

Ag₁₃ 的磁性研究

雷 勇

(南京信息工程大学物理系 210044, 江苏, 南京)

[摘要] 采用离散变分法从电子结构和磁性的角度对 Ag₁₃ 进行研究. 计算发现 Ag₁₃ 具有 I_h 对称性的几何结构和畸变的 O_h 结构, 它们都是稳定的几何结构, 而且结合能相差极小. 但是 I_h 结构对应 5 个 μ_B 的磁矩, 而畸变的 O_h 结构只有一个 μ_B 的磁矩. 它们磁性的差异完全是由几何效应引起的.

[关键词] Ag₁₃, 磁性, 电子结构

[中图分类号] O482.51, [文献标识码] A, [文章编号] 1001-4616(2004)04-0043-05

0 引言

对于过渡金属团簇的磁性已经有不少的研究报道^[1-3], 研究表明其团簇的磁性与块体所表现出来的磁性很不一样. 人们也已经发现, 由非磁性元素构成的小团簇也表现出净磁矩^[4-8], 例如 4d、5d 族小团簇, 已经在 Ru_n、Rh_n、Pd_n^[5] 等的团簇材料中发现了磁性, 而他们的块体均为非磁的. Ag 原子有未满电子壳层, 因此 Ag 原子是磁性的. 但是由于 s 电子的离域性以及周期性边界条件所引起的能带展宽, 尽管存在一个未配对的电子, 银块体并不呈现出磁性. 那么处于中间态的银团簇是否有磁性呢? Bach 等人和 Kernisant K 等人曾经从磁性的角度利用电子自旋共振方法来研究银团簇的几何结构和电子结构^[7,8], 例如 Bach 等研究 Ag₇ 的电子自旋共振谱^[7], 发现它同 Na₇ 和 K₇ 一样, 具有不可忽略的自旋密度. 本文将研究具有高对称性几何结构的银团簇的磁性, 从电子结构分析银团簇磁性的起源.

1 计算方法

本文主要是采用实空间的离散变分法. Ellis D E 将 Diophantus 多维数值积分方法应用于原子、分子体系中, 使对哈密顿量和重叠矩阵元的计算由积分变为按取样点求和, 建立了离散变分方法. 离散变分方法是基于密度泛函理论的全数值自洽场方法. 该方法中分子或原子簇中的单电子波函数是用从原子或离子的密度泛函理论计算中获得的用数值表示的原子轨道为基来展开的.

离散变分法的目的是求解 Kohn-Sham 方程(原子单位):

$$h_{ks}\varphi_i(\mathbf{r}) = \left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_q \frac{Z_q}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_q|} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc}[\rho] \right\} \varphi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (1)$$

其中

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i n_i |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2)$$

这里 $\varphi_i(\mathbf{r})$ 是分子或原子簇的单电子函数, n_i 为占据数, $\rho(\mathbf{r})$ 表示密度. 在 Kohn-Sham 方程中第一项是动能, 第二项是分子中各原子核对电子的吸引库仑势 V_n , 第三项是电子库仑势 V_e , 第四项 V_{xc} 是交换关联势. 离散变分处理是将单电子函数 φ_i 用由局域密度(LDA)方法计算获得单原子或离子的数值原子轨道(NAO)基函数展开,

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = \sum_l \chi_l(\mathbf{r}) C_{li} \quad (3)$$

定义在空间 \mathbf{r}_k 点处的平均误差函数 Δ_{ij} 为:

$$\Delta_{ij} = |\varphi_i| h_{ks} - \epsilon_i |\varphi_j| \quad (4)$$

收稿日期: 2004-08-02.

作者简介: 雷勇, 1978 - , 南京信息工程大学物理系助教, 主要从事团簇的物性研究. E-mail: leiyoungcn@hotmail.com
万方数据

h_{ks} 为单电子哈密顿量, ϵ 为待定的单电子能量. 应用多维数值积分公式, 得:

$$\Delta_{ij} = \sum_k \omega(\mathbf{r}_k) \varphi_i^*(\mathbf{r}_k) (h_{ks} - \epsilon) \varphi_j(\mathbf{r}_k)$$

(5)

由上面的公式可得

$$\Delta_{ij} = \sum_k \sum_l \sum_m \omega(\mathbf{r}_k) [C_{li}^* \chi_l^*(\mathbf{r}_k) (h_{ks} - \epsilon) \chi_m(\mathbf{r}_k) C_{mj}]$$

