

Ne matrix 中の銅原子の電子状態

(中京大学情報理工¹、中京大学国際教養²、名古屋市システム自然科学³、中京大学人工知能高等研究所⁴) 秦野 やす世¹、山本 茂義²、舘脇 洋^{3,4}

Lower excited states of a Cu atom in a Ne matrix

(School of Information Sciences and Technology, Chukyo University¹, School of International Liberal Studies, Chukyo University², Graduate School of Natural Sciences, Nagoya City University³, Institute of Advanced Studies in Artificial Intelligence, Chukyo University⁴) Yasuyo Hatano¹, Shigeyoshi Yamamoto², Hiroshi Tatewaki^{3,4}

[これまでの実験]

実験による貴金属クラスターの不活性ガスマトリックス中の電子状態の研究は 1960 年代末に始まる。2011 年までに数十は下らない報告があり、銅原子を含む系に限っても 1970-2011 年の間に 15 の報告がある。なかでも Ne マトリックス中の銅原子の電子状態は興味深い。というのは Ar、Kr、Xe マトリックス中では Cu $4s^1$ (基底状態) $\rightarrow 4p^1$ (励起状態)に対応する 3 励起状態が観測されるが、Ne マトリックス中では観測される状態数が 3 であつたり 4 であつたりする。表 1 に Ne マトリックス中並びにガス状 Cu 原子の $4s^1 \rightarrow 4p^1$ 励起エネルギーを掲げる。

Table 1 Experimental Cu $4s^1 \rightarrow 4p^1$ -like excitation energy (cm^{-1}) in Ne Matrix.

Author	Year	Spectra (cm^{-1})					
Armstrong <i>et al.</i>	1980		32000	32400		33100	
Kolb <i>et al.</i>	1984	31746	32173.4	32528.3	32891.3		
Lecoultre <i>et al.</i>	2011	31778.2		32504.1		33391.3	34036.6
Experimental Cu $4s^1 \rightarrow 4p^1$ excitation energy (cm^{-1}) in gaseous Cu							
Moore	1952	30535.3	30783.7	30783.7			

直感的には p 軌道は 3 重に縮退しているから、 $4s^1 \rightarrow 4p^1$ から生ずる励起状態は多くて 3 となる。平均励起エネルギー(LS 結合)は Cu 原子の場合 30700.9 cm^{-1} 、Ne マトリックス中では Armstrong *et al.* の場合で 32500 cm^{-1} であり気相の実験とは 1799 cm^{-1} の差がある。他の実験でも平均励起エネルギーは 32300 cm^{-1} 、あるいは 32900 cm^{-1} である。従って Ne マトリックスの $4s^1 \rightarrow 4p^1$ 励起エネルギーの大きさへの影響は 1800 cm^{-1} 程度として良いであろう。ここでは a) Ne マトリックス中の 4 個の $4s^1 \rightarrow 4p^1$ 励起状態の存在、b) 1800 cm^{-1} 程度の励起エネルギーのブルーシフトを問題とする。

[Cu 原子の電子状態]

電子状態の計算方法は SCF、CASSCF、MCQDPT2、Spin-orbit-CI(SOCI)である。基底関数は古賀-舘脇のそれを Raffenetti-Huzinaga の方法で縮約化し Noro らの電子相関用の基底を加えた [15,15,15,15,1,1,1,1,1/8,8,1,1,1,1,1/5,1,1,1,1/2,1/2]である。LS 結合下で MCQDPT2 計算を行うと Cu $4s^1 \rightarrow 4p^1$ 励起エネルギー値は 28271.1 cm^{-1} となり実験値 30700 cm^{-1} との差は 2430 cm^{-1} ある。この

誤差は Ne マトリックス中の Cu 原子の励起に於いても保持されると考えこの誤差の補正を常に行う。気相実験では Cu $4p^1\ ^2P_{1/2}$ と $^2P_{3/2}$ が観測され励起エネルギーは各々 30535.3 cm^{-1} と 30783.7 cm^{-1} である。MCQDPT2 で得られた LS 結合下での励起エネルギーに 2430 cm^{-1} の修正を施しさらに SOCI で得られた LS 項の補正を行うと $4p^1\ ^2P_{1/2}$ と $^2P_{3/2}$ の計算値は 30575.7 cm^{-1} と 30765.2 cm^{-1} となりほぼ完全に実験値を再現する。

