

遷移金属クラスターの磁性

静岡大学工学部 藤間 信久

1 はじめに

固体表面やクラスターのような原子が表面に露出した系では、配位数の低下、幾何学的構造の変化等から、結晶中とは異なる特徴的な物性が観測されることが期待される。3d 電子による局在モーメントが磁性の担い手となる遷移金属系表面やクラスターでは、一般に結晶内部よりずっと大きい局在モーメントが存在すると考えられる。これは、配位数の少ないこれらの系が、hund の法則により 1 原子あたりの磁気モーメントが最大となる孤立原子系と、3d 電子準位のエネルギー的な広がりにより磁気モーメントが減少する（もしくは 0 となる）結晶系との中間に位置すると考えられるからである。

理論的には 80 年代から予想されていた大きな表面磁気モーメントであるが、実験的には、技術的な問題からはっきりとした結果が得られなかった。しかし、この数年になり、固体表面においてもクラスターにおいても、巨大磁気モーメントの存在を示すような実験結果が報告されるようになってきている。

本論文では、遷移金属クラスターの磁性について、実験結果を紹介するとともに、局在スピン密度汎関数法を用いた理論計算により、Ni、Cr、Mn 等のいくつかのクラスターについて、磁性および電子状態について議論する。

2 計算方法

以下の節で報告する計算はすべて DV-X α -LCAO (Discrete Variational-X α -Linear Combination of Atomic Orbitals) 法を用いて行われる。これは、局在スピン密度汎関数法の一つであり、クラスターの全エネルギー E をスピン密度 $\rho_{\uparrow}$ 、 $\rho_{\downarrow}$ の局所的な汎関数として表現し、全エネルギー E をスピン密度で変分することによりスピン密度を決定するものである。

X α 法では交換相関ポテンシャル E_{XC} として次の表式を用いる。

$$E_{XC} = -3\alpha \left\{ \frac{3}{4\pi} \right\}^{4/3} \int \{ \rho_{\uparrow}(r)^{4/3} + \rho_{\downarrow}(r)^{4/3} \} dr. \quad (1)$$

ここで $\alpha = 0.7$ である。

LCAO 法の基底としては各原子の 1s-4s、2p-4p および 3d 原子軌道を用いる。

クラスターの磁気モーメントは次式で与えられる。

$$\text{不対電子数 (スピン)} = \int \{ \rho_{\uparrow}(r) - \rho_{\downarrow}(r) \} dr \quad (2)$$

DV-X α -LCAO 法および密度汎関数法についての詳細は文献 [1, 2] を参照されたい。

3 強磁性遷移金属クラスターの磁性

3.1 超常磁性クラスター

80年代後半から、Stern-Gerlach 型の実験により Fe 等の強磁性遷移金属クラスターの磁気モーメントが測定されてきた。初期の実験では、見積もられた1原子あたりの磁気モーメントは非常に小さく、また、磁気モーメントの磁場依存性も複雑であった。これらの実験結果を説明するために、クラスターの回転と磁気モーメントとのカップリング等が議論された。ところが、最近になり、熱平衡状態にあると考えられるクラスターが生成されるようになると、状況は一変し、クラスターのもつ磁気モーメントは磁場の大きさに比例、温度に反比例という極めて明快な結果がえられるようになった[3]。すなわち、磁場 H 中のクラスターのもつ磁気モーメント μ_{eff} は Langevin 関数の近似形

$$\mu_{eff} \approx \frac{N\mu^2 H}{3k_B T} \quad (N\mu H \ll k_B T) \quad (3)$$

で表すことができる。ここで μ は1原子あたりの磁気モーメント、 N はクラスターを構成する原子数である。これは、クラスターの磁気モーメントが、原子構造のある方向に固定されているのではなく、磁場のかけた方向に整列するという超常磁性をもつことを示している。この超常磁性モデルに基づいて、クラスターの1原子当たりの平均磁気モーメントを見積もると、 Fe_N ($N < 500$) で $2.2 \sim 3.0\mu_B$ 、 Co_N ($N < 400$) で $1.7 \sim 2.4\mu_B$ 、 Ni_N ($N < 400$) で、 $0.6 \sim 1.0\mu_B$ となる[4, 5, 6]。これらの値は前節で述べた、孤立原子と結晶の磁気モーメントの中間の値に相当している。

