

1P008

クロム 2 量体正イオンの電子基底状態：対称性に基づいた考察

(コンボン研¹, 横浜市大², 豊田工大³, 九大⁴)

○江頭和宏¹, 山田裕里佳², 北 幸海², 立川仁典², 寺崎 亨^{3,4}

Ground Electronic State of the Chromium Dimer Cation:

Consideration based on Symmetry

(Genesis Research Institute, Inc.¹, Yokohama City Univ.², Toyota Technological Institute³,

Kyushu Univ.⁴) ○Kazuhiro Egashira¹, Yurika Yamada², Yukiumi Kita², Masanori

Tachikawa², Akira Terasaki^{3,4}

【序】クロム原子は基底状態で $3d$ 、 $4s$ 軌道が共に半閉殻である $3d^5 4s^1$ の電子配置を有するため、 $6 \mu_B$ もの大きなスピン磁気モーメントを持つが、バルクでは反強磁性を示す。このため、クロムクラスターの磁性はサイズや電荷によって変化することが示唆されている。2 量体に話を絞ると、中性 Cr_2 および負イオン Cr_2^- は共に低スピン状態（それぞれ $^1\Sigma_g^+$ と $^2\Sigma_u^+$ ）であることが判明しているが、正イオン Cr_2^+ に関しては、密度汎関数理論計算によると、最安定な状態として強磁性的状態と反強磁性的状態とが近接しており[1,2]、電子基底状態が確定していない。

これまで、主に吸収スペクトルの結果から、 Cr_2^+ の電子基底状態は強磁性的であろうと推定し報告してきたが、今回、精密な量子化学計算と組み合わせることで、より詳細な検討を行なう。

【実験ならびに計算】既報の手法により[3]、光解離分光法で吸収スペクトルを測定した。また、Gaussian 09 プログラムを用いて計算を行なった。電子基底状態の決定には CCSD(T)/cc-pVQZ レベル、吸収スペクトルの計算には EOM-CCSD/aug-cc-pVQZ レベルを用いた。

【結果と考察】1. 電子基底状態：結合エネルギーのクラスターサイズ依存性[4]や X 線吸収スペクトル[5]の結果より、 Cr_2^+ の結合は専ら $4s$ 電子が担っていて、 $3d$ 電子は各原子に局在しており、 $3d^5$ 配置を保持していることが報告されている。これらの実験結果を踏まえると、 Cr_2^+ の電子配置は形式的に $[Ar_2](3d\sigma_g)^1(3d\pi_u)^2(3d\delta_g)^2(3d\delta_u)^2(3d\pi_g)^2(3d\sigma_u)^1(4s\sigma_g)^1$ と書き表せ、電子状態の軌道部分は Σ_u^+ であると考えられる。加えて、可能なスピ

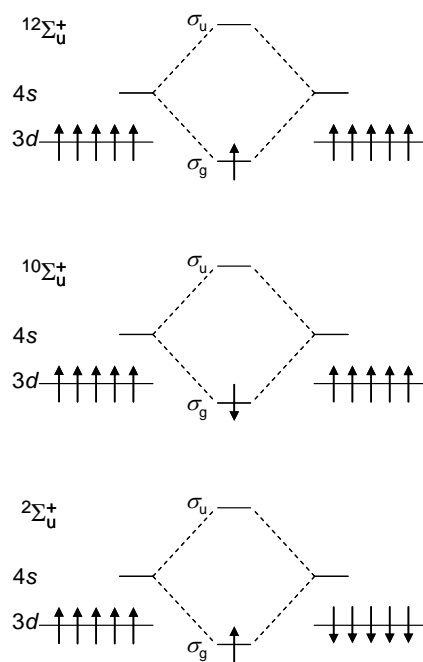


図 1 Cr_2^+ の電子基底状態の候補

ン多重度 $2S+1$ は以下の3つに限られる。即ち、図1に示すように、(1) 各原子の $3d$ 電子が反平行に整列している2重項、(2) 各原子の $3d$ 電子は平行に整列しているが、 $4s$ 電子がそれらと反平行である10重項、(3) 全ての電子が平行に整列している12重項、である[6]。候補を $^2\Sigma_u^+$, $^{10}\Sigma_u^+$, $^{12}\Sigma_u^+$ の3つに絞った上で、CCSD(T)/cc-pVQZ レベルの計算を行なったところ、12重項状態 $^{12}\Sigma_u^+$ が最安定であるという結果を得た[6]。

