

分子/表面相互作用が二量化反応のスピン混入誤差に与える影響

¹産総研, ²京大触媒電池, ³大阪大院理

○多田幸平¹, 古賀裕明², 丸山智大³, 安渡佳典³, 林亮秀³, 奥村光隆^{2,3}, 田中真悟¹

Theoretical Investigation of effect of molecule/surface interactions on spin contamination error in DFT calculations for dimerizations

○Kohei Tada¹, Hiroaki Koga², Tomohiro Maruyama³, Yoshinori Ato³, Akihide Hayashi³, Mitsutaka Okumura^{2,3}, Shingo Tanaka¹

¹ *Research Institute of Electrochemical Energy, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Japan*

² *Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries (ESICB), Kyoto University, Japan*

³ *Department of Chemistry, Osaka University, Japan*

【Abstract】 It is well-known that spin contamination error affects total energy estimated by unrestricted density functional theory calculation for molecular dimerization in gas-phase. However, for molecular dimerization on surface, the effect of spin contamination is still unclear. We then estimated the error on 2Au/MgO and 2NO/TiO₂/Ag systems by approximate spin projection scheme with plane-wave basis set. The results were compared with the related gas-phase reaction, and it turned out that (1) spin contamination error generally become small owing to molecule/surface interaction, but (2) the error become large when spin distribution is induced in surface, and (3) the region where spin contamination error occur of surface reaction is wider than that of gas-phase reaction because covalent interaction between two molecules on surface is smaller than that in gas-phase.

【序】 気相における分子の二量化反応のスピン非制限密度汎関数理論計算 (UDFT 計算) においては, スピン混入誤差が生じることが知られている[1]. その誤差は大きい時には 1 eV 程度にもなり, その補正は重要である. 一方で, 表面で進行する分子の二量化反応におけるスピン混入誤差の影響は不明瞭であった. 本研究では, スピン混入誤差の補正法の一つであるスピン近似射影法 (AP 法) [2]を平面波基底から得られた結果に対して適用し, 分子/表面相互作用の存在下でのスピン混入誤差の影響に関して対応する気相反応との比較も行い, 検討を加えていく.

【計算手法・モデル】 交換相関汎関数には GGA-PBE を使用し, 波動関数は適切なカットオフエネルギーを用いて平面波基底で展開した. スピン混入誤差の補正は AP 法で行った. AP 法が平面波基底から得られる波動関数に対しても適用可能であることは, 気相での二量体 (H₂, N₂, Au₂) 形成反応を超格子を用いて計算し, その結果が原子中心型基底 (6-31G, 6-31G(d,p), 6-31++G(d,p), aug-cc-pVDZ, LANL2MB, LANL2DZ, SDD) と一致することにより確認した[3].

金二量体の MgO(001)面への解離吸着状態 (Figs. 1(a,b)) と TiO₂/Ag 触媒モデルによる NO 二量化反応の中間体と遷移状態構造 (Figs. 1(c,d)) を計算モデルとして扱った. Fig. 1(a)のモデルにおいて, 二つの金は O 原子上に吸着されている. Fig. 1(b)のモデルにおいては, 一方の金は O 原子上に他方の金は Mg 原子上に吸着されている. Fig. 1(c)は参考文献[4]で報告した TiO₂/Ag 触媒モデルによる NO 還元反応の素反応の一つである NO 分子の二量化における中間体構造であり, Fig. 1(d)はその遷移状態構造である.

【結果・考察】 Fig. 2 に 2Au/MgO モデルのスピンドensity分布と計算されたスピ混入誤差の値を示した. 吸着によって MgO 表面内の O 原子にもスピ分布が広がり, 吸着前よりもスピ分極は大きくなった. Fig. 2(a)から, 2つの金原子が O 原子上へ吸着した構造では, スピ混入誤差の値が気相での値よりも小さくなっていることがわかる. これは, Au/MgO の相互作用によって Au-Au 間の共有結合性が弱められ, 閉殻一重項状態のエネルギーが不安定化したためである. しかし, 一方の金が Mg 上に位置するモデルでは気相での値よりもスピ混入誤差の値は大きくなっている. これは, O 原子上にもスピ分布が広がったためであると考えられる.

Fig. 3 には 2NO/TiO₂/Ag モデルの結果を示した. 中間体構造では, 分子/表面相互作用による閉殻一重項状態の不安定化のため, 気相での値よりもスピ混入誤差は小さくなっている (Fig. 3(a)). 遷移状態構造では, 気相においてスピ混入誤差が生じない距離に NO 二分子があるにもかかわらず, スピ混入誤差が生じた (Fig. 3(b)). これは NO/TiO₂ の相互作用によって N-N 間の共有結合性が気相に比べて低下しているため, 気相においては閉殻一重項状態が基底電子配置となる原子間距離であっても, 表面系では閉殻一重項状態が基底電子配置となっているからである.

