

## Ni<sub>n</sub>(n=2—6) 原子簇的电子结构和磁性研究 \*

董建敏 李 华 张昌文 潘凤春 王永娟 甄 鹏

(山东大学物理与微电子学院, 济南 250100)

**摘 要** 采用 MS-X<sub>α</sub> 方法研究了 Ni<sub>n</sub>(n=2—6) 原子簇的电子结构和原子磁矩, 发现团簇的几何对称性对原子磁矩和电子态密度的分布有重要影响. 具有 O<sub>h</sub> 点群对称的八面体原子簇 Ni<sub>6</sub> 的 <sup>3</sup>E<sub>g</sub> 轨道上存在很强的负交换耦合, 呈现反铁磁耦合趋势; 具有 C<sub>3v</sub> 点群对称的三边金字塔结构的原子簇 Ni<sub>5</sub> 位于塔顶点的 Ni 原子与基面上的 Ni 原子磁矩方向相反, 但大小不等, 呈现出亚铁磁交换耦合特征. 与金属 Ni 相比, 有些 Ni 原子团簇磁性增强, 有些团簇磁性减弱. 这一结果能够较好地解释铁磁超微颗粒呈现出的表面磁性异常现象.

**关键词** Ni<sub>n</sub> 原子团簇, 对称, 电子结构, 原子磁矩

中图分类号 O562.1, O482.52 文献标识码 A 文章编号 0412-1961(2005)03-0242-03

## ELECTRONIC STRUCTURE AND MAGNETISM OF CLUSTERS Ni<sub>n</sub>(n=2—6)

DONG Jianmin, LI Hua, ZHANG Changwen, PAN Fengchun, WANG Yongjuan, ZHEN Peng  
School of Physics and Microelectronics, Shandong University, Jinan 250100

Correspondent: DONG Jianmin, professor, Tel: (0531)8377035-8393, E-mail: jmdong@sdu.edu.cn

Supported by National High Technical Research and Development Programme of China  
(No.2003AA305700)

Manuscript received 2004-06-21, in revised form 2004-08-15

**ABSTRACT** The electronic structure and magnetism of clusters Ni<sub>n</sub>(n=2—6) have been studied by spin-polarized MS-X<sub>α</sub> method. The results show that the effect of the cluster symmetry on its atomic magnetic moment and electronic density of states is very notable. Ni<sub>6</sub> cluster is an octahedron belonging to O<sub>h</sub> point group. Its <sup>3</sup>E<sub>g</sub> orbital presents strong negative exchange coupling and has a trend of antiferromagnetic couplings. Ni<sub>5</sub> cluster is of three-side pyramidal structure belonging to point group C<sub>3v</sub>. The magnetic moment direction of Ni atom lying on vertex of the pyramid is antiparallel to the moment direction of the Ni atoms lying on underside of the pyramid, which present the characteristic of ferrimagnetic couplings. Compared with metal nickel, the magnetic moments of some clusters are enhanced and some are weakened. The abnormal phenomenon of surface magnetism of ferromagnetic superfine particles can be well explained using this result.

**KEY WORDS** Ni<sub>n</sub> cluster, symmetry, electronic structure, atomic magnetic moment

3d 过渡族金属超微颗粒表面电子态的研究对于其表面的物理性质、化学吸附及催化作用有着重要意义. 这方面的研究工作已经持续了数十年, 仍有许多问题尚待解决. 例如关于铁磁超微颗粒表面磁性的研究, 有人发现表面存在死层, 而又有人认为表面磁性是增强的, 还有人认为表面原子磁矩的排列方向与体内磁化方向相反<sup>[1-4]</sup>. 超微颗粒的结构与大块晶体不同, 一般超微颗粒核芯具有晶体

结构, 其表面层呈近程有序结构, 即表面层中存在多面体的无序排列. 由于制造方法及工艺过程各不相同, 即使是相同成分的超微颗粒, 其表面层的近程有序结构也会各不相同. 这就有可能导致不同的表面电子态, 因而产生各种不同的表面磁性异常现象. 本文研究了含有较少 Ni 原子的原子团簇的电子结构、交换耦合和原子磁矩与其团簇对称性的关系, 所得结果可以较好地解释铁磁超微颗粒呈现出的表面磁性异常现象.

