

MCo₁₂原子簇的电子结构和磁性性质研究

邝向军

(西南科技大学理学院 四川 绵阳 621002)

【摘要】利用分离变分局域自旋密度泛函方法,对正二十面体MCo₁₂原子簇的电子结构和磁性性质进行了研究,结果表明:原子簇的中心原子与表面原子之间具有键长收缩效应,其相互作用得到了加强;用Ti、V、Cr、Mn、Fe和Ni原子替代中心Co原子后,原子簇的稳定性得到了一定的提高;均呈现出金属特性和一定的磁性,价带宽度随着M原子序数的增加而逐渐变宽。该研究将为探索以过渡金属原子簇为基础合成新的特殊功能材料提供重要的理论依据。

关键词 MCo₁₂原子簇; 几何结构; 电子结构; 磁性性质

中图分类号 O481 文献标识码 A

Study on the Electronic and Magnetic Properties of MCo₁₂ Clusters

KUANG Xiang-jun

(Southwest University of Science and Technology, School of Science Sichuan Mianyang 610002)

Abstract The stability, electronic and magnetic properties of icosahedral Mco₁₂ clusters are studied by using the discrete variational local-spin-density-function method, Where M=Ti,V,Cr,Mn,Fe,Co and Ni..our calculated results show that all the clusters have bond-length contraction and metallic character , all the clusters are magnetism and the valence-band width(VBW) becomes wider with the increase of atomic number.Some clusters(M=Ti,Mn and Co) have closed electronic shell while the others have open electronic shell and are expected to distort further.the results also indicated that the cluster moment is reduced by the substitution of central Co atom with an M atom and that the average moment per atom of all clusters is larger than that of the bulk Co.Our results compare well with the available experimental results.

Key words MCo₁₂ clusters; geometry structure; electronic property; magnetic property

近年来,包含几个到几十个原子的过渡金属原子簇的研究逐渐引起了越来越多的科技工作者注意,不仅因为这些原子簇具有独特的电学、光学和磁性性质,更重要的在于对这些原子簇的研究提供了一个更深入了解金属内在电学性质的模型。早期的研究大多局限于单一元素所构成的原子簇^[1],后来为了增加材料的设计和控制变量,多元素金属原子簇的研究也逐渐引起了大家的兴趣,这些原子簇的性质不仅依赖于原子簇的几何结构和尺寸,也与原子簇的组份有关,特别是双元素过渡金属原子簇,由于其在开发具有高磁导率的磁性材料和具有高电导率的导电材料方面有重要的意义^[2],使愈来愈多的科学工作者逐渐将研究重点放在这个方面。目前,通过结晶方法和改进的激光蒸发技术,许多双元素金属原子簇已得到了制备,其质量分布、导电性以及稳定性也得到了测定^[3],文献[4, 5]分别对Fe₁₂X和Al₁₂X的性质进行了研究。而对于MCo₁₂

收稿日期:2004-12-30

基金项目:四川省教育厅青年科学基金资助项目(212-114879)

作者简介:邝向军(1969-),男,副教授,主要从事凝聚态理论方面的研究工作。

原子簇,虽然已经有一些对其电离势和导电性的实验研究^[6],但理论研究仍然很少。本文从第一性原理出发,利用分离变分-局域自旋密度泛函方法,对 MCo_{12} 原子簇的电子结构和磁性性质进行了理论研究。

1 模型与参数

分离变分局域自旋密度泛函方法是一种分子轨道计算方法,其理论基础是局域自旋密度泛函理论,具有密度泛函理论的优越性和离散变分计算的高效性,文献[7]对此方法进行了介绍。已有的研究表明13个过渡金属原子的结构中二十面体最为稳定^[8],所以,取 MCo_{12} 原子簇的结构为正二十面体,表面原子为Co, M原子则在中心位置,如图1所示。在数值计算中,对每个原子采用4000个取样点,在这样的取样点选取下,原子簇的电子能谱和结合能可以达到充分的收敛精度;交换关联势采用Moruzzi参数的Von Barth-Hedin形式交换关联势^[9,10];在几何结构的计算中,先给定一个初始键长,通过逐渐调整键长使其结合能最大化的方式,得到原子簇的平衡键长;在电子结构计算中,选取各原子初始电子组态为 $\text{Ti}3d^24s^{1.9}4p^{0.1}$ 、 $\text{V}3d^34s^{1.9}4p^{0.1}$ 、 $\text{Cr}3d^44s^{0.9}4p^{0.1}$ 、 $\text{Mn}3d^54s^{1.9}4p^{0.1}$ 、 $\text{Fe}3d^64s^{1.9}4d^{0.1}$ 、 $\text{Co}3d^74s^{1.9}4p^{0.1}$ 和 $\text{Ni}3d^84s^{1.9}4p^{0.1}$ 分别作为代表价电子轨道的原子基函数,其余的原子内层轨道作冻芯处理。通常在选定了上述参数后,就可以得到唯一的自洽解,但在某些原子间距下,仍可能存在多重自洽解,此时选取那个结合能最大的解作为电子结构的基态解。

