

双磁性中心内嵌富勒烯 $Y_2C_2@C_{82}-C_2(1)$ 中的超快自旋动力学行为

黄瑞 李春 金蔚 Georgios Lefkidis Wolfgang Hübner

Ultrafast spin dynamics in double-magnetic-center endohedral fullerene $Y_2C_2@C_{82}-C_2(1)$

Huang Rui Li Chun Jin Wei Georgios Lefkidis Wolfgang Hübner

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 023101 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20181887

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181887>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

拓扑绝缘体中的超快电荷自旋动力学

Ultrafast charge and spin dynamics on topological insulators

物理学报. 优先发表 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191433>

WS_2 与 WSe_2 单层膜中的A激子及其自旋动力学特性研究

Dynamics of A-exciton and spin relaxation in WS_2 and WSe_2 monolayer

物理学报. 2019, 68(1): 017201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181769>

石墨烯纳米片大自旋特性第一性原理研究

First-principles study of graphene nanoflakes with large spin property

物理学报. 2018, 67(18): 187102 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180867>

双磁性中心内嵌富勒烯 $Y_2C_2@C_{82}-C_2(1)$ 中的超快自旋动力学行为*

黄瑞¹⁾ 李春^{1)†} 金蔚²⁾ Georgios Lefkidis³⁾ Wolfgang Hübner³⁾

1) (西北工业大学力学与土木建筑学院, 西安 710072)

2) (陕西师范大学物理学与信息技术学院, 西安 710119)

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

(2018 年 10 月 23 日收到; 2018 年 12 月 7 日收到修改稿)

自旋翻转和自旋转移是实现基于内嵌富勒体系自旋逻辑功能器件设计的先决条件. 本文以双磁性中心内嵌富勒烯 $Y_2C_2@C_{82}-C_2(1)$ 体系为例, 采用第一性原理计算方法, 结合 Λ 进程理论模型和自编的遗传算法程序, 在该内嵌富勒烯体系中分别实现了亚皮秒时间尺度内的自旋翻转和自旋转移过程. 计算结果表明, 优化后的内嵌 Y_2C_2 团簇结构和实验得到的各项数据基本吻合, 并且会对外部的 $C_{82}-C_2(1)$ 笼结构产生一定的排斥力, 但由于富勒烯笼状结构具有很强的稳定性, 所以整个体系仍然保持碳笼结构的完整性. 通过对自旋密度分布与激光脉冲作用下自旋期望值演化的具体分析, 经由 Λ 进程的自旋翻转是基于两个 Y 元素的整体自旋翻转; 自旋转移则源自两个磁性中心以及碳笼之间在激光脉冲作用下的自旋密度重新分布. 本文结果揭示了 $Y_2C_2@C_{82}-C_2(1)$ 体系中的超快自旋动力学机理, 可望为基于实际内嵌富勒烯分子的自旋逻辑功能器件设计提供理论依据.

关键词: 内嵌富勒烯, Λ 进程, 自旋动力学, 第一性原理方法

PACS: 31.15.A-, 68.35.bp, 75.70.Tj, 75.78.Jp

DOI: 10.7498/aps.68.20181887

1 引言

内嵌富勒烯由于其独特的空心笼状结构可以内嵌入不同的原子、分子、离子或团簇, 使其不但具有富勒烯碳笼的物理化学性质, 而且还兼具了内嵌团簇的各种优良特性, 在磁学^[1-3]、力学^[4,5]、化学^[6,7]、半导体材料^[8,9]和生物医学^[10,11]等领域拥有巨大的潜在应用价值, 被认为是未来纳尺度功能器件中重要的备选材料之一. 1991 年, 通过激光蒸发氧化钬/石墨复合棒, 第一个宏观量的内嵌富勒烯 $La@C_{82}$ 在实验中被合成出来^[12], 进而得到了内嵌

富勒烯配合物的详尽波谱. 随着科研人员对富勒烯配合物研究的不断深入, 越来越多新内嵌富勒烯结构被发现和实验分离出来^[13-17], 其内嵌化合物也从最开始的单个原子发展到分子、离子甚至分子团簇. 内嵌富勒烯也由于其内嵌团簇的特殊电磁特性, 在纳米级逻辑功能器件中具有广泛的潜在应用前景. 人们发现内嵌富勒烯可以作为量子信息的载体, 通过对其电荷和自旋的操控, 设计出可扩展量子计算机体系^[18-20], 从而有望大幅度提高计算设备的运算速度和存储密度.

目前, 基于电荷自由度的传统电子学仍在遵循

* 国家自然科学基金 (批准号: 11572251, 11872309, 11504223)、陕西省自然科学基金基础研究计划 (批准号: 2017JM1033)、中央高校基本科研业务费 (批准号: 3102017JC1003, 3102017JC11001, GK2018-01009)、西北工业大学研究生创新创业种子基金 (批准号: ZZ2018011) 和德国研究基金 (DFG): SFB/TRR 173 “Spin+X” 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: lichun@nwpu.edu.cn

着摩尔定律发展. 然而随着集成电路上线路密度的增加, 其差错率和复杂性也将呈指数增长. 由于人们对于高性能计算条件的需求不断提高, 必须考虑采用新技术和新材料来满足不断增长的需求, 因此人们将目光聚集到通过操控自旋自由度来提高计算器件的运算速度和读写速度等关键性能上. 1996 年, 法国科学家 Beaurepaire 等^[21]首次发现了铁磁金属中由激光诱导的超快磁化动力学行为, 即通过实验实现了激光诱导的 Ni 薄膜中的超快退磁过程, 这一现象的发现马上引起了国际上研究人员对于各种光驱动的磁化操控机理的研究热情. 2005 年, Koopmans 团队^[22]提出了声子调制 Elliott-Yafet 机制, 利用磁光抽运探测技术研究了铁磁镍中电荷和自旋的弛豫过程. 2009 年, Bigot 研究组^[23]通过研究激光脉冲与铁磁金属中的电子自旋耦合作用, 提出了相对论量子电动力学理论. 2010 年, Battiato 等^[24]提出了由飞秒激光诱导退磁导致的自旋极化激发电子的超扩散机制. Stöhr 和他的同事^[25]通过大量的理论研究, 提出了 Λ 进程理论模型, 用来描述激光与磁性体系的相互作用, 以及激光诱导的超快光学跃迁过程. 通过对这一理论进行修正与完善, Li 等^[5,26,27]应用第一性原理方法实现了内嵌磁性元素富勒烯中亚皮秒时间尺度的超快自旋翻转和自旋转移过程. 然而, 之前的研究内容主要涉及内嵌富勒烯的理论预测体系, 并未将现有理论模型应用于实验中已合成的实际内嵌富勒烯分子.

