

# Mn<sub>x</sub>Sn<sub>y</sub> ( $x = 2, 3, 4; y = 18, 24, 30$ ) 团簇 几何结构的密度泛函研究\*

陈宣<sup>1)2)</sup> 袁勇波<sup>1)†</sup> 邓开明<sup>1)</sup> 肖传云<sup>1)</sup> 陆瑞锋<sup>1)</sup> 阚二军<sup>1)</sup>

1) (南京理工大学理学院, 南京 210094)

2) (解放军理工大学理学院, 南京 211101)

(2011年6月30日收到; 2011年11月3日收到修改稿)

采用密度泛函方法, 研究了 Mn<sub>x</sub>Sn<sub>y</sub> ( $x = 2, 3, 4; y = 18, 24, 30$ ) 团簇的几何结构. 发现 Mn<sub>x</sub>Sn<sub>6x+6</sub> ( $x = 2, 3, 4$ ) 倾向于形成 Mn 原子内掺入 D<sub>3d</sub> Sn 团簇单笼结构, 即 Mn<sub>2</sub>Sn<sub>18</sub>, Mn<sub>3</sub>Sn<sub>24</sub> 和 Mn<sub>4</sub>Sn<sub>30</sub>. 而 Mn<sub>x</sub>Sn<sub>6x+12</sub> ( $x = 2, 3$ ) 则倾向于形成由两个小笼连接而成的双笼结构, 即 MnSn<sub>12</sub>-MnSn<sub>12</sub> 和 MnSn<sub>12</sub>-Mn<sub>2</sub>Sn<sub>18</sub>. 因此, 可望通过控制掺杂 Mn 原子的数量来组装成不同结构的 Mn<sub>x</sub>Sn<sub>y</sub> 一维纳米线.

关键词: Mn<sub>x</sub>Sn<sub>y</sub> 团簇, 密度泛函理论, 纳米线

PACS: 36.40.-c, 71.15.Mb, 68.65.La

## 1 引言

自富勒烯<sup>[1-3]</sup> 被发现以来, 掺杂富勒烯因具有奇特的物理性质引起了人们广泛的关注<sup>[4,5]</sup>. 如在面心立方结构的 C<sub>60</sub> 固体间隙位置掺入碱金属原子, 可使其成为很好的超导体<sup>[4]</sup>. 掺杂的 C<sub>70</sub> 具有很好的三阶非线性光学性质<sup>[5]</sup>. 富勒烯衍生物具有丰富多彩的奇特性质, 主要是因为它存在着多种的掺杂方式, 包括位于笼子内部(内掺)、位于笼子外部(外掺)和通过替代笼子自身的碳原子而掺杂到笼子上(替代掺杂). 对内掺金属富勒烯的研究表明, 此类团簇具有类富勒烯的结构, 同时还具有金属的特性. 通过金属原子的掺杂, 富勒烯的电子结构发生了明显的变化, 从而使其具有特殊的性质, 如超导、磁性、化学活性等.

[Sn<sub>12</sub>]<sup>2-</sup> 团簇具有类富勒烯笼状结构, 可以像富勒烯一样形成金属内掺 [MSn<sub>12</sub>]<sup>-</sup> 团簇<sup>[6]</sup> ( $M = \text{Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Y, Nb, Gd, Hf, Ta, Pt, Au}$ ). 最近, Sun 等<sup>[7]</sup> 在实验上合成了一个 Sn<sub>18</sub> 内掺两个 Pd 原子的 [Pd<sub>2</sub>Sn<sub>18</sub>]<sup>4-</sup> 笼状阴离子团簇. 它可以看成是两个内掺 [Sn<sub>12</sub>]<sup>2-</sup> 的 [PdSn<sub>12</sub>]<sup>2-</sup> 团簇

沿着其 C<sub>3</sub> 轴各除去一个 Sn<sub>3</sub> 三角形再连接在一起的笼状结构. 这种从 [Sn<sub>12</sub>]<sup>2-</sup> 的球形结构巧妙地演变为 [Pd<sub>2</sub>Sn<sub>18</sub>]<sup>4-</sup> 的椭球形结构类似于 C<sub>60</sub> 到 C<sub>70</sub> 的演变. 文献 [7] 的理论计算结果还发现, 通过将 PdSn<sub>6</sub> 插入到 [Pd<sub>2</sub>Sn<sub>18</sub>]<sup>4-</sup>, 团簇仍然可以形成稳定的 [Pd<sub>3</sub>Sn<sub>24</sub>]<sup>4-</sup> 和 [Pd<sub>4</sub>Sn<sub>30</sub>]<sup>6-</sup>.

