

$M_2\text{Sn}_{17}$ ($M = \text{Ni}, \text{Mn}$) 及其阴离子的几何结构、 电子结构和磁性的计算研究*

陈 宣 卢功利 唐春梅 邓开明† 谭伟石

(南京理工大学应用物理系, 南京 210094)

(2006 年 12 月 10 日收到, 2006 年 12 月 27 日收到修改稿)

采用密度泛函理论(density functional theory, DFT)中的广义梯度近似(generalized gradient approximation, GGA)对 $\text{Ni}_2\text{Sn}_{17}$, $\text{Mn}_2\text{Sn}_{17}$ [$\text{Ni}_2\text{Sn}_{17}$] $^-$ 和 [$\text{Mn}_2\text{Sn}_{17}$] $^-$ 三种同分异构体的几何结构、电子结构和磁性进行了研究. 发现: 在三种同分异构体中, D_{2d} 结构的 $\text{Ni}_2\text{Sn}_{17}$, $\text{Mn}_2\text{Sn}_{17}$ [$\text{Ni}_2\text{Sn}_{17}$] $^-$ 和 [$\text{Mn}_2\text{Sn}_{17}$] $^-$ 最为稳定. 磁性研究表明: 中性团簇 $\text{Ni}_2\text{Sn}_{17}$ 的 D_{2d} 结构和 D_{4d} 结构出现了自旋分裂能级, 分别带有 $4\mu_B$ 和 $2\mu_B$ 的磁矩. 其中, Ni 原子与 Sn 原子之间存在弱的铁磁相互作用. 而 D_{4h} 结构磁矩为零. 另一方面, 对于中性团簇 $\text{Mn}_2\text{Sn}_{17}$, 三种结构都有磁矩, 大小分别是 $2\mu_B$, $6\mu_B$ 和 $2\mu_B$. 其中, Mn 原子与 Sn 原子之间, D_{2d} 结构存在弱的反铁磁相互作用而 D_{4h} 结构主要是弱的铁磁相互作用. D_{4d} 结构中的 Mn 与 Sn 之间既有弱的铁磁又有弱的反铁磁相互作用. 对于两种团簇的负离子 [$\text{Ni}_2\text{Sn}_{17}$] $^-$ 和 [$\text{Mn}_2\text{Sn}_{17}$] $^-$, 三种结构都是闭壳层结构, 体现为非磁性.

关键词: $\text{Ni}_2\text{Sn}_{17}$, $\text{Mn}_2\text{Sn}_{17}$, 几何结构, 电子结构和磁性, 密度泛函理论

PACC: 3640B, 7500, 7115M

1. 引 言

自 C_{60} ^[1]发现以来, 碳族元素(C, Si, Ge, Sn)形成的团簇^[2,3]已成为一个十分活跃的研究领域. 近年来, 在这类团簇^[4-8]中掺入金属原子所形成的金属原子掺杂 $X_N\text{M}$ ($X = \text{Si}, \text{Ge}$ 和 Sn)团簇受到人们极大的关注, 因为掺杂后团簇的性质可以通过对金属原子的选择得到控制, 并提高团簇的稳定性. 有些团簇经过掺杂后甚至可以具有磁性. 比如^[8], 研究发现: 掺杂二价金属到 X_N ($X = \text{Si}, \text{Ge}$ 和 Sn , $N = 8-12, 14$)团簇中, 团簇的对称性和稳定性都有了明显的提高. 而掺杂金属锰原子 Mn 到 Si_{12} 和 Ge_{12} 中, 不仅团簇的对称性和稳定性有了提高, 还发现了 $5\mu_B$ 的磁矩. 因此, 这类团簇^[4,8-10]有可能在纳米材料和纳米器件领域得到应用. 另一方面, 这类团簇相应的阴离子均为 Zintl ions, 由于它们在纳米材料中有广泛的应用前景, 使这类阴离子团簇也成为了近年来研究的热点. 已经合成了许多此类阴离子团簇^[11-14], 如

