

- [8] W. I. D. David, *J. Appl. Cryst.*, **20**(1987) ,316.
[9] M. SaKata et al., *Acta Cryst.*, **A46**(1990) ,263;
B40(1992) ,591.
[10] R. Y. de Vries et al., *Acta Cryst.*, **A50**(1994) ,383.

- [11] R. Shirley, *Methods and application in crystallographic computing*, ed. S. R. Hall & T. Ashida, Clarendon Press, Oxford, (1984) ,411.

磁性物质家族新成员——铈原子簇^{*}

杨金龙

(中国科学技术大学基础物理中心,合肥 230026)

邓开明

(南京理工大学物理系,南京 210014)

肖传云

(华中师范大学物理系,武汉 430070)

摘要 铈原子簇是新近发现的磁性物质家族新成员,文章对其目前的实验和理论研究进展作了简要介绍.

关键词 铈原子簇,磁性

近年来,由数个到数十个原子组成的小原子簇体系的结构和性质已成为凝聚态物理的热点课题^[1,2].过渡金属原子簇因其可望合成新的高磁性材料和新的高效催化剂而备受关注.

与体材料相比,原子簇具有较小的几何尺寸和较大的表-体比,使得其原子平均配位数减少,体系对称性提高和能带变窄.由于这些效应,对于过渡金属原子簇,人们预期:一方面,铁磁材料的原子簇每个原子的平均磁矩将比其对应的体材料值大;另一方面,在由体材料不显磁性的元素组成的原子簇中可望发现磁性.

对于第一过渡族金属(3d)原子簇的磁性已有大量的理论和实验研究^[2-10].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.而对于其他3d过渡族金属原子簇,如V和Cr的小原子簇,尽管理论计算预言它们具有非零磁性,但在实验精度范围内,迄今尚无证据显示这些原子簇具有磁性^[11,12].第二过渡金属(4d)原子簇磁性研究是近两年才兴起的,研究对象主要是铈原子簇^[13-19].理论和实验显示:铈原子簇具有磁

性而其体相并无磁性.

铈原子簇具有磁性这一发现使得磁性家族又增添了一个新成员,实现了人们在体材料不显磁性的元素中产生磁性原子簇的设想,为磁性材料的研究开辟了全新的研究领域,具有广阔的应用前景.

1 铈原子簇磁性的实验研究

原子簇磁性研究的实验装置实际上是一改进的斯特恩-盖拉赫实验装置^[20],如图1所示.它是由3个真空室和1个磁装置共4个部分组成.原子簇是用激光蒸发的方法在第一个真空室中产生.人们将Nd:YAG脉冲激光器的倍频激光束聚焦于金属样品,产生金属蒸气团,用脉冲氦气将金属蒸气团引导和冷却.原子簇在该生长室形成和生长,并把热量释放给周围的氦气和生长室的器壁.原子簇和氦气混合体

* 中国科学院回国留学人员基金资助课题.

1995年10月4日收到初稿,1996年5月13日收到修改稿.

通过一锥形喷嘴缓慢地流出生长室并经历了一个超声自由膨胀过程而形成原子簇束。

图1 实验装置示意图

原子簇束离开生长室而进入准直-选择室。准直系统是由两个分开放置的狭缝组成,它们决定了进入磁装置原子簇束的形状。而选择器是一个介于两准直器之间的机械旋转轮盘,该盘上开有一小狭缝并按一定的角速度旋转。进入准直和选择室的原子簇束大部分被选择器筛选掉,使得进入磁装置的原子簇束具有确定的速度和形状。

离开准直-选择室的原子簇束将通过一个有梯度的磁场,它是一个扇形磁四极场。当磁粒子通过该四极场时,由于受到横向磁力的作用而发生偏转。由于该四极场在很大范围内具有几乎一致的磁场梯度,从而保证全同磁性粒子无论其所经历的路径如何,都将产生相同的偏转。