[Ne マトリックス中の Cu の電子状態]

Ne マトリックス中で Cu 原子がどこに存在するのかは未解決のままである。Ne マトリックスは fcc 構造を持つが Ne の一つを Cu で置き換え最も近くにある 12 個の Ne 原子を考慮に入れた計算を行った。格子間隔を実験のそれに固定した MCQDPT2 によるブルーシフトは 6170 cm^{-1} であり実験値 1800 cm^{-1} の 3.4 倍程度となった。Cu-Ne 間の最適化を行うとブルーシフトは 1171 cm^{-1} となり実験値に近づくが Cu-Ne 間が 8.666 bohr となり第 2 近接 Ne と Cu の距離 8.704 bohr とほぼ同じになる。現実にこの様な変化が Ne マトリックス中で起こっているとは考えにくい。そこで Ne マトリックスには Ne 原子が所定の位置に存在しないという空洞モデルを採用する。Cu 原子を中心に置き 12 個の最近接 Ne 原子層を取り除き第 2 近接-第 5 近接 Ne 原子層を考慮に入れたクラスターで Ne マトリックスを近似する。このクラスターは 66 個の Ne 原子で構成され $\text{Ne}_{(0|6|24|12|24)}$ と表される。”|”で分離される整数は n 近接層の Ne 数を表す。 $\text{Ne}_6_{(0|6|0|0|0)}$ 、 $\text{Ne}_{30}_{(0|6|24|0|0)}$ 、 $\text{Ne}_{42}_{(0|6|24|12|0)}$ 、 $\text{Ne}_{66}_{(0|6|24|12|24)}$ と変化させ軌道エネルギー、ブルーシフト等の物理量の変化を調べ $\text{Ne}_{66}_{(0|6|24|12|24)}$ は十分に Ne マトリックスを近似できることが示されたがここでは割愛する。表 2 に Ne マトリックス中の Cu $4s^1 \rightarrow 4p^1$ 的励起状態の励起エネルギーを掲げる。なお Ne の基底関数は Tatewaki-Koga の最小基底(53/5)である。

Table 2 Theoretical Cu $4s^1 \rightarrow 4p^1$ -like excitation energy (cm^{-1}) given by Mod-MCQDPT2 + SO

Cu in Ne_x	Year	Spectra (cm^{-1})					
Cu in Ne_{66}	2012		32153.4	32402.8 ^a	32405.8		
CuNe_{a1} in Ne_{66}	2012	31764.3	31935.8			33492.2	
$\text{CuNe}_a\text{Ne}_{a2}$ in Ne_{66}	2012	31677.6		32501.5			34139.1

$\text{Ne}_{66}_{(0|6|24|12|24)}$ 中の Cu $4s^1 \rightarrow 4p^1$ 励起は 32153 cm^{-1} と 32403 cm^{-1} と 32406 cm^{-1} の 3 状態に分かれるが後ろの 2 状態は極めて近いので実質上は 2 状態に分離していると見た方が良さそうである。計算によるこの励起エネルギーは表 1 の Armstrong 等による 32000 cm^{-1} と 32400 cm^{-1} にきわめて近い。ブルーシフトは実験値 1799 cm^{-1} に対して計算値 1619 cm^{-1} である。Cu の他に $\text{Ne}_{66}_{(0|6|24|12|24)}$ に Ne を 1 個あるいは 2 個を加え励起エネルギーを計算した。結果を表 2 の 3, 4 行目に掲げる。Armstrong 等の 33100 cm^{-1} にある状態は、計算の $\text{Ne}_{66}_{(0|6|24|12|24)} + \text{Ne}_1$ 個系の 33492 cm^{-1} にある状態に対応すると解釈できる。Kolb 等の 32891 cm^{-1} にある状態を除き表 2 の励起エネルギーにより表 1 の実験による励起エネルギーは全て説明できる。

[結論]

実験による Ne マトリックス中の Cu $4s^1 \rightarrow 4p^1$ スペクトルは 10–12 個の Ne 原子が取り去られた空洞系に取り込まれた Cu 原子の $4s^1 \rightarrow 4p^1$ 遷移によるスペクトルと結論する。