

4-氰基苯胺和4,5-二氨基邻苯二腈夹钒原子三明治团簇的结构和磁学性质

宋叶刚¹, 方世超¹, 高云^{2*}, 黄忠兵^{1*}

¹湖北大学物理与电子科学学院, 湖北 武汉

²湖北大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉

Email: *gaoyun@hubu.edu.cn, *huangzb@hubu.edu.cn

收稿日期: 2021年3月25日; 录用日期: 2021年4月29日; 发布日期: 2021年5月6日

摘要

本文使用第一性原理计算方法研究了极性苯分子4-氰基苯胺和4,5-二氨基邻苯二腈夹钒原子三明治团簇的结构和磁学性质。计算结果表明三明治团簇中极性苯分子以反铁电形式排列, 且钒-钒平均间距随着分子层数的增加显著减小。团簇的热力学稳定性随着分子层数的增加逐渐减小, 但迅速趋于平稳。极性苯分子构成的团簇呈现半金属或者是金属性质, 而它们的磁基态及其稳定性强烈地依赖于分子层数, 这与苯分子构成的团簇存在很大的差异。本文的研究结果对于调控有机分子和过渡金属原子复合物的磁电特性具有重要的借鉴作用。

关键词

第一性原理, 三明治团簇, 过渡金属, 极性分子, 磁性

Structural and Magnetic Properties of Sandwich Clusters Consisted of Vanadium and 4-Aminobenzonitrile and 4,5-Diaminophthalonitrile

Yegang Song¹, Shichao Fang¹, Yun Gao^{2*}, Zhongbing Huang^{1*}

¹Faculty of Physics and Electronic Technology, Hubei University, Wuhan Hubei

²School of Materials Science and Engineering, Hubei University, Wuhan Hubei

Email: *gaoyun@hubu.edu.cn, *huangzb@hubu.edu.cn

*通讯作者。

文章引用: 宋叶刚, 方世超, 高云, 黄忠兵. 4-氰基苯胺和4,5-二氨基邻苯二腈夹钒原子三明治团簇的结构和磁学性质[J]. 凝聚态物理学进展, 2021, 10(2): 56-65. DOI: 10.12677/cmp.2021.102007

Received: Mar. 25th, 2021; accepted: Apr. 29th, 2021; published: May 6th, 2021

Abstract

In this paper, the structural and magnetic properties are studied by the first-principle method for the sandwich clusters consisted of polar benzene molecules 4-cyananiline and 4, 5-diamino-phthalonitrile with vanadium. The calculated results show that the polar benzene molecules in the sandwich cluster are arranged in the antiferroelectric form, and the average vanadium-vanadium spacing decreases significantly with the increase of molecular layer number. The thermal stability of the cluster decreases gradually with the increase of molecular layer number, but tends to be stable rapidly. The clusters containing polar molecules exhibit a half-metallic or metallic property, and their magnetic ground states, as well as their stability, are strongly dependent on the number of molecular layers, which is very different from those containing benzene molecule. The results of this study are useful for regulating the magnetoelectric properties of organic molecules and transition metal complexes.

Keywords

First Principle, Sandwich Cluster, Transition Metal, Polar Molecule, Magnetism

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

1952年 Wilkinson 和 Fishcher 合作确定了二茂铁 FeCp_2 的化学结构[1], 由此开启了金属夹心三明治团簇研究的序幕。迄今为止已有很多不同种类的金属夹心三明治团簇结构被实验合成或者理论研究。在金属夹心三明治团簇中, 我们将其中的环状化合物称为配体, 配体种类从早期的 C_5H_5 到苯环 C_6H_6 再到 C_7H_7 、 C_8H_8 等有机环状分子。1995年, Kaya 和 Nakajima [2]课题组使用激光蒸发技术合成了稳定的线性苯夹钒三明治团簇结构 $\text{V}_n\text{Bz}_{n+1}$ ($\text{Bz} = \text{benzene} = \text{C}_6\text{H}_6$)。上世纪末, Kurikawa [3]等研究者对过渡金属和苯环组成的三明治团簇结构进行了实验研究分析。随后的研究扩展到双环有机结构配体, 比如萘环 C_{10}H_8 。Li 等对 $\text{V}_{n-1}\text{Np}_n$ ($n = 2\sim 5$)团簇结构和一维无限长纳米线结构进行了理论分析和研究[4]。随着研究的深入, 无机环状配体也进入了研究者的视野, 将无机环状化合物环硼氮烷 $\text{B}_4\text{N}_4\text{H}_8$ 和 C_{60} 作为配体研究金属夹心三明治团簇的结构与性质。有研究者还对 $\text{Eu}_n(\text{B}_4\text{N}_4\text{H}_8)_{n+1}$ ($n = 1\sim 4$)及其一维纳米线的结构和电子性质进行了系统的研究[5]-[23]。

有趣的是, 在对金属夹心团簇的研究中发现, 它们的几何结构主要决定于夹心金属的种类, 早期研究的(Sc , V , Ti)与苯分子构成的团簇多为线性多层结构, 后期研究的(Fe , Co , Ni)构成的团簇多为米团结构。我们研究金属夹心三明治团簇是由于其在自旋电子学、分子识别, 生物传感器等方面具有广泛的应用潜力。