原子簇束最后进入检测室,在这里原子簇将被另一个波长为195nm的ArF紫外激光脉冲所电离,然后进入质谱仪检测其质量。通过所测量的原子簇质量、速度 v 、偏转度 d 、磁场梯度 dB/dz 及其通过磁场的路径长度 L 和离开磁场到达质谱仪的路径长度 D ,从而得到原子簇每个原子簇矩的实验测量值

$$\mu_{\text{expt}} = \frac{dmv^2}{(dB/dz)(DL + L^2/2)}$$

其中 m 为原子簇中单个原子的质量。

由于实验测量所用的时间远大于热涨落时间,实验测得原子簇每个原子的磁矩实际上只是每个原子的有效磁矩而非其内禀磁矩。内禀磁矩同有效磁矩之间关系为朗之万函数

$$\mu_{\text{eff}} = \mu L \left(\frac{N\mu_B}{kT} \right) = \mu \left[\coth \left(\frac{N\mu_B}{kT} \right) - \frac{kT}{N\mu_B} \right],$$

其中 N 为原子簇中的总原子数, B 为外场大小, k 是玻耳兹曼常数, T 为原子簇的温度。这样,通过测量原子有效磁矩就可得到原子簇每个原子的内禀磁矩。

Co_x等人^[13,14]对Rh_{*n*}($n = 9-34$)原子簇进行了实验研究,测得每个原子的内禀磁矩结果见表1。由表1可见:(1)实验所测量的所有尺寸的铑原子簇都有磁性;(2)原子簇磁性对原子簇尺寸十分敏感,其中Rh₁₅,Rh₁₆和Rh₁₉与它们相邻尺寸原子簇相比有明显增大的磁矩。这种原子簇磁矩与结构尺寸强烈的依赖关系在Fe,Co,Ni中铁磁材料的原子簇中并没有明显的表现。

表1 Rh₉-Rh₃₄每个原子的平均磁矩

原子簇	磁矩
Rh ₉	0.8 μ_B \pm 0.2 μ_B
Rh ₁₀	0.8 μ_B \pm 0.2 μ_B
Rh ₁₁	0.8 μ_B \pm 0.2 μ_B
Rh ₁₂	0.59 μ_B \pm 0.12 μ_B
Rh ₁₃	0.48 μ_B \pm 0.13 μ_B
Rh ₁₄	0.50 μ_B \pm 0.12 μ_B
Rh ₁₅	0.71 μ_B \pm 0.09 μ_B
Rh ₁₆	0.64 μ_B \pm 0.10 μ_B
Rh ₁₇	0.39 μ_B \pm 0.12 μ_B
Rh ₁₈	0.35 μ_B \pm 0.12 μ_B
Rh ₁₉	0.61 μ_B \pm 0.08 μ_B
Rh ₂₀	0.16 μ_B \pm 0.16 μ_B
Rh ₂₁	0.19 μ_B \pm 0.16 μ_B
Rh ₂₂	0.27 μ_B \pm 0.14 μ_B
Rh ₂₃	0.13 μ_B \pm 0.13 μ_B
Rh ₂₄	0.15 μ_B \pm 0.15 μ_B
Rh ₂₅	0.15 μ_B \pm 0.15 μ_B
Rh ₂₆	0.25 μ_B \pm 0.12 μ_B
Rh ₂₇	0.20 μ_B \pm 0.13 μ_B
Rh ₂₈	0.10 μ_B \pm 0.14 μ_B
Rh ₂₉	0.11 μ_B \pm 0.13 μ_B
Rh ₃₀	0.13 μ_B \pm 0.14 μ_B
Rh ₃₁	0.14 μ_B \pm 0.14 μ_B
Rh ₃₂	0.15 μ_B \pm 0.13 μ_B
Rh ₃₃	0.15 μ_B \pm 0.13 μ_B
Rh ₃₄	0.16 μ_B \pm 0.13 μ_B

