

課題名 (タイトル) :

新しい長距離補正密度汎関数法の開発

利用者氏名 : ○SONG, Jong-Won*, Peng, Daoling**

所属 : 計算科学研究機構 平尾計算化学研究ユニット

1. 本課題の研究の背景、目的、関係するプロジェクトとの関係

近年の次世代太陽電池や新機能触媒に関する新規材料開発では、固体表面上に吸着された分子のような孤立分子系と周期系（固体表面や結晶）の混合系の吸着エネルギーやその反応メカニズムを理解することが重要になっている。しかし、このような系は今まで未開拓の学際領域に属しているため、最先端の科学的知識を持ってしても、その理論的究明や予想の難しい。それは孤立分子系と周期系の両方の電子状態を同時に扱うことができる、十分に高精度でかつ高効率な手法は今のところ存在していないからである。

現在、密度汎関数法(DFT 法)は孤立分子系や周期系のそれぞれにおいて広く用いられているが、孤立分子系と周期系双方の電子状態の高精度計算を実現できる効率良い計算手法は存在していない。これまで私たちが開発してきた LC 法は、HOMO や LUMO などの分子軌道エネルギーや化学反応障壁、非線形光学物性などの既存の DFT 法が苦手にした孤立分子系の物性計算に対して高い再現性を示しているが、既存の DFT 法の問題を克服するために取り入れる長距離二電子交換積分の計算コストが高いため、周期系への適用が現実的に出来ない状態である。

最近、私たちは LC 法の計算速度の高速化のために、新しい汎関数として LC(2Gau)法を提案した。LC(2Gau)法は既存の LC 法より周期系では 14 倍以上低い計算コストで同程度の精度の計算結果を得ることに成功し、LC 法の周期系への適用が可能となった。(課題 Q15201)

本課題では、この方法をさらに発展させ、周期系に適用が出来るようになった LC 法を Cu や Pt などの周期系の金属表面上に吸着された CO 分子の吸着エネルギーや表面エネルギー計算に適用した。また、他の DFT 法やハイブリッド DFT 汎関数法の結果と比較し、DFT 法を用いて触媒反応のメカニズムを究明するために使われるようにする。

2. 具体的な利用内容、計算方法

ガウス関数基底の量子化学ソフトである Gaussian09 の周期境界条件のコードに私たちが実装した LC(2Gau)法を用いて Cu や Pt などの金属表面上に吸着された CO との吸着エネルギーやそれぞれの金属の表面エネルギーを計算した。金属上の top と fcc の位置に CO 分子を吸着させ、CO 分子内の結合距離と表面に向いた C と金属の間の距離を構造最適化することにより、最安定の吸着エネルギーを得た。CO 分子に関しては 6-311++(3df,2pd)の基底関数を、Cu 金属に関しては[6s5p2d]の基底関数を、Pt 金属に関しては 18 個の価電子の半相対論的擬ポテンシャルを用いた[4s4p2d]の基底関数を用いた。金属表面は上から 4 層まで含んだ slab モデルを用いた。ガウス基底関数を用いた吸着エネルギー計算では、Basis Set Superposition Error (基底関数の重ね合わせ誤差: BSSE)の寄与が大きいため、吸着エネルギーの計算では Counterpoise 法を用いて BSSE を考慮する計算を行った。