我们在苯分子夹钒原子三明治团簇的基础上, 将极性苯分子(4-氰基苯胺、4,5-二氨基邻苯二腈)作为配体与钒原子构建三明治团簇, 并对其结构和磁学特性进行了系统的研究。在下面的讨论中, 4-氰基苯胺简称为 $\text{C}_7\text{N}_2\text{H}_6$ 或者单 CN 分子, 4,5-二氨基邻苯二腈简称为 $\text{C}_8\text{N}_4\text{H}_6$ 或者双 CN 分子。我们一方面探究

官能团修饰对磁性的影响, 另一方面探究极性分子在三明治结构中的排列行为。本研究不仅有助于丰富配体种类, 而且为寻找具有新颖磁电性质的有机材料提供了一条途径。

2. 研究方法

所有计算均采用了 DFT 计算程序——Dmol³, 以 Dmol³ 的 2017 版本为主程序, 计算采用广义梯度近似下的 PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) 交换关联泛函[24]。对结构进行优化时, K 点选择 $1 \times 1 \times 1$, 截断能设置为 450 eV, 能量收敛判据设置为 10^{-5} eV, 力的收敛判据设置为 2×10^{-3} eV/Å, 对各个结构计算充分弛豫得到收敛结构。我们随后对各结构采用 Gaussian 16w 进行验证, 所有体系采用密度泛函理论的 B3LYP 方法以及 6-311G** 基组, 精度采用 Gaussian 16w 的默认精度, 对所有团簇结构充分地进行弛豫得到能量更稳定的基态结构。两种计算结果在排除了基组和计算方法的误差之后其结果质量等价。

3. 结果与讨论

3.1. 极性苯分子 C₇N₂H₆ 夹钒原子三明治团簇结构

首先, 我们构建了双层三明治团簇结构 V(C₇N₂H₆)₂, 即由两个 C₇N₂H₆ 分子夹一个钒原子。因为我们采用的是极性苯分子 C₇N₂H₆, 所以我们考虑团簇构型可能呈现铁电排列或者是反铁电排列: 前者对应于第一层的 C₇N₂H₆ 分子的 -CN 正对第二层的 -CN, 第一层的 -NH₂ 正对第二层的 -NH₂; 后者对应于第一层的 C₇N₂H₆ 分子的 -CN 正对第二层的 -NH₂, 第一层的 -NH₂ 正对第二层的 -CN。我们进一步考虑团簇的构型也可能在第一层和第二层之间有一定的偏转角, 所以在正对的基础上均加上 15° 和 30° 的偏转角。我们由这些构型作为初始构型进行充分的弛豫。在本文中, 我们将一层分子中 -CN 官能团的碳和氮原子以及另一层分子中 -CN 官能团的碳原子组成一个平面, 则另一层分子中 C≡N 键与该平面所形成的角度称为两层分子之间的偏转角。计算结果表明初始为铁电排列及其偏转 15° 和 30° 的三个构型经几何优化后偏转角依次变为 5.966°、0.502° 和 70.855°; 初始为反铁电排列及其偏转 15° 和 30° 的三个构型经几何优化后偏转角依次变为 4.3°、7.633° 和 1.483°。对比以上六个优化构型的能量发现, 偏转角为 4.3° 的构型具有最低能量, 因而最为稳定。据此确定了基态为反铁电排列, 其构型如图 1 左上图所示。

对于三层三明治团簇结构 V₂(C₇N₂H₆)₃, 我们继续选择了铁电排列和反铁电排列结构, 对比之后最终得到三层的基态结构仍然呈现反铁电排列。我们观察到相较于双层结构, 分子层间的偏转角变大, 第一层 C₇N₂H₆ 分子与第二层偏转角为 16.5°, 第二层与第三层偏转角为 7.7°, 两个钒原子之间的间距为 3.481 Å, 如图 1 右上图所示。

对于四层 V₃(C₇N₂H₆)₄ 的基态结构, 首尾两层 C₇N₂H₆ 分子几乎正对, 偏转角为 0.79°, 中间夹心的两层偏转角为 3.15°, 两个角度可以认为偏转不大, 而第一层与第二层偏转角为 29.17°, 偏转明显。三个钒原子之间的间距为 3.447 Å 和 3.446 Å, 间距对称, 钒 - 钒平均间距较三层结构缩小, 如图 1 左下图所示。

对于五层 V₄(C₇N₂H₆)₅ 的基态结构, 第一层与第二层偏转角为 9.03°, 第三~四层和第四~五层间偏转角依次为 13.78° 和 6.1°, 第二~三层偏转角为 57.96°, 偏转明显, 整体较为无序。四个钒原子间距依次为 3.470 Å、3.372 Å 和 3.476 Å, 间距对称, 较四层结构钒 - 钒平均间距减小, 如图 1 右下图所示。

3.2. 极性苯分子 C₈N₄H₆ 夹钒原子三明治团簇结构

基于对 C₇N₂H₆ 夹 V 三明治团簇的研究, 在构建双层三明治团簇结构 V(C₈N₄H₆)₂ 时, 我们依旧考虑铁电排列和反铁电排列构型, 并增加在正对基础上各加上 15° 和 30° 的偏转角的初始构型, 然后对这些构型进行充分的弛豫, 最终也确定了 C₈N₄H₆ 夹钒原子双层三明治团簇的基态结构为反铁电结构, 第一层和第二层分子之间的偏转角很小, 仅为 1.49°, 如图 2 左上图所示。

