

MPb_{10} ($M = Ti, V, Cr, Cu, Pd$) 几何结构和磁性 的密度泛函计算研究*

杨 剑 王倪颖 朱冬玖 陈 宣 邓开明[†] 肖传云[‡]

(南京理工大学应用物理系, 南京 210094)

(2008 年 9 月 15 日收到, 2008 年 10 月 17 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 MPb_{10} ($M = Ti, V, Cr, Cu, Pd$) 四种同分异构体的几何结构和磁性进行了计算研究. 发现在四种同分异构体中, D_{4d} 结构的 MPb_{10} ($M = Ti, V, Cr, Cu, Pd$) 具有最大的结合能和能隙, 表明 D_{4d} 结构为其基态几何结构, 具有较高的化学稳定性. 磁性计算显示: 基态 $TiPb_{10}$ 团簇的磁矩为 $2 \mu_B$, Ti 原子与周围的 Pb 原子之间存在着弱的铁磁相互作用. 基态 VPb_{10} 团簇的总磁矩为 $1 \mu_B$, V 原子与周围的 Pb 原子之间既存在着弱的铁磁相互作用又存在弱的反铁磁相互作用. 基态 $CuPb_{10}$ 团簇的磁矩为 $1 \mu_B$, Cu 原子与周围的 Pb 原子之间存在着弱的铁磁相互作用. 基态 $CrPb_{10}$ 和 $PdPb_{10}$ 团簇的磁矩为零, 体现为非磁性. 由此可见, 可以通过内掺不同过渡金属对 Pb_{10} 团簇的化学反应活性和磁性进行调制.

关键词: 几何结构, 磁性, 密度泛函

PACC: 3640B, 7500, 7115M

1. 引 言

自 C_{60} 发现以来, 碳族元素(C, Si, Ge, Sn, Pb) 形成的团簇^[1,2]已成为一个十分活跃的研究领域. 已有的研究表明, C_{60} ^[3]仍然是单质碳族元素形成的最稳定团簇, 其他 Si, Ge, Sn, Pb 等单质碳族元素构成的团簇稳定性均不如 C_{60} . 但是, 这类团簇^[4-8]掺入金属原子后所形成的金属原子掺杂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, 使我们有可能找到稳定性如 C_{60} 的掺杂团簇, 以期在纳米材料和器件等领域得到应用.

过渡金属($Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni$) 团簇因其具有磁性或具有开发磁性材料的潜力^[9]而受到人们极大地关注, 例如已有人详细研究了含有 13 个过渡金属原子团簇的磁性^[10-12]. 于是, 将过渡金属原子掺入碳族元素形成团簇, 从而获得几何上更高的对称性、结构上的稳定性和一定的磁性, 成为一项热门的研究课题. 这类具有磁性的团簇有可能在纳米材

料和纳米器件领域得到很好的应用. 从理论上理解这些磁性团簇的几何结构和电子结构, 为合成磁性可调纳米材料提供了可能.

在过去的几年中, Si 和 Ge 内掺过渡金属原子所形成的团簇已经得到实验^[13,14]和理论^[15-20]上的充分研究, 它们的光电子学特性使得它们成为制造纳米器件比较合适的材料. 最近, 气体光电子谱实验^[21,22]意外地发现 $[Sn_{12}]^-$ $[Pb_{12}]^-$ 形成了非常稳定的正二十面体笼状结构, 其中, 铅空笼直径为 6.3 \AA , 可以嵌入外来原子, 为创造结构类似但性能更优的团簇提供了可能. 此外, D_{4d} 结构的 Pb_{10}^{2-} 阴离子空笼状结构也已经在实验上合成^[23]. 这些都为我们进一步的理论研究指明了方向. 本文采用密度泛函理论方法, 研究了 Pb_{10} 分别内掺五种不同过渡金属原子所形成团簇的几何结构和磁性.

2. 计算方法

本文采用密度泛函理论(DFT)^[24-26]中的广义梯

* 国家自然科学基金(批准号:10174039)和江苏省自然科学基金(批准号:BK2002099)资助的课题.