另一方面, 最近的理论研究结果指出, 对于 Ge 和 Sn 的团簇, 某些稳定的小团簇可以线性地连接在一起形成稳定的团簇. Sevov 等<sup>[8-10]</sup> 实验合成了由 Ge<sub>9</sub> 小团簇线性连接在一起的 [Ge<sub>9</sub>-Ge<sub>9</sub>]<sup>6-</sup>, [Ge<sub>9</sub>-Ge<sub>9</sub>-Ge<sub>9</sub>]<sup>6-</sup> 和 [Ge<sub>9</sub>-Ge<sub>9</sub>-Ge<sub>9</sub>-Ge<sub>9</sub>]<sup>8-</sup> 阴离子团簇. Schäfer 等<sup>[11]</sup> 理论研究发现, Sn<sub>20</sub> 团簇是由两个相同的双顶点四方反棱柱 Sn<sub>10</sub> 团簇通过三角形面反向连接在一起的. Kandalam 等<sup>[12]</sup> 指出, 两个 Mn 原子内掺 Sn<sub>12</sub> 形成的 MnSn<sub>12</sub> 团簇也可以结合形成稳定的 [MnSn<sub>12</sub>]<sub>2</sub> 团簇, 并且在进一步的分子动力学计算中发现, 在室温的情况下 [MnSn<sub>12</sub>]<sub>2</sub> 团簇仍是稳定的.

已有的研究<sup>[12-14]</sup> 表明, Mn 原子很适合内掺到 Sn<sub>12</sub> 中, 形成稳定 MnSn<sub>12</sub> 团簇. 本文将以 MnSn<sub>12</sub> 团簇为基础, 讨论 Mn<sub>x</sub>Sn<sub>y</sub> 团簇 ( $x =$

\* 国家自然科学基金(批准号: 10974096, 11004107)和高等学校博士学科点专项科研基金(批准号: 20103219110032)资助的课题.

† E-mail: yuanyb@mail.njust.edu.cn

2, 3, 4;  $y = 18, 24, 30$ ) 的几何结构, 研究其由小团簇向大团簇的演进方式.

## 2 计算方法

本文采用密度泛函理论<sup>[15,16]</sup>中相对论赝势和广义梯度近似的PW91<sup>[17]</sup>交换关联修正函数以及极化函数扩展的双数值原子轨道DND基组. 采用自旋非限制近似求解Kohn-Sham<sup>[18]</sup>自洽场方程. 用Mulliken电荷分析来得到原子的电荷占据. 结构优化采用Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno法则, 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.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.

用以上方法优化 $[\text{Pd}_2\text{Sn}_{18}]^{4-}$ 团簇, 得到的Pd原子与Pd原子之间的距离为0.349 nm, 与文献[7]的实验值(0.341 nm)相符, Pd—Sn和Sn—Sn键长的范围分别在0.294—0.298 nm和0.309—0.341 nm, 也与文献[7]的实验值(0.286—0.292 nm和0.301—0.343 nm)一致. 计算得到的 $[\text{Pd}_2\text{Sn}_{18}]^{4-}$ 团簇的最高已占分子轨道与最低未占分子轨道之间的能隙

为1.49 eV, 与文献[7]的理论计算值(1.44 eV)也符合. 这表明我们所采用的计算方法是合理的.

## 3 结果及讨论

### 3.1 单笼结构

对 $\text{MnSn}_{12}$ 团簇的结构研究表明,  $\text{MnSn}_{12}$ 可以形成具有 $I_h$ 对称性的二十面体结构, 也可以形成具有 $O_h$ 对称性的立方八面体结构. 因此, 在讨论 $\text{Mn}_2\text{Sn}_{18}$ 团簇时我们考虑了三种初始结构, 分别具有 $D_{3d}$ ,  $D_{3h}$ 和 $D_3$ 对称性. 其中,  $D_{3d}$ 结构的 $\text{Mn}_2\text{Sn}_{18}$ 团簇可以看成是两个 $I_h$ 对称性的 $\text{MnSn}_{12}$ 分别去掉 $\text{Sn}_3$ 三角形面, 而后再连接在一起的笼状结构, 如图1(a)所示.  $D_{3h}$ 结构的 $\text{Mn}_2\text{Sn}_{18}$ 团簇则是由两个 $O_h$ 对称性的 $\text{MnSn}_{12}$ 分别去掉 $\text{Sn}_3$ 三角形面, 而后再连接在一起的笼状结构, 如图1(b)所示. 类似地,  $D_3$ 结构的 $\text{Mn}_2\text{Sn}_{18}$ 团簇也可以看成是由两个 $O_h$ 对称性的 $\text{MnSn}_{12}$ 演变而来, 不同的是两个 $\text{MnSn}_9$ 有一个绕Mn—Mn轴 $30^\circ$ 的相对旋转, 如图1(c)所示.