次節では、Ni クラスターを採り挙げ、理論計算の立場から強磁性遷移金属クラスターの磁性と電子状態について議論する。

3.2 Ni クラスターの電子状態

図1に DV- $X\alpha$ -LCAO 法により計算された Ni クラスターのエネルギー準位図を示す[7, 8]。

図中 (a)-(f) はそれぞれ $N = 4, 6, 8, 13, 14, 19$ の Ni クラスターの準位図である。それぞれの図において左が上向きスピン、右側が下向きスピンの準位である。実線は被占有準位、破線は空準位である。また、各準位の長さはその準位に占める $3d$ 電子成分を示す。

各サイズのクラスターの電子準位は、最高被占有準位付近に帯状に広がる、主として $3d$ 電子成分から成る準位（長い線）と、その上下に分布する $4s$ および $4p$ 電子から成る準位（短い線）で構成されていることがわかる。 $3d$ 電子準位の上端における上向きスピンと下向きスピンにおける被占有準位数の差が不対電子数に相当し、局在磁気モーメントとなる。強磁性遷移金属クラスターの場合、どちらかのスピン（図中では上向きスピン）の $3d$ 電子準位は完全に占有され、もう一方のスピンの $3d$ 電子準位のみ空準位が現れるので、クラスター全体の不対電子数はおおよそ次式で与えられる。

$$\text{不対電子数} = (10 - 1 \text{ 原子あたりの価電子数}) + \text{占有されている } 4s \text{ 電子準位の数} \quad (4)$$

ルクのモーメントとは反平行のモーメントが観測されている [10]。Cr 結晶中での値 $0.59\mu_B$ と比較するとこの値の大きさがわかる。

クラスターにおいてもこのような大きな反平行モーメントが観測されることが期待できるが、反平行モーメントをもつためにはいくつかの障害が存在する。まず、反平行モーメントをもつためには、*bcc* 構造のような副格子をとることのできる原子構造をもたなければならないが、*bcc* 構造は配位数が 8 で密ではない。原子数が数十程度のクラスターでこのような疎な構造をとるかどうかわく疑問である。次に、反強磁性的に配列した 3d 電子の準位には、前節で述べた強磁性構造とは異なり、上向きスピンと下向きスピンの双方に空準位が存在し、しかも大きな磁気モーメントをもつためには、3d 電子準位中の高い準位と低い準位で、それを占める副格子が異ならなければならない。これは原子間の相互作用が比較的弱い時に実現されるもので、配位数や原子間距離が変化した時に、この磁気モーメントは大きく変化することが予想される。したがって、クラスターの構造が厳密に決定されないと磁気モーメントを定量的に見積もることは困難である。

実験的にも、反平行な磁気モーメントをとらえるのは難しく、現在までに、Cr クラスターについて、クラスター全体のもつ磁気モーメントの上限が与えられたに過ぎない [11]。この実験によれば、Cr₁₅ クラスターで、クラスターの全磁気モーメントは最大 $0.6\mu_B/\text{atom}$ 程度である。