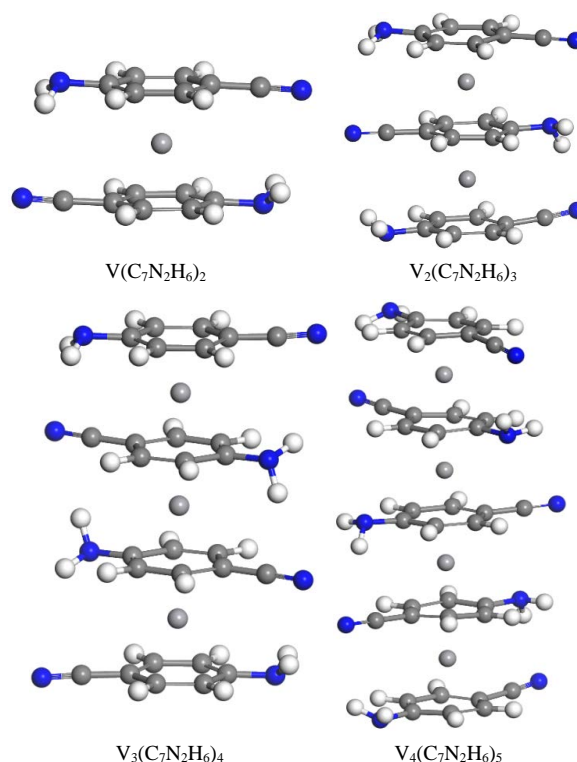


Figure 1. Molecular structure of $V_m(C_7N_2H_6)_n$ ($m = 1\sim 4$, $n = m + 1$)

图 1. $V_m(C_7N_2H_6)_n$ ($m = 1\sim 4$, $n = m + 1$) 团簇的基态分子结构图

对于三层三明治团簇结构 $V_2(C_8N_4H_6)_3$ ，我们选择了铁电排列和反铁电排列构型，得到的基态结构中第一层与第二层 $C_8N_4H_6$ 分子之间偏转角为 32.8° ，第二层与第三层偏转角为 10.2° ，两个钒原子之间间距为 3.489 \AA ，如图 2 右上图所示。

对于四层 $V_3(C_8N_4H_6)_4$ 结构，第一和第二层 $C_8N_4H_6$ 分子几乎正对，之间的偏转角为 1.156° ，第三和第四层之间的偏转角为 3.982° ，而第二和第三层之间的偏转角为 15.89° ，偏转明显，三个钒原子之间的间距为 3.437 \AA 和 3.433 \AA ，间距对称，较三层结构钒 - 钒平均间距缩小，如图 2 左下图所示。

我们继续对五层 $V_4(C_7N_2H_6)_5$ 结构进行了研究，计算结果表明从上到下偏转角依次为 10.44° 、 26.76° 、 10.63° 、 16.56° ，整体较为无序。四个钒原子间距依次为 3.457 \AA 、 3.341 \AA 、 3.451 \AA ，间距较为对称，平均间距较四层结构明显减小，如图 2 右下图所示。

我们采用同样的计算方式和参数设置，计算了苯分子夹钒原子三明治团簇结构作为参照进行对比。表 1 列出了三种三明治团簇从三层到五层的钒 - 钒平均间距。

Table 1. The average V-V spacing of three sandwich cluster structures V_mBz_n , $V_m(C_7N_2H_6)_n$ and $V_m(C_8N_4H_6)_n$ ($m = 1\sim 4$, $n = m + 1$)
表 1. 三种三明治团簇 V_mBz_n 、 $V_m(C_7N_2H_6)_n$ 、 $V_m(C_8N_4H_6)_n$ ($m = 1\sim 4$, $n = m + 1$) 的 V-V 平均间距

(m, n)	V_mBz_n (\AA)	$V_m(C_7N_2H_6)_n$ (\AA)	$V_m(C_8N_4H_6)_n$ (\AA)
(1,2)	—	—	—
(2,3)	3.42	3.481	3.489
(3,4)	3.412	3.446	3.435
(4,5)	3.41	3.439	3.416

从表 1 中我们可以看到三种三明治团簇构型均随着层数的增加, 钒 - 钒平均间距减小, 其中配体为苯分子的三明治团簇结构钒 - 钒平均间距下降很慢, 但是极性分子 $C_7N_2H_6$ 和 $C_8N_4H_6$ 作为配体使得钒 - 钒原子平均间距下降很快, 并且双极性的 $C_8N_4H_6$ 分子对应的钒 - 钒原子平均间距下降最快。我们认为有机官能团-CN 和-NH₂ 引起, 原因在于-CN 电负性较强带负电, 而-NH₂ 电负性较弱带正电, 基态为反铁电性排列的方式让带正电的-NH₂ 和带负电-CN 相互吸引, 从而导致团簇整体层间距减小。这个特征和苯夹钒三明治团簇存在明显差异。

