

Mn₂O⁻の電子および幾何構造*

(東大院理・豊田工大) ○登野健介、寺寄 亨、太田俊明、近藤 保

【序】

サイズの小さなマンガングラスター (Mn_N) 中では、マンガン原子の 4s 軌道と 3d 軌道がほとんど混成しないため、隣り合う原子同士の結合は非常に弱い。その結果、各原子上に大きな局在スピンの残り、隣接原子間で弱くスピン結合している。最近の我々の研究で [1,2]、Mn₂⁺や Mn₃⁺のようなサイズの小さなクラスターイオンでは、この大きな局在スピンの強磁性的に結合し、反強磁性体である固体マンガンは対照的な磁気特性を示すことが明らかになった。本研究では、異種原子との化学反応による Mn_N の磁気特性の変化に注目した。Mn_N が酸素や窒素などの原子と反応すると、Mn 4s 殻から電子が奪われ、Mn-Mn 結合が強くなる結果、Mn-Mn 間のスピン結合が変化すると考えられる。今回は、Mn₂ と酸素負イオンの反応に着目し、光電子分光法と密度汎関数法を用いて Mn₂O⁻ の電子構造を調べた結果を報告する。

【実験】

レーザー蒸発法により Mn₂O⁻ を発生させ、質量選別の後、3.49 eV の励起光を用いて光電子スペクトルの測定を行った。また、密度汎関数法を用いて Mn₂O⁻ の構造最適化と電子束縛エネルギー計算を行った。

【結果と考察】

図 1(a) に Mn₂O⁻ の光電子スペクトルを示す。電子束縛エネルギー 1.7、1.9、2.2 eV に 3 本のピークが観測された (図中の X、A、B)。これらのピーク位置は、最安定な高スピン異性体 (合計スピン $S = 11/2$) の電子束縛エネルギー計算値とよく対応している [図 1(b)]。また、この高スピン異性体についての計算によると、3 eV 以下の束縛エネルギーを持つ電子は 3 個だけであり、実験結果をよく再現

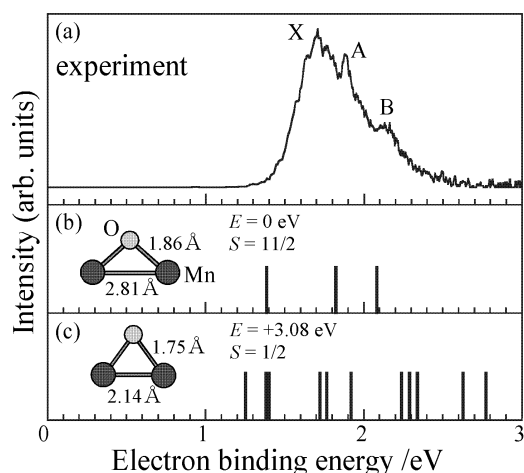


図1 (a): Mn₂O⁻ の光電子スペクトル。3.49 eV の励起光を用いて測定した。(b): 密度汎関数計算で得られた Mn₂O⁻ の最安定異性体の幾何構造と電子束縛エネルギー。相対エネルギー (E) と合計スピン (S) の値を示した。(c): 準安定な低スピン異性体についての計算結果。

している。これに対し、図 1(c)に示した準安定な低スピン異性体 ($S = 1/2$) では、3 eV 以下の領域に 10 個以上の電子が密集しており、実験結果と大きく食い違っている。以上の結果から、高スピン異性体 [図 1(b)] の電子・幾何構造は、実際の Mn_2O^- のものをよく再現していると考えられる。この異性体は合計スピンの $S = 11/2$ と大きく、各マンガン原子上の局在スピンの Mn-Mn 間で強磁性的に結合していると考えられる。

電子構造をさらに詳しく調べるため、 Mn_2O^- の電子状態密度を計算した (図 2)。多数スピン状態のみが完全に占有されている $\text{Mn } 3d$ 殻のため、 Mn_2O^- の電子構造は大きくスピン偏極している。そして、 $\text{Mn } 3d$ 殻の 10 個の多数スピン電子と、 $\text{Mn } 4s$ 殻に残った電子 1 個分のスピンにより、 Mn_2O^- は $11 \mu_B$ のスピン磁気モーメントを持つ。スピン偏極したマンガンの電子状態とは対照的に、 $\text{O } 2p$ 殻は閉殻になっており、スピン偏極していない。つまり、酸素原子は形式的に O^{2-} とみなすことができ、 Mn_2 の $4s$ 電子 1 個が $\text{O } 2p$ 軌道に移動したことにより、 $\text{Mn}_2^+ \cdots \text{O}^{2-}$ のイオン結合が形成されている。しかし、 $\text{O } 2p$ と $\text{Mn } 3d, 4s$ との軌道混成も顕著であり、共有結合的な相互作用も認められる。

理論計算によると、 Mn_2 および Mn_2^+ の強磁性的な異性体と反強磁性的な異性体では、結合エネルギーの差はそれぞれ約 0.4 eV、0.5 eV である [1,3]。これに対し、 Mn_2O^- の場合、その差は 3.08 eV になっている [図 1(b), (c)]。したがって、 Mn_2 が酸素と反応することで、 Mn-Mn 間の強磁性的なスピン結合が強められることがわかった。また、 Mn_2O^- 中の Mn-Mn 間スピン結合には、 Mn-O 結合を介した相互作用が重要な働きをしていることが示唆される。

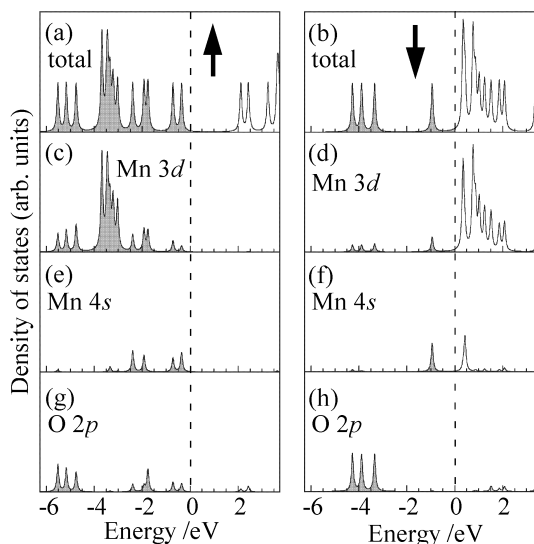


図 2 (a),(b): 密度汎関数計算で得られた Mn_2O^- の電子状態密度。(c),(d): 電子状態密度のうち、 $\text{Mn } 3d$ 軌道が寄与する部分。(e),(f): $\text{Mn } 4s$ 軌道が寄与する部分。(g),(h): $\text{O } 2p$ 軌道が寄与する部分。

【参考文献】

- [1] A. Terasaki *et al.*, J. Chem. Phys. **114**, 9367 (2001).
- [2] A. Terasaki *et al.*, J. Chem. Phys. **118**, 2180 (2003).
- [3] N. Desmarais *et al.*, J. Chem. Phys. **112**, 5576 (2000).

*本研究は (株) コンボン研究所の研究プロジェクトの一環として行われた。