

マンガンクラスター正イオンの結合エネルギー†

(東大院理*, 豊田工大**) ○登野健介*, 寺寄 亨**, 太田俊明*, 近藤 保**

【序】 3 量体以下のマンガンクラスター正イオン (Mn_N^+) は強磁性的な磁気特性を持つが、サイズが増加すると、やがて固体マンガンと同じく反強磁性を示す。極めて単純なモデルで考えると、隣り合うマンガン原子間で 3d 軌道同士の重なりが大きくなるほど、両原子の局在スピンは反強磁性的な結合をする。すなわち、 Mn_N^+ の磁気特性と原子間結合の強さ (結合エネルギー) には相関があると考えられる。強磁性的な Mn_2^+ と Mn_3^+ の場合、すべての 3d 電子がマンガン原子上に局在し、原子間結合に関与していないことが報告されている[1]。このため、 Mn_2^+ と Mn_3^+ は 4s 電子だけで結合を形成し、結合エネルギーは非常に小さい (それぞれ 0.70、0.74 eV/atom) [2,3]。また、 Mn_4^+ も同程度の結合エネルギー (0.82 eV/atom) を持ち、原子間結合への 3d 電子の寄与は極めて小さいことが示唆される[3]。固体マンガンの凝集エネルギーが 2.92 eV/atom であることを考えると、サイズの増加とともに 3d 軌道同士の結合が顕著になるに従って結合エネルギーが大きくなり、ある臨界サイズで反強磁性が発現するものと予想される。強磁性から反強磁性への転移サイズを推定することを目的のひとつとして、本研究では、光解離分光法を用いて Mn_N^+ ($N \leq 7$) の結合エネルギーを求め、そのサイズ依存性を調べた。

【実験】 Mn_N^+ はレーザー蒸発法を用いて発生させた。キャリア・ガスは、10% のアルゴンを含むヘリウムを用いた。飛行時間 (TOF) 質量選別器にてサイズ選別したのち、近赤外から可視光の領域で波長可変のパルスレーザー光を照射した。後段の TOF 質量分析器で照射後の質量スペクトルを測定し、光解離生成物イオンの収量から光解離断面積を求めた。

【結果と考察】 図 1(a) に Mn_5^+ の光解離作用スペクトルを示す。2.7 eV より低エネルギー側では、主として 1 原子解離生成物 (Mn_4^+) が生じるが、高エネルギー側では、さらに 1 原子が解離して 2 原子解離生成物 (Mn_3^+) が多く生成している。1.9 eV 以下の領域でも Mn_3^+ が観測されたが、イオン収量のレーザーパワー依存性を調べた結果、多光子過程によって生成したことが分かった。1 原子解離と 2 原子解離過程の分岐比の光エネルギー依存性を図 1(b) に示す。2 原子解離過程の分岐比が、光エネルギーの増加に伴って 2.2 eV 付近から指数関数的に増加している。この増加の様子は、有限温度の Mn_5^+ が光励起前に持つ内部エネルギーの分布を反映しており、図 1(b) の実線の曲線で示したように、ボルツマン分布を仮定した理論式でよく再現された[3]。また、理論式によるフィッティングの結果、2 原子解離の閾値エネルギーが 2.77 ± 0.02

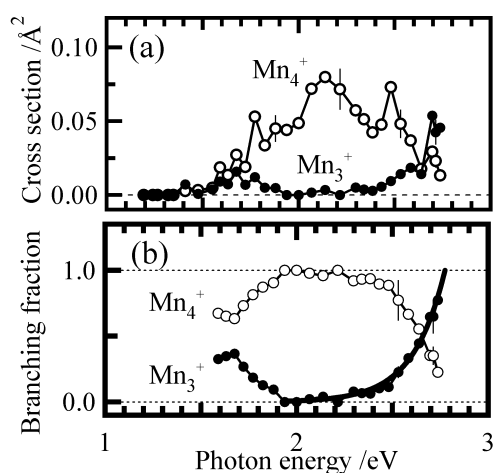


図 1 (a) Mn_5^+ の光解離作用スペクトル。白丸と黒丸はそれぞれ 1 原子解離過程 (Mn_4^+ 生成) と 2 原子解離過程 (Mn_3^+ 生成) を示す。(b) 1 原子解離過程と 2 原子解離過程の分岐比。