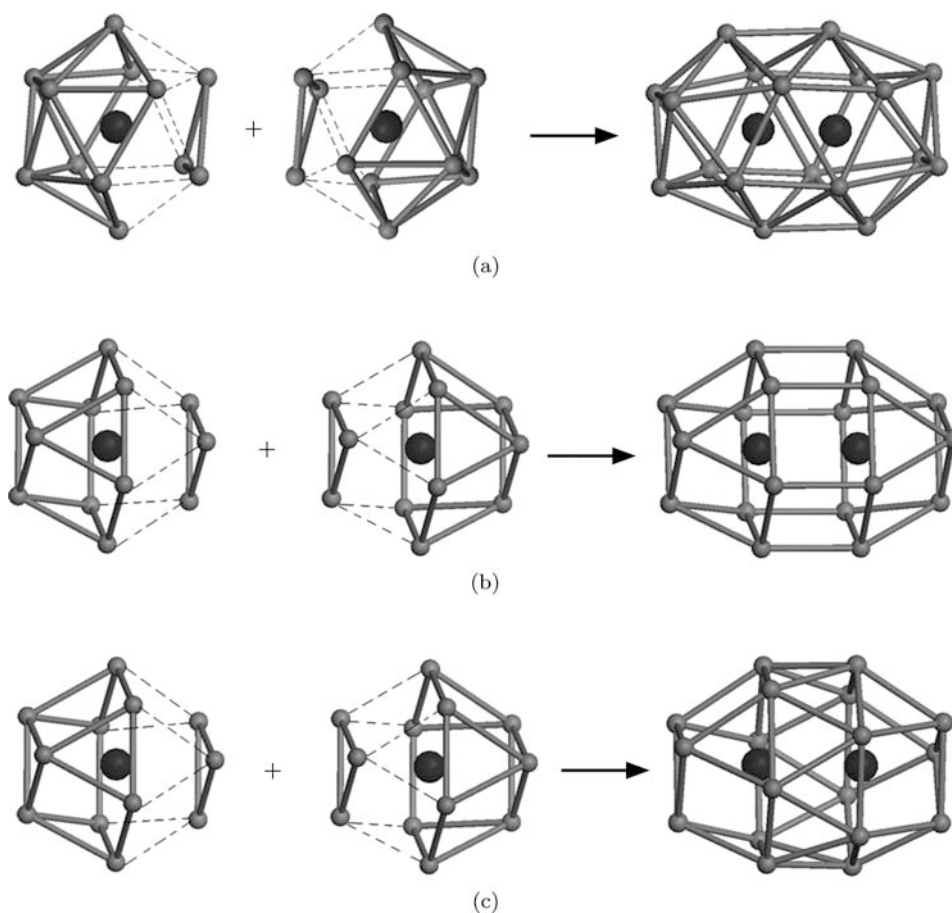


图1  $\text{Mn}_2\text{Sn}_{18}$  团簇三种初始结构的演变过程 (a)  $D_{3d}$  对称性结构; (b)  $D_{3h}$  对称性结构; (c)  $D_3$  对称性结构

几何结构优化发现,  $D_3$  对称性结构的  $\text{Mn}_2\text{Sn}_{18}$  团簇将会转变为  $D_{3h}$  对称性结构, 表明  $\text{Mn}_2\text{Sn}_{18}$  团簇不倾向于形成  $D_3$  对称结构. 表 1 列出了  $\text{Mn}_2\text{Sn}_{18}$  团簇的结合能和最稳定团簇的能隙. 由表 1 可知,  $D_{3d}$  结构的  $\text{Mn}_2\text{Sn}_{18}$  团簇的结合能比  $D_{3h}$  结构的结合能高 3.67 eV, 说明  $D_{3d}$  结构的  $\text{Mn}_2\text{Sn}_{18}$  团簇比  $D_{3h}$  结构要稳定. 因此, 对于笼状的  $\text{Mn}_2\text{Sn}_{18}$  团簇, 其结构更倾向于  $D_{3d}$  对称性结构. 在  $D_{3d}$  结构中两个 Mn 原子键长为 0.232 nm, 小于  $\text{Mn}_2$  的键长 (0.261 nm<sup>[19]</sup>).