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

[‡] 通讯联系人. E-mail: chuanyunx@yahoo.com

度近似 (GGA) 的 BLYP 交换关联函数 (Becke^[27] 交换梯度修正函数和 Lee-Yang-parr^[28] 关联梯度函数) 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)^[29] 自洽场方程. 用密立根 (Mulliken) 电荷分析来得到原子轨道的电荷和自旋布居数. 结构优化采用了 Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) 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.

3. 结果和讨论

3.1. 结构和稳定性

首先选择 MPb_{10} ($M = Ti, V, Cr, Cu, Pd$) 四种可能的结构 (如图 1 所示) 进行优化, 它们的对称性分别是 D_{4d} , D_{4h} , D_{5d} 和 D_{5h} . 其中, D_{4d} 与 D_{4h} 相比较, 是把 D_{4h} 上、下对称的四边形旋转 45° 得到; D_{5d} 与 D_{5h} 相比较, 是把 D_{5h} 上、下对称的五边形旋转 36° 得到. 根据团簇的对称性, 团簇中的原子可以分成 M , $Pb1$ 和 $Pb2$ 三类.

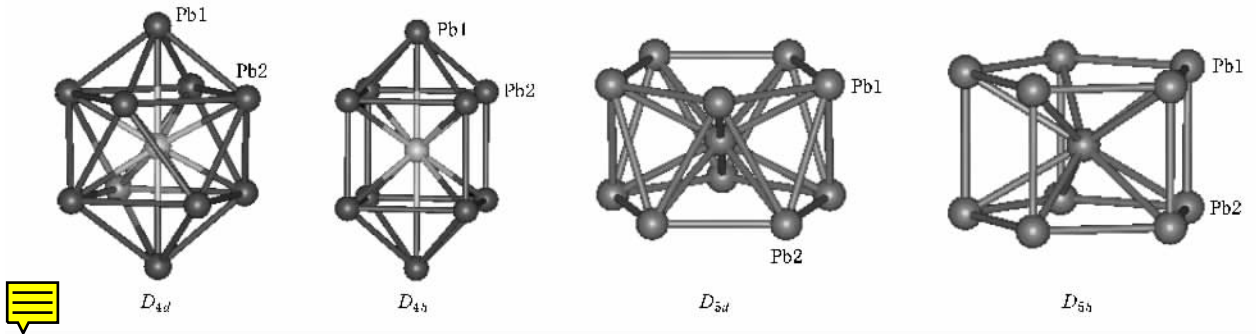


图 1 MPb_{10} 四种同分异构体的优化几何结构 (中心为 M 原子, 其他为 Pb 原子)

表 1 列出了 Pb_{10} 和 MPb_{10} ($M = Ti, V, Cr, Cu, Pd$) 团簇四种结构中 $Pb-Pb$ 和 $M-Pb$ 的平均键长. 由表中数据可以发现: 1) Pb_{10} 空笼四种结构的 $Pb-Pb$ 平均键长是 $D_{4d} > D_{5d} > D_{4h} > D_{5h}$; 而 MPb_{10} 四种结构中的 $Pb-Pb$ 平均键长均是 $D_{4d} > D_{4h} > D_{5d} > D_{5h}$, 与 Pb_{10}

空笼时的情形有一定差异. 2) MPb_{10} 的 $M-Pb$ 平均键长, 对 $M = V, Cr, Cu$ 均有 $D_{4h} > D_{5h} > D_{5d} > D_{4d}$; 而对 $Ti-Pb$ 平均键长, 有 $D_{4h} > D_{4d} > D_{5h} > D_{5d}$; 对 $Pd-Pb$ 平均键长, 则是 $D_{4h} > D_{5d} > D_{5h} > D_{4d}$.