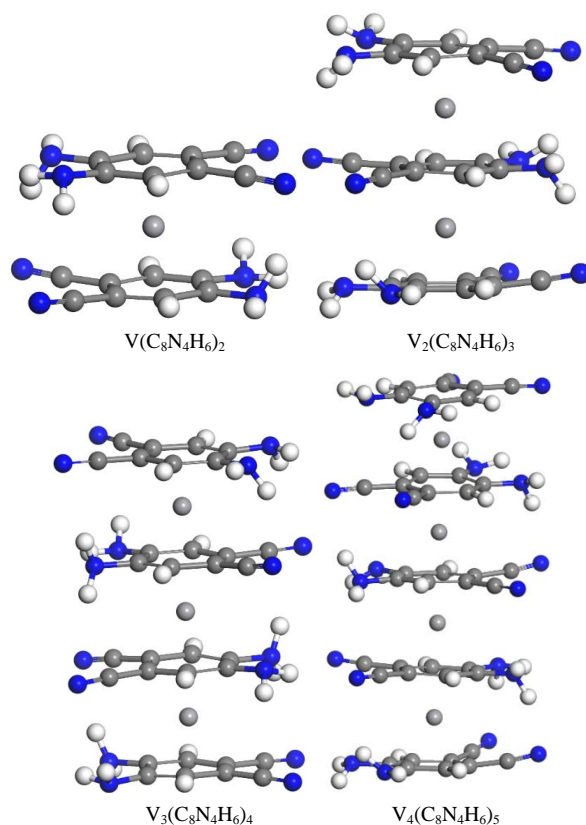


Figure 2. Molecular structure of $V_m(C_8N_4H_6)_n$ ($m = 1\sim 4$, $n = m + 1$)

图 2. $V_m(C_8N_4H_6)_n$ ($m = 1\sim 4$, $n = m + 1$) 团簇的基态分子结构图

3.3. 热力学稳定性

为了研究 V_mBz_n 、 $V_m(C_7N_2H_6)_n$ 、 $V_m(C_8N_4H_6)_n$ ($m = 1\sim 4$, $n = m + 1$) 三种三明治团簇的热力学稳定性, 我们计算了 $m = 1\sim 4$ 层各基态结构的结合能, 团簇的结合能 $E(m, n)$ 定义如下[4]:

$$E(m, n) = \{mE[V] + nE[X] - E[V_mX_n]\} / m$$

其中, m 代表钒原子数, n 代表配体分子数, $E[V]$ 代表优化后的钒原子能量, $E[X]$ 代表三种配体 benzene 分子、 $C_7N_2H_6$ 分子、以及 $C_8N_4H_6$ 分子优化后的能量, $E[V_mX_n]$ 代表优化后 V_mBz_n 、 $V_m(C_7N_2H_6)_n$ 、 $V_m(C_8N_4H_6)_n$ ($m = 1\sim 4$, $n = m + 1$) 团簇结构的能量。计算得到的结合能如图 3(a) 所示。从图中我们可以看到各层结构得到的结合能均为正值, 说明团簇结合过程是放热过程, 因而团簇结构具有较强的稳定性。两种极性分子构型的团簇随着层数的增加, 结合能逐渐减小, 但是减小的速度明显放缓, 并且 $V_4(C_8N_4H_6)_5$ 结合能有较

小幅度的回升。我们可以预判, 随着层数的增加, 减小的速度会更小, 推广到无限长的一维纳米线结构在热力学上也是稳定的。对于两种极性分子构成的三明治团簇结构在相同的层数时, $V_m(C_8N_4H_6)_n$ 结构较于 $V_m(C_7N_2H_6)_n$ 结构结合能较小, 说明在相同层数时, 单 CN 分子和钒组成的三明治团簇结构更加稳定。

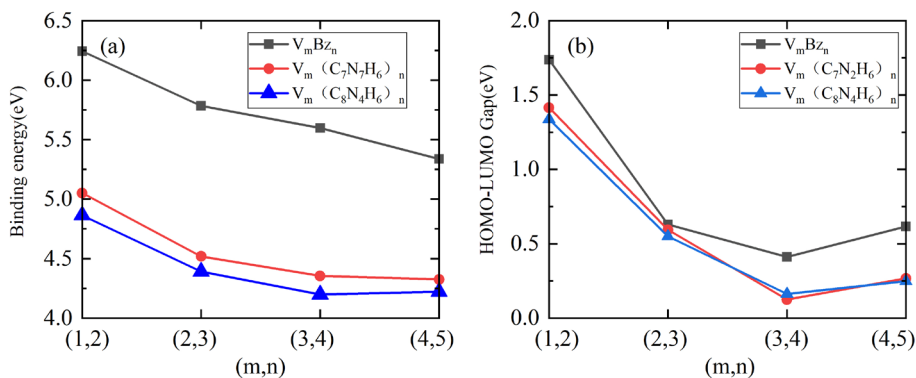


Figure 3. The binding energy (a) and HOMO-LUMO gap (b) of $V_m(Bz)_n$, $V_m(C_7N_2H_6)_n$, and $V_m(C_8N_4H_6)_n$ ($m = 1\sim 4$, $n = m + 1$) sandwich clusters

