

线性磁性分子离子中由激光诱导的超快自旋转移*

李春^{1)†} 张少斌¹⁾ 金蔚²⁾ Georgios Lefkidis²⁾ Wolfgang Hübner²⁾

1) (西北工业大学力学与土木建筑学院, 西安 710072)

2) (德国凯泽斯劳滕工业大学物理系和 OPTIMAS 研究中心, 凯泽斯劳滕 67653)

(2012 年 2 月 13 日收到; 2012 年 2 月 22 日收到修改稿)

通过由激光诱导的 Λ 进程, 很多分子磁性体系中涉及的退磁、自旋翻转或自旋转移过程在理论上得以实现. 本文针对具有线性构型的磁性分子离子, 应用量子化学从头计算与自编程序相结合的方法, 实现了具有线性构型的双磁性中心分子体系 $[\text{Fe-O-Co}]^+$ 中基于 Λ 进程的超快自旋转移, 且电子占据的转移率达到 90% 以上. 本文的理论研究表明, 采用改变磁场方向的方法来增强体系的磁晶各向异性, 可以避免为提高自旋转移能力而额外增加桥接原子在实际应用中的复杂性, 同时也可明显提高电子占据的转移率.

关键词: 线性磁性分子离子, Λ 进程, 超快自旋转移, 第一性原理方法

PACS: 75.78.Jp, 75.50.Xx, 31.15.A-

1 引言

近年来, 超快磁化动力学已经成为国际上磁学领域最前沿的研究热点之一, 这得益于人们对超快磁性响应的自主控制在未来纳米级器件结构单元上应用的潜在需求. 自从磁性材料中由激光诱导的超快磁化动力学行为在 1996 年被 Bigot 和他的同事发现以来^[1], 国际上多个研究组提出了各种光驱动的磁化操控机理^[2-8]. 目前这个领域的研究工作主要集中在西欧国家, 影响力较大的有 Bigot 研究组^[6,7], Koopmans 研究组^[4], Berakdar 研究组^[9], 以及 Chantrell 研究组^[10] 等. 然而, 以上课题组的研究均以实验为主, 系统的理论研究较少, 基于量子化学第一性原理计算的理论研究尤其欠缺. Hübner 研究组通过理论研究证实利用超快电子-光子的相互作用能够实现亚皮秒时间尺度内的磁性转换^[11-13]. 进而, 根据存在于磁性体系中的自旋拉曼进程^[14], 提出了基于从头计算量子化学

的理论模型 Λ 进程, 用来描述激光与物质的相互作用^[15,16]. 经过近年的不断发展, 目前这套理论体系能够很好预测激光诱导的磁性材料体系中的自旋动力学过程, 其采用的第一性原理计算和多体理论研究方法也使其较之其他理论研究方法具有自身鲜明的特色.

Λ 进程描述的是磁性体系中由相干激光场驱动的初始态、最终态与若干特定中间态之间的光学跃迁. 其最初思想是: 在两个 Zeeman 效应作用下劈裂的具有相反自旋方向的准简并态 G_1 (初始态) 和 G_2 (最终态) 之间的直接跃迁是禁止的, 加入自旋轨道耦合 (spin-orbit coupling, SOC), 其最快方式也并非二者之间的直接跃迁, 而是在激光作用下经由一个能量较高激发态 E (中间态) 的光学跃迁. 激光脉冲激发体系从初始态 G_1 到自旋混合态 E , 然后经由 E 返回最终态 G_2 , 这种经由 $G_1 \rightarrow E \rightarrow G_2$ 的 Λ 进程通常比 G_1 和 G_2 之间的直接跃迁快好几个数量级. 理论上说, Λ 进程可以推广到如下三种自旋动力学过程: 当初始态的自

* 国家自然科学基金 (批准号: 11002109), 高等学校博士学科点专项科研基金 (批准号: 20106102120028), 西北工业大学基础研究基金和“翱翔之星”计划资助的课题.

