

Ru_{13} 原子簇基态的磁性^{*}

邓开明

(南京理工大学应用物理系, 南京 210014)

肖传云

(华中师范大学物理系, 武汉 430070)

杨金龙

(中国科学技术大学基础物理中心, 合肥 230026)

龙期威

(中国科学院国际材料物理中心, 沈阳 110015)

(1995 年 9 月 5 日收到; 1996 年 4 月 26 日收到修改稿)

采用离散变分局域自旋密度泛函方法, 研究了三种可能的高对称几何构型的由 13 个钌原子组成的 Ru_{13} 原子簇的电子结构. 结果表明, 所有具有不同对称性的 Ru_{13} 原子簇在它们各自的平衡位置处都有两重磁性解, 从能量上看, 每一种构型的低自旋解都比高自旋解更为稳定. 基态原子簇为 $I_h\text{Ru}_{13}$ 原子簇, 具有 $4\mu_B$ 的磁矩, 或每个原子具有 $0.31\mu_B$ 的磁矩. 这与实验测得的 Ru_{13} 原子簇每个原子具有 $0.29\mu_B$ 磁矩的上限值十分一致. 在 Ru_{13} 原子簇中, 以前的理论和实验结果存在着的明显矛盾是由于 Kohn-Sham 方程存在着多重磁性解之缘故. 由 Ru_{13} 原子簇基态电子结构可以推测: Ru_{13} 原子簇的真实构型并不是一个理想的 20 面体, 而是一个畸变的 20 面体. 我们的计算结果还与以前的 Ru_{13} 原子簇的理论结果进行了对比, 并对计算结果进行了讨论.

PACC: 3640; 7530; 7100; 3120G

1 引 言

近年来, 自理论上预言了在体材料无磁性的低维系统中存在着磁有序之后, 过渡金属原子簇的磁性研究成为理论和实验两方面普遍关注的课题^[1,2]. 对于第一过渡族金属 (3d) 元素组成的原子簇的磁性已有大量的理论和实验研究^[3-8], 对各种尺寸的 Fe, Co, Ni 原子簇的理论和实验研究表明, 它们具有比相应的体材料更强的磁性. 而对于其它体材料无磁性的 3d 过渡金属原子簇, 尽管理论计算预言了它们具有非零磁矩, 但在实验测量精度范围内, 迄今尚无证据显示这些原子簇具有磁性^[9,10]. 与体材料无磁性的 3d 过渡金属原子簇不同的是, 理论和实验研究都表明某些体材料无磁性的 4d 过渡金属元素铑原子簇具有磁性^[11-13]. 自此, 人们对第二过渡族金属 (4d) 元素组成的原子簇的磁性研究给

^{*} 国家自然科学基金和南京理工大学青年科学基金资助的课题.

予了越来越多的关注. 对于钌原子簇, Reddy 等^[11]用局域自旋密度泛函方法提出了具有 I_h 和 O_h 对称性的 Ru₁₃ 原子簇具有磁性. 其基态为具有 I_h 对称性的 Ru₁₃ 原子簇, 具有 $12 \mu_B$ 的磁矩, 或每个原子具有 $0.92 \mu_B$ 的磁矩. Cox 等^[12]对 Ru₁₀₋₁₁₅ 原子簇的磁性进行了实验测量, 结果表明: Ru_N 原子簇很可能没有磁性, 其中 Ru₁₃ 原子簇磁矩的上限值为 $0.29 \mu_B$, 它仅是 Reddy 的理论预言值的三分之一左右, Reddy 的理论预言值超出了他们的实验不确定性. Ru₁₃ 原子簇磁矩的理论预言值与实验测量值之间存在着巨大差异. 因此, Ru₁₃ 原子簇是否具有磁性至今仍然是一个悬而未决的问题.