$(\text{Pb-Pb})@\text{Ge}_{18}$] $^-$ [$\text{Sn}_9\text{Ni}_2(\text{CO})$] $^-$ [$\text{Ni}_3@\text{Ge}_{18}$] $^-$ 等. 我们选择的 Sn_{17} 所形成的笼子与以往的闭合笼子不同, 它可以看成是由两个闭合的笼子共用一个顶点而得到. D_{2d} 结构的 [$\text{Ni}_2\text{Sn}_{17}$] $^-$ 已由实验合成出来. 但是, 对于它及其中性团簇的电子结构和磁性研究尚未见报道. 此外, Mn 原子是一种很特殊的过渡金属元素, 他的原子电荷分布为 3d 半满, 4s 全满的结构. 因此, 许多团簇在掺了 Mn 原子后都显示出磁性.

本文采用密度泛函理论方法研究了 Sn_{17} 分别掺杂两个 Ni 和两个 Mn 原子形成的团簇. 我们计算了对称性分别是 D_{2d} , D_{4d} 和 D_{4h} 三种结构, 并讨论了 $\text{Ni}_2\text{Sn}_{17}$ 和 $\text{Mn}_2\text{Sn}_{17}$ 的中性分子及其 4 价阴离子 [$\text{Ni}_2\text{Sn}_{17}$] $^-$ 和 2 价阴离子 [$\text{Mn}_2\text{Sn}_{17}$] $^-$ 的几何结构, 电子结构和磁性.

2. 计算方法

本文采用密度泛函理论(DFT)^[15-17]中的广义梯度近似(GGA)^[15], BLYP 交换(Becke^[18]交换梯度修正

* 国家自然科学基金(批准号: 10174039), 江苏省自然科学基金(批准号: BK2002099, BK2006204)和江苏省研究生培养创新基金(2006)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: kmdeng@mail.njust.edu.cn

函数和 Lee-Yang-Parr^[19] 关联梯度修正函数) 和 DNP 基组. DNP 基组是用极化函数扩展的双数值原子轨道基组, 也就是说, 函数中包含高于自由原子中的最高占据轨道角动量一级的角动量. 计算中采用自旋非限制近似求解 Kohn-Shan(KS)^[20] 自洽场方程. 用密立根(Milliken)电荷分析来得到原子轨道的电荷占据和自旋布居数. 结构优化采用了 Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shann(BFGS)^[21] 方法, 以梯度变化小于 10^{-3} a.u., 位移变化小于 10^{-3} a.u., 和能量变化小于 10^{-5} a.u. 作为收敛标准. 自洽过程是在能量和电子密度的收敛标准为 10^{-6} a.u. 下完成的.

3. 结果和讨论

3.1. 结构和稳定性

图 1 给出了 Ni_2Sn_9 和 Mn_2Sn_9 团簇的三种结构, 它们的对称性分别是 D_{2d} , D_{4d} 和 D_{4h} . 其中, D_{2d} 对称结构可以看成由两个 C_{2v} 的 $M@Sn_6$ ($M = Ni, Mn$) 类似于 $[Sn_6Pt_2(PPh_3)]^{2-}$ 结构^[13] 共用一个顶点得到; 而 D_{4d} 和 D_{4h} 结构是由两个 C_{4v} 的 $M@Sn_6$ (类似于 Sn_6^{4-} ^[22-24] 和 $[Sn_6Ni_2(CO)]^{2-}$ 的 C_{4v} 对称性结构^[13]) 共用一个顶得到. 其中, 与 D_{4h} 结构相比, D_{4d} 结构中

