

摘 要

基于内离子作用的超原子结构特性理论研究

作 者：李佳芮

专 业：原子与分子物理

指导教师：王志刚 教授

超原子在电子结构上可展现出相近于原子中电子依壳层排布的分子轨道特征，而且，通过改变组成成分、尺寸结构和电子态等方法，超原子可以提供较自然元素更为丰富的种类选择。因此，超原子被认为有希望打破传统上以自然界中有限元素种类作为基元来构建物质体系的桎梏，以超原子作为原子级精度的基元可以实现新型材料乃至器件的构建，从而带来新的发展契机。为此，必须要首先从原子层次上深刻理解超原子的电子结构及其相关的相互作用机制。本论文中，我们通过研究最小尺寸碳基富勒烯 C_{20} 中内嵌入金属原子镁(Mg)形成的一系列不同电荷态的内嵌金属富勒烯(endohedral metallofullerene, EMF)结构，提出了一种新型的基于“内离子相互作用(endo-ionic interaction)”的超原子，并深入理解了这种 $Mg@C_{20}$ 超原子系统的电子结构特性和相互作用机制。此外，我们还对这些带电结构的紫外-可见(ultraviolet-visible, UV-Vis)光谱进行了计算表征，为相应结构的进一步研究乃至实验观测提供了有益参考。

以往的研究发现，不同尺寸富勒烯可以作为超原子的理想载体，可以封装原子或小分子并展现出丰富的电子结构特性。特别是第二主族碱土金属通常可以作为良好的电子供体，其s价电子容易与分子内其他轨道发生杂化，形成+2价的离子体系。在限域环境中，碱土金属Mg原子可以得到保护，并通过电子重排使整个体系形成复杂的电子结构，乃至展现出独特的分子光谱等特性。基于以上认识，通过将Mg原子内嵌到最小富勒烯 C_{20} 中，设计了一系列由轻质元素构成的小尺寸EMF型超原子，其通式为 $Mg^{2+}@[C_{20}]^{n-2}$ ，其中 $n=4、2、0、-2$ 和 -4 。我们发现Mg的嵌入有效稳定了 C_{20} 笼型结构，这些被理论预言的稳定EMF型超原子结构，都具有明显的18电子规则特点。具体地，这些超原子体系的电子组态为 $1S^2 1P^6 1D^{10} 1F^{4-n}$ ，当 $n=4、2、0、-2$ 和 -4 时，分别包含18、20、22、24和26个价电子。这些价电子除用以满足18电子规则，额外的电子(4-n)都占据在1F超原子分子轨道(superatomic molecular orbitals,

SAMOs)上。为深入理解这些超原子体系的稳定来源,能级分析、能量分解分析(energy decomposition analysis, EDA)和扩展过渡态-化学价的自然轨道分析(ETS-NOCV)等被完成。结果清晰地表明,封装的金属原子与碳笼之间体现出明显的离子相互作用。在不同带电状态的体系中,这种离子作用使得体系展现出电荷自中心金属原子转移到碳笼上的特性,带来了体系在能量上的稳定。这种有趣的超原子稳定化机制,被我们称为“内离子”相互作用。此外,我们还探索了体系中的UV-Vis光学性质,发现当系统的超原子电子从18 e逐渐增加到26 e时,光谱表现出显著的变化。随着超原子电子的增加吸收峰逐渐红移,且近紫外区吸收峰的主要跃迁来源由相似组分组成,这些结果可以为实验检测这一系列 $\text{Mg}^{2+}@\text{C}_{20}]^{n-2}$ 体系提供必要的理论依据。

综上,本论文基于第一性原理计算研究,发现了Mg内嵌 C_{20} 可以形成一系列稳定的不同电荷态小尺寸EMF型超原子结构,这些结构展现出明显的18电子规则特征。深入分析表明,这些结构稳定化的机制是基于一种被提议为“内离子”的相互作用所主导。考虑到 C_{20} 是最小的碳基富勒烯,因此,我们在理论上预言的这些超原子结构,有希望作为典型的小尺寸内嵌金属富勒烯型超原子,在超原子基本理论探索 and 不同领域的应用研究起到重要参考作用。

关键词:

内离子作用, 内嵌金属富勒烯, 第一性原理, 电子结构, 超原子。

Abstract

Theoretical study on structural properties of superatoms based on endo-ionic interaction

