

铁原子簇的交换劈裂和磁性研究*

李 华 董建敏 梅良模 胡季帆 高汝伟 丁学厚
(山东大学, 济南 250100)

摘 要 用 MS-X α 方法研究了 Fe₈ 原子簇(具有 D_{6h} 对称)和 Fe₁₅ 原子簇(具有 O_h 对称)的电子结构. 结果表明: (1) 两种原子簇中的 Fe 原子磁矩及其 d 能带中的交换劈裂性质互不相同; (2) 两类原子簇中的电荷分布不是均匀的, 电荷倾向于从外围原子向内部原子上转移, 并且被转移电子的自旋方向(正自旋或负自旋)与原子簇的对称性质密切相关.

关键词 铁原子簇, 电子结构, 对称性, 交换劈裂

关于 Fe 的磁性起源一直是人们所关心的一个问题. Fe 是巡游磁性的一个典型代表, 对磁性有贡献的 3d 电子在 Fe 中不是完全局域的, 也不是完全扩展的, 所以对这一问题的研究工作具有较大困难. 在 Heisenberg 模型中磁矩是属于某特定原子的, 磁矩之间的相互耦合是通过有效交换作用来实现的; 而 Stoner 的巡游电子理论是属于能带理论的范围, 它用交换作用所产生的能带劈裂来解释其铁磁性. 对于 Fe 在 0K 基态时的磁性, 已经证明能带理论是非常正确的, 但这种巡游磁性理论不能直接应用在有限温度范围, 在有限温度范围应考虑自旋涨落效应. 现在已有人把巡游性质看作是一种局域现象, 认为这种局域性不是限制在一个特定的原子上, 而是局域在相对较少的原子范围. 巡游电子理论工作者处理问题时所涉及的范围实际上是包含几个原子的分子尺度, 既不是只考虑一个原子, 也不是研究无限扩展的问题. 所以原子簇方法是研究磁现象的一个有效方法. 尽管人们所采用的原子簇的尺度与一般磁现象所涉及的范围相比要小许多, 但其计算结果将有助于定性理解物质的磁行为. 本方法计算出的结果只反映 0K 时的情况, 但如果考虑到原子簇分子轨道间可能的激发效应, 人们将能够预期有限温度范围内的某些磁性随温度的变化, 本文作者将在其他文章中详细讨论这类问题.

在不同的合金和金属中, Fe 原子具有不同的磁矩, 例如: α -Fe 的原子磁矩是 $2.2 \mu_B$, 而在 R₂Fe₁₇ 型化合物中 Fe 原子磁矩比 $2.2 \mu_B$ 小了许多^[1]. 这就是说, Fe 原子磁矩的大小与它在材料中的周围环境(配位数, 配位原子类型, 对称性等)是密切相关的. 本文给出关于原子簇 Fe₈, Fe₉ 和 Fe₁₅ 的 MS-X α 的计算结果, 并对这些原子簇的电子结构、磁结构分别进行比较.

1 理论模型

Fe₈ 原子簇由两个哑铃原子 Fe(c)和六个位于正六边形顶角的 f-晶位原子 Fe(f)组成, 如图 1 所示. 该原子簇取自化合物 Nd₂Fe₁₇, 并具有 D_{6h} 点群对称性. 采用自旋极化的多重散射

* 国家自然科学基金资助项目 59571017, 国家攀登计划和山东省科学基金资助项目

收到初稿日期: 1996-08-26, 收到修改稿日期: 1996-12-26

本文通讯联系人: 李 华, 教授, 济南(250100)山东大学物理系

X α (以下简称 MS-X α)方法^[2]计算了 Fe₈ 的电子结构和原子磁矩. 原子簇中 Fe-Fe 间距取自参考文献[1], Fe 原子半径取为 0.1230 nm^[3], 交换参数取为 0.71151^[4]. 在计算中, 对应 Fe 原子和外球的分波数分别取至 $l=2$ 和 $l=5$.

