

論文題目 密度汎関数法による遷移金属化合物の電子状態に関する理論的研究

氏名 柳澤 将

密度汎関数法(Density Functional Theory ;DFT)は、電子密度の汎関数により電子の交換・相関効果を取り込む方法論であり、*ab initio* 分子軌道 (MO) 法よりも少ない計算機負荷で精度良く電子相関を取り込むことが可能だが、DFT の遷移金属系への適用性について詳細に検討されることはなかった。

電子相関の影響が大きいため、高精度な理論計算が必要な遷移金属二量体の分光学定数計算を DFT により行ない、DFT の遷移金属系への適用性を検討した。その結果、代表的な交換・相関汎関数を用いた DFT 計算では二量体の構造及び解離エネルギーを高精度な *ab initio* MO 法に劣らない精度で再現するが、開殻 *d* 軌道を有する二量体に対して解離エネルギー値を過大評価する傾向にあることが分かった。さらに、この原因が交換汎関数の長距離間相互作用の欠如にあることが示唆された。

遷移金属表面の中でも、鉄表面は高い活性を持つ触媒表面として期待されているが、典型的有機化合物の吸着性に関して詳細に研究されることはこれまでなかった。本研究では 6 種類の典型的有機官能基について、周期的境界条件を課した DFT 計算により鉄(110)表面への吸着性を比較検討した。その結果、アミノ基が鉄表面に電子を与えて数 kcal/mol 程度の最も強い吸着を与えることが分かった。一方、カルボキシル基や水酸基は、鉄表面上で容易にプロトンを解離させ、吸着分子から表面への大きな電荷移動によるイオン結合によって数 10kcal/mol 程度の強い吸着を示すことも分かった。

このような遷移金属表面に分子が吸着した系において、吸着分子の励起状態を取り扱うには、低い計算負荷で電子相関を精度良く取り込んだ励起エネルギー計算が可能な時間依存密度汎関数法(TDDFT)が最も現実的である。しかし遷移金属表面吸着系では、吸着分子の励起状態に対応する状態に多数のエネルギー的に近接した状態が混在し計算結果の解析が難しく、必要以上の計算コストを要する。本研究では、吸着分子の関与する励起状態のみを選択的に算出する状態選択時間依存密度汎関数法を開発する。

以上、本論文は次の 3 つのテーマで構成される。

- (1) 密度汎関数法の遷移金属二量体計算への適用
- (2) 密度汎関数法による有機分子の鉄(110)表面への吸着性の研究
- (3) 金属表面吸着系の励起状態を選択的に取り扱う時間依存密度汎関数法の開発

Table I 第一列遷移金属二量体の解離エネルギー値 [eV]

Dimer	State	Limit	Exp.	BOP	B3LYP	MP2	High-level <i>ab initio</i> MO
Sc ₂	⁵ Σ _u ⁻	² D - ⁴ F	1.04±0.22	<u>1.92</u>	<u>1.36</u>	<u>2.00</u>	<u>0.59</u> (MRSDQCI)
Ti ₂	³ Δ _g	⁵ F - ⁵ F	1.54±0.19	<u>2.79</u>	<u>1.77</u>	unbound	---
	⁷ Σ _u ⁺	³ F - ⁵ F	---	2.03	0.55	no conv.	<u>0.94</u> (ACPF)
V ₂	³ Σ _g ⁻	⁶ D - ⁶ D	2.75	<u>3.38</u>	<u>1.45</u>	unbound	---
Cr ₂	¹ Σ _g ⁺	⁷ S - ⁷ S	1.53±0.06	<u>1.56</u>	<u>-1.53</u>	unbound	<u>1.58</u> (CASPT2)
Mn ₂	¹ Σ _g ⁺	⁶ S - ⁶ S	0.3±0.3	unbound	unbound	unbound	---
Fe ₂	⁷ Δ _u	⁵ F - ⁵ F	1.15±0.09	<u>2.49</u>	0.98	0.31	<u>3.17</u> (FE-CI)
	⁷ Σ _u ⁺	⁵ F - ⁵ F	---	no conv.	<u>1.38</u>	<u>1.09</u>	---
Co ₂	⁵ Δ _g	⁴ F - ⁴ F	---	<u>2.45</u>	0.42	1.23	---
	⁵ Σ _g ⁺	⁴ F - ⁴ F	---	1.60	<u>1.49</u>	<u>1.33</u>	<u>0.81</u> (SDCI)
Ni ₂	³ Σ _g ⁻	³ D - ³ D	2.04	<u>2.67</u>	1.48	-2.28	1.78 (CASPT2)
	³ Σ _u ⁺	³ D - ³ D	---	2.13	<u>1.96</u>	<u>1.87</u>	<u>2.237</u> (CASPT2)
Cu ₂	¹ Σ _g ⁺	² S - ² S	2.06±0.03	2.16	2.03	1.99	<u>1.97</u> (CASPT2)
Mean Δ	---	---	---	0.65	0.69	0.92	---
Max Δ	---	---	---	1.34	3.06	2.75	---

