

4p051

モデル内殻ポテンシャルによるカルコゲンクラスターの安定構造の研究

(九大院・総理工) 大場 広明, 峰 雅紀, 森 寛敏, 三好 永作

【序・目的】

周期律表の第 16 族元素には酸素、硫黄、セレン、テルルが属しておりカルコゲン族と総称される。超音速ジェット法により気相中に生成したカルコゲンナノクラスター分光学的研究ではクラスターが特に安定に存在する原子数を表す魔法数が、S、Se、Te でそれぞれ 8、5-7、2 と、原子番号の増加に伴い減少する様子が観察されている[1-6]。

昨年の本討論会では、本研究室で開発されたモデル内殻ポテンシャル(MCP)法を用いた分子軌道計算による構造最適化計算により各クラスターサイズの最安定構造を求めることにより求め原子化エネルギーを図 1 に示したように、クラスターの魔法数の説明を試みたが成功しなかった

今回は、ダイナミクスを考慮し *ab initio* 分子動力学計算を行なうことで質量スペクトルで示されている魔法数の説明を試み、結果を得たので報告する。

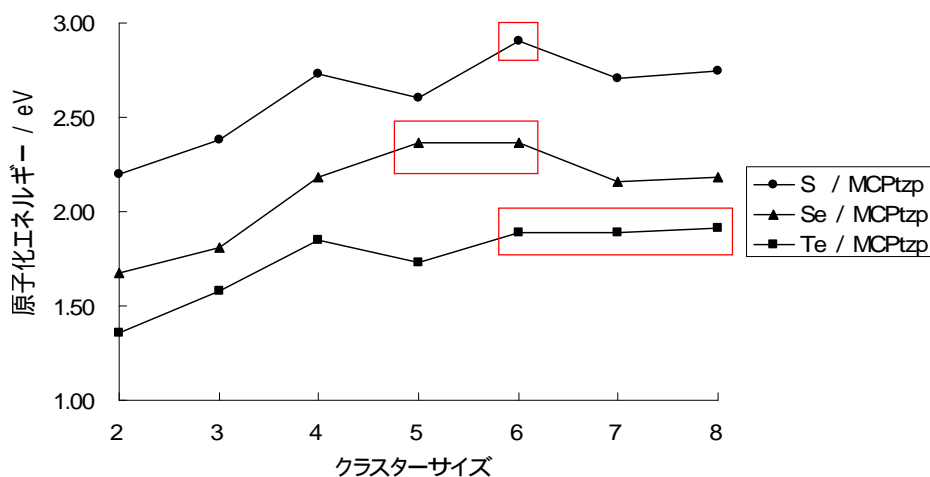


図 1 各クラスターサイズの最安定構造により

原子化エネルギー [eV] = (n 量体の Total energy - 1 量体の Total energy × n) / n
で求められ、S、Se、Te、で安定なクラスターサイズは 6、5 と 6、6-7 と示された。

【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)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もりに不安が残る。そこで本研究では、価電子軌道の正しい節構造を再現し、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、量子化学ポテンシャルエネルギー表面を基にしたクラシカル軌道法の dynamical reaction coordinate(DRC)計算を行った。