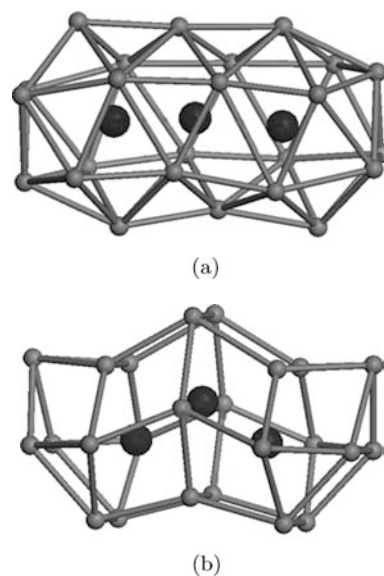
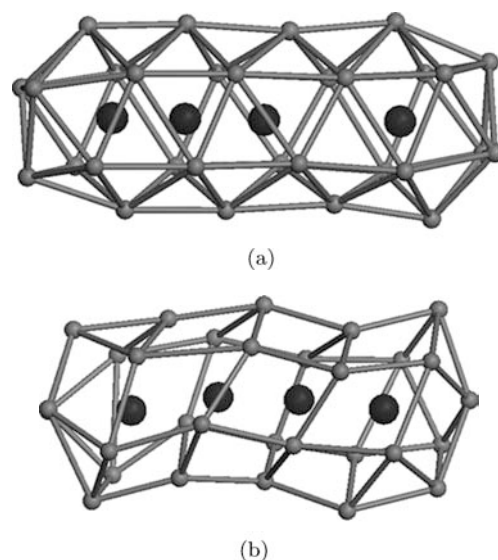
表 1 单笼结构团簇的结合能和能隙

团簇	对称性	结合能/eV	能隙/eV
$\text{Mn}_2\text{Sn}_{18}$	$D_{3d}$	56.61	0.72
	$D_{3h}$	52.94	—
$\text{Mn}_3\text{Sn}_{24}$	类 $D_{3d}$	76.15	0.33
	类 $D_{3h}$	74.82	—
$\text{Mn}_4\text{Sn}_{30}$	类 $D_{3d}$	96.23	0.36
	类 $D_{3h}$	95.82	—
$\text{Mn}_2\text{Sn}_{24}$	$D_{3d}$	72.53	0.56
$\text{Mn}_3\text{Sn}_{30}$	$C_1$	92.12	0.37

$\text{Mn}_2\text{Sn}_{18}$  团簇不仅可以看成是由两个  $\text{MnSn}_{12}$  团簇演变而来, 还可以看成是在  $\text{MnSn}_{12}$  团簇中加入了  $\text{MnSn}_6$  六边形环状结构而形成. 因此, 在  $\text{MnSn}_{12}$  团簇的基础上加入两个  $\text{MnSn}_6$  六边形环状单元就可以进一步形成  $\text{Mn}_3\text{Sn}_{24}$  团簇, 加入三个  $\text{MnSn}_6$  六边形环状单元就可以形成  $\text{Mn}_4\text{Sn}_{30}$  团簇. 值得注意的是, 对于  $I_h$  对称性结构的  $\text{MnSn}_{12}$  团簇, 所加入的是扶手椅型六边形环, 而对于  $O_h$  对称性结构的  $\text{MnSn}_{12}$  团簇, 加入的则是平面六边形环. 由以上所述可知,  $D_3$  对称性结构的  $\text{Mn}_2\text{Sn}_{18}$  团簇将会转变为  $D_{3h}$  对称性结构. 因此, 对于  $\text{Mn}_3\text{Sn}_{24}$  和  $\text{Mn}_4\text{Sn}_{30}$  团簇我们仅以  $D_{3d}$  和  $D_{3h}$  对称性结构作为初始结构.

图 2 和图 3 分别给出了优化后的  $\text{Mn}_3\text{Sn}_{24}$  和  $\text{Mn}_4\text{Sn}_{30}$  团簇几何结构. 优化后, 团簇结构虽都有所扭曲, 但是基本保持了笼状结构, 我们称它们为类  $D_{3d}$  结构和类  $D_{3h}$  结构. 由表 1 给出的  $\text{Mn}_3\text{Sn}_{24}$  团簇的结合能可知, 类  $D_{3d}$  结构的结合能比类  $D_{3h}$  结构的结合能高 1.33 eV. 由文献 [19] 可知, 三个 Mn 原子所形成的  $\text{Mn}_3$  团簇为等腰三角形结构. 从图 2 可知,  $\text{Mn}_3\text{Sn}_{24}$  团簇中三个 Mn 原子并不在一条直线上. 在类  $D_{3d}$  和类  $D_{3h}$  结构中, 三个 Mn 原子所形成的角度分别为  $167.116^\circ$  和  $118.737^\circ$ , Mn 原子间平均键长分别