(1) 密度汎関数法の遷移金属二量体計算への適用

遷移金属二量体は、理論的には最外殻 *s-d* 軌道間の擬縮退効果のために狭いエネルギー領域に複数の電子状態が近接して存在し、従来の *ab initio* MO 法で取り扱うには非常に計算コスト(計算時間・使用メモリ)の高い多配置理論による取り扱いを要するため、その理論的取扱いは困難であった。DFT は、電子密度の汎関数により電子相関を取り込むため、多配置 *ab initio* MO 法よりもはるかに低い計算コストでの電子相関の取り込みが可能であ

る。本研究では理論的取り扱いが難しい遷移金属二量体の分光学定数計算に DFT を適用した (Table I)。DFT-BOP 及び B3LYP 法では、高精度の *ab initio* MO 法と同等の精度で二量体の解離エネルギーを再現するが、BOP では開殻 *d* 軌道を含む二量体 (e.g. Sc₂, Ti₂, Fe₂, Co₂) の解離エネルギーを過大評価する。B3LYP では V₂ と Cr₂ では解離エネルギーを著しく過小評価する。これらの二量体では解離原子との対 α スピン電子数が大きく異なり、B3LYP のような Hartree-Fock 交換エネルギーを常に一定の割合混成した汎関数では、交換効果をフレキシブルに取り込めないためと考えられる。これらの問題点をさらに解析するため、第一列遷移金属原子の $4s-3d$ 配置間エネルギーを計算した (Fig. 1)。交換汎関数による影響を考慮するため、交換汎関数のみの計算も行なった (B-null)。その結果、DFT はこのエネルギーを過小評価することが分かった。過小評価の傾向は、二量体の解離エネルギー過大評価の傾向と一致する。この過小評価は主に交換汎関数に由来するので、 $4s-3d$ 配置間エネルギー過小評価の原因は長距離交換相互作用の欠如による $4s-3d$ 軌道間相互作用の不十分な取り込みにあると考えられ、二量体解離エネルギーの過大評価も同じ原因と推測される。第二列以降では列が増すにつれ最外殻 *s-d* 軌道の空間分布が近づき、それとともに上記の誤差の減少が見られる (Fig. 2) ことがこの議論を裏付ける。