2 计算结果

Fe 原子簇 d-能带的计算结果列在表 1 中; 图 2 给出了原子簇的能级分布. 在图 2 中我们发现有三个分子轨道呈现负交换劈裂, 即 $[E(\downarrow) - E(\uparrow)] < 0$. 这三个轨道是 $2a_{1g}$, $4a_{1g}$ 和 $4e_{2g}$, 它们分别属于奇宇称 A_{1g} 和 E_{2g} . 这三个轨道的主要成分来自 Fe(f) 和 Fe(c) 的 3d 波函数, 此外, 还有相当数量

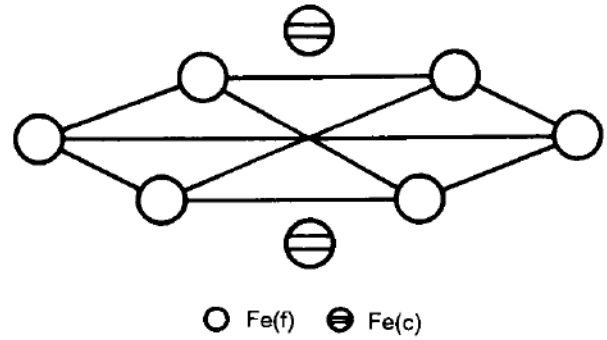


图 1 Fe₈ 原子簇的结构

Fig.1 Structure of the cluster Fe₈

表 1 Fe 原子簇的平均原子磁矩和能带结构

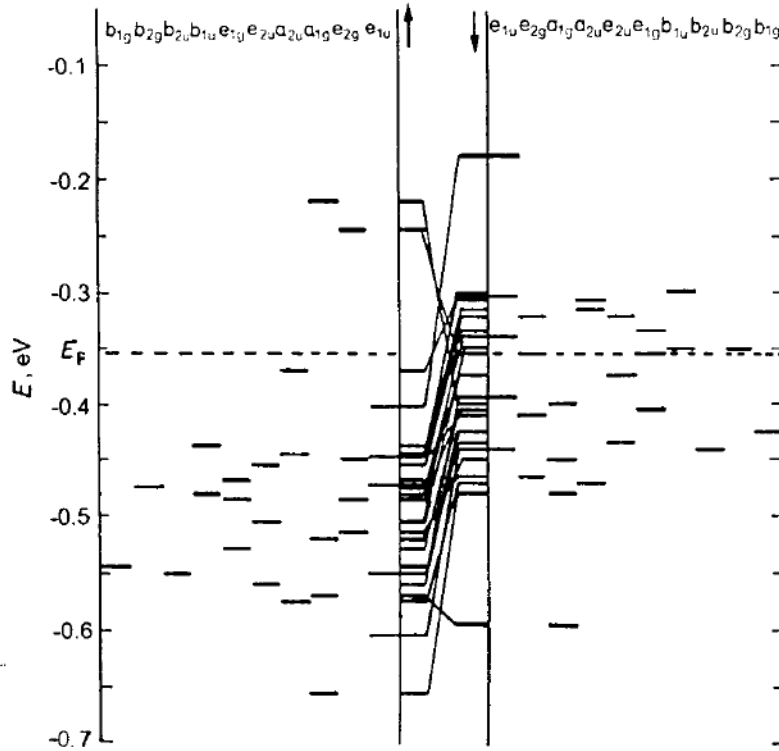
Table 1 The average magnetic moments and the band structures for iron clusters

	Nd ₂ Fe ₁₇		α -Fe	
	Fe ₈	Fe ₉ ^[5]	Fe ₁₅ ^[5]	Band theory ^[6]
$[(n\uparrow - n\downarrow) / N]^{1)}$, μ_B	1.62	2.9	2.7	2.3
Bottom of s band, ²⁾ eV	(\uparrow)	4.08	4.7	6.2
	(\downarrow)	3.27	3.7	5.4
Bottom of d band ²⁾ , eV	(\uparrow)	4.08	3.8	4.5
	(\downarrow)	3.27	1.5	2.9
Width of d band, eV	(\uparrow)	5.58	2.4	4.5
	(\downarrow)	7.37	2.8	4.5
Average exchange splitting of d, eV	1.20	2.7	2.5	2.2

1) average net-magnetic moment per atom.

2) defined as the difference between the Fermi level and the lowest level that contains the band-component.

的 s 和 p 波函数的贡献. 计算结果表明, 如果一种原子(例如 Fe(f))对 Fe(f)-Fe(c)间分子轨道的贡献主要是 3d, 而另一种原子(Fe(c))对轨道的贡献中所含 s 和 p 的成分若大于 35%, 则这时 Fe(f)-Fe(c)间的交换劈裂将由正变负. 这种负交换劈裂减小了 Fe₈ 原子簇的 d 交换劈裂的统计平均值.