† E-mail: lichun@nwpu.edu.cn

旋期望值非零而最终态的自旋期望值几乎为零时, Λ 进程描述了从初始态到最终态的退磁过程; 如果初始态和最终态上的自旋状态具有不同的方向, Λ 进程代表了自旋翻转过程; 如果初始态和最终态的自旋局域化于不同的磁性中心上, 这时 Λ 进程描述的是体系的自旋转移过程. 近年来的研究结果表明, 该理论模型在研究分子磁性体系中由激光诱导的超快自旋动力学问题方面非常有效^[17-21].

自旋转移是在磁性纳米结构中实现逻辑功能的先决条件之一. 然而, 根据以往得到的大量计算结果, 经由 Λ 进程自旋动力学机理, 自旋转移的实现要比自旋翻转困难得多. 最近的理论研究表明, 如果在磁性分子离子中引入可能存在的非磁性桥接元素 (比如 O 或 Mg), 这些桥接原子的金属性、位置、数量等参数会对体系的自旋局域化程度产生重要影响^[23]. 非磁性桥接元素的引入有效地改变了体系的对称性和自旋密度分布, 使之有利于自旋转移在结构中的实现. 但在具有线性构型的磁性分子离子中至今仍然没有发现基于 Λ 进程的自旋转移. 即使采用额外的桥接元素进一步降低体系的对称性, 所得到的自旋转移过程也仅达到 73% 的保真度^[23]. 本文针对这一问题, 以磁性分子离子 $[\text{Fe-O-Co}]^+$ 为例, 通过优化理论模型中涉及的磁场和激光参数, 实现了在理想线性构型的体系中由激光诱导的超快自旋转移, 且电子占据的转移程度达到 90% 以上.

2 理论方法

在最近的研究工作中我们对理论模型 Λ 进程进行了详细介绍^[21]. 为了准确描述激光与物质间的相互作用, 整个系统的哈密顿量的求解分为以下三步. 首先求解无外场情况下强关联磁性材料的非相对论哈密顿量, 采用基于量子化学 Gaussian 软件^[24] 的对称自适应团簇组态相互作用 (symmetry adapted cluster-configuration interaction, SAC-CI)^[25] 方法来求解电子波函数. 此方法可得到自旋动力学计算所需的精确的多体波函数. 其次, 引入外加静态磁场和 SOC, 用以消除简并度并得到自旋混合态. 第三步, 通过引入含时的激光矢量势构成描述激光脉冲与体系相互作用的哈密顿量. 后两步采用

我们自己开发的程序完成, 主要包括磁性分子离子本身 SOC 的计算, 体系与外加磁场的耦合作用, 自旋动力学过程中的时间演化历程, 激光参数的优化, 以及 Λ 进程中涉及中间态 (激发态) 的全局搜索. 详细求解过程和具体公式见文献 [21] 和 [23].

为保证理论计算的精度, 同时考虑计算成本, 本文第一性原理计算所涉及原子均采用双 ζ (double-zeta) Los Alamos 基组. 在对磁性分子离子进行结构优化时, 所采用的收敛标准为: 计算得到的力和力的均方根分别小于 4.5×10^{-4} 和 3.0×10^{-4} Hartree/Bohr. 在进行基态和激发态能量计算前, 首先对优化后体系的固有模态和频率进行计算分析, 以确保所研究体系几何结构的稳定性.

3 结果与讨论

在以氧元素作为桥接原子且具有线性构型的双磁性中心分子离子中实现超快自旋翻转已经在近期的工作中进行了系统研究^[23], 这里不再赘述. 在实现自旋翻转的基础上, 自旋转移是分子磁性体系中实现逻辑功能的另一个先决条件. 然而最近的研究结果表明, 具有线性构型的双磁性中心分子体系较容易实现在单个磁性中心上基于 Λ 进程的局部自旋翻转, 却很难实现不同磁性中心之间的自旋转移. 本文针对这一问题, 选取理论上易于实现自旋转移的双磁性中心分子离子 $[\text{Fe-O-Co}]^+$, 对其由激光诱导的超快自旋转移进行了具体计算与分析. 需要注意的是, 选取 Fe 和 Co 两种磁性元素的组合是因为体系中 Fe 原子和 Co 原子上体现自旋密度局域化的相关电子态之间的能量差相对较小, 符合 Λ 进程中对初始态和最终态之间的能量差要求.