(6)

上式给出了 Δ_{ij} 与变分参量的关系. 按 Rayleigh-Ritz 的变分方法, 求 Δ_{ij} 的极小值, 即要求 Δ_{ij} 对各参量的偏导数为零,

$$\frac{\partial \Delta_{ij}}{\partial C_{ij}} = 0$$

(7)

从而得出确定展开系数 C_{li} 和单电子能量的方程组. 写成矩阵形式为:

$$([H] - [E] [I] [S]) [C] = 0$$

(8)

其中能量矩阵 $[H]$ 和重叠矩阵 $[S]$ 的矩阵元为:

$$H_{lm} = \sum_k \omega(\mathbf{r}_k) \chi_l^*(\mathbf{r}_k) h_{ks} \chi_m(\mathbf{r}_k)$$

(9)

$$S_{lm} = \sum_k \omega(\mathbf{r}_k) \chi_l^*(\mathbf{r}_k) \chi_m(\mathbf{r}_k)$$

(10)

用自洽方法求解 (8) 就可求得 Kohn-Sham 方程式的本征值 (单电子能量) 和本征矢 (单电子函数). 由本征矢可以计算任何算符 \hat{O} 的期望值

$$\hat{O} = \sum_k \omega(\mathbf{r}_k) \sum_i n_i \varphi_i^*(\mathbf{r}_k) \hat{O} \varphi_i(\mathbf{r}_k)$$

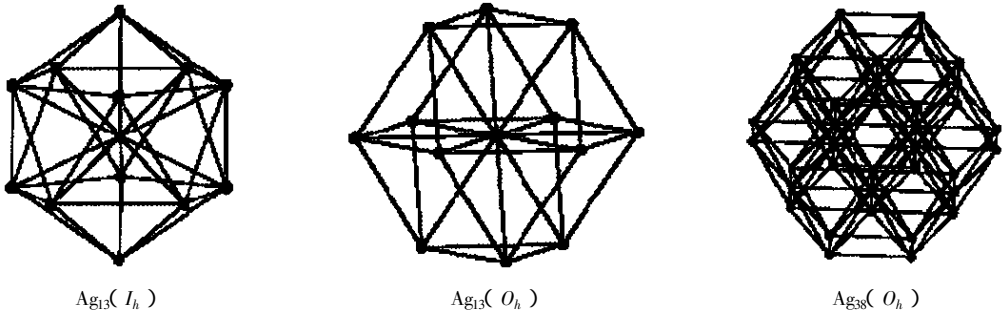
(11)

Kohn-Sham 方程中的交换关联势采用 Ceperley-Alder 形式的交换关联势. 选取 Ag 原子的 4d、5s 与 5p 数值原子波函数作为基矢变分价轨道, 取 $4d^{10}5s^1$ 共 11 个价电子, 而对其他轨道采用冻芯近似.

2 Ag₁₃ 的几何结构优化

团簇的磁矩由其电子结构决定, 而电子结构又密切地依赖于团簇的几何结构. 13 个原子的金属团簇很可能是具有很高对称性的 I_h 、 O_h 结构, 所以含 13 个原子的金属团簇的各种同分异构体常常用于研究对称性和团簇物性的关系^[3,5]. 本节将讨论具有 I_h 、 O_h 高对称性的自由团簇 Ag₁₃ 的磁性及模拟其受外界作用力下而畸变时团簇的磁性.

目前, 实验上还没有关于中性 Ag₁₃ 稳定性的报道. 理论上运用各种不同方法研究的结果都支持其是 I_h 结构, 其中 Jonathan 等还证明 13 是银团簇的幻数^[11,12,14]. Ag₁₃ 的另一同分异构体 O_h 结构, 也具有高度的对称性. 两者结构如图 1.



数或者交换关联势等处理方法上细微的不同完全可能使两者的能量顺序颠倒过来 ,这种情况在团簇计算中很常见^[19] .另外 ,理论计算所处理的是纯粹的理想情况 ,实际中的一些因素尚无法考虑 ,比如温度这样非常重要的因素 ,正是基于此 ,我们下面对两种情况同时做进一步的研究 .

