

## § 1. 序・目的

ナノサイズの金クラスターは、低温条件下で高い触媒活性を示す特異な化学種である。この性質は工業的に重要であり、従来、金クラスターの電子構造解明を目的として、各種実験研究と DFT 計算による理論研究が多数報告されてきた。一方、近年 Olson らは、*ab initio* CCSD(T) 法による Au<sub>6</sub>, Au<sub>8</sub> の理論研究を展開、従来の DFT 計算結果に疑問を投げている (*J. Chem. Phys.* **126**, 214310)。だが、彼らの研究もまた、電子相関の取り扱いに難がある ECP を使用している、偶数原子よりなる閉殻系のみを取り扱っている等、再考すべき点も残っている。

我々は、ECP 法と同様に価電子のみを取り扱いつつも、電子相関と相対論効果を同時に精度良く取り扱える方法として、相対論的モデル内殻ポテンシャル (MCP) 法を提唱、そのプログラム整備・応用を行ってきた。今回 MCP 法の応用により、開殻系を含め、金クラスターの電子構造評価を行ったので発表する。

## § 2. 相対論的モデル内殻ポテンシャル (MCP) 法

相対論的 MCP 法を用いた *ab initio* 分子軌道計算で使用する分子ハミルトニアンを以下に示す。

$$\hat{H}(1,2,\dots,N_v) = \sum_{i=1}^{N_v} h_i^{MCP} + \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{L>M} \frac{(Z_L - N_{L,Core})(Z_M - N_{M,Core})}{R_{LM}} \quad (1)$$

$$h_i^{MCP} = -\frac{1}{2} \Delta_i + \sum_K \left[ V_K^{MCP}(\mathbf{r}_i) + \sum_{core} B_{K,core} |\mathbf{p}_{core}\rangle \langle \mathbf{p}_{core}| \right] \quad (2)$$

$$V_K^{MCP}(\mathbf{r}_i) = -\frac{Z_K - N_{K,core}}{r_{iK}} \left[ 1 + \sum_I^3 A_I \exp(-\alpha_I r_{iK}^2) + \sum_J^3 B_J r_{iK} \exp(-\beta_J r_{iK}^2) \right] \quad (3)$$

ここで、 $N_v$  : 価電子数、 $N_{atom}$  : 分子を構成する原子の数、 $N_{L,Core}$  : 原子 L の内殻電子数、 $|\mathbf{p}_{core}\rangle$  : 内殻軌道であり、(3) 式中の MCP パラメーター  $\{A_I, \alpha_I, B_J, \beta_J, B_{K,core}\}$  は、擬相対論的 Hartree-Fock 計算により得られる原子軌道およびその軌道エネルギーを再現するように決められる。相対論的 MCP 法を用いた計算と通常的全電子計算の違いは、(2) 式に見られるように、一電子演算子部分への内殻軌道エネルギーシフト演算子 (射影演算子) の追加である。Phillips-Kleinman 近似に基づく通常の ECP と異なり、我々の相対論的 MCP 法では (2) 式に示すように、内殻軌道の情報を射影演算子の形式で正しく解きつつ内殻電子を有効ポテンシャル項で置換するため、電子相関 (および分子物性) の定量的見積りに不可欠な価電子軌道の節構造を正しく再現できる。相対論的 MCP 法では、(1) 式に示されているように、二電子演算子部分の電子数も内殻電子数分だけ減らした計算を実行することになる。従って、相対論的 MCP 法を使えば、*ab initio* 量子化学計算においてネックとなる二電子積分の量を最小限に抑えつつ、大規模な相対論的 *ab initio* 量子化学計算を行うことが可能になる。

本研究では、上記 MCP 法に基づく基底関数 spdsMCPtzp (small core MCP) と *ab initio* MP2 法、CCSD 法、CCSD(T) 法を連動することで、Au<sub>2-8</sub> の幾何構造・電子構造の評価を行った。5d6s 電子

を相関させた MP2 法により分子構造を最適化し，得られた構造において CCSD, CCSD(T) 法により一点エネルギー計算による各種異性体間の相対安定性評価を行った．開殻系における CC 計算は MOLCAS 7 により，その他の全ての計算は GAMESS にて実行した．