本文选取双磁性中心内嵌富勒烯 $Y_2C_2@C_{82}-C_2(1)$ 体系^[28]为研究对象, 采用基于 Λ 进程理论模型的第一性原理计算方法和自编程序, 对该分子体系在磁光耦合作用下的超快自旋动力学行为进行了系统研究, 并实现了在同一种体系中的超快自旋翻转和自旋转移. 本文结果可望为未来纳尺度磁性存储单元和自旋逻辑器件设计提供理论依据和新的思路.

2 理论方法

本文实现的超快自旋翻转和自旋转移是基于 Λ 进程理论模型所得到的. 该理论模型, 即由相干激光场驱动的发生在磁性材料中经由中间态参与的初末态之间的间接光学跃迁机理, 已经在我们前期研究工作中进行了详细的描述^[29–32]. 其中, 当选取从同一个三重态通过 Zeeman 作用分裂为具有相反自旋方向的两个简并态分别作为初始态和最

终态时, 在特定激光脉冲作用后, 若体系从初始态激发至自旋混合的中间态, 再由中间态返回至最终态, 即认为实现了体系自旋方向的翻转过程, 其翻转速度可以达到亚皮秒级别. 另外, 当初始态和最终态的自旋密度高度局域化在不同的磁性原子上时, 则 Λ 进程也可以实现体系的自旋转移过程. 具体理论计算方法介绍如下.

首先, 在无任何外场作用时, 可以利用量子化学计算软件 Gaussian 09^[33]软件包对体系的非相对论哈密顿量进行求解, 体系的哈密顿量为

$$\hat{H}^{(0)} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{el}} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N_{el}} \sum_{a=1}^{N_{at}} \frac{Z_a}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{r}_i|} + \sum_{i=1}^{N_{el}} \sum_{j=1}^{N_{el}} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{a=1}^{N_{at}} \sum_{b=1}^{N_{at}} \frac{Z_a Z_b}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b|}, \quad (1)$$

(1) 式中的 N_{at} 和 N_{el} 分别表示原子和电子的数目; $\mathbf{R}_a$ 和 $\mathbf{r}_i$ 分别为原子和电子的坐标矢量; Z_a 为核电荷数. 由于磁性体系较强的电子相互作用, 要得到较为精确的多体电子基态和激发态, 需要采用高精度的 post-Hartree-Fock 方法, 本文计算时采用了对称性匹配簇-组态相互作用方法 (symmetry adapted cluster-configuration interaction, SAC-CI)^[34]. 在 Λ 进程理论模型中, 考虑到体系自旋转换过程中初始态、中间态和最终态的选取, 需要对体系施加一个合适的外加静磁场和加入自旋轨道耦合效应 (spin-orbit coupling, SOC) 来实现 Zeeman 分裂, 进而产生自旋混合态, 相应的哈密顿量为

$$\hat{H}^{(1)} = \sum_{i=1}^{N_{el}} \frac{Z_a^{\text{eff}}}{2c^2 R_i^3} \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} + \sum_{i=1}^{N_{el}} \mu_L \hat{\mathbf{L}} \cdot \mathbf{B} + \sum_{i=1}^{N_{el}} \mu_S \hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{B}, \quad (2)$$

(2) 式中的 $\sum_{i=1}^{N_{el}} \frac{Z_a^{\text{eff}}}{2c^2 R_i^3} \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}$ 项为 SOC 效应项; $\mathbf{B}$ 表示外加静态磁场; c 为光速; Z_a^{eff} 表示有效核电荷数; $\hat{\mathbf{S}}$ 和 $\hat{\mathbf{L}}$ 表示自旋角动量和轨道角动量算子; μ_S 和 μ_L 分别为自旋角动量和轨道角动量的旋磁比. 然后, 对体系施加激光脉冲作用, 驱动体系各能态随时间演化的自旋动力学. 当施加激光脉冲作用后, 需要引入一个含时的激光矢量势 $\mathbf{A}_{\text{laser}}(t)$, 则此时的哈密顿量为

$$\hat{H}^{(2)}(t) = \hat{\mathbf{D}} \cdot \mathbf{A}_{\text{laser}}(t) + \mu_S \hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{B}_{\text{laser}}(t) + \mu_L \hat{\mathbf{L}} \cdot \mathbf{B}_{\text{laser}}(t), \quad (3)$$

其中 $\mathbf{B}_{\text{laser}}(t)$ 为激光脉冲作用下的磁场; $\hat{\mathbf{D}}$ 为电偶极矩算子. 然后再采用含时的微扰理论求解体系的薛定谔方程:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} c_n(t) = \sum_k \langle \psi_n | \hat{H}^{(2)}(t) | \psi_k \rangle e^{-\frac{i}{\hbar}(E_k - E_n)t} c_k(t), \quad (4)$$

(4) 式中, E_n 和 E_k 分别为态 $|\psi_n\rangle$ 和 $|\psi_k\rangle$ 的本征能量. 最后, 利用自编的遗传算法程序优化激光参数, 进而更有效地获得期望的自旋功能.