表 1 Ag₁₃ 的 I_h 和 O_h 结构优化结果

对称性	模拟退火法		VASP	
	径向距离 /10 ⁻¹⁰ m	结合能 /eV	径向距离 /10 ⁻¹⁰ m	结合能 /eV
I_h	2.73	- 27.877	2.68	- 31.034
O_h	2.79	- 27.221		- 31.072

3 Ag₁₃ 的磁性

Ag₁₃ 为 I_h 结构时 ,DVM 计算结果表明 ,其有 5 个 μB 的磁矩 .它的最高占据态是 5 重简并的 .为了更好地理解其磁性的来源 ,我们在表 2 中列出了 Ag₁₃ 未配对电子的轨道的电子占据情况 .能量较低的自旋向上的轨道填充了 5 个电子 ,而相应的能量较高的自旋向下的轨道没有填充 ,团簇表现出 5 个 μB 的磁矩 .VASP 的计算结果与此相同 .显然 ,5 重简并的最高占据轨道是 I_h 高对称性的结果 .

表 2 Ag₁₃ 中有未配对电子的轨道的电子占据情况

结构	轨道表示	轨道能量 /eV	自旋	占据数	轨道表示	轨道能量 /eV	自旋	占据数	劈裂能隙 /eV
I_h	$1(G)$	- 0.179	\uparrow	5	$1(G)$	0.179	\downarrow	0	0.358
C_1	A	- 0.206	\uparrow	1	A	0.163	\downarrow	0	0.369
	A	- 0.201	\uparrow	1	A	0.168	\downarrow	0	0.369
	A	- 0.192	\uparrow	1	A	0.177	\downarrow	0	0.369
	A	- 0.184	\uparrow	1	A	0.183	\downarrow	0	0.367
	A	- 0.163	\uparrow	1	A	0.206	\downarrow	0	0.369
O_h	$1(G)$	- 0.068	\uparrow	3	$1(G)$	0	\downarrow	2	0.068
O_h^*	A	- 0.051	\uparrow	1	A	0.051	\downarrow	0	0.102
D_{5d}	$E(G)$	0	\uparrow	1	$E(G)$	- 0.204	\downarrow	2	0.204

表 3 为 Ag₁₃(I_h) 的原子轨道的电荷(标志为 Q)及自旋(标志为 M)集居数分析 .中心原子与周围表面原子是自旋反向排列的 ,与 Ru₁₃(I_h) 的情况一样^[5] .处于表面的原子的磁矩很大 .通常人们也认为磁性团簇在某个特定原子的磁矩与它所处的局域环境密切相关 ,由于具有相对少的配位数 ,团簇表面原子具有较内部原子更大的磁矩 .团簇中心原子向表面原子转移少量电荷 ,大约为 0.42 个电子 .

在实验中 ,团簇不可避免地受到外力的作用 ,因此会破坏团簇的对称性 ,使之发生畸变 .为了模拟这种情况 ,我们人为地改变坐标(这种改变是随意的 ,具有一定的普遍意义) ,使团簇的几何结构发生小的畸变 ,从 I_h 对称改变为 C_1 的对称性(也就是不具有对称性) ,表 3 中表明此时的 Ag₁₃ 也有 5 个 μB 的磁矩 .它们是由 5 个轨道中的电子未配对而形成的 .此外 ,与正二十面体结构一样中心原子与周围表面原子是反铁磁排列的 ,不过此时其磁矩变大 ,其值与畸变的程度有关 .表面原子的磁矩同样很大 ,只是不同原子的磁矩不太一样而已 ,但相差很小 .中心原子向表面原子转移约 0.25 个电子 ,周围原子不等地得到电荷 .显然也与畸变的程度有关 .

下面来分析畸变的二十面体结构的磁性与正二十面体结构的磁性之间的关系 .

表 3 显示 ,对畸变的二十面体结构 ,有电子未配对的 5 个轨道中相邻轨道的能量非常地接近 ,能量相差在 0.005 ~ 0.023 eV .这 5 个填充轨道与相应的非填充轨道的劈裂能隙是 0.367 ~ 0.369 eV ,它与正二十面体的劈裂能隙 0.358 eV 相比非常接近 ,这说明 5 个轨道是由 I_h 对称性下的 5 重简并的 $1(G)$ 劈裂而形成的 .劈裂的原因是由几何结构的微小畸变引起的 .两种情况下的磁性有密切的联系 .这说明 5 个 μB 的磁矩也是二十面体几何结构产生的结果 .