图 3. $V_m(Bz)_n$ 、 $V_m(C_7N_2H_6)_n$ 和 $V_m(C_8N_4H_6)_n$ ($m = 1\sim 4$, $n = m + 1$) 三明治团簇的结合能(a)和能隙(b)

图 3(b) 显示出三种配体夹钒原子三明治团簇 HOMO-LUMO 能隙及其趋势。这里 HOMO 和 LUMO 分别代表最高占据分子轨道(Highest Occupied Molecular Orbital)和最低未占分子轨道(Lowest Unoccupied Molecular Orbital)。我们发现三种构型从二层增加到四层时能隙都呈下降趋势。能隙越小, 说明电子在外加电场影响的时候从占据轨道激发到空轨道更加容易。三种构型的五层结构相对于四层结构, 能隙均有一定程度的上扬。Wang [25] 研究了苯钒三明治团簇结构, 并发现对于 V_4Bz_5 , Jahn-Teller 效应引起的结构形变使得团簇的对称性降低和轨道简并度下降, 从而导致团簇的能量进一步下降。同理, 极性分子构成的五层 $V_4(C_7N_2H_6)_5$ 和 $V_4(C_8N_4H_6)_5$ 三明治团簇也可能由 Jahn-Teller 效应引起 HOMO-LUMO 能隙的反常上扬。

3.4. 磁学性质

为了研究两种极性配体 $C_7N_2H_6$ 和 $C_8N_4H_6$ 夹钒原子三明治团簇结构的磁学性质, 我们对每个结构都考虑了铁磁(FM)和反铁磁(AFM)两种构型, 计算结果显示两种配体的团簇都是在二、四、五层结构呈铁磁排列, 而在三层三明治团簇结构时呈反铁磁排列, 但是三层结构的铁磁态和反铁磁态之间的能量差均极小, 几近简并。我们将两种构型的计算结果在表 2 中列出, 同时还给出了 $V_m(Bz)_n$ 三明治团簇的结果。

Table 2. Ground magnetic state (GMS), energy difference between AFM and FM states (ΔE_{AFM-FM}), and total magnetic moment (TMM) for a series of $V_m(Bz)_n$, $V_m(C_7N_2H_6)_n$ and $V_m(C_8N_4H_6)_n$ ($n = 1\sim 4$, $m = n + 1$) sandwich clusters

表 2. $V_m(Bz)_n$ 、 $V_m(C_7N_2H_6)_n$ 和 $V_m(C_8N_4H_6)_n$ ($m = 1\sim 4$, $n = m + 1$) 三明治团簇的基态、铁磁和反铁磁态能量差、以及总磁矩

SWC	GMS	ΔE_{AFM-FM} (meV)	TMM (μB)
$V(Bz)_2$	FM	—	1.001
$V_2(Bz)_3$	FM	16.24	2.003
$V_3(Bz)_4$	FM	19.97	2.996
$V_4(Bz)_5$	FM	18.15	4.005

Continued

$V(C_7N_2H_6)_2$	FM	—	1.003
$V_2(C_7N_2H_6)_3$	AFM	-0.76	0
$V_3(C_7N_2H_6)_4$	FM	41.09	3.003
$V_4(C_7N_2H_6)_5$	FM	72.98	3.995
$V(C_8N_4H_6)_2$	FM	—	0.999
$V_2(C_8N_4H_6)_3$	AFM	-2.75	0.001
$V_3(C_8N_4H_6)_4$	FM	48.44	2.999
$V_4(C_8N_4H_6)_5$	FM	84.79	4.006

从表 2 中我们可以看到 $V_m(Bz)_n$ 三明治团簇结构均呈铁磁基态, 每个结构的铁磁基态和最高能量的反铁磁态之间的能量差在 16~20 meV 的范围变化。极性分子构成的 $V_m(C_7N_2H_6)_n$ 和 $V_m(C_8N_4H_6)_n$ 团簇结构除了三层三明治结构基态呈反铁磁态外, 与 $V_m(Bz)_n$ 相类似, 都是随着团簇的尺寸增加, 磁矩也逐渐增加。与 $V_m(Bz)_n$ 团簇显著不同的是, 极性分子构成的两种三明治团簇构型的 ΔE_{AFM-FM} 随着团簇尺寸的增加

