

• 研究论文 •

锰团簇 Mn_5 和 Mn_6 几何结构与磁性的分析

洪家岁 王 娴 谭 凯 林梦海* 张乾二

(厦门大学化学系固体表面物理化学国家重点实验室 厦门 361005)

摘要 用密度泛函方法对过渡金属 Mn_5 , Mn_6 的各种可能构型, 在 PW91/ZoraTZ2P 水平上进行了理论研究. 计算结果表明: 构型是自旋变化、磁性的敏感因素, Mn_5 最稳定构型为弱铁磁性的三角双锥体(磁矩为 3, D_{3h}). Mn_6 的最稳定构型为铁磁性的畸变八面体(磁矩为 16, C_{4v}). 各种异构体虽然多重度不同, 但每个原子的自旋极化度均在 3 以上. 构型稳定与否取决于原子间的交换耦合作用, 而原子间的这种作用又与自旋极化度的方向、大小息息相关.

关键词 过渡金属团簇; 金属键; 锰

Geometric Structures and Magnetic Analysis of Manganese Clusters Mn_5 and Mn_6

HONG, Jia-Sui WANG, Xian TAN, Kai LIN, Meng-Hai* ZHANG, Qian-Er

(State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract Equilibrium geometries and electronic properties of transition metal clusters (Mn_5 , Mn_6) have been investigated by means of the relativistic density functional approach. Present results show that these clusters exhibit rich structural varieties on the potential energy surfaces, while the spin polarization at each site and the corresponding magnetic moments are highly sensitive to structures. For Mn_5 cluster, the most stable structure is trigonal bipyramid with spin magnetism of 3 μ_B , and Mn_6 cluster has the most stable structure of ferromagnetic octahedron with spin magnetic moment of 16 μ_B . The more stable isomers of Mn_5 and Mn_6 correspond to different orientations of the atomic spins resulting from the interatomic exchange coupling.

Keywords transition metal cluster; metal bond; manganese

锰的小团簇 Mn_x ($x=2\sim6$) 是一类表现自旋较高, 而各原子自旋分布相当复杂的过渡金属簇. Mn_x ($x=2\sim5$) 在低温稀有气体(Ar, Kr, Xe) 氛围的电子自旋共振 ESR 实验中, 测得磁矩数据与原子态相近^[1-3]. 锰团簇在早期 Mn_2 簇的理论研究中就显示出奇特的磁性行为. 首先由 Nesbet^[4] 采用 Hartree-Fock 方法, 交换相关部分采用 Heisenberg 模型, 计算出 Mn_2 的磁性为反铁磁性. 但后来 Harris 和 Jones^[5] 采用 DFT 计算得出 Mn_2 簇的磁性却是铁磁性的, 与 Nesbet 的计算结果相反, 引起人们的关

注. 然后 Nesbet 的预测得到了实验的有力支持, 例如 Mn_2 在稀有气体氛围的 ESR 的研究等等^[1]. 虽然近期大量的密度泛函(含梯度校正) 研究结果更支持 Harris 和 Jones^[6-11] 的 Mn_2 簇的磁性为铁磁性, 但不是实验结果所显示的反铁磁性, 并且大部分计算结果表明 Mn_x ($x=3\sim5$) 的磁矩大约为 5 μ_B /atom. 而精度较高的 CASPT2 计算表明 Mn_2 为反铁磁耦合, 验证了 ESR 实验的结果^[12]. Stern-Gerlach 磁偏转实验发现 Mn_x 簇 $x=11\sim99$ 时的磁性也为铁磁性^[13]. 然而最新的 DFT 计算却发现

* E-mail: linmh@xmu.edu.cn; Fax: 0592-2184708.

Received July 20, 2005; revised November 1, 2005; accepted January 24, 2006.

国家自然科学基金(Nos. 90206038, 20373053 和 20503021)资助项目.