的上、下两个 $M@Sn_6$ 有一个绕 $M-M$ 轴 90 度的相对旋转. 对于 D_{2d} 结构, 根据团簇的对称性, 团簇中原子可以分成五类, 在图中分别用 M, Sn1, Sn2, Sn3 和 Sn4 来表示; 而对于 D_{4d} 和 D_{4h} 结构, 团簇中原子可以分成四类, 在图中分别用 M, Sn1, Sn2 和 Sn3 来表示. 表 1 和表 2 分别列出了三种结构中 Ni 原子和 Mn 原子同各类 Sn 原子之间的键长. 这三种结构中, D_{2d} 结构的 $[Ni_2Sn_9]^{2-}$ 已经在实验^[14] 中合成出来, 试验中的 Ni—Sn1 键长为 2.38 Å, 其余 Ni—Sn 的平均键长为 2.68 Å. 和计算结果相比, 实验测得的所有 Ni—Sn 的平均键长比计算得出的键长短 0.15 Å, 误差在 6% 左右. 这可能是因为实验测量的是晶体结构中的键长数据, 而表 1 中给出的是自由团簇的相应数据, 两者之间有一定的误差. 由表 1 可以计算出 D_{2d} , D_{4d} 和 D_{4h} 三种结构的中性分子和阴离子的 Ni—Sn 平均键长分别为 2.796, 2.795, 2.803 和 2.797, 2.794, 2.797 Å. 由此可见: 阴离子的 Ni—Sn 平均键长同中性分子的 Ni—Sn 几乎相等, 两者差距小于 0.2%. 同样, 由表 2 可以计算出 D_{2d} , D_{4d} 和 D_{4h} 三种结构的中性分子和阴离子的 Mn—Sn 平均键长分别为 2.901, 2.850, 2.818 和 2.887, 2.877, 2.816 Å. 由此可见: 阴离子的 Mn—Sn 平均键长同中性分子的 Mn—Sn 相差很小, 两者差距小于 1%.

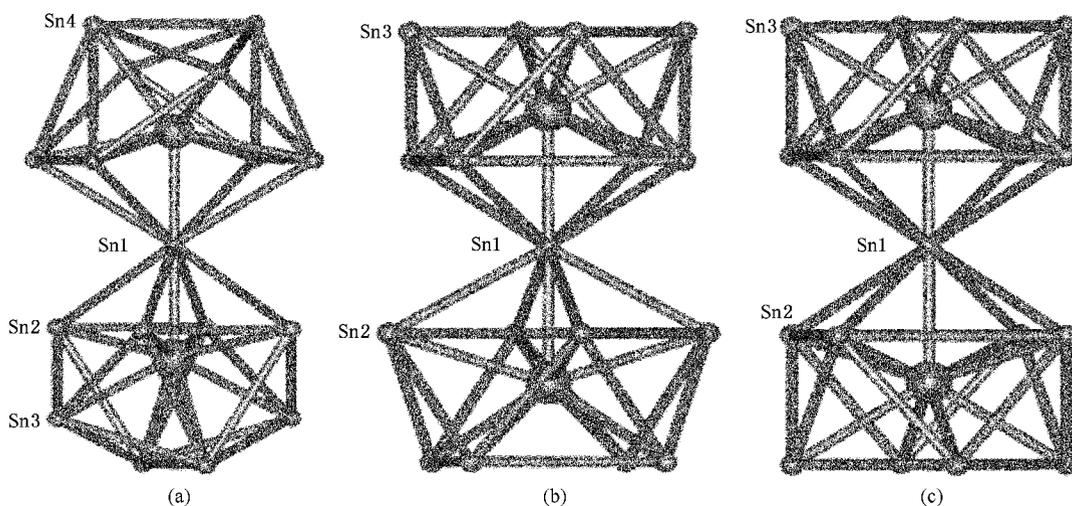


图 1 三种同分异构体优化几何结构 (a) D_{2d} 结构 (b) D_{4d} 结构 (c) D_{4h} 结构 (大球表示 Ni 或 Mn 原子, 小球表示 Sn 原子)

表 3 和表 4 分别列出了 Ni_2Sn_9 [Ni_2Sn_9]²⁻ 和 Mn_2Sn_9 [Mn_2Sn_9]²⁻ 三种结构的结合能 (bind energy, BE), 最高占据轨道 (highest occupied molecular orbital, HOMO) 能和最低未占据轨道 (lowest

unoccupied molecular orbital, LUMO) 能之间的能隙 (energy gap, E_g). 结合能是组成分子的各原子能量之和与分子总能量之差, 一般是负值, 在这里取它的绝对值. 由表 3 和表 4 可以清楚地看出: D_{2d} 结构的