Author: Li Jiarui

Specialty: Atomic and Molecular Physics

Advisor: Prof. Wang Zhigang

Superatoms can exhibit molecular orbitals characteristics similar to those of electron arrangement with the shell structure of atoms. By altering their composition, size and electronic states, superatoms provide a broader range of choices than natural elements. Therefore, superatoms hold the promise of breaking the shackles of traditional material system construction based on a limited number of elemental species in nature. and using them as building blocks with atomic-level precision could lead to the construction of new materials and devices, opening new opportunities for development. To this end, it is necessary to gain a profound understanding of their electronic structure and interaction mechanism at the atomic level is necessary. In this paper, we propose a novel type of superatom based on “endo-ionic interaction” by analyzing a series of endohedral metallofullerene (EMF) structures containing magnesium embedded in typical fullerene C_{20} in various charge states. Through this analysis, we have gained a comprehensive understanding of the electronic structure characteristics and interaction mechanisms of the $Mg@C_{20}$ superatom cluster. Furthermore, we have conducted calculations and characterization of the ultraviolet-visible (UV-Vis) spectroscopy of these charged structures, providing valuable references for further research and experimental observation of corresponding structures.

Previous studies have shown that fullerenes of varying sizes can serve as ideal carriers for superatoms, encapsulating atoms or small molecules and exhibiting a range of electronic and structural properties. In particular, the second main group alkaline earth metals can act as good electron donors, with their s valence electrons readily hybridizing with other orbitals within the molecule to form +2 valence ion system. In a confined environment, the alkaline earth metal Mg atom can be protected, and through

electronic rearrangement, the whole system exhibits an extremely complex electronic structure and even exhibits unique molecular spectra and other properties. Based on the above, we designed a series of small-sized EMF superatoms composed of light elements with the general formula $\text{Mg}^{2+}@\text{C}_{20}]^{(n-2)}$, where $n = 4, 2, 0, -2$, and -4 , by embedding Mg atom into the smallest fullerene C_{20} . It was found that the embedding of magnesium effectively stabilized the C_{20} cage structure, and structures were theoretically predicted to stabilize EMF superatomic structures, all of which adhere to the distinct 18-electron principle. Specifically, the electronic configuration of these superatomic clusters is $1\text{S}^21\text{P}^61\text{D}^{10}1\text{F}^{4-n}$, where $n = +4, +2, 0, -2$, and -4 , corresponding to 18, 20, 22, 24, and 26 valence electrons, respectively. In addition to the valence electrons that satisfy the 18-electron principle, the additional electrons ($4-n$) occupy 1F superatomic molecular orbitals (SAMOs). To gain insight into the stability of these superatomic clusters, we performed energy level analysis, energy decomposition analysis (EDA), and extended transition state-natural orbitals for chemical valence (ETS-NOCV). The results clearly demonstrate significant ionic interactions between the encapsulated metal atom and the carbon cage, contributing to the system's energetic stabilization via charge transfer from the central metal atom to the carbon cage. This mechanism of superatomic stabilization, termed "endo-ionic interaction", is intriguing. Furthermore, we explored the UV-Vis optical properties of these clusters, it was found that the spectrum shows significant changes as the superatomic electrons in the clusters increase gradually from 18 e to 26 e. The gradual red-shifted of the absorption peaks with increasing superatomic electrons and the similarity of the main source of the orbital transitions in the near-ultraviolet region provide a theoretical basis for detecting this series of $\text{Mg}^{2+}@\text{C}_{20}]^{n-2}$ clusters experimentally.

In summary, this paper demonstrates that embedded Mg atom in C_{20} can form a series of stable small-sized EMF superatomic structures of with different charge states, which adhere to the distinct 18-electron principle, based on first-principles calculations. An in-depth analysis revealed that the proposed "endo-ionic" interaction contributes to the stabilization of these structures. Considering that C_{20} is the smallest carbon-based fullerene, these theoretically predicted superatomic structures hold promises as typical small-sized EMF superatoms for fundamental theoretical exploration and for applications in various fields of research.

关于学位论文使用授权的声明

本人完全了解吉林大学有关保留、使用学位论文的规定，同意吉林大学保留或向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅；本人授权吉林大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存论文和汇编本学位论文。

（保密论文在解密后应遵守此规定）

论文级别： ☒ 硕士 ☐ 博士

学科专业： 原子与分子物理

论文题目： 基于内离子作用的超原子结构特性理论研究

作者签名： 

指导教师签名： 

2023 年 5 月 31 日

Key Words:

endo-ionic interaction, endohedral metallofullerene, first-principles, electronic structure superatom.

