

4P025

CR-CC(2,3)法による Au₈⁻クラスター上のメタノール空気酸化に関する理論研究
(ミシガン州立大¹, 分子研², 計算センター³, 京大・ESICB⁴) Jared Hansen¹, 江原正博^{2,3,4}, Piotr Piecuch¹

Aerobic oxidation of methanol on Au₈⁻ cluster by the CR-CC(2,3) and DFT calculations
(Michigan State Univ.¹, IMS², RCCS³, ESICB⁴) Jared Hansen¹, Masahiro Ehara^{2,3,4}, Piotr Piecuch¹

【序】担持金属微粒子は様々な触媒反応に利用されているが、高分子(PVP)に担持された金ナノ微粒子では、アルコールの酸化反応が温和な条件で進行する。この反応を解析するためにAuクラスターの電気陰性度やPVPの効果を検討し、Au₈⁻やAu₂₀⁻をモデルとして、これまでに密度汎関数法(DFT法)を用いて反応のメカニズムを研究してきた。M06汎関数は金クラスターの構造安定性について信頼性の高い結果を与えることが報告されているが、金属微粒子の反応について信頼性できるのか、必ずしも明確でない。そこで、擬縮重な状態も記述できるCR-CC(2,3)法を用いて、Au₈⁻におけるメタノールの酸化反応について検証した。また、MP2法を外挿法として用い、大規模基底関数系によるCoupled Cluster法を近似する計算方法を検討した。Global Hybrid, pure GGA, 分散力補正などの汎関数について検討を行った。

【理論計算】CR-CC(2,3)法に基づいて、Au₈⁻を理論モデルとして、メタノールの完全酸化反応に関する理論研究を行った。スキーム1で示される反応経路を計算した。この際、分子構造はDFT(M06)で最適化した構造を用いた。CR-CC(2,3)法のエネルギーは(1)式で与えられる。CR-CC(2,3)の参照関数としてはRoothaanによる正準化軌道を用いた。

$$E_0 = \langle \Psi_0 | He^{T(A)} | \Phi \rangle / \langle \Psi_0 | e^{T(A)} | \Phi \rangle, E_0(2,3) = E_0^{CCSD} + \delta_0(2,3)_L, \delta_0(2,3)_L = \sum_{\substack{i < j < k \\ a < b < c}} l_{ijk}^{abc} m_{abc}^{ijk} \quad (1)$$

大規模基底関数系(BS2)のCR-CC(2,3)は計算コストが非常に高いので、(2)式のとおりBS2のCCSD計算と比較的小規模の基底関数系(BS1)に基づく計算を行った。ここで、CR-CC(2,3),DはfullのCR-CC(2,3)計算であり、CR-CC(2,3),Aは近似を加えた方法で、CCSD(2)_Tと等価な理論である。

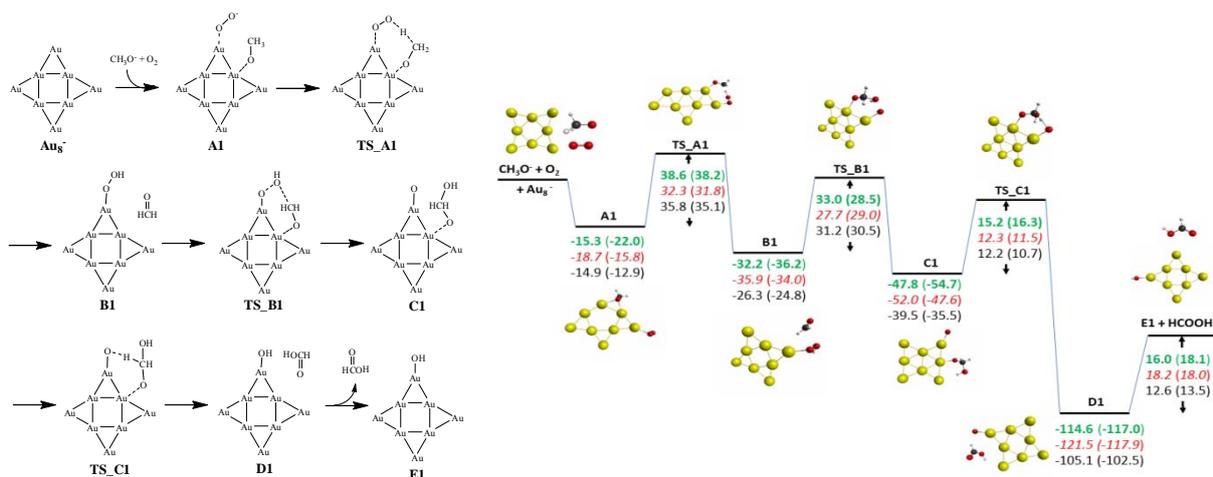
$$E(\text{CR-CC}(2,3),X/\text{BS2}) \cong E(\text{CCSD}/\text{BS2}) + [E(\text{CR-CC}(2,3),X/\text{BS1}) - E(\text{CCSD}/\text{BS1})] \quad (X=A,D) \quad (2)$$