首先对线性结构的键长进行几何优化, 得到磁性分子离子 $[\text{Fe-O-Co}]^+$ 的 Fe-O 和 O-Co 键长分别为 1.6937 Å 和 1.9147 Å. 本文将线性结构的轴向设为与直角坐标的 z 轴平行, 以下涉及的磁场和激光场的角度参数均采用基于此直角坐标的球坐标系. 计算结果表明, 磁性分子离子 $[\text{Fe-O-Co}]^+$ 中由激光诱导的从 $|\text{Co}\downarrow\rangle$ 到 $|\text{Fe}\downarrow\rangle$ 的超快自旋转移在没有额外增加桥接原子的情况下, 仍然能够在亚皮秒时间尺度内实现, 如图 1 所示. 图 1(a) 中的粗虚线和粗实线分别代表自旋转移的初始态和最终态, 也就

是 Co 原子和 Fe 原子上体现自旋密度局域化的两个电子态, 点虚线代表 Λ 进程中涉及到的中间态. 从图 1(b) 和 (c) 自旋角动量分量和轨道角动量分量期望值变化的时间历程可以看出该自旋转移过程同时实现了自旋和轨道角动量 z 方向分量的转移.

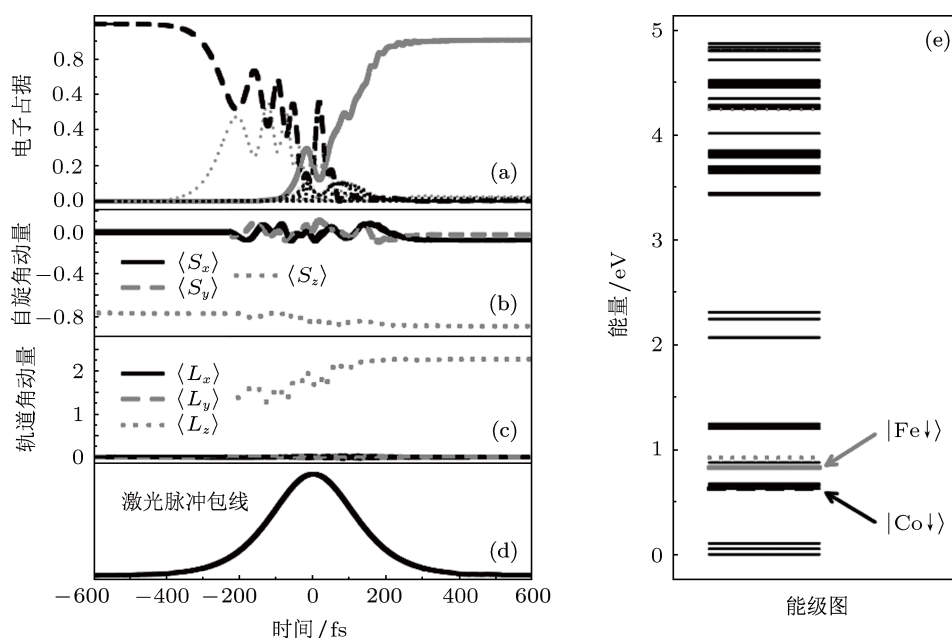


图 1 线性磁性分子离子 $[\text{Fe-O-Co}]^+$ 中从 $|\text{Co}\downarrow\rangle$ 到 $|\text{Fe}\downarrow\rangle$ 的超快自旋转移 (a) 自旋转移涉及各能态随时间变化的占据情况; (b) 自旋角动量分量的期望值变化过程; (c) 轨道角动量的期望值变化过程; (d) 实现自旋转移所采用的激光脉冲包线; (e) SAC-CI 计算得到的能级图 (考虑 SOC)

