

2Cp13

マンガン、クロムおよびそれらの酸化物のクラスターに発現する 強磁性スピン結合*

(豊田工大・(株)コンポン研・東大院理) ○寺 亨・登野健介・近藤 保

【序】開殻 $3d$ 軌道を持つ遷移金属は、固相において常磁性、反強磁性、強磁性の、各元素に固有の磁性を示すが、磁気体積効果の例のように、結晶構造など原子の配置環境によって同一の元素においても磁性が大きく変化することが知られている。このことから、少数原子系であるクラスターでは、固体とは異なる幾何構造や表面原子の寄与が大きいことなどが原因となって、独特の磁気構造が発現することが期待される。このような特異性の例を、マンガunkラスタ、クロムクラスターおよびその酸化物を取り上げて報告する。マンガンとクロムはともに固相において基本的には反強磁性体であるが、小さなサイズのマンガunkラスタイオンでは局在スピが強磁性的に結合すること[1,2]、反強磁性スピン結合のクロム 2 量体がひとたび酸素原子と反応すると強磁性結合に転じること[3,4]を見出した。

【マンガunkラスタイオン】

実験・解析手順 レーザ蒸発法により生成したマンガunkラスタイオン (Mn_n^+ ; $n = 2 - 4$) をサイズ選別し、赤外-近紫外領域で光解離作用スペクトルを測定した。Mn 原子間の結合が弱いため、このエネルギー領域の光子を吸収したクラスターは直ちに解離する。したがって、これは光吸収スペクトルに相当する。得られたスペクトルの解析では、量子化学計算で構造最適化と遷移エネルギー、振動子強度計算を行った。電子交換・相関エネルギーを適切なレベル (mPW1PW91) で取り扱うことによって実験結果を再現することができ、その結果、スピン多重度を含む電子構造を得た。

結 果 光吸収スペクトルの測定・解析から、 Mn_2^+ と Mn_3^+ のスピン磁気モーメントは、それぞれ $11 \mu_B$ 、 $16 \mu_B$ (μ_B : ボア磁子) であった。これらの結果は、各原子に局在した約 $5 \mu_B$ のスピが強磁性的に結合していることを示し、固体マンガンが反強磁性体であることとは対照的である。一方、 Mn_4^+ は、全ての局在スピが揃った状態 ($21 \mu_B$) と 1 つが反平行の状態 ($9 \mu_B$) とがエネルギー的に拮抗し、反強磁性相への過渡サイズであることが示唆された。

考 察 これら小さなサイズのマンガunkラスタが強磁性を示す機構を電子構造・幾何構造をもとに考察した。 Mn_2^+ では、その電子構造から電子配置は $(3d)^{10}(4s\sigma_g)^2(4s\sigma_u^*)^1$ であると考えられる。つまり原子同士は $4s$ 電子を共有して弱く結合している。一方、 $3d$ 電子は非結合性で各原子上に局在し、1 原子当たり $5 \mu_B$ のスピン磁気モーメントを担っている。この際に、原子内 $3d$ - $4s$ 電子間の交換相互作用が強いために、Mn 原子上の局在 $3d$ 電子同士が共有された $4s$ 電子を介して強磁性的に結合する。 Mn_3^+ の振る舞いも同様に考えることができる。以上のように、原子間結合が弱いために大きな局在スピ

が生じ、強い s - d 交換相互作用によってそれらが強磁性的に結合して巨大なスピン磁気モーメントを発現する機構が明らかになった。

【クロム 2 量体酸化物負イオン】

実験・解析手順 レーザー蒸発法により生成したクロム酸化物クラスター負イオン (Cr_2O_n^- ; $n = 1 - 3$) をサイズ選別し、3.49 eV の紫外レーザー光を照射して光電子スペクトルを測定した。この結果を解析するために、GGA (generalized-gradient approximation) レベルの密度汎関数法で最安定構造と電子束縛エネルギーを計算し、光電子スペクトルのシミュレーションを行った。得られた電子構造に基づいて磁気特性を議論した。

結 果 Cr_2O_n^- ($n = 1 - 3$) のスピン磁気モーメントはそれぞれ $9 \mu_B$, $9 \mu_B$, $7 \mu_B$ であった。 Cr_2O^- と Cr_2O_2^- では各原子上の局在スピン約 $4.5 \mu_B$ が強磁性的に結合していることを示している。 Cr_2O_3^- においても、全スピンはやや減少するが、依然として強磁性的である。一方、 Cr_2^- のスピン磁気モーメントは $1 \mu_B$ であり、原子間のスピン結合は反強磁性的であった。このように、酸素原子の有無でスピン結合が反転するという結果を得た。

考 察 Cr 原子の基底状態の電子配置は $3d^4 4s^1$ (5S) であり、 $6 \mu_B$ の大きな磁気モーメントを持つ。この電子配置から予想されるように原子同士は結合しやすく、形式上、結合次数 6 の結合を作る。 Cr_2 では、すべての最外殻電子が対を作り、スピンは打ち消し合う。これは、奇数電子系で電子 1 個分のスピンが残ることを除いて、 Cr_2^- においても同様である。これに対して、酸素原子 1 個が付加した Cr_2O^- では、O 原子が Cr 原子間を架橋する。すると、Cr 原子の $3d$ 電子の一部が電子受容性の高い O 原子の $2p$ 軌道へ移動し、 $\text{Cr}_2^+ \dots \text{O}^{2-}$ の電荷分布を形成する。この際、双方の Cr 原子から移動する電子は互いに同じスピン状態である。このような O 原子を介した相互作用により、結果的に局在スピン同士が強磁性的に結合する。これは、 Cr_2O_2^- にもあてはまる機構である。一方、 Cr_2O_3^- では第 3 の O 原子が架橋位置ではなく片方の Cr 原子に結合し、その原子上の局在スピンの減少する。そのために全スピンは低下するが、Cr-Cr 間のスピン結合は強磁性的である。このように、局在スピンが反平行に結合するクロム 2 量体において、ひとたび酸素原子と反応することにより、固相における超交換相互作用と類似した機構が働いて強磁性スピン結合が発現することが明らかになった。

*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。

[1] A. Terasaki et al., J. Chem. Phys. **114**, 9367 (2001).

[2] A. Terasaki et al., J. Chem. Phys. **118**, 2180 (2003).

[3] K. Tono et al., Phys. Rev. Lett. **90**, 133402 (2003).

[4] K. Tono et al., submitted to J. Chem. Phys.