Письма в ЖЭТФ, том 103, вып. 7, с. 533 – 538

Димеры тяжелых p-элементов IV–VI групп: электронные, вибрационные и магнитные свойства

С. Д. Борисова[+*1)], *Г. Г. Русина*[+*], *С. В. Еремеев*[+*], *Е. В. Чулков*[×]

[+]*Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, 634055 Томск, Россия*

[*]*Томский государственный университет, 634050 Томск, Россия*

[×]*Departamento de Física de Materiales and CFM, Centro Mixto CSIC-UPV/EHU, 20080 San Sebastián, Spain*

Поступила в редакцию 3 февраля 2016 г.

После переработки 24 февраля 2016 г.

С использованием формализма теории функционала плотности проведены расчеты равновесных длин и энергии связи, частот колебаний, ширины HOMO–LUMO-щели, энергии магнитной анизотропии для однокомпонентных и двухкомпонентных димеров тяжелых p-элементов с выраженным релятивистским эффектом IV (Sn, Pb), V (Sb, Bi) и VI (Se, Te) групп. Показана необходимость учета спин-орбитального взаимодействия, которое оказывает существенное влияние на энергетические параметры кластеров. На основе анализа полученных данных установлено, что димеры Pb–Te, Pb–Se, Sn–Te, Sn–Se имеют наибольшую щель на уровне Ферми и обладают наименьшей реактивностью. Для всех однокомпонентных и двухкомпонентных димеров рассчитана энергия магнитной анизотропии и определено направление оси легкой магнетизации.

DOI: 10.7868/S0370274X16070092

Возможность управления физико-химическими свойствами металлических кластеров путем варьирования их размеров и состава является причиной неослабевающего внимания к данным объектам со стороны исследователей, так как это открывает широкие перспективы их технологического применения. Количество публикаций по данной тематике остается стабильно высоким на протяжении последних трех десятилетий (см. обзоры [1, 2] и ссылки в них). Большое число этих публикаций посвящено исследованию кластеров переходных и благородных металлов [2–6]. Однако не меньший интерес вызывают кластеры тяжелых p-элементов IV, V и VI групп, являющихся перспективными материалами для спинтроники в качестве носителей информации [5].

Как известно, свойства (электронные, магнитные, оптические и т.д.) кластеров могут принципиально отличаться от свойств объемного кристалла [1, 2]. Поэтому следует ожидать появления новых, неожиданных свойств и для кластеров тяжелых p-элементов IV, V и VI групп, которые в объемном состоянии эффективно используются в современных технологиях в виде как чистых элементов, так и их соединений. Например, объемные полупроводники VI группы Se и Te в соединениях с металлом IV группы Pb формируют халькогениды свинца PbSe и PbTe, которые являются узкозонными полупроводниками и используются в качестве эффективных фотоэлементов в инфракрасной области [3]. В соединениях с полуметаллами V группы Bi и Sb они формируют полупроводники Bi_2Te_3, Bi_2Se_3 и Sb_2Te_3, используемые в термоэлектрических генераторах, а также как топологические изоляторы [7–10]. Что касается кластеров элементов этих групп, то представляет интерес возможное изменение их свойств в зависимости от размера и состава, а также появление магнитных характеристик, не характерных для объемного материала.

Активные исследования свойств свободных кластеров начались с развитием методов их генерации, основанных на лазерном испарении материалов и селективном отборе кластеров. К настоящему моменту имеются экспериментальные данные по структуре и электронным свойствам свободных однокомпонентных кластеров ряда тяжелых p-элементов, которые были получены преимущественно с использованием фотоэлектронной спектроскопии [11–16]. Для димеров p-элементов IV (Sn, Pb), V (Sb, Bi) и VI (Se, Te) групп были получены данные по длине связи и частоте атомных колебаний, энергиям связи и ионизации, а также ширине щели между верхними заняты-

1) e-mail: svbor@ispms.tsc.ru

ми (HOMO) и нижними незанятыми (LUMO) состояниями, которыми определяются термодинамическая стабильность и реактивность сверхмалых кластеров. Наиболее полное представление экспериментальных данных для этих димеров можно найти в работе [16].

