

团簇 CrPS_4 顺磁性质的理论探究

刘立娥, 方志刚, 侯欠欠, 吕孟娜, 郑新喜, 王倩
(辽宁科技大学 化学工程学院, 辽宁 鞍山 114051)

摘要:为探究 CrPS_4 在温度为 298.15 K 时的顺磁性质, 且为后续的研究与应用贡献理论依据, 文章以密度泛函理论为基础, 采用 B3LYP 泛函和 def2-tzvp 基组, 使用 Gaussian09 量子化学软件, 通过对团簇 CrPS_4 16 种构型的成单电子数、自旋布居数、态密度图及电子自旋密度差图分别进行分析, 最终得到如下结论: 当温度为 298.15 K 时, 团簇 CrPS_4 磁矩为正, 表现为顺磁性; 四重态的磁性优于二重态; 对于 s、d、f 轨道来说, 成单电子多为自旋向上的 α 电子, 对磁性贡献率的大小关系为: d 轨道 > s 轨道 > f 轨道, 而 p 轨道多数为自旋向下的 β 电子, 对团簇的磁性具有削弱作用; 从原子角度看, 磁性的主要来源为 Cr、P、S 对团簇 CrPS_4 的磁性有削弱作用, 且同一构型, 不同 S 原子, 对其削弱作用不同; 电子在 s 轨道及 p 轨道均发生了自旋方向的改变。

关键词:反铁磁; 磁性; 密度泛函理论; 磁矩; 团簇

DOI: 10.15938/j.jhust.2023.02.018

中图分类号: O641.12 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-2683(2023)02-0155-08

Cluster: Theoretical Study on the Paramagnetic Properties of Cluster CrPS_4

LIU Li'e, FANG Zhigang, HOU Qianqian, LÜ Mengna, ZHENG Xinxi, WANG Qian
(School of Chemical Engineering, University of Science and Technology LiaoNing, Anshan 114051, China)

Abstract: In order to explore the paramagnetic properties of CrPS_4 at a temperature of 298.15 K, and to contribute theoretical basis for subsequent research and applications. The article is based on density functional theory, using B3LYP functional and def2-tzvp basis set, using Gaussian09 quantum chemistry software, through the analysis of the single electron number, spin population, density of states and electron spin density difference diagram of the 16 configurations of the cluster CrPS_4 . The conclusions are as follows: When the temperature is 298.15 K, the magnetic moment of the cluster CrPS_4 is positive, which is paramagnetic. The magnetism of the quadruplet state is better than that of the doublet state; for the s, d, and f orbitals, the single electrons are mostly α electrons with upward spin, and the relationship between the contribution rate to the magnetism is as follows: d orbital > s orbital > f orbital, and most p orbitals are β electrons with downward spin, which has a weakening effect on the magnetism of the cluster; from the atomic point of view, the main source of magnetism is Cr, P, S can weaken the magnetism of cluster CrPS_4 , and different S have different weakening effects in the same configuration; the spin directions of electrons in both s orbital and p orbital have changed.

Keywords: antiferromagnetism; magnetism; density functional theory; magnetic moments; clusters

收稿日期: 2021-12-12

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(51634004); 国家级大学生创新创业训练计划(202010146009、202010146016、202110146027); 辽宁省大学生创新创业训练计划项目(S202110146030、S202110146056、S202110146052、S202110146055、S202110146040、S202110146049)。

作者简介: 刘立娥(2001—), 女, 本科生;

侯欠欠(1999—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 方志刚(1964—), 男, 博士, 教授, 博士研究生导师, E-mail: lnfzg@163.com。

0 引 言

反铁磁材料自被发现以来,因其宏观上表现出来的净磁矩为零,一直被认为是一种无用材料而被忽视,直到 1988 年,法国科学家菲尔和德国科学家格林贝格尔先后发现了巨磁阻效应^[1],此效应产生于一种由反铁磁材料组成的层状薄膜结构,基于此效应,利用反铁磁材料发明的新型磁头为数据存储硬盘的革新做出了巨大贡献。自此,被人们忽视了近半个世纪的反铁磁材料^[2]再次进入众多学者的视线,引起了广泛关注。此外,这种材料因具有多相磁性^[3]而被重视,CrPS₄ 的奈尔温度为 38 K^[4],当其温度低于奈尔温度时,磁矩反平行交错有序排列,宏观上表现出的净磁矩为零,材料具有反铁磁性,而当温度高于奈尔温度时,热扰动增大,磁矩发生变化,材料磁性转变为顺磁性。因其磁性的多相变化,反铁磁材料在通信、自动化、微机等方面扮演重要角色,对未来电子器件^[5]的发展具有重要的意义。

