

相対論的モデル内殻ポテンシャル法による Au_n, Ag_n, Cu_n (n = 1 ~ 8) クラスターの理論的研究

(九大院・総理工¹, アイオワ州立大学²)

○中島久樹¹, 森寛敏², Ma San Mon¹, 三好永作¹

【序】

近年、貴金属クラスターが触媒や電子材料などの新規ナノ材料として注目を集めており、Au_n, Ag_n, Cu_n 等のクラスターに対し、数多くの理論研究がなされてきた。しかしながら、その多くが密度汎関数法を用いている一方で、高精度な *ab initio* 法を用いた研究はほとんどなされておらず、各クラスターの電子構造について十分に議論したとは言い難い。そこで、本研究では相対論的モデル内殻ポテンシャル (MCP) 法を用いて *ab initio* 計算 (MP2) と各種密度汎関数計算 (B3LYP, BLYP, PBE, LC-BLYP, LC-BOP) による Au_n, Ag_n, Cu_n (n = 2 ~ 8) クラスターの構造最適化を行い比較検討した。加えて MP2 計算で得られた最適化構造において、より精度の高い CCSD(T) レベルの計算を行い、電子構造を詳細に調べたので報告する。

【計算方法】

重元素を含んだ *ab initio* 分子軌道計算では、計算負荷を減らすため、一般に、有効内殻ポテンシャル (ECP) 法が使われる。だが、ECP 法では、価電子軌道の節構造を正しく再現できず電子相関が過大評価されるため、精密な分子物性値の見積りに不安が残る。そこで本研究では、価電子軌道の正しい節構造を再現して、より精密に分子物性値を計算できるモデル内殻ポテンシャル (MCP) 法を適用し、電子相関・相対論効果を同時に取り扱った *ab initio* 計算 (MP2)・密度汎関数計算 (B3LYP, BLYP, PBE, LC-BLYP, LC-BOP) による Au_n, Ag_n, Cu_n (n = 2 ~ 8) クラスターの構造最適化をおこなった。MCP 基底は triple zeta polarization レベルの MCP-tzp [1] を Cu: [411/312/311/2], Ag: [611/412/311/3], Au: [611/514/411/5] の形に decontract して用いた。MP2 計算により得られた最適化構造において、より高精度な CCSD(T) 計算を行い、各クラスターでの最安定構造を決定した。MP2 および CCSD(T) 計算中では、Cu, Ag, Au, 1 原子あたり 11 個の価電子 ([n-1]d¹⁰(ns)¹ (n = 3,4,5) を相関させた。相対論的 MCP を使用することにより、(スピン軌道-相互作用を除く) 相対論効果は考慮に含まれている。初期構造には Fernandez らにより提唱された構造を用いた [2]。MP2, DFT 計算には GAMESS [3] を、CCSD(T) 計算には MOLCAS [4] をそれぞれ使用した。

【結果と考察】

図 1 に 3 ~ 6 量体における Au, Ag, Cu クラスターの最安定構造を示す。全ての元素、全ての計算方法に関して同一構造が得られた。これまでの研究でも同様の結果が報告されており [2], Au_n, Ag_n, Cu_n (n = 3 ~ 6) の最安定構造は図 1 のようになっていると考えられる。

一方、7, 8 量体に関しては、Au, Ag, Cu で異なる結果を得た。図 2 に Ag, Cu の 7, 8 量体の最安定構造を示す。全ての計算で結果は一致し、7 量体は (a) が、8 量体は (b) が最安定構造になった。Ag, Cu クラスターでは 7 量体を境に、最安定構造が平面から立体へ変化することが明

らかとなった. 図 3 に Au の 7, 8 量体の最安定構造を示す. CCSD(T), DFT 計算で結果が一致し, (c), (d) がそれぞれの最安定構造になった. その一方で, MP2 計算は (e), (f) がそれぞれの最安定構造になった. MP2 計算では Ag, Cu と同様, 7 量体で最安定構造が平面から立体へと変化するが, CCSD(T), DFT 計算では 7, 8 量体共に平面構造をとることが明らかとなった.