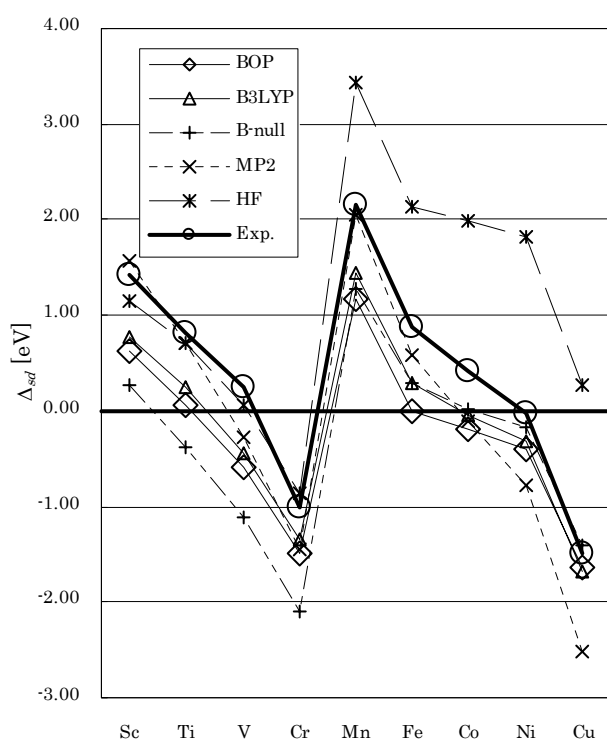


Fig. 1 第一列遷移金属原子の $4s-3d$ 配置間エネルギー
 $\Delta_{sd} = E(4s^1 3d^{n-1}) - E(4s^2 3d^{n-2})$ [eV]

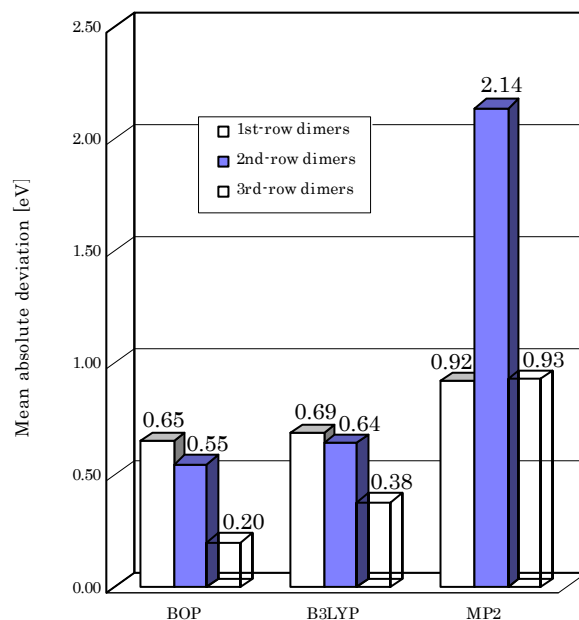


Fig. 2 遷移金属二量体における解離エネルギー値の誤差
 単位は eV.

(2) 密度汎関数法による有機分子の鉄(110)表面への吸着性の研究

鉄(110)表面は、高い触媒活性を持つ有用な表面として期待されているが、典型的有機化合物の吸着性に関してこれまで詳細に研究されることはなかった。本研究では、6種類の典型的有機分子 (CH₃COOH, CH₃OCH₃, CH₃COOCH₃, CH₃OH, CH₃NH₂, CH₃CONHCH₃) の鉄(110)表面への吸着エネルギーを、周期的境界条件(PBC)を考慮した DFT-BOP 法により計算した。PBC を課す鉄スラブモデルには、二層からなる Fe₁₈ スラブを用いた。スラブ中の最短原子間距離は鉄バルク中の距離 (2.48Å) で固定した (Fig. 3)。このスラブモデルの妥当性の確認のために、実験値の存在する原子の吸着エネルギーを計算

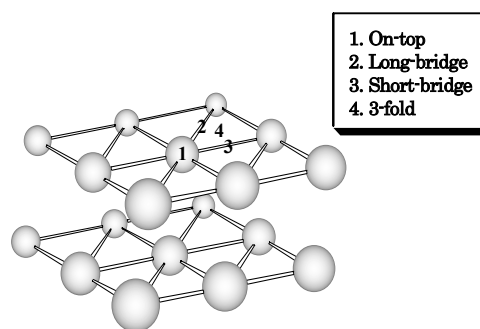


Fig. 3 Fe₁₈ スラブモデルの模式図

した(Table II)。計算値は実験値とよく一致し、このスラブモデルは表面の電子状態をよく再現することが示唆される。Table III に、各有機分子の最安定な吸着構造に対応する計算結果を示す。CH₃COOH 及び CH₃OH は、O 原子に吸着した H 原子がプロトンとして容易に解離するという実験事実から、そのような解離吸着も仮定して吸着構造を計算した。その結果、CH₃COOH 及び CH₃OH では 解離吸着による吸着構造が極めて安定で、それに対して CH₃NH₂, CH₃CONHCH₃ では解離せずに分子状吸着すにあることが分かった。解離吸着では表面からの大きな電荷移動による静電力により表面—吸着分子間の強いイオン結合で吸着エネルギーが大きくなると考えられるが、CH₃NH₂ や CH₃CONHCH₃ の比較的強い分子状吸着では局所的な分極により生じる静電力に加え、吸着分子から表面にわずかに電荷移動が起こることによって吸着エネルギーがやや高くなる。