CrPS₄ 作为一种新型的反铁磁材料,早已被合成出。1976 年,德国学者 Diehl 和 Carpe-ntier^[6]首次合成出 CrPS₄ 并通过对其晶体结构进行分析发现它是一种层状结构。因其层间具有微弱的范德华力,可以将其剥离成单层结构,是一种二维磁性材料^[7]。CrPS₄ 作为二维磁性材料在光电器发展、突触研究、光催化剂探索^[8-10]等方面存在巨大潜力。近年来,对 CrPS₄ 的研究成为热潮,如, Lee 等^[9]对基于 CrPS₄ 的突触器件进行了研究,为其在神经形态器件中的应用奠定了基础。Budniak 和 Killilea^[11]联合对 CrPS₄ 光电导性进行了研究,探究了其作为光检测活性成分的潜在应用,并发现当其作为印刷油墨的部分引入时,对制造业有巨大益处。Srivastava 等^[12]对 CrPS₄ 的交换偏置效应进行了探究,为下一代自旋电子器件的极端小型化和节能低功耗运行提供了支撑。除此之外,近年来,众多学者还对其磁性结构、光学性质、偏振拉曼光谱^[12-14]等方面进行了研究。

相比于其他二维反铁磁材料来说,CrPS₄ 具有独特的优点,例如,突触记忆效应和磁开关效应^[8],对未来电子器件的发展具有重要意义,因此,对团簇 CrPS₄ 磁学性质^[15]的研究则显得尤为重要,但对于 CrPS₄ 奈尔温度以上所表现出的顺磁性质至今未有

具体报道,又因为室温下的磁学性质对团簇 CrPS₄ 的实际应用价值巨大,所以,本文以 298.15 K 为研究温度,对其奈尔温度以上的磁学性质进行了理论探究,期望能为后期 CrPS₄ 磁性的进一步研究和实际应用提供理论基础。

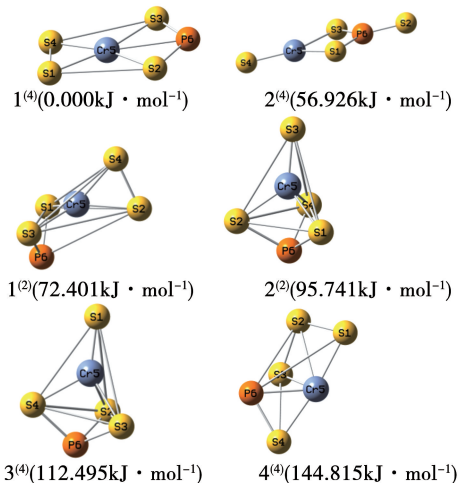
1 理论计算方法

本文依据拓扑学原理^[16-18],运用密度泛函理论^[19-21],使用 Gaussian09 量子化学软件,采用 B3LYP 泛函和 def2-tzvp 基组,对团簇 CrPS₄ 的 20 种初始构型于二、四重态下进行了优化分析,排除相同构型和含虚频的构型后,最终得到了 16 种稳定构型,其中二、四重态各 8 种,并利用 Multiwfn 程序进行辅助计算,以上所有运算和数据处理均在计算机 hp-z440 上完成。

2 构型优化及数据分析

2.1 构型优化

最初设计的构型包括平面形、四角双锥型,五棱锥型和三角双锥型 4 种,经过优化,得到 16 种稳定构型,如图 1 所示。图中编号 1⁽⁴⁾ 表示四重态构型一,8⁽²⁾ 表示二重态构型八,其余同理。1⁽⁴⁾、2⁽⁴⁾ 为平面形,5⁽⁴⁾ 和 7⁽²⁾ 为四棱锥带帽,6⁽²⁾ 为四角双锥型,剩余 11 种均为三角双锥带帽型,这 11 种构型中,含二重态 6 种,四重态 5 种。以能量最低的 1⁽⁴⁾ 构型为基准,将其能量设为 0 kJ · mol⁻¹,其余构型能量均用相对值表示,并将这 16 种构型按能量由低到高进行排列,最终发现,在这 16 种稳定构型中,1⁽⁴⁾ 的能量最低,稳定性最好,8⁽²⁾ 的能量最高,稳定性最差。



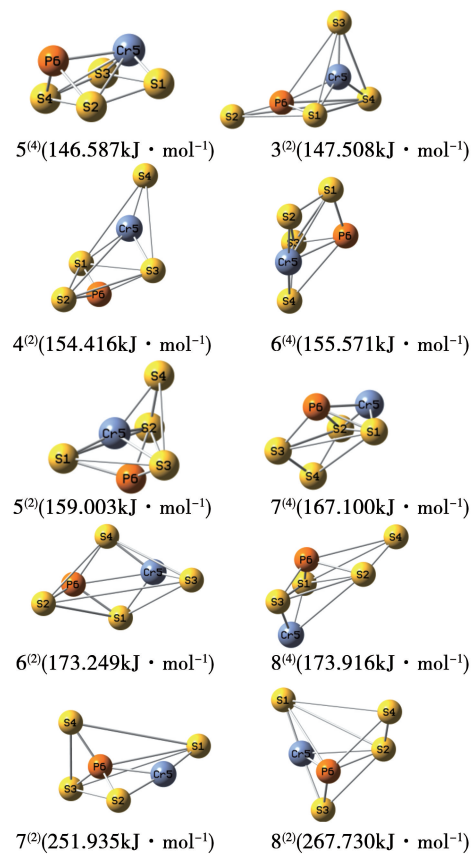


图 1 团簇 CrPS₄ 优化构型及能量图

Fig. 1 The optimized configuration and energy diagram of cluster CrPS₄

2.2 成单电子数分析

物质的磁性由其成单电子数所决定,因此对团簇成单电子数的研究显得尤为重要,表 1 为团簇 CrPS₄ 各构型 s、p、d、f 轨道成单电子数的分布情况,表中正值表示净剩电子为自旋向上的 α 电子,负值表示净剩电子为自旋向下的 β 电子。