图 2 Fe_8 原子簇的能级Fig.2 Orbital energy levels from the spin-polarized calculation for Fe_8

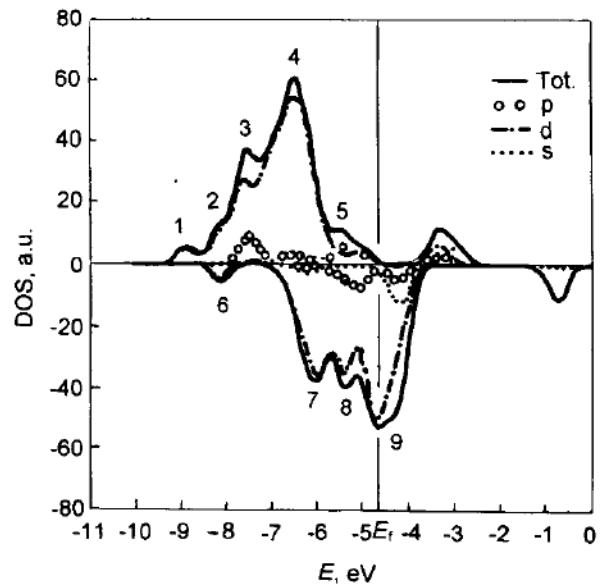
把能量本征值用高斯分布函数展开, 得到 Fe_8 原子簇的态密度(DOS)曲线, 如图 3 所示, 高斯展宽系数 $\sigma = 0.2$ eV.

计算求得的 Fe(f)和 Fe(c)的原子净自旋磁矩分别为 $\mu(f) = 1.59 \mu_B$ 和 $\mu(c) = 1.71 \mu_B$, 它们与 Herbst 的中子衍射测量结果($\mu_{ex}(f) = 1.56 \mu_B$, $\mu_{ex}(c) = 1.85 \mu_B$)十分接近^[1].

计算结果表明, 在原子球间区域及 Watson 球外区域存在少量自由的 3d 电子自旋磁矩. 这些自由磁矩是由于 3d 波函数扩展到原子球外的部分被别的原子多次散射的结果, 平均每个 Fe 原子提供自由磁矩 $0.13 \mu_B$. 这一结果进一步证实了关于在 RE-Fe 化合物中存在巡游电子的说法^[7]

3 讨 论

由于 Fe(f)和 Fe(c)间的某些分子轨道

图 3 Fe_8 原子簇的正自旋和负自旋态密度(Gauss 展宽参数 $\sigma = 0.2$ eV, 图中 Tot. 代表 s, p, d 轨道电子态密度之和)Fig.3 Up- and down-spin densities of states for cluster Fe_8 with a Gaussian width parameter $\sigma = 0.2$ eV

出现负交换劈裂,使原子簇的交换劈裂统计平均值减小到大约 1.2 eV. 为便于比较,我们在表 1 和表 2 中列出了 α -Fe 的交换劈裂统计平均值及其 d 能带宽度,这些结果是分别由

表 2 MS-X α 方法给出的 Fe 原子簇的原子磁矩和电荷

Table 2 The charges and the magnetic moments of atoms resulted with the MS-X α method for iron clusters

	Fe ₈			Fe ₁₅ ¹⁾			
	Fe(c)	Fe(f)	II+III ²⁾	Fe(1)	Fe(2)	Fe(3)	II+III ²⁾
Number of valence electrons	7.00	6.87	8.78	8.04	6.97	6.83	15.21
Atomic moment, μ_B	1.71	1.59	1.03	1.15	2.70	2.81	0.37

1) The Fe(1), Fe(2) and Fe(3) are the centre-, the neighbour- and the second neighbour-atom of the bcc cluster respectively^[5].

2) Intersphere plus outersphere.

