

相対論的モデル内殻ポテンシャル(MCP)法による カルコゲンクラスターの電子構造に関する理論的研究

(九大院総理工¹, CREST²)

○大場 広明¹, 峰 雅紀¹, 森 寛敏¹, 三好永作^{1,2}

§1.序・目的 周期律表の VI 族には、軽いものから順に O, S, Se, Te 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の分光学的研究では、S, Se, Te の魔法数がそれぞれ、8・5・7・2 と、原子番号の増大に伴い減少する様子が観測されており [1-6]、カルコゲンクラスターの示す多彩な構造・性質は理学的観点から興味深い。複雑なカルコゲンの化学を理解するには、実験的アプローチに加え、正しく電子相関と相対論効果を考慮した分子軌道計算による理論的アプローチが必要である。本研究では、最近我々が GAMESS [7] 上で完成した相対論的モデル内殻ポテンシャル (MCP) による分子構造最適化プログラム [8] を *ab initio* 分子軌道法 (MP2) と連動し、カルコゲンクラスターの幾何構造・電子構造と各々の魔法数との関係を理論的観点から探った。

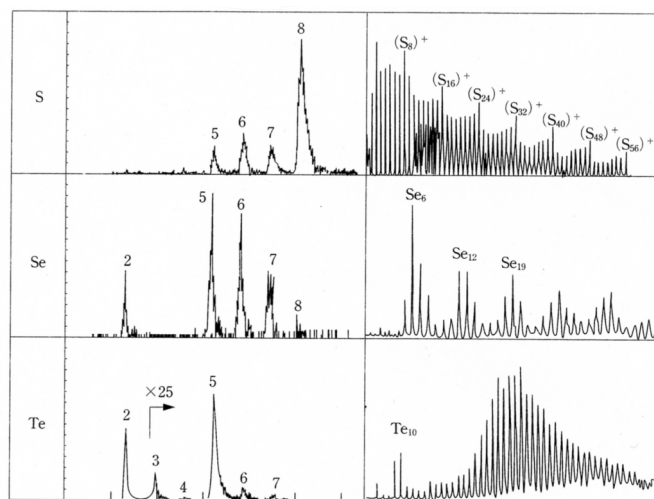


図 1 カルコゲンクラスターの質量スペクトル。(左) 小さいクラスター (右) 大きいクラスター
S, Se, Te の魔法数がそれぞれ、8, 5-7, 2 であることが示されている。文献 [1-6] より。

§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、電子相関・相対論効果を同時に取り扱った *ab initio* 計算 (MP2) による構造最適化・振動数解析を実行した。MP2 計算中では、カルコゲン (S, Se, Te) 一原子当たり 6 個の価電子 $(ns)^2(np)^4$ 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) 相対論効果を考慮に含めた。

相対論的 MCP のパフォーマンス・精度を確認するため、MCP-xzp ($x = d, t$) [9]・Dunning-AE: cc-pVXZ ($X = D, T$) [10], Peterson-ECP: cc-pVXZ-PP ($X = D, T$) [11], 三種類の correlation consistent 基底を用いた MP2 相関エネルギーの計算結果を比較検討した。本研究で用いた S, Se, Te に対する基底関数のサイズは、表 1 に示した通りである。MCP-tzp の精度を、小サイズクラスター X_n ($X = S, Se, Te; n = 1-4$) について確かめた後、MP2/MCP-tzp レベルの *ab initio* 計算を X_n ($X = S, Se, Te; n = 5-8$) までの中サイズクラスターに適用し、クラスターの安定構造 (異性体)・凝集エネルギー・電子構造についての情報を得た。

全ての計算において、プログラムは GAMESS [7] を使用した。

表 1 Correlation consistent DZP level 基底関数の種類 (MCP・AE・ECP) とそれらのサイズ

元素	Miyoshi-MCP : MCP-dzp ^{a)}	Dunning-AE : cc-pVDZ ^{b)}	Peterson-ECP : cc-pVDZ-PP ^{c)}
S	[4s4p3d]/(2s2p1d)	[12s8p1d]/(4s3p1d)	-
Se	[7s6p7d]/(3s3p2d)	[14s11p6d]/(5s4p2d)	[8s7p7d]/(4s3p2d)
Te	[8s7p8d]/(3s3p2d)	-	[8s6p6d]/(4s3p2d)

a) Ref. [9], b) Ref. [10], c) Ref. [11] ※ TZP level 基底での計算も実行している.