表 1 Pb_{10} 和 MPb_{10} 中 $Pb-Pb$ 和 $M-Pb$ 的平均键长

结构	Pb-Pb/Å				M-Pb/Å			
	D_{4d}	D_{4h}	D_{5d}	D_{5h}	D_{4d}	D_{4h}	D_{5d}	D_{5h}
Pb_{10}	3.423	3.353	3.382	3.197	—	—	—	—
$TiPb_{10}$	3.579	3.454	3.436	3.309	3.258	3.397	3.204	3.247
VPb_{10}	3.538	3.448	3.395	3.249	3.115	3.213	3.167	3.204
$CrPb_{10}$	3.538	3.421	3.355	3.225	3.094	3.184	3.135	3.178
$CuPb_{10}$	3.469	3.395	3.377	3.203	3.033	3.189	3.145	3.154
$PdPb_{10}$	3.491	3.408	3.400	3.199	3.040	3.185	3.158	3.150

表 2 列出了 Pb_{10} 和 MPb_{10} ($M = Ti, V, Cr, Cu, Pd$) 四种结构的结合能 (E_b), 最高占据轨道 (highest occupied molecular orbital, HOMO) 能与最低未被占据轨道 (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) 能之间的能隙 (E_g). 结合能是组成分子各原子能量之

和减去分子总能量, 它反映了各同分异构体的热力学稳定性. 由表中数据可以看出, 对 Pb_{10} 和 MPb_{10} ($M = Ti, V, Cr, Cu, Pd$) 团簇, 在四种结构中 D_{4d} 结构的结合能最大, 所以 D_{4d} 结构是 Pb_{10} 和 MPb_{10} 的基态几何结构. 并且 D_{4d} 结构 MPb_{10} 团簇的能隙比其他三种

结构都大,说明基态团簇也具有较高的化学稳定性.

表 2 Pb_{10} 和 MPb_{10} 的结合能和能隙

结构	E_b/eV				E_g/eV			
	D_{4d}	D_{4h}	D_{5d}	D_{5h}	D_{4d}	D_{4h}	D_{5d}	D_{5h}
Pb_{10}	20.12	18.03	17.85	17.24	0.33	0.35	0.03	0.23
$TiPb_{10}$	23.57	22.37	22.99	21.69	0.72	0.03	0.34	0.11
VPb_{10}	23.28	22.57	22.69	21.97	0.59	0.16	0.03	0.16
$CrPb_{10}$	22.00	20.19	19.67	19.55	1.13	0.33	0.18	0.36
$CuPb_{10}$	22.54	20.94	20.91	20.78	0.20	0.06	0.02	0.02
$PdPb_{10}$	23.43	21.94	21.90	21.93	0.88	0.36	0.30	0.28

3.2. 电子结构和磁性

磁性计算结果表明,于基态 $TiPb_{10}$, VPb_{10} , $CuPb_{10}$ 团簇总磁矩分别为 $2 \mu_B$, $1 \mu_B$ 和 $1 \mu_B$;而基态 $CrPb_{10}$ 和 $PdPb_{10}$ 团簇及其各原子磁矩均为零;其中 VPb_{10} 团簇的结构有些扭曲,但在 0.3 \AA 的误差范围内保持着 D_{4d} 结构.图 2 标出了 MPb_{10} ($M = Ti, V, Cu$) 团簇中各原子自旋布居数.由图可以看出, $TiPb_{10}$ 团簇磁性主要来源于中心的 Ti 原子,其磁矩为 $1.68 \mu_B$, Ti 原子与周围的 Pb 原子之间存在着弱的铁磁相互作用; VPb_{10} 团簇中, V 原子磁矩为 $1.09 \mu_B$,是分子磁矩的主要来源, V 原子与周围的 Pb 原子之间既有弱的铁磁相互作用又有弱的反铁磁相互作用;在 $CuPb_{10}$ 团簇中, Cu 原子提供的磁矩仅为 $0.04 \mu_B$,

