

## Pt(111)表面上のCO分子吸着モデルの 密度汎関数計算

産業技術総合研究所の研究者らは、MS Modeling の密度汎関数コードであるDMol<sup>3</sup>(Solid)を適用し、白金Pt(111)表面上における一酸化炭素分子CO の吸着問題を解析しました。この結果、実験的に結論される安定な吸着サイトを正しく予測することに成功しました。

金属表面と一酸化炭素分子CO との相互作用は、学術のみならず触媒開発等の工業的な応用を目的とする立場からも非常に興味のある研究テーマです。とりわけ白金Pt(111)表面上におけるCO の吸着問題は、自動車の排ガス浄化触媒開発のような工業用途に直結することもあり、これまで実験的にも理論的にも多くの研究がなされてきました。

しかしながらCO/Pt(111)といった見かけ上の単純さとは裏腹に、密度汎関数理論 (Density Functional Theory, DFT) に基づいたこれまでの計算では実験から導かれる安定な吸着サイトを予測することはできず、極最近までDFTにおけるパズル(puzzle)と呼ばれておりました[1,2] : CO の吸着サイトとして、実験的には表面Pt 原子の真上に位置するatop サイトが最安定となるが、DFT に基づいた計算では互いに隣接する3つの表面Pt 原子をコーナーとする中空位置の一つであるfcc hollowサイトが最安定になってしまう (これらのサイトならびに本研究で取り上げた他の吸着サイトに関しては図1参照)。

そこで独立行政法人・産業技術総合研究所の折田主任研究員らは、MS Modeling DMol<sup>3</sup> (Solid)を適用してこのパズルを解くことを試みました。本研究の主要な結論を以下に示します。

- atopが最安定の吸着サイトとなる結果を得るためには、全電子スカラー相対論基底(All Electron with Scalar Relativistic, AER)を用いることが本質的に重要である。一方、Functionalの種類は本質的ではない。
- AER基底を用いることにより、仕事関数の測定値から見積られるPt の深いFermi準位を再現することが可能になる。
- このPt の深いFermi 準位はCO のLUMO との相対エネルギー差を大きくし、Pt表面からLUMO への電子の移動(back donation)を抑制することによりfcc hollow サイトを不安定化し、ひいてはatop サイトを安定化する。

本研究を通して、折田主任研究員は次のようにコメントしております。

「本系のように局在性の強いd電子が主要な役割を果たすことが期待される場合は、平面波基底よりむしろ局在基底関数に基づいたDFT コードであるDMol<sup>3</sup>がより適しており、これが今回の成功の一因になっていると考えられる。DFTに基づく計算コードは多数あるが、その中でもDMol<sup>3</sup>はとりわけ計算負荷が軽く、かつ構造最適化の計算速度が非常に速い。このためPC レベルの計算機であっても全電子を考慮した構造最適化計算を迅速に実行できる。このような計算の速さは、条件を色々と系統的に変えて多数の解析をする際の実用上不可欠となるであろう。」

## 参考文献

1. P.J. Feibelman et al., J. Phys. Chem., B 105 (2001) 4018.
2. G.Kresse et al., Phys. Rev. B 68 (2003) 073401.
3. H. Orita, et al., Chem. Phys. Lett. 384 (2004) 271.

## Organization

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), BIOVIA

## Products

BIOVIA Materials Studio DMol<sup>3</sup>

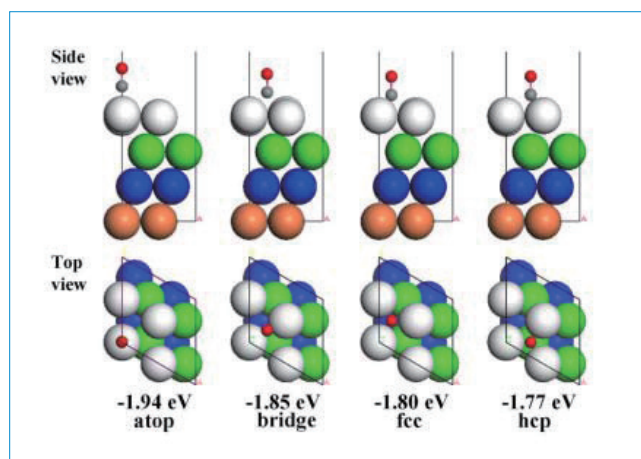


図1 Pt(111)表面上の各サイトにCOが吸着した最適化構造Pt層の下側2層を固定し、上側2層ならびに吸着分子を構造最適化した結果で、数値はAER基底PBE Functionalを用いた場合の吸着エネルギーである