	吸着サイト	DFT-BOP	Exp.
H	3-fold	64	64
O	3-fold	127	118

それ以外の分子状吸着では、表面—吸着分子間の電荷移動はほとんど見られない。

Table III. Fe(110)表面への最安定吸着構造での吸着エネルギー

CH₃COOCH₃ の吸着で吸着エネルギーがやや高くなるのは、隣接吸着分子間の相互作用により吸着原子の電荷が誘起されるためと考えられる。CH₃OH では低い吸着エネルギー(0.10 kcal/mol)が得られるが、これは実験値(0.28kcal/mol)に対応していると考えられ、本研究の計算が有機分子の鉄(110)表面への吸着をよく再現していることが示唆される。

有機分子	結合サイト	吸着エネルギー [kcal/mol]	吸着原子の電荷		Fe ₁₈ スラブ の全電荷
			吸着前	吸着後	
CH ₃ O ⁻	3-fold	48.63	-0.76	-0.62	-0.54
CH ₃ COO ⁻	3-fold	16.63	-0.63	-0.60	-0.41
CH ₃ NH ₂	On-top	4.20	-0.45	-0.46	-0.12
CH ₃ CONHCH ₃	Short-bridge	3.28	-0.43	-0.50	-0.07
CH ₃ COOCH ₃	Short-bridge	1.56	-0.41	-0.41	0.01
CH ₃ COOH	On-top	0.43	-0.39	-0.40	0.00
CH ₃ OCH ₃	Long-bridge	0.41	0.07	0.07	0.00
CH ₃ OH	Short-bridge	0.10	-0.49	-0.50	0.01

(3) 金属表面吸着系の励起状態を選択的に取り扱う時間依存密度汎関数法の開発

金属表面吸着系において吸着分子の励起状態の選択的予測は、表面に吸着した分子の化学反応のレーザー制御などの実験と対応づける上で非常に有用である。金属表面吸着系の励起状態の理論的取り扱いには、計算コスト・精度を考慮すると時間依存密度汎関数法(TDDFT)の適用が最も現実的である。TDDFT の基礎方程式は、

$$\sum_{q'} \tilde{\Omega}_{qq'}(\omega) \nu_{q'} = \Omega_q \nu_q \quad (\text{I})$$

と表される。ここで、 Ω_q は励起エネルギーの平方の固有値であり、

$$\tilde{\Omega}_{qq'}(\omega) = \delta_{qq'} \Omega_q + 2\sqrt{\omega_q \omega_{q'}} M_{qq'}, \quad (\text{II})$$

$$M_{qq'} = \int d^3r \int d^3r' \Phi_q^*(\mathbf{r}) f_{HXC}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \Phi_{q'}^*(\mathbf{r}'), \quad (\text{III})$$

$$\omega_q = \varepsilon_a - \varepsilon_i, \Phi_q(\mathbf{r}) = \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_a(\mathbf{r}). \quad (\text{IV})$$

i, a はそれぞれ占有・仮想 Kohn-Sham (KS) 軌道に対応する添字、 $\varepsilon_i, \varepsilon_a$ は KS 軌道エネルギー、 $\phi_i(\mathbf{r}), \phi_a(\mathbf{r})$ は KS 軌道である。 $f_{HXC}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ は Hartree-交換・相関積分核であり、この項によって交換・相関汎関数の効果が取り込まれる。励起エネルギー計算に必要な行列 $\tilde{\Omega}_{qq'}$ は、初期の DFT 計算で得られた KS 軌道のすべての占有-仮想軌道の組だけ要素が存在する。金属表面吸着系の TDDFT 計算では、解として得られる励起のうち興味があるのは金属-吸着分子間及び吸着分子内の励起のみなので、