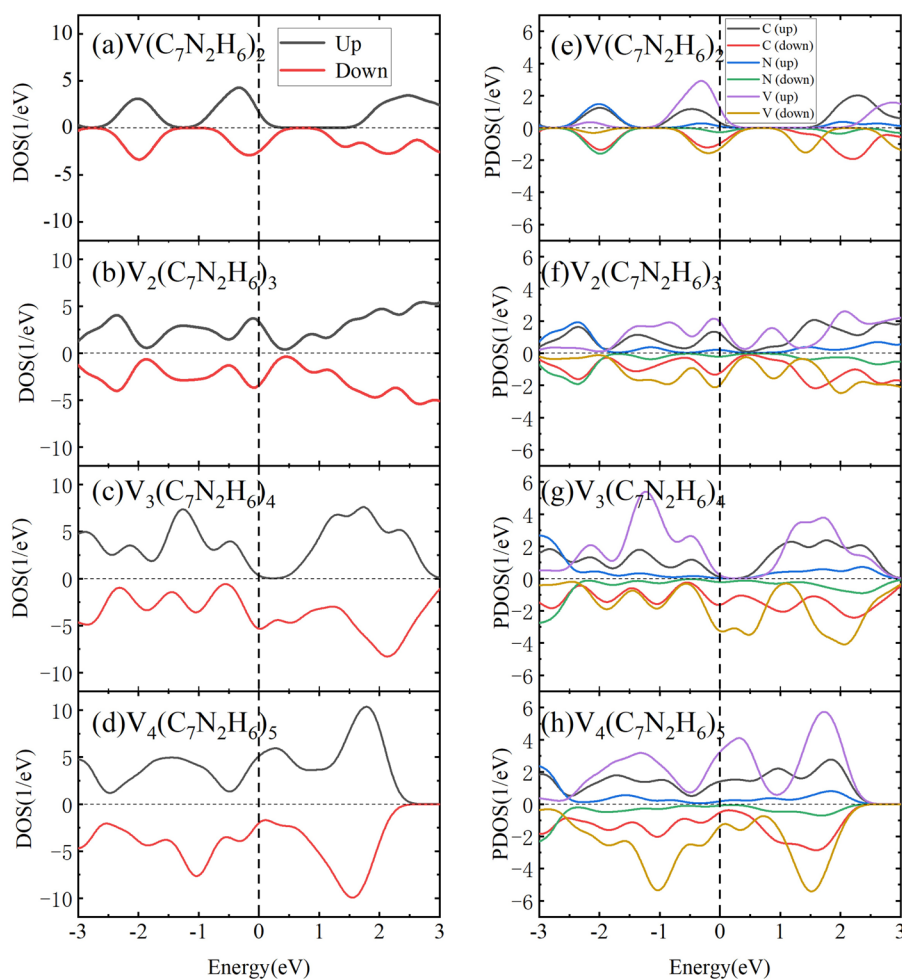


Figure 4. The DOS and PDOS of $V_m(C_7N_2H_6)_n$ ($m = 1\sim 4$, $n = m + 1$) sandwich clusters
图 4. $V_m(C_7N_2H_6)_n$ ($m = 1\sim 4$, $n = m + 1$) 三明治团簇的总态密度图和分波态密度

加呈不断增大, 标志着铁磁基态随层数增加变得更加稳定。我们在计算极性分子构成的三明治团簇结构过程中发现钒原子的磁矩并不严格为 $1 \mu\text{B}$, 随着层数的增加从 $0.98 \mu\text{B}$ 至 $1.39 \mu\text{B}$ 变化, 并且磁矩大小呈近似对称分布, 例如 $\text{V}_2(\text{C}_7\text{N}_2\text{H}_6)_3$, 两个钒原子的磁矩为 $1.283 \mu\text{B}$ 和 $1.28 \mu\text{B}$, $\text{V}_3(\text{C}_7\text{N}_2\text{H}_6)_4$ 中三个钒原子的磁矩依次为 $1.34 \mu\text{B}$ 、 $0.983 \mu\text{B}$ 和 $1.34 \mu\text{B}$, 而五层团簇由于 Jahn-Teller 效应引起结构形变, 四个钒原子的磁矩依次为 $1.31 \mu\text{B}$ 、 $1.019 \mu\text{B}$ 、 $1.137 \mu\text{B}$ 和 $1.335 \mu\text{B}$, 数值偏离对称性较大。表 2 中总磁矩接近整数是由于钒的磁矩部分被 $\text{C}_7\text{N}_2\text{H}_6$ 和 $\text{C}_8\text{N}_4\text{H}_6$ 分子上反向排列的磁矩所抵消。

为了进一步探究三明治结构的磁性, 图 4 给出了 $\text{V}_m(\text{C}_7\text{N}_2\text{H}_6)_n$ 2-5 层团簇的基态上下自旋的总电子态密度(DOS)和分波电子态密度(LDOS)。从 DOS 图我们可以看到在费米面附近态密度不为零, 说明团簇整体呈半金属或金属性质, 这种情况和苯夹钒原子三明治团簇结构和苯钒一维无限长纳米线呈半金属特性一致[26] [27]。对于 $\text{V}_2(\text{C}_7\text{N}_2\text{H}_6)_3$ 结构我们可以看到 DOS 中自旋向上和向下的电子态密度是对称的, 这与三层团簇结构的反铁磁基态特征一致。从分波电子态密度 PDOS 中我们发现在费米面附近, 钒原子的贡献最大, 其次是碳原子的贡献, 而氮原子贡献最小, 其中涉及的主要是钒原子的 3d 轨道以及碳和氮原子的 2p 轨道。此外, 我们发现在费米能级附近钒原子和碳氮原子的态密度有部分重合, 这说明在团簇中钒原子和 $\text{C}_7\text{N}_2\text{H}_6$ 分子有较强的共价相互作用。