2 铑原子簇磁性的理论研究

早在 Co_x 等人对铑原子簇磁性进行实验研究之前, Reddy 等人^[15]就对由 13 个原子组成的铑原子簇的磁性进行了理论研究. 他们选用分别具有 I_h 和 O_h 对称性的二十面体和八面体两种构型的 Rh_{13} 原子簇进行了讨论, 发现 I_h 对称性的较 O_h 对称性的 Rh_{13} 原子簇更为稳定, 且具 $21\mu_B$ 磁矩, 平均每个原子的磁矩为 $1.6\mu_B$. 这与 Co_x 等人得到的 Rh_{13} 原子簇每个原子有 $0.48 \pm 0.13\mu_B$ 磁矩的实验结果有较大差异.

最近, 我们^[16]采用离散变分 - 局域自旋密度泛函方法 (DV - LSD) 对 Rh_{13} 原子簇进行了进一步的研究. 发现在平衡构型下 I_h 对称性的 Rh_{13} 原子簇具有多重磁性解. 人们知道, 对于一个给定的系统, Kohn-Sham 方程在局域密度泛函 (LDF) 的框架下有唯一解; 而在 LSD 的框架下可能存在多重解. 这些解对应于原子簇能量作为其自旋函数的局域极小, 也就是说, 在局域自旋密度的计算中, 自洽解结果有时依赖于输入势的选取. 事实上, 对于 I_h 对称性的 Rh_{13} 原子簇在平衡位置处其磁性有三重解. 它们分别是 $7\mu_B$, $15\mu_B$, 和 $21\mu_B$, 其中原子簇磁矩为 $15\mu_B$ 解的结合能最大, 为总体能量最低状态.

尽管我们对于 I_h 对称性的 Rh_{13} 原子簇磁矩的计算值 $15\mu_B$ 比 Reddy 等人^[13]的计算值 $21\mu_B$ 小许多, 但每个原子平均磁矩 $1.15\mu_B$ 仍比实验测量值 $0.48 \pm 0.13\mu_B$ 大许多. 这一差异, 一种可能的解释是实际的 Rh_{13} 原子簇的几何构型不是一个理想的二十面体, 而是一个畸变的二十面体, 畸变的 Rh_{13} 原子簇将具有较小的磁矩, 上述解释的理由是: (1) 在我们的计算中, I_h 对称性的 Rh_{13} 原子簇最高占据轨道 (HOMO) 为 h_u , 仅被一个电子占据, 即基态组态为简并态. 根据 Jahn-Teller 定理, 该原子簇应趋于畸变以降低对称性, 从而解除基态的简并度并降低其能量. (2) 在 I_h 对称性的 Rh_{13}

原子簇中, 我们已获得一个与实验测量值 $6.24 \pm 1.69\mu_B$ 十分一致的低自旋解 ($7\mu_B$), 虽然它在 I_h 对称性下不是体系的最低能量状态.

此外, 我们还发现 Rh_{13} 原子簇磁性与对称性之间的反常依赖关系, 即在一个很宽的原子间距范围内, 高对称性的 Rh_{13} (I_h) 原子簇比低对称性的 Rh_{13} (O_h 和 D_{3h}) 原子簇磁矩要小, 这完全不同于铁磁材料的原子簇中对称性越高, 磁矩越大的规律.

图 2 所选用的各原子簇几何构形

我们还采用 DV-LSD 方法对小铑原子簇 Rh_n ($n = 2, 8, 10, 12, 13$ 和 19) 的结构、电子结构和磁性进行了系统研究^[17]. 对于 Rh_2 , Rh_3 和 Rh_4 的基态结构, 我们采用结合能最大方法对所有可能构型进行了键长优化, 确定其平衡基态构形和尺寸. 由于随着原子数增加, 原子簇可能构形的数目急剧增加, 采用上述方法确定相应原子簇平衡结构已不可能. 我们对 Rh_5 — Rh_{19} 每个原子簇都选取一个可能的结构并采用结合能最大方法来优化键长. 所选用的各原子簇几何构形如图 2 所示.