为实现如图 1 所示的自旋转移过程, 我们在理论模型求解的第二步, 即引入外加磁场的哈密顿量时, 首先对施加磁场的大小和方向对体系自旋局域化的影响进行了全局分析, 从而合理选择可能发生自旋转移的两个能态, 构成 Λ 进程中的初始态和最终态. 由于该分子离子为线性构型, 当磁场方向与分子轴平行时, 这种完全对称的体系体现出较弱的磁晶各向异性, 因此局部自旋翻转较容易完成. 为实现自旋转移, 我们曾通过增加额外的桥接原子进一步破坏其对称性, 使自旋转移的难度降低. 尽管如此, 在包括 O 和 Mg 两个桥接原子的磁性分子离子 $[\text{Fe-O(Mg)-Co}]^+$ 中, 自旋转移的保真度仅达到 73%^[23]. 本文没有通过增加磁性中心之间的桥接原子或者改变分子的线性构型来提高所研究分子离子的自旋转移能力, 而是通过改变施加磁场的方向使自旋方向倾斜, 在改变体系对称环境的同时, 增强了分子离子的磁晶各向异性, 从而达到改善其自旋转移能力的目的. 本例中磁场强

度为 10^{-5} a.u., 施加方向几乎垂直于线性分子的轴线 (85°). 从图 1(a) 中可以看出, 这种经由 Λ 进程的自旋转移过程可在 800 fs 的时间尺度内完成, 且保真度仅达到 90% 以上.

在确定合适的初始态和最终态以后, 需要考虑以下两个因素对 Λ 进程涉及的中间态进行初选: 一是满足理想的 Λ 进程中基态与激发态之间的能量差要求 (一般要求大于 0.5 eV); 二是满足从初始态到中间态和中间态到最终态的跃迁矩阵单元的绝对值相当. 然而, 满足这两个条件初选的中间态显然不是最终的结果, 而需要进一步应用我们专门开发的遗传算法程序^[17], 对 Λ 进程中涉及的中间态进行基于 SAC-CI 计算得到的所有能态范围内的全局搜索和优化. 这一优化过程将确定整个自旋转移过程中初始态到最终态之间涉及的所有中间态, 更重要的是, 可以同时实现对该自旋动力学过程中采用激光脉冲参数的优化. 计算结果表明, 实现如图 1 所示的超快自旋转移过程采用的激光为线偏振光,

球坐标系下的入射角为 $\theta = 80.4^\circ$ 和 $\gamma = 53.5^\circ$, 激光的偏振方向和光学平面之间的夹角为 $\varphi = 144.2^\circ$. 激光的半高宽为 $\text{FWHM} = 153.3$ fs, 能量为 $E_{\text{laser}} = 3.636$ eV. 需要注意的是, 从实际计算的结果可以看出, Δ 进程的中间态并不一定是单一的能态, 而往往是由多个能态构成的. 但经由多次跃迁最终完成的自旋动力学过程并不影响其超快的时间尺度.

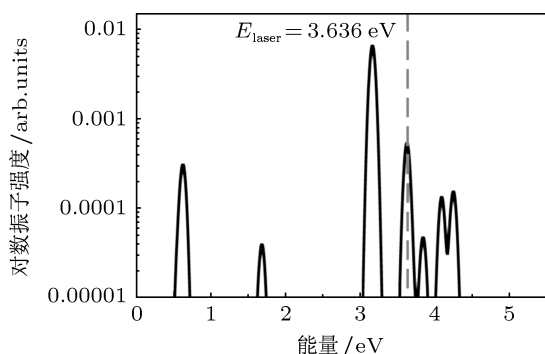


图2 计算得到的线性磁性分子离子 $[\text{Fe-O-Co}]^+$ 的电子吸收光谱 (横轴表示自旋转移过程中的初始态 (图 1(e) 中标记为 $[\text{Co}]$) 的态) 和能与其发生跃迁的能态之间的能量差, 纵轴代表该初始态的振子强度. 虚线所示为实现自旋转移所采用的激光能量位置)

图 2 给出了初始态的电子吸收光谱, 峰值所在的能量代表了能与其发生跃迁的态的能量差. 图中对共振峰进行了 0.05 eV 的增宽. 然而这些能跟初始态发生跃迁的态并不一定都可以作为自旋转移过程中的中间态, 这一点从图 1(e) 所示