次節では、いくつかの Cr クラスターについて計算された電子状態に基づき、反平行磁気モーメントとその配位数および原子間距離依存性について議論する。

4.2 Cr クラスターの磁性

クラスターの構造を *bcc* 構造に固定した場合、Cr クラスターでは、スピンは反平行な配列をとる。Lee らは *bcc*-Cr₉ クラスターの電子状態を、原子間距離を変化させながら計算し、磁性の原子間距離依存性について議論している [12]。Cr₉ クラスターでは、原子間距離が結晶の値よりわずかに大きいところで 1 原子あたり $3.78\mu_B$ の値をもつが、原子間距離を減少させていくとモーメントは急激に減少し（結晶の 100%-80% の原子間距離で $0.67\mu_B/\text{atom}$ ）、結晶の 80% 以下の原子間距離では完全に非磁性となる。このような大きな変化は *bcc*-Cr₉ クラスターの表面原子の配位数が 1 という特異に小さいために顕著にみられるのであるが、他のクラスターでも程度の差はあるものの同様な傾向が得られる。*bcc*-Cr₁₅ クラスターでは、原子間距離を結晶の 100% から 85% まで変化させた時、クラスター全体では 1 原子当たり $0.67\mu_B$ から $0.8\mu_B$ へ変化するだけであるが、最外層にある 6 個の原子（配位数 4）の磁気モーメントは $3.51\mu_B$ から $0.67\mu_B$ と急激に減少する [13]。

試みとして、Cr の正八面体をつくり、その面心上に 8 個の Cr 原子（配位数 3）を置くような 14 量体の *fcc*-Cr クラスターを考える。この場合にも、周辺の 8 個の Cr 原子のモーメントは正八面体のモーメントに対し、反平行な配置をとる。原子間距離を結晶の値の 100% から 80% まで変化させた時、周辺原子の磁気モーメントは $2.00\mu_B/\text{atom}$ から $0.0\mu_B/\text{atom}$ へと急激に減少する [14]。

このように反平行にスピンが配列したクラスターでは、原子間距離の変化等により磁気モーメントが大きく変化するため、クラスターのモーメントの大きさの評価は難しい。

5 Mn クラスターの原子間結合

5.1 VII 族元素クラスターとしての Mn クラスター

前節でも述べたように、Cr、Mn クラスター等では、ある条件のもとで、スピン配置が反平行、即ち反強磁性的な配置をとる傾向にある。Mn クラスターでは、これに加えて、原子間の結合状態に他の遷移金属クラスターとは異なる特異な性質をもつ。

まず、Mn 2 量体では、原子間距離は 3.4Å であり、その結合エネルギーは 0.1eV 以下であるという実験結果が得られている [15]。3.4Å という原子間距離は結晶での値の 130%程度に相当し、非常に大きなものになっている。これは、強磁性遷移金属 2 量体の原子間結合距離が結晶の 90%程度であるのとは対照的である。結合エネルギーについても、Mn 2 量体は強磁性遷移金属 2 量体に比べて 1 桁以上小さい。

また、Mn 陽イオンクラスターでは、原子数が 5、14、16、29 … という大きさの魔法数が観測される [16, 17]。観測された魔法数の値は、希ガス陽イオンクラスターで観測される魔法数の値と類似するものであり、他の遷移金属クラスターでは観測されていない。

以上の実験結果は、原子数が数十以下の小さな Mn クラスターでは、その原子間結合が、金属的というよりはむしろ希ガス等と類似の非金属的な結合に近いことを示唆している。

このような Mn クラスターの原子間結合にみられる特異な性質は、主として、孤立 Mn 原子の電子配置に起因するものと思われる。即ち、VII 族元素である Mn の電子配置 $3d^5 4s^2$ では、原子間距離が大きい・配位数が小さい等の s - p 混成・ s - d 混成の小さい状況において、電子構造は球対称に保たれ、 $4s$ 電子準位は閉殻のままであり、金属結合の担い手である s 電子による結合性軌道は生成されない。この状況が実現している場合、クラスター内の原子間結合は非金属的なものとなる。

同じく s 電子準位が閉殻である II 族元素の Be、Mg、Hg クラスターでも、クラスターサイズが小さい時、このような非金属的な状態が存在し、サイズの増加とともに次第に金属的な結合に変化していくことが知られている [18, 19, 20]。

本節では、原子数が 2～7 の中性および陽イオン Mn クラスターの電子状態をスピン密度汎関数法によって計算することにより、Mn クラスターの原子間結合状態を議論すると同時に、陽イオンクラスターで観測される魔法数の起源を明らかにする [21, 22]。

