

埋め込み型クラスターモデル(ECM)の実装

吉田沙織¹, 今村穰¹, 菊池那明², 中井浩巳^{1,2}¹早稲田大学先進理工学部化学・生命化学科(〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1)²早稲田大学理工学研究所(〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1)

【緒言】固体及び固体表面が示す物性は興味深いものが多く、その電子状態を記述する計算が盛んに行われてきた。それらの計算において、クラスターモデルと周期境界モデルが主に用いられてきたが、電子の授受がある系の高精度な記述は困難であった。それらのモデルとは別に、埋め込み型クラスターモデル(Embedded cluster model; ECM)[1-3]も提案されてきた。このモデルは固体の影響を適切に考慮したクラスターモデルであり、周期境界モデルの長所を有すると考えられる。本研究では、その ECM のプログラムを作成し、Pt 表面における CO 吸着の検討を行った。

【ECM の理論】ECM では、図 1 に示したように計算対象モデルを A, B, D 領域に分割する。A 領域は吸着子領域、B 領域は金属(固体)クラスター領域、D 領域はバルク領域である。ECM では、A と B 領域の計算を D 領域の影響下で行う。実際に用いる密度行列 P は以下ようになる。

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_i^{occ} C_{\mu i} C_{\nu i} \quad \mu \in A \cup B, \quad \nu \in A \quad (1)$$

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_i^{occ} C_{\mu i} C_{\nu i} + 2 \sum_i^{occ} \sum_{\lambda}^B C_{\mu i} C_{\lambda i} X(\lambda, \nu, i) - 2 \sum_a^{uoc} \sum_{\lambda}^B C_{\mu a} C_{\lambda a} X(\lambda, \nu, a) \quad \mu \in A \cup B, \quad \nu \in B \quad (2)$$

$$X(\lambda, \nu, i) = \sum_{\sigma}^D \sum_b^{uoc} \frac{C_{\sigma b}^f C_{\nu b}^f F_{\lambda\sigma}^f}{\varepsilon_i - \varepsilon_b^f + \left[\kappa^2 / (\varepsilon_i - \varepsilon_b^f) \right]} \quad \varepsilon_i \in occ \quad X(\lambda, \nu, a) = \sum_j^{occ} \frac{C_{\sigma j}^f C_{\nu j}^f F_{\lambda\sigma}^f}{\varepsilon_a - \varepsilon_j^f + \left[\kappa^2 / (\varepsilon_a - \varepsilon_j^f) \right]} \quad \varepsilon_a \in uoc \quad (3)$$

C は分子軌道係数、 F はフック行列、 ε は軌道エネルギー、 $\mu\nu\sigma\lambda$ は原子軌道を表す。 f は B と D 領域のみ計算した場合の結果を表す。D 領域からの影響は式(2)の第 2, 3 項として考慮される。それにより、D 領域の影響を考慮した A と B 領域の計算を行うことができる。この ECM を量子化学プログラム GAMESS に実装した。

【ECMによるPt表面のCO吸着】ECMを用いてPt表面のCO吸着の計算を行った。図 2 に示すように、A領域はCO、B領域はPt₄、D領域はPt₁₈とした。計算手法としてHF法を、基底関数としてC, O原子には6-31G**を、Pt原子にはHuzinagaのDZ基底を用いた。表 1 にエネルギー・Mulliken電子密度を示す。CO分子の吸着エネルギーは 6.20 kcal/molである。詳細をみると、COとPt₄間が大きく安定し、CO分子が不安定化していることがわかる。全電子数は、解離系・吸着系共にD領域から 0.8 程度移動している。また、解離系と吸着系では電子数の変化は 0.02 と少ないが、部分的にはCO吸着により電子がPt₄からCO分子及びCO-Pt₄へ 0.17 程度移動していることがわかる。以上の検討からPt表面におけるCO分子吸着によるエネルギー・電子数変化を明らかにした。

[1] C. Pisani, *Phys. Rev. B* **17**, 3143 (1978). [2] C. Pisani, R. Dovesi, and P. Carosso, *Phys. Rev. B* **20**, 5345 (1979). [3] Y. Fukunishi and H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.* **97**, 6535 (1992).

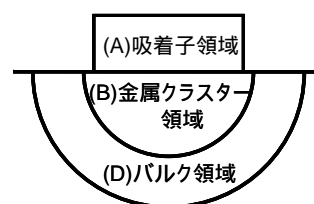


図 1 ECM の領域分割

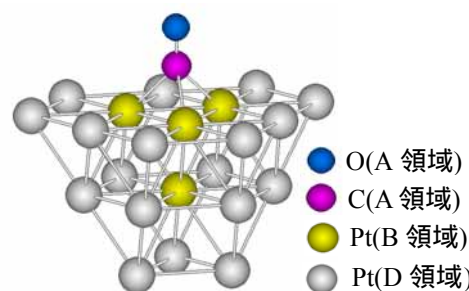


図 2 Pt 表面の CO 吸着モデル

表 1 Pt表面のCO吸着のエネルギー・電子密度解析

	系	解離系	吸着系	Δ
Energy [kcal/mol]	CO	-70744.10	-70647.05	97.05
	CO-Pt ₄	0.00	-116.33	-116.33
	Pt ₄	-43463285.32	-43463272.24	13.08
	Total	-43534029.42	-43534035.62	-6.20
Population	CO	14.00	14.14	0.14
	CO-Pt ₄	0.00	0.03	0.03
	Pt ₄	312.83	312.64	-0.19
	Total	326.83	326.81	-0.02