目 录

第1章 绪论.....	1
1.1 超原子.....	1
1.2 碱土金属元素	5
1.3 碳笼及富勒烯结构.....	5
1.4 内嵌富勒烯型超原子	7
1.5 研究的目的及意义.....	8
第2章 理论与方法	10
2.1 波函数方法的基本理论.....	10
2.1.1 Schrödinger方程	10
2.1.2 Born-Oppenheimer近似	12
2.1.3 Hartree-Fock理论	13
2.2 密度泛函理论	15
2.2.1 Thomas-Fermi模型.....	15
2.2.2 Hohenberg-Kohn定理.....	16
2.2.3 Kohn-Sham方程	16
2.2.4 交换关联泛函.....	17
2.3 Jellium模型	20
2.4 能量分解分析	21

第3章 小尺寸内嵌型超原子中的“内离子”相互作用.....	23
3.1 引言.....	23
3.2 计算方法.....	24
3.3 结果与讨论.....	25
3.4 结论.....	40
第4章 总结与展望.....	42
4.1 总结.....	42
4.2 展望.....	43
参考文献.....	44
作者简介及在学期间所取得的科研成果.....	54
个人简介.....	54
科研成果.....	54
致 谢.....	55

第1章 绪论

1.1 超原子

原子是组成物质的基本单元^[1], 这一认知是人类认识自然的重要成就。但随着现代科技的飞速发展, 通过自然界中有限的元素种类来组成材料或器件已经不再能满足人们对于功能性应用的日益增长需求。如何突破元素周期表的限制, 拓宽材料性质的基本维度从而满足多样化的实际需求成为被关心的核心问题。在不断的探索过程中, 通过设计和构造多原子组合而成的团簇结构, 使得“超原子”应运而生, 且其越发展现出可满足特定功能需求的希望。作为原子层次上典型的人工基元, 超原子的分子轨道(superatomic molecular orbitals, SAMOs)可以展现出相近于原子中电子壳层排布的特征, 蕴含着丰富的物理内涵^[2-15], 因此被寄望是可以构建新型材料和器件的重要基元^[8, 16-19]。并且, 作为复杂的分子系统, 超原子种类丰富, 这为拓展基元的功能应用提供了源源不断的可能性。例如: 可用于催化的廉价易得超原子, 用于晶体管的半导体超原子, 以及用于自旋电子学的磁性超原子等等。正如费曼在1959年的演讲中所提到的: “底部有足够的空间来合成新材料”^[20]。因此, 超原子的研究具有重要意义, 为设计和制造新型材料及器件提供了重要的新思路^[21-26]。