$\text{Ni}_2\text{Sn}_{17}$ 和 $\text{Mn}_2\text{Sn}_{17}$ 的结合能是三种结构中最大的, 由于同分异构体的动力学稳定性主要取决于结合能^[25], 所以 D_{2d} 结构是 $\text{Ni}_2\text{Sn}_{17}$ 和 $\text{Mn}_2\text{Sn}_{17}$ 的基态几何结构. 在优化的 $\text{Ni}_2\text{Sn}_{17}$ 和 $\text{Mn}_2\text{Sn}_{17}$ 三种同分异构体的基础上, 出于闭壳层电子结构的考虑, 我们还计算了相应的三种结构的四价阴离子 $[\text{Ni}_2\text{Sn}_{17}]^{4-}$ 和二价阴离子 $[\text{Mn}_2\text{Sn}_{17}]^{2-}$. 从表 3 和表 4 中可知: D_{2d} 结构的 $[\text{Ni}_2\text{Sn}_{17}]^{4-}$ 和 $[\text{Mn}_2\text{Sn}_{17}]^{2-}$ 的结合能与能隙比另外两种结构都大, 说明 D_{2d} 结构的阴离子 $[\text{Ni}_2\text{Sn}_{17}]^{4-}$ 和 $[\text{Mn}_2\text{Sn}_{17}]^{2-}$ 最为稳定. 这一结果可以用来解释为什么实验合成所得到的 $[\text{Ni}_2\text{Sn}_{17}]^{4-}$ 是 D_{2d} 结构而不是 D_{4d} 或 D_{4h} 结构. 对比中性团簇和相应的阴离子团簇的能隙可以发现: 阴离子团簇的能隙比中性团簇有了明显的增大, 说明阴离子团簇比中性团簇具有更为稳定的化学活性^[26, 27].

表 1 $\text{Ni}_2\text{Sn}_{17}$ 和 $[\text{Ni}_2\text{Sn}_{17}]^{4-}$ 中 Ni 原子与 Sn 原子之间的键长, 单位为 Å

结构	D_{2d}		D_{4d}		D_{4h}	
	中性	阴离子	中性	阴离子	中性	阴离子
Sn1—Ni	2.458	2.533	2.563	2.635	2.509	2.595
Sn2—Ni	2.844	2.803	2.877	2.730	2.893	2.748
Sn3—Ni	2.779	2.897	2.771	2.898	2.786	2.897
Sn4—Ni	2.888	2.819	—	—	—	—

表 2 $\text{Mn}_2\text{Sn}_{17}$ 和 $[\text{Mn}_2\text{Sn}_{17}]^{2-}$ 中 Mn 原子与 Sn 原子之间的键长, 单位为 Å

结构	D_{2d}		D_{4d}		D_{4h}	
	中性	阴离子	中性	阴离子	中性	阴离子
Sn1—Mn	2.521	2.511	2.621	2.519	2.643	2.670
Sn2—Mn	2.773	2.746	2.773	2.676	2.825	2.818
Sn3—Mn	3.086	3.076	2.985	3.168	2.854	2.850
Sn4—Mn	3.164	3.168	—	—	—	—

表 5 $\text{Ni}_2\text{Sn}_{17}$ 及其阴离子三种同分异构体中各类原子以及整个分子的有效电荷和自旋布居数

	D_{2d}		D_{4d}		D_{4h}				
	中性		阴离子		中性		阴离子		阴离子
	电荷	磁矩	电荷	磁矩	电荷	磁矩	电荷	磁矩	电荷
Ni	-0.19	0.28	-0.11	-0.15	0.18	-0.11	-0.16	0	-0.12
Sn1	0.37	0.00	0.49	0.31	-0.03	0.45	0.30	0	0.38
Sn2	0.01	0.25	-0.22	0.02	0.13	-0.18	0.03	0	-0.17
Sn3	-0.01	0.29	-0.31	-0.02	0.08	-0.35	-0.03	0	-0.35
Sn4	-0.01	0.07	-0.31	—	—	—	—	—	—
分子	0	4	-4	0	2	-4	0	0	-4

表 3 $\text{Ni}_2\text{Sn}_{17}$ 和 $[\text{Ni}_2\text{Sn}_{17}]^{4-}$ 三种同分异构体的结合能和能隙, 单位为 eV