4. 结论

本文采用第一性原理计算方法对比研究了 V_mBz_n 、 $\text{V}_m(\text{C}_7\text{N}_2\text{H}_6)_n$ 、以及 $\text{V}_m(\text{C}_8\text{N}_4\text{H}_6)_n$ ($n = 1 \sim 4$, $m = n + 1$) 三明治团簇的结构和磁学性质。计算结果表明 $\text{C}_7\text{N}_2\text{H}_6$ 和 $\text{C}_8\text{N}_4\text{H}_6$ 构成的团簇中极性苯分子呈反铁电排列。随着三明治团簇层数的增加, 配体为苯分子的团簇中钒 - 钒平均间距变化不大, 而配体为极性苯分子构成的团簇中钒 - 钒平均间距明显减小, 且 $\text{C}_8\text{N}_4\text{H}_6$ 形成的团簇中钒 - 钒平均间距减小的趋势最为明显。这是由于带正电的官能团 $-\text{NH}_2$ 和带负电的官能团 $-\text{CN}$ 相互吸引所导致的结果。团簇的结合能均为较大正值, 说明团簇具有热力学稳定性。我们还发现 $\text{V}_m(\text{C}_7\text{N}_2\text{H}_6)_n$ 和 $\text{V}_m(\text{C}_8\text{N}_4\text{H}_6)_n$ 团簇在 $n = 2, 4, 5$ 时呈现铁磁基态, 而 $n = 3$ 时为反铁磁基态。电子态密度的结果清晰地显示团簇呈现出半金属或者金属态, 其中钒原子的 3d 轨道以及碳和氮原子的 2p 轨道在费米能级处具有重要的贡献。

致 谢

感谢湖北大学杨辉博士的讨论与交流。

基金项目

本研究得到了国家自然科学基金(批准号: 11674087)的资助。

参考文献

- [1] Kealy, T.J. and Pauson, P.L. (1951) A New Type of Organo-Iron Compound. *Nature*, **168**, 1039-1040. <https://doi.org/10.1038/1681039b0>
- [2] Hoshino, K., Kurikawa, T., Takeda, H., Nakajima, A. and Kaya, K. (1995) Structures and Ionization Energies of Sandwich Clusters ($\text{V}_n(\text{benzene})_m$). *The Journal of Physical Chemistry*, **99**, 3053-3055. <https://doi.org/10.1021/j100010a013>
- [3] Kurikawa, T., Negishi, Y., Hayakawa, F., Nagao, S., Miyajima, K., Nakajima, A., Kaya, K. and Kaya, K. (1998) Multiple-Decker Sandwich Complexes of Lanthanide-1,3,5,7-Cyclooctatetraene [$\text{Ln}_n(\text{C}_8\text{H}_8)_m$] ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Ho}, \text{and Yb}$); Localized Ionic Bonding Structure. *Journal of the American Chemical Society*, **120**, 11766-11772. <https://doi.org/10.1021/ja982438t>
- [4] Li, Y., Zhou, Z. and Chen, Z. (2012) From Vanadium Naphthalene ($\text{V}_{n-1}\text{Np}_n$) Sandwich Clusters to VNp Sandwich Nanowire: Structural, Energetic, Electronic, and Magnetic Properties. *The Journal of Physical Chemistry A*, **116**, 1648-1654. <https://doi.org/10.1021/jp2099398>

