

表面の DFT 計算におけるスピン混入誤差と静的電子相関に関する考察 Extent of spin contamination and static correlation errors in DFT/plan-wave calculation of surfaces

産総研¹, 大阪大², 京大 ESICB³ ◦多田 幸平¹, 丸山 智大², 古賀 裕明³, 奥村 光隆^{2,3}, 田中 真悟¹

AIST¹, Osaka Univ.², ESICB³, ◦Kohei Tada¹, Tomohiro Maruyama², Hiroaki Koga³, Mitsutaka Okumura^{2,3}, Shingo Tanaka¹

E-mail: k-tada@aist.go.jp

表面の第一原理計算においては、密度汎関数理論 (DFT) に基づき平面波基底を用いて全電子波動関数が計算される (DFT/plane-wave 法) ことが多い。他方、二量化反応のポテンシャルエネルギー曲線 (PES) を DFT によって算出することは、静的電子相関とスピン混入と呼ばれる誤差のため困難であることが知られている[1, 2]。静的電子相関は計算コストのため、スピン混入はその補正技術が確立されていないため、表面化学反応の計算におけるそれらの影響は不明瞭なままであった。そのような中、我々は、スピン近似射影法 (AP 法) [3-5] を DFT/plane-wave 法に適用することによってスピン混入誤差を見積もれることを報告した[4, 5]。そして、計算機の進歩によって表面系の計算においても静的電子相関を見積もることが可能となってきた。そこで本研究では、MgO(001)面上での金二量化反応を例にとり、それらの誤差の影響を詳細に検討した[6]

図 1 に計算された PES を示した。LS は閉殻一重項状態 (静的電子相関含む)、BS は開殻一重項状態 (with AP: スピン混入誤差補正後、without AP: スピン混入誤差補正前)、HS は三重項状態 (不安定な電子状態) を示して。図 1 より、これらの誤差が表面反応の DFT 計算結果に影響を与えていることは明らかである。そして、気相における金二量化反応の結果と比較することで、(1) 表面反応系におけるスピン混入誤差の最大値は気相系よりも小さいが、その影響が生じる領域は広くなる、(2) 吸着種間の相互作用よりも吸着種/表面相互作用が優勢なとき、それらの誤差の影響が生じやすくなることがわかった。

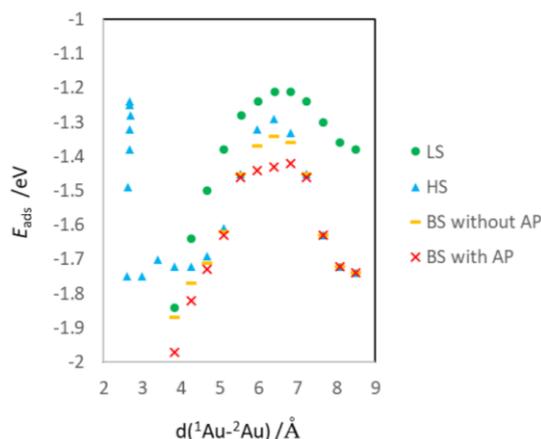


図 1 計算された MgO 上での金二量化の PES。

- [1] A. Szabo, N.S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, Dover Publications, 1996; [2] J.P. Malrieu et al., *Chem. Rev.*, **114** (2014) 429; [3] K. Yamaguchi et al., *Chem. Phys. Lett.*, **149** (1988) 537; [4] K. Tada, H. Koga, M. Okumura, S. Tanaka, *Chem. Phys. Lett.*, **701** (2018) 103; [5] K. Tada, H. Koga, M. Okumura, S. Tanaka et al., *Mol. Phys.*, in press; [6] K. Tada, T. Maruyama, H. Koga, M. Okumura, S. Tanaka, *Molecules*, **24** (2019) 505