

СПИНОВАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ ВЫСОКОСИММЕТРИЧНЫХ КЛАСТЕРОВ ПРОСТЫХ МЕТАЛЛОВ В ОСНОВНОМ СОСТОЯНИИ

И.И.Гегузин

Расчетом из "первых принципов" показано, что основному состоянию высокосимметричных кластеров Na соответствует проекция спинового магнитного момента, равная $5\mu_B$. Эффект обусловлен особенностями одночастичного спектра, связанными с малостью отклонения самосогласованного поля в кластере от сферически симметричного.

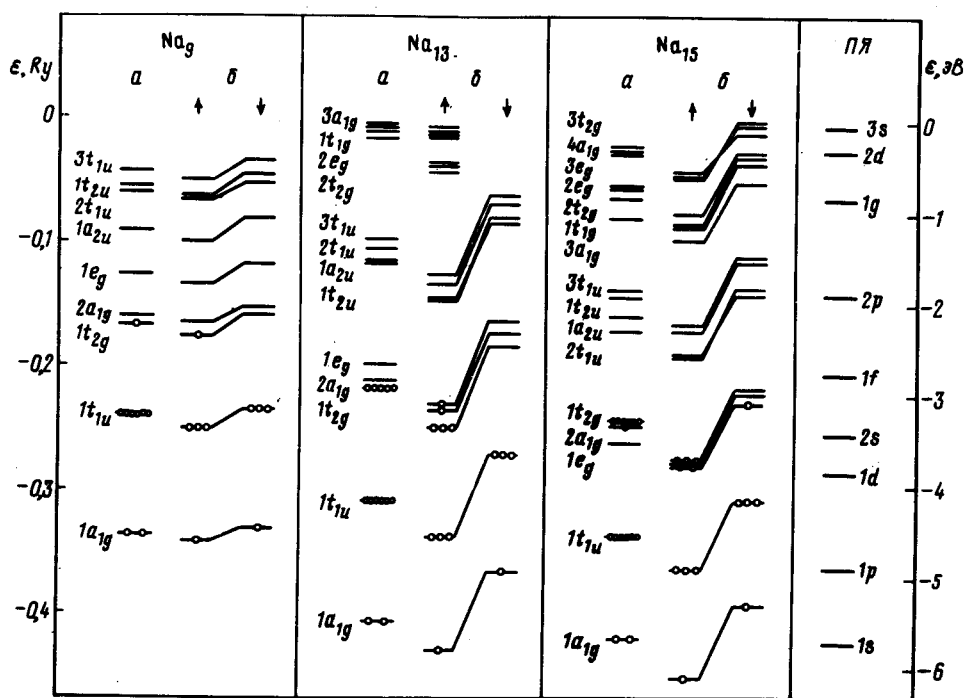
Экспериментальные исследования 13-атомных кластеров ртути в породах цеолита свидетельствуют о сложной зависимости магнитной восприимчивости χ от температуры T и напряженности магнитного поля H [1]. Во всяком случае, образцы парамагнитны, и при малых T и больших H величина магнитного момента может достигать нескольких магнетонов Бора μ_B на кластер. По замечанию авторов [1], появление таких свойств остается неясным, поскольку и цеолит, и массивная ртуть являются диамагнетиками. Оставляя в стороне сложный вопрос о зависимости χ от T и H , мы бы хотели подчеркнуть, что основному состоянию высокосимметричных кластеров простых металлов могут соответствовать большие значения спиновых магнитных моментов.

Этот факт является следствием особенностей одночастичного спектра энергий валентных электронов, заметных, например, в расчетах кластеров Al [2] и Be [3]. Оказывается, что одночастичные уровни собираются в группы, отделенные друг от друга значительными промежутками. Положение центров тяжести этих групп хорошо соответствует дискретному спектру сферической потенциальной ямы (ПЯ), радиус которой равен радиусу кластера, а дно находится несколько ниже первого заполненного уровня. В спектре данного кластера в соответствии с его симметрией происходит расщепление уровней ПЯ. Существенной характеристикой спектра высокосимметричных кластеров является малость расщепления по сравнению с расстоянием между группами уровней. Такая ситуация представляется естественной, поскольку поведение валентных электронов простых металлов определяется внутри атомных сфер полем слабого псевдопотенциала.