3 结果与讨论

3.1 $Y_2C_2@C_{82}-C_2(1)$ 结构分析

目前, 对于内嵌富勒烯中的超快自旋动力学行为研究大部分仅限于理论预测的单磁性中心内嵌富勒烯体系. 理论上来说, 自旋转移和自旋翻转是实现内嵌富勒烯体系自旋逻辑功能器件设计必不可少的先决条件. 单磁性中心内嵌富勒烯体系可以实现其自旋翻转操控, 由于这种体系只具有一个磁性中心, 所以单磁性中心体系是无法实现自旋转移的. 而自旋逻辑器件设计中很重要的一个方面是可以将自旋翻转、自旋转移以及各种输入输出参数相结合, 以实现相对复杂的逻辑运算功能. 本文选取双磁性中心内嵌富勒烯 $Y_2C_2@C_{82}-C_2(1)$ 作为研究对象, 基于 Λ 进程理论模型和第一性原理计算, 并在前期研究工作的基础上, 集中探讨该分子体系在磁光耦合作用下的自旋动力学行为.

在体系结构选择上, 首先对 C_{82} 碳笼结构的 9 种异构体 $C_2(1)$, $C_s(2)$, $C_2(3)$, $C_s(4)$, $C_2(5)$, $C_s(6)$, $C_{3v}(7)$, $C_{3v}(8)$, $C_{2v}(9)$ 进行结构优化计算并得到相应的稳定结构, 再将蝶形双金属碳化物团簇 (Y_2C_2) 内嵌到优化好的 C_{82} 结构中, 然后再次进行结构优化计算得到了 7 种稳定的 $Y_2C_2@C_{82}$

异构体 $C_2(1)$, $C_s(2)$, $C_2(3)$, $C_s(4)$, $C_s(6)$, $C_{3v}(8)$, $C_{2v}(9)$, 但是在进行自旋密度计算时只有 $C_2(1)$ 构型中自旋密度是高度局域化在两个 Y 原子上, 即最适合本文采用的 Λ 进程理论模型进行分析求解, 因此本文选取的研究对象为 $Y_2C_2@C_{82}-C_2(1)$ 异构体. 在计算过程中, 为了保证计算效率和计算精度, 在选取基组时, 对于电子结构相对简单的 C 原子, 选取 STO-3G 基组, 对于电子结构相对较为复杂的 Y 原子, 选取带有有效核势 (ECP) 的 LANL2DZ 基组^[35]. 本文计算中所采用的收敛标准为: 计算得到的每个原子上的力和力的均方根分别小于 4.5×10^{-4} 和 3×10^{-4} Hartree/Bohr, 其相应的位移和位移的均方根则分别小于 1.8×10^{-3} 和 1.2×10^{-3} Bohr.

对于优化后的内嵌富勒烯 $Y_2C_2@C_{82}-C_2(1)$ 结构, 计算得到其外部 $C_{82}-C_2(1)$ 笼结构中 C—C 共价键平均键长为 0.1439 nm, 而单独的 $C_{82}-C_2(1)$ 富勒烯结构中 C—C 共价键平均键长为 0.1432 nm, 说明在 $Y_2C_2@C_{82}-C_2(1)$ 结构中, 内嵌的 Y_2C_2 团簇会对外部的 $C_{82}-C_2(1)$ 笼结构产生一定的排斥力, 但由于富勒烯笼状结构具有很强的稳定性, 所以碳笼的整体结构不会发生很大变化, 只会发生轻微的变形, 并且仍然保持碳笼结构的完整性. 对于内嵌的 Y_2C_2 团簇, Y—Y 键长为 0.3203 nm, C—C 键长为 0.1260 nm, Y—C 平均键长为 0.2478 nm, 这些计算结果与前人的理论研究结果 (Y—Y 键长为 0.313 nm, C—C 键长为 0.127 nm, Y—C 平均键长为 0.205 nm)^[16]吻合, 同时也与实验中测得的结果非常接近 (Y—Y 键长为 0.3620 nm, C—C 键长为 0.124 nm, Y—C 平均键长为 0.239—0.246 nm)^[28].

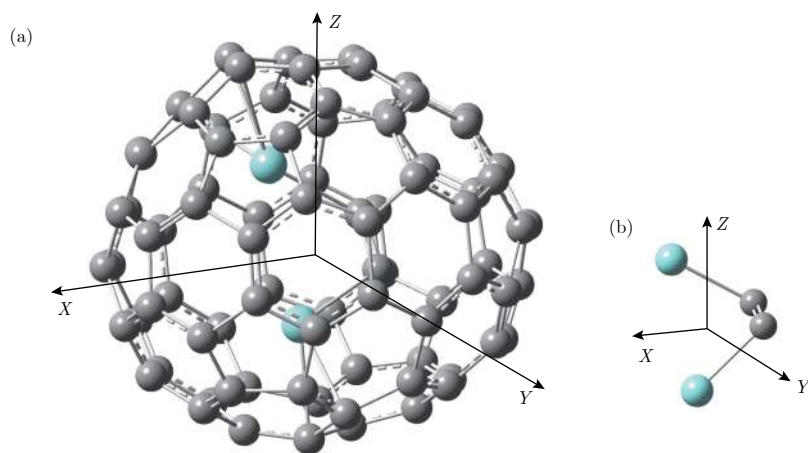


图 1 双磁性中心内嵌富勒烯 $Y_2C_2@C_{82}-C_2(1)$ 体系 (a) 内嵌富勒烯 $Y_2C_2@C_{82}-C_2(1)$; (b) 内嵌的双金属碳化物团簇 (Y_2C_2)

Fig. 1. Double-magnetic-center endohedral fullerene $Y_2C_2@C_{82}-C_2(1)$ system: (a) Endohedral fullerene $Y_2C_2@C_{82}-C_2(1)$; (b) endohedral bimetallic carbide clusters (Y_2C_2).