由表 1 可知,在 16 种构型中,d、f 轨道的成单电子数均为正值,除构型 4⁽²⁾ 外,其他构型 s 轨道的成单电子数也均为正值,由此说明,s、d、f 轨道中的成单电子为自旋向上的 α 电子。而 p 轨道与之相反,除构型 3⁽⁴⁾ 外,其余构型 P 轨道的成单电子数均为负值,说明 p 轨道的成单电子多为自旋向下的 β 电子。通过对 s、d、f 轨道成单电子数进行比较发现,d 轨道的成单电子数明显高于 s、f 轨道,除构型 4⁽²⁾ 与 5⁽²⁾ 之外,其余构型 s 轨道成单电子数均大于 f 轨道,由此得出,不同轨道对团簇 CrPS₄ 磁性贡献率的大小关系为:d 轨道 > s 轨道 > f 轨道。综上所述,团

簇 CrPS₄ 的磁性主要由 d 轨道自旋向上的 α 电子所贡献,且 d 轨道对磁性的贡献率最大,s 轨道次之,f 轨道最小,由此看来,p 轨道自旋向下的 β 成单电子不仅没有对团簇 CrPS₄ 磁性的产生做出正向贡献,还在一定程度上削弱了团簇的磁性。

表 1 团簇 CrPS₄ 各构型各轨道成单电子数
Tab. 1 The number of single electrons in the various configurations and orbitals of the clusters of CrPS₄

构型	s	p	d	f
1 ⁽⁴⁾	0.116	-1.018	3.894	0.007
2 ⁽⁴⁾	0.182	-0.855	3.668	0.005
1 ⁽²⁾	0.044	-1.704	2.652	0.007
2 ⁽²⁾	0.033	-0.791	1.754	0.004
3 ⁽⁴⁾	0.058	0.553	2.383	0.005
4 ⁽⁴⁾	0.073	-0.615	3.536	0.006
5 ⁽⁴⁾	0.128	-0.739	3.605	0.006
3 ⁽²⁾	0.032	-0.813	1.776	0.005
4 ⁽²⁾	-0.016	-1.466	2.478	0.003
6 ⁽⁴⁾	0.089	-0.554	3.460	0.006
5 ⁽²⁾	0.007	-2.072	3.056	0.008
7 ⁽⁴⁾	0.093	-0.793	3.696	0.005
6 ⁽²⁾	0.024	-1.437	2.409	0.005
8 ⁽⁴⁾	0.178	-1.110	3.929	0.003
7 ⁽²⁾	0.123	-2.383	3.258	0.002
8 ⁽²⁾	0.116	-2.208	3.086	0.006

通过对各构型所有轨道成单电子数进行加和发现,二重态构型各轨道成单电子数加和数值接近于 1,而四重态各轨道成单电子数加和接近于 3,由此可得,四重态构型相比于二重态具有更好的磁学性质。

2.3 自旋布居数分析

自旋布居数所反映的是片段、原子或原子轨道上成单电子的分布情况,若自旋布居数为正,说明轨道中成单电子为自旋向上的 α 电子,反之,说明成单电子为自旋向下的 β 电子。表 2 为团簇 CrPS₄ 不同原子各轨道的自旋布居数。

表 2 团簇 CrPS₄ 各构型不同原子 s,p,d,f 轨道的自旋布居数

Tab. 2 The spin populations of the s, p, d, and f orbitals of the different configurations of the cluster CrPS₄