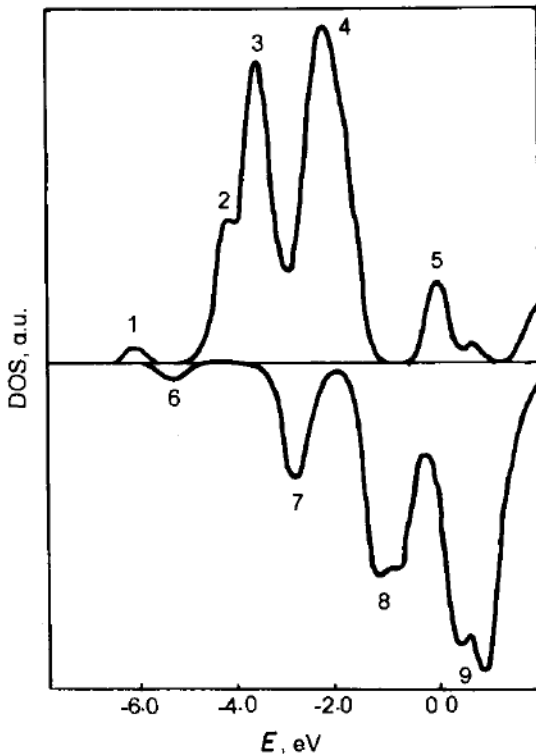


图 4 Fe₁₅原子簇的正自旋和负自旋态密度(Gauss 展宽参数 $\sigma=0.2$ eV, 取自 Yang 和 Johnson 等人的 MS-X α 计算结果^[5])

Fig.4 Up- and down-spin densities of states for Fe₁₅ with a Gaussian width parameter $\sigma=0.2$ eV (from MS-X α calculation of Yang and Johnson *et al.*^[5])

Callaway 与 Wang 用能带理论^[6]和 Yang 与 Johnson 等人用 MS-X α 方法^[5]计算得到的. 本文用的方法与 Johnson 等人的方法相同,他们研究了 α -Fe 中 Fe₉ 和 Fe₁₅ 原子簇的电子结构和磁性质. Fe₉ 是 α -Fe 中的一个体心立方晶胞, Fe₁₅ 是 Fe₉ 再加上六个次近邻,其近邻原子间距为 0.249 nm,次近邻原子间距为 0.287 nm,等于体心立方铁的晶格常数,此二原子簇都具有 O_h 点群对称性. 比较表 1 中的数据可以发现, Fe₈ 原子簇的平均交换劈裂仅为 α -Fe 的一半左右.

为了解释化合物 R₂Fe₁₇ 的 Curie 温度较低这一现象,曾有人根据 Slater-Bethe 曲线作过定性的推断,他们猜测在这些化合物中原子间距最短的 Fe 晶位之间,由于其键长过小,从而导致负的 Fe-Fe 交换耦合,这种负耦合的作用降低了化合物的 Curie 温度. 本工作证实在化合物 R₂Fe₁₇ 的 Fe₈ 原子簇中确实存在负交换耦合. 但是,这些负交换耦合出现在具有较长间距的 Fe(f)-Fe(c) 晶位(0.2471 nm)间的轨道上. 这说明晶体结构对称性对交换耦合的影响,与化合物中原子间距的影响一样十分重要. 关于这一点,可以通过比较 Fe₉, Fe₁₅ 和 Fe₈ 原子簇平均交换劈裂来加以说明. Fe₉ 和 Fe₁₅ 具有相同的对称性(O_h),因此它们有几乎一样的平均交换劈裂及原子磁矩. 已经证明这些值随原子簇大小的变化并不十分明显^[5]. Fe₈ 原子簇的

已经证明这些值随原子簇大小的变化并不十分明显^[5]. Fe₈ 原子簇的

平均原子间距(≈ 0.25 nm)与 α -Fe 的原子间距几乎相同, 但是 Fe_8 原子簇具有与 Fe_9 和 Fe_{15} 不同的对称性(D_{6h}), 所以它具有明显低得多的平均交换劈裂. 由此也进一步证明了平均交换劈裂不仅与原子间距有关, 而且还与化合物的结构对称性有关.

由图 3 可知, Fe_8 原子簇的正自旋 DOS 在 $E_F (= -4.7$ eV) 以下具有五个峰值(记为 1—5), 其中较高能量的峰 5 是由 d 波函数与几乎等量的 sp 波函数构成. 在图 4 中 Fe_{15} 原子簇的正自旋 DOS 也有五个峰位于 E_F 以下, 它在较低能区的峰 1 的成分全部为 sp 波函数. Johnson 等人算得的 Fermi 能级理论值 $E_F = -5.6$ eV(详见参考文献 [5] 中图 6); 在 DOS 曲线(图 4) 的能量横坐标中, 他们取了 Fermi 能级 E_F 作为相对参考原点. 这两种 DOS 曲线的主要结构都是标有 2—4 的三个峰, 并且它们的幅度也都是随能量的升高而增大. 这三个峰的中心位置, 对于 Fe_8 大约是 $-8.2, -7.5, -6.4$ eV; 对于 Fe_{15} (E_F 的理论值为 -5.6 eV) 大约是 $-9.9, -9.2, -7.9$ eV. Fe_8 的这三个峰 (2, 3, 4) 的位置比 Fe_{15} 相应的三个峰大约高出 $1.5—1.7$ eV. 对于负自旋 DOS 曲线, 这两个原子簇的主要特征是都具有四个峰, 记为 6, 7, 8, 9. Fe_8 的低能区峰 6 的成分全是 s 波函数. 峰 7, 8, 9 的中心位置对于 Fe_8 大约是 $-6.0, -5.3, -4.6$ eV; 对于 Fe_{15} , 其理论值大约是 $-8.6, -6.6, -4.9$ eV. 如果比较一下 Fe_8 和 Fe_{15} 原子簇 DOS 曲线的结构特点, 会发现这两个 DOS 的峰 9 的位置大约在相同的能量区, 但 Fe_8 的 Fermi 能级比 Fe_{15} 的高大约 0.9 eV. 这种 DOS 的结构特征就决定了 Fe_8 原子簇的原子磁矩要比 α -Fe 的原子磁矩低.