5.2 中性 Mn クラスターの電子状態

図 2(a) に、スピン密度汎関数法により計算された中性 Mn クラスターの平衡原子間距離を示す (●)。

ここで、3 量体は直鎖、4 量体は正方形、5 量体は正方形ピラミッド、6 量体は正八面体、7 量体は正五角形双ピラミッドにそれぞれ構造を固定し、原子間距離のみを変化させて全エネルギーを最小にしたものである。2 量体における平衡原子間距離は 3.4Å であり、これは結晶での原子間距離 (～2.6Å) の 130%程度に相当し、非常に大きなものとなっている。原子数が大きくなるにつれて、原子間距離は徐々に減少するが、依然として、結晶の 120%以上の大きさである。

図 2(b) に、平衡原子間距離における中性 Mn クラスターの平均電子配置を示す。2 量体では $3d$ (●)、 $4s$ (■) $4p$ (▲) 電子数がそれぞれ 5.02、1.77、0.21 であり、孤立原子に近い値をとる。原子数がおおきくなるにつれて、 $4s$ 電子数は減少、 $3d$ 、 $4p$ 電子数は増加し、 s - d 混成、 s - p 混成が大きくなっていくことがわかるが、定性的には 2 量体と同様の配置を保っている。

結合エネルギーは 2 量体で 0.7eV 程度である。この値は実験値に比べてかなり大きい (密度汎関数法は結合エネルギーを大きく見積もることが知られている)、強磁性遷移金属クラスターや後で述べる陽イオン Mn クラスター ($N \geq 5$) の結合エネルギーと比較すると一桁小さい。

以上のことから、原子数が 2 – 7 程度の中性 Mn クラスターは非金属的な結合性を示す。

5.3 陽イオン Mn クラスターの電子状態

図 2(a) に、スピン密度汎関数法により計算された陽イオン Mn クラスターの平衡原子間距離を示す (■)。中性原子クラスターあるいは結晶での原子間距離と比較して、4 量体までは大きかった原子間距離が、5 量体以上で急激に減少する。5 量体以上の原子間距離は結晶での値の 80% 程度にあたる。原子間距離がこの程度まで小さくなると、 $3d$ 電子軌道どうしの相互作用が大きくなり、 $3d$ 電子が寄与する準位はエネルギー的に広がったバンド状の準位を構成する。これは孤立原子的な電子配置を構成する中性 Mn クラスターとは対照的に、金属的な結合性をもっていることを示している。これは、電子配置のサイズ依存性図 2(c) にも特徴的に現れている。原子数が 5 の位置で $3d$ 電子数がステップ状に増加しているのがわかる。結合エネルギーも 5 量体以上のクラスターで 5eV 以上となる。

以上のことから、5 量体以上の陽イオン Mn クラスターでは金属的な結合をしていると考えられる。陽イオン Mn クラスターで観測される魔法数 5 の起源は、原子間結合が非金属的なものから金属的なものへの変化によるものと考えられる。

