

MedeAは、第一原理計算や力場計算を基に材料のさまざまな物性を算出することができます。MedeA VASPIには、van der Waals(vdW)相互作用を評価できる手法が搭載されています。本稿では、MedeA VASPを用いた金属表面への分子吸着を事例として、その効果について解説します。

■ vdW密度汎関数法

一般的な密度汎関数法(Density Functional Theory, DFT)ではvdW力が十分に考慮されません。そこで、非局所相関項を取り入れたvdW密度汎関数(vdW-DF)が開発されています。vdW-DFがその特長を発揮する対象の一つとして、金属表面と分子の間の相互作用評価があげられます。特に、ベンゼンなどの芳香族分子が金属表面に吸着する系は、物理的な吸着系でありその典型と言えます。

本稿では、モデルとしてCu(111)面へのベンゼンの吸着を取り扱い、金属表面と分子の間の相互作用について評価します。

■ ポテンシャルエネルギー曲線と吸着エネルギー

MedeAのフローチャート機能を用い、Cu(111)表面-ベンゼン間距離に対するエネルギー変化をプロットするための計算を実行しました。vdW-DFと通常のDFTで比較を行うため、通常のDFTにはGGA-PBE¹⁾を、vdWDFにはrev-vdW-DF2²⁾を交換相関汎関数として採用しました。計算に用いたフローチャートを図1に示します。

図1右側の囲み内のフローで具体的な操作・計算を行います。囲み部分はForループで繰り返されます。「Translate Atoms」ステージでベンゼンを0.2 Åずつ移動します。C原子は計算時には固定します。Cu(111)表面モデルは5層とし、最下部2層を固定しています。

「VASP 6」ステージでMedeA VASPIによる構造最適化計算を実行します。計算条件は以下のとおりです。

・平面波カットオフ値: 500 eV

- ・k-spacing: 0.3 Å⁻¹ shift to Γ
- ・エネルギー収束条件: 1.0E-6 eV
- ・構造最適化収束条件: 1.0E-2 eV/Å

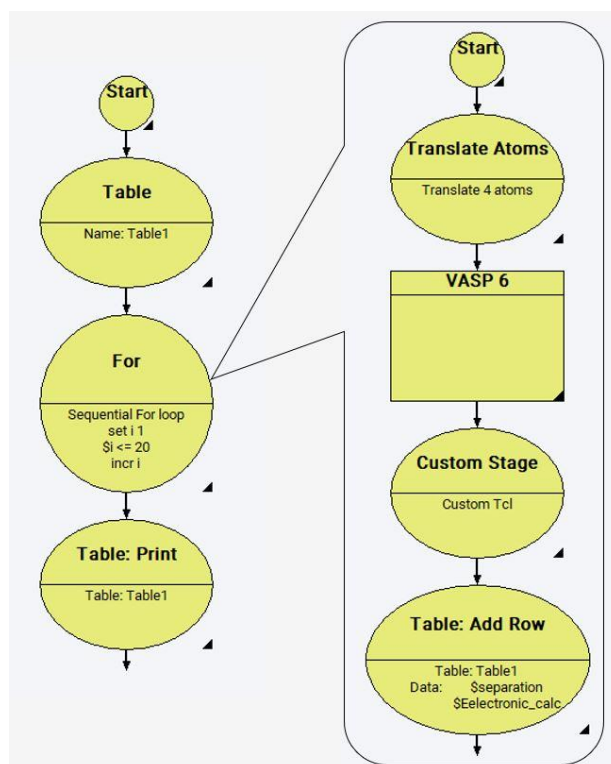


図1. ポテンシャルエネルギー曲線作成のためのフローチャート

Forループで指定した回数操作が完了すると、結果はテーブル形式にまとめて出力されます。テーブルへの出力は桁数や出力する値の追加などフレキシブルに設定することができます。また、テキスト出力の他、csv形式等のファイルに出力することも可能です。

得られたデータから作成したポテンシャルエネルギー曲線を図2に示します。赤のGGA-PBEと比較

して、青のrev-vdW-DF2は極小点が深く、表面-分子間距離が短いことが分かります。ベンゼンがCu(111)表面から最も離れた時のエネルギーを基準とすると、表面モデルへのベンゼンの吸着エネルギーはGGA-PBEで-0.043 eV、rev-vdW-DF2で-0.50 eVとなりました。実験値は-0.55 eVとの報告³⁾があり、rev-vdW-DF2の結果とよく一致します。一方GGA-PBEでは、吸着エネルギーは一桁過小評価していることになります。

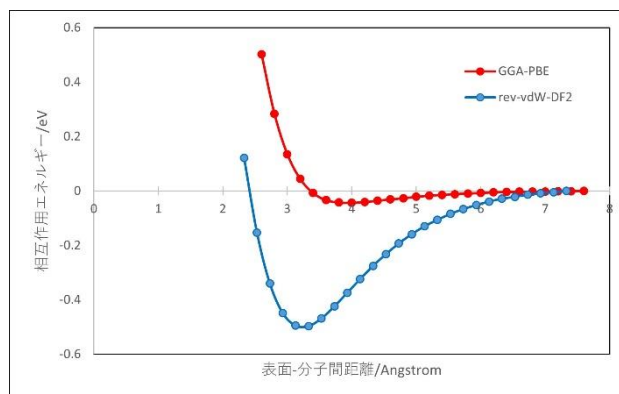


図2. Cu(111) の表面-ベンゼン分子間距離に対するポテンシャルエネルギー曲線。赤: GGA-PBE、青: rev-vdW-DF2。

■ 安定吸着構造の比較

図4にCu(111)面上のベンゼンの吸着安定構造を示します。ベンゼンはCu 表面に対して、芳香環が最密充填の六角形にはまり込むように重なります。交換相関汎関数の違いによって、重なったときの表面との距離が異なることが図からわかります。やはりrev-vdW-DF2の方がGGA-PBEより距離が0.7 Åほど短く、相互作用の強さが窺われます。