### 1 实验方法

Hu 等<sup>[5]</sup> 用分子动力学弛豫方法研究了 Ni<sub>n</sub> 原子簇的基态及亚稳态的几何构型, 并用 MS-X<sub>α</sub> 方法计算了基态 Ni<sub>n</sub>(n=2—6) 原子簇的电子结构和原子磁矩. 该方

\* 国家高技术研究发展规划项目 2002AA324050 和山东省自然科学基金项目 Y2002D9 资助

收到初稿日期: 2004-06-21, 收到修改稿日期: 2004-08-15

作者简介: 董建敏, 女, 1955 年生, 教授

法是基于能带理论 Hartree-Fock-Slater 方程而发展起来的多重散射波计算方法, 其中采用了 muffin-tin 势近似. 有兴趣的读者可参考相关著作 [6]. Ni 一般处在金属状态, 所以在计算中取原子簇为电中性. Ni 原子的价电子为 3d<sup>8</sup>6s<sup>2</sup>, 其余内层电子作为芯电子处理, Ni 原子半径取为 0.124 nm, α 值为 0.70896, 外球取为相切球, Ni 原子和外球最大分波数 L 分别取 3 和 6. 计算发现, 团簇的几何对称性对原子磁矩和电子态密度 (density of state, DOS) 的分布有非常重要的影响. 对于仅有几个原子的小团簇, 往往由于增减一两个原子就能改变团簇的对称性质, 因而导致显著不同的电子结构特点和磁性.

2 实验结果及分析

计算得到的 Ni<sub>n</sub> 原子簇基态构型的键长、空间群、原子磁矩及其几何构型列于表 1 中. 由表中数据可知, 由于 Ni<sub>2</sub> 和 Ni<sub>3</sub> 的团簇构型与 Reuser 等人 [7] 以及 Pastor 等人 [8] 的相同, 所以计算结果与他们的理论值也基本相同. Ni<sub>4</sub> 和 Ni<sub>6</sub> 的原子磁矩明显小于金属 Ni 的原子磁矩 (0.6 μ<sub>B</sub>), 与文献 [7, 9] 的理论结果相比, 由于本研究所选的团簇构型与他们的不同, 所以导致计算结果也明显不同. 表 1 数据还表明, 随着团簇对称性的提高, 其原子磁矩呈下降趋势.

表 1 计算的 Ni<sub>n</sub> 原子簇基态构型的键长、点群及其原子磁矩  
Table 1 Calculated bond length, bond, point group and atomic magnetic moments of cluster Ni<sub>n</sub>

| n | Bond length, nm | Point group     | Atomic magnetic moment, μ <sub>B</sub> | Symmetry           |
|---|-----------------|-----------------|--|--------------------|
| 2 | 0.2490          | C <sub>2h</sub> | 1.03                                   | Dumbbell           |
| 3 | 0.2490          | C <sub>3v</sub> | 0.71                                   | Trigon             |
| 4 | 0.2490          | T <sub>d</sub>  | 0.25                                   | Tetrahedron        |
| 6 | 0.2447          | O <sub>h</sub>  | 0.14                                   | Octahedron         |
| 5 | 0.2512          | C <sub>3v</sub> | 1.60                                   | Three-side pyramid |
|   | (base plane)    |                 | (base plane atom)                      |                    |
|   | 0.2461          |                 | -0.90                                  |                    |
|   | (pyramid)       |                 | (pyramid tip)                          |                    |

原子簇 Ni<sub>4</sub> 和 Ni<sub>6</sub> 的 DOS 示于图 1a, b. 它们的 DOS 有十分类似的结构. 对应于正负自旋的 DOS 均主要由 3 个峰组成, 其中 3d 成分居于深层. 但与自由 Ni 原子的 3d 能级 (约为 15 eV) 相比, 由于团簇化过程中的电荷凝缩效应, 使得 d 电子能量明显升高 5—6 eV, 但却显著低于金属 Ni 的 3d 能带 (位于 E<sub>F</sub> ≈ -5.4 eV 附近). 这一结果与 Fulde 等 [4] 的能带计算基本一致. Ni<sub>4</sub> 和 Ni<sub>6</sub> 原子簇的 3d 成分带宽很窄 (约为 1 eV), 表明这 2 个原子簇的 3d 电子的局域性大于金属 Ni 中的 3d 电子. 图 2 是具有 O<sub>h</sub> 对称的八面体原子簇 Ni<sub>6</sub> 的交换劈裂情况. 在 <sup>1</sup>T<sub>2u</sub>, <sup>1</sup>T<sub>2g</sub> 和 <sup>1</sup>E<sub>g</sub> 3 个轨道上存在着很强的正交换耦合. 但在 <sup>3</sup>E<sub>g</sub> 轨道上呈现出了很强的负交换耦