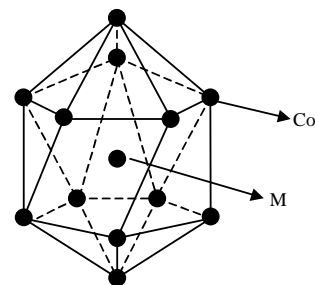


图1 MCo_{12} 的几何结构

2 MCo_{12} 原子簇的结合能与稳定性

对于二十面体 MCo_{12} 原子簇,其唯一的几何参数就是表面的Co原子与中心的M原子之间的键长 $r_{\text{M-Co}}$,通过计算结合能并使其最大化的方法,首先对结构进行了优化,具体结果如表1中所示,为了比较,将M原子与Co原子的半径之和 $r_{\text{M}}+r_{\text{Co}}$ 以及 MCo_{12} 原子簇的结合能与 CoCo_{12} 的结合能之差 $\Delta E_b = E_b(\text{MCo}_{12}) - E_b(\text{CoCo}_{12})$ 也列于其中。从表1中明显可以看出:1) 对于所有的 MCo_{12} , $r_{\text{M-Co}}$ 几乎相等,但是都有 $r_{\text{M-Co}} < r_{\text{M}} + r_{\text{Co}}$ 的特点,这说明 MCo_{12} 原子簇的中心原子与表面原子之间具有键长收缩效应,这种收缩效应在对Cu和Ni的原子簇的X射线衍射结构分析中也可看到,且收缩比例与该原子簇的表体比成正比^[11],这是一种表面效应;2) 除了 NiCo_{12} 原子簇外,其他 MCo_{12} 的结合能都比 CoCo_{12} 大,因而都比 CoCo_{12} 稳定,这说明用Ti、V、Cr、Mn、Fe等原子替换 CoCo_{12} 的中心Co子后,原子簇的稳定性得到了一定的提高,其中最稳定的是 CrCo_{12} 。3) MCo_{12} 原子簇中每个原子的平均结合能都比其单一元素构成的块状晶体的原子平均结合能大,这说明键长收缩使原子间的相互作用得到了加强。

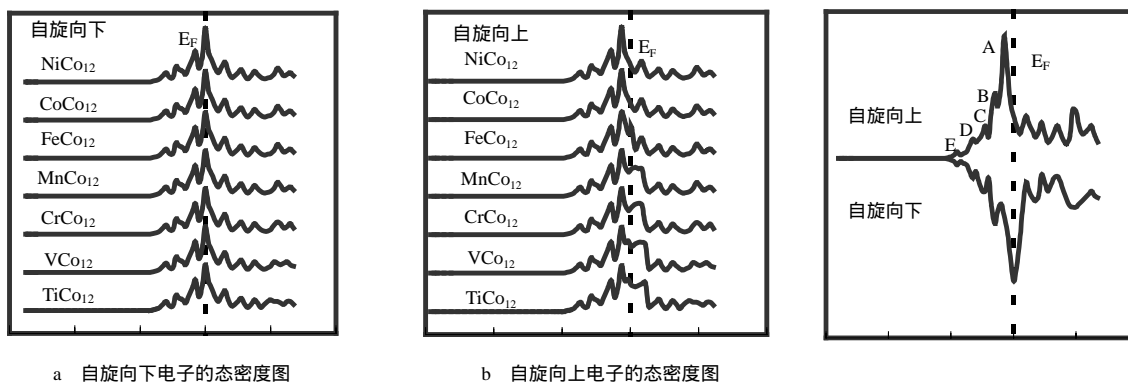
表1 MCo_{12} 原子簇的平衡键长和结合能

原子簇	$r_{\text{M-Co}}$ /a.u.	$r_{\text{M}}+r_{\text{Co}}$ /a.u.	$E_b(\text{MCo}_{12})$ /eV	ΔE_b /eV	$\frac{E_b}{\text{aton}}$ /eV
TiCo ₁₂	4.4	5.1	90.87	1.460	6.990
VCo ₁₂	4.4	4.8	92.41	3.000	7.108
CrCo ₁₂	4.5	4.7	93.82	4.410	7.217
MnCo ₁₂	4.5	4.9	92.15	2.740	7.088
FeCo ₁₂	4.4	4.7	90.87	1.460	6.990
NiCo ₁₂	4.4	4.7	87.95	-1.460	6.765
CoCo ₁₂	4.4	4.7	89.41	0.000	6.877