7, 8 量体における Au, Ag, Cu クラスターの差異を議論するため, 相関エネルギーの観点から解析を行った. 表 1 に 8 量体の平面構造 { (d) 構造 } のエネルギーを基準にとった, 立体構造 { (f) または (b) } の相関エネルギーを, 各元素別に示す. HF エネルギーの段階で, Au の (d) 構造が大きく安定していることがわかる. Au の MP2 計算では (f) 構造の相関エネルギーを過大に見積もるため, 全体ではエネルギーが逆転し, (f) 構造が安定になっている. しかしながら, CCSD(T) 計算では (f) 構造の相関エネルギーが (d) 構造の HF レベルでの安定性を打ち消すだけの大きさを持っておらず, 結果として (d) 構造が安定になることが分かった. これは, Gordon 等の SBKJIC の ECP を使用した CCSD(T) 計算の結果 [5] と異なっている. 一方, Ag, Cu では (d) 構造が HF レベルで大きく安定となっていないため, MP2, CCSD(T) のどちらの計算においても, 相関エネルギーを加えることにより全エネルギーの逆転が起こり, (f) 構造が安定になることが分かった. 詳細な議論は当日に行う.

表 1. 8 量体における平面構造 (d) を基準にした立体構造 (b), (f) の相対エネルギー (HF エネルギー ΔE_{HF} , 相関エネルギー ΔE_{corr} および全エネルギー ΔE_{total}). (単位は kcal/mol)

	ΔE_{HF}	$\Delta E_{\text{corr}}^{\text{MP2}}$	$\Delta E_{\text{total}}^{\text{MP2}}$	$\Delta E_{\text{corr}}^{\text{CCSD(T)}}$	$\Delta E_{\text{total}}^{\text{CCSD(T)}}$
Au	37.9	-54.8	-16.9	-30.5	7.4
Ag	14.1	-50.7	-36.6	-33.5	-19.4
Cu	8.5	-58.3	-49.8	-44.1	-35.6

【参考文献】[1] E. Miyoshi *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **122**, 074104-1-8 (2005). [2] E. M. Fernandez *et al.*, *Phys. Rev. B*, **70**, 165403 (2004). [3] M. W. Schmidt *et al.*, *J. Comput. Chem.* **14**, 1347 (1993). [4] G. Karlström *et al.*, *Comput. Mat. Sci.*, **28**, 222 (2003). [5] R. M. Olson *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 1049 (2005).

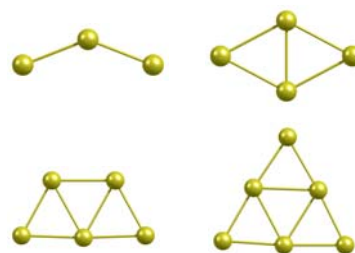


図 1. 3 ~ 6 量体における Au, Ag, Cu クラスターの最安定構造

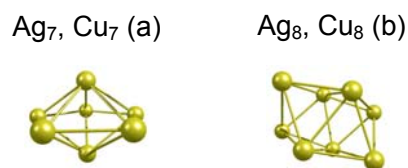


図 2. 7 ~ 8 量体における Ag, Cu クラスターの最安定構造

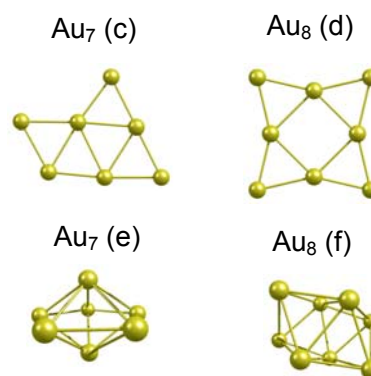


図 3. 7 ~ 8 量体における Au クラスターの最安定構造