На начальном этапе теоретических исследований свойств свободных димеров расчеты проводились с использованием релятивистского многоконфигурационного метода самосогласованного поля с полным активным пространством (CAS-MCSCF-complete-active space multiconfigurational self-consistent field method), включающим спин-орбитальное взаимодействие. Результаты этих расчетов, а также сравнительный анализ с имеющимися экспериментальными данными для свободных димеров тяжелых p-элементов IV, V и VI групп представлены в обзоре [17]. Однако в последние годы наиболее часто используется формализм теории функционала плотности DFT (Density Functional Theory) из-за своей простоты и эффективности вычислительных алгоритмов [18–21]. Необходимо отметить, что в большинстве случаев DFT-расчеты проводились без учета спин-орбитального взаимодействия (spin orbit coupling, SOC), что приводило к значительным расхождениям с экспериментальными данными [16].

Исследованию свойств свободных двухкомпонентных кластеров p-элементов IV, V, VI групп было уделено гораздо меньше внимания. Это связано, прежде всего, со сложностью практического получения устойчивых многокомпонентных кластеров. Наиболее подробно экспериментально и теоретически исследовались димеры селенидов и теллуридов Sn и Pb, а также димеры SnPb [12, 22–26]. Для указанных кластеров были определены энергии связи и диссоциации, частота атомных колебаний, а также ширина энергетической HOMO–LUMO-щели [12, 25, 26].

В настоящей работе мы представляем систематическое исследование (с использованием DFT-расчетов) электронных, магнитных и вибрационных характеристик широкого набора двухкомпонентных димеров, сформированных из тяжелых p-элементов IV (Sn, Pb), V (Se, Te) и VI (Sb, Bi) групп, а также однокомпонентных димеров этих элементов.

Расчеты проводились с использованием формализма теории функционала плотности, реализованного в программном коде VASP [27]. Для описания электрон-ионного взаимодействия использовался метод проекционных плоских волн (Projector Augmented Wave, PAW) [28]. Обменно-корреляционное взаимодействие описывалось в рамках обобщенного градиентного приближения (Generalized Gradient Approximation, GGA) с обменно-корреляционным функционалом PW91 [29]. Гамильтониан содержал скалярно-релятивистские поправки, а спин-орбитальное взаимодействие учитывалось методом второй вариации. В нашем расчете для моделирования свободного димера использовалась модель кубической сверхячейки, размеры сторон которой, ~ 20 Å, позволяли исключить взаимодействие между димерами. Энергия обрезания базиса плоских волн составляла 500 эВ. Равновесное состояние кластера определялось следующим образом. В скалярно-релятивистском расчете определялось основное состояние, которое использовалось при расчетах полной энергии с учетом спин-орбитального взаимодействия. Точность расчета полной энергии составляла $\sim 10^{-4}$ эВ. Для определения оси легкой магнитизации, а также энергии магнитной анизотропии рассчитывалась полная энергия вдоль направления [001], совпадающего с осью димера, и вдоль перпендикулярного к ней направления [100]. Орбитальный магнитный момент вычислялся напрямую из волновых функций как значения компонент оператора углового момента вдоль направления магнитизации. Частота колебаний рассчитывалась из динамической матрицы, определяемой силовыми константами.