3 MCo_{12} 原子簇的电子结构和磁性性质

MCo_{12} 原子簇电子结构的主要计算结果如图2、3和表2、3所示。图2给出了原子簇中电子自旋向上和向下的态密度(DOS)图,态密度是由离散能级的洛伦兹扩展以及它们的求和而得到的,扩展宽度参数选为0.4eV,从图中可以看出:各原子簇的费米能级恰好落在态密度图自旋向下的峰值处;尽管自旋向上、向下的态密度图形态很相似,但是自旋向上的态密度峰值相对于自旋向下的态密度峰值向低能量方向略有一些偏移,这意味着自旋向下的解比自旋向上的解具有更大的交换分裂值。图3单独给出了 CoCo_{12} 原子簇的态密

度图,可以看出它的价带具有5个峰,其中峰A~C对应于d轨道,峰D对应于spd杂化轨道,峰E则对应于sp杂化轨道,从图3可估计出CoCo₁₂原子簇的交换分裂值约为1.8 eV,接近于文献[12]中的结果。



a 自旋向下电子的态密度图

b 自旋向上电子的态密度图

图2 正二十面体MCo₁₂原子簇的态密度图图3 CoCo₁₂原子簇的态密度图

表2和表3中的数据进一步描述了MCo₁₂原子簇的电子结构,从表2容易看出:对所有的MCo₁₂原子簇,其最高被占据轨道与最低未被占据轨道之间的间隙都很小,表明这些原子簇具有金属特性;原子簇的费米能级 E_F 、最高被占据轨道能级 E_{HOMO} 和最低未被占据轨道能级 E_{LUMO} 均随M变化很小,但是,除CoCo₁₂外,其他原子簇的价带宽度(VBW)随着M原子序数的增加而逐渐变宽。从表3中可以看出:所有的HOMO都被自旋向下的电子所占据,TiCo₁₂、MnCo₁₂和CoCo₁₂的HOMO完全被占据,具有封闭的电子构形,这些原子簇将相当稳定,而其他的原子簇(M=V、Cr、Fe和Ni)的HOMO只是部分被占据,具有相对开放的电子构形,按照文献[13]的理论,这些原子簇的几何结构存在发生畸变,从而使对称性降低,能级简并度提高,以降低系统的基态能量,提高稳定性的可能性。

表2 MCo₁₂原子簇的电子结构计算数据(eV)

Cluster	VBW	HOMO	LUMO	E_F
TiCo ₁₂	8.00	-3.75	-3.64	-3.70
VCo ₁₂	8.81	-3.81	-3.81	-3.81
CrCo ₁₂	8.52	-3.68	-3.68	-3.68
MnCo ₁₂	8.77	-3.75	-3.64	-3.70
FeCo ₁₂	9.31	-3.71	-3.71	-3.71
NiCo ₁₂	9.63	-3.84	-3.84	-3.84
CoCo ₁₂	9.37	-3.95	-3.79	-3.86

表3 MCo₁₂原子簇的基态电子组态

Cluster	Symbol	Electrons	Electronic configuration
TiCo ₁₂	2g _u	4	closed
VCo ₁₂	3t _{1u}	1	open
CrCo ₁₂	3t _{1u}	2	open
MnCo ₁₂	3t _{1u}	3	closed
FeCo ₁₂	2g _g	1	open
NiCo ₁₂	3t _{1u}	1	open
CoCo ₁₂	2g _u	4	closed

表4列出了各原子簇的Mulliken原子轨道集居数,从中可以看出:中心的M原子具有负的有效电荷,而表面的Co原子则具有正的有效电荷,这说明中心的M原子从表面原子获得了电荷,进一步的分析表明在同一原子的不同轨道之间也有电荷的转移。

表4同时也列出了各原子簇在平衡位置处局域中心原子和表面原子的总磁矩,可看出:CoCo₁₂和NiCo₁₂原子簇的中心原子磁矩与表面原子的磁矩是同方向排列的,它们之间的磁相互作用是铁磁性(FM)耦合;而在其他原子簇中(M=Ti、Cr、V、Mn和Fe)中心原子磁矩与表面原子的磁矩是反方向排列的,它们之间的磁相互作用是反铁磁性(AFM)耦合。在所有的原子簇中CoCo₁₂具有最大的净磁矩(31 μ_B),表面原子的平均磁矩为2.42 μ_B ,比中心原子的1.95 μ_B 要大24%,随着中心原子被M原子替换,原子簇的总磁矩在逐渐减小,但,原子簇中原子的平均磁矩均明显大于fcc块状Co晶体中原子的平均磁矩(1.56 ~ 1.66 μ_B /atom),这是由于表面原子中不配对电子配对几率较低,随着表面原子数的增多,维数在逐渐降低,材料的净磁矩在增大,磁性可以得到逐步地提高。