分析表 2 中的数据可以发现, 原子簇内的电荷不是均匀分布的, 表面原子上的电子倾向于向内部原子上转移. 这种转移是由于表面原子上存在不饱和键以及原子簇的静电效应所致. 这是原子簇中电荷转移的典型特征. 但是, 一个非常有趣的现象是, Fe_8 原子簇中向内部原子上转移的电子主要是正自旋电子, 而 Fe_{15} 原子簇中向内部转移的主要是负自旋的电子. 这种电子转移方式所产生的直接结果是, Fe_8 原子簇中心原子 Fe(c) 的磁矩大于周围原子 Fe(f) 的磁矩; 而 Fe_{15} 原子簇中心原子 Fe(1) 的磁矩小于周围 Fe 原子的磁矩. 这一现象表明, 对于这两种原子簇而言由于其对称性不同, 导致两种不同自旋方向的 d 电子在 Fermi 面附近的态密度具有不同的分布. 也就是说, 原子簇中被转移的电子自旋的方向(正或负)与原子簇的几何对称性密切相关.

4 结 论

(1) 结构对称性是影响磁性原子簇交换耦合的一个重要因素. 不同自旋方向的 d 电子在 Fermi 面附近的态密度分布与 Fe 原子簇的几何对称性密切相关.

(2) R_2Fe_{17} 型化合物居里温度较低的原因可以主要归于 Fe(f)—Fe(c) 晶位间存在的负交换耦合.

参考文献

- 1 Herbst J F, Croat J J, Lee R W, Yeion W B. *J Appl Phys*, 1982; 53: 250
- 2 Slater J C. *Adv Quantum Chem*, 1972; 6: 1;
Johnson K H. *Adv Quantum Chem*, 1973; 7: 143
- 4 Slater J C. *Quantum Theory of Molecules and Solids*. Vol.II, New York: McGraw-Hill, 1974: 103
- 4 Schwarz K. *Phys Rev*, 1972; 5B: 2466
- 5 Yang Chiang Y, Johnson K H, Salahub D R, Kaspar J, Messmer R P. *Phys Rev*, 1981; 24B: 5673
- 6 Callaway J, Wang C S. *Phys Rev*, 1977; 15B: 298; 16B: 2095
Callaway J, Wang C S. *Phys Rev*, 1977; 16B: 2095
- 7 Burzo E, Oswala E, Huang M Q, Boltich E, Wallance W E. *J Appl Phys*, 1985; 57: 4109

STUDY ON THE EXCHANGE SPLITTING AND MAGNETISM OF IRON CLUSTERS

LI Hua, DONG Jianmin, MEI Liangmo, HU Jifan, GAO Ruwei, DING Xuehou
(Shandong University, Jinan 250100)

(Manuscript received 1996-08-26, in revised form 1996-12-26)

ABSTRACT The electronic structures of cluster Fe_8 with D_{6h} symmetry and Fe_{15} with O_h symmetry have been studied by MS-X α method. The results show that: (1) The exchange splittings of the d-band and the magnetic moments of the Fe-atoms are different in the two clusters; (2) The charge distribution in both clusters is not uniform, showing that the electrons are transferred from peripheral atoms to inner atoms, and the spin-direction (up or down) of the electrons transferred is in accordance with the symmetric characteristics of the clusters.

KEY WORDS iron atom cluster, electronic structure, symmetry, exchange splitting

Correspondent: LI Hua, professor, Department of Physics, Shandong University, Jinan 250100