构型	S1				S2				S3			
	s	p	d	f	s	p	d	f	s	p	d	f
1 ⁽⁴⁾	-0.013	-0.525	0.007	0.002	-0.003	-0.062	0.007	0.001	-0.003	-0.062	0.008	0.001
2 ⁽⁴⁾	-0.002	-0.054	0.009	0.001	0.000	0.011	0.000	0.000	-0.002	-0.054	0.009	0.001
1 ⁽²⁾	-0.004	-0.206	0.003	0.001	-0.011	-0.521	0.006	0.002	-0.004	-0.206	0.003	0.001
2 ⁽²⁾	-0.003	-0.129	0.005	0.001	-0.003	-0.128	0.005	0.001	-0.012	-0.529	0.009	0.002
3 ⁽⁴⁾	-0.006	-0.401	0.009	0.001	0.005	0.443	0.005	0.000	0.005	0.444	0.005	0.000
4 ⁽⁴⁾	-0.002	-0.051	0.005	0.001	-0.001	0.038	0.001	0.000	-0.003	-0.071	0.002	0.001
5 ⁽⁴⁾	-0.006	-0.272	0.011	0.002	-0.002	-0.008	-0.003	0.000	-0.006	-0.273	0.011	0.002
3 ⁽²⁾	-0.003	-0.039	0.003	0.001	0.000	-0.021	0.000	0.000	-0.009	-0.397	0.008	0.002
4 ⁽²⁾	-0.005	-0.088	-0.002	0.000	-0.008	-0.447	0.002	0.000	-0.005	-0.088	-0.002	0.000
6 ⁽⁴⁾	-0.001	0.049	-0.004	0.000	-0.002	-0.099	0.006	0.001	-0.005	-0.145	0.008	0.002
5 ⁽²⁾	-0.007	-0.226	0.003	0.001	-0.012	-0.554	0.007	0.002	-0.009	-0.435	0.000	0.000
7 ⁽⁴⁾	-0.006	-0.225	0.006	0.002	-0.003	-0.174	0.009	0.002	-0.001	-0.027	-0.007	0.000
6 ⁽²⁾	-0.008	-0.282	0.009	0.002	-0.008	-0.382	0.003	0.001	-0.008	-0.471	0.009	0.002
8 ⁽⁴⁾	-0.004	-0.144	0.007	0.001	-0.004	-0.310	-0.007	0.000	-0.003	-0.111	0.006	0.001
7 ⁽²⁾	-0.025	-0.949	0.017	0.003	-0.005	-0.209	0.006	0.001	-0.012	-0.603	0.001	0.001
8 ⁽²⁾	0.024	-0.888	0.016	0.003	-0.004	-0.291	-0.011	0.000	-0.004	-0.151	0.000	0.001

构型	S4				Cr				P			
	s	p	d	f	s	p	d	f	s	p	d	f
1 ⁽⁴⁾	-0.013	-0.525	0.007	0.002	0.148	0.076	3.860	0.000	0.000	0.081	0.005	0.000
2 ⁽⁴⁾	-0.021	-0.852	0.015	0.003	0.198	0.088	3.622	0.000	0.008	0.005	0.013	0.000
1 ⁽²⁾	-0.012	-0.544	0.007	0.002	0.089	0.059	2.637	0.000	-0.014	-0.286	-0.004	0.001
2 ⁽²⁾	-0.003	-0.082	0.004	0.001	0.057	0.050	1.732	0.000	-0.002	0.027	-0.001	0.000
3 ⁽⁴⁾	-0.001	-0.012	0.006	0.001	0.063	0.052	2.415	0.000	-0.005	-0.024	-0.007	0.002
4 ⁽⁴⁾	-0.007	-0.172	0.002	0.001	0.099	0.039	3.521	0.000	-0.013	-0.396	0.005	0.003
5 ⁽⁴⁾	-0.002	-0.009	-0.003	0.000	0.153	0.068	3.585	0.000	-0.009	-0.245	0.004	0.002
3 ⁽²⁾	-0.009	-0.397	0.008	0.002	0.075	0.083	1.749	0.000	-0.023	-0.043	0.007	0.002
4 ⁽²⁾	-0.015	-0.717	0.015	0.002	0.101	0.048	2.498	0.000	-0.084	-0.173	-0.032	0.000
6 ⁽⁴⁾	-0.006	-0.124	0.005	0.001	0.113	0.048	3.443	0.000	-0.011	-0.283	0.003	0.002
5 ⁽²⁾	-0.012	-0.544	0.008	0.002	0.124	0.068	3.052	0.000	-0.077	-0.381	-0.015	0.003
7 ⁽⁴⁾	-0.003	-0.072	-0.001	0.000	0.117	0.030	3.685	0.000	-0.012	-0.325	0.004	0.002
6 ⁽²⁾	-0.008	-0.282	0.009	0.002	0.119	0.093	2.394	0.000	-0.063	-0.114	-0.016	-0.001
8 ⁽⁴⁾	-0.009	-0.645	0.000	0.001	0.201	0.046	3.928	0.000	-0.004	0.054	-0.005	-0.001
7 ⁽²⁾	-0.012	-0.603	0.001	0.001	0.212	0.068	3.231	0.000	-0.034	-0.086	0.002	-0.003
8 ⁽²⁾	-0.009	-0.649	0.000	0.001	0.166	0.053	3.085	0.000	-0.010	-0.281	-0.004	0.001

对各构型中 S 原子不同轨道自旋布居数进行分析可知, s、p 轨道自旋布居数大部分为负值, 只有极少数为正值, 统计所有负值发现, 该原子 s、p 轨道自旋布居数的分布范围分别为 $-0.025 \sim 0$ 和 $-0.949 \sim 0$, 而 d、f 轨道恰好与之相反, 正值数所占比例明显高于负值数, 且其分布范围分别为 $0 \sim 0.017$ 和 $0 \sim 0.003$, 通过对这些数值进行比较发现, S 原子的成单电子数主要集中在 p 轨道, s 轨道次之, 且这两轨道所含成单电子多自旋向下。综上所述, S 原子的成单电子数主要集中在 s、p 轨道, 方向自旋向下。