为 0.256 和 0.235 nm, 都小于文献 [19] 中  $\text{Mn}_3$  的平均键长 (0.269 nm). 与类  $D_{3h}$  结构相比, 类  $D_{3d}$  结构中三个 Mn 原子形成的角度比较大, 并且笼子的扭曲程度较小, 这也说明由扶手椅型六边形环构成的类  $D_{3d}$  结构的  $\text{Sn}_{24}$  笼子要比由平面六边形环构成的类  $D_{3h}$  结构的笼子更为稳定. 同样的结论对  $\text{Mn}_4\text{Sn}_{30}$  团簇也适用. 总之, 类  $D_{3d}$  结构的  $\text{Mn}_2\text{Sn}_{18}$ ,  $\text{Mn}_3\text{Sn}_{24}$  和  $\text{Mn}_4\text{Sn}_{30}$  团簇比相应的类  $D_{3h}$  结构更为稳定.


 图 2  $\text{Mn}_3\text{Sn}_{24}$  团簇的优化结构 (a) 类  $D_{3d}$  结构; (b) 类  $D_{3h}$  结构

 图 3  $\text{Mn}_4\text{Sn}_{30}$  团簇的优化结构 (a) 类  $D_{3d}$  结构; (b) 类  $D_{3h}$  结构

为了进一步研究团簇的稳定性, 我们计算了  $\text{Mn}_2\text{Sn}_{18}$ ,  $\text{Mn}_3\text{Sn}_{24}$  和  $\text{Mn}_4\text{Sn}_{30}$  团簇最稳定结构

的相互作用能. 相互作用能为 Sn 笼子的能量与 Mn 原子的能量之和减去团簇的总能量.  $\text{Mn}_2\text{Sn}_{18}$ ,  $\text{Mn}_3\text{Sn}_{24}$  和  $\text{Mn}_4\text{Sn}_{30}$  团簇的相互作用能都为正值, 分别为 10.91, 14.32 和 19.82 eV, 说明 Mn 原子的掺杂有利于团簇的稳定. 结合能的纵向比较可以发现, 由  $D_{3d}$  结构的  $\text{Mn}_2\text{Sn}_{18}$  团簇加入一个  $\text{MnSn}_6$  形成类  $D_{3d}$  结构的  $\text{Mn}_3\text{Sn}_{24}$  团簇的结合能增加了 19.54 eV; 而由类  $D_{3d}$  结构的  $\text{Mn}_3\text{Sn}_{24}$  团簇加入一个  $\text{MnSn}_6$  形成类  $D_{3d}$  结构的  $\text{Mn}_4\text{Sn}_{30}$  团簇的结合能增加了 20.08 eV, 结合能的增加略有上升趋势. 由此可知, 虽然笼子的增长使团簇的对称性下降, 但是团簇仍保持较好的稳定性. 此外, 与  $\text{Mn}_2\text{Sn}_{18}$  团簇的能隙 0.72 eV 相比,  $\text{Mn}_3\text{Sn}_{24}$  和  $\text{Mn}_4\text{Sn}_{30}$  团簇的能隙减小为 0.33 和 0.36 eV, 说明随着笼子的增长, 团簇有金属化的倾向. Mulliken 电荷分析发现,  $\text{Mn}_2\text{Sn}_{18}$  团簇中两个 Mn 原子共向 Sn 笼转移电荷 0.260e,  $\text{Mn}_3\text{Sn}_{24}$  团簇中三个 Mn 原子共向 Sn 笼转移电荷 0.313e,  $\text{Mn}_4\text{Sn}_{30}$  团簇中四个 Mn 原子共向 Sn 笼转移电荷 0.323e.

此外, 对于  $\text{Sn}_{24}$  和  $\text{Sn}_{30}$  笼子, 我们还考虑了以  $D_{3d}$  对称性为初始结构的  $\text{Mn}_2\text{Sn}_{24}$  和  $\text{Mn}_3\text{Sn}_{30}$  团簇. 与  $\text{Mn}_3\text{Sn}_{24}$  团簇不同,  $\text{Mn}_2\text{Sn}_{24}$  团簇的优化结果表明, 其结构能够保持  $D_{3d}$  对称性, 如图 4(a) 所示. 而对于  $\text{Mn}_3\text{Sn}_{30}$  团簇, 优化后结构比  $\text{Mn}_4\text{Sn}_{30}$  团簇的结构扭曲更大, 笼上一个 Sn 原子有向笼内内陷的趋势, 如图 4(b) 所示.