	D_{2d}		D_{4d}		D_{4h}	
	中性	阴离子	中性	阴离子	中性	阴离子
结合能	52.88	47.87	51.91	46.61	52.58	46.82
能隙	0.08	1.46	0.15	0.92	0.20	1.00

表 4 $\text{Mn}_2\text{Sn}_{17}$ 和 $[\text{Mn}_2\text{Sn}_{17}]^{2-}$ 三种同分异构体的结合能和能隙, 单位为 eV

	D_{2d}		D_{4d}		D_{4h}	
	中性	阴离子	中性	阴离子	中性	阴离子
结合能	46.52	49.52	45.19	48.16	45.07	48.01
能隙	0.41	0.76	0.29	0.46	0.12	0.55

3.2. 电子结构和磁性

表 5 和表 6 给出了 $\text{Ni}_2\text{Sn}_{17}$ 和 $\text{Mn}_2\text{Sn}_{17}$ 三种同分异构体中各类原子及分子本身的有效电荷和自旋布居数以及相应负离子中各类原子及分子本身的有效电荷. 由表 5 可以看出: 1) D_{2d} 结构和 D_{4d} 结构的 $\text{Ni}_2\text{Sn}_{17}$ 分别带有 $4\mu_B$ 和 $2\mu_B$ 的磁矩, 而 D_{4h} 结构的 $\text{Ni}_2\text{Sn}_{17}$ 磁性为零. 2) 对于 D_{2d} 结构和 D_{4d} 结构的 $\text{Ni}_2\text{Sn}_{17}$ 中的 Sn1 原子对磁性的贡献很小. 两个 Ni 原子提供的磁矩分别为 $0.56\mu_B$ 和 $0.36\mu_B$, 只占总磁矩的 14% 和 18%. 同 Ni 原子相比, 其 3d 原子轨道由于同邻近的 Sn 轨道杂化使磁性部分淬灭. 此外, 由于 Ni 原子的引入, 使得周围的 Sn 原子自旋发生分裂, 诱导出部分磁矩. 其中, Ni 原子与邻近的 Sn 原子之间存在着弱的铁磁相互作用. 3) D_{4h} 结构中 Ni 原子净自旋以及 $\text{Ni}_2\text{Sn}_{17}$ 的总自旋都为零, 可以推断 Ni 原子由于原子轨道同邻近的 Sn 轨道杂化使磁性完全淬灭, 整个分子体现为非磁性.

Mn_2Sn_{17} 的磁性与 Ni_2Sn_{17} 有很大的不同. 由表 6 可以清楚地看出: 1) D_{2d} 结构, D_{4d} 结构和 D_{4h} 结构的 Mn_2Sn_{17} 分别具有 $2\mu_B$, $6\mu_B$ 和 $2\mu_B$ 的磁矩. 2) D_{2d} 结构和 D_{4d} 结构, 2 个 Mn 分别具有 $3.34\mu_B$ 和 $5.70\mu_B$

的磁矩. 表明 D_{2d} 结构和 D_{4d} 结构分子磁矩主要是由两个 Mn 原子提供的. 而对于 D_{4h} 结构, 两个 Mn 原子提供的磁矩为 $0.30\mu_B$, 仅占总磁矩的 15%. 3) D_{2d} 结构中的 Mn 与 Sn 之间存在弱的反铁磁相互作用;

表 6 Mn_2Sn_{17} 及其阴离子三种同分异构体中各类原子以及整个分子的有效电荷和自旋布居数

	D_{2d}			D_{4d}			D_{4h}		
	中性		阴离子	中性		阴离子	中性		阴离子
	电荷	磁矩	电荷	电荷	磁矩	电荷	电荷	磁矩	电荷
Mn	-0.21	1.67	-0.17	-0.21	2.85	-0.27	-0.29	0.15	-0.22
Sn1	0.43	-0.19	0.52	0.39	-0.02	0.55	0.38	0.00	0.43
Sn2	0.03	-0.09	-0.11	0.04	-0.03	-0.07	0.05	0.07	-0.05
Sn3	-0.02	-0.08	-0.16	-0.04	0.07	-0.18	-0.02	0.14	-0.20
Sn4	-0.04	-0.03	-0.17	—	—	—	—	—	—
分子	0	2	-2	0	6	-2	0	2	-2

D_{4d} 结构中的 Mn 与 Sn 之间既有弱的铁磁相互作用, 也有弱的反铁磁相互作用. D_{4h} 结构中的 Mn 与 Sn 之间主要是弱的铁磁相互作用.

