

第一原理 DFT+U+V 法による酸化パラジウムの電子構造

(京大福井セ¹・京大院工²) ○石川 晃久^{1,2}・大田 航^{1,2}・佐藤 徹^{1,2}

Electronic structure of palladium oxide using ab initio DFT+U+V method (¹ *Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto University*, ² *Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○Akihisa Ishikawa,^{1,2} Wataru Ota,^{1,2} Tohru Sato,^{1,2}

Palladium oxide, PdO, is a ceramic semiconductor with a tetragonal structure, which is known to have a band gap of 0.8-2.2 eV. PdO is an automotive catalyst to remove harmful substances (NO_x, CO, CH) from exhaust gas. Therefore, understanding the basic electronic structure of PdO is important. However, it is known that the density functional theory (DFT) calculation misusing the PBE functional gives a zero-band gap. The calculation using the hybrid functional (HSE06) can provide a band gap that reproduces the experimental values. However, this calculation cannot be applied to systems with many electrons, such as automotive catalysts, because of the high computational cost. In this study, we calculated the band structure and density of states of PdO using the PBE+*U* and PBE+*U*+*V* methods with low computational cost. These methods correct electron correlation that cannot be considered in the PBE functional by introducing the on-site electron-electron interaction term *U* and the inter-site electron-electron interaction term *V*. The electron-electron interaction within the Pd 4d orbital was considered as *U*, and the interaction between the Pd 4d and O 2p orbitals was considered as *V*. The *U* and *V* values were determined by using the linear response theory. The computed band structure and density of states well reproduced the experimental band gap.

Keywords : DFT+U+V, Electronic structure, Linear response theory

酸化パラジウム PdO は正方晶系の構造を持つセラミックス半導体であり、0.8～2.2 eV のバンドギャップを持つことが知られている¹⁾。PdO は自動車の排ガスから有害物質(NO_x, CO, CH)を除去するための自動車排ガス浄化触媒として使用されており、その基本的な電子構造を理解することは極めて重要である。しかし、PBE 汎関数を用いた通常の密度汎関数法(DFT)計算ではバンドギャップが生じないことが報告されている²⁾。解決法として混成汎関数(HSE06)を用いた計算を行うことで、実験値を再現するようなバンドギャップが得られる³⁾。一方、HSE06 を用いた計算は計算コストが非常に大きく、自動車触媒のように総電子数が多い系に使用することは現実的ではない。この問題の解決策として DFT+*U*+*V* 法が挙げられる。これはオンサイト電子間相互作用項 *U* とインターサイト電子間相互作用項 *V* を導入することで、低計算コストながら、PBE 汎関数では考慮できない電子相関を補正する方法である⁴⁾。

本研究では、PBE+*U* 法または PBE+*U*+*V* 法を使用し、PdO のバンド構造と状態密度を計算した。パラジウムの 4d 軌道の電子間相互作用を *U*、パラジウムの 4d 軌道と酸素の 2p 軌道の電子間相互作用を *V* の値として考慮し、*U* と *V* の値を線形応答理論に基づき第一原理的に決定した。その結果、実験値のバンドギャップを再現するようなバンド構造および状態密度が得られた。

1) T. Pillo *et al.*, J. Phys.: Condens. Matter **1997**, 9, 3987.

2) M. Kim, *et al.*, Phys. Chem. C **2018**, 122, 26007.

3) J. A. Kurzman *et al.*, J. Phys. Condens. Matter **2011**, 23, 465501.

4) V. L. Campo Jr and M. Cococcioni, J. Phys.: Condens. Matter **2010**, 22, 0556021.