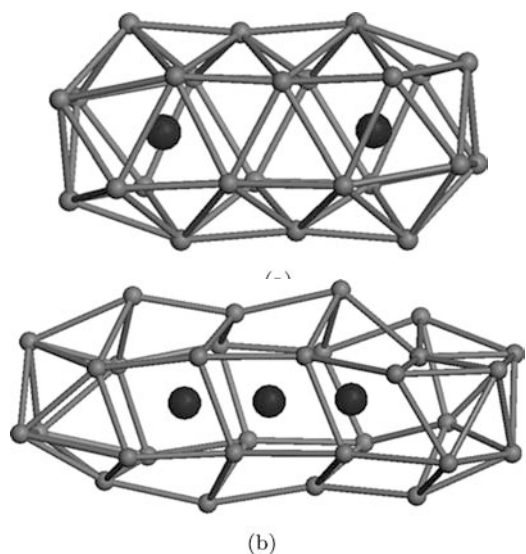


图 4 单笼团簇的优化几何结构 (a)  $\text{Mn}_2\text{Sn}_{24}$  团簇; (b)  $\text{Mn}_3\text{Sn}_{30}$  团簇

### 3.2 双笼结构

$\text{Mn}_x\text{Sn}_y$  ( $x = 2, 3, 4; y = 24, 30$ ) 团簇也可以是由两个  $\text{MnSn}_{12}$  (或一个  $\text{MnSn}_{12}$  和一个  $\text{Mn}_2\text{Sn}_{18}$ ) 团簇直接相连而形成的双笼结构, 或以 Mn 原子为桥梁间接相连而形成的双笼结构. 下面我们主要讨论  $\text{MnSn}_{12}\text{-MnSn}_{12}$ ,  $\text{MnSn}_{12}\text{-Mn-MnSn}_{12}$ ,  $\text{MnSn}_{12}\text{-Mn}_2\text{Sn}_{18}$  和  $\text{MnSn}_{12}\text{-Mn-Mn}_2\text{Sn}_{18}$  团簇. 鉴于文献 [12] 指出两个  $\text{MnSn}_{12}$  团簇以三角形面反方向连接的结构最为稳定, 因此对于  $\text{MnSn}_{12}\text{-MnSn}_{12}$  和  $\text{MnSn}_{12}\text{-Mn}_2\text{Sn}_{18}$  团簇, 我们仅考虑了此种连接方式, 如图 5(a) 和 (c) 所示.  $\text{MnSn}_{12}\text{-Mn-MnSn}_{12}$  和  $\text{MnSn}_{12}\text{-Mn-Mn}_2\text{Sn}_{18}$  团簇则是在  $\text{MnSn}_{12}\text{-MnSn}_{12}$  和  $\text{MnSn}_{12}\text{-Mn}_2\text{Sn}_{18}$  团簇的基础上, 在两个笼子中间加入一个额外的 Mn 原子作为桥梁间接连接而成的结构, 如图 5(b) 和 (d) 所示. 计算结果发现, 经过结构优化后, 这些团簇的两个子笼子都没有发生坍塌, 笼子之间也没有融合的趋势. 在这些双笼结构的团簇中, 虽然其子笼子的结构都有所扭曲, 但仍然能保持着笼状结构.

表 2 列出了双笼结构团簇的结合能和能隙. 对于  $\text{MnSn}_{12}\text{-MnSn}_{12}$  团簇, 其原子数和  $\text{Mn}_2\text{Sn}_{24}$  团簇的原子数相同, 但其结合能比  $\text{Mn}_2\text{Sn}_{24}$  单笼团簇的结合能 (见表 1) 高出 1.05 eV. 同样地,  $\text{MnSn}_{12}\text{-Mn}_2\text{Sn}_{18}$  团簇的结合能比相同原子数  $\text{Mn}_3\text{Sn}_{30}$  单笼团簇的结合能高出 1.41 eV. 这说明对于  $\text{Mn}_2\text{Sn}_{24}$  和  $\text{Mn}_3\text{Sn}_{30}$  团簇, 双笼结构的  $\text{MnSn}_{12}\text{-MnSn}_{12}$  和  $\text{MnSn}_{12}\text{-Mn}_2\text{Sn}_{18}$  更为稳定. 另一方面,  $\text{MnSn}_{12}\text{-Mn-MnSn}_{12}$  与  $\text{Mn}_3\text{Sn}_{24}$  相比, 结合能减小了 0.33 eV;  $\text{MnSn}_{12}\text{-Mn-Mn}_2\text{Sn}_{18}$  与  $\text{Mn}_4\text{Sn}_{30}$  相比, 结合能减小了 0.60 eV. 这说明对于  $\text{Mn}_3\text{Sn}_{24}$  和  $\text{Mn}_4\text{Sn}_{30}$  团簇, 单笼结构的  $\text{Mn}_3\text{Sn}_{24}$  和  $\text{Mn}_4\text{Sn}_{30}$  团簇更为稳定. 综上所述,  $\text{Mn}_x\text{Sn}_{6x+6}$  ( $x = 2, 3, 4$ ) 团簇倾向于形成 Mn 原子内掺 Sn 笼的单笼结构, 而  $\text{Mn}_x\text{Sn}_{6x+12}$  ( $x = 2, 3$ ) 团簇则倾向于两个小的笼状团簇直接连接而成的双笼结构.

