

§ 1. 序・目的

Au_{20} が C_{60} より大きな HOMO-LUMO ギャップを伴った安定な閉殻電子構造をもつことが示されて以来 [1], 金含有ナノクラスターは新規ナノ材料の候補として注目されている. 一方その電子構造は, 金原子に由来する電子相関と相対論効果, 二つの効果に支配されると考えられ, 理論的観点からも興味深い. 金含有ナノクラスターの詳細な電子構造の理解には, 電子相関と相対論効果を同時に精度良く扱える電子状態理論の適用が不可欠である. 本研究では, 近年我々が開発した相対論的モデル内殻ポテンシャル法の解析的微分プログラム [2] を, Au_n クラスターをはじめ種々の金含有ナノクラスターおよび Ag_n, Cu_n クラスターに適用し, それらの電子構造を *ab initio* 分子軌道法により探った.

§ 2. 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, 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) による構造最適化・振動数解析を実行した. MCP 基底は triple zeta polarization レベルの MCP-tzp [3] を Cu: [411/312/3111/2], Ag[611/412/311/3], Au[611/514/411/5] の形に decontract して用いた. 得られた最適化構造において, CCSD(T) レベルでのエネルギーを見積もり, 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 一原子当たり 11 個の価電子 $([n-1]d)^{10}(ns)^1$ ($n=3,4,5$) 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) 相対論効果は自動的に考慮に含まれている. MP2 計算には GAMESS [4] を, CCSD(T) 計算には MOLCAS [5] をそれぞれ使用した.

§ 3. 結果と考察

$\text{Cu}_2, \text{Ag}_2, \text{Au}_2$ の結合エネルギーを, それぞれ図 1 に示す. 結合エネルギーは $\text{Ag}_2 < \text{Cu}_2 < \text{Au}_2$ の順に大きくなり, 結合長は Cu_2 (2.27 Å) $< \text{Ag}_2$ (2.56 Å) $> \text{Au}_2$ (2.48 Å) のようになっている. この結果は, MP2/MCP-tzp レベルの計算において, 電子相関・相対論効果が適切に取り扱われたことを示す.

相対論的 MCP のパフォーマンスをチェックできたので, 次に, $\text{Cu}_n, \text{Ag}_n, \text{Au}_n$ ($n=3,4$) の電子構造を検討した. MP2/MCP-tzp レベルにおいて構造最適化を行った結果を, 図 2 に示した. いずれの金属についても, 三量体, 四量体はそれぞれ鋭角三角

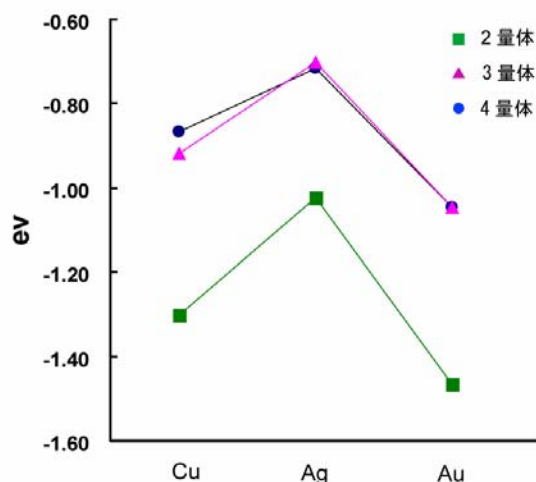
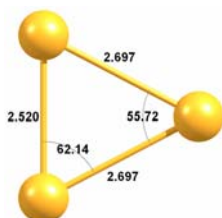
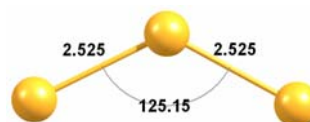


図 1 MP2/MCP-tzp により見積もられた結合エネルギーの比較

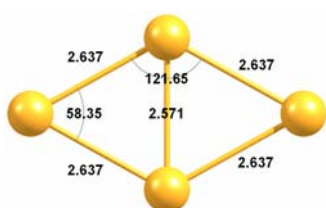
形構造とひし形構造を最安定構造に持ち、いずれも平面構造である。また、四量体では三次元的な構造となる正三角錐構造は見つからなかった。この結果は、これまで報告されている理論計算の結果と一致している [6]。



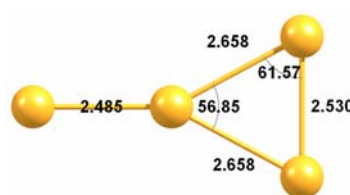
(a-1) 鋭角三角形構造 (C_{2v} : 0.0 kcal mol⁻¹)



(a-2) 折れ線構造 (C_{2v} : +2.9 kcal mol⁻¹)



(b-1) 菱形構造 (D_{2h} : 0.0 kcal mol⁻¹)



(b-2) 箒形構造 (C_{2v} : +3.5 kcal mol⁻¹)

図 2 Au_3, Au_4 の安定構造 (単位 : Å, degree) と相対エネルギー (Cu, Ag もほぼ同様) MP2/MCP-tzp .

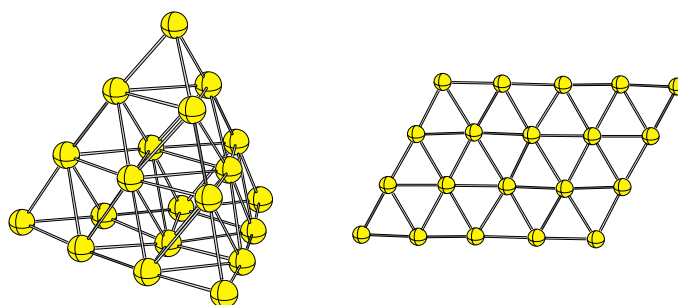


図 3 Au_{20} の正四面体型構造と平面構造. 正四面体型構造は 57.3 kcal mol⁻¹ 平面型よりも安定である.

より大きなサイズの金クラスター Au_{20} についても、同様に B3LYP/MCP-tzp・MP2/MCP-tzp レベルでの検討を行った (図 3). その結果, Li らにより予測されている T_d 正四面体構造 [1] を確認でき、それが最安定構造であることが分かった. これは、平面構造を好む小さなサイズの金クラスター (Au_n : $n=2-5$) の場合と明らかに異なる. 詳細は当日報告する.

【参考文献】 [1] J. Li *et al.*, *Science*, **299**, 864 (2003). [2] 分子構造総合討論会 2006, 森, 2E05, [3] (a) E. Miyoshi *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **122**, 074104-1-8 (2005)., (b) <http://meg.cube.kyushu-u.ac.jp/sapporo3/index.jsp> [4] M. W. Schmidt *et al.*, *J. Comput. Chem.* **14**, 1347 (1993). [5] G. Karlström *et al.*, *Comput. Mat. Sci.*, **28**, 222 (2003). [6] Y. K. Balasubramanian *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **91**, 3561 (1989).