另一方面, 最近的理论研究表明, 对于某些过渡金属元素组成的原子簇, Kohn-Sham 方程存在着多重磁性解^[14-16]. 例如, Lee 等^[14]在研究了具有体心立方对称性的 V 和 Cr 原子簇中是否存在着多重磁性解的可能性时发现, V₉ 和 Cr₉ 原子簇在某些原子间距时存在着多达五重磁性解. 其中, 原子簇最低自旋解的磁矩与实验测量值相一致, 而最高自旋解的磁矩与以前的理论预言值相对应. 对于过去存在于 V₉ 和 Cr₉ 原子簇中磁矩的理论预言值与实验测量值之间的矛盾, 一种可能的解释是 V₉ 和 Cr₉ 原子簇存在着多重磁性解. Miura 等^[15]研究了具有 I_h 对称性的 Co₁₃ 原子簇的电子结构, 发现: I_h Co₁₃ 原子簇在其平衡位置处存在着二重磁性解. I_h Co₁₃ 原子簇二重解的外推磁矩值与 Bucher 等^[6]实验测量时发现的 Co₅₅ 原子簇磁矩所具有的双重值相一致. 因此, 他们推测: 实验测得的 Co₅₅ 原子簇磁矩的双重值可能是由于 I_h Co₅₅ 原子簇存在着二重磁性解. 另外, 我们^[16]用局域自旋密度泛函方法研究了具有 I_h , O_h 和 D_{3h} 对称性的 Rh₁₃ 原子簇的电子结构, 发现 I_h Rh₁₃ 原子簇在其平衡位置处存在着三重磁性解. 以前对 I_h Rh₁₃ 原子簇磁矩的理论预言值只是我们的三重磁性解中的一种, 且是原子簇能量对原子簇自旋的局域最小. 我们的 I_h Rh₁₃ 原子簇最低自旋解的磁矩值与实验测量值相一致. 以上这些研究表明, 探讨那些理论与实验结果存在着明显矛盾的原子簇的多重磁性解的可能性, 对理解存在于理论与实验之间的原子簇磁矩差异的原因是十分有益的.

为了探讨 (1) Ru₁₃ 原子簇是否具有磁性, (2) Ru₁₃ 原子簇是否具有多重磁性解, 以及 (3) 如果其存在多重磁性解, 那么是否能从中找到一些解释在 Ru₁₃ 原子簇中以前理论与实验结果存在着的明显矛盾的线索, 我们对三种可能的高对称性几何构型的 Ru₁₃ 原子簇的电子结构进行了系统研究. 这三种对称性分别是 I_h , O_h 和 D_{3h} , 其中与 I_h 点群对应的 Ru₁₃ 原子簇的构型是一个正 20 面体, 与 O_h 点群对应的 Ru₁₃ 原子簇的构型是一个立方 8 面体, 它是面心立方晶体点阵的一小部分, 与 D_{3h} 点群对应的 Ru₁₃ 原子簇的构型是由一个立方 8 面体构型的 Ru₁₃ 原子簇经过其最邻近表面原子的三次轴绕其中心旋转 60° 而得到的, 它是六方密堆晶体点阵的一小部分.

2 方 法

我们所采用的方法是离散变分局域自旋密度泛函方法. 它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. 由于已有文献[17-19]对该方法进行了详尽讨论, 在此就不再赘述. 需要说明的是: 在计算中, 我们选用了 Ru4d⁷5s^{0.9}5p^{0.1} 组态作为代表价

电子轨道的原子基函数,其余的原子内层轨道作冻芯处理.在数值积分中,对每个原子我们采用了 600 个取样点.在这样的取样点选取下,得到了原子簇的电子能谱和结合能的充分收敛精度.交换关联势采用了 Moruzzi^[20] 参数的 von Barth-Hedin^[21] 形式的交换关联势.对每一种构型的电子结构计算,我们都选用了几种具有不同磁矩的组态作为初始输入形式,对于绝大多数情形,我们只得到了唯一的自洽解;而在某些原子间距情形,存在着多重自洽解,这些解对应于原子簇能量作为原子簇磁矩函数的局域最小.其中,我们选取那个给出了最大结合能的电子结构作为电子结构的基态解.