对于 P 原子来说, 通过观察其各轨道自旋布居数发现, s、p 轨道中自旋向下的 β 电子较多, 而自旋向上的 α 电子则主要集中在 f 轨道和部分 d 轨道。通过比较自旋布居数的绝对值发现, p 轨道所含成单电子数最多, s 轨道次之。综上所述, P 原子所含成单电子主要为自旋向下的 β 电子, 主要集中于 s、p 轨道。P 所呈现的规律与同为非金属的 S 原子相似。

对于金属原子 Cr 来说, 所有轨道自旋布居数均为正, 且 d 轨道自旋布居数的范围为 $1.732 \sim 3.860$, 而 s、p 轨道自旋布居数的范围分别为 $0.057 \sim 0.212$, $0.030 \sim 0.093$, 通过对数据进行分析发现, 对于金属原子 Cr 来说, 成单电子主要为自旋向上的 α 电子, 且 d 轨道成单电子数最多。

总的来看, 通过对非金属原子的 s、p 轨道和金属原子的 d 轨道进行分析发现, 非金属原子自旋向下的 β 电子可以被金属原子自旋向上的 α 电子所抵消, 使得团簇整体净剩成单电子为自旋向上 α 电子, 由此发现, 团簇 CrPS_4 磁性的主要贡献者为 Cr 原子的 d 轨道, 而 S、P 原子对团簇的磁性具有一定的削弱作用。

2.4 磁矩分析

除通过分析成单电子或自旋布居数判断物质磁性外, 磁矩也是衡量物质磁性的一个重要标准。电子自旋的同时绕原子核运动产生磁矩, 一般用 n_{μ_B} 来表示, 其中 n 表示原子的自旋布居数; μ_B 代表玻尔磁子, 是一个常数, 可用下式表示:

$$\mu_B = \frac{eh}{4\pi m_e}$$

式中: e 为电子电荷量; h 为普朗克常数; m_e 为电子质量。经过计算得, $\mu_B = 9.274 \times 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1}$ 。为

从磁矩的角度分析团簇 CrPS_4 的磁性, 绘制如图 2 所示团簇 CrPS_4 各优化构型不同原子的磁矩。

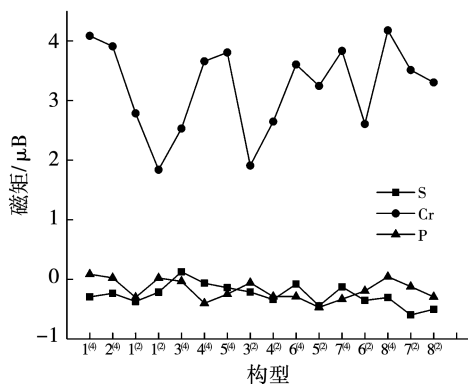


图2 团簇 CrPS_4 各构型原子磁矩

Fig. 2 Atomic magnetic moments of various configurations of cluster CrPS_4

由图 2 可知, 在团簇 CrPS_4 中, 各构型 Cr 原子的磁矩要大于 S、P 原子, 且远大于零, 而 P、S 原子的磁矩基本都小于零, 说明对于 CrPS_4 来说, 金属 Cr 原子为其磁性的主要贡献者, 而非金属 S、P 原子则削弱了团簇的磁性。通过对各构型 Cr、P、S 三种原子的磁矩进行加和发现, 得出的净磁矩均大于零, 说明在温度为 298.15 K 时, CrPS_4 宏观上是表现磁性的, 这也进一步验证了当温度高于奈尔温度时反磁性材料磁性转变为顺磁性这一观点^[3]。

2.5 态密度图分析

成单电子数也可通过态密度图的对称性进行判断, 对称性可通过判断态密度图中上下曲线的波峰大小、宽度和形状来确定, 从而确定轨道成单电子数的多少, 进而对其磁性的大小作出相应判断。图 3 所示为各轨道态密度分布情况, 图中仅选取了 4 种具有代表性的构型, 分别为构型 $1^{(4)}$ 、 $3^{(4)}$ 、 $4^{(2)}$ 和 $8^{(2)}$, 其余构型态密度图已放于补充材料。其中, 实线表示自旋向上的 α 电子的态密度曲线, 虚线表示自旋向下的 β 电子的态密度曲线。图中实线与虚线的对称性越差, 说明对应轨道成单电子越多, 反之, 对称性越好, 成单电子越少。此外, 实线对能量的积分大于虚线对能量的积分, 即自旋向上的 α 电子要多于自旋向下的 β 电子, 说明该轨道的磁性主要由自旋向上的 α 电子所产生, 反之, 则由自旋向下的 β 电子所产生。