TDDFT 計算の過程で吸着分子の励起に関与する占有軌道一仮想軌道対の遷移のみの選択によって、不必要な励起を陽に求めることなく吸着分子の励起を選択的に求めることが理想である。最近、Appelらにより、TDDFT により求められた電子遷移にエネルギー的に寄与する遷移は、TDDFT 行列の対角項によって決まることが提案された。

TDDFT 行列の対角項は、

$$\Omega_q^{diag} = \Omega_q + 2\omega_q M_{qq}. \quad (\text{V})$$

で表され、 Ω_q^{diag} の KS 軌道エネルギーの差 $\Omega_q = (\varepsilon_a - \varepsilon_i)^2$ からのシフトを以下のように定義する。

$$\Delta\Omega_q^{diag} = \Omega_q^{diag} - \Omega_q. \quad (\text{VI})$$

このとき、励起エネルギーを対角項のみで近似できるのは、以下の条件が成り立つ場合である。

$$\sum_{q' \neq q} \frac{\Delta\Omega_{q'}^{diag}}{\Omega_q^{diag} - \Omega_{q'}^{diag}} \ll 1 \quad (\text{VII})$$

式(VII)によって、ある注目する遷移 q に対する、別の遷移のエネルギー寄与の有無が分かる。これを利用してエネルギー寄与の大きい電子遷移の組み合わせで通常の TDDFT 行列よりも次元の低い新たな行列を組めば、それらの遷移のみが支配的に関与する励起エネルギー値をよい近似で選択的に求めることが可能である。この方法によれば、励起エネルギー計算には不必要な行列要素の計算を省略することができ、行列の次元を下げることもできるため、系によって大幅な計算時間の短縮も可能である。

本研究では、この電子遷移のスクリーニング法を Pt(111)/CO における吸着分子内及び金属一吸着分子間の励起エネルギー計算に適用した。注目する電子遷移 q にたいして、それ以外の電子遷移 q' のエネルギー寄与の有無を調べるのに、次式を適用した。

$$\left| \frac{\Delta\Omega_{q'}^{diag}}{\Omega_q^{diag} - \Omega_{q'}^{diag}} \right| = \left| \frac{2\omega_q M_{qq'}}{\omega_q^2 - \omega_{q'}^2} \right| > \theta \quad (\text{VIII})$$

ここで、 θ は 1 よりも十分小さい閾値である。比較として、スクリーニングを適用しない通常の計算(Full matrix)も行なった。Table IV に、式(VIII)によるスクリーニングを適用した計算結果を示す。

Table IV Pt₁₀/CO における励起エネルギー値 [eV]

	Screened	Full matrix
Singlet (CO $\sigma \rightarrow \pi^*$)	10.25	10.20
Triplet	9.78	9.78
Singlet (CO $\pi \rightarrow \pi^*$)	9.43	9.43
Triplet	8.90	8.83

スクリーニングを適用しても電子励起の種類によらず Full matrix の計算値とほとんど計算値が変わらないことが分かる。Table V に、電子遷移のスクリーニングによる TDDFT 行列の次元の変化を、電子遷移の属する既約表現 (A_1 , E) ごとに示す。スクリーニングの適用により、行列の次元数で 10 分の 1 程度の小行列の計算で、Full matrix と同程度の精度の励起エネルギー値が得られることが分かる。これらの事実は、本研究における電子遷移のスクリーニングによって、金属表面吸着における興味ある電子励起の励起エネルギーを選択的かつより低い計算コストで取り扱える可能性を示唆するものである。

Table V Pt₁₀/CO における最大行列次元数

	STEP0	TDDFT
A ₁	791	7583
E	663	7156

本論文では、1. 遷移金属二量体へ DFT を適用し、DFT の遷移金属系計算における交換汎関数の問題点を指摘することができた。また、2. 鉄(110)表面への吸着性について DFT 計算により代表的有機官能基に関して議論することができた。さらに、3. 金属表面吸着系の励起状態を選択的に取り扱う状態選択時間依存密度汎関数法を開発した。この方法は、励起エネルギー計算に不必要な行列要素の計算を省略することができ、計算を飛躍的に高速化する。