

多参照摂動法による金属-CO 相互作用に関する理論的研究

(豊田中研) ○白井聡一, 倉本圭

shirai@mosk.tytlabs.co.jp

【緒言】金属数個からなるクラスターの物性や反応性はバルクや単結晶表面と性質が異なるため、興味深い研究対象となっている。金属クラスターと分子の相互作用については、実験的研究とともに理論的研究も数多くなされている。しかし、その多くは密度汎関数法のような単配置の理論を用いており、軌道(擬)縮退により生じる電子状態の多配置性やスピン-軌道相互作用を始めとする相対論的效果を考慮して行われた計算例は少ない。しかし、これらはクラスターの電子状態の本質であり、重要である。このうち、電子状態の多配置性を考慮できる方法論としてはMCSCFやMRCIが代表的である。しかしながら、前者は電子相関の考慮が十分でなく、その結果をもって定量的な議論をすることは難しい。また後者は高精度であるが計算負荷が高く、ポテンシャルカーブ全域にわたって計算するといった使い方は現実的でない。ゆえに本研究では多参照擬縮退摂動法(MCQDPT) [1]を用いた解析を提案する。今回は、主にPt₂クラスターへのCO分子吸着の解析を行ったので、報告する。この系については、MCSCFなどを用いた解析が過去になされている[2]。MCQDPTによる結果と比較したい。

【計算の詳細】すべての計算に汎用ソフトウェアGAMESSを用いた。CO間距離 $r(\text{C-O})$ を気相中の実験値である1.128Åに設定して一定とした。基底関数系としてPtにLANL2DZ[3]、CおよびOにcc-pVDZ[4]を用いた。Pt-Ptの中間にCOが吸着するBridge構造と、Pt-Pt-C-Oが直線となるLinear構造の2つの構造を仮定した。Pt-Pt間距離 $r(\text{Pt-Pt})$ をバルク結晶の原子間距離である2.775Åに設定して一定とし、Pt-C間距離 $r(\text{Pt-C})$ を1.5Åから5.0Åまで変化させ、ポテンシャルカーブを作成した。いずれの構造についてもC_{2v}対称性を仮定し、基底状態である 1^1A_1 状態と、それと同じ空間対称性をもつ励起一重項状態である 2^1A_1 状態のポテンシャルカーブを求めた。これら2つの状態は強く相互作用しており、どちらか一方のみを求めようとすると、MCSCFの収束性に影響する。ゆえにこれらの状態を平均するstate-averaged MCSCFを用いて波動関数を得た後、これを参照とするMCQDPTを用いて2つの状態を同時に求めた。Pt 5d由来の10軌道、Pt 6s由来の2空軌道をactive軌道とした。

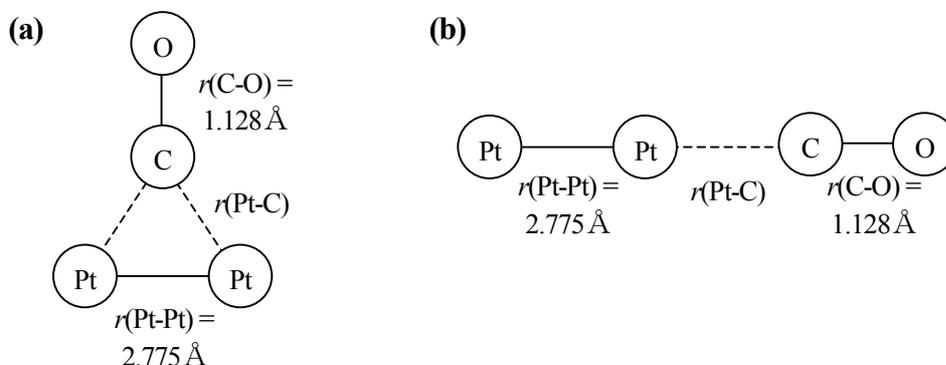


Fig. 1 今回の計算において仮定したPt₂COの構造 (a) Bridge構造 (b) Linear構造

【結果および考察】 Bridge 構造を例にとり、MCSCF および MCQDPT による結果を示す(Fig. 2)。 Bridge 構造の 1^1A_1 状態に関するカーブには特徴的な吸着障壁が見られる。 MCSCF では障壁の大きさが 20.1kcal/mol となった。 一方、摂動法により動的相関を取り込むことでカーブは変化し、障壁は 3.5 kcal/mol となった。 吸着エネルギーは MCSCF では 5.8kcal/mol であるのに対し、 MCQDPT では 65.2kcal/mol とより大きく見積もられた。 1^1A_1 状態と 2^1A_1 状態は $r(\text{Pt-C})$ の大きな領域でエネルギー的に接近し、擬縮退状態を形成することがわかる。