的能级图中可以看出. 其主要原因是, 中间态的选择除了要求跟初始态和最终态均有一定的跃迁概率之外, 还必须满足其矩阵元大小相当; 此外, 激光的能量跟跃迁能量差之间的失谐程度也要考虑在内. 图 1 中所示的占据概率较大的中间态的能量约为 4.25 eV, 与初始态和最终态的能量差分别为 3.42 eV 和 3.62 eV, 这与图 2 中所示的激光能量值 3.636 eV 非常接近. 这就从一定程度上反映了失谐程度越小, 中间态在整个进程中的占据概率也就相应越大. 当然, 如前所述, 中间态的占据概率并不是唯一由失谐程度决定的. 从 SAC-CI 的计算结果可知, 中间态所主要对应的是从分子轨道 11—12 和 18—19 到分子轨道 38 和 48 的跃迁, 其分子轨道如图 3 所示. 在没有考虑 SOC 时, 由于自旋选择定则 (spin selection rule) 和拉波特选择定则 (Laporte selection rule) 的约束, 这些 d-d 特征的分子轨道之间的跃迁非常微弱. 加入 SOC 后, 能级之间的耦合和交叉使得原来禁止或者微弱的跃迁变得允许或相应增强. 此外需要强调的是, 在确定自旋转移涉及的中间态时, 我们在计算中并非仅仅包括预先设定的某一个或几个特定的能态, 而是将 SAC-CI 计算得到的所有能态纳入搜索范围, 通过我们的遗传算法程序对这些能态进行全局搜索, 并且在整个搜索过程中不断对跃迁的概率和速度进行评估, 最终确定整个自旋转移过程实际参与的中间态.

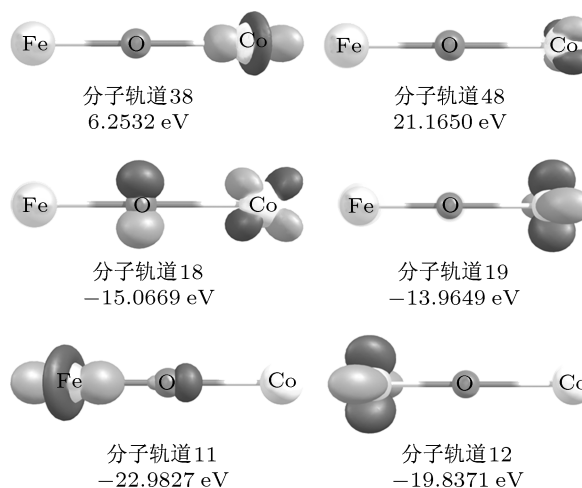


图3 自旋转移过程中涉及到的一些分子轨道 (其中显示为深色或浅色等势面的波函数分别对应正负值)

4 结论

本文以磁性分子离子 $[\text{Fe-O-Co}]^+$ 为例, 应用量子化学第一性原理计算与自编程序相结合的方法, 首次实现了具有线性构型的双磁性中心分子体系中基于 Λ 进程的超快自旋转移, 且电子占据的转移率达到 90% 以上. 主要结论如下:

1. 根据 Λ 进程理论模型的特点, 分子磁性体系中涉及的退磁、自旋翻转或自旋转移过程在理论

上均可经由激光诱导的 Λ 进程实现.

2. 采用改变磁场方向的方法增强体系的磁晶各向异性, 避免了为提高自旋转移能力而额外增加桥接原子在实际应用中的复杂性, 电子占据的转移率也得到了明显提高.

3. 在 Λ 进程所涉及的中间态满足文中所述初选条件的情况下, 其占据概率与激光的能量跟中间态与初(末)态的跃迁能量差之间的失谐程度紧密相关.