3.2 $\text{Y}_2\text{C}_2@\text{C}_{82}\text{-C}_2(1)$ 中的超快自旋翻转过程

内嵌金属富勒烯作为自旋逻辑功能器件潜在材料的最大优势是其外部的富勒烯笼状结构可以为内嵌磁性团簇提供一个较为稳定的化学环境,从而保证内嵌磁性团簇的自旋状态不受外部环境因素的干扰.但是在实际应用中,内嵌磁性团簇有可能会与外部富勒烯笼结构发生相互作用,使自旋密度从磁性团簇分散到外部富勒烯笼结构上,使得内嵌磁性团簇的自旋密度局域化程度降低,导致对其自旋操控变得更为困难.因此,需要首先对内嵌富勒烯 $\text{Y}_2\text{C}_2@\text{C}_{82}\text{-C}_2(1)$ 进行自旋密度分布计算.本文采用 SAC-CI 作用方法,计算得到了该体系中各个原子上的自旋密度分布情况,如表 1 所列.通过表 1 可以看出,在 $\text{Y}_2\text{C}_2@\text{C}_{82}\text{-C}_2(1)$ 结构基态三重态中,整个体系中的自旋密度极少分布在 C 原子上,而三重态|1>, |2>和|4>上的自旋密度高度局域化在两个 Y 原子上,这样在选取合适的初始态、中间态和最终态的前提下,可以通过 Λ 进程,实现在激光诱导作用下该体系中 Y 原子上的自旋翻转过程.

依据 Λ 进程理论,实现整个体系的自旋翻转过程最简单有效的是选择两个加入 SOC 作用之前简并的、且自旋方向相反的自旋态作为初始态和最终态.施加 SOC 和外磁场作用后,在特定激光脉冲的驱动下,体系若可以经由中间态完成从初始态到最终态的跃迁,则实现了自旋翻转过程.本文通过对 $\text{Y}_2\text{C}_2@\text{C}_{82}\text{-C}_2(1)$ 体系施加一个磁场强度为 2.35 T 的外加静磁场,使得该体系中所有的三重态

发生 Zeeman 分裂,第一个三重态分裂得到两个自旋方向相反的态|2>和|4>,作为自旋翻转过程的初末态.在合适激光脉冲作用下,得到了如图 2 所示的自旋翻转动力学过程,其中自旋态|2> (如图 2(d) 中黑色虚线) 自旋方向向下,其自旋平均值为 -0.962 ,自旋态|4> (如图 2(d) 中红色实线) 自旋方向向上,其自旋平均值为 0.963 .整个自旋翻转过程所涉及到的中间态包括|3>, |29>, |30>和|31>,其中主要参与自旋翻转过程的中间态为能态|29>, |30>和|31> (如图 2(d) 中绿色虚线).图 2(a) 展示了该体系中各能态随时间变化的占据情况.可以看出,在外加激光脉冲作用下时,初始态|2>的占据率随时间逐渐由 1 降低为 0,而最终态|4>的占据率则由最初的 0 上升至最终的 0.990 ,实现了该体系中 Y 原子上的自旋状态由自旋向上转变为自旋向下的超快自旋翻转过程,整个翻转过程耗时约 1000 fs,其保真度高达 97.8%.图 2(b) 展示了 x, y, z 3 个坐标轴方向,体系自旋平均值分量随时间的变化情况 (蓝色实线为 z 轴分量,红色实线为 y 轴分量,黑色实线为 x 轴分量),其中分量 $\langle S_z \rangle$ 主导着整个 Λ 进程中体系自旋方向的变化状态.在此进一步对比体系总自旋平均值的变化情况,在激光脉冲作用之前,体系总自旋平均值为 0.962 ,其方向向量为 $(-0.001, -0.043, 0.962)$,激光作用后,总自旋自旋平均值变为 0.963 ,其方向向量为 $(-0.001, -0.040, 0.962)$,二者夹角大小为 176.80° ,非常接近 180° ,进一步地证实了该体系在激光作用下实

表 1 $\text{Y}_2\text{C}_2@\text{C}_{82}\text{-C}_2(1)$ 体系中能量最低的五个三重态的自旋密度分布情况 (未考虑 SOC)

Table 1. Spin density distributions of the five lowest triplet states in $\text{Y}_2\text{C}_2@\text{C}_{82}\text{-C}_2(1)$ system (without SOC).

Atom	State 1	State 2	State 3	State 4	State 5
Y_1	0.448	0.479	0.125	0.368	0.198
Y_2	0.606	0.831	0.148	0.801	0.173
C (max)	0.058	0.046	0.059	0.042	0.066

表 2 自旋翻转过程涉及能态的局域化位置、能量和自旋期望值 (考虑 SOC)

Table 2. Localization positions, energies and spin expectation values of the involved states in spin-switching scenario (including SOC).

State	Spin localization	Energy	$\langle S_x \rangle$	$\langle S_y \rangle$	$\langle S_z \rangle$	$\langle S \rangle$
		eV				
31		2.444	0.001	0.001	0.918	0.918
30		2.443	-0.003	-0.003	0.000	0.004
29		2.443	0.002	0.001	-0.918	0.918
4	$\text{Y}_1 = \text{Y}_2$	0.863	-0.001	-0.043	0.962	0.962
3		0.862	0.002	0.083	0.000	0.083
2	$\text{Y}_1 = \text{Y}_2$	0.862	-0.001	-0.040	-0.962	0.963