中等尺寸的锰簇 Mn_x ($x=13, 15, 19, 23$) 磁性为反铁磁性的构型要比磁性为铁磁性的稳定得多。众所周知锰晶体中最稳定的 α -Mn 结构的磁性是反铁磁性的。根据我们对 Mn_3 和 Mn_4 团簇计算发现, 构型对磁性影响相当大, 以往 Mn 簇铁磁性的理论计算差异较大, 与实验对照有许多争议, 这可能因为这些锰团簇计算仅限于某个构型, 磁性理论计算与实验测定未必是同一构型, 而金属小团簇本身处于亚稳态, 各种构型能量相差不大, 都有一定的出现几率, 不同构型导致结果差异很大。本文拟对 Mn_5 和 Mn_6 团簇构型对磁性的影响作一分析。

1 计算方法

本课题组在过渡金属团簇的研究中先后尝试了 CASSCF, B3LYP, DFT 等各种方法。CASSCF 计算精度高, 但只能计算 4~6 个金属原子。B3LYP 方法结果不甚理想。DFT 方法也比较了各种交换相关势。最后选择 ADF 程序^[14], GGA 部分 XC 函数为 PW91^[15]。研究步骤: 首先根据拓扑学确定原子团簇可能的几何构型, 使用 ZORA TZ2P 基组对可能的几何构型进行优化计算, 并用振动频率验证计算构型存在的可能性, 最后讨论各构型的相关性质。

2 结果与讨论

对于 Mn_5 原子簇, 得到了三角双锥、五边形、平面网格和环链型等稳定构型(如图 1)。

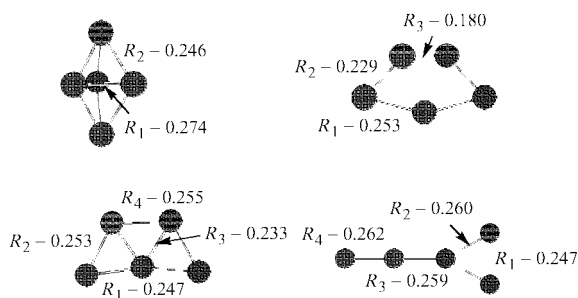


图 1 Mn_5 的几何结构(nm)

Figure 1 Calculated equilibrium structures of Mn_5 (in nm)

三角双锥体(D_{3h})共获得 5 种多重度。其中结合能最大的构型自旋多重度为 4, 与文献[16]计算结果一致(由于 DFT 方法限制, 计算的自旋多重度有一定污染, 仅作定性讨论, 文中所提自旋多重度和磁矩均指其在 z 方向上分量)。该体系结合能为 -1.31 eV/atom, 侧棱 R_2 键长为 0.246 nm, 电荷重叠集居为 0.19, 位于三角形平面的 Mn 之间距离 R_1 为 0.274 nm, 电荷集居仅 0.08, 表明中间平面三个原子两两之间仅有微弱的相互作用。分析其

自旋分布, 发现两端原子与中间原子的自旋极化度分别为 4.8, 4.2, 但方向相反相互抵消, 致使构型的磁性为弱铁磁性。并且我们也发现该构型的原子间距对磁极化度有极大的影响, 三角平面上 Mn—Mn 原子相距较远 (0.274 nm), 则自旋极化方向相同, 两端原子与平面上原子相距较近(0.246 nm)则自旋极化方向相反。14 重态的结合能为 -1.05 eV/atom, 侧棱键长为 0.243 nm, 位于三角形平面的 Mn 之间距离为 0.214 nm, 电荷重叠集居为 0.17~0.18, 电荷均匀分布。而其自旋分布为顶点原子 $4.0 \uparrow$, 中间原子仅为 $1.7 \uparrow$, 二者方向相同但中间原子的自旋极化度偏小, 平面的排斥小, 所以是两端拉长的锥体。对 18, 20, 22 重态的构型, 结合能依次增加, 分别为 -1.04 , -1.11 , -1.23 eV/atom。这三个构型中侧棱均有较强的成键作用, 而三角平面 Mn 原子之间成键作用较弱, 比较它们自旋极化度分布可知, 中间原子的自旋极化度随着多重度的增大而升高, 排斥力增大, 致使电荷重叠集居越来越小, 成键越来越弱。