eV と求めた。この閾値エネルギーは、光吸収から質量分析までの間の時間 (約 22 μs) 内にクラスターが解離することを条件としているため、2 原子解離エネルギー [$D_0(\text{Mn}_3^+\cdots 2\text{Mn})$] の上限を与える数値である。そこで、解離検出に必要な最小の余剰エネルギーを統計理論 (RRK 理論) に基づいて評価し、約 0.03 eV と見積もった。以上の結果から、 $D_0(\text{Mn}_3^+\cdots 2\text{Mn})$ を 2.74 ± 0.03 eV と算出した。さらに、図 2 に示すように、この値から Mn_4^+ の 1 原子解離エネルギー (1.04 ± 0.07 eV [3]) を差し引くと、 Mn_5^+ の 1 原子解離エネルギー [$D_0(\text{Mn}_4^+\cdots \text{Mn})$] が 1.70 ± 0.08 eV と求まる。また、 Mn_3^+ の原子化エネルギー (2.22 ± 0.05 eV [3]) と $D_0(\text{Mn}_3^+\cdots 2\text{Mn})$ から、 Mn_5^+ の原子化エネルギー (4.96 ± 0.12 eV) と 1 原子あたりの結合エネルギー (0.99 ± 0.03 eV) を得た。

同様の解析を Mn_6^+ と Mn_7^+ についても行い、得られた Mn_N^+ ($N \leq 7$) の 1 原子解離エネルギーを図 3(a) に示す。 Mn_5^+ は、他のサイズに比べて大きな 1 原子解離エネルギーを持っており、 Mn_N^+ の 2 次イオン質量分布の研究で報告されているマジックナンバーと対応している[4]。図 3(b) に、1 原子あたりの結合エネルギーを示す。これら 7 量体以下の領域では、固体マンガンの凝集エネルギー (2.92 eV/atom) に比べて結合エネルギーが小さく、原子間結合が弱いことがわかる。 $N = 5$ がマジックナンバーであることを反映して、4 量体と 5 量体の間で結合エネルギーが比較的大幅に増加している。理論計算によると、中性クラスターの 4 量体以下では、各原子が $5 \mu_B$ の局在磁気モーメントを持つのに対し、5 量体と 6 量体では約 $4 \mu_B$ に減少する[5]。したがって、今回の結果とあわせて考察すると、5 量体ではすでに 3d 電子が結合に関与しはじめており、反強磁性的なスピン構造の安定性が、2、3 量体の場合よりも増しているものと推測される。

†本研究は、株式会社コンポ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); **118**, 2180 (2003).
- [2] M. F. Jarrold *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **107**, 7339 (1985).
- [3] A. Terasaki *et al.*, J. Chem. Phys. **117**, 7250 (2002).
- [4] Y. Saito *et al.*, Z. Phys. D: At., Mol. Clusters **19**, 189 (1991).
- [5] N.O. Jones *et al.*, Phys. Rev. B **70**, 045416 (2004).

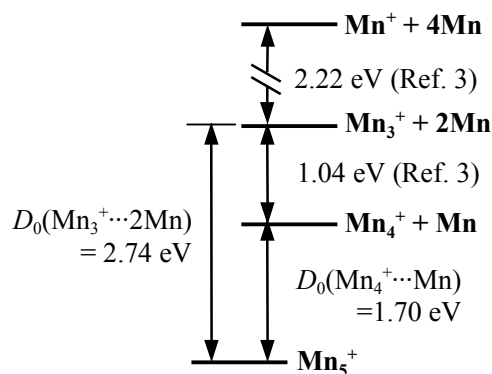


図 2 Mn_5^+ のエネルギーダイアグラム。

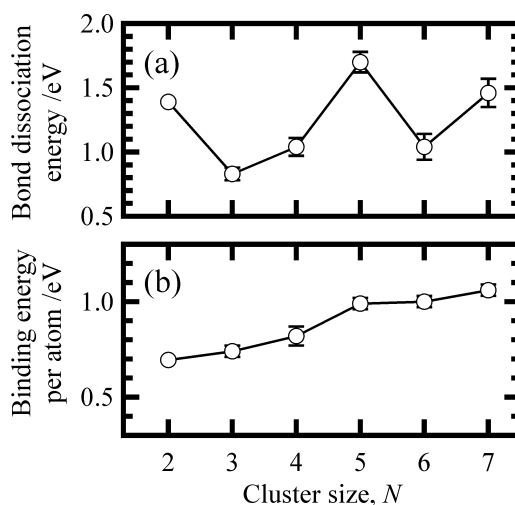


図 3 (a) Mn_N^+ の 1 原子解離エネルギーと (b) 1 原子あたりの結合エネルギー。2 量体の値は文献[2]より、3 量体と 4 量体の値は文献[3]より引用した。