Cu(111)面へのベンゼンの吸着については数多くの先行研究があります。例えばToyodaらの報告⁴⁾では他のvdW-DFの手法⁵⁾を使用しており、吸着エネルギーは本稿に近い値を得ている一方、表面-分子間距離はGGA-PBEとほぼ変わらない結果となっています。同じvdW-DFであってもさまざまであり、使用の際には自身のモデルで検証を行う必要があることを示しています。本稿ではvdW-DFとしてrev-vdW-DF2を選択しましたが、MedeA VASPでは他に以下のvdW-DFや分散項を追加したDFT+Dを使うことができます。

- ・vdW-DFT: optB86b-vdW, optPBE-vdW, BEEF-vdW, rev-vdW-DF2, revPBE-vdW,

SCAN+rVV10 など

- ・DFT+D: Grimme D2, Grimme D3, Tkatchenko-Scheffler, DFT-dDsC など

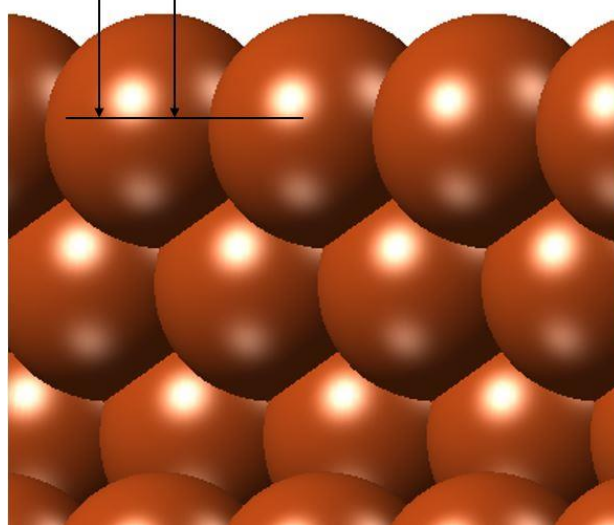
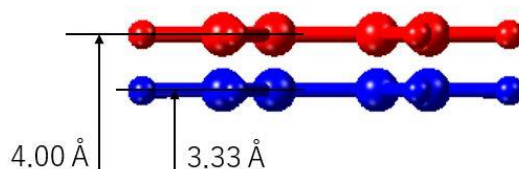
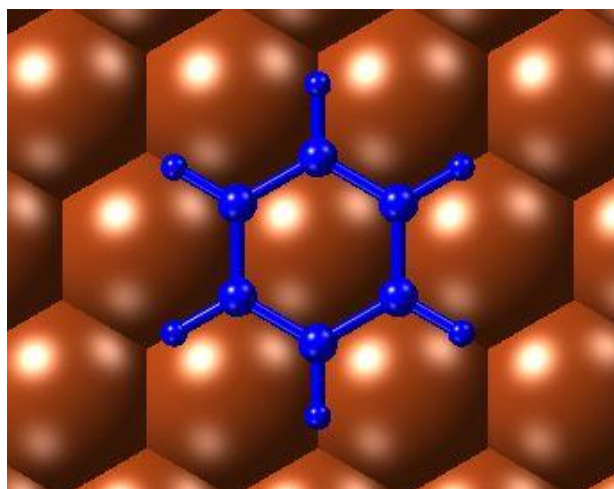


図4. Cu(111) 面へのベンゼンの吸着安定構造。a) Cu(111) 表面の法線方向からの図 b) Cu(111) 面を横から見た図。赤: GGA-PBE、青: rev-vdW-DF2。a) ではrev-vdW-DF2のみ表示。

■ まとめ

芳香族分子の金属表面への吸着状態を評価する例として、Cu(111)面モデルとベンゼンを用い、MedeA VASPIによる計算を行いました。vdW相互作用の評価に長けたvdW-DFと一般的なDFTによる結果を比較し、vdW-DFにより吸着構造、吸着エ

エネルギーが改善されることを示しました。

vdW密度汎関数法は、分子結晶の構造・安定性評価に対しても有用です。「MedeA VASPIによる分子結晶の安定性評価」をあわせてご覧ください。

- 1) Perdew, J.P., Burke, K., Ernzerhof, M., *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- 2) Hamada, I., *Phys. Rev. B* **2014**, *89*, 121103.

- 3) Caputo, R., Prascher, B.P., Staemmler, V., Bagus, P.S., Wöll, C., *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 12778–12784.
- 4) Toyoda, K., *Panasonic Technical Journal*, **2010**, *55*, 27–32.
- 5) Dion, M., Rydberg, H., Schröder, E., Langreth, D.C., Lundqvist, B.I., *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 246401.