また、大規模基底関数系によるCoupled Cluster法の計算値を、比較的小規模の基底関数系の計算から式(3)を用いて外挿する方法を検討した。

$$E(\text{CC}/\text{BS2}) \cong E(\text{CC}/\text{BS1}) + [E(\text{UMP2}/\text{BS2}) - E(\text{UMP2}/\text{BS1})] \quad (3)$$

DFTの汎関数はM06以外に、Global HybridとしてB3LYP, M06-L, pure GGAであるBP86とTPSS、および分散力補正を行ったB97-Dを検討した。

【結果と考察】図1にCR-CC(2,3),D法によるエネルギー・ダイアグラムをDFT(M06, B3LYP)の結果と比較する。図2には全ての中間体と遷移状態に関する計算結果のCR-CC(2,3)エネルギーからの平均誤差(MUE)と非平行誤差(NPE)を示す。CR-CC(2,3)の結果は、DFT(M06)による理論計算の結果をサポートしており、反応は発熱的に進行し、律速段階は反応初期の酸素分子による水素の引き抜きの過程である結果が得られた。DFT(M06)との平均誤差は2.8 kcal/molであり、極めて一致がよいことが分かる。同様にCCSDやCR-CC(2,3),Aとの平均誤差も2 kcal/mol程度である。一方、B3LYPの結果は非常に異なっており、平均誤差は12.0 kcal/molである。pure GGAでは活性化エネルギーを極めて小さく見積もり、BP86やTPSSは平均誤差が7.0 kcal/mol程度である。分散力の効果を補正したB97-Dを用いると、この活性化エネルギーの過小評価が軽減されることが分かる。



スキーム 1. Au_8^- クラスターにおけるメタノールの酸化反応

図 1. Au_8^- クラスターにおけるメタノールの酸化反応のエネルギー図
CR-CC(2,3)(緑), M06(赤), B3LYP(黒)

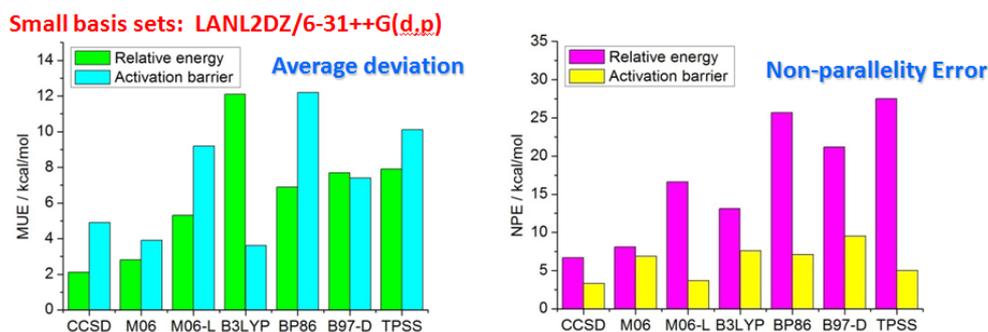


図 2. Au_8^- クラスターにおけるメタノールの酸化反応における CR-CC(2,3)計算からの平均誤差(MUE)と非平行誤差(NPE)

金クラスターの構造論では、収束した結果を得るためには大規模な基底関数系が必要であることが指摘されてきた。従って、大規模基底関数系の計算による評価を行い検証する必要がある。大規模基底関数系による CR-CC(2,3)計算と CCSD や DFT 計算の結果を同様に比較した。この際、(2)式を用いて大規模基底関数系の CR-CC(2,3)エネルギーを計算した。今回検討した汎関数では Global hybrid (M06, B3LYP) が良い一致を示した。詳細については当日発表する。

さらに大規模基底関数系の Coupled Cluster のエネルギーを、計算コストの低い方法で評価するために、MP2 法によって外挿する(3)式を検討した。代表的な結果を表1に示す。CCSD エネルギーに対して、CCSD/UMP2法では平均誤差は2.3kcal/molと極めてよい一致を示した。さらにCR-CC(2,3)エネルギーをCR-CC(2,3)/UMP2 および CCSD(2)_T/UMP2 で評価した値も非常に良い結果を与えている。これらの結果から、本方法が数 kcal/mol の精度で大規模基底関数系の高精度計算 (Coupled Cluster など) に対してよく近似できることを示した。

表 1. MP2 による外挿法(式(3))と正確な値との比較(kcal/mol)

	CCSD CCSD/UMP2	CR-CC(2,3) CR-CC(2,3)/UMP2	CR-CC(2,3) CCSD(2) _T /UMP2
MUE	2.3	2.4	3.4
NPE	7.4	7.5	7.9

J.A. Hansen, M. Ehara, P. Piecuch, "Aerobic Oxidation of Methanol to Formic Acid on Au_8^- : Benchmark Analysis Based on Completely Renormalized Coupled-Cluster and Density Functional Theory Calculations", submitted for publication.