

$(\text{Au-CO}_2)^-$ の光電子スペクトルの理論解釈

埼玉大・理

○渡部 祐也, 宮崎 貴暉, 小座間 瑛記, 高柳 敏幸

$(\text{M}_n\text{CO}_2)^-$ 型のクラスターは最高酸化状態にある CO_2 の活性化に関連してこれまでに盛んに研究されている (M は金属原子). Bowen らによって測定された $(\text{Au-CO}_2)^-$ アニオンの光電子分光実験では, 興味深いことに二つのピークが観測されており, 異なる電子付着サイトを有する異性体に帰属されている[1]. 本研究では原子の量子統計的な揺らぎを取り入れたシミュレーション法である経路積分分子動力学法[2]を用いて, 実験で得られた光電子スペクトルの理論的解釈を試みた[3]. アニオンのポテンシャル曲面は二状態の Empirical-Valence-Bond (EVB) 法を用いて作成したものを, 中性クラスターについては適切な解析関数にフィッティングして作成したものをを用いている. アニオンについては複数の密度汎関数を用いて EVB ポテンシャル曲面を作成した. シミュレーションは五つの温度 (50 K, 100 K, 150 K, 200 K, 300 K) で行った. 光電子スペクトルは準古典フランク-コンドン理論[4]を適用し, アニオンと中性クラスターのエネルギーの差 (Electron Binding Energy, EBE) の分布から求めた.

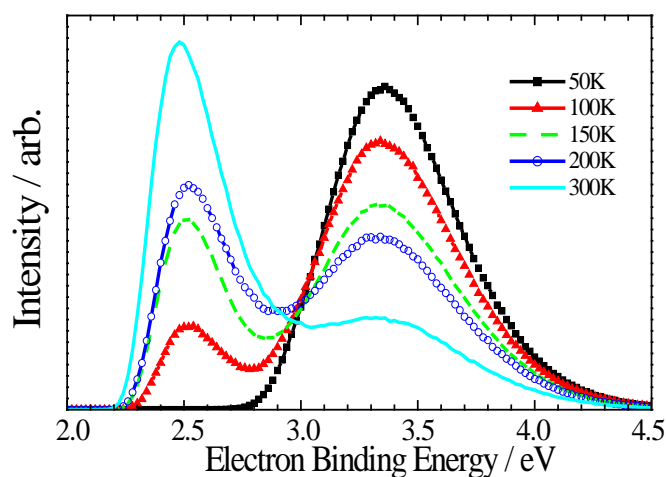


Fig.1 Photoelectron spectrum calculated at the B3LYP level of theory at five different temperatures. Basis sets are SDD for Au and 6-311+G(3df) for C and O.

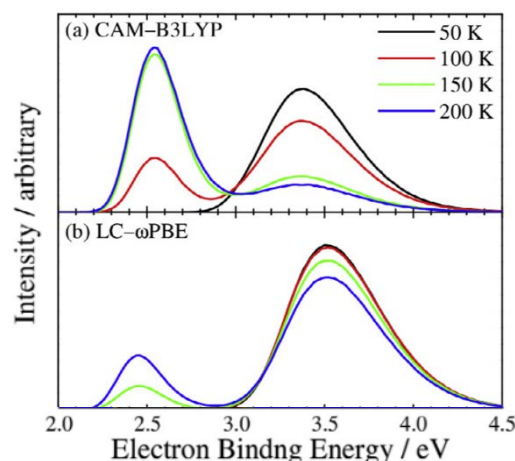


Fig.2 Photoelectron spectra calculated using at the different DFT levels of theory at four different temperatures. (a) CAM-B3LYP; (b) LC- ω PBE.

Fig. 1 に B3LYP で得られた光電子スペクトルを示す. Fig. 1 からスペクトルには温度依存性があることがわかる. また, 低エネルギーのピークが $(\text{Au}^-\cdot\text{CO}_2)$, 高エネルギーのピークが $(\text{Au}\cdot\text{CO}_2^-)$ を示している. Fig. 2 からは光電子スペクトルが用いた密度汎関数に強く依存していることがわかる. これは二つの異性体の相対エネルギーおよび, 異性体間の障壁の高さが変化することによるものである. 詳しい結果は当日発表する.

参考文献

- [1] X. Zhang, E. Lim, S. K. Kim, K. H. Bowen, *J. Chem. Phys.* **143** (2015), 174305–1.
- [2] M. Shiga, *Mol. Sci.* **5** (2011), A0038.
- [3] Y. Watabe, T. Miyazaki, E. Ozama, T. Takayanagi, Y. Suzuki, *Comp. Theo. Chem.* **1140** (2018), 56.
- [4] M. Lax, *J. Chem. Phys.* **20** (1952), 1752.