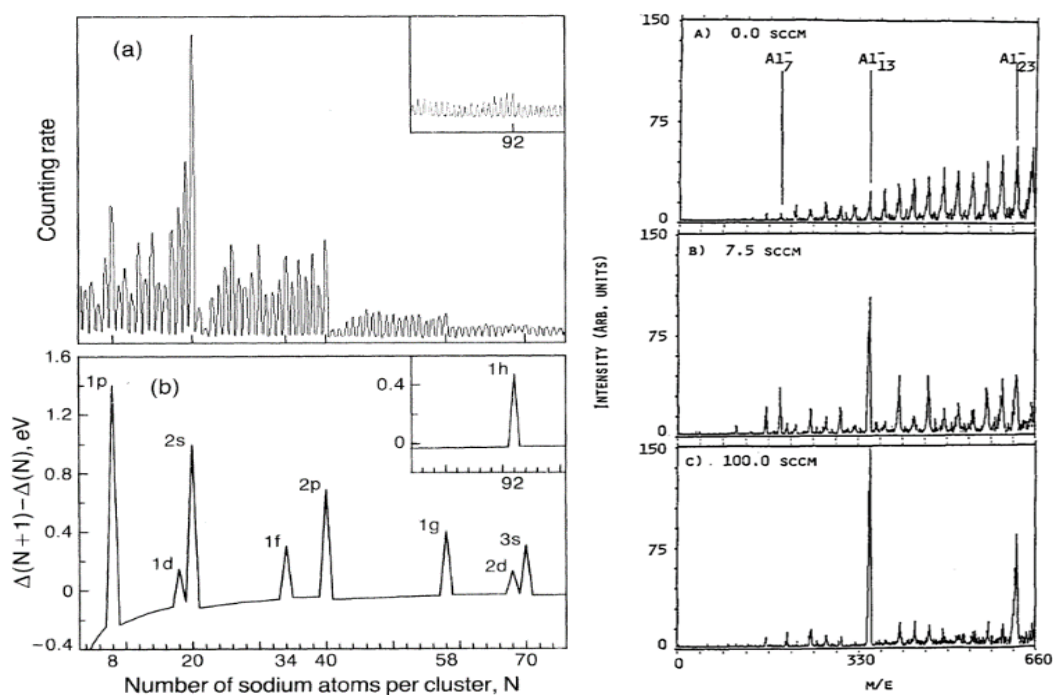


图1.1 Na₄₀(左)和Al₁₃⁻(右)团簇的质谱实验图^[27, 28]。

超原子的起源可以追溯到早期 Na_n 等团簇的质谱研究，以及 Al_{13}^- 与氧气作用显出惰性的实验研究^[27-32]。如图1.1所示，当 $n=2, 8, 20, 40$ 时，实验上可观测到明显的质谱峰，表明相应数目原子组成的团簇相比于邻位团簇具有更强的稳定性，这种稳定性的机制来源引人探寻。从原子结构角度来理解，易知 Na_{40} 和 Al_{13}^- 都有40个价电子，这其中有趣的是，中性的 Al_{13} 只需要再得到一个电子就能形成40电子结构，蕴含着中性 Al_{13} 经调控有希望模拟卤素原子的某些化学行为，而这也 Al_{13}^- 研究中得到了进一步证实^[21, 28, 31, 33]。总之，虽然早期的质谱分析方法不能确定团簇几何结构和电子状态，但却发现某些特定价电子数团簇因满足电子闭壳排布规则而具备一定的稳定性，由此总结出了团簇的“幻数规则”^[27]。如图1.2所示， Al_{13}^- 团簇有类似于 Cl^- 阴离子的电子排布方式，其价电子满足幻数规则。这一模型的提出为幻数团簇具有更强的稳定性提供了一个简单合理的解释^[31]。

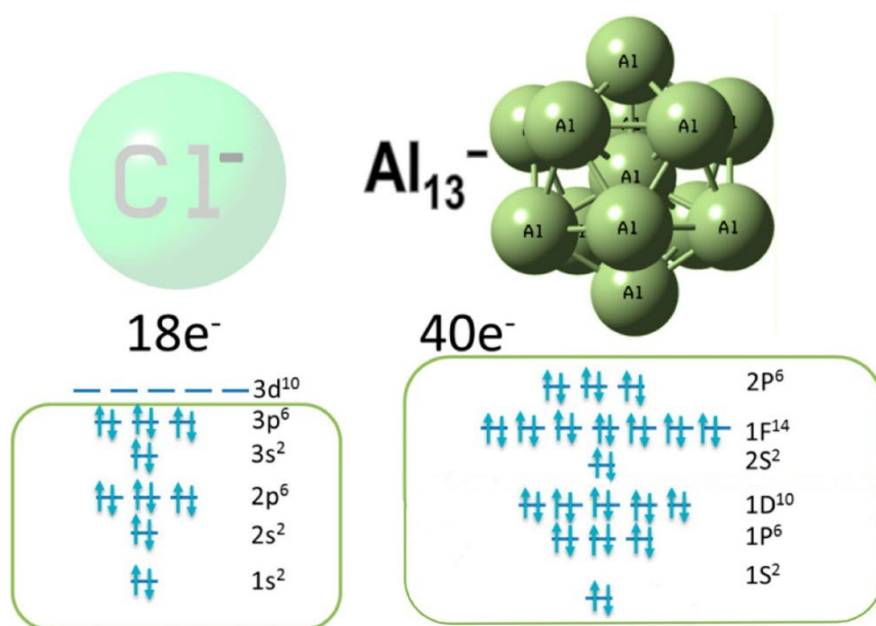


图1.2 Cl^- 原子的轨道和原子轨道能级示意图(左)； Al_{13}^- 超原子的轨道和分子轨道能级示意图(右)^[21]。

而为了理解幻数稳定性的由来，用电子密度均匀分布的球体来代替团簇模型的“Jellium”模型被应用^[11]，团簇内的电子被限域在量子化的轨道中。直到1986年，“超原子(superatom)”一词首次被提及，并提出了超原子的电子组态排布，将主量子数定义为 $n=l+1$ (n 为主量子数； l 是角量子数)^[2]。到1995年，超原子被描述为“具有适当大小和组成的团簇，可以模拟元素周期表中原子的化学性质”^[10, 34]，将超原子的电子组态定义为主量子数按出现顺序排列，这一定义被广泛接受并沿用至