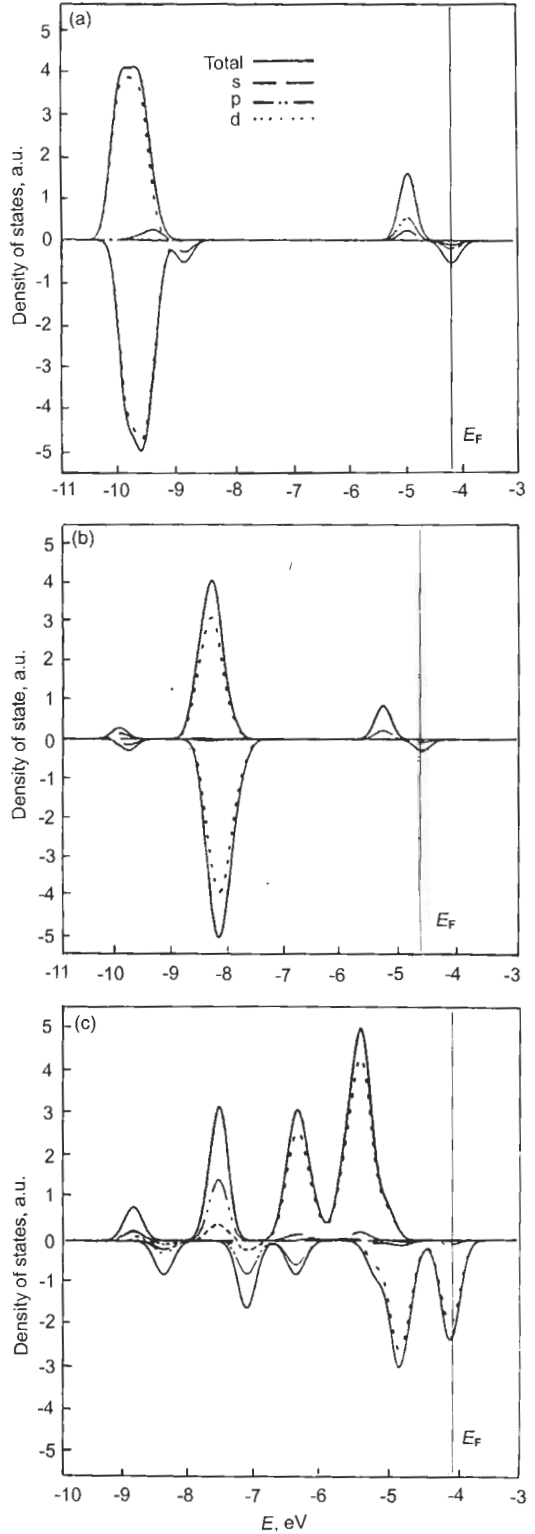


图 1 Ni<sub>4</sub>, Ni<sub>6</sub> 和 Ni<sub>5</sub> 原子簇的电子状态密度

Fig.1 Density curves of states for Ni<sub>4</sub> (a), Ni<sub>6</sub> (b) and Ni<sub>5</sub> (c) clusters

合, 说明在此轨道上存在反铁磁耦合趋势. 正是由于 <sup>3</sup>E<sub>g</sub> 轨道负交换耦合的作用, 导致了 Ni<sub>6</sub> 原子簇的磁矩下降. 关于 Ni<sub>5</sub> 原子簇的计算结果更应引起人们的注意. 它具