§ 3. 結果と考察

図 2 に Se_2 – Se_4 までの安定構造と, 図 3 にそれらの MP2 相関エネルギーを各基底で比較した棒グラフを示す. S, Te の場合にも同様なクラスター構造を見つけることができた.

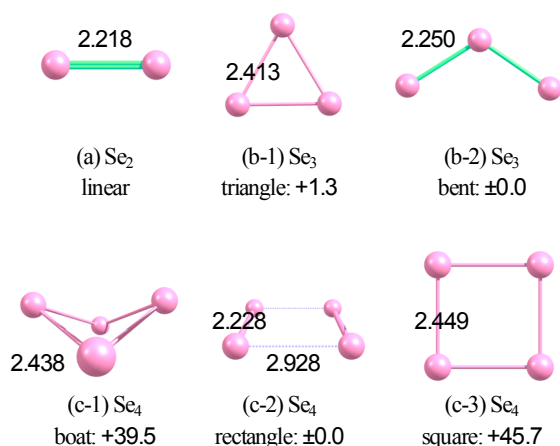


図 2 Se_n ($n=2-4$) クラスターの安定構造 (Å) と異性体の相対エネルギー (kcal mol^{-1}) (上図中の値は MP2/MCP-dzp のもの)

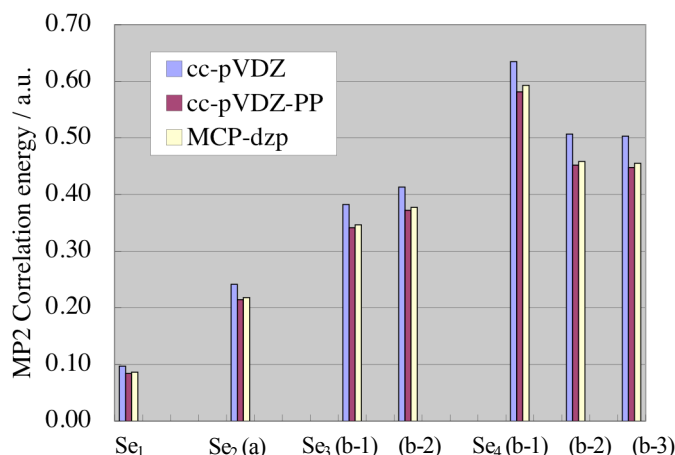


図 3 Se_n ($n=1-4$) クラスターの各安定構造における MP2 相関エネルギー

図 3 より, 相対論的 MCP の計算結果は, 全電子計算: cc-pVDZ および, small-core(SC) RECP: cc-pVDZ-PP の結果とよく一致していることが分かる. ここで大事なことは, 従来の SC-RECP と, 我々の相対論的 MCP の違いである. 相関エネルギーについて全電子計算とほぼ同様なクオリティの結果を与えるために, MCP-dzp では, 有効ポテンシャルに置き換えず露に扱っている軌道, (およびその電子数) が他の方法と比べて明らかに少ない. つまり, 相対論的 MCP 法では, 「従来の RECP に比べ, よりコンパクトな計算量で, 全電子相対論的分子軌道計算, あるいは SC-RECP 計算に匹敵する結果を得ることができる」ということが示されている.

5 量体以上のサイズをもったクラスターについても同様に最適化計算を行った. S, Se, Te クラスターの凝集エネルギーのサイズ依存性, 魔法数との関わりの詳細は, 当日, 詳細に報告する.

【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), [8] 分子構造総合討論会 2006; 森 2E05., [9] (a) E. Miyoshi *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **122**, 074104 (2005)., (b) MCP オンラインライブラリー: <http://meg.cube.kyushu-u.ac.jp/sapporo3/index.jsp> [10] D. E. Woon and T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.*, **98**, 1358 (1993). [11] K.A. Peterson *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **119**, 11113 (2003).