3 结果与讨论

首先计算了具有不同对称性的 Ru_{13} 原子簇在不同原子间距时的结合能,并根据原子簇结合能最大的方法确定了三种构型的平衡键长.每种构型 Ru_{13} 原子簇的平衡键长和结合能的结果见表 1.由表 1 可以看出, Ru_{13} 原子簇的基态构型是具有 I_h 对称性的正 20 面体,它比具有 O_h 对称性的 Ru_{13} 原子簇和 D_{3h} 对称性的 Ru_{13} 原子簇的结合能分别大 0.50 和 0.26 eV.因此,从能量上看它是三种构型中最稳定的一种.基态的 Ru_{13} 原子簇的每个原子的结合能为 5.23 eV,约比体相时的结合能(6.74 eV)小 22%.表 1 还显示,每种构型 Ru_{13} 原子簇的键长比体相时的原子间间距有一个小的收缩(小于 4%).这种收缩效应曾在 Cu 和 Ni 原子簇的扩展 X 射线吸收谱的精细结构测量中^[22] 观测到,人们相信:它是原子簇的尺寸效应和表面效应的结果.表 1 还列出了 Reddy 等的计算结果.由表 1 可以清楚地看出:两种计算中的原子簇的键长几乎相同,但是它们的结合能却有很大差异.类似的差异在 Rh_{13} 原子簇中^[16] 也同样存在.我们相信,Reddy 等的在计算中得到的小结合能是由于他们在计算中使用了较小的原子基($4d^7 5s^1$).

表 1 Ru_{13} 原子簇的平衡键长和结合能(r 为中心原子与表面原子之间的距离)

对称性	r/au		E_b/eV	
	我们的工作	Reddy 的工作	我们的工作	Reddy 的工作
I_h	4.80	4.81	68.04	56.0
O_h	4.90	4.86	67.54	55.5
D_{3h}	4.90		67.78	

在得到了上述每种构型的平衡键长基础上,我们进一步计算了每种构型的 Ru_{13} 原子簇的磁性和电子结构.原子簇磁性的主要结果列于表 2.

人们知道,对于一给定的系统, Kohn-Sham 方程在局域密度泛函的框架下有唯一自洽解;而在局域自旋密度泛函的框架下可能存在着多重磁性解.也就是说,在局域自旋密度泛函的计算中,自洽解的结果可能依赖于输入势中的组态磁矩的选取.表 2 列出了各几何构型的 Ru_{13} 原子簇在各自的平衡位置处的局域磁矩、总磁矩和结合能以及 Reddy 等^[11] 的结果.表 2 显示,各构型的 Ru_{13} 原子簇在各自的平衡位置处都有两重磁性解,我们称它们分别为低自旋解和高自旋解.每一构型的低自旋解从能量上看都比高自旋解稳定. Ru_{13} 原子簇的基态为 I_h Ru_{13} 原子簇,具有 $4 \mu_B$ 的磁矩,或每个原子具有 $0.31 \mu_B$ 的磁矩.这与

实验测得的 Ru₁₃原子簇每个原子具有 0.29 μ_B 磁矩的上限值十分一致. I_h Ru₁₃原子簇高自旋解的磁矩与 Reddy 等的结果相同, 它仅是原子簇能量的局域最小. 由此可见, Ru₁₃原子簇中以前理论与实验结果存在着的明显矛盾是由于 Kohn-Sham 方程存在着多重磁性解之缘故. 对于 O_h Ru₁₃原子簇, 我们的双重解之一, 低自旋解与 Reddy 等的结果相一致, 而高自旋解却是 Reddy 等不曾发现的新解. 这与 Rh₁₃原子簇情况完全不同. 对 Rh₁₃原子簇, 正 20 面体构型在其平衡位置处有三重磁性解. 而具有 O_h 和 D_{3h} 点群对称性的 Rh₁₃原子簇不是具有两重, 而是仅有唯一的磁性解. 由表 2 人们还可以清楚地看到, 每种构型 Ru₁₃原子簇的中心原子的局域磁矩都比表面原子的局域磁矩小. 这一观测结果与铁簇元素原子簇^[23]的结果相一致. Ru₁₃原子簇的中心原子和表面原子的磁相互作用是十分复杂的. 对 I_h Ru₁₃原子簇, 低自旋解和高自旋解都是反铁磁耦合; 类似的磁矩反方向排列也同样地出现在周期表中钨元素正上方的元素铁原子组成的原子簇中. Fe₁₃原子簇的中心原子和表面原子的磁矩反方向排列可以直接从正 20 面体构型的 Fe₁₂原子簇的磁矩与 Fe₁₃原子簇的磁矩^[24]对比中得到. 对 O_h 和 D_{3h} 的 Ru₁₃原子簇, 低自旋解是反铁磁耦合, 而高自旋解却是铁磁耦合.