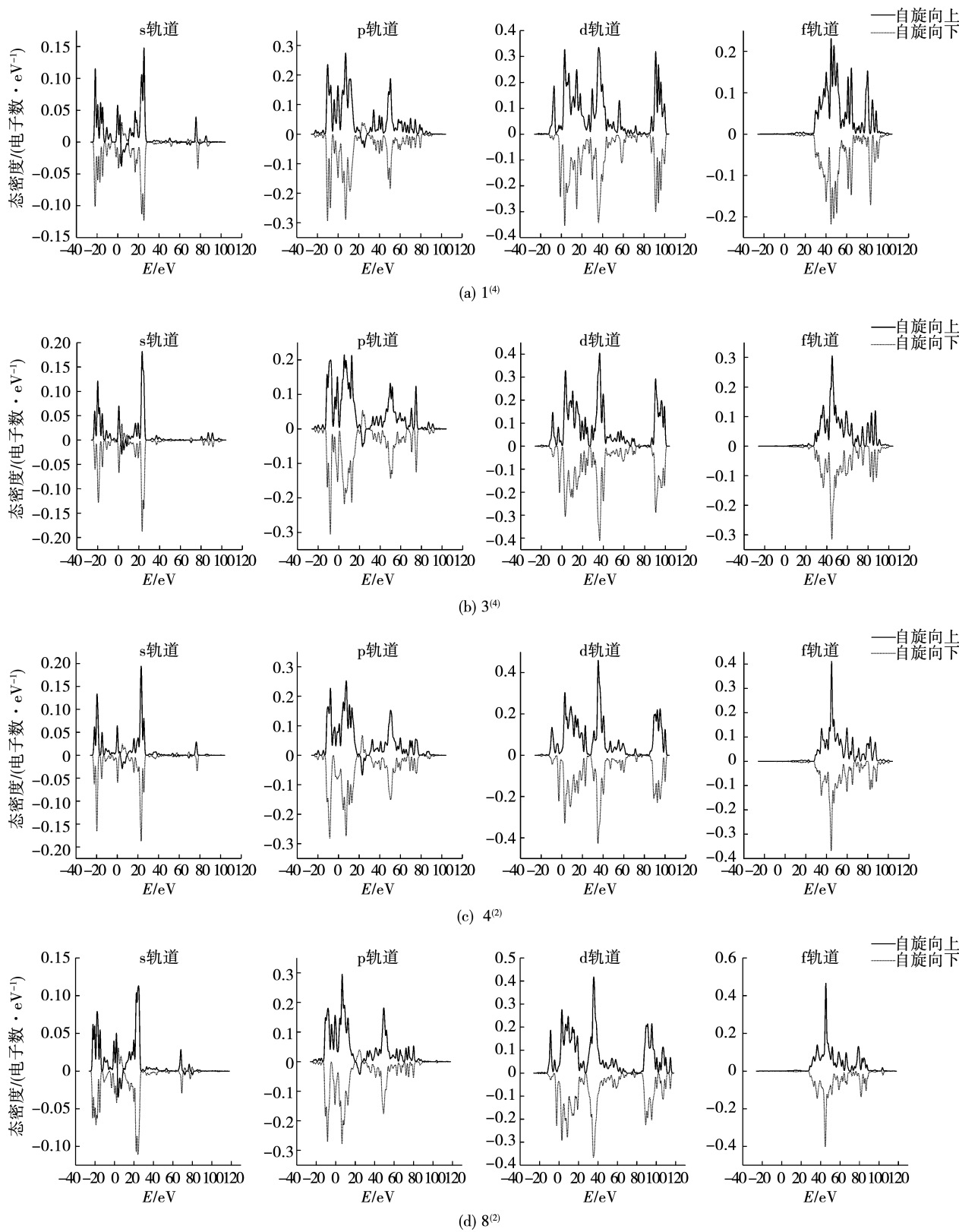


图 3 团簇 CrPS₄ 部分构型态密度图

Fig. 3 Density diagram of each configuration of cluster CrPS₄

通过对图 3 各构型各轨道态密度图进行分析发现,s、f 轨道实线与虚线所形成的波峰几乎无太大差别,自旋向上的 α 电子与自旋向下的 β 电子所形成的态密度图对称性较好,说明 s、f 轨道的成单电子

数较少。而对于 p 轨道,在 -20 ~ 0 eV 之间的波峰无论是形状还是绝对值都存在一定差异,并且,自旋向下的 β 电子对能量的积分要大于自旋向上的 α 电子对能量的积分,说明 p 轨道成单电子多为自旋向下的 β 电子。此外,相较于 s、p、f 轨道来说,d 轨道的对称性则较差些,其中, -20 ~ 0 eV 之间出现的两个波峰差异最明显,总的来看,实线部分对能量的积分大于虚线部分,说明 d 轨道自旋向上的 α 电子多于自旋向下的 β 电子,最终,使得 d 轨道净剩成单电子为自旋向上的 α 电子。这与分析成单电子和自旋布居数所得的结论一致,所以该部分结论也为前面的结论提供了一定的支撑。另外,通过观察可以发现,s 轨道能量在 0 ~ 20 eV 之间及 p 轨道能量在 20 ~ 40 eV 之间时,电子自旋方向发生了明显的改变,其原因还有待进一步研究。

2.6 电子自旋密度差图分析

电子自旋密度差图由自旋向上的 α 电子和自旋向下的 β 电子相互抵消产生,如图 4 所示。图中原子外绿色部分表示该原子净剩成单电子为自旋向上的 α 电子而蓝色部分表示净剩成单电子为自旋向下的 β 电子,通过各构型的电子自旋密度差图可以发现各原子对整体磁性贡献率的大小。