Mn_5 平面构型的结合能均偏小, 约为 -1.0 eV/atom。平面构型中有五边形、网格型和环链型。其中五边形仅得到 14 重态, 在该构型中, 其短键 R_3 长为 0.180 nm, 电荷重叠集居为 0.57。其相邻的两个键 R_2 键长为 0.229 nm, 电荷重叠集居为 0.27。而长键 R_1 键长为 0.253 nm, 电荷重叠集居为 0.29。从自旋分布看, 短键 R_3 的两个原子自旋接近 0, 而成键较强, 键长很短。另外三个原子的自旋极化度约为 $4.2 \uparrow \sim 4.3 \uparrow$, 而相互间的键长较长。网格型得到了两个多重态, 为 20 和 22 重态。网格型中有五个较强键 $R_{1(2)}, R_{2(2)}, R_4$ 和两个较弱键 $R_{3(2)}$ 。从自旋分布看, 中间原子与其它四个原子均有成键。中间原子自旋极化度由 $2.4 \uparrow (2S+1=20)$ 升至 $3.6 \uparrow (2S+1=22)$, 而其它四个原子均在 $4.0 \uparrow \sim 4.4 \uparrow$ 之间。

另一种 C_{2v} 构型可以看成是由三元环接上 Mn_2 原子对得到。该构型仅得到 24 重态, 其结合能为 -0.82 eV/atom。构型中三元环的两个 R_2 键长为 0.260 nm, R_1 键长为 0.247 nm, 电荷重叠集居均为 0.32, 与环相连的 R_3 键长为 0.259 nm, 电荷重叠集居为 0.19, 末端 R_4 键长为 0.262 nm, 电荷重叠集居为 0.15, 各个原子上的自旋极化度为 $4.3 \uparrow \sim 4.7 \uparrow$ 。综合平面构型的结果, 发现平面构型中有强弱键交替的现象。

比较各种构型的结合能, 三角双锥构型出现几率最高, 其次为网格型, 再次为五边形, 而环链型出现几率最小。 Mn_5 中没有得到线型构型(表 1)。

Mn_6 原子簇(见图 2)计算获得的稳定构型分别是畸变的八面体, 还有船型及扁平状的五角锥体, 没有得到平面型和线型的构型。其中畸变八面体出现的几率最

表 1 Mn_5 异构体的相关性质比较
Table 1 Comparison of characters for various Mn_5 cluster

Structure	Spin multiplet	Bond length/nm (Mulliken population)	$E_{\text{bind}}/\text{eV}$	Frequency/ cm^{-1}
D_{3h} 三角双锥	4	R_1 0.274 (0.08)	-1.31	51.7(2), 103.4, 120.9
		R_2 0.246 (0.19)		130.6(2), 140.5(2), 219.7
	14	R_1 0.214 (0.18)	-1.05	131.5(2), 159.9, 166.3(2)
		R_2 0.243 (0.17)		204.3(2), 213.1, 408.0
	18	R_1 0.227 (0.10)	-1.04	152.4(2), 185.4(2), 210.1
		R_2 0.247 (0.20)		269.4, 357.7, 454.2(2)
20	R_1 0.248 (0.09)	-1.11	119.2(2), 136.7(2), 197.0	
	R_2 0.255 (0.21)		215.0(2), 234.6, 304.7	
22	R_1 0.256 (0.07)	-1.23	113.3(2), 172.9(2), 183.4	
	R_2 0.257 (0.22)		216.3, 269.9, 600.7(2)	
C_{2v} 五边型	14	R_1 0.253 (0.29)	-0.96	35.7, 81.6, 112.2
		R_2 0.229 (0.27)		116.7, 158.7, 219.8
		R_3 0.180 (0.57)		244.9, 260.1, 424.1
C_{2v} 网格型	20	R_1 0.247 (0.26)	-0.98	34.3, 49.8, 92.3
		R_2 0.253 (0.21)		133.9, 160.5, 168.9
		R_3 0.233 (0.18)		206.9, 282.6, 537.4
		R_4 0.255 (0.31)		
	22	R_1 0.248 (0.24)	-1.09	36.7, 47.7, 94.9
		R_2 0.256 (0.24)		152.4, 162.4, 178.8
24	R_1 0.247 (0.32)	-0.82	8.7, 11.0, 32.4	
	R_2 0.260 (0.32)		46.4, 97.8, 110.1	
	R_3 0.259 (0.19)		148.8, 223.0, 265.1	
	R_4 0.262 (0.15)			