表 2 不同构型的 Ru₁₃原子簇在各自平衡位置处的多重磁性解的局域磁矩、总磁矩和结合能(其中: (l), (h)和 (R)分别表示低自旋解、高自旋解和 Reddy 等的结果)

对称性	轨道	局 域 磁 矩			总磁矩	结合能/eV
		中心原子	表面原子			
I_h (l)	4d	- 0.095	0.352		4	68.04
	5s	- 0.013	- 0.007			
	5p	0.028	- 0.005			
	全部	- 0.080	0.340			
I_h (h)	4d	- 0.248	0.896		12	67.61
	5s	- 0.032	0.085			
	5p	0.051	0.038			
	全部	- 0.229	1.019			
I_h (R)	全部	- 0.29	1.02		12	56.0
O_h (l)	4d	- 0.328	1.081		14	67.54
	5s	- 0.044	0.097			
	5p	0.129	0.009			
	全部	- 0.243	1.187			
O_h (h)	4d	0.317	1.297		18	67.24
	5s	- 0.032	0.109			
	5p	0.132	0.054			
	全部	0.417	1.460			
O_h (R)	全部	- 0.28	1.19		14	55.5
D_{3h} (l)	4d	- 0.039	0.907	0.206	8	67.78
	5s	- 0.014	0.095	0.089		
	5p	- 0.024	0.032	0.015		
	全部	- 0.077	1.034	0.310		
D_{3h} (h)	4d	0.357	0.876	0.764	12	67.05
	5s	- 0.004	0.096	0.125		
	5p	- 0.013	0.030	0.052		
	全部	0.340	1.002	0.942		

每种构型 Ru_{13} 原子簇的电子结构的主要结果见图 1 和表 3. 图 1(a) 和图 1(b) 分别画出 $I_h\text{Ru}_{13}$ 原子簇在其平衡位置处的低自旋解和高自旋解的态密度图. 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 0.4 eV . 由图 1 可以看到, 对于低自旋解和高自旋解, 费密能级恰好落在态密度图中自旋向上的峰值处. 这明显不同于 Rh_{13} 原子簇的态密度, 在那里费密能级恰好落在自旋向下, 而不是自旋向上的峰值处. 对于 $I_h\text{Ru}_{13}$ 原子簇的低自旋解和高自旋解, 它们的自旋向上和自旋向下态密度图的形态十分相似, 但是它们的自旋向下态密度图的位置却有一点差异, 高自旋解的自旋向下态密度的峰值相对于低自旋解的自旋向下态密度的峰值向高能量方向略有一些偏移. 这意味着高自旋解比低自旋解有更大的交换分裂值. 这一结果与两种解的磁矩值相自洽.