Fig. 3 に 1^1A_1 状態について、 Bridge 構造と Linear 構造のカーブを重ねて表示した。 Bridge 構造のカーブには吸着障壁が存在するが、 Linear 構造のカーブにはそれがない。 Linear 構造の吸着エネルギーは 44.1kcal/mol となり、 Bridge 構造においてより安定な吸着構造が形成されることを示唆した。

MP2 および B3LYP によるポテンシャルカーブと MCQDPT によるカーブとを Bridge 構造について比較した(Fig. 4)。 B3LYP のカーブは最安定点が MP2 と一致するようにオフセット表示してある。 MP2 および B3LYP は MCQDPT によるものと定性的に異なるカーブを与えており、吸着障壁も見られない。 また解離極限のエネルギーを大きく見積もっており、結果として MP2 では 130.0kcal/mol、 B3LYP では 97.6kcal/mol という大きな吸着エネルギーを与えた。 解離極限においては、多配置性の強い Pt_2 の電子状態の記述が必要になる。この点が MP2 や B3LYP といった単配置の理論では十分に記述できず、高い吸着エネルギーを与えているものと考えられる。

当日は、他の金属クラスターと CO との相互作用について行った解析結果についても報告する予定である。

[1] H. Nakano, J. Chem. Phys. **99**, 7983 (1993).

[2] S. Roszak and K. Balasubramanian, J. Chem. Phys. **103**, 1043 (1995).

[3] P. J. Hay and W. R. Wadt, J. Chem. Phys. **82**, 270, 284, 299 (1985).

[4] T.H. Dunning, Jr. J. Chem. Phys. **90**, 1007 (1989).

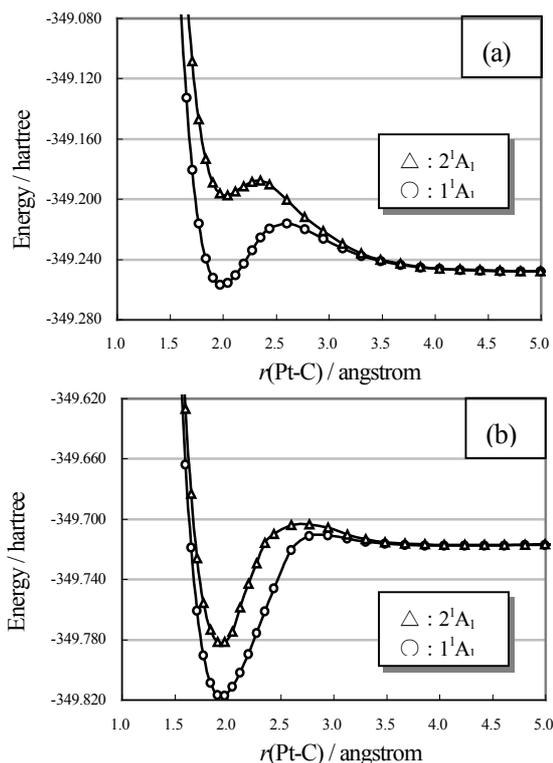


Fig. 2 Bridge 構造における CO の吸着・解離ポテンシャルエネルギーカーブ (a) MCSCF (b) MCQDPT

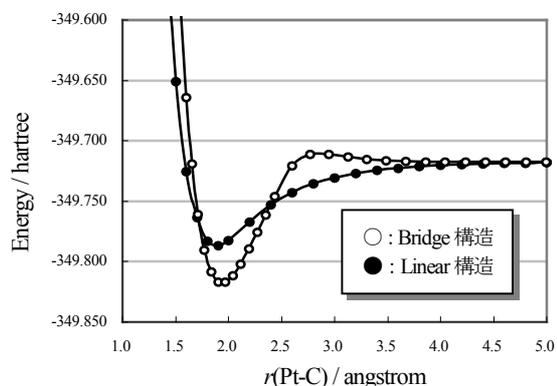


Fig. 3 Bridge 構造と Linear 構造の吸着・解離ポテンシャルエネルギーカーブの比較

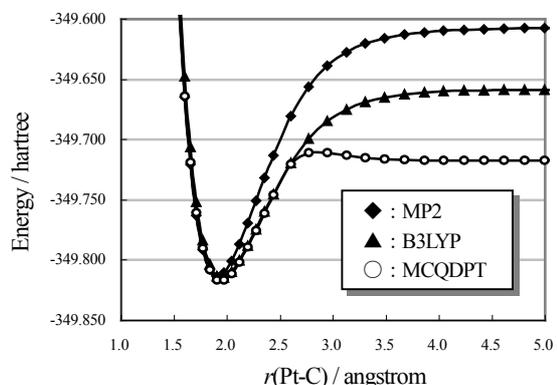


Fig. 4 Linear 構造と Bridge 構造の吸着・解離ポテンシャルエネルギーカーブの比較