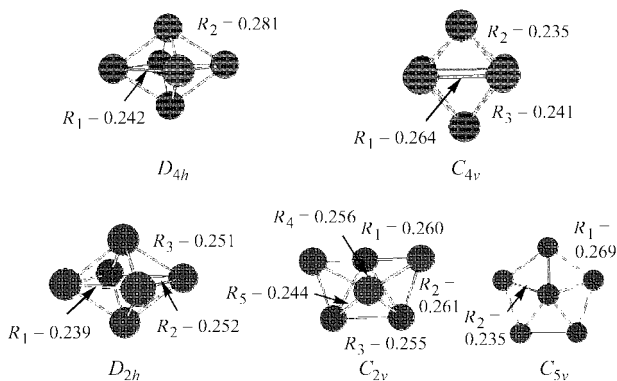


图 2 Mn_6 的几何结构(nm)

Figure 2 Calculated equilibrium structures of Mn_6 (in nm)

大, 船型、正八面体和五角锥体次之。

八面体构型中较稳定构型并不是对称性最高的 O_h 构型, 而是点群对称性为 D_{4h} , C_{4v} 和 D_{2h} 畸变八面体. 其中高对称性的 O_h 构型得到了 1, 3 重态, 由于各个原子对称等同, 所分配的自旋极化度方向相同并且平均化, 结合能都较低。

D_{4h} 构型总共得到 3 个多重态. 其中自旋多重态 13 结合能较大, 为 -1.50 eV/atom, 中间平面四个原子间距 R_1 为 0.242 nm, 电荷重叠集居仅为 0.10, 成键较弱。

侧棱键长 0.281 nm, 电荷重叠集居为 0.13, 构型呈现出两端拉长的八面体形. 从自旋分布看, 顶点原子与中间平面原子的自旋极化度分别为 $3.3 \downarrow$, $4.6 \uparrow$. 另外 19, 21 重态的构型(见表 2), 呈现出两端压扁的畸变八面体形。

C_{4v} 畸变八面体构型得到了四个多重态, 其中 17 重态结合能最大, 为 -1.51 eV/atom. 构型中间的四个原子间距 R_1 为 0.264 nm, 电荷重叠集居为 0.20, 侧棱 R_2 键长为 0.235 nm, 电荷重叠集居为 0.21, 侧棱 R_3 键长为 0.241 nm, 电荷重叠集居为 0.18, 这三种键键长虽不一样, 但电荷重叠集居都比较大, 说明该原子簇中原子间成键较强, 基本是离域键. 从自旋极化度分布看, 中间平面的四个原子、顶端原子和底端原子的自旋极化度分别为 $4.12 \uparrow$, $4.83 \downarrow$, $4.37 \uparrow$. 顶端原子与中间原子的自旋极化方向相反, 降低二者间电子交换相关作用, 同时也降低了顶端原子与中间原子间的排斥作用, 致使构型中该侧棱 R_2 键长为最短(0.235 nm). 而 9, 13 重态的构型结合能均为 -1.50 eV/atom, 并且顶端原子与中间平面原子自旋极化方向相反, 但 9 重态构型原子自旋极化度分布比较平均, 构型结构也较接近 O_h 构型, 而 13 重态构型原子自旋极化度分布相差较大, 外观为两端压扁的

