

УДК 539.21

© 1990

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МАЛЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ ЖЕЛЕЗА

Л. И. Куркина, О. В. Фарберович, В. Я. Купершмидт

В рамках модели сферического кластера-«желе» с атомом в центре исследовано из первых принципов влияние $s-d$ -взаимодействия на электронную структуру и магнитные свойства частиц железа диаметром до 15 \AA . Вычисления проводились в приближении функционала локальной плотности. При увеличении размера кластера-желе обнаружен периодический характер изменения электронной структуры и магнитного момента, локализованного около центрального атома.

Интерес к исследованиям ультрадисперсных металлических систем, содержащих частицы с характерными размерами до 100 \AA , вызван наличием у них значительных аномалий физических свойств, связанных с проявлением как квантовых, так и размерных эффектов [1, 2]. К настоящему времени разработан ряд квантовомеханических методов расчета из первых принципов электронной структуры и физических свойств малых металлических частиц (ММЧ) [3]. Однако наиболее корректный из них X_α -метод рассеянных волн применим только к частицам очень малых размеров, содержащим единицы атомов. Для исследования более крупных ММЧ используются упрощенные модели, учитывающие только отдельные свойства частиц, наиболее важные при решении поставленной задачи. Так, для расчетов электронной структуры и некоторых физических свойств ММЧ простых металлов [4-7] с успехом используется модель сферически-ограниченного «желе» [4], в которой валентные электроны атомов частицы находятся в однородном положительном фоне остовов. Недавно появились работы [8, 9], в которых рассчитаны свойства атома (H и He), помещенного в центр такого сферического кластера-«желе». В настоящей работе атом в сферически-ограниченном желе используется в качестве модели для исследования влияния $s-d$ -взаимодействия на электронную структуру и магнитные свойства ММЧ железа.

Очевидно, что свойства атомов частицы существенно изменяются от центра к поверхности ММЧ. Для Fe это обусловлено в основном изменением координационного числа [3]. В данной работе изменение координационного числа моделируется варьированием размера желе, окружающего центральный атом, при сохранении сферической симметрии задачи.

Рассматриваются однодоменные частицы железа диаметром до 15 \AA (по данным расчетов [10], максимальный размер частицы Fe, при котором сохраняется ее однодоменность, $\sim 40 \text{ \AA}$).

1. Модель и метод

В работе рассчитывалась спин-поляризованная электронная структура атома Fe, помещенного в центр сферического кластера-желе. Параметры желе (радиус кластера R , плотность положительного фона n_0^+) выбирались

таким образом, чтобы средняя плотность электронного газа совпадала с плотностью валентных электронов объемного металла Fe

$$R_0^3 = (N/N_a + 1)^{1/3} r_s, \quad n_0^+ = 3N/4\pi (R^3 - r_s^3). \quad (1), (2)$$

Здесь r_s — радиус Вигнера—Зейтца (для Fe $r_s = 2.67a_0$, a_0 — боровский радиус), N — количество электронов в желе, N_a — количество валентных электронов у одного атома ($N_a = 2$ для Fe). Положительный фон имел форму сферического слоя с внешним радиусом R и внутренним радиусом r_s .

Электронная структура модели определялась в рамках теории функционала локальной плотности [11, 12] из самосогласованного решения уравнения типа Кона—Шэма

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V^\sigma(r) \right] \psi_{nl\sigma}(r) = E_{nl\sigma} \psi_{nl\sigma}(r) \quad (3)$$

со сферически-симметричным потенциалом (рис. 1)

$$V^\sigma(r) = -\frac{Ze^2}{r} + e^2 \int \frac{n^-(r') - n^+(r')}{|r - r'|} dr' + V_{xc}^\sigma(r). \quad (4)$$

Рис. 1. Самосогласованный потенциал сферического кластера-желе с атомом Fe в центре.

Здесь $\sigma = \uparrow, \downarrow$; Z — заряд центрального атома; $n^+(r) = n_0^+ \theta(R-r) \times \theta(r-r_s)$ — плотность положительного фона желе; $\theta(r)$ — функция Хевисайда; $n^-(r) = \sum_{nl\sigma} f_{nl\sigma} |\psi_{nl\sigma}(r)|^2$ — электронная плотность системы «атом в желе»; $f_{nl\sigma}$ — числа заполнения электронных состояний; $V_{xc}^\sigma(r)$ — спин-поляризованный обменно-корреляционный потенциал в параметризации Воско [13].