- [1] Beaurepaire E, Merle J C, Daunois A, Bigot J Y 1996 *Phys. Rev. Lett.* **76** 4250
- [2] Koopmans B, Ruigrok J J M, Dalla Longa F, de Jonge W J M 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 267207
- [3] Chovan J, Kavousanaki E G, Perakis I E 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 057402
- [4] Koopmans B, Malinowski J, Dalla Longa F, Steiauf D, Fähnle M, Roth T, Cinchetti M, Aeschlimann M 2010 *Nat. Mater.* **9** 259
- [5] Zhang G P, Hübner W, Lefkidis G, Bai Y, George T F 2009 *Nat. Phys.* **5** 499
- [6] Bigot J Y, Vomir M, Beaurepaire E 2009 *Nat. Phys.* **5** 515
- [7] Boeglin C, Beaurepaire E, Halté V, López-Flores V, Stamm C, Pontius N, Dürr H A, Bigot J Y 2010 *Nature* **465** 458
- [8] Guo L J, Wüstenberg J P, Oleksiy A, Bauer M, Aeschlimann M 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3200 (in Chinese) [郭立俊, Jan-Peter Wüstenberg, Andreyev Oleksiy, Michael Bauer, Martin Aeschlimann 2005 物理学报 **54** 3200]
- [9] Sukhov A, Berakdar J 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 057204
- [10] Atxitia U, Chubykalo-Fesenko O, Chantrell R W, Nowak U, Rebei A 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 057203
- [11] Hübner W, Zhang G P 1998 *Phys. Rev. B* **58** R5920
- [12] Zhang G P, Hübner W 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 3025
- [13] Gómez-Abal R, Ney O, Satitkovitchai K, Hübner W 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 227402
- [14] Shen Y R, Bloembergen N 1966 *Phys. Rev.* **143** 372
- [15] Lefkidis G, Hübner W 2007 *Phys. Rev. B* **76** 014418
- [16] Li C, Hartenstein T, Lefkidis G, Hübner W 2009 *Phys. Rev. B* **79** 180413(R)
- [17] Hartenstein T, Li C, Lefkidis G, Hübner W 2008 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41** 164006
- [18] Lefkidis G, Zhang G P, Hübner W 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 217401
- [19] Lefkidis G, Li C, Pal G, Blug M, Kelm H, Krüger H J, Hübner W 2011 *J. Phys. Chem. A* **115** 1774
- [20] Hübner W, Kersten S P, Lefkidis G 2009 *Phys. Rev. B* **79** 184431
- [21] Li C, Yang F, Lefkidis G, Hübner W 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 017802 (in Chinese) [李春, 杨帆, Georgios Lefkidis, Wolfgang Hübner 2011 物理学报 **60** 017802]
- [22] Li C, Zhang S, Jin W, Xiang H, Lefkidis G, Hübner W 2012 *J. Magn. Magn. Mater.* <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2012.07.007>
- [23] Li C, Jin W, Xiang H, Lefkidis G, Hübner W 2011 *Phys. Rev. B* **84** 054415
- [24] Frisch M J 2004 Gaussian 03 Revision B.03 gaussian Inc. (Wallingford CT)
- [25] Nakatsuji H 1979 *Chem. Phys. Lett.* **67** 329

Laser-induced ultrafast spin transfer in linear magnetic molecular ions*

Li Chun^{1)†} Zhang Shao-Bin¹⁾ Jin Wei²⁾ Georgios Lefkidis²⁾ Wolfgang Hübner²⁾

1) (School of Mechanics, Civil Engineering and Architecture, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

2) (Department of Physics and Research Center OPTIMAS, Kaiserslautern University of Technology, 67653 Kaiserslautern, Germany)

(Received 13 February 2012; revised manuscript received 22 February 2012)

Abstract

The demagnetization, spin switching, and spin transfer in magnetic molecular systems can be theoretically achieved via the laser-induced Λ process. In the present work, both quantum chemistry *ab initio* calculations and our self-written programs are adopted to investigate the spin-transfer behavior of the magnetic molecular ions with linear configuration. It is shown for the first time that the Λ process based ultrafast spin transfer can be achieved in a linear two-magnetic-center molecular ion $[\text{Fe-O-Co}]^+$, and the fidelity of the population transfer exceeds 90%. The present theoretical prediction shows that the magnetocrystalline anisotropy of a molecular system can be enhanced by properly adjusting the direction of the applied magnetic field, which is shown to be a better way to improve the spin-transfer ability of the molecular system than by increasing additional bridging atoms since it could avoid the complexity of the latter situation in practical applications. At the same time, the present spin-transfer scenario indicates that the fidelity of the population transfer could also be evidently increased.

Keywords: linear magnetic molecular ions, Λ process, ultrafast spin transfer, first-principles method

PACS: 75.78.Jp, 75.50.Xx, 31.15.A-

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11002109), the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (Grant No. 20106102120028), the NPU Foundation for Fundamental Research, and the NPU Ao-Xiang Star Project.

† E-mail: lichun@nwpu.edu.cn