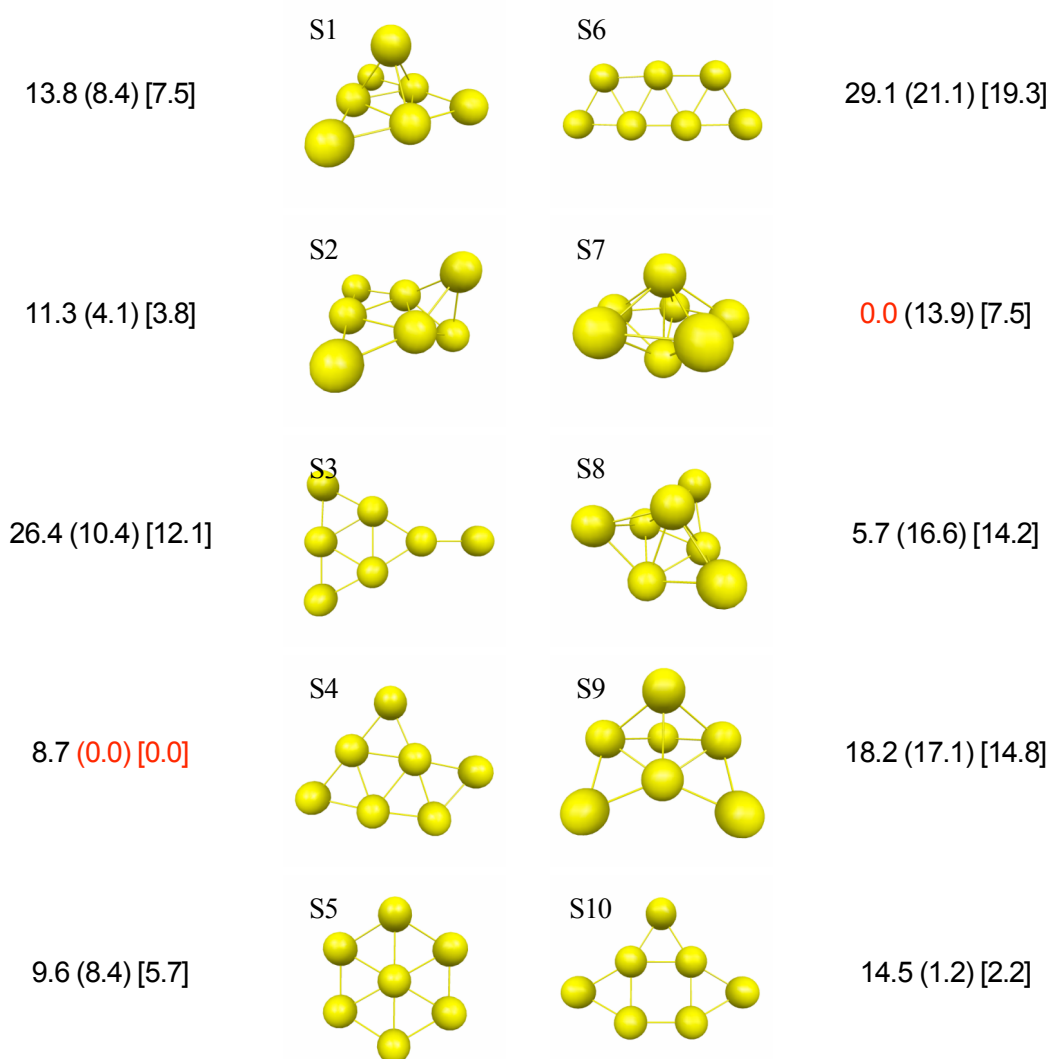


図 1 開殻系 Au クラスタ (Au<sub>7</sub>) の異性体とその相対的安定性 (kcal mol<sup>-1</sup>)  
括弧無し ; MP2/MCPTzp, ( ) 内 ; CCSD//MP2/MCPTzp, [ ] 内 ; CCSD(T)//MP2/MCPTzp

### § 3. 結果・考察

図 1 に計算結果得られた開殻 Au<sub>7</sub> の構造と相対エネルギーを示す．MP2 レベルの計算結果は，三次元立体的構造をもつ S7 構造が最も安定なることを示す．しかし，より高次の電子相関法である CCSD および CCSD(T) 法は平面構造である S4 が最もエネルギー的に有利であることを示した．Olson らは，Au<sub>8</sub> について 5s5p semi-core 電子の寄与が，平面的異性体・立体的異性体の相対安定性の順序こそ変化させないものの，相対エネルギーの絶対値にクリティカルな影響を与えることを示している．そこで，Au<sub>7</sub> についても同様に 5s5p 電子を相関させた CC 計算を実行したところ，我々の Au<sub>7,8</sub> の場合も同様な効果があることを見いだした．しかし，Au<sub>6</sub> までの小サイズクラスタの場合には，そのような効果は認められない．発表当日は，小サイズ Au クラスタと中規模サイズ Au クラスタを比較し，Au クラスタの化学における semi-core 電子相関の重要性を詳細に議論する．