团簇的磁性主要来源于 10 个 Pb 原子, Cu 原子与周围的 Pb 原子之间存在着铁磁相互作用.此外, Ti, V, Cu 原子掺入 Pb_{10} 笼中后,其磁矩有明显的下降.以 V 原子为例,根据洪特定则, V 原子有 3 个未配对电子,磁矩为 $3 \mu_B$.当 V 原子内掺到 Pb_{10} 笼中后,磁矩下降到 $1.09 \mu_B$.为了进一步了解 MPb_{10} ($M = Ti, V, Cu$) 团簇的磁性,表 3 列出了内掺 M 原子 3d, 4s 和 4p 轨道上的有效电荷和磁矩.从表中可以发现, V 原子的磁矩主要是由 3d 轨道提供的, 4s 和 4p 轨道贡献很少.对于独立的 V 原子,其价电子结构为 $3d^3 4s^2$,而在 VPb_{10} 团簇中 V 原子的 4s 轨道失去电子,同时 3d 和 4p 轨道都得到电子,也就是说在 V 原子中存在着内部电子从 4s 到 3d 和 4p 的转移. Ti 原子和 Cu 原子中也存在着类似的现象.

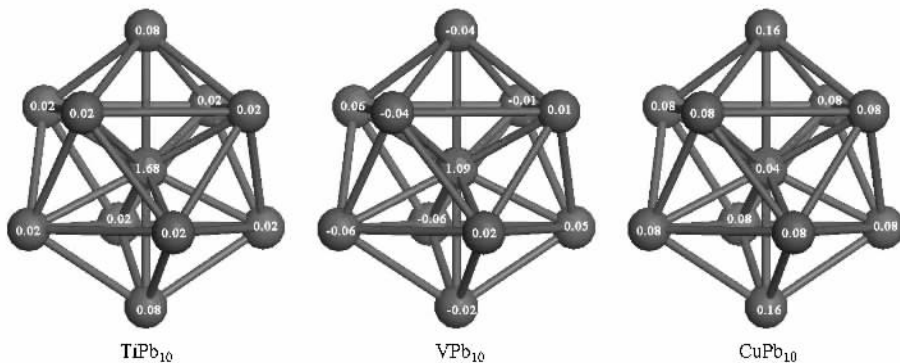


图 2 基态 MPb_{10} ($M = Ti, V, Cu$) 团簇中各原子自旋布居数

表 3 基态 MPb_{10} ($M = Ti, V, Cu$) 团簇中 M 原子 3d, 4s 和 4p 轨道上的有效电荷和磁矩

结构	电荷/e			磁矩/ μ_B		
	3d	4s	4p	3d	4s	4p
$TiPb_{10}$	2.64	0.39	0.31	1.58	0.04	0.08
VPb_{10}	3.70	0.42	0.37	1.05	0.02	0.04
$CuPb_{10}$	9.74	0.64	0.55	0.05	-0.01	-0.01

图 3 给出了基态 MPb_{10} ($M = Ti, V, Cu$) 团簇中 M 原子 s 、 p 和 d 轨道以及 Pb_{10} 的局部态密度图。态密度图是通过离散能级的高斯展开获得。取 HOMO 为费米能级, 并规定该位置为能量零点。从图中可以看出, 在

能量为 -0.1 到 0 hartree 和 -0.35 到 -0.25 hartree ($1 \text{ hartree} = 110.5 \times 10^{-21} \text{ J}$) 处 M 原子的 s 、 p 和 d 轨道有明显的峰值, 并且与 Pb_{10} 峰对应, 说明 M 原子轨道与周围的 10 个 Pb 原子轨道存在着轨道混合。