今。长期的研究表明，超原子是可以模拟原子化学行为的团簇，且具有类原子的电子结构^[21]。当然，随着对超原子的不断探索，科学界对超原子的认识也在持续深化。

如果从幻数规则被发现算起，超原子的理论研究和实验探索已经进行了30多年。期间，大量的超原子结构被预测、发现乃至合成。超原子依据组成成分可以分为金属型、非金属型和金属内嵌型等。金属型超原子主要有 Au_n ($n=20, 32, 55, 147$)、 Ag_{20} 、 Cu_{20} 、 Na_n ($n=8, 20, 40$)、 Al_{13}^- 和 Ba_n ($n=13, 19, 26, 29, 32$) 等^[27, 28, 30, 35-40]；非金属型超原子有巴克敏斯特富勒烯 C_{60} 、全硼富勒烯 B_{40} 和硼氮笼 B_nN_n ($n=12, 16, 28$) 等^[41-45]；金属内嵌型超原子有双金属内嵌型的 W@Au_{12} 、 An@Au_{14} ($\text{An}=\text{Th}, \text{Pa}, \text{U}, \text{Np}, \text{Pu}$)、 W@CM_{12} ($\text{CM}=\text{Au}, \text{Ag}, \text{Cu}$)、 M@Au_{12}^- ($\text{M}=\text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$)、 Th@CM_6 ($\text{CM}=\text{Au}, \text{Ag}, \text{Cu}$)、 An@Au_6 ($\text{An}=\text{Ac}^{-1}, \text{Th}, \text{Pa}^{+1}$)、 An@Au_7 ($\text{An}=\text{Ac}, \text{Th}, \text{Pa}, \text{U}, \text{Np}, \text{Pu}, \text{Am}, \text{Cm}$)和 Gd@Au_{15} 等^[46-57]，以及金属内嵌富勒烯型的 M@C_{28} ($\text{M}=\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{U}$)、 An@C_{28} ($\text{An}=\text{Th}, \text{Pa}^+, \text{U}^{2+}, \text{Pu}^{4+}$)、 La@C_{60} 、 M@C_{80} ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)、 M@C_{82} ($\text{M}=\text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{Lu}$)、 La@C_{82} 、 Sc@C_{82} 和 U@B_{40} 等诸多结构^[58-67]。这些结构的发现促进了超原子科学研究的快速发展，为其结构和性质的各项研究提供了重要参考。此外，超原子通常具有独特的物理化学性质，如果能够合成符合一定电子规则的新型稳定超原子，其可能会模拟和代替周期表中已知的元素。不仅如此，考虑到尺寸形状、组成成分和电子态的改变都会带来团簇性质变化，这带来了超原子团簇物理化学性质调控的希望^[68]。

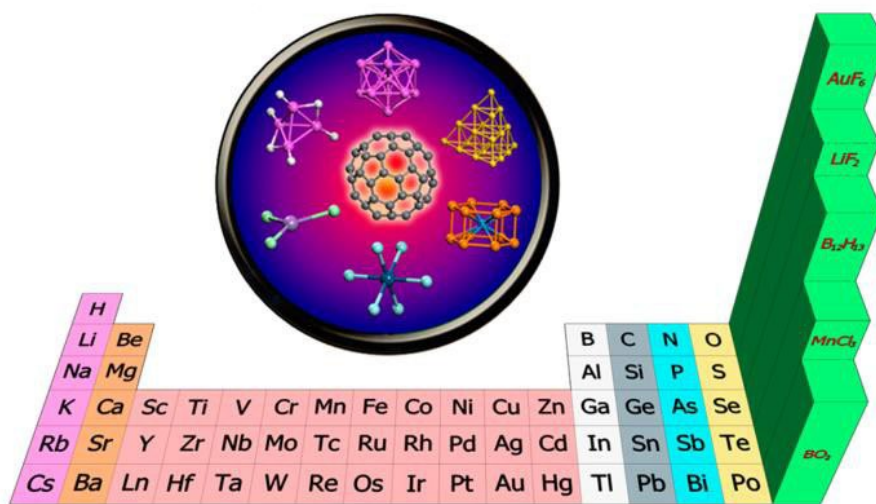


图1.3 三维元素周期表^[68]。

如此就意味着，一旦实验上合成了具有特定功能的稳定超原子，就能够为原子级精度上的材料以及器件提供更为丰富的基元选择。正是鉴于超原子特殊的潜在应用前景，提出了发展三维周期表的构想^[21, 68]。