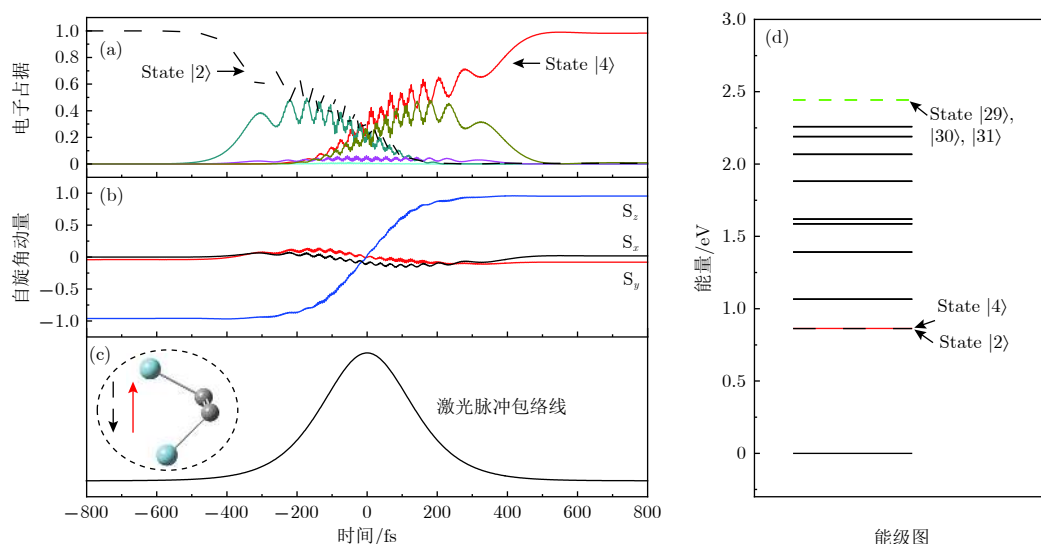


图2 激光脉冲作用下, $\text{Y}_2\text{C}_2@\text{C}_{82}\text{-C}_2(1)$ 体系中的超快自旋翻转过程 (a) 自旋翻转过程中所涉及的初始态 (黑色虚线)、最终态 (红色实线) 和中间态 (彩色实线) 随时间变化的占据情况; (b) 自旋角动量分量的期望值随时间的变化情况; (c) 实现自旋翻转所用的激光脉冲包络线, 插图表示结构优化后的内嵌 Y_2C_2 团簇, 碳笼用虚线表示; (d) SAC-CI 计算得到的能级图 (考虑 SOC)

Fig. 2. Ultrafast spin-switching scenario achieved in $\text{Y}_2\text{C}_2@\text{C}_{82}\text{-C}_2(1)$ system under laser pulses: (a) Time evolution of the occupation of the initial state (dashed black line), final state (solid red line), and the intermediate states (colored solid lines) involved in spin-switching scenario; (b) variation of the expectation values of the spin angular momentum components along the x , y and z axis with time; (c) laser pulse envelope of the spin-switching scenario, inset represents structurally optimized endohedral Y_2C_2 cluster, the dashed circle represents the carbon cage; (d) energy levels of $\text{Y}_2\text{C}_2@\text{C}_{82}\text{-C}_2(1)$ calculated by SAC-CI (including SOC).

现了自旋翻转过程. 另外, 如图 2(c) 所示, 实现超快自旋翻转过程所采用的激光为线偏振光, 激光能量 E_{laser} 为 1.59 eV, 半高宽 FWHM 为 300.00 fs, 激光方向在球坐标系下的入射角 θ 和 φ 分别为 142.87° 和 247.39° , 激光偏振方向与光学平面间的夹角 γ 为 254.08° .

3.3 $\text{Y}_2\text{C}_2@\text{C}_{82}\text{-C}_2(1)$ 中的超快自旋转移过程

实现自旋转移是在内嵌富勒烯结构中实现自旋逻辑功能的先决条件之一, 然而最近的理论研究表明, 经由 Λ 进程自旋动力学理论机理, 自旋转移相比于自旋翻转更难实现. 双磁性中心内嵌富勒烯 $\text{Y}_2\text{C}_2@\text{C}_{82}\text{-C}_2(1)$ 体系拥有两个磁性中心 Y_1 和 Y_2 原子, 考虑 SOC 作用后, 得到了该体系中各个原子上自旋密度重新排布情况 (如表 3 所示). 能态 |2> 上 Y_1 和 Y_2 原子的自旋密度分别为 0.504 和

0.680 (自旋方向向下), 可以看作对等分布. 单个 C 原子上自旋密度最大值仅为 0.016, 84 个 C 原子上总的自旋密度为 1.062, 说明自旋密度高度局域化在 Y 原子上. 而能态 |11> 上 Y_1 和 Y_2 原子的自旋密度分别为 0.414 和 0.900 (自旋向下), 单个 C 原子上自旋密度最大值仅为 0.032, 84 个 C 原子上总的自旋密度为 0.933, 可以认为自旋密度局域化在 Y_2 原子上. 根据 Λ 进程理论, 选取能态 |2> 作为初始态, 能态 |11> 作为最终态.

图 3 通过 Λ 进程实现了初始态 |2> 到最终态 |11> 上的自旋转移过程. 在外加激光脉冲作用下, 能态 |2> 的占据率随时间迅速从 1 降低为 0, 而能态 |11> 的占据率则由 0 上升至 0.963, 整个自旋转移过程耗时约 200 fs, 其保真度高达 95.1%. 结合表 3 中自旋密度分布情况, 在整个自旋转移过程中, Y_1 原子和碳笼上的自旋密度值均有所减小, 而

表 3 $\text{Y}_2\text{C}_2@\text{C}_{82}\text{-C}_2(1)$ 体系中自旋密度分布情况 (考虑 SOC)
Table 3. Spin density distribution in $\text{Y}_2\text{C}_2@\text{C}_{82}\text{-C}_2(1)$ system (including SOC).

	Energy/eV	Y_1	Y_2	C (max)	Total spin density (C atom)
State 2>	0.862	-0.504	-0.680	-0.016	-1.062
State 11>	1.586	-0.414	-0.900	-0.032	-0.933
Difference value	0.724	0.090	-0.220	—	0.129