[Ni_2Sn_{17}]⁻ 和 [Mn_2Sn_{17}]⁻ 的三种结构都是闭壳层结构, 所有的电子都是配对的, 自旋分裂消失, 能隙变大. [Ni_2Sn_{17}]⁻ 三种结构中的 Ni 原子净自旋以及 [Ni_2Sn_{17}]⁻ 的总自旋和 [Mn_2Sn_{17}]⁻ 三种结构中的 Mn 原子净自旋以及 [Mn_2Sn_{17}]⁻ 的总自旋都为零, 可以推断, 随着适当的电子加入到 Ni_2Sn_{17} 和 Mn_2Sn_{17} 中, Ni 和 Mn 原子的原子轨道杂化使磁性完全淬灭.

4. 结 论

通过以上分析, 得到以下四点主要结论:

1. 在 Ni_2Sn_{17} , Mn_2Sn_{17} , [Ni_2Sn_{17}]⁻ 和 [Mn_2Sn_{17}]⁻ 的三种异构体中, 以 D_{2d} 结构最稳定. 阴

离子团簇比其中性团簇的能隙大, 表明阴离子团簇有更为稳定的化学活性.

2. Ni_2Sn_{17} 的 D_{2d} 结构和 D_{4d} 结构分别带有 $4\mu_B$ 和 $2\mu_B$ 的磁矩, Ni 原子与邻近的 Sn 原子之间存在着弱的铁磁相互作用. D_{4h} 结构没有出现自旋分裂, 磁矩为零.

3. Mn_2Sn_{17} 的 D_{2d} 结构, D_{4d} 结构和 D_{4h} 结构分别带有 $2\mu_B$, $6\mu_B$ 和 $2\mu_B$ 的磁矩, D_{2d} 结构和 D_{4d} 结构的磁性主要由 2 个 Mn 原子提供. D_{2d} 结构中的 Mn 与 Sn 之间存在弱的反铁磁相互作用; D_{4d} 结构中的 Mn 与 Sn 之间既有弱的铁磁也有弱的反铁磁相互作用; D_{4h} 结构中的 Mn 与 Sn 之间主要是弱的铁磁相互作用.

4. [Ni_2Sn_{17}]⁻ 和 [Mn_2Sn_{17}]⁻ 的三种结构都是闭壳层结构, 体现出非磁性.

[1] Kroto H W, Heath J R, O'Brien S C, Curl R F, Smalley R E 1985 *Nature* **318** 162

[2] King R B, Silaghi-Dumitrescu I, Lupan A 2005 *Inorg. Chem.* **44** 3579

[3] Cui L F, Huang X, Wang L M, Zubarev D Y, Boldyrev A I, Li J, Wang L S 2006 *J. Am. Chem. Soc.* **128** 8390

[4] Kumar V, Kawazoe Y 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 45503

[5] Kumar V, Majumder C, Kawazoe Y 2002 *Chem. Phys. Lett.* **363** 319

[6] Kumar V, Kawazoe Y 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 235504

[7] Kumar V, Kawazoe Y 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 859

[8] Kumar V, Kawazoe Y 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 2677

[9] Hiura H, Miyazaki T, Kanayama T 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 1733

[10] Kumar V, Kawazoe Y 2002 *Phys. Rev. B* **65** 73404

[11] Goicoechea J M, Sevov S C 2005 *J. Am. Chem. Soc.* **127** 7676

[12] Goicoechea J M, Sevov S C 2005 *Angew. Chem. Int. Ed.* **44** 4026

[13] Kesanli B, Fettinger J, Gardner D R, Eichhorn B 2002 *J. Am. Chem. Soc.* **124** 4779

