

(静岡大理<sup>1</sup>、お茶大理<sup>2</sup>) ○岡林恵美<sup>1</sup>、岡林利明<sup>1</sup>、平野恒夫

High-level ab initio calculations of gold monosulfide, AuS

(Shizuoka Univ.<sup>1</sup>, Ochanomizu Univ.<sup>2</sup>)Emi Okabayashi<sup>1</sup>, Toshiaki Okabayashi<sup>1</sup>, Tsuneo Hirano<sup>2</sup>

【序】硫黄原子は金原子に対して高い親和性を持つことが知られている。そのため、例えば、金ナノクラスターや金基板にチオール基を接近させると、S-H 結合が開裂し、代わって金表面上に Au-S 結合が新たに生成する。これを利用すると、末端をチオール化した任意の有機化合物を金表面上に装飾することが可能である<sup>1)</sup>。この手法は、チオール基を利用した金ナノクラスターの表面修飾、金基板上での SAM (Self-assembled Monolayer: 自己集積単分子層) 作成などに応用されており、さらには金-黄間結合に着目した材料開発へと大きな広がりを見せている。

これらの反応を理解する際に鍵となるのが金-硫黄間結合であり、その最も単純なモデル分子となるのが一硫化金 AuS である。我々は数年前に、この分子種の回転遷移を観測して、電子基底状態に関する基本的な物理化学的性質を初めて明らかにした<sup>2)</sup>。続く Kokkin らによる電子遷移の観測<sup>3)</sup>で、電子励起状態についても性質が少しずつ分かってきているものの、全容の解明にはほど遠い。AuS については、これまでに高精度な理論計算はほとんど行われていないことから、今回、相対論補正を含めた高精度な ab initio 計算を用いて、計算化学の面から金-硫黄間結合の理解を目指すこととした。

【計算方法・結果】 計算パッケージとして

Molpro2012.1 を用い、すべての計算を  $C_{2v}$  対称下で行った。まず  $Au^+(1S)$  と  $S^-(2P)$  の MCSCF 自然軌道を merge して AuS の初期軌道を作成し、Au 5d6s, S 3s3p を active space とした状態平均 CASSCF 計算を行った。この際、2 重項電子状態に対しては  $2\Sigma^+$ ,  $2\Sigma^-$ ,  $2\Pi$ ,  $2\Delta$  の 6 状態について、4 重項状態に対しては  $4\Pi$ ,  $4\Sigma^-$ ,  $4\Delta$  の 5 状態について、それぞれ状態平均した。これらを元に MR-AQCC 計算を行い、各電子状態でのエネルギーを用いて MR-SDCI レベルで Spin-Orbit 相互作用を評価した。なお、相対論効果については 3 次の Douglas-Kroll (DK3) 法により補正した。

核間距離 2.1~2.4 Å で得られた結果を Morse ポテンシャル曲線にフィットし、平衡核間距離等の分光学的定数を決定した。

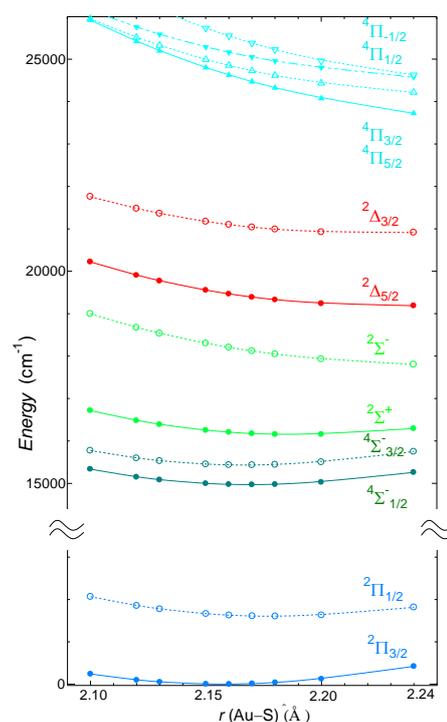


Fig. 1 Potential energy curve of AuS

得られたポテンシャル曲線を Fig. 1 に、基底電子状態  $X^2\Pi_{3/2}$  に対する分光学的定数を Table 1 に示す。

【結果・考察】試行錯誤の結果、既知の AuS の分光学的定数を再現するためには、基底関数としては Au: 5ZP ANO-RCC, S: aug-cc-pV(5+d)Z が妥当であり、MR-AQCC 計算の active space は CASSCF と同じ Au: 5d6s, S: 3s3p としたうえで、closed shell に Au: 5s5p4f, S: 2s2p を含めた core-valence 電子相関の計算が必要であることがわかった。これらのことから、AuS のような系を分光学的精度で予測するためには、(1) S の基底関数に tight な d 関数が含まれること (2) 各原子の内殻軌道からの電子相関を考慮する必要があること、の 2 点が重要であると考えられる。

この方法で得られた  $X^2\Pi_{3/2}$  の結合距離および伸縮振動数は  $r_0 = 2.1591 \text{ \AA}$ ,  $\omega_e = 412 \text{ cm}^{-1}$  であり、既報の実験値を非常によく再現している。また MR-SDCI 波動関数から  $X^2\Pi_{3/2}$  の平衡核間位置  $r_e = 2.156 \text{ \AA}$  において Au 核上での電場勾配を計算し、核四極子相互作用定数  $eQq$  の値を見積もったところ 173 MHz となった。これも我々がマイクロ波分光により決定した値 190(27) MHz と実験誤差内で一致しており、今回の計算手法は電場勾配の予測に関しても妥当であると判断できる。

さらに、本研究では  $24000 \text{ cm}^{-1}$  付近までの電子励起状態についても計算を行い、電子構造に関する詳しい知見を得た。詳細については当日報告する。

Table 1 Spectroscopic constants of AuS in the  $X^2\Pi_{3/2}$  state

|                        | $r_e (\text{\AA})$          | $r_0 (\text{\AA})$ | $\omega_e (\text{cm}^{-1})$ | $\nu (\text{cm}^{-1})$ |
|------------------------|-----------------------------|--------------------|-----------------------------|------------------------|
| This work <sup>a</sup> |                             |                    |                             |                        |
| MR-AQCC                | 2.1565                      | 2.1591             | 412                         | 408                    |
| Experimental           |                             |                    |                             |                        |
| MW <sup>2)</sup>       | —                           | 2.159              | 408 <sup>b</sup>            | —                      |
| Vis. <sup>3)</sup>     | 2.156( <sup>2</sup> $\Pi$ ) |                    | 410                         |                        |

<sup>a</sup> core, Au:[Kr]4d S:1s; closed, Au:5s5p4f S:2s2p; active, Au:5d6s S:3s3p.

<sup>b</sup> Estimated value without anharmonic terms

- 1) e.g., J. C. Love *et al.*, *Chem. Rev.* 2005, **105**, 1103
- 2) 水野翔平・徳元美春・岡林利明, 第 12 回分子分光研究会 L4
- 3) D. L Kokkin *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, 2015, **119**, 11659