

Cr₂ⁿ (n = 0, +1, -1)および(Cr₂O)⁻の構造・電子状態と

磁氣的相互作用に関する理論的研究

(阪大院理・豊田工大[†]) 北河康隆・庄司光男・小泉健一・前田絵美・

奥村光隆・寺寄亨[†]・登野健介[†]・山口兆・近藤保[†]

【序】 遷移金属を微小クラスター化すると、反応性や物性においてバルクとは異なるユニークな性質が現れることが分かりつつある。この背景には、(サブ) ナノサイズレベルの金属クラスターの生成技術の進歩や分子ビーム測定などの実験技術の進歩があり、原子数個レベルの測定も可能となっている。一方、量子力学計算は、このような比較的小さな遷移金属クラスターを電子相関を考慮しつつフルモデル計算を行えることから、この学問領域での実験および理論計算の相補的な研究は有効なアプローチである[1]。実際、近年では、M₂、M₂⁺、M₂⁻ (M=Cr, Mn, …) などの遷移金属2量体や M_N^{m+} (N≥3, m≥1) クラスターなどの光電子分光実験、ESR、MCD 測定などが進展し、その分子構造、電子構造やスピン状態が密度汎関数法の計算結果と対比させながら解析されている。

磁性は3d遷移金属において最も注目される物性の一つである。一般にバルクではFeやCoなどは強磁性となる一方、CrやMnでは反強磁性を示すことが知られている。しかし近年ではCr₂⁺、Mn₂⁺などが強磁性的相互作用を示すことが報告されている。最近、近藤等の実験および理論計算によりCr₂O、Mn₂Oなどが強磁性的なスピン構造を有することが報告された[2]-[4]。そこで、本研究ではそれらの電子構造の詳細を明らかにするために、遷移金属クラスターの価数、構造、電子状態と磁氣的相互作用の関係を、量子化学計算により求めた。

【計算】 本研究では遷移金属の中でもCrクラスターに着目し、Cr2量体およびCr₂OクラスターのBroken Symmetry (BS) 密度汎関数(DFT)法による理論計算を行った。まず、図1(a)に示したCr2量体イオン(Cr₂ⁿ, n = 0, +1, -1)の結合エネルギーおよび磁氣的相互作用の原子間距離(R)依存性を調べた。エネルギーに関してはBS法特有の高次のスピン混入を取り除くスピン射影(AP)法も併用した。続いて、図1(b)に示したCr₂Oの構造最適化を行い、各スピン構造(高スピン状態あるいは低スピン状態)での安定化構造と磁氣的相互作用を求

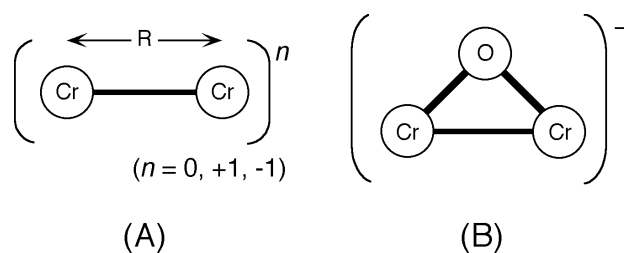


図1 本研究で用いた(A)Cr₂ⁿ (n = 0, +1, -1) クラスターおよび(B)Cr₂O⁻クラスターの模式図

めた。磁氣的相互作用は有効交換積分 (J_{ab}) 値を算出し、定量的に考察した。尚、 J_{ab} 値の算出には下式(1)を用いた[5]。

$$J_{ab} = \frac{LS E - HS E}{HS \langle S^2 \rangle - LS \langle S^2 \rangle} \quad (1)$$

【結果】 Cr_2^n クラスターの計算結果として、相対エネルギー ($E_{rel} = E(Cr_2^n) - E(Cr+Cr^n)$) および J_{ab} 値を得た。図2に示したのは Cr_2^+ の結果である。図から分かるように、比較的近い Cr-Cr 距離では低スピン状態が安定であるが、 3.0\AA 付近では高スピン状態が安定になることが分かった。従って、 J_{ab} 値も 3.0\AA では正の値を示す ($J_{ab} = 2.4\text{cm}^{-1}$)。他の価数では、低スピン状態が安定であった。

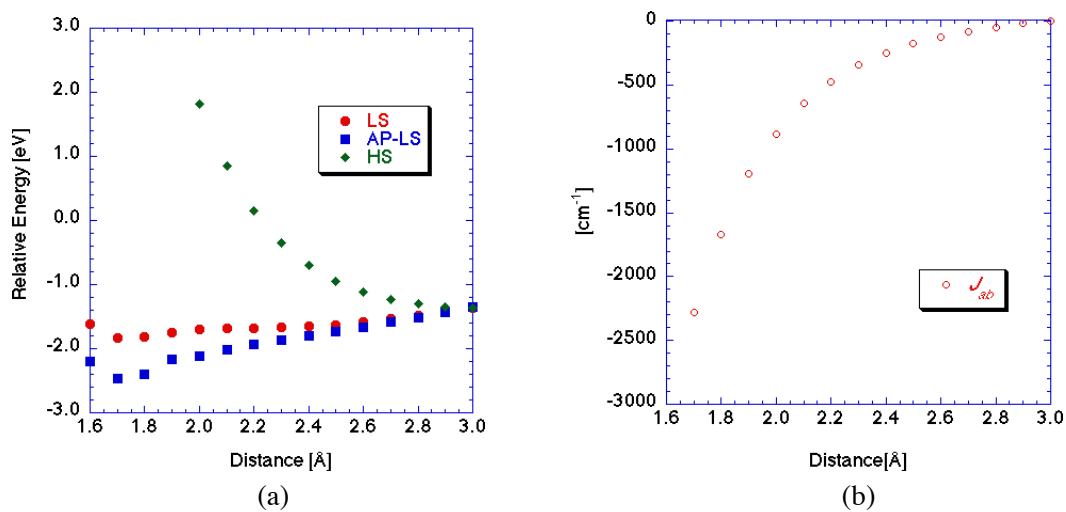


図2 Cr_2^+ クラスターの(a)各スピン状態 (低スピン(LS)、スピン射影低スピン(AP-LS) および高スピン(HS)) の相対エネルギーと(b)有効交換積分(J_{ab})値

一方 Cr_2O に関しては、構造最適化の結果、高スピン状態が安定であったが、これまで報告されている LS-HS ギャップ ($\Delta E = 1.6\text{eV}$) [1]よりもはるかに小さいエネルギーギャップ ($\Delta E = 78.9\text{ cm}^{-1}$) 領域に LS 構造が存在することが明らかになった。HS 構造と LS 構造の差は小さく、HS 構造のまま LS 状態へと遷移する断熱エネルギーも 140.7cm^{-1} となった。

本研究では新規に開発したスピン射影構造最適化法や計算手法による結果の違いなども議論したが、それらの詳細は当日報告する。

【参考文献】

- [1] 北河康隆、山中秀介、奥村光隆、山口兆、固体物理、40、471 (2005)
- [2] K. Tono, A. Terasaki, T. Ohta, T. Kondow, Phys. Rev. Lett. 90, 133402 (2003).
- [3] K. Tono, A. Terasaki, T. Ohta, T. Kondow, J. Chem. Phys. 119, 11221 (2003).
- [4] K. Tono, A. Terasaki, T. Ohta, T. Kondow, Chem. Phys. Lett. 388, 374 (2004).
- [5] K. Yamaguchi et al., "Applied Quantum Chem." (Eds. V. H. Smith et al., D. Reidel Pub. Com. Lancaster, 1986) 155-184.