- [14] Esenturk E N , Fettinger J C , Eichhorn B W 2006 *J. Am. Chem. Soc.* **128** 12
- [15] San D 1996 *Dmol. Biosym. Technologies CA*
- [16] Tan C L , Cai W , Tian X H 2006 *Chin. Phys.* **15** 2718
- [17] Tang C M , Yuan Y B , Deng K M , Yang J L 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 3601 (in Chinese) [唐春梅、袁勇波、邓开明、杨金龙 2006 物理学报 **55** 3601]
- [18] Becke A D 1988 *J. Chem. Phys.* **88** 1053
- [19] Perdew J P , Wang Y 1992 *Phys. Rev. B* **45** 13244
- [20] Kohn W , Sham L J 1965 *Phys. Rev. A* **140** 1133
- [21] Fletcher R 1980 *Practical Methods of Optimization* (Wiley , New York) Vol 1
- [22] Diehl L , Khodadadeh K , Kummer D , Strähle J 1976 *Chem. Ber.* **109** 3404
- [23] Corbett J D , Edwards P A 1977 *J. Am. Chem. Soc.* **99** 3313
- [24] Corbett J D 1985 *Chem. Rev.* **85** 383
- [25] Sun G Y , Nicklaus M C , Xie R H 2005 *J. Phys. Chem. A* **109** 4617
- [26] Aihara J I 1999 *Theor. Chem. Acc.* **102** 134
- [27] Aihara J I 2001 *Chem. Phys. Lett.* **343** 465

Geometric structures , electronic properties , and magnetism of $M_2\text{Sn}_{17}$ ($M = \text{Ni} , \text{Mn}$) and their anions ^{*}

Chen Xuan Lu Gong-Li Tang Chun-Mei Deng Kai-Ming[†] Tan Wei-Shi

(Department of Applied Physics , Nanjing University of Science and Technology , Nanjing 210094 , China)

(Received 10 December 2006 ; revised manuscript received 27 December 2006)

Abstract

The geometric structures and magnetism of the three probable isomers for $\text{Ni}_2\text{Sn}_{17}$, $\text{Mn}_2\text{Sn}_{17}$ [$\text{Ni}_2\text{Sn}_{17}$]³⁻ and [$\text{Mn}_2\text{Sn}_{17}$]³⁻ have been studied using the generalized gradient approximation based on density functional theory. It was found that the D_{2d} structures of $\text{Ni}_2\text{Sn}_{17}$, $\text{Mn}_2\text{Sn}_{17}$ [$\text{Ni}_2\text{Sn}_{17}$]³⁻ and [$\text{Mn}_2\text{Sn}_{17}$]³⁻ are the most stable structures among the three possible isomers. The study shows that the D_{2d} structure and the D_{4d} structure of $\text{Ni}_2\text{Sn}_{17}$ have spin-splitting , leading to the magnetic moment $4\mu_B$ and $2\mu_B$, respectively , and there is weak ferromagnetic interaction between the Ni and Sn atoms for the D_{2d} structure and the D_{4d} structure. However , there is no magnetic moment in the D_{4h} structure. On the other hand , the D_{2d} , D_{4d} , and D_{4h} $\text{Mn}_2\text{Sn}_{17}$ have $2\mu_B$, $6\mu_B$ and $2\mu_B$ magnetic moments , respectively. It is interesting that there is weak antiferromagnetic interaction and weak ferromagnetic interaction between Mn and Sn atoms for the D_{2d} and D_{4h} structures , respectively , while there is not only weak ferromagnetic interaction but also weak antiferromagnetic interaction between Mn and Sn atoms in the D_{4d} structure. Finally , It is worth noting that all their anion counterparts of [$\text{Ni}_2\text{Sn}_{17}$]³⁻ and [$\text{Mn}_2\text{Sn}_{17}$]³⁻ have closed electronic configurations , showing no magnetic moment.

Keywords : $\text{Ni}_2\text{Sn}_{17}$, $\text{Mn}_2\text{Sn}_{17}$, geometric structures , electronic structures and magnetism , DFT

PACC : 3640B , 7500 , 7115M

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10174039) the National Science Foundation of Jiangsu Province , China (Grant Nos. BK2002099 , BK2006204) and the Graduate Cultivation Foundation of Jiangsu Province (2006).

[†] Corresponding author. E-mail : kmdeng@mail.njust.edu.cn