

(Cr₂O)⁻および(Mn₂O)⁻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・東大院理[§]・豊田工大[†]) ○木下昌典・北河康隆・庄司光男・小泉健一・
奥村光隆・寺寄亨^{§,†}・登野健介[†]・山口兆・近藤保[†]

【序】近年の（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は、原子数個レベルの測定も可能とし、遷移金属微小クラスターが、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を明らかにした。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]。

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]。当研究グループではこれまで、高スピン状態が基底状態となるCr₂O⁻およびMn₂O⁻クラスターにおいて、高スピン状態のエネルギー的に近傍にある低スピン状態を報告している[3]。本研究ではそれらの電子構造の詳細を明らかにするとともに、磁氣的相互作用の解析を量子化学計算により行った。

【計算】本研究ではまず図1に示したM₂O⁻ (M=Cr, Mn)の構造最適化を各スピン構造（高スピン（HS）状態あるいは低スピン（LS）状態）で行い、安定構造とその構造での磁氣的相互作用を求めた。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[4]。

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

次に、自然軌道解析を行う事により、その磁氣的相互作用が直接相互作用・超交換

相互作用および二重交換相互作用のいずれに由来しているのかを解析した。

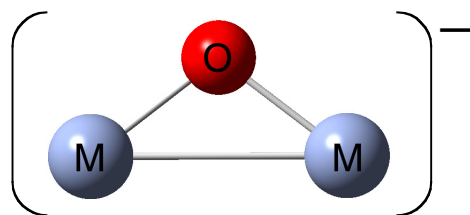


図1 本研究で用いた M_2O^- ($M = Cr, Mn$) クラスターの模式図

【結果】 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 ($\Delta E = 1.6eV$) [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 140.7 cm^{-1} となった。一方 Mn_2O に関しては、計算手法により LS と HS の安定性が逆転する事が分かった。自然軌道解析の結果、直接交換相互作用、超交換相互作用および二重交換相互作用に関与する軌道が明らかになり、特に、HS の安定化には下図に示した様な Cr あるいは Mn の 4s 軌道間の二重項交換相互作用が重要である事が明らかになった。結果の詳細は当日報告する。

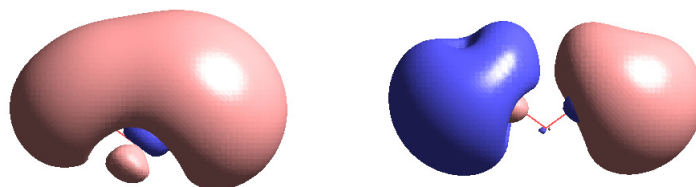


図2 Cr_2O クラスターにおける Cr の 4s 軌道間の相互作用の自然軌道

【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); J. Chem. Phys. 119, 11221 (2003); Chem. Phys. Lett. 388, 374 (2004).
- [3] 北河・小泉ら、分子構造討論会 (2005)
- [4] K. Yamaguchi et al., "Applied Quantum Chem." (Eds. V. H. Smith et al., D. Reidel Pub. Com. Lancaster, 1986) 155-184.