各原子簇磁矩计算结果表明,除 Rh₄ 和 Rh₆ 基态磁矩为零,即为顺磁态外,其余原子簇都有磁矩.各原子簇中每个原子的平均磁矩与原子簇大小间的关系见图 3.由图 3 可见,各原子簇中每个原子的平均磁矩与原子簇的原子数目 N 大小之间存在着复杂的关系.这与 Co_x 等人^[13,14]实验测量时发现原子簇每个原子的平均磁矩与原子簇中原子数目 N 大小存在着复杂的关系相一致.对于 Rh₁₀和 Rh₁₂原子簇,我们的计算结果是每个原子的平均磁矩分别为 $0.60\mu_B$ 和 $0.67\mu_B$,与 Co_x 等人的实验测量值 $0.8 \pm 0.20\mu_B$ 和 $0.5 \pm 0.12\mu_B$ 相一致.

图 3 每个原子的平均磁矩与原子簇中原子数目 N 的关系曲线

尽管铑原子簇理论和实验研究使人们在体材料不显磁性的元素中产生磁性原子簇的梦想成为了现实,但这一切仅仅是研究的开始.铑及其他第二过渡金属原子簇磁性研究还有许多工作要做,如除铑之外的其他第二过渡金属原子簇是否有磁性,如果有磁性,那么其磁性同温度、外场有何变化关系等等.另一方面,从材料设计和控制的观点看,由单种元素组成的原子簇只有一个可控制参量,即原子簇的尺寸.为了增加控制原子簇性质的参数数目,以及模拟一些实用上很重要的多元体系,对由两种及两种

以上元素组成的过渡金属合金原子簇进行研究,作为对单元素原子簇体系研究的自然延伸,将具有重要意义.

参 考 文 献

- [1]冯端、金国钧,凝聚态物理新论,上海科学技术出版社,(1992).
- [2]王广厚,物理,24(1995),13.
- [3]Li Zhiqiang and Gu Binglin, *Phys. Rev. B*, **47** (1993), 13611.
- [4]P. Soderlind, R. Ahuja, O. Eriksson et al., *Phys. Rev. B*, **50** (1994), 5918.
- [5]G. M. Pastor, J. Dorantes-Davila and K. H. Bennemann, *Phys. Rev. B*, **40** (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. Linderth, *Phys. Rev. Lett.*, **67** (1991), 742.
- [8]Isabelle M. L. Billas et al., *Phys. Rev. Lett.*, **71** (1993), 4067.
- [9]K. Y. Lee and J. Callaway, *Phys. Rev. B*, **48** (1993), 15358.
- [10]J. Zhao et al., *Europhys. Lett.*, **32** (1995), 113.
- [11]D. M. Cox, D. J. Trevor, R. L. Whetten et al., *J. Chem. Phys.*, **84** (1986), 4651.
- [12]D. C. Douglass, J. P. Bucher and L. A. Bloomfield, *Phys. Rev. B*, **45** (1992), 6341.
- [13]A. J. Cox, J. G. Louderback and L. A. Bloomfield, *Phys. Rev. Lett.*, **71** (1993), 923.
- [14]A. J. Cox, J. G. Louderback, S. E. Apsel et al., *Phys. Rev. B*, **49** (1994), 12295.
- [15]B. V. Reddy, S. N. Khanna and B. I. Dunlap, *Phys. Rev. Lett.*, **70** (1993), 3323.
- [16]Yang Jinlong, F. Toigo, Wang Kelin et al., *Phys. Rev. B*, **50** (1994), 7173.
- [17]Yang Jinlong, F. Toigo and Wang Kelin, *Phys. Rev. B*, **50** (1994), 7915.
- [18]Li Zhi-qiang et al., *J. Phys. Condens. Matter*, **7** (1995), 47.
- [19]G. L. Estiu and M. C. Zerner, *J. Phys. Chem.*, **98** (1994), 4793.
- [20]D. C. Douglass, A. J. Cox, J. P. Bucher et al., *Phys. Rev. B*, **47** (1993), 12874.