2. Определение электронной конфигурации основного состояния частицы

Рассматривались ММЧ, состоящие из считанного числа атомов и обладающие поэтому дискретным набором электронных энергетических уровней. Порядок заполнения энергетических уровней отдельно в желе (в прямоугольной потенциальной яме) и в атоме известен. Очевидно, что помещение атома в центр сферического желе не меняет симметрии поля ни атома, ни желе, а следовательно, не изменяется и симметрия их электронных состояний. Поэтому предполагалось, что число состояний определенной симметрии в модели равно сумме соответствующих состояний желе и атома.

Электронные конфигурации сферических кластеров «желе», содержащих от 10 до 60 электронов, с атомом Fe в центре

N	Спин «вверх»	Спин «вниз»
10	$1s^1 2s^1 1p^3 3s^1 2p^3 4s^1 3p^3 1d^5 \dots$	$1s^1 2s^1 1p^3 3s^1 2p^3 4s^1 3p^3 1d^5 \dots$
12	$\dots 2d^0$	$\dots 2d^0$
16	$\dots 2d^2$	$\dots 2d^0$
32	$\dots 2d^5 5s^1$	$\dots 2d^0 5s^0$
32	$\dots 2d^5 5s^1 f^7$	$\dots 5s^1 f^7 2d^1$
50	$\dots 5s^1 1f^7 4p^3 2d^5 1g^9$	$\dots 5s^1 1f^7 4p^3 2d^4 1g^9$
54	$\dots 5s^1 1f^7 4p^3 2d^5 1g^9$	$\dots 5s^1 1f^7 4p^3 2d^5 1g^9$
60	$\dots 5s^1 1f^7 4p^3 2d^5 1g^9 \dots$	$\dots 5s^1 1f^7 4p^3 2d^5 1g^9 \dots$
	$\dots 3d^0$	$\dots 3d^0$

Порядок расположения уровней определялся из самосогласованного решения уравнения (3) с заданными значениями орбитального l и главного n квантовых чисел. При этом рассчитывалась полная энергия атома в железе с различными числами заполнения верхних уровней. Электронная конфигурация основного состояния выбиралась по минимуму полной энергии.

Было получено, что пять нижних уровней аналогично основным состояниям атома Fe, остальные уровни — энергетическому спектру прямоугольной потенциальной ямы. Этот порядок нарушается локализованным d -состоянием в верхней части заполненной энергетической области.

3. Результаты

Была рассчитана зависимость спин-поляризованной электронной структуры атома Fe в железе от радиуса кластера-железа R . Оказалось, что с увеличением R (радиус задавался количеством электронов в железе N по формуле (1)) происходит периодическое изменение электронной структуры исследуемой системы. Каждый период начинается с возникновения нового незаполненного d -уровня и оканчивается его полным заполнением (см. таблицу). Границы периодов приходятся на кластеры с $N=10, 60, 188, 430$ и т. д.

Расчет радиального распределения спиновой плотности

$$m(r) = n_{\uparrow}(r) - n_{\downarrow}(r) \quad (5)$$

для атома железа в железе разного радиуса показал наличие осциллирующей функции $m(r)$,

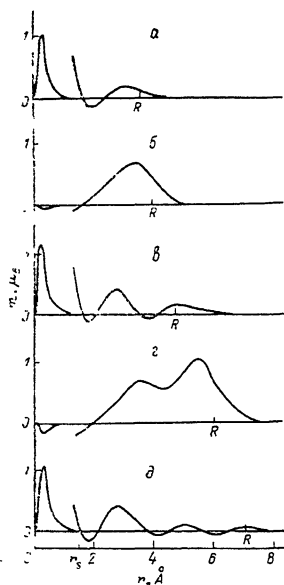


Рис. 2. Изменение радиального распределения спиновой плотности в сферически-ограниченном железе с атомом Fe в центре при увеличении радиуса кластера-железа.