表2 Mn₆异构体的相关性质比较
Table 2 Comparison of characters for various Mn₆ cluster

Structure	Spin multiplet	Bond length/nm (Mulliken population)	$E_{\text{bind}}/\text{eV}$	Frequency/cm ⁻¹
O_h	1	R_1 0.216 (0.25)	-1.02	194.9(3), 377.2(3), 454.7, 490.7(2), 1599.7 (2)
	3	R_1 0.217 (0.23)	-1.09	204.6(2), 279.1(2), 307.9(3), 371.0(3), 453.3
D_{4h}	13	R_1 0.242 (0.10)	-1.50	92.0(2), 112.7, 122.0, 130.7, 132.5, 146.7, 158.0(2), 196.2(2), 230.1
		R_2 0.281 (0.13)		
	19	R_1 0.254 (0.21)	-1.21	81.9(2), 96.0(2), 192.2, 195.1, 206.9, 211.3, 297.7, 302.2, 347.3 (2)
		R_2 0.232 (0.13)		
	21	R_1 0.246 (0.18)	-1.16	67.5(2), 184.3, 207.1, 235.5, 246.9(2), 336.4, 377.8, 388.8, 531.6(2)
		R_2 0.238 (0.17)		
C_{4v}	09	R_1 0.253 (0.22)	-1.50	16.3(2), 116.7, 128.0, 132.4(2), 140.5(2), 142.7, 171.2, 210.2, 250.3
		R_2 0.244 (0.15)		
		R_3 0.248 (0.14)		
	13	R_1 0.282 (0.10)	-1.50	88.1(2), 107.6, 123.1, 130.7, 133.1, 147.8, 157.6(2), 193.7(2), 229.5
		R_2 0.244 (0.13)		
		R_3 0.241 (0.13)		
	17	R_1 0.264 (0.20)	-1.51	117.3(2), 117.4, 119.0, 149.4, 183.4(2), 186.8, 194.3, 222.6(2), 257.9
		R_2 0.235 (0.21)		
		R_3 0.241 (0.18)		
	25	R_1 0.263 (0.17)	-1.37	90.6(2), 106.3, 138.5, 141.4(2), 147.7, 197.5, 211.3, 281.2, 450.0(2)
		R_2 0.269 (0.18)		
		R_3 0.241 (0.22)		
D_{2h}	7	R_1 0.239 (0.17)	-1.48	65.5, 86.9, 102.8, 120.6, 129.0, 135.2, 136.8, 144.7, 162.5, 179.3, 191.3, 254.5
		R_2 0.252 (0.21)		
		R_3 0.251 (0.13)		
	13	R_1 0.243 (0.13)	-1.50	88.7, 91.1, 107.8, 120.0, 130.5, 132.6, 144.3, 156.4, 158.9, 192.1, 195.7, 230.4
		R_2 0.281 (0.10)		
		R_3 0.242 (0.13)		
	17	R_1 0.236 (0.20)	-1.35	109.6, 111.3, 116.5, 149.4, 156.0, 158.3, 174.5, 198.6, 205.1, 207.9, 208.1, 280.0
		R_2 0.276 (0.07)		
		R_3 0.237 (0.20)		
C_2 船型	9	R_1 0.260 (0.14)	-1.50	42.3, 78.4, 85.3, 89.8, 123.7, 141.8, 142.8, 148.0, 164.1, 214.9, 218.3, 227.4
		R_2 0.261 (0.14)		
		R_3 0.255 (0.21)		
		R_4 0.256 (0.07)		
		R_5 0.244 (0.13)		
	17	R_1 0.239 (0.19)	-1.27	49.0, 61.0, 79.4, 95.5, 99.8, 133.9, 138.4, 141.2, 169.4, 219.1, 235.7, 320.9
		R_2 0.279 (0.12)		
		R_3 0.272 (0.16)		
		R_4 0.216 (0.09)		
		R_5 0.248 (0.13)		
	21	R_1 0.247 (0.21)	-1.35	67.0, 76.3, 125.4, 127.7, 170.0, 173.2, 175.0, 176.2, 197.3, 232.8, 240.1, 373.1
		R_2 0.270 (0.14)		
R_3 0.258 (0.21)				
R_4 0.200 (0.01)				
R_5 0.244 (0.12)				
C_{5v}	25	R_1 0.269 (0.21)	-1.30	40.0(2), 78.1, 131.1(2), 155.4, 155.4, 188.8(2), 239.6, 302.3(2)
		R_2 0.235 (0.18)		