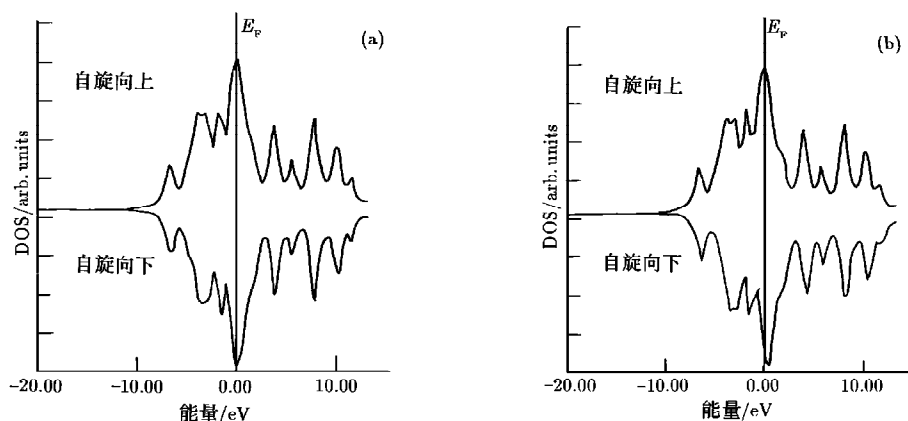


图 1 $I_h \text{Ru}_{13}$ 原子簇在其平衡位置处的 (a) 低自旋解和 (b) 高自旋解的态密度图

表 3 列出每种构型的 Ru_{13} 原子簇在其平衡位置处的 Mulliken 集居数. 参照 Ru 的原子组态 $4d^7 5s^1 5p^0$, 由表 3 可以看出, 每种构型 Ru_{13} 原子簇的中心原子都具有负的有效电荷, 而表面原子却有正的有效电荷, 这意味着中心的 Ru 原子将从表面的 Ru 原子中获得电子. 这是原子簇中电荷转移的典型特征. 这是因为由于原子簇中的表面原子缺少配位饱和, 因此那些在表面原子上的某些电子在体相时参与同其它在原子簇中不曾存在的原子的成键作用, 将自由地转移到中心原子上.

人们知道, 原子簇最高占据轨道的电子数将决定其基态的电子组态. 由于 Ru_{13} 原子簇的基态的最高占据轨道是 $h_u \uparrow$, 它被四个电子部分地占据, 这意味着该原子簇有简并的基态. 根据 Jahn-Teller 定理, 该原子簇将趋于畸变降低对称性以解除基态的简并, 并降低其能量. 因此我们推测, 真实的 Ru_{13} 原子簇的几何构型并不是一个理想的 20 面体, 代替它的应与 Fe_{13} 原子簇^[25] 相类似, 是一个畸变的 20 面体. 这也许是我们的 Ru_{13} 原子簇磁矩的计算值与实验测量值存在着微小差异之原因.

表 3 每种构型的 Ru₁₃原子簇在其平衡位置处的 Mulliken 集居数

对称性	轨 道	电 荷		
		中心原子	表面原子	
I _h	4d	7.31	7.25	
	5s	0.46	0.47	
	5p	0.46	0.26	
	总电荷	8.32	7.98	
O _h	4d	7.25	7.19	
	5s	0.50	0.54	
	5p	0.71	0.23	
	总电荷	8.46	7.96	
D _{3h}	4d	7.32	7.19	7.19
	5s	0.36	0.54	0.57
	5p	0.53	0.25	0.23
	总电荷	8.21	7.98	7.99

最后, 简要地总结所得到的主要结论.(1)Ru₁₃原子簇具有磁性, 其基态具有 4 μ_B 的磁矩, 或每个原子具有 0.31 μ_B 的磁矩, 这与实验测得的 Ru₁₃原子簇每个原子具有 0.29 μ_B 磁矩的上限值十分一致;(2)每种构型的 Ru₁₃原子簇在它们各自的平衡位置处都有双重磁性解, 且每一构型的低自旋解从能量上看都比高自旋解更为稳定;(3)在 Ru₁₃原子簇中以前理论与实验结果存在着的明显矛盾是因为 Kohn-Sham 方程存在着多重磁性解之缘故;(4)真实的 Ru₁₃原子簇的几何构型不是一个理想的 20 面体, 而是一个畸变的 20 面体.

[1] For a Review see, Proceedings of Sixth International Meeting on Small Particles and Inorganic Clusters [*Z. Phys.*, **D 26**(Nos. 1—4)(1993)].