以上の結果から, 表面系におけるスピ混入誤差は, 分子/表面の相互作用によってその最大値は気相での反応と比べて低下するが, スピ混入誤差が生じる領域は拡大する傾向があると考えられる.

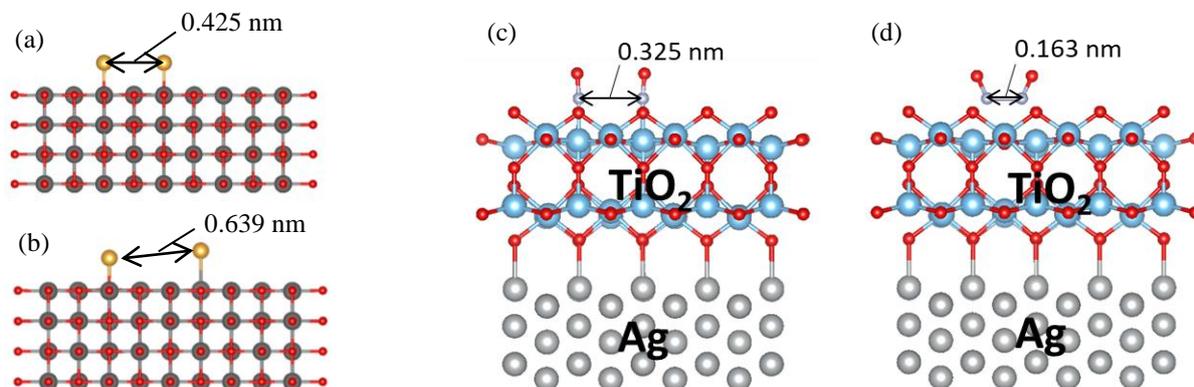


Fig. 1 金二量体解離モデル ((a), (b)) .NO 二量化反応の中間体 ((c)) と遷移状態 ((d)) 構造.

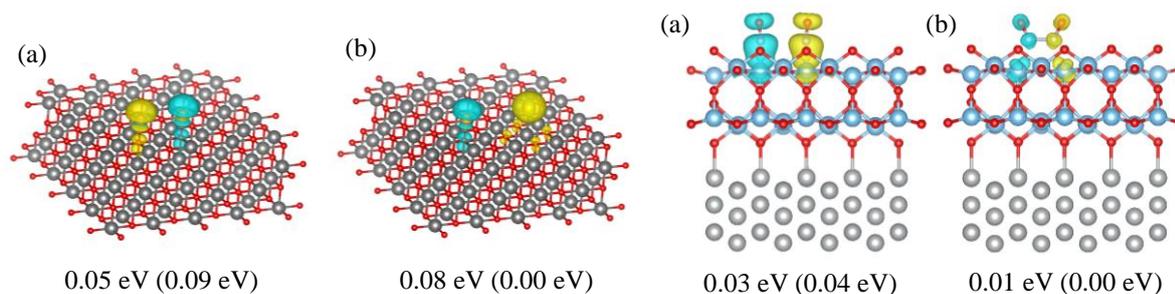


Fig. 2 2Au/MgO 系におけるスピ密度分布とスピ混入誤差. 括弧内の値は気相でのスピ混入誤差[5].

Fig. 3 2NO/TiO₂/Ag 系におけるスピ密度分布とスピ混入誤差. 括弧内の値は気相でのスピ混入誤差[6].

【参考文献】

- [1] J. P. Malrieu, R. Caballol, C. J. Calzado, C. de Graaf, N. Guihery, *Chem. Rev.*, **114**, 429 (2014).
- [2] K. Yamaguchi, F. Jensen, A. Dorigo, K. N. Houk, *Chem. Phys. Lett.*, **149**, 537 (1988).
- [3] K. Tada, H. Koga, M. Okumura, S. Tanaka, *Chem. Phys. Lett.*, **701**, 103-108 (2018).
- [4] H. Koga, K. Tada, A. Hayashi, Y. Ato, and M. Okumura, *Chem. Lett.*, **46**, 456 (2017).
- [5] K. Tada, T. Maruyama, H. Koga, M. Okumura, S. Tanaka, *Molecules, under preparation*
- [6] K. Tada, H. Koga, Y. Ato, A. Hayashi, M. Okumura, S. Tanaka, *Mol. Phys., under review*