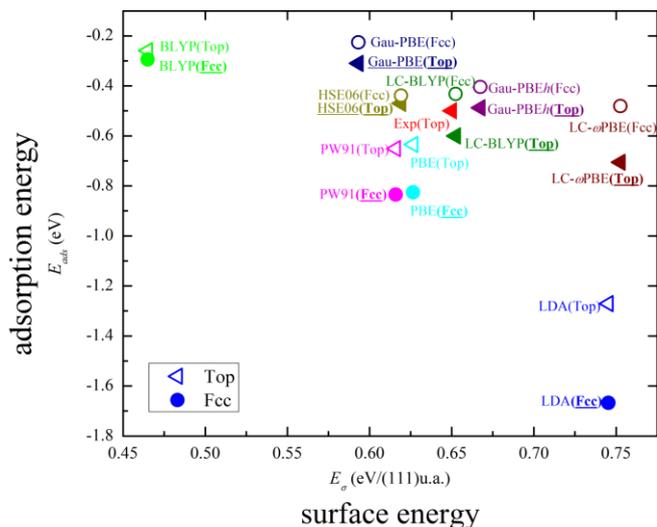
3. 結果

1) 孤立分子系と周期系の混合系の固体表面や吸着エネルギーの高精度の計算が出来る DFT 法の開発

LDA, PBE, PW91, BLYP, HSE, Gau-PBE, Gau-PBEh, LC-BLYP(2Gau)法などの様々な DFT 汎関数による Cu の金属の表面エネルギーと CO との吸着エネルギーのテスト計算を行った結果を図に示している。Cu の場合の吸着エネルギーでは Gau-PBE 法や Gau-PBEh 法などのスクリーニングハイブリッド汎関数法は実験値に近いが、top と fcc の間のエネルギー差が小さい。しかし、LC-BLYP 法は実験値より近い結果を与えるだけでなく、top の位置での吸着エネルギーが大きく安定化し、実験値との傾向は一致している。また、様々な汎関数法を用いて構造最適化により得られた格子定数 (lattice constant) を比較したが、Cu の場合にも Pt の場合にも LC 法が非常に優れた精度で実験値の格子定数を予測することが分かった。これらの結

果により、長距離補正法の長距離 HF 交換が孤立系と表面との相互作用に必要だということが分かった。

今回の計算は大部分 GW-ACSG で、16 コアの並列計算で行われた。その理由は我々が新しい手法を実装して計算に使った量子化学ソフトが Gaussian09 のため、CPU 内の 16 コアまでしか並列が出来ないからである。これから GW-MPC など Gaussian09 のコンパイラが出来るとなれば、もっとも加速化された環境で Pt や Ag, Rh, Pd などに対する有用な大量の応用計算の結果を得ることが出来ると期待する。



2) LC 法の加速化 DFT 汎関数の開発

Q15201 で開発に成功した加速化されて DFT 汎関数法を拡張し、色々な大きさの距離分割パラメータに加速化された LC 法を適応させ、広い範囲の距離分割パラメータに適用できるようにした。

4. まとめ

様々な汎関数法を Cu の周期系の金属表面上に孤立系の CO 分子を吸着された時の吸着エネルギーと Cu の表面エネルギー計算に適用した結果、LC 法が表面エネルギーと吸着エネルギーを高精度で実験値を再現が出来ることだけでなく、CO が Cu の Top の位置に吸着することもよく再現できることが分かった。

5. 今後の計画・展望

今まで計算した金属表面上の CO 分子間の吸着エネルギーを産業的に応用性が高い物質である Pt や Ag, Rh, Pd などに拡張して、高精度で金属表面と分子間の吸着エネルギー計算や表面エネルギー計算に適用する。また、新しい DFT 汎関数法を Pt などの金属の表面上での化学反応経路の探索に適用して、実験研究で知られない金属上の触媒反応の原因やプロセスを探る。

LC 法をさらに高速化する新しいアルゴリズムの製作を図っているが、成功的な製作は上の応用計算の遂行の向上になる効果になることを予想する。

6. 利用がなかった場合の理由

平成 27 年度 利用研究成果リスト

【論文、学会報告・雑誌などの論文発表】

1. “Long-Range Corrected Density Functional Theory with Accelerated Hartree-Fock Exchange Using a Two-Gaussian Operator [LC- ω PBE(2Gau)]” J.-W. Song and K. Hirao, *Phys. Chem. Chem. Phys.* submitted.
2. “Adsorption energy calculations using long-range corrected density functional theory between CO and metal system” J.-W. Song, H. Kawai, K. Yamashita, and K. Hirao, *J. Chem. Phys.* in preparation.

【国際会議などの予稿集、proceeding】

無し

【国際会議、学会などでの口頭発表】

1. “Adsorption energy calculations using long-range corrected density functional theory between CO and metal system” J.-W. Song Kawai, K. Yamashita, and K. Hirao, The 9th Annual Meeting of Japan Society for Molecular Science (2015), Tokyo, JAPAN.