基于以上介绍，可以看出超原子具有重要的应用潜力，其具有的多样形状尺寸和丰富的结构种类，可以展现出在电学、磁学和光学等不同领域的重要前景^[23, 24, 69, 70]。相关研究当前已取得了诸多进展，例如：基于理论预测的 Mn@X_{12} ($\text{X}=\text{Ge}, \text{Sn}$)团簇提出了磁性超原子的概念，这些符合幻数规则团簇具有 $5 \mu_{\text{B}}$ 的磁矩^[23]。随后，高稳定性超原子 VCs_8 和 FeMg_8 被理论预测，并发现这些团簇除了具有高磁性外，还具有高导电性能^[23, 71]。这些研究表明，如果以这些磁性超原子作为构建单元，则有望通过调节未配对电子来设计新型电子器件乃至功能材料。此外，在光学应用方面，二维的 Ac@Au_7 和 Th@Au_6 以及三维的 An@Ag_{14} ($\text{An}=\text{Ac}^-, \text{Th}, \text{Pa}^+$)等超原子结构都在表面增强拉曼散射应用中表现出较为明显的电荷转移散射增强现象，且增强量级能达到 10^4 ^[47, 48, 53, 57]。正是基于人们长期开展的超原子结构设计、功能发展及其他物理性质的相关探索，在2020年本研究组提出了“超原子物理学(superatomic physics)”这一概念方向^[8]。

开展超原子物理学研究，其实质是在原子水平上探索人工基元的物理规律并构建新的物理学工具。为了实现这一目标，首要是参照原子物理学对超原子物理学的探索方向进行分类系统研究。不仅如此，与自然元素相比，超原子的种类纷繁复杂，

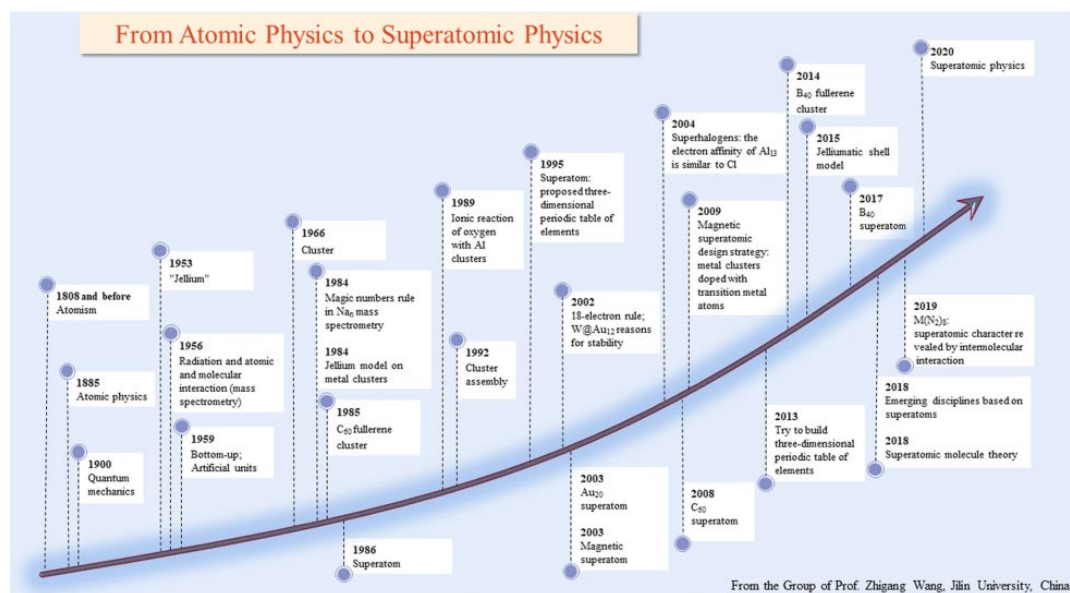


图1.4 从原子物理学到超原子物理学的简要时间轴^[72]。

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/528111065070006042>