3P024

人工力誘起反応法による酸化アルミニウムクラスター生成機構に関する理論的研究

（北大院・総合化学 [1]、東大院・理 [2]、北大院・理 [3]）○武内直也 [1]、渡辺智美 [2]、前田理 [3]、佃達哉 [2]、武次徹也 [3]

A theoretical study on the generation mechanism of aluminum oxide clusters by the artificial force induced reaction method

（Hokkaido University[1], The University of Tokyo[2]）○Naoya Takeuchi[1], Tomomi Watanabe[2], Satoshi Maeda[1], Tatsuya Tsukuda[2], Tetsuya Taketsugu[1]

【研究背景】

クラスターは数個から数百個の原子からなり、バルクと異なる構造や機能を持つケースが報告されている。そのため、新しい材料としての応用に期待が持たれている。最近、渡辺と佃によって、二種類の安定な酸化アルミニウムクラスターが報告された[1]。それらの組成は、質量分析から $Al_{14}O^-$ および $Al_{15}O_2^-$ であることがわかっている。また、負イオン光電子スペクトルが測定されており、いくつかの推定構造に対する理論スペクトルとの比較から構造についても議論がなされている[1]。一方、一般にクラスターは非常に多数の局所安定構造を持つことが知られており、$Al_{14}O^-$ および $Al_{15}O_2^-$ についても、より網羅的な構造探索が望まれる。また、理論的に得た構造が本当に生成し得るのかどうかを確認するには、クラスターの生成経路も解明する必要がある。

そこで本研究では、Al_{15}^- と O_2 分子との反応経路を人工力誘起反応法[2,3]によって系統探索した。また、得られた安定構造の内でエネルギー的に生成し得る最安定構造に対して理論的な光電子スペクトルを計算し、実測スペクトルと比較した。

【計算手法】

反応経路自動探索には GRRM プログラムに実装されている人工力誘起反応法[2,3]を利用した。また、電子状態計算は Gaussian09 プログラムで行った。

まず、原料物質となる Al_{15}^- クラスターの安定構造探索を B3LYP/6-31G 法で行い、得られた安定クラスター構造を B3LYP+D3/6-311+G(2d)法で再最適化した。

次に、最安定 Al_{15}^- クラスター構造と O_2 分子との反応経路を B3LYP/6-31G 法で探索した。得られた遷移状態構造を B3LYP+D3/6-311+G(2d) 法で再最適化し、同計算レベルにおける固有反応座標を決定した。

得られた最安定 $Al_{15}O_2^-$ クラスター構造の光電子スペクトルを B3LYP/6-311+G(3df)法によって計算した。理論スペクトルは、様々なイオン化状態へのイオン化ポテンシャルを負イオンクラスターの軌道エネルギーから算出し、ピーク強度を一定としてガウス関数で幅付けすることで得た。このとき、B3LYP 法の軌道エネルギーの誤差を修正するために、負イオンクラ

スターと中性クラスターのエネルギー差と軌道エネルギーから求めた第一イオン化ポテンシャルが一致するように、理論スペクトル全体をシフトした。

【結果と考察】

図(a)は、Al_{15}^-と O_2 分子との間の反応によって最安定構造 MIN0 が生じる反応経路に沿ったエネルギープロファイルである。図には、安定構造(MIN)と遷移状態構造(TS)、および、それらの MIN0 からの相対エネルギー値が示されている。無限遠では O_2 分子は三重項状態であるが、これらが接近すると crossing と表記した三重項と一重項のポテンシャル面の交差領域を通ってスピンが反転する。一重項状態のポテンシャル面上には反応障壁は存在せず、大きな構造変化を伴って直接 MIN3 が生じる。さらに、MIN3 から MIN0 までの経路上の反応障壁がどれも非常に低くなっていることと併せて考えると、MIN0 まで反応が容易に進行すると結論づけることができる。

MIN0 が生じていることを確認するために、MIN0 の光電子スペクトルを理論計算し、実測スペクトル(図 b)と得られた理論スペクトル(図 c)とを比較した。これらを比較すると、理論スペクトルは実測のピークの立ち上がりや減衰の特徴を再現できている。さらに詳しく見ると、スペクトルの肩などの特徴に関しても、定性的に再現できていると言える。従って、本研究で得られた最安定構造 MIN0 が、渡辺と佃が観測に成功したクラスターの構造であると提案できる。当日は候補となるいくつかの構造についても理論スペクトルを比較し MIN0 が妥当であることをさらに補強する。また、$Al_{14}O^-$の構造についても議論する。

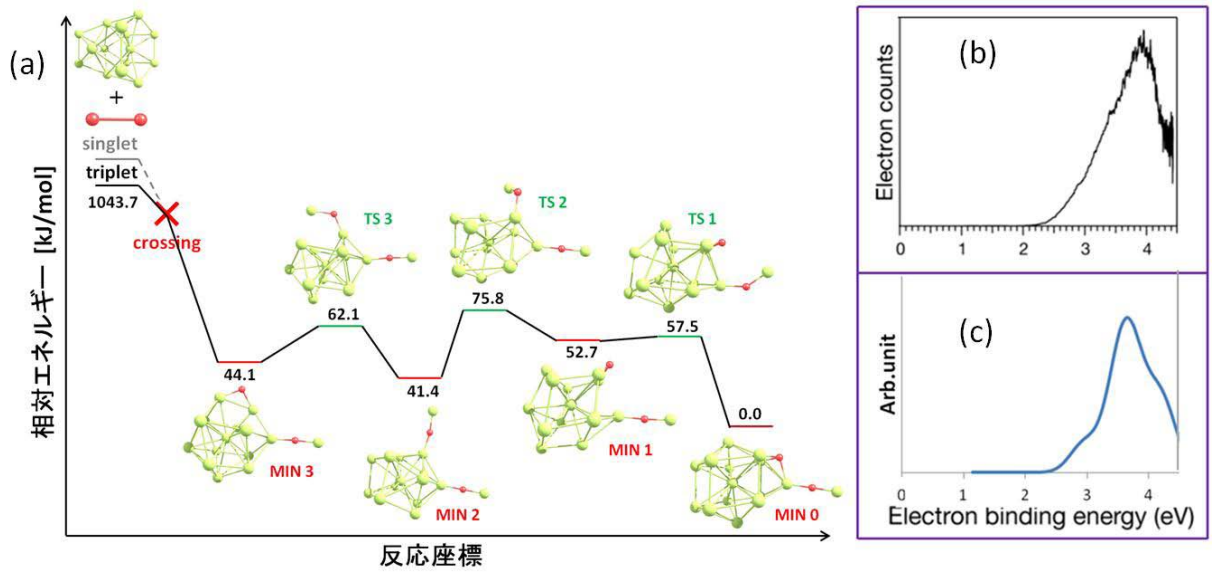

図 (a) $Al_{15}O_2^-$の生成経路に沿ったエネルギープロファイル、(b) $Al_{15}O_2^-$の実測光電子スペクトル[1]、(c) MIN0 に対する理論光電子スペクトル

【参考文献】

[1] Watanabe, T.; Tsukuda, T. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 6664.

[2] Maeda, S.; Morokuma, K. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 241102.

[3] Maeda, S.; Taketsugu, T.; Morokuma, K. *J. Comput. Chem.* **2014**, *35*, 166.