N : а — 32, б — 54, в — 88, г — 166,
 \bar{r} — 252.

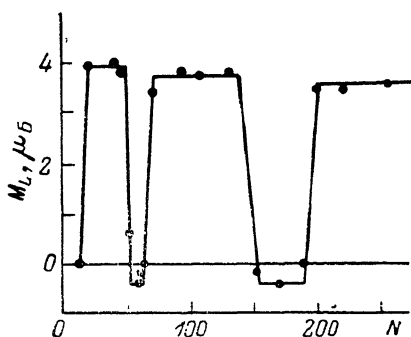


Рис. 3. Зависимость величины магнитного момента (в магнетонах Бора), локализованного около центрального атома Fe, от количества электронов в железе.

вызванных поляризацией электронов проводимости частицы магнитным моментом центрального атома (рис. 2). Причем число осцилляций одинаково для кластеров одного и того же периода и совпадает с количеством полностью заполненных к началу данного периода d -уровней. Спиновая плотность на границе кластера положительна.

Величина магнитного момента, локализованного около центрального атома

$$M_L = 4\pi \int_0^{r_s} m(r) r^2 dr, \quad (6)$$

при увеличении размера кластера осциллирует (рис. 3). (Авторы работ [14, 15], рассматривая в рамках периодической модели Андерсена задачу

о слоистом состоянии $3d$ -металла, вызванном наличием поверхности, также получили осцилляции магнитного момента в приповерхностной области). Отрицательный локальный магнитный момент у кластеров конца каждого периода обусловлен отрицательной поляризацией спиновой плотности заполненных оболочек вблизи центрального атома, вызванной обменным взаимодействием с незаполненной оболочкой. В этом случае незаполненной является не d -оболочка, а оболочка (или оболочки) у поверхности кластера (см. рис. 2, б, г и таблицу).

Частота осцилляций локального магнитного момента максимальна у частиц малого размера. По-видимому, это может являться одной из причин отсутствия у них ферромагнетизма (для железа отсутствие ферромагнетизма наблюдается у частиц диаметром до $10\text{--}12 \text{ \AA}$ [16]).

Список литературы

- [1] Петров Ю. И. Кластеры и малые частицы. М., 1986. 368 с.
- [2] Непийко С. А. Физические свойства малых металлических частиц. Киев, 1985. 248 с.
- [3] Немощкаленко В. В., Кучеренко Ю. Н. Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Электронные состояния в неидеальных кристаллах. Киев, 1986. 296 с.
- [4] Ekardt W. // Phys. Rev. B. 1984. V. 29. N 4. P. 1558—1564.
- [5] Герман М. М., Купершмидт В. Я., Фарберович О. В. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 6. С. 1822—1824.
- [6] Zaremba E., Persson B. N. J. // Phys. Rev. B. 1987. V. 35. N 2. P. 596—606.
- [7] Порогов В. В. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 8. С. 2310—2313.
- [8] Hintermann A., Manninen M. // Phys. Rev. B. 1983. V. 27. N 12. P. 7262—7270.
- [9] Ekardt W. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. N 17. P. 9993—10002.
- [10] Тикадзуми С. Физика ферромагнетизма. М., 1987. 424 с.
- [11] Hohenberg P., Kohn W. // Phys. Rev. B. 1964. V. 136. N 3. P. 864—871.
- [12] Kohn W., Sham L. J. // Phys. Rev. A. 1965. V. 140. N 4. P. 1133—1138.
- [13] Vosko S. H., Wilk L., Nusair M. // Can. J. Phys. 1980. V. 58. N 8. P. 1200—1211.
- [14] Казанский А. К., Кондратьев А. С., Уздин В. М. // ЖЭТФ. 1988. Т. 94. № 2. С. 274—283.
- [15] Казанский А. К., Кондратьев А. С., Уздин В. М. // ФММ. 1988. Т. 65. № 6. С. 1058—1075.
- [16] Вонсовский С. В. Магнетизм. М., 1971. 1031 с.

Воронежский государственный университет
им. Ленинского комсомола
Воронеж

Поступило в Редакцию
13 апреля 1989 г.
В окончательной редакции
18 августа 1989 г.