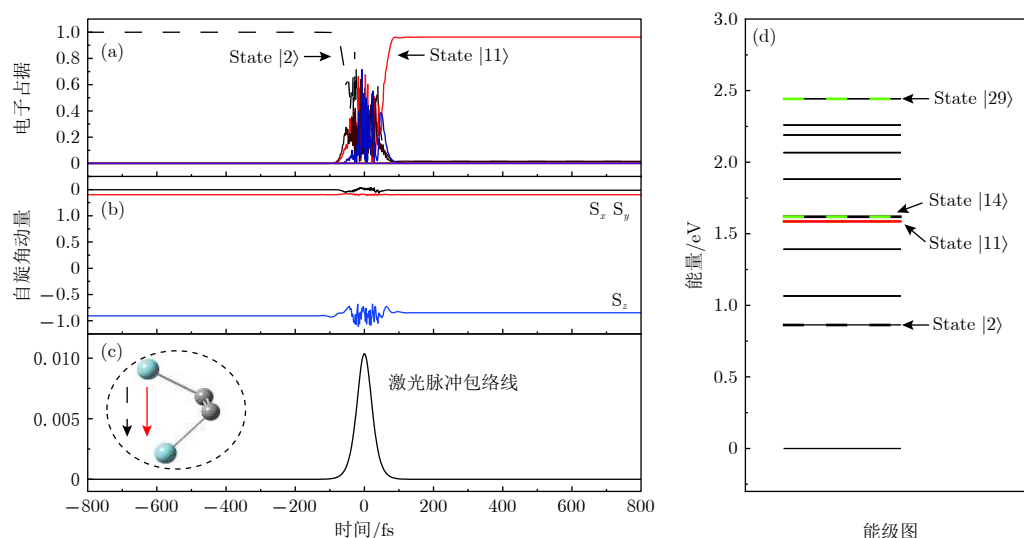


图 3 激光脉冲作用下, $\text{Y}_2\text{C}_2@\text{C}_{82}\text{-C}_2(1)$ 体系中的超快自旋转移过程 (a) 自旋转移过程中所涉及的初始态 (黑色虚线)、最终态 (红色实线) 和中间态 (彩色实线) 随时间变化的占据情况; (b) 自旋角动量分量的期望值随时间的变化情况; (c) 实现自旋转移所用的激光脉冲包络线, 插图表示结构优化后的内嵌 Y_2C_2 团簇, 碳笼用虚线表示; (d) SAC-CI 计算得到的能级图 (考虑 SOC)

Fig. 3. Ultrafast spin-transfer scenario achieved in $\text{Y}_2\text{C}_2@\text{C}_{82}\text{-C}_2(1)$ system under laser pulses: (a) Time evolution of the occupation of the initial state (dashed black line), final state (solid red line), and the intermediate states (colorized solid lines) involved in spin-transfer scenario; (b) variation of the expectation values of the spin angular momentum components along the x , y and z axis with time; (c) laser pulse envelope of the spin-transfer scenario, inset represents structurally optimized endohedral Y_2C_2 cluster, the dashed circle represents the carbon cage; (d) energy levels of $\text{Y}_2\text{C}_2@\text{C}_{82}\text{-C}_2(1)$ calculated by SAC-CI (including SOC).

Y_2 原子上的自旋密度值明显增大, 因此, 可以看作是实现了从 Y_1 原子到 Y_2 原子上的自旋转移过程. 值得注意的是, 整个自旋转移过程涉及到的中间态较多 (态 $|1\rangle$, $|3\rangle$, $|4\rangle$, $|12\rangle$, $|13\rangle$, $|14\rangle$, $|15\rangle$, $|16\rangle$, $|29\rangle$, $|30\rangle$ 和 $|31\rangle$, 如图 3(d) 中绿色虚线所示), 但实际主要参与的中间态仅有态 $|14\rangle$ 和 $|29\rangle$. 另外, 如图 3(c) 所示, 实现超快自旋转移过程所采用的激光为线偏振光, 激光能量 E_{laser} 为 0.83 eV, 半高宽 FWHM 为 50.75 fs, 激光方向在球坐标系下的入射角 θ 和 φ 分别为 253.72° 和 305.81° , 激光偏振方向与光学平面间的夹角 γ 为 20.41° .

图 4 展示了 $\text{Y}_2\text{C}_2@\text{C}_{82}\text{-C}_2(1)$ 体系初始态 $|2\rangle$ 和最终态 $|11\rangle$ 的电子吸收光谱图, 横轴表示体系各能态与选取的初始态/最终态之间的能量差值, 纵轴表示振子强度. 电子吸收光谱峰意味着相应态与初始态 $|2\rangle$ /最终态 $|11\rangle$ 的跃迁概率不为 0, 多峰值情况表示有多个可与初末态发生跃迁的电子态存在. 但是, 考虑到实现 Λ 进程对两分支 (初态—中间态跃迁与中间态—末态跃迁) 对称性的要求以及激光失谐等因素, 并非所有的峰值所对应的能态都能作为自旋翻转过程的中间态. 对于自旋翻转过程, 图 4(a) 给出了初始态 $|2\rangle$ 的电子吸收光谱 (最终态 $|4\rangle$ 由于与初始态 $|2\rangle$ 从同一个三重态分裂出来, 其吸收光谱基本相同, 故没有显示). 其中蓝色虚线

对应的峰值所对应的能态为自旋翻转过程中涉及到的主要中间态 $|29\rangle$, $|30\rangle$ 和 $|31\rangle$, 与初始态 $|2\rangle$ 之间的能量差值为 1.58 eV (其能级位置也可由图 2(d) 看出). 该能量差值与实现该自旋翻转过程所需激光脉冲的能量 (1.59 eV) 基本相同, 表明激光失谐较小. 对于自旋转移过程, 图 4(b) 给出了最终态 $|11\rangle$ 的电子吸收光谱. 由于选取的初始态 $|2\rangle$ 和最终态 $|11\rangle$ 来自两个不同的三重态, 其光学性质不尽相同. 经分析发现参与该过程的中间态只要有态 $|14\rangle$ 和态 $|29\rangle$, 其位置分别由红色虚线 (图 4(a) 能量差 0.76 eV 处及图 4(b) 能量差 0.03 eV 处) 和蓝色虚线 (图 4(a) 能量差 1.58 eV 处及图 4(b) 能量差 0.857 eV 处) 标注. 其中, 该自旋转移过程所需外加激光脉冲的能量为 0.85 eV, 与 $E|14\rangle - |29\rangle$ 能量差基本吻合, 因此易于实现.

通过体系电子吸收光谱可以发现, 自旋翻转和自旋转移过程中涉及到的主要中间态与初末态均有跃迁. 因此, 通过分析初始态对应的电子吸收光谱, 可以预判出自旋翻转和自旋转移所采用的激光脉冲能量及其实现自旋动力学过程的难易程度.