八面体构型.

点群对称性为 D_{2h} 的畸变八面体总共得到 3 个多重态, 7, 13 重态的结合能较大, 分别为 -1.48, -1.50 eV/atom. 根据对称性, 构型中具有三组每组两个等同

的原子. 从自旋极化度分布看, 7 重态的原子自旋极化度分别为(A) 4.2 ↑, (B) 3.4 ↑, (C) 4.5 ↓, 而每两组四个原子则形成一个菱形平面, 整体构型近似于两端拉长的畸变八面体. 其键长分别为(AB) $R_3 = 0.251$ nm, (BC)

$R_1=0.239$ nm, (CA) $R_2=0.252$ nm, 电荷重叠集居分别为 0.13, 0.17, 0.21. 对于 13, 17 重态, 其构型情况与 7 重态不太一样, 外观为压扁的八面体, 原子间键合的程度也较弱.

比较以上畸变八面体的结合能, 我们发现共有六个比较稳定的构型(见图 3), 分别为 D_{4h} 的 13 重态, C_{4v} 的 9, 13, 17 重态和 D_{2h} 的 7, 13 重态. 这些构型自旋极化度分布非常相似, 均在 3.3~4.8 之间, 大部分构型呈现两端压扁的八面体特征. 同时我们也发现从不同对称性的初始猜测出发, 得到的 D_{4h} 的 13 重态, C_{4v} 的 13 重态还有 D_{2h} 的 13 重态的计算结果非常接近, 外观构型也都是两端压扁的八面体, 键长和电荷重叠集居几乎一样, 结合能相差无几, 频率相互类似. 除了 D_{2h} 的原子自旋极化度分布不太一样(C_{4v} , D_{4h} 等构型的中间平面上原子的自旋极化度方向相同, D_{2h} 的中间平面上两对原子自旋极化度方向相反且值相差较大), 在计算的误差内, 以上三个构型可视为同一构型.

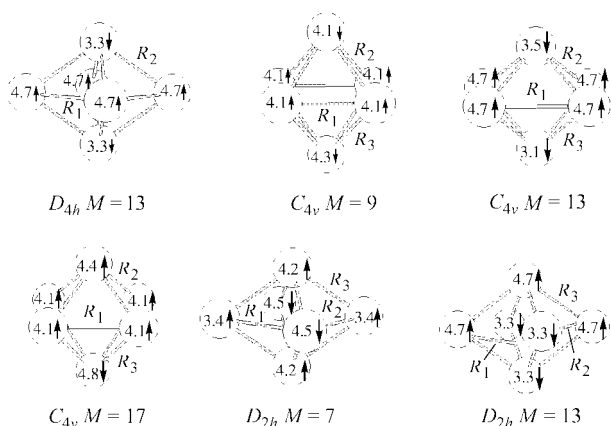


图 3 Mn_6 的异构体几何结构示意图(M =多重度)

Figure 3 Geometry structures of various Mn_6 clusters (M =spin multiplicity)

点群对称性为 C_{2v} 的船型得到了 3 个多重态. 如图构型中位置在上面的四个原子, 可视为菱形对折得到的, 其对折处的键 R_4 的电荷重叠集居均不超过 0.09, 成键较弱. 位置在下面的两个原子与上面的原子两两成键, 整体构型类似船型. 其中 9 重态结合能较大, 为 -1.50 eV/atom, 其上面四个原子的自旋极化度方向都向上.