Если определенная группа уровней заполнена не полностью, то основным состоянием может быть спин-поляризованное (СП) состояние с максимально возможным значением проекции полного спина, совместимым с принципом Паули. Для анализа этого предположения мы выбрали 3 кластера: $Na_9 (Na_1 Na_8)$, $Na_{13} (Na_1 Na_{12})$ и $Na_{15} (Na_1 Na_8 Na_6)$. Их электронную структуру мы рассчитали самосогласованным методом рассеянных волн в $X\alpha$ приближении для обменного локального потенциала (ССП РВ $X\alpha$) для различных комбинаций чисел заполнения. Все кластеры имеют точечную симметрию O_h . Один из атомов находится в геометрическом центре. Межатомное расстояние между ближайши-

ми атомами составляет 7,02 ат. ед. для каждого из кластеров. Радиус атомных "muffin-tin" сфер равен 3,51 ат. ед. Группа из 8 атомов имеет геометрическую конфигурацию типа (111), из 12 атомов – (110) и из 6 атомов – (200). Каждый кластер окружен сферой Ватсона радиуса R_W (10,53 ат. ед. для Na_9 и Na_{13} и 11,62 ат. ед. для Na_{15}). Величина обменного параметра a равна 0,73115.

На рис.1 представлены результаты расчета одночастичных энергий ϵ , отсчитанных от вакуумного нуля, для спин-неполяризованного (СНП) и основного СП состояний каждого из кластеров. Видно, что группа уровней $1t_{2g}$, $2a_{1g}$ и $1e_g$ не полностью заполнена электронами и отделена щелью от соседних групп. Величина $t_{2g} - e_g$ расщепления убывает с ростом координационного числа. С целью сравнения в правой части рисунка показан спектр ПЯ, имеющей радиус 11,62 ат. ед. и глубину 6,39 эВ (глубина определена подбором из требования аппроксимации спектра кластера Na_{15}).



Одночастичные энергии ϵ СНП (a) и основного СП (б) состояний кластеров Na_9 , Na_{13} и Na_{15} . Кружками показано количество электронов на одночастичных уровнях. Справа – энергетический спектр ПЯ ($R = 11,62$ ат. ед., $V_0 = 6,39$ эВ)

Расчеты полной энергии кластеров, проведенные нами методом ССП РВ Ха [4], показывают, что уже СНП состояния кластеров являются устойчивыми для выбранной величины межатомного расстояния. Энергия связи составляет 0,59; 0,71 и 0,59 эВ/атом для Na_9 , Na_{13} и Na_{15} соответственно. Отметим, что экспериментальное значение для массового металла равно 1,13 эВ/атом [5]. Спиновая поляризация приво-

дит к дополнительному понижению полной энергии. Пусть $\mu = q_{\uparrow} - q_{\downarrow}$ есть величина спинового избытка, равная разности числа электронов, имеющих спин вверх и вниз. Тогда из расчетов следует, что основным состоянием Na_9 является СП состояние с $\mu = 1$, а для Na_{13} и Na_{15} — СП состояния с $\mu = 5$. При этом понижение полной энергии в основном состоянии Na_{13} и Na_{15} по сравнению с СНП состоянием составляет значительную величину — 0,68 и 1,12 эВ, соответственно. Оценки изменений полной энергии можно также получить с хорошей точностью (относительная погрешность $\lesssim 5\%$) непосредственно из одноэлектронных спектров в переходном состоянии.

Из расчетов также следует, что полная энергия определяется прежде всего значением μ , а при данном μ слабо зависит от того, какие именно уровни внутри данной группы будут заполнены, а какие нет. При увеличении μ полная энергия сначала убывает, достигает минимума при определенном μ , а затем начинает возрастать. Таким образом, зависимость полной энергии от величины проекции спинового момента $M_S = \mu/2$ подчиняется аналогу правила Хунда для случая поля, слабо отличающегося от сферического.

Причины, приводящие к спиновой поляризации, не являются специфическими для валентных $3s$ -орбиталей Na , и сходного поведения следует ожидать для кластеров других простых металлов. Сопоставление с моделью ПЯ позволяет предсказать, что проекции спиновых моментов могут достигать 5 или $7\mu_B$ для высокосимметричных кластеров, содержащих 13 или 27 валентных электронов, соответственно. В частности, электронная конфигурация Hg_{13} должна быть "порождена" конфигурацией ПЯ $1s^2 1p^6 1d^{10} 2s^2 1f^6$ и, следовательно, магнитные свойства таких кластеров разумнее сопоставлять со свойствами ионов Sm^{2+} а не Fe , как это предложено в [1].

Автор благодарит В.Н.Богомодова за стимулирующее обсуждение проблемы.

Институт физики
Ростовского государственного университета

Поступила в редакцию
13 апреля 1981 г.

Литература

- [1] В.Н.Богомодов, А.И.Задорожний, Л.К.Панина, В.П.Петрановский. Письма в ЖЭТФ, **31**, 371, 1980.
- [2] D.R.Salahub, R.P.Messmer. Phys. Rev., **B16**, 2526, 1977.
- [3] В.П.Саченко, И.И.Гегузин, В.В.Колесников, А.П.Ковтун, Е.В.Полженцев. ФММ, **44**, 1127, 1977.
- [4] И.И.Гегузин, И.А.Топаль. ЖСХ, **21**, 155, 1980.
- [5] Yu.A.Borisov. Chem. Phys. Lett., **44**, 17, 1976.