

アニオンの光電子スペクトルの理論計算

¹埼玉大理, ²日本原子力研究開発機構

○渡部祐也¹, 宮崎貴暉¹, 小座間瑛記¹, 高柳敏幸¹, 志賀基之²

Theoretical calculation of photoelectron spectrum of anion

○Yuya Watabe¹, Takaaki Miyazaki¹, Eiki Ozama¹, Toshiyuki Takayanagi¹, Motoyuki Shiga²

¹ Department of Chemistry, Saitama University, Japan

² JAEA, Japan

【Abstract】 Bowen and coworkers have recently found two peaks in their photoelectron spectrum of an $(\text{Au-CO}_2)^-$ anion[1]. They have concluded that these two peaks correspond to the two structures where excess electron localizes around Au atom or CO_2 molecule. In this work, we have performed theoretical study of the photoelectron spectrum to interpret them. We have used Path-Integral Molecular Dynamics (PIMD) method, which can describe the nuclear quantum effect and temperature effect. As a result, we found that the structural change occurs between two isomers of the $(\text{Au-CO}_2)^-$ anion depending on temperature. In addition, the result suggests that the experimental spectrum may contain the information of around the transition state structure.

【序】 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た。彼らは、電子状態計算を用いて、これら2つピークは、一方は余剰電子が Au 原子上に局在した構造 $(\text{Au}^-\cdot\text{CO}_2)$, もう一方では CO_2 分子上に局在した構造 $(\text{Au}\cdot\text{CO}_2^-)$ に相当すると結論した。本研究では核量子効果を取りこむことができる経路積分分子動力学法を用い、実験で得られた光電子分光スペクトルの理論的解釈を試みた。その結果、温度に依存して2つの $(\text{Au-CO}_2)^-$ アニオンの異性体が生じることが分かった。また、実験で得られた光電子スペクトルは遷移状態の情報を含んでいるかもしれないと私たちは推測した。

【方法 (実験・理論)】

経路積分分子動力学法は、有限温度において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の一つである。1つの粒子を、 P 個の古典粒子をバネで円状に繋いだリングポリマーで表す。 N 個の粒子系の場合には、古典的なリングから成る NP 粒子系を以下に示すような有効ポテンシャル V_{eff} 上でサンプリングすることで、量子系の統計平均を得ることができる^[2]。

$$V_{eff}(\mathbf{r}_{1,1}, \dots, \mathbf{r}_{N,P}) = \sum_{s=1}^P \left\{ \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \left(\frac{mP}{\beta^2 \hbar^2} \right) (\mathbf{r}_{i,s} - \mathbf{r}_{i,s-1})^2 + \frac{1}{P} U(\mathbf{r}_{1,s}, \dots, \mathbf{r}_{N,s}) \right\}$$

ここで、 β は逆温度($\beta=1/kT$), $r_{i,s}$ は原子 i の s 番目のビーズの位置である。ポテンシャル $U(\mathbf{r})$ に相当する $(\text{Au-CO}_2)^-$ アニオンのポテンシャル曲面は、二状態の Empirical-Valence-Bond (EVB) scheme を用いて作成した。中性クラスターについては 2000 点のランダム構造における B3LYP の電子エネルギー計算を元にフィッティングを行い、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 Lax 氏らによって開発された準古典フランク-コンドン理論^[3]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) の分布から得た。

【結果・考察】

Fig.1 は $(\text{Au-CO}_2)^-$ アニオンの二つの異性体を最高占有軌道とともに図示したものである。(a) は $(\text{Au}\cdot\text{CO}_2^-)$ であり, AuC 距離は 2.3 Å である。(b) は $(\text{Au}^-\cdot\text{CO}_2)$ であり, AuC 距離は 3.3 Å である。Fig.2 は作成したポテンシャルと B3LYP レベルから得られたポテンシャルを描いたものである。

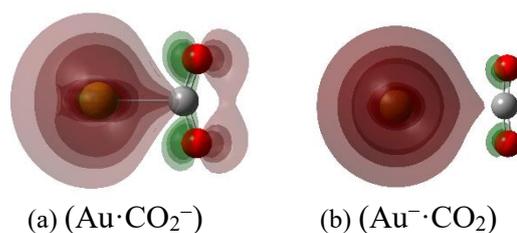


Fig. 1 The highest energy molecular orbitals for the two isomers are shown with isovalues being 0.06, 0.04 and 0.02.

得られた光電子スペクトルが Fig.3 である。Fig.3 からスペクトルには温度依存性があることがわかる。50 K では一つのピーク (EBE = ~3.3 eV) しか現れていないのに対して, 150 K と 200 K では二つのピーク (EBE = ~2.3 eV, ~3.3 eV) が現れている。さらに 300 K では一つのピークが小さくなっており, 高温になるにつれて $(\text{Au}^-\cdot\text{CO}_2)$ の分布が重要になってきていることがわかる。これはエントロピー的要因によるものと思われる。また, 温度が上がるにつれて二つのピーク間 (EBE = ~2.7 eV) の分布が増加している。これは温度上昇に伴い, 二つの異性間のエネルギー障壁を超えることができるようになったからであると考えた。

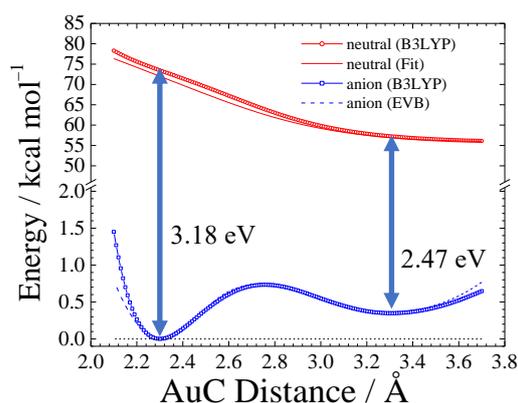


Fig. 2 Minimum potential energy profile of the $(\text{Au-CO}_2)^-$ anion system obtained at the B3LYP level of theory. Basis sets are SDD for Au and 6-311+G(3df) for C and O.

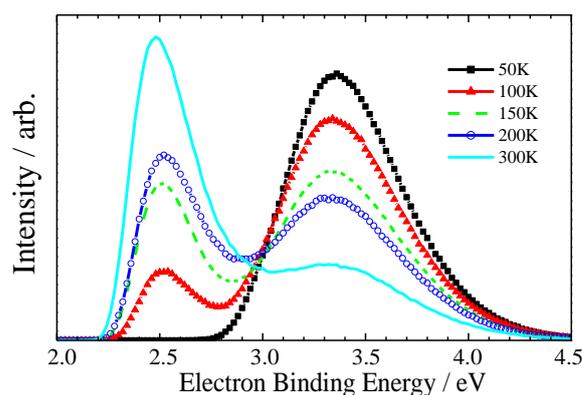


Fig. 3 Spectrum calculated at five different temperature.

【参考文献】

- [1] X. Zhang, E. Lim, S. K. Kim, K. H. Bowen, *J. Chem. Phys.* **143** (2015) 174305–1–6.
- [2] M. Shiga, *Mol. Sci.* **5** (2011), A0038.
- [3] M. Lax, *J. Chem. Phys.* **20** (1952) 1752–1760.