモデルによる表面特性評価

¹京大ESICB, ²京大福井セ

○松井正冬¹, 榊茂好^{1,2}

Investigation of Surface Properties Using Embedded Cluster Model Incorporating Electrostatic Potential

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

¹ *Element 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 slab model are developed for investigating supported metal catalysts. The electrostatic potential provided by the surface is represented by placing 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. The improvement of the external potential by using effective pseudopotential and the structure optimization of the embedded cluster model are investigated in this study. In addition, these embedded cluster models are applied to CO adsorption on Rh₂/Al₂O₃ and Rh₂/AlPO₄ systems to investigate the surface properties of these systems.

【序】担持金属触媒の理論研究では、固体表面での化学反応を高精度に記述する電子状態計算手法が必要となる。しかし、従来用いられてきた表面全体を無限周期系として扱うスラブモデルではハイブリッド汎関数の使用や post Hartree-Fock 計算が困難である。一方で活性点近傍のみを孤立系として扱う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、各々に問題があった。そこで我々は表面の影響を取り込んだ高精度電子状態計算を可能とする手法として、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)」の開発を行ってきた [1]。今回は、外部ポテンシャルの改良と埋め込みクラスターモデルによる構造最適化に関して検討を行い、さらに自動車触媒 Rh₂/Al₂O₃, Rh₂/AlPO₄ への CO 吸着について、金属-表面相互作用により CO 伸縮振動数がどのように影響されるかの検討も行なった。

【方法】 Rh₂/Al₂O₃ と Rh₂/AlPO₄ のスラブモデルはこれまでの研究 [2] 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 を各々の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 [3] 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。また、静電ポテンシャルのみを考慮した埋め込みクラスター

モデルには、外部ポテンシャルに交換反発を考慮していないことにより、クラスターと周囲のカチオン点電荷との相互作用が過大評価される問題があるが、周囲のカチオンの位置に有効擬ポテンシャル (EPP) を配置することにより改良を試みた。スラブモデルの計算には VASP を、PC 法、PE 法によるクラスターモデルの計算には各々 Gaussian09、Gamess を用いた。

【結果・考察】 スラブモデル、EPP なしの PE クラスターモデル (以下、“クラスター”を省略)、PC モデル、及び EPP 付き PC モデルでの相互作用エネルギー (E_{Int}) を表 1 にまとめた。なお、 E_{Int} は吸着により構造変化した Rh_2 と Al_2O_3 、 Al_2O_3 表面とのエネルギー差である。相互作用エネルギーはいずれの埋め込みクラスターモデルでもスラブモデルと 0.6 eV 程度異なるが、基底関数の違いを考えると、許容される誤差であり、PC モデル、PE モデルともに固体表面を記述する有効な方法であることを示している。EPP を考慮した場合としない場合の相互作用エネルギーは -4.82, -4.77 eV であり、相違は小さい。構造最適化を行ない、吸着安定化エネルギー (Binding energy E_{BE}) を求めた。EPP のある場合とない場合で E_{BE} は -1.46, -2.20 eV となり、EPP のない場合はスラブモデル (-2.41 eV) の値をよく再現した。スラブモデルでは Rh と表面酸素原子との Rh-O 距離は 2 つとも同程度であったが、EPP のない場合、0.1 Å 程度片方が長くなった。しかし、EPP のある場合は同程度であり、構造に関しては EPP の存在は重要である。これは、外部ポテンシャルの改良により、クラスターモデルの末端の **dangling bond** の影響が減少したことによる効果と考えられる。また、スラブモデル、クラスターモデルと同じ計算条件で求めた孤立 Rh_2 の結合距離は各々 2.18, 2.26 Å となり、クラスターモデルの結果は実験値 (2.27 Å) と良く一致していることから、埋め込みクラスターモデルの方が吸着 Rh クラスターの構造予測の信頼性が高いと考えられる。

$\text{Rh}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Rh}_2/\text{AlPO}_4$ への CO 吸着を、スラブモデルと PC モデルで比較した。CO 1 分子が Rh_2 に bridge 構造で吸着した場合、CO の伸縮振動数 (ν_{CO}) は、 $\text{Rh}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Rh}_2/\text{AlPO}_4$ のスラブモデルでは 1801, 1850 cm^{-1} , PC モデルでは 1851, 1901 cm^{-1} であり、スラブモデルに比べて PC モデルでは高波数シフトしたが、 $\text{Rh}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ と $\text{Rh}_2/\text{AlPO}_4$ の相違は再現された。 Al_2O_3 よりも AlPO_4 の方が高振動数であるのは、 AlPO_4 の方が Rh_2 から表面への電荷移動が大きい [2] ことにより、 Rh_2 から CO への **back donation** が減少したことによると考えられる。Rh-CO 相互作用への金属-表面相互作用の影響についての詳細は、^a; without EPP. ^b; with EPP. 当日発表する予定である。

Table 1. Interaction and adsorption energies (E_{Int} and E_{BE} , respectively; units in eV) of $\text{Rh}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ slab and embedded cluster models.

	slab	PE a	PC a b	
E_{Int}	-5.42	-4.84	-4.82	-4.77
E_{BE}	-2.41		-2.20	-1.46

【参考文献】

- [1] M. Matsui, and S. Sakaki, *J. Phys. Chem. C*, **121**, 20242 (2017)
 [2] M. Matsui, M. Machida, and S. Sakaki, *J. Phys. Chem. C* **119**, 19752 (2015).
 [3] M. Matsui, *J. Phys. Chem. C* **118**, 19294 (2014).