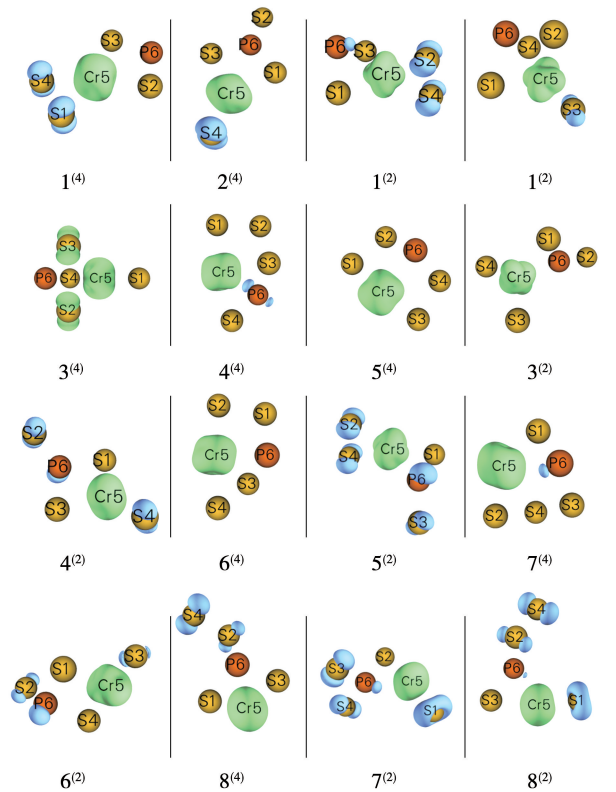


图 4 团簇 CrPS₄ 电子自旋密度差图

Fig. 4 Electron spin density difference diagram of cluster CrPS₄

由图 4 可以清晰地看出,在所有构型中 Cr 原子的成单电子均为自旋向上的 α 电子,再看 P、S 原子,不同构型中,其蓝色区域的大小不尽相同,甚至在 3⁽⁴⁾ 构型中,P、S 原子外为绿色区域,说明 P、S 原子的成单电子一般为自旋向上的 α 电子,只有极少数的情况例外。同种构型中,4 个 S 原子的成单电子数也不相同,甚至有些极少或没有。通过比较表现出来的绿色或蓝色区域的体积发现,Cr 原子绿色区域可以抵消 P、S 原子外的蓝色区域,说明,从整体来看,Cr 原子自旋向上的 α 电子为 CrPS₄ 磁性的主要贡献者,那么我们就可以认为自旋向下的 β 电子对整体的磁性具有一定的削弱作用,且蓝色区域越多也就意味着 β 电子越多,对整体磁性的表现就越不利。

3 结 论

本文从成单电子数、自旋布居数、磁矩、态密度图及电子自旋密度差图方面对反铁磁材料 CrPS₄ 温度在 298.15 K 时的磁性进行分析,并得出以下结论:

- 1) 综合分析发现,在温度为 298.15 K 时,材料 CrPS₄ 的成单电子可提供磁性,净磁矩为正,为顺磁性物质。
- 2) s、d、f 轨道的成单电子为自旋向上的 α 电子,不同轨道对磁性贡献率的大小关系为:d 轨道 > s 轨道 > f 轨道,而 p 轨道多数为自旋向下的 β 电子,因此对团簇 CrPS₄ 的磁性具有一定程度的削弱作用。
- 3) 四重态构型的磁性要优于二重态。
- 4) 磁性的主要来源为 Cr 原子,且主要由 Cr 原子的 d 轨道所提供。P、S 原子的成单电子主要集中在 p 轨道和 s 轨道且方向自旋向下,这两种非金属原子都对整体磁性有一定的削弱作用,且同一构型,不同 S 原子,对其削弱作用也不尽相同。
- 5) s 轨道能量在 0 ~ 20 eV 之间及 p 轨道能量在 20 ~ 40 eV 之间时,电子自旋方向会发生明显的改变。

参 考 文 献:

[1] BAIBICH M N, BROTO J M, FERT A, et al. Giant Magnetoresistance of (001) Fe/(001) Cr Magnetic Superlattices [J]. Physical Review Letters, 1988, 61 (21): 2472.