点群对称性为 C_{5v} 的扁平状的五角锥体仅得到了 25 重态, 其结合能较低, 构型呈压扁的锥形, 自旋极化度

分布有明显不同, 顶点原子 $1.7\uparrow$, 平面原子 $4.5\uparrow$. 同时我们也尝试了平面的点群对称性 D_{5h} 网格型, 计算结果显示其结合能较低, 且有多重虚频.

3 结论

锰团簇的电子结构非常复杂, 具有许多能量相近, 不易区分的稳定点, 稳定点的构型大多是紧密结合的立体构型. 对于能量接近兼并的体系, 电子态的稳定性还与核振动的电核耦合相关, 目前计算尚未考虑, 在进一步的研究中将给予考虑. 锰团簇 Mn_5 , Mn_6 多数构型显现出铁磁性, 原子上的自旋极化度为 3~4, 接近原子态的 $5 \mu_B/\text{atom}$, 且随着原子簇的增大, 磁性变化呈现递减的现象. 构型中, 相邻原子自旋方向相同斥力增大, $Mn-Mn$ 键拉长, 反之自旋方向相反, 引力增大, $Mn-Mn$ 键缩短, 键合加强.

References

- 1 VanZee, R. J.; Baumann, C. A.; Weltner, W. Jr. *J. Chem. Phys.* **1981**, 74, 6977.
- 2 VanZee, R. J.; Baumann, C. A.; Bhat, S. V.; Weltner, W. Jr. *J. Chem. Phys.* **1982**, 76, 5636.
- 3 Baumann, C. A.; VanZee, R. J.; Bhat, S. V.; Weltner, W. Jr. *J. Chem. Phys.* **1983**, 78, 190.
- 4 Nesbet, R. K. *Phys. Rev. A* **1964**, 135, 460.
- 5 Harris, J.; Jones, R. O. *J. Chem. Phys.* **1979**, 70, 830.
- 6 Nayak, S. K.; Jena, P. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 289, 473.
- 7 Nayak, S. K.; Rao, B. K.; Jena, P. *J. Phys.: Condens. Matter* **1998**, 10, 10863.
- 8 Pederson, M. R.; Reuse, F.; Khanna, S. N. *Phys. Rev. B* **1998**, 58, 5632.
- 9 Nayak, S. K.; Nooijen, M.; Jena, P. *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 9853.
- 10 Desmarais, N.; Reuse, F. A.; Khanna, S. N. *J. Chem. Phys.* **2000**, 112, 5576.
- 11 Briere, T. M.; Sluiter, M. H. F.; Kumar, V.; Kawazoe, Y. *Phys. Rev. B* **2002**, 66, 064412.
- 12 Wang, B. W.; Chen, Z. D. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 387, 395.
- 13 Knickelbein, M. B. *Phys. Rev. Lett.* **2001**, 86, 5255.
- 14 Velde, G. T.; Bickelhaupt, F. M.; Baerends, E. J.; Guerra, C. F. *J. Comput. Chem.* **2001**, 22, 931.
- 15 Perdew, J. P.; Wang, Y. *Phys. Rev. B* **1992**, 45, 13244.
- 16 Bobadova-Parvanova, P.; Jackson, K. A.; Srinivas, S.; Horoi, M. *Phys. Rev. A* **2003**, 67, 061202.