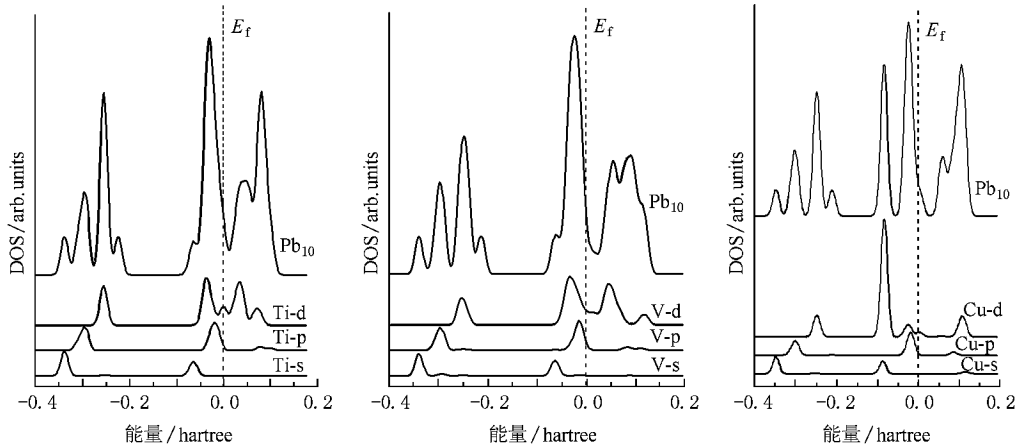


图 3 基态 MPb_{10} ($M = Ti, V, Cu$) 团簇中 M 原子 s 、 p 和 d 轨道以及 Pb_{10} 的局部态密度

4. 结 论

本文采用密度泛函理论方法, 优化了 MPb_{10} ($M = Ti, V, Cr, Cu, Pd$) 四种同分异构体的几何结构, 其中 D_{4d} 结构的结合能最大, 为 MPb_{10} 的基态几何结构, 且其能隙比其他三种结构都大, 说明 D_{4d} 结构具有较高的化学稳定性。

图 4 形象地展示了基态 MPb_{10} ($M = Ti, V, Cr, Cu, Pd$) 团簇的能隙和分子总磁矩随掺杂不同过渡金属原子的变化情况。由此可见, 通过内掺不同过渡

金属可以对 Pb_{10} 团簇的化学活性和磁性进行调制。磁性计算结果表明: 基态 $TiPb_{10}$ 、 VPb_{10} 、 $CuPb_{10}$ 团簇总磁矩分别为 $2 \mu_B$ 、 $1 \mu_B$ 和 $1 \mu_B$, 而 $CrPb_{10}$ 和 $PdPb_{10}$ 团簇及其各原子磁矩均为零。 $TiPb_{10}$ 团簇磁性主要来源于中心的 Ti 原子, Ti 原子与周围的 Pb 原子之间存在着弱的铁磁相互作用; VPb_{10} 团簇中心的 V 原子是团簇磁矩的主要来源, V 原子与周围的 Pb 原子之间既有弱的铁磁相互作用又有弱的反铁磁相互作用; $CuPb_{10}$ 团簇的磁性主要来源于 10 个 Pb 原子, Cu 原子与周围的 Pb 原子之间存在着铁磁相互作用。