- [2] JUNGWIRTH T, SINOVA J, MANCHON A, et al. The Multiple Directions of Antiferromagnetic Spintronics[J]. *Nature Physics*, 2018, 14(3): 200.
- [3] JUNGWIRTH T, MARTI X, WADLEY P, et al. Antiferromagnetic Spintronics [J]. *Nature Nanotechnology*, 2016, 11(3): 231.
- [4] PENG Y, DING S, CHENG M, et al. Magnetic Structure and Metamagnetic Transitions in the Van Der Waals Antiferromagnet CrPS₄ [J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(28): 2001200.
- [5] PEI Q L, LUO X, LIN G T, et al. Spin Dynamics, Electronic, and Thermal Transport Properties of Two-dimensional CrPS₄ Single Crystal[J]. *Journal of Applied Physics*, 2016, 119(4): 043902.
- [6] DIEHL R, CARPENTIER C D. The Crystal Structure of Chromium Thiophosphate, CrPS₄ [J]. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 1977, 33(5): 1399.
- [7] LEE M J, KIM S H, LEE S, et al. Understanding Filamentary Growth and Rupture by Ag Ion Migration Through Single-crystalline 2D Layered CrPS₄ [J]. *NPG Asia Materials*, 2020, 12(1): 1.
- [8] BUDNIAK A K, KILLILEA N A, ZELEWSKI S J, et al. Exfoliated CrPS₄ with Promising Photoconductivity [J]. *Small*, 2020, 16(1): 1905924.
- [9] LEE M J, LEE S, LEE S, et al. Synaptic Devices Based on Two-dimensional Layered Single-crystal Chromium Thiophosphate (CrPS₄) [J]. *NPG Asia Materials*, 2018, 10(4): 23.
- [10] ZHUANG H L, ZHOU J. Density Functional Theory Study of Bulk and Single-layer Magnetic Semiconductor CrPS₄ [J]. *Physical Review B*, 2016, 94(19): 195307.
- [11] BUDNIAK A K, KILLILEA N A, ZELEWSKI S J, et al. Exfoliated CrPS₄ with Promising Photoconductivity [J]. *Small*, 2020, 16(1): 1905924.
- [12] SRIVASTAVA P K, HASSAN Y, AHN H, et al. Exchange Bias Effect in Ferro-/antiferromagnetic Van Der Waals Heterostructures [J]. *Nano Letters*, 2020, 20(5): 3978.
- [13] LEE J, KO T Y, KIM J H, et al. Structural and Optical Properties of Single-and Few-layer Magnetic Semiconductor CrPS₄ [J]. *ACS Nano*, 2017, 11(11): 10935.
- [14] KIM S, LEE J, LEE C, et al. Polarized Raman Spectra and Complex Raman Tensors of Antiferromagnetic Semiconductor CrPS₄ [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2021, 125(4): 2691.
- [15] 吴泽, 张若男, 金立国. Sm-Cu 离子取代镧铁氧体制备与磁性能研究[J]. *哈尔滨理工大学学报*, 2019, 24(3): 112.
- WU Ze, ZHANG Ruonan, JIN Ligu. Preparation and Magnetic Properties of Sm-Cu Ion Substituted Strontium Ferrite [J]. *Journal of Harbin University of Science & Technology*, 2019, 24(3).
- [16] 秦渝, 方志刚, 张伟, 等. 团簇 Co₃NiB 催化析氢活性研究[J]. *江西师范大学学报(自然科学版)*, 2020, 44(1): 56.
- QIN Yu, FANG Zhigang, ZHANG Wei, et al. The Study on the Catalytic Properties of Cluster Co₃NiB in the Hydrogen Evolution Reaction [J]. *Journal of Jiangxi Normal University (Natural Science)*, 2020, 44(1): 56.
- [17] 秦渝, 方志刚, 赵璐璐, 等. 团簇 Co₃NiB₂ 异构化反应的动力学与热力学研究[J]. *江西师范大学学报(自然科学版)*, 2021, 45(1): 67.
- QIN Yu, FANG Zhigang, ZHAO Lulu, et al. The Study on the Dynamics and Thermodynamics of Isomeric Transformation of Cluster Co₃NiB₂ [J]. *Journal of Jiangxi Normal University (Natural Science)*, 2021, 45(1): 67.
- [18] 郑新喜, 方志刚, 秦渝, 等. 团簇 Fe₃Ni₃ 电子性质[J]. *贵州大学学报(自然科学版)*, 2021, 38(5): 7.
- ZHENG Xinxi, FANG Zhigang, QIN Yu, et al. Electronic Properties of Cluster Fe₃Ni₃ [J]. *Journal of Guizhou University (Natural Sciences)*, 2021, 38(5): 7.
- [19] CAR R, PARRINELLO M. Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-functional Theory [J]. *Physical Review Letters*, 1985, 55(22): 2471.
- [20] 方志刚, 王智瑶, 郑新喜, 等. 团簇 Co₃NiB₂ 极化率、偶极矩及态密度研究[J/OL]. *贵州大学学报(自然科学版)*: 1 [2021-11-15].
- FANG Zhigang, WANG Zhiyao, ZHENG Xinxi, et al. Study on the Polarizability, Dipole Moment and Density of States of Cluster Co₃NiB₂ [J]. *Journal of Guizhou University (Natural Sciences)*: 1 [2021-11-15].
- [21] 侯欠欠, 方志刚, 秦渝, 等. 团簇 Fe₄P 的成键及极化率探究 [J]. *广西师范大学学报(自然科学版)*, 2021, 39.
- HOU Qianqian, FANG Zhigang, QIN Yu, et al. Study on the Polarization of Fe₄P Clusters [J]. *Journal of Guangxi Normal University (Natural Science Edition)*, 2021, 39.

(编辑: 温泽宇)