На первом этапе нами были рассчитаны равновесные значения длины и энергии связи, а также частота колебаний и энергия HOMO–LUMO-щели для однокомпонентных димеров Se_2, Sn_2, Sb_2, Te_2, Pb_2 и Bi_2. Расчетные данные, полученные с учетом (SOC) и без учета (wSOC) спин-орбитального взаимодействия, приведены на рис. 1a–d совместно с имеющимися экспериментальными данными для свободных

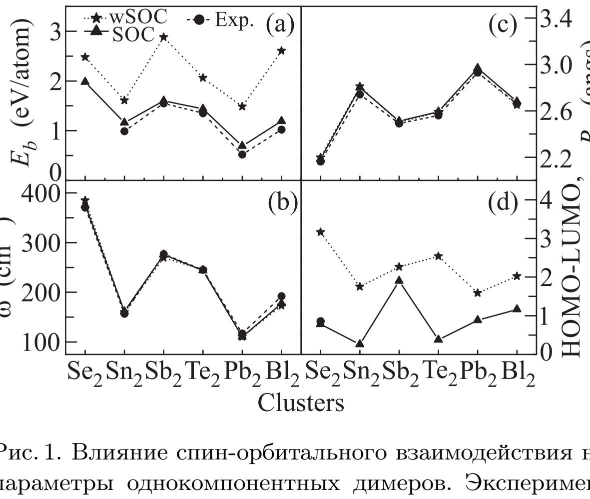

Рис. 1. Влияние спин-орбитального взаимодействия на параметры однокомпонентных димеров. Экспериментальные данные взяты из работы [16]

димеров. Как видно из рис. 1c и b, учет SOC приводит к незначительному увеличению длины связи R_b для всех рассмотренных димеров и понижению частоты атомных колебаний ω. Результаты, полученные при учете SOC, находятся в лучшем согласии с экспериментальными данными, что особенно проявляется для частоты атомных колебаний. Например, для димера V группы Bi_2 значения SOC-расчета $R_b = 2.68\,Å$, $\omega = 177\,см^{-1}$ лучше согласуются с экспериментальными данными $R_b = 2.66\,Å$, $\omega = 173.1\,см^{-1}$ [13], чем результаты wSOC-расчета $R_b = 2.70\,Å$, $\omega = 184.4\,см^{-1}$ [19]. Для димера IV группы Pb_2 экспериментальные значения составляют $R_b = 2.93\,Å$, $\omega = 110.2\,см^{-1}$ [12]. Здесь данные SOC-расчета $R_b = 2.97\,Å$, $\omega = 110.3\,см^{-1}$ также находятся в лучшем согласии с ними, чем результаты wSOC-расчета $R_b = 3.07\,Å$, $\omega = 111.1\,см^{-1}$ [30]. Тенденция лучшего согласия с экспериментом при учете SOC сохраняется и для димеров элементов VI группы (Se, Te)[14].

Для энергии связи E_b и ширины HOMO–LUMO-щели ΔE учет SOC приводит к уменьшению их значений для всех рассматриваемых димеров (см. рис. 1a и d). При этом наибольшие изменения энергии связи характерны для кластеров более тяжелых элементов IV, V и VI групп (рис. 1a). Так, для Pb_2 значение E_b уменьшается с 1.49 до 0.69 эВ/атом, что согласуется с данными эксперимента (0.42 эВ/атом [16]) и *ab initio* расчета (0.67 эВ/атом [25]). Для Bi_2 энергия связи E_b изменяется с 2.61 до 1.19 эВ/атом, что согласуется с данными другого DFT-расчета (1.09 эВ/атом [19]). Наш спин-орбитальный расчет энергии связи для Te_2, $E_b = 1.44$ эВ/атом, находится в лучшем согласии с экспериментальным значением 1.35 эВ/атом [16], чем спин-поляризованный DFT-расчет ($E_b = 1.97$ эВ [20]).