2. 解離極限と吸収スペクトル: Cr_2^+

のspin多重度が12であるため、相関するCrと Cr^+ はそれぞれ基底状態の 7S と 6S であると言える(Wigner-Witmer 相関則)。さらに、許容遷移による電子励起状態も12重項のものに限られることになる。例えば、解離極限 $\text{Cr}(^7S) + \text{Cr}^+(^6S)$ を基準にしてエネルギー的に3.0 eV高いところまで(電子基底状態の Cr_2^+ のポテンシャルの底からは4.3 eVまで)の間には、14の解離極限が存在するが、そのうち、Crと Cr^+ とがそれぞれ7重項・6重項であって12重項の Cr_2^+ を形成し得るのは3つだけである。このことは、遷移可能な電子励起状態が少ないため、 Cr_2^+ の可視・紫外吸収スペクトルが簡素なものになることを示唆する。

図2(a)に光解離分光法によって得られた吸収スペクトル、同(b)に

EOM-CCSD/aug-cc-pVQZ レベルで得られた計算結果を示す。2 eV 近傍の吸収は直接解離性の $^{12}\Sigma_g^+ \leftarrow ^{12}\Sigma_u^+$ 遷移と帰属され、これは光解離収率が1であるという実験結果とも合致する[3]。さらに広範囲での吸収スペクトル測定を進めており、 Cr_2^+ の電子基底状態が $^{12}\Sigma_u^+$ であることの確証を得たいと考えている。

【参考文献】

- [1] N. Desmarais, F. A. Reuse, and S. N. Khanna, *J. Chem. Phys.* **112**, 5576 (2000).
- [2] G. L. Gutsev and C. W. Bauschlicher, Jr., *J. Phys. Chem. A* **107**, 4755 (2003).
- [3] 江頭、伊藤、寺崎 第5回分子科学討論会 3P071 (2011).
- [4] C.-X. Su and P. B. Armentrout, *J. Chem. Phys.* **99**, 6506 (1993).
- [5] J. T. Lau, K. Hirsch, A. Langenberg, J. Probst, R. Richter, J. Rittmann, M. Vogel, V. Zamudio-Bayer, T. Möller, and B. von Issendorff, *Phys. Rev. B* **79**, 241102 (2009).
- [6] Y. Yamada, K. Hongo, K. Egashira, Y. Kita, U. Nagashima, and M. Tachikawa, *Chem. Phys. Lett.* **555**, 84 (2013).

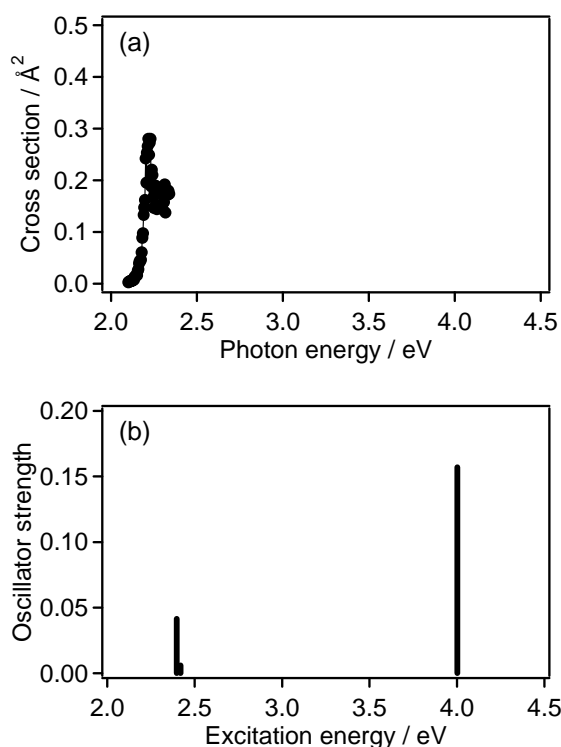


図2 Cr_2^+ の吸収スペクトル (a) 光解離分光法 (b) EOM-CCSD/aug-cc-pVQZ 計算