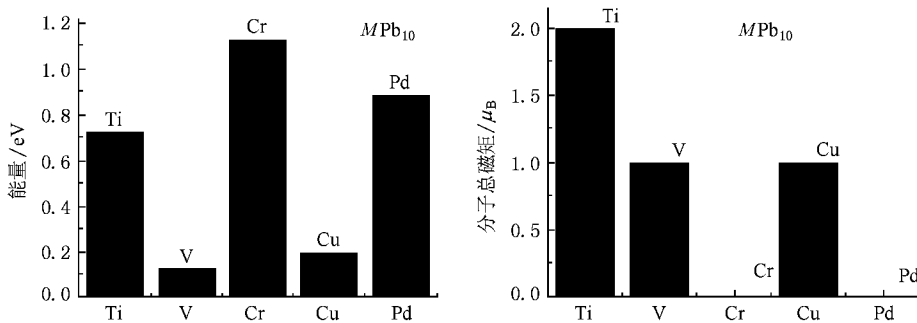


图 4 基态 MPb_{10} 团簇的能隙和分子总磁矩

- [1] King R B , Silaghi-Dumitrescu I , Lupan A 2005 *Inorg. Chem.* **44** 3579
- [2] Janssens E , Gruene P , Meijer G , Wöste L , Lievens P , Fielicke A 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 063401
- [3] Kroto H W , Heath J R , O'Brien S C , Curl F R , Smalley R E 1985 *Nature* **318** 162
- [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] Bloomfield L A , Deng J , Zhang H , Emmert J W 2000 *Proc. Int. Symp. Cluster. Nanostruct. Interfaces* 131
- [10] Deng K M , Yang J L , Xiao C Y , Wang K L 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11907
- [11] Xiao C Y , Yang J L , Deng K M , Wang K L 1997 *Phys. Rev. B* **55** 3677
- [12] Yang J L , Toigo F , Wang K L , Zhang M H 1994 *Phys. Rev. B* **50** 7173
- [13] Ohara M , Koyasu K , Nakajima A , Kaya K 2003 *Chem. Phys. Lett.* **371** 490
- [14] Goicoechea J M , Sevov S C 2005 *J. Am. Chem. Soc.* **127** 7676
- [15] Kumar V , Singh A , Kawazoe Y 2004 *Nano Lett.* **4** 677
- [16] Khanna S , Rao B , Jena P 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 16803
- [17] Kumar V 2006 *Computational Materials Science* **36** 1
- [18] Lu J , Nagase S 2003 *Chem. Phys. Lett.* **372** 394
- [19] Miyazaki T , Hiura H , Kanayama T 2002 *Phys. Rev. B* **66** 121403
- [20] Hagelberg F , Xiao C , Lester W 2003 *Phys. Rev. B* **67** 035426
- [21] 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
- [22] Cui L F , Huang X , Wang L M , Li J , Wang L S 2006 *J. Phys. Chem. A* **110** 10169
- [23] Spiekermann A , Hoffmann S D , Fössler T F 2006 *Angew. Chem. Int. Ed.* **45** 3459
- [24] San D 1996 *Dmol. Biosym. Technologies CA*
- [25] Tan C L , Cai W , Tian X H 2006 *Chin. Phys.* **15** 2718
- [26] Chen X , Lu G L , Tang C M , Deng K M , Tan W S 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 5216 (in Chinese) [陈 宣、卢功利、唐春梅、邓开明、谭伟石 2007 物理学报 **56** 5216]
- [27] Becke A D 1988 *J. Am. Chem. Phys.* **88** 1053
- [28] Perdew J P , Wang Y 1992 *Phys. Rev. B* **45** 13244
- [29] Kohn W , Sham L J 1965 *Phys. Rev. A* **140** 1133

Density functional calculation of the geometric and magnetic properties of MPb_{10} ($M = Ti, V, Cr, Cu, Pd$) clusters^{*}

Yang Jian Wang Ni-Ying Zhu Dong-Jiu Chen Xuan Deng Kai-Ming[†] Xiao Chuan-Yun[‡]

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

(Received 15 September 2008 ; revised manuscript received 17 October 2008)

Abstract

The geometric and magnetic properties of MPb_{10} ($M = Ti, V, Cr, Cu, Pd$) clusters with four probable isomers have been studied using the generalized gradient approximation based on density functional theory. It was found that the D_{4d} structures of MPb_{10} ($M = Ti, V, Cr, Cu, Pd$) have the highest binding energy and largest energy gaps among the four possible isomers, indicating that the D_{4d} structure is the ground states of MPb_{10} cluster with high kinetical stability. The magnetism study shows that the ground states of $TiPb_{10}$, VPb_{10} and $CuPb_{10}$ clusters have $2 \mu_B$, $1 \mu_B$ and $1 \mu_B$ magnetic moments, respectively. For $M = Ti$ and Cu , the magnetic ordering of MPb_{10} clusters is in a weak ferromagnetic arrangement between M and Pb atoms, while there is both weak ferromagnetic and weak antiferromagnetic arrangements between Cu and Pb atoms for the $CuPb_{10}$ cluster. On the other hand, there is no magnetic moment in the $CrPb_{10}$ and $PdPb_{10}$ clusters. Thus, the magnetic properties of MPb_{10} clusters could be tuned by doping different transition metal atoms into Pb_{10} cage.

Keywords : geometric structure , magnetism , density functional calculations

PACC : 3640B , 7500 , 7115M

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

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

[‡] Corresponding author. E-mail : chuanyunx@yahoo.com