4 结 论

本文以双磁性中心内嵌富勒烯 $\text{Y}_2\text{C}_2@\text{C}_{82}\text{-C}_2(1)$ 体系为例, 采用第一性原理计算方法, 结合

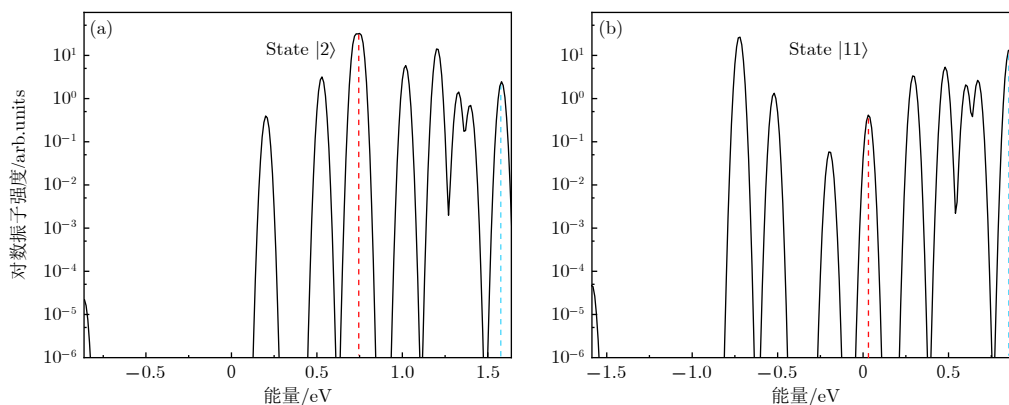


图 4 $\text{Y}_2\text{C}_2@\text{C}_{82}\text{-C}_2(1)$ 体系自旋翻转和自旋转移过程中初始态 $|2\rangle$ 和最终态 $|11\rangle$ 的电子吸收光谱图

Fig. 4. Electronic absorption spectra of the initial (state $|2\rangle$) and final (state $|11\rangle$) state of the spin-switching and spin-transfer scenarios in $\text{Y}_2\text{C}_2@\text{C}_{82}\text{-C}_2(1)$.

Λ 进程理论模型和自编的遗传算法程序, 系统地研究了该分子体系在磁光耦合作用下的超快自旋动力学行为. 计算结果表明, 优化后的内嵌 Y_2C_2 团簇结构和实验得到的各项数据基本吻合, 并且会对外部的 $\text{C}_{82}\text{-C}_2(1)$ 笼结构产生一定的排斥力, 但由于富勒烯笼状结构具有很强的稳定性, 所以整个体系仍然保持碳笼结构的完整性. 在 $\text{Y}_2\text{C}_2@\text{C}_{82}\text{-C}_2(1)$ 体系中, 通过计算发现自旋密度高度局域化在两个 Y 原子上, 极少地分布在碳笼上. 经由 Λ 进程理论模型, 在同一内嵌富勒烯体系中分别实现自旋翻转和自旋转移过程. 在自旋翻转过程中, 本文实现了该体系中 Y 原子上的自旋状态由自旋向上转变为自旋向下的超快自旋翻转过程, 整个翻转过程耗时约 1000 fs, 其保真度高达 97.8%; 同时本文也实现了该体系下的超快自旋转移过程, 整个自旋转移过程耗时仅 200 fs, 其保真度高达 95.1%. 另外, 在进行电子吸收光谱计算过程中发现, 当跃迁所需能量差值与外加激光脉冲能量的失谐程度越小, 实现自旋翻转和自旋转移过程的概率越大. 本文的理论研究结果可为基于多磁性中心内嵌富勒烯体系的自旋逻辑功能器件设计奠定理论基础并提供新的设计思路.

参考文献

- [1] Li J L, Yang G W 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 085411
- [2] Li J L, Yang G W 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 18292
- [3] Wang J, Ma L, Liang Y, Gao M, Wang G 2014 *J. Theor. Comput. Chem.* **13** 162
- [4] Cox B J, Thamwattana N, Hill J M 2007 *Proc. Math. Phys. Eng. Sci.* **463** 461
- [5] Li C, Liu J, Zhang S, Lefkidis G, Hübner W 2015 *Carbon* **87** 153
- [6] Jin P, Hou Q, Tang C, Chen Z 2015 *Theor. Chem. Acc.* **134** 1
- [7] Xiao Y, Zhu S E, Liu D J, Suzuki M, Lu X, Wang G W 2014 *Angew. Chem. Int. Edit.* **126** 3050
- [8] Zhang N, Zhang Y, Yang M Q, Tang Z R, Xu Y J 2013 *J. Catal.* **299** 210
- [9] Ren J M, Subbiah J, Zhang B, Ishitake K, Satoh K, Kamigaito M, Qiao G G, Wong E H, Wong W W 2016 *Chem. Commun.* **52** 3356
- [10] Johnston H J, Hutchison G R, Christensen F M, Aschberger K, Stone V 2010 *Toxicol. Sci.* **114** 162
- [11] Shu C, Corwin F D, Zhang J, Chen Z, Reid J E, Sun M, Xu W, Sim J H, Wang C, Fatouros P P 2009 *Bioconjugate. Chem.* **20** 1186
- [12] Chai Y, Guo T, Jin C, Haufler R E, Chibante L P F, Fure J, Wang L, Alford J M, Smalley R E 1991 *J. Phys. Chem.* **95** 557
- [13] Wang C R, Kai T, Dr T T, Yoshida T, Dr Y K, Dr E N, Dr M T, Sakata M, Dr H S 2001 *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **40** 397
- [14] Chen N, Chaur M N, Moore C, Pinzón J R, Valencia R, Rodríguezfortea A, Poblet J M, Echegoyen L 2010 *Chem. Commun.* **46** 4818
- [15] Li F F, Chen N, Muletgas M, Triana V, Murillo J, Rodríguezfortea A, Poblet J M, Echegoyen L 2013 *Chem. Sci.* **4** 3404
- [16] Jin P, Tang C, Chen Z 2014 *Coordin. Chem. Rev.* **270-271** 89
- [17] Dunsch L, Yang S, Zhang L, Svitova A, Oswald S, Popov A A 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 5413
- [18] Harneit W 2002 *Phys. Rev. A* **65** 184
- [19] Benjamin S C, Ardavan A, Briggs G A D, Britz D A, Gunlycke D, Jefferson J, Jones M A G, Leigh D F, Lovett B W, Khlobystov A N 2005 *J. Phys.-Condens. Matt.* **18** 1599
- [20] Ju C, Suter D, Du J 2011 *Phys. Lett. A* **375** 1441
- [21] Beaurepaire E, Merle J, Daunois A, Bigot J 1996 *Phys. Rev. Lett.* **76** 4250
- [22] Koopmans B, Ruigrok J J, Longa F D, de Jonge W J 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 267207
- [23] Bigot J Y, Vomir M, Beaurepaire E 2009 *Nat. Phys.* **5** 515
- [24] Battiatto M, Carva K, Oppeneer P M 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 027203
- [25] Stöhr J, Siegmann H C 2006 *Magnetism-From Fundamentals to Nanoscale Dynamics* (Berlin Heidelberg: Springer-Verlag) p753
- [26] Li C, Liu J, Zhang S, Lefkidis G, Hübner W 2015 *IEEE. T. Magn.* **51** 11
- [27] Li C, Liu J, Lefkidis G, Hübner W 2017 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** 673
- [28] Jin F, Tamm N B, Troyanov S I, Yang S 2018 *J. Am. Chem. Soc.* **140** 3496
- [29] 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]
- [30] Li C, Jin W, Xiang H, Lefkidis G, Hübner W 2011 *Phys. Rev. B* **84** 2250
- [31] Li C, Zhang S B, Jin W, Lefkidis G, Hubner W 2012 *Acta*