需要说明 ,我们对团簇的结构畸变是随意的 ,带有一定的普遍性 .但是并不是所有的畸变都是被允许的 ,比如对于畸变结果为 D_{5d} 对称性的团簇的电子结构 ,由表 2 知其最高占据态是 2 重简并 ,只填充了 1 个电子 ,是半占据的 ,导致 Jahn-Teller 不稳定 ,因此畸变为 D_{5d} 对称性的几何结构是被 Jahn-Teller 效应所禁止的 .

表 3 Ag₁₃ 二十面体结构中心原子和外层原子价轨道的电荷集居数、自旋集居数、磁矩及电荷转移

结构	原子编号		4d	5s	5p	磁矩	电荷转移
<i>I_h</i>	Central	<i>Q</i>	9.856	0.417	0.308		0.419
		<i>M</i>	0.023	-0.015	-0.023	-0.016	
	Outer	<i>Q</i>	9.937	0.842	0.255		-0.035
		<i>M</i>	0.001	0.245	0.173	0.418	
<i>C₁</i>	Central	<i>Q</i>	9.828	0.506	0.429		0.237
		<i>M</i>	0.019	-0.067	-0.107	-0.155	
	Outer 1	<i>Q</i>	9.924	0.878	0.233		-0.035
		<i>M</i>	0.001	0.277	0.155	0.433	
	2	<i>Q</i>	9.925	0.868	0.219		-0.012
		<i>M</i>	0.	0.278	0.146	0.424	
	3	<i>Q</i>	9.926	0.877	0.220		-0.022
		<i>M</i>	0.	0.285	0.149	0.434	
	4	<i>Q</i>	9.927	0.884	0.227		-0.038
		<i>M</i>	0	0.284	0.153	0.438	
	5	<i>Q</i>	9.928	0.877	0.221		-0.026
		<i>M</i>	0	0.280	0.149	0.429	
	6	<i>Q</i>	9.925	0.874	0.218		-0.017
		<i>M</i>	0	0.279	0.147	0.426	
	7	<i>Q</i>	9.925	0.876	0.222		-0.023
		<i>M</i>	0	0.282	0.149	0.431	
	8	<i>Q</i>	9.921	0.861	0.221		-0.002
		<i>M</i>	0.001	0.273	0.148	0.421	
	9	<i>Q</i>	9.927	0.869	0.213		-0.009
		<i>M</i>	0	0.281	0.140	0.421	
	10	<i>Q</i>	9.924	0.861	0.216		-0.001
		<i>M</i>	0.001	0.278	0.146	0.425	
	11	<i>Q</i>	9.925	0.868	0.218		-0.011
		<i>M</i>	0.001	0.283	0.146	0.430	
	12	<i>Q</i>	9.929	0.887	0.226		-0.042
		<i>M</i>	0	0.287	0.155	0.442	

表 4 Ag₁₃ 畸变的 *O_h* 结构中心原子和外层原子价轨道的电荷集居数、自旋集居数、磁矩及电荷转移

原子编号		4d	5s	5p	磁矩	电荷转移	$\bar{l}^*/(10^{-10}\text{m})$
Central	<i>Q</i>	9.852	0.494	0.369		0.284	0
	<i>M</i>	0.011	-0.015	-0.018	-0.022		
Outer	<i>Q</i>	9.932	0.818	0.217		0.040	2.658
	<i>M</i>	0.002	0.219	0.007	0.228		
1	<i>Q</i>	9.934	0.816	0.216		0.035	2.662
	<i>M</i>	0.001	0.218	0.009	0.227		
	<i>Q</i>	9.934	0.813	0.211		0.043	2.654
3	<i>M</i>	0.001	0.212	0.007	0.221		
	<i>Q</i>	9.930	0.804	0.207		0.059	2.654
4	<i>M</i>	0.001	0.212	0.007	0.221		
	<i>Q</i>	9.932	0.965	0.156		-0.052	2.784
5	<i>M</i>	0.	-0.016	0.030	0.015		
	<i>Q</i>	9.928	0.971	0.159		-0.058	7.783
6	<i>M</i>	0	-0.015	0.030	0.014		
	<i>Q</i>	9.931	0.976	0.155		-0.061	2.781
7	<i>M</i>	0	-0.015	0.031	0.016		
	<i>Q</i>	9.930	0.974	0.159		-0.062	2.781
8	<i>M</i>	0	-0.015	0.032	0.017		
	<i>Q</i>	9.930	0.969	0.154		-0.053	2.784
9	<i>M</i>	0	-0.015	0.032	0.017		
	<i>Q</i>	9.929	0.973	0.158		-0.061	2.782
10	<i>M</i>	0	-0.015	0.031	0.016		
	<i>Q</i>	9.930	0.965	0.162		-0.057	2.787
11	<i>M</i>	0	-0.016	0.031	0.016		
	<i>Q</i>	9.929	0.972	0.155		-0.057	2.790
12	<i>M</i>	0	-0.016	0.029	0.013		