全ての計算において、プログラムは GAMESS[7]を使用した。

【結果と考察】

図2にDRC計算結果の例として硫黄原子10個をランダムに配置してMP2/MCP-dzpについて計算を行った結果を示す。

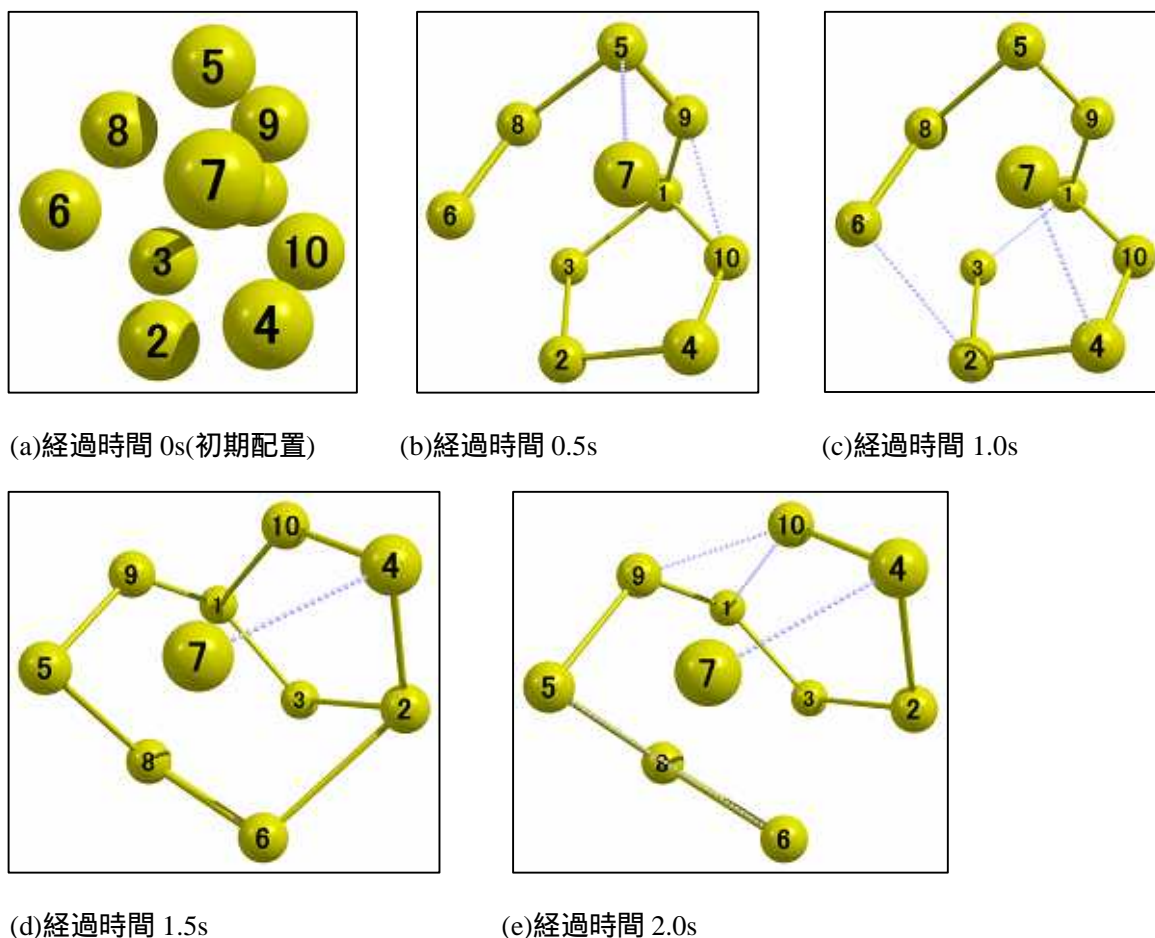


図2 DRC計算による硫黄分子の状態変化

図2より相対論MCP計算を用いたDRC計算によるS原子10個によるシミュレーションでは、計算開始時は全くランダムに配置されていたにもかかわらず、時間の経過とともに硫黄の安定構造として広く知られている斜方硫黄に近い構造をとっていることが確認される。

このことは、MCP法が計算負荷を軽減して計算化学による様々な現象の解明に役立つということを示している。

他のカルコゲン原子および、分子数を変えてのDRC計算結果の詳細については当日報告する。

【参考文献】

- [1] M. Yao *et al.*, *Sur. Rev. Lett.* 3, 201 (1996).
- [2] K. Nagaya *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids*, 205-207, 807(1996).
- [3] K. Nagaya *et al.*, *Trans. Mat. Res. Soc.*, 20, 404 (1996).
- [4] T. P. Martin., *J. Chem. Phys.*, 81, 4426(1984).
- [5] A. Benamar *et al.*, *Z. Phys. D*, 15, 237 (1991).
- [6] J. Becker *et al.*, *Z. Phys. Chem*, 173, 21 (1991).
- [7] M. W. Schmidt *et al.*, *J. Comput. Chem.* 14, 1347 (1993).