- Phys. Sin.* **61** 177502 (in Chinese) [李春, 张少斌, 金蔚, Georgios Lefkidis, Wolfgang Hübner 2012 物理学报 **61** 177502]
- [32] Zhang N, Du H, Chang J, Jin W, Li C, Lefkidis G, Hubner W 2018 *Phys. Rev. B* **98** 104431
- [33] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, Scuseria G E, Robb M A, Cheeseman J R 2009 Gaussian 09, Revision A.1. (Wallingford: Gaussian Inc.)
- [34] Nakatsuji H 1979 *Chem. Phys. Lett.* **67** 329
- [35] Hay P J 1985 *J. Chem. Phys.* **82** 299

Ultrafast spin dynamics in double-magnetic-center endohedral fullerene $\text{Y}_2\text{C}_2@\text{C}_{82}\text{-C}_2(1)^*$

Huang Rui¹⁾ Li Chun^{1)†} Jin Wei²⁾ Georgios Lefkidis³⁾ Wolfgang Hübner³⁾

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

2) (School of Physics and Information Technology, Shaanxi Normal University, Xi'an 710119, China)

3) (Department of Physics and Research Center OPTIMAS, Technische Universität Kaiserslautern, 67653 Kaiserslautern, Germany)

(Received 23 October 2018; revised manuscript received 7 December 2018)

Abstract

Spin switching and spin transfer are essential prerequisites for designing the spin-logic devices based on endohedral fullerenes. In this paper by combining the theoretical Λ -process model with a self-designed genetic algorithm, we are able to theoretically observe spin-switching and spin-transfer scenarios on the subpicosecond time scale in the endohedral fullerene $\text{Y}_2\text{C}_2@\text{C}_{82}\text{-C}_2(1)$ from first principles. The results show that the geometry of the optimized enclosed Y_2C_2 cluster is consistent with the experimental data. There exists a certain repulsive force between the external $\text{C}_{82}\text{-C}_2(1)$ cage and the encaged cluster. However, the whole system still maintains its integral cage structure due to the excellent stability of the fullerene. In the $\text{Y}_2\text{C}_2@\text{C}_{82}\text{-C}_2(1)$ system, it is found that the spin density is highly localized on the two Y atoms and only minimally distributed on the carbon cage. By analyzing the spin-density distribution and the evolution of the spin expectation values as influenced by the laser pulses, it is found that global spin switching can be achieved on the two Y atoms, while spin transfer between the two Y atoms actually results from the redistribution of the spin density among the two magnetic centers and the carbon cage under the action of the optimized laser pulses. The achieved spin-switching scenario completes within about 1000 fs and its fidelity reaches 97.8%, while the obtained spin-transfer process completes within 200 fs and its fidelity reaches 95.1%. The electron absorption spectra of the system verify that optical transitions are possible between the main intermediate states and the initial and final states involved in the spin-switching and spin-transfer scenarios. Therefore, by analyzing the electron absorption spectra corresponding to the initial and final states, the energy of the laser pulses adopted for the studied spin-dynamics process can be predicted, and the spin transferability can be evaluated. In addition, it is found that the smaller the detuning between the required energy difference and the applied laser pulse energy is, the greater the probability for spin switching/transfer scenarios becomes. The present results reveal the mechanisms of the laser-induced ultrafast spin dynamics in $\text{Y}_2\text{C}_2@\text{C}_{82}\text{-C}_2(1)$ and can provide a theoretical basis for designing the spin-logic devices on realistic endohedral fullerenes.

Keywords: endohedral fullerenes, Λ process, spin dynamics, first-principles method

PACS: 31.15.A-, 68.35.bp, 75.70.Tj, 75.78.Jp

DOI: 10.7498/aps.68.20181887

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11572251, 11872309, 11504223), the Natural Science Basic Research Plan in Shaanxi Province, China (Grant No. 2017JM1033), the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (Grant Nos. 3102017JC1003, 3102017JC11001, GK2018-01009), the Seed Foundation of Innovation and Creation for Graduate Students in Northwestern Polytechnical University, China (Grant No. ZZ2018011), and the German Research Foundation (Deutsche Forschungsgemeinschaft, DFG) through the Transregional Collaborative Research Center SFB/TRR 173 "Spin+X".

† Corresponding author. E-mail: lichun@nwpu.edu.cn