* \bar{l} 是表面原子到中心原子的距离.

从表 3 可知,理想的 *O_h* 结构,其最高占据轨道是 3 重简并的,只填充了 2 个电子,对团簇来说也是不稳定的,导致对称性必然要降低,Ag₁₃ 不会以 *O_h* 的对称性存在.无论 VASP 还是 DVM 对畸变的 *O_h* 对称性的计算都表明其有 1 个 μB 的磁矩.从 DVM 计算的结果来看(见表 4),磁矩来自同中心原子距离最近的 4 个原子,它们分布在同一平面上,如图 2 中的编号 2、3、4、5 原子.从表 4 知这 4 个原子的磁矩约为 0.23 μB .

团簇的自旋集居数显示所有的自旋磁矩基本是由 5s 轨道和 5p 轨道贡献的,而 4d 轨道的贡献可以忽略.考察所有银团簇的态密度,如图 3,态密度在费米面附近没有大的峰,不是能级密集的地方,态密度出现大峰值的地方离费米面很远,这和过渡金属团簇情况不同,所以银团簇产生磁矩的能力有限.正是因为如此,对小尺寸的银团簇我们可以得到较大的原子平均磁矩,而对于大尺寸的团簇,由于杂化作用,交换劈裂会更小,其原子平均磁矩也会很快变得很小,从而失去实际研究价值.

例如,计算表明,有着 *O_h* 结构的 Ag₃₈(见图 1)有 2 个 μB 的磁矩,平均到每个原子非常小,已经没有太大的实际研究价值.Ag₃₈ 含有偶数个价电子,Ag₃₈ 的磁矩是其几何结构的高对称性产生的结果.它的最高占据轨道是一个 3 重简并的,占了一个电子,但是与其具有同样对称性、自旋极性相反、能量较低的轨道填充了 3 个电子,这样就造成了电子自旋分布的不对称,自旋向上的电子和自旋向下的电子差了 2 个电子,得到 2 个 μB 的净自旋矩.显然这一结构是不稳定的,要发生 John-Teller 畸变,导致 Ag₃₈ 对称性降低,简并消除,磁性可能消失.

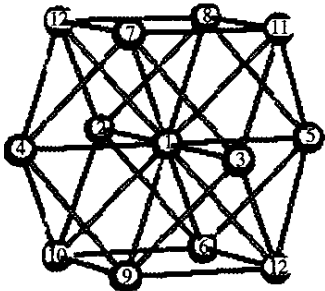
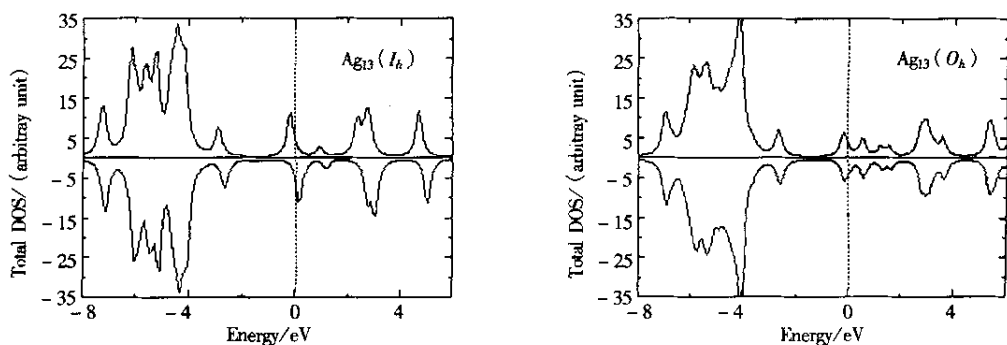