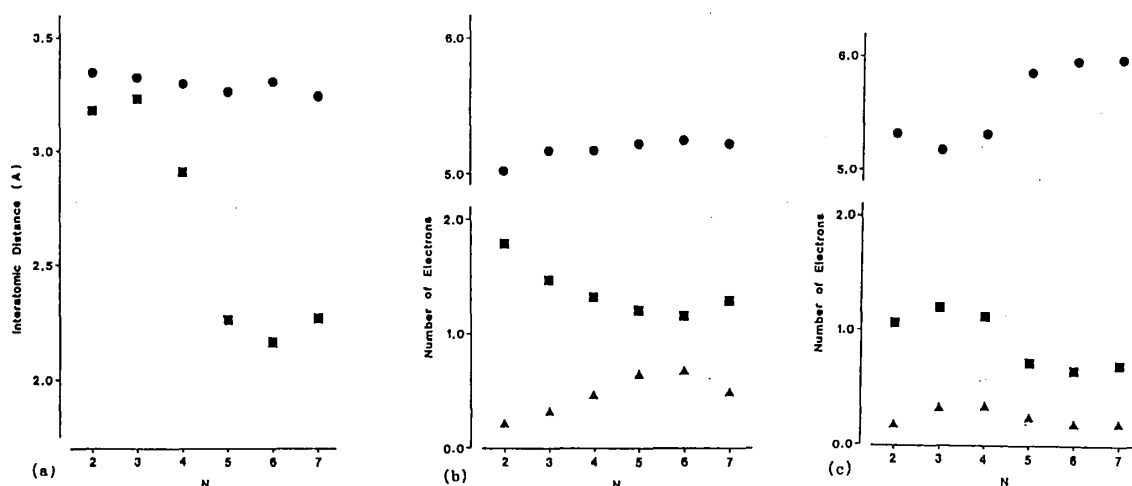


図 2: Mn_N クラスターの平衡原子間距離および電子配置 ($N = 2 \sim 7$) (a) 平衡原子間距離、(b) 中性クラスターの電子配置、(c) 陽イオンクラスターの電子配置)

参考文献

- [1] 足立裕彦, 量子材料化学入門 三共出版 (1991).
- [2] 里子允敏, 大西梢平, 菅野暁監修、密度汎関数法とその応用 講談社サイエンティフィック (1994).
- [3] S. N. Khanna and S. Linderorth, Phys. Rev. Lett. **67**, 742 (1991).
- [4] D. C. Douglass, A. J. Cox, J. P. Bucher, and L. A. Bloomfeld, Phys. Rev. **B47**, 12847 (1993).
- [5] I. M. L. Billas, J. A. Becker, and W. A. de Heer, Phys. Rev. Lett. **71**, 4067 (1993).
- [6] I. M. L. Billas, A. Châtelon, and W. A. de Heer, Proc. ISSPIC7, in printing.
- [7] N. Fujima and T. Yamaguchi, J. Phys. Soc. Jpn. **58**, 3290 (1989)
- [8] N. Fujima and T. Yamaguchi, J. Non-Crystalline Solids. **117** 765 (1990)
- [9] R. H. Victoria and L. M. Falicov, Phys. Rev. **B31**, 7335 (1985).
- [10] C. Turtur and G. Bayreuther, Phys. Rev. Lett. **72**, 1557 (1994).
- [11] D. C. Douglass, J. P. Bucher, and L. A. Bloomfeld, Phys. Rev. **B45**, 6341 (1992).
- [12] K. Lee and J. Callaway, Phys. Rev. **B48**, 15358 (1993).
- [13] N. Fujima and T. Yamaguchi, to be published.
- [14] N. Fujima, T. Matsumoto, and T. Yamaguchi, Proc. 43th Yamada Conf. in printing.
- [15] C.A. Baumann, R.J. Van Zee, S.V. Bhat, and W. Weltner Jr, J. Chem. Phys. **78** 190 (1983).
- [16] Y. Saito, H. Ito, and, I. Katakuse, Z. Phys. D **19** 189 (1991).
- [17] Y. Sone, K. Hoshino, T. Naganuma, A. Nakajima, and K. Kaya, J. Phys. Chem. **95** 6830 (1991).
- [18] O. Echt, K. Sattler, and E. Recknagel, Phys. Rev. Lett. **47** 1121 (1981).
- [19] S.N. Khanna, F. Reuse, and J. Buttet, Phys. Rev. Lett. **61** 535 (1988).
- [20] F. Reuse, S.N. Khanna, V. de Coulon, and J. Buttet, Phys. Rev. **B41** 11743 (1990).
- [21] N. Fujima and T. Yamaguchi, J. Phys. Soc. Jpn. **64** 1251 (1995)
- [22] N. Fujima and T. Yamaguchi, Z. Phys. **D26** S150 (1993).