

2P088

マンガンダイマー及び酸素架橋型マンガンクラスターの磁氣的性質における理論的研究

(阪大院理¹, 豊田工大²)○小泉健一¹, 庄司光男¹, 北河康隆¹, 山口兆¹, 寺寄亨², 登野健介², 近藤保²

[序]

近年、分子線技術の発展に伴い、気相中に孤立したクラスターを作ることができるようになった。レーザーアブレーション、イオンスパッタリング、プラズマ放電などを用いて蒸発しにくい金属のクラスターを作ることができるようになってきている。そのなかでも遷移金属のクラスターにおける研究は、磁性材料や反応触媒としての応用があり注目されている。クラスターには固体金属では現れない固有の磁気特性や反応性が期待されている。例えば、固体状態では反強磁性的性質を持つマンガンが、原子数数個のクラスターになると強磁性的になって大きな磁気モーメントを持つことが知られている。

一方で、クラスターに対するもう一つのアプローチとしては理論計算による方法がある。計算コストの面から、この分野に対しては密度汎関数法が用いられることが多い。電子相関の強い遷移金属クラスターについては、現在の所最も有効な理論的手段となっている。またクラスターの最安定構造を探ることによって、クラスターの構造を予見することができる。

近年、近藤らによって、遷移金属であるマンガンのクラスターにおいて、磁氣的性質および電子状態などの実験と理論両面からの研究が行われている[1]。我々はこれまでマンガン錯体における磁氣的性質について理論計算の面から研究しており、ポルフィリン錯体である $\text{PPMn(III)-O-Mn(III)PP}$ ($\text{PP} = \text{ポルフィリン}$) における反強磁性的性質について考察を行ってきた。近藤らのクラスターはその最も単純かつ本質的な構造を有する事から、 Mn-Mn 系、 Mn-Mn^+ 系、及び Mn-O-Mn 系に対しての理論計算的研究を行うことにした。

[計算]

UHF 及び、ハイブリッド密度汎関数法である UB3LYP, UBLYP について計算を行った。基底関数はマンガンについて藤永の MIDI+p を、その他の原子には 6-31G*を用いた。

[結果：Mn₂について]

図1に UB3LYP による計算結果を示す。大きなミニマムを持たず、弱い相互作用しか持たないことがわかる。またこのとき強磁性的(HS)及び反強磁性的性質(LS)について大きなエネルギーギャップを持たず、ほぼ等しいことがわかる。

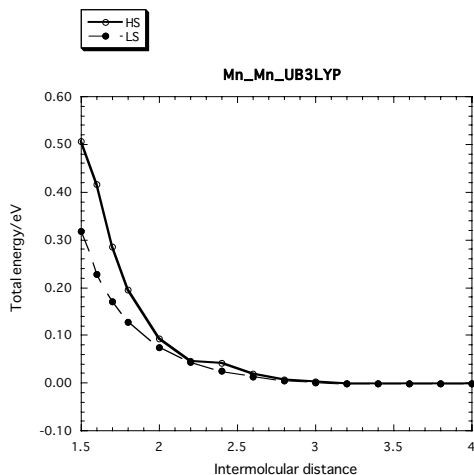


図1 Mn₂のポテンシャル曲線

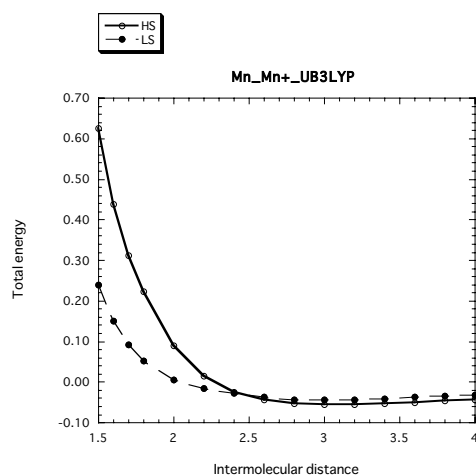


図2 Mn₂⁺のポテンシャル曲線

[結果：Mn₂⁺について]

図2に UB3LYP の計算結果を示す。原子間距離約 3.0 Åに小さいミニマムが現れる。この時強磁性的電子配置の方がより安定になる。これは Mn₂⁺のクラスターが強磁性を示すという実験結果に対応している。二重交換相互作用のため強磁性的スピン配列が安定になる。

[結果：Mn-O-Mnについて]

近藤等によって示された最安定構造をもとに構造最適化を行った。また同時に強磁性、反強磁性どちらが安定になるかも調べた。構造最適化の結果、これまでに報告されている最安定構造とほぼ同様の構造が得られた。計算した三手法において UHF, UB3LYP では強磁性、UBLYP では反強磁性が安定になることが分った。詳細は当日発表する。