图 2 Ag₁₃ 畸变的 *O_h* 几何结构

图3 Ag_{13} 的 I_h 和畸变的 O_h 结构的态密度图

4 结论

本文从磁性角度对 Ag_{13} 进行了研究. 计算发现其 I_h 结构和畸变的 O_h 结构都是稳定的几何结构, 能量相差极小. 但是 I_h 结构对应 5 个 μ_B 的磁矩, 而畸变的 O_h 只有 1 个 μ_B 的磁矩. 它们磁性的差异完全是由几何效应引起的. 如果能够稳定 I_h 高对称性的结构, 会得到大磁矩的团簇, 这将是非常好的自旋源, 有可能在当前非常热门的自旋电子学应用领域发挥作用.

[参考文献]

- [1] Reuse F A, Khanna S N. Geometry, electronic structure, and magnetism of small Ni_n ($n = 2 - 6, 8, 13$) clusters[J]. Chem Phys Lett, 1995, 234(1—3): 77—81.
- [2] Ballone P, Jones R O. Structure and spin in small iron clusters[J]. Chem Phys Lett, 1995, 233(5—6): 632—638.
- [3] Reuse F A, Khanna S N, Bernel S. Electronic structure and magnetic behavior of Ni_{13} clusters[J]. Phys Rev B, 1995, 52(16): R11650—R11653.
- [4] Liu Feng, Khanna S N, Jena P. Magnetism in small vanadium clusters[J]. Phys Rev B, 1991, 43(10): 8179—8182.
- [5] Reddy B V, Khanna S N. Giant Magnetic Moments in 4d clusters[J]. Phys Rev Lett, 1993, 70(21): 3323—3326.
- [6] Van Zee R J, Weltner Jr W. Cu_7 cluster: Pentagonal bipyramid[J]. J Chem Phys, 1990, 92(11): 6976—6977.
- [7] Bach S B H, Garland D A, Van Zee R J, *et al.* Ag_7 cluster: Pentagonal bipyramid[J]. J Chem Phys, 1987, 87(2): 869—872.
- [8] Kernsant K, Thompson G A, Lindsay D M. ESR spectra of $\text{Ag}_5(^2A_1)$ in an N_2 matrix[J]. J Chem Phys, 1985, 82(11): 4739—4744.
- [9] Vlasta Bonačić—Koutecký, Vincent Veyret, Roland Mitrić. ab initio study of the absorption spectra of Ag_n ($n = 5 - 8$) clusters[J]. J Chem Phys, 2001, 115(22): 10450—10460.
- [10] Michaelian K, Rendó N, Garzón I L. Structure and energetics of Ni, Ag, and Au nanoclusters[J]. Phys Rev B, 1999, 60(3): 2000—2010.
- [11] Bosnick K A, Haslett T L, Fedrigo S, *et al.* Tricapped tetrahedral Ag_7 : A structural determination by resonance Raman spectroscopy and density function theory[J]. J Chem Phys, 1999, 111(19): 8867—8870.
- [12] Jonathan P K Doyea, David J. Wales Global minima for transition metal clusters described by Sutton. Chen potentials[J]. New J Chem, 1998, 22(7): 733—744.
- [13] René Fournier. Theoretical study of the structure of silver clusters[J]. J Chem Phys, 2001, 115(5): 2165—2177.
- [14] Zhao J, Luo Y, Wang G. Tight-binding study of structural and electronic properties of silver clusters[J]. Eur Phys J D, 2001, 14(3): 309—316.
- [15] 向阳. 推广模拟退火方法及其应用[D]. 北京: 中国科学院固体物理研究所, 2000.

Study of the Magnetic Property of Ag_{13}

Lei Yong

(Department of Physics, Nanjing University of Information Science & Technology, 210044, Nanjing, China)

Abstract Electronic structure studies of Ag_{13} have been carried out by using a linear combination of atomic orbitals approach within the density functional formalism. The I_h and distorted O_h geometry are found to be the stable geometric structure with very small energy difference. Ag_{13} with I_h has a magnetic moment of 5 μ_B while the O_h has 1 μ_B . This phenomenon is due to the geometric effect. This discovery has an important significance for the understanding of the electronic and geometric structure of Ag_{13} .

Key words Ag_{13} , magnetic property, electronic structure

[责任编辑: 丁蓉]