表4 Mulliken原子轨道集居数和原子簇的磁性性质(CSI表示中心原子与表面原子之间的磁相互作用)

原子簇	有效电荷		磁矩/ μ_B			
	中心原子	表面原子	中心原子	表面原子	CSI	总磁矩
TiCo ₁₂	-1.098	+0.091	-1.031	2.253	AFM	26
VCo ₁₂	-0.868	+0.072	-1.102	2.175	AFM	25
CrCo ₁₂	-1.511	+0.126	-1.452	2.121	AFM	24
MnCo ₁₂	-1.042	+0.087	-2.498	2.124	AFM	23
FeCo ₁₂	-1.045	+0.087	-2.215	2.018	AFM	22
CoCo ₁₂	-1.069	+0.089	1.953	2.420	FM	31
NiCo ₁₂	-1.040	+0.087	1.050	2.419	FM	30

5 结束语

1) MCo_{12} 原子簇的中心原子与表面原子之间具有键长收缩效应,原子间的相互作用也得到了加强,这是表面效应的一种反映;用Ti、V、Cr、Mn、Fe等原子替换 $CoCo_{12}$ 的中心Co原子后,原子簇的稳定性得到了提高,其中最稳定的是 $CrCo_{12}$ 。2) 这些原子簇均具有金属特性,原子簇的费米能级 E_F 、最高被占据轨道能级 E_{HOMO} 和最低未被占据轨道能级 E_{LUMO} 均随M变化很小,除 $CoCo_{12}$ 外,其他原子簇的价带宽度(VBW)随着M原子序数的增加而逐渐变宽。3) 所有原子簇均具有磁性,其中 $CoCo_{12}$ 和 $NiCo_{12}$ 原子簇的中心原子磁矩与表面原子的磁矩是平行排列的,它们之间的磁相互作用属于铁磁性(FM)耦合,而在其他原子簇中(M = Ti、Cr、V、Mn和Fe)中心原子磁矩与表面原子的磁矩是反平行排列的,它们之间的磁相互作用则属于反铁磁性(AFM)耦合。

参 考 文 献

- [1] Bauschlicher C W, Petterson L G M. Interchain order, soliton confinement, and electron-hole photogeneration in transpolyacetylene[J]. Chem. Phys., 1986, 84 (6): 2 226-2 229
- [2] Vega A, Pastor G M. Magnetism of 4d-transition metal cluster[J]. Z. Phys. D., 1991, 19 (2): 263-266
- [3] Nonose S, Chiba Y, Onodera K. Two-dimensional ferromagnetism of 3d, 4d and 5d transition metal monolayers[J]. Chem. Phys. Lett., 1989, 164 (9): 427-428
- [4] Dunlap B I. Enhanced magnetization of nanoscale colloidal cobalt particles[J]. Z. Phys. D., 1991, 19 (3): 255-259
- [5] Khanna S N, Jena P. Giant magnetic moments in 4d clusters[J]. Phys. Rev. Lett., 1992, 69 (12): 1 664-1 669
- [6] Nonose S, Sone Y. Experiment. observation of magnetism in rhodium clusters[J]. Z. Phys. D., 1991, 19 (1): 357-359
- [7] Dely B, Ellis D E. Efficient and accurate expansion methods for molecules in local density models[J]. J. Chem. Phys., 1982, 76 (4): 1 949-1 953
- [8] Petterson L G M, Bauschlicher C W. Binding energy and electronic structure of small copper particles[J]. J. chem. Phys., 1987, 87 (1): 2 205-2 209
- [9] Moruzzi V L. Calculated electronic properties of metal[C]. New York, Pergamon, 1978
- [10] Berth U V, Herdin L. A concise approach to the calculation of the polaron ground-state energy[J]. J. Phys. C., 1972, 5 (4): 1 629-1 635
- [11] Apai G, Stohr J. Magnetism in small vanadium clusters[J]. Phys. Rev. Lett., 1979, 43 (6): 165-167
- [12] Marcus P M, Moruzzi V L. Band structure of polyacetylene chains[J]. Solid State Commun., 1985, 55 (5): 971-973
- [13] Stafastrom S. Three-dimensional effects in transpolyacetylene[J]. Phys. Rev. B., 1985, 32 (6): 4 060-4 064