表 2 双笼结构团簇的结合能和能隙

团 簇	结合能/eV	能隙/eV
$\text{MnSn}_{12}\text{-MnSn}_{12}$	73.57	0.52
$\text{MnSn}_{12}\text{-Mn-MnSn}_{12}$	75.82	0.27
$\text{MnSn}_{12}\text{-Mn}_2\text{Sn}_{18}$	93.52	0.43
$\text{MnSn}_{12}\text{-Mn-Mn}_2\text{Sn}_{18}$	95.63	0.19

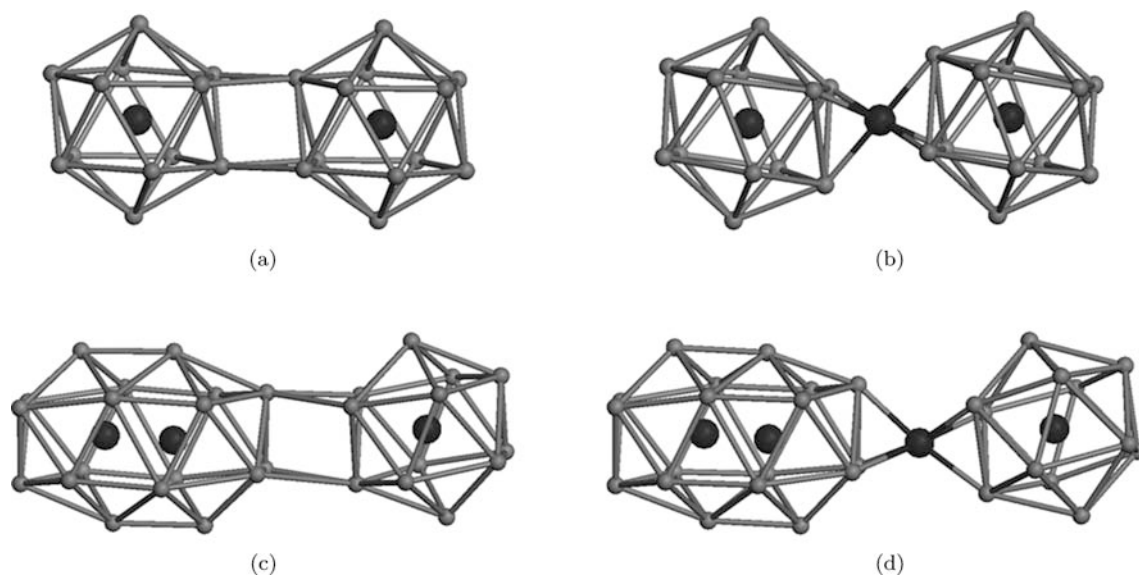


图5 双笼团簇的优化几何结构 (a)  $\text{MnSn}_{12}\text{-MnSn}_{12}$  团簇; (b)  $\text{MnSn}_{12}\text{-Mn-MnSn}_{12}$  团簇; (c)  $\text{MnSn}_{12}\text{-Mn}_2\text{Sn}_{18}$  团簇; (d)  $\text{MnSn}_{12}\text{-Mn-Mn}_2\text{Sn}_{18}$  团簇

## 4 结论

本文采用密度泛函方法研究了  $\text{Mn}_x\text{Sn}_y$  ( $x = 2, 3, 4; y = 18, 24, 30$ ) 团簇的几何结构. 结果表明,  $\text{Mn}_x\text{Sn}_{6x+6}$  ( $x = 3, 4$ ) 团簇倾向于形成 Mn 原子内掺  $D_{3d}$  结构 Sn 笼的单笼结构, 即  $\text{Mn}_3\text{Sn}_{24}$

和  $\text{Mn}_4\text{Sn}_{30}$  团簇. 而  $\text{Mn}_x\text{Sn}_{6x+12}$  ( $x = 2, 3$ ) 团簇则倾向于由两个小的笼状团簇直接连接而成的双笼结构, 即  $\text{MnSn}_{12}\text{-MnSn}_{12}$  和  $\text{MnSn}_{12}\text{-Mn}_2\text{Sn}_{18}$  团簇. 因此, 可望通过控制 Mn 原子的掺杂数量来组装成不同结构的纳米线.