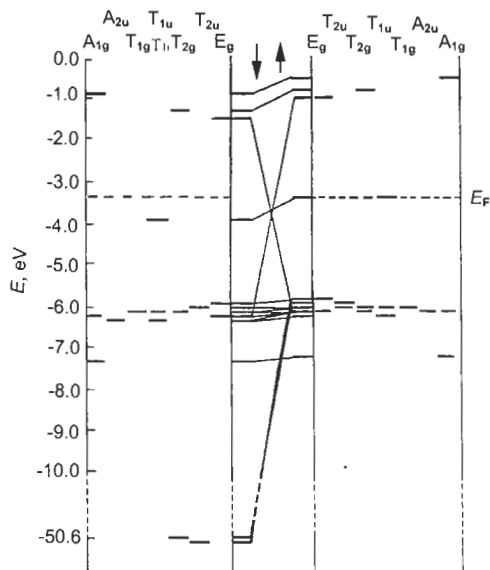


图2  $\text{Ni}_6$  原子簇的电子自旋能级劈裂

Fig.2 Levels of spin-splitting for  $\text{Ni}_6$  cluster

有  $C_{3v}$  对称, 是三边双金字塔结构. 位于金字塔顶点的 2 个 Ni 原子与基面上 3 个 Ni 原子的磁矩方向相反, 但大小不等, 具有亚铁磁交换耦合的特征. 与原子簇  $\text{Ni}_4$  和  $\text{Ni}_6$  相比,  $\text{Ni}_5$  原子簇的 3d 成分主要位于  $E_F$  附近, 带宽约 5 eV, 显示出该团簇中的 d 电子有较强的扩展特性 (见图 1c).

Liebermann 等人<sup>[3]</sup> 测量了室温下镍薄膜的表面磁性, 发现表面存在着磁性减弱现象, 甚至有死层. 他们认为这种磁性的减弱现象是由于 s 电子转移到负 d 次能带上所致. 从图 1a, b 的 DOS 曲线可以看出, 在  $E_F$  附近确实存在着  $s \rightarrow d$  的电子转移, 此外, 在  $\text{Ni}_4$  中还存在相

当的  $p \rightarrow d$  电子转移成分. Fulde 等人<sup>[4]</sup> 以及 Sato 等人<sup>[1]</sup> 曾推测表面层中可能存在着反铁磁耦合或者表面层磁矩反方向排列.  $\text{Ni}_5$  原子簇的计算结果以及  $\text{Ni}_6$  原子簇  $^3E_g$  轨道的负交换耦合现象, 很好地印证了他们的这种猜测.

### 3 结论

采用  $\text{MS-X}_\alpha$  方法研究了  $\text{Ni}_n (n=2-6)$  原子簇的电子结构和原子磁矩. 结果表明:

(1) 铁磁原子簇的几何对称性对其电子结构和原子磁矩有重要影响.

(2) 仅有几个原子的小团簇, 由于增减一两个原子即能引起团簇对称性的改变, 所以不同的小团簇的电子结构和磁性质可能有很大差别.

(3) 铁磁超微颗粒表面层的近程有序结构的多样性是导致其表面磁性出现异常的重要原因.

### 参考文献

- [1] Sato M, Hirakawa K. *J Phys Soc Jpn*, 1975; 39: 1467
- [2] Kaiser R, Miskolczy G J. *J Appl Phys*, 1970; 41: 1064
- [3] Liebermann L, Clinton J. *Phys Rev Lett*, 1970; 25: 232
- [4] Fulde P, Luther A, Watson R E. *Phys Rev*, 1973; 8B: 440
- [5] Hu W J, Mei L M, Li H. *Solid State Commn*, 1996; 100: 129
- [6] Li J Q. *X $\alpha$  Method in Quantum Chemistry and Its Application*, Hefei: Anhui Science and Technology Press, 1983: 108  
(李俊清. 量子化学中的  $X_\alpha$  方法及其应用. 合肥: 安徽科学技术出版社, 1983: 108)
- [7] Reuser F A, Khanna S N. *Chem Phys Lett*, 1995; 234: 77
- [8] Pastor G M, Dorantes-Davila J. *Phys Rev*, 1989; 40B: 7642
- [9] Apse S E, Emmert J W. *Phys Rev Lett*, 1996; 76: 1441