[2] F.Liu, S.N.Khanna and P.Jena, *Phys. Rev.*, **B43**(1991), 8179.

[3] Zhiqiang Li and Binglin Gu, *Phys. Rev.*, **B47**(1993),13611.

[4] P.Soderlind *et al.*, *Phys. Rev.*, **B50**(1994),5913.

[5] G.M.Pastor, J.Dorantes-Davila and K.H.Bennemann, *Phys. Rev.*, **B40**(1989),7642.

[6] J.P.Bucher, D.C.Douglass and L.A.Bloomfield, *Phys. Rev. Lett.*,**66**(1991),3052.

[7] S.N.Khanna and S.Linderorth, *Phys. Rev. Lett.*, **67**(1991),742.

[8] Isabelle M.L.Billas *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **71**(1993),4067.

[9] D.M.Cox *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **84**(1986),4651.

[10] D.C.Douglass, J.P.Bucher and L.A.Bloomfield, *Phys. Rev.*, **B45**(1992),6341.

[11] B.V.Reddy, S.N.Khanna and B.I.Dunlap, *Phys. Rev. Lett.*,**70**(1993),3323.

[12] A.J.Cox *et al.*, *Phys. Rev.*, **B49**(1994),12295.

[13] Yang Jinlong *et al.*, *Phys. Rev.*, **B50**(1994),7915.

[14] K.Lee and J.Callaway, *Phys. Rev.*, **B49**(1994),13906.

[15] K.Miura *et al.*, *Phys. Rev.*, **B50**(1994),10335.

[16] Yang Jinlong *et al.*, *Phys. Rev.*, **B50**(1994),7173.

[17] B.Delly and D.E.Ellis, *J. Chem. Phys.*, **76**(1982),1949.

- [18] B.Delly *et al.*, *Phys. Rev.*, **B27**(1983),2132.
- [19] 杨金龙、夏上达、汪克林, 物理学报, **39**(1990),1835.
- [20] V.L.Moruzzi *et al.*, *Calculated Electronic Properties of Metal*(Pergamon, New York, 1978).
- [21] U.von Barth and L.Hedin, *J. Phys.*, **C5**(1972),1629.
- [22] G.Apai *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **43**(1979),165.
- [23] Chiang Y. Yang *et al.*, *Phys. Rev.*, **B24**(1981),5673.
- [24] B.I.Dunlap, *Z. Phys.*, **D19**(1991),255.
- [25] O.B.Christensen and M.L.Cohn, *Phys. Rev.*, **B47**(1993),13643.

THE MAGNETIC PROPERTIES OF THE GROUND STATE OF Ru₁₃ CLUSTER

DENG KAI-MING

(*Department of Applied Physics, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210014*)

XIAO CHUN-YUN

(*Department of Physics, Central China Normal University, Wuhan 430070*)

YANG JIN-LONG

(*Center for Fundamental Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026*)

LONG QI-WEI

(*International Center for Material Physics, Academia Sinica, Shenyang 110015*)

(Received 5 September 1995; revised manuscript received 26 April 1996)

ABSTRACT

The electronic structures of 13-atom Ru clusters with three possible high-symmetry geometries have been studied using the discrete-variational local-spin-density-functional method. The results indicate that all clusters with different symmetry at their equilibrium configuration have two magnetic solutions, and the low-spin solutions of the clusters are energetically more stable than the high-spin solutions of the clusters for each kind of symmetry. The ground state is the I_h Ru₁₃ cluster, and has the magnetic moment of $4 \mu_B$, or $0.31 \mu_B$ per atom, which is in good agreement with the upper limit of experimental observation, $0.29 \mu_B$ per atom. The reason for the contradiction of the magnetic moments between previous theory and experiment is that multiple magnetic solutions exist for the Kohn-Sham equations. The calculated results are compared and discussed with those of the previous theory. The real geometry of the Ru₁₃ cluster is suggested to be a distorted icosahedron.

PACC: 3640; 7530; 7100; 3120G