- [1] Kroto H W, Heath J R, O'Brien S C, Curl R F, Smalley R E 1985 *Nature* **318** 162
- [2] Yuan L F, Yang J L, Deng K, Zhu Q S 2000 *J. Phys. Chem. A* **104** 6666
- [3] Krätschmer W, Lamb L D, Fostiropoulos K, Huffman D R 1990 *Nature* **347** 354
- [4] Hebard A F, Rosseinsky M J, Haddon R C, Murphy D W, Glarum S H, Palstra T T M, Ramirez A P, Kortan A R 1991 *Nature* **350** 600
- [5] Xie R H 1999 *Phys. Lett. A* **258** 51
- [6] Cui L F, Huang X, Wang L M, Li J, Wang L S 2007 *Angew. Chem. Int. Ed.* **46** 742
- [7] Sun Z M, Xiao H, Li J, Wang L S 2007 *J. Am. Chem. Soc.* **129** 9560
- [8] Xu L, Sevov S C 1999 *J. Am. Chem. Soc.* **121** 9245
- [9] Ugrinov A, Sevov S C 2002 *J. Am. Chem. Soc.* **124** 10990
- [10] Ugrinov A, Sevov S C 2003 *Inorg. Chem.* **42** 5789
- [11] Schäfer S, Assadollahzadeh B, Mehring M, Schwerdtfeger P, Schäfer R 2008 *J. Phys. Chem. A* **112** 12312
- [12] Kandalam A K, Chen G, Jena P 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 143109
- [13] Matxain J M, Piris M, Formoso E, Mercero J M, Lopez X, Ugalde J M 2007 *Chem. Phys. Chem.* **8** 2096
- [14] Chen X, Deng K M, Liu Y Z, Tang C M, Yuan Y B, Tan W S, Wang X 2008 *J. Chem. Phys.* **129** 094301
- [15] Tan C L, Cai W, Tian X H 2006 *Chin. Phys.* **15** 2718
- [16] Chen X, Peng X, Deng K M, Xiao C Y, Hu F L, Tan W S 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 5370 (in Chinese) [陈宣, 彭霞, 邓开明, 肖传云, 胡凤兰, 谭伟石 2009 物理学报 **58** 5370]
- [17] Perdew J P, Wang Y 1992 *Phys. Rev. B* **45** 13244
- [18] Kohn W, Sham L J 1965 *Phys. Rev.* **140** A1133
- [19] Alonso J A 2000 *Chem. Rev.* **100** 637

# Density functional study on the geometric property of $\text{Mn}_x\text{Sn}_y$ ( $x = 2, 3, 4; y = 18, 24, 30$ )\*

Chen Xuan<sup>1)2)</sup> Yuan Yong-Bo<sup>1)†</sup> Deng Kai-Ming<sup>1)</sup> Xiao Chuan-Yun<sup>1)</sup>  
Lu Rui-Feng<sup>1)</sup> Kan Er-Jun<sup>1)</sup>

1) (School of Science, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

2) (School of Science, University of Science and Technology of People's Liberation Army, Nanjing 211101, China)

(Received 30 June 2011; revised manuscript received 3 November 2011)

## Abstract

The geometric structures of the  $\text{Mn}_x\text{Sn}_y$  ( $x = 2, 3, 4; y = 18, 24, 30$ ) clusters are studied using the density functional theory method. The geometric optimization shows that the favourite structures of  $\text{Mn}_x\text{Sn}_{6x+6}$  ( $x = 2, 3, 4$ ) are  $D_{3d}$  single-cage structures which encapsulate Mn atoms, i.e.  $\text{Mn}_2\text{Sn}_{18}$ ,  $\text{Mn}_3\text{Sn}_{24}$  and  $\text{Mn}_4\text{Sn}_{30}$ . However the favourite structures of  $\text{Mn}_x\text{Sn}_{6x+12}$  ( $x = 2, 3$ ) are two-cage structures, i.e.  $\text{MnSn}_{12}$ - $\text{MnSn}_{12}$  and  $\text{MnSn}_{12}$ - $\text{Mn}_2\text{Sn}_{18}$ . Thus, it is promising to form new one-dimensional nonawires of  $\text{Mn}_x\text{Sn}_y$  heterostructures by controlling the number of Mn atoms.

**Keywords:**  $\text{Mn}_x\text{Sn}_y$  cluster, density functional theory, nanowire

**PACS:** 36.40.-c, 71.15.Mb, 68.65.La

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10974096, 11004107) and the Specialized Research Foundation for the Doctoral Program of Higher Education of China (Grant No. 20103219110032).

† E-mail: yuanyb@mail.njust.edu.cn