- [5] Masubuchi, T., Iwasa, T. and Nakajima, A. (2014) Experimental and Theoretical Studies of the Structural and Electronic Properties of Vanadium-Benzene Sandwich Clusters and Their Anions: $V_nBz_n^{0-}$ ($n = 1-5$) and $V_nBz_{n-1}^{0-}$ ($n = 2-5$). *The Journal of Physical Chemistry A*, **141**, Article ID: 214304.
- [6] Maslyuk, V.V., Bagrets, A., Meded, V., Arnold, A., Evers, F., Brandbyge, M., Bredow, T. and Mertig, I. (2006) Organometallic Benzene-Vanadium Wire: A One-Dimensional Half-Metallic Ferromagnet. *Physical Review Letters*, **97**, Article ID: 097201. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.097201>
- [7] Rahman, M.M., Kasai, H. and Dy, E.S. (2005) Theoretical Investigation of Electric and Magnetic Properties of Benzene-Vanadium Sandwich Complex Chain. *The Japan Society of Applied Physics*, **44**, 7954-7956. <https://doi.org/10.1143/JJAP.44.7954>
- [8] Zhang, Z., Wu, X., Guo, W. and Zeng, X.C. (2010) Carrier-Tunable Magnetic Ordering in Vanadium-Naphthalene Sandwich Nanowires. *Journal of the American Chemical Society*, **132**, 10215-10217. <https://doi.org/10.1021/ja1029057>
- [9] Zhang, T., Zhu, L., Wu, Q., Yang, S.W. and Wang, J. (2012) Structures and Magnetism of Multinuclear Vanadium-Pentacene Sandwich Clusters and Their 1D Molecular Wires. *The Journal of Chemical Physics*, **137**, Article ID: 164309. <https://doi.org/10.1063/1.4759505>
- [10] Shen, L., Yang, S.W., Ng, M.F., Ligatchev, V., Zhou, L. and Feng, Y. (2008) Charge-Transfer-Based Mechanism for Half-Metallicity and Ferromagnetism in One-Dimensional Organometallic Sandwich Molecular Wires. *Journal of the American Chemical Society*, **130**, 13956-13960. <https://doi.org/10.1021/ja804053a>
- [11] Liu, W., Dolg, M. and Fulde, P. (1998) Calculated Properties of Lanthanocene Anions and the Unusual Electronic Structure of Their Neutral Counterparts. *Inorganic Chemistry*, **37**, 1067-1072. <https://doi.org/10.1021/ic9704703>
- [12] Zhang, X. and Wang, J. (2010) *Ab Initio* Study of Bond Characteristics and Magnetic Properties of Mixed-Sandwich $V_nBz_mCp_k$ Clusters. *The Journal of Physical Chemistry A*, **114**, 2319-2323. <https://doi.org/10.1021/jp907834v>
- [13] Chaquin, P., Costa, D., Lepetit, C. and Che, M. (2001) Structure and Bonding in a Series of Neutral and Cationic Transition Metal-Benzene η^6 Complexes $[M(\eta^6-C_6H_6)]^{n+}$ ($M = Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, \text{ and } Cu$). Correlation of Charge Transfer with the Bathochromic Shift of the E_1 Ring Vibration. *The Journal of Physical Chemistry A*, **105**, 4541-4545. <https://doi.org/10.1021/jp004278p>
- [14] Murahashi, T., Fujimoto, M., Oka, M., Hashimoto, Y., Uemura, T., Tatsumi, Y., Nakao, Y., Ikeda, A., Sakaki, S. and Kurosawa, H. (2006) Discrete Sandwich Compounds of Monolayer Palladium Sheets. *Science*, **313**, 1104-1107. <https://doi.org/10.1126/science.1125245>
- [15] Xiang, H., Yang, J., Hou, J.G. and Zhu, Q. (2006) One-Dimensional Transition Metal-Benzene Sandwich Polymers: Possible Ideal Conductors for Spin Transport. *Journal of the American Chemical Society*, **128**, 2310-2314.
- [16] Kua, J. and Tomlin, K.M. (2006) Computational Study of Multiple-Decker Sandwich and Rice-Ball Structures of Neutral Titanium-Benzene Clusters. *The Journal of Physical Chemistry A*, **43**, 11988-11994. <https://doi.org/10.1021/jp065341z>
- [17] Zhang, X., Ng, M.F., Wang, Y., Wang, J. and Yang, S.W. (2009) Theoretical Studies on Structural, Magnetic, and Spintronic Characteristics of Sandwiched Eu_nCOT_{n+1} ($n = 1-4$) Clusters. *ACS Nano*, **3**, 2515-2522. <https://doi.org/10.1021/nn900401b>
- [18] Zhu, S., Fu, H., Gao, G., Wang, S., Ni, Y. and Yao, K. (2013) A First Principles Study of Novel One-Dimensional Organic Half-Metal Vanadium-Cyclooctatetraene Wire. *The Journal of Chemical Physics*, **139**, Article ID: 024309. <https://doi.org/10.1063/1.4813406>
- [19] Miyajima, K., Nakajima, A., Yabushita, S., Knickelbein, M.B. and Kaya, K. (2004) Ferromagnetism in One-Dimensional Vanadium-Benzene Sandwich Clusters. *Journal of the American Chemical Society*, **126**, 13202-13203. <https://doi.org/10.1021/ja046151+>
- [20] Wang, J.L. and Jellinek, J. (2005) Infrared Spectra of V_nBz_{n+1} Sandwich Clusters: A Theoretical Study of Size Evolution. *The Journal of Physical Chemistry A*, **109**, 10180-10182. <https://doi.org/10.1021/jp055532m>
- [21] Yao, X., Zhang, X. and Wang, J. (2014) The Bonding Characteristics, Electronic and Magnetic Properties of Organometallic Sandwich Clusters and Nanowires. *International Journal of Quantum Chemistry*, **115**, 607-617. <https://doi.org/10.1002/qua.24843>
- [22] Zhang, X., Wang, J. and Zeng, X.C. (2009) *Ab Initio* Study of Structural, Electronic, and Magnetic Properties of $V_n(C_{60})_m$ Complexes. *The Journal of Physical Chemistry A*, **113**, 5406-5413. <https://doi.org/10.1021/jp8064272>
- [23] Nagao, S., Kurikawa, T., Miyajima, K., Nakajima, A. and Kaya, K. (1998) Formation and Structures of Transition Metal- C_{60} Clusters. *The Journal of Physical Chemistry A*, **102**, 4495-4500. <https://doi.org/10.1021/jp981136a>
- [24] Perdew, J. P., Burke, K. and Ernzerhof, M. (1997) Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, **77**, 3865-3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
- [25] Wang, J., Acioli, P.H. and Jellinek, J. (2005) Structure and Magnetism of V_nBz_{n+1} Sandwich Clusters. *Journal of the*

-
- American Chemical Society*, **127**, 2812-2813. <https://doi.org/10.1021/ja043807q>
- [26] Miyajima, K., Knickelbein, M.B. and Nakajima, A. (2005) Magnetic Properties of Lanthanide Organometallic Sandwich Complexes Produced in a Molecular Beam. *Polyhedron*, **24**, 2341-2345. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2005.03.175>
- [27] Miyajima, K., Knickelbein, M.B. and Nakajima, A. (2008) Stern-Gerlach Study of Multidecker Lanthanide-Cyclooctatetraene Sandwich Clusters. *The Journal of Physical Chemistry A*, **112**, 366-375. <https://doi.org/10.1021/jp0766196>