Аналогичное влияние SOC оказывает и на ширину HOMO–LUMO-щели. Как видно из рис. 1d, наибольшее изменение величины ΔE наблюдается для димеров Se_2, Sn_2 и Te_2. Например, для Se_2 ширина HOMO–LUMO-щели сокращается с 3.2 до 0.8 эВ, что соответствует экспериментальному значению 0.86 эВ [16]. Для димеров элементов IV, V и VI групп характерно формирование двумя s-электронами глубоких уровней, которые практически не принимают участия в валентных связях. Разность энергии между s- и p-уровнями, например, для Bi_2 ~ 7.0 эВ, а для Te_2 ~ 5.5 эВ. Поэтому валентные уровни и незанятые состояния определяются p-орбиталями. На рис. 2a и b схематично показаны характер расщепления и заселенность p-орбиталей, а также HOMO–LUMO-щель для димеров Bi_2 и Te_2. В случае wSOC-расчета в димере Bi_2 (рис. 2a) шесть валентных p-электронов занимают нижние связывающие орбитали (одна невырожденная σ_p и две вырожденные π_p). Две верхние незанятые разрыхляющие π_p^*-орбитали также имеют вырождение по энергии. Учет SOC снимает вырож-

Таблица 1. Равновесные значения энергии связи E_b, межатомных расстояний R_e, частот колебаний ω и ширина HOMO–LUMO-щели ΔE для двухкомпонентных димеров (SOC-расчет)

Димер	E_b, эВ/атом	R_e, Å	ω, см$^{-1}$	ΔE, эВ
Se–Sn	2.50	2.36	319	2.58
Теор. [12]	2.12	2.38	324	–
Экспер. [16]	2.10	2.33	331	–
Se–Pb	1.86	2.45	272	2.11
Теор. [12]	1.75	2.45	268	–
Экспер. [16]	1.60	2.40	277	–
Te–Sn	2.12	2.56	250	2.12
Теор. [12]	1.65	2.59	243	–
Экспер. [16]	1.85	2.52	259	–
Te–Pb	1.54	2.64	207	1.74
Теор. [12]	1.38	2.67	207	–
Экспер. [16]	1.28	2.59	212	–
Sb–Bi	1.35	2.59	223	1.47
Экспер. [16]	–	–	220	–
Sn–Pb	0.99	2.85	134	0.40
Теор. [25]	0.89	2.88	148±15	–
Sb–Sn	1.47	2.66	215	0.33
Sb–Se	1.83	2.38	320	0.35
Sb–Te	1.52	2.57	252	0.42
Sb–Pb	0.99	2.74	176	0.56
Se–Te	1.71	2.39	307	0.56
Se–Bi	1.67	2.47	264	0.47
Sn–Bi	1.35	2.75	177	0.46
Te–Bi	1.39	2.67	203	0.43
Pb–Bi	0.95	2.82	142	0.49

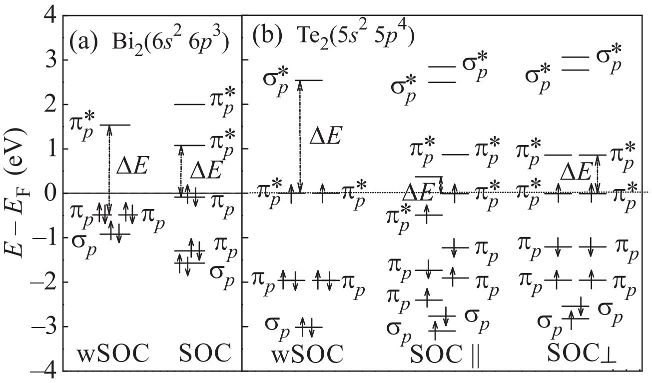

Рис. 2. Положение p-орбиталей и их заселенность с учетом (SOC) и без учета (wSOC) спин-орбитального взаимодействия. (a) – Димер Bi_2. (b) – Димер Te_2; ΔE – ширина HOMO–LUMO-щели

дение у π_p- и π_p^*-орбиталей, приводя к их смещению по энергии и сокращению HOMO–LUMO-щели. При этом SOC не оказывает влияния на характер заселенности орбиталей и направление спинов. Как видно на рис. 2a, в обоих случаях спины компенсируют друг друга, исключая наличие магнитного момента у димера Bi_2.

Совсем иная картина энергетических уровней наблюдается для димера Te_2 (см. рис. 2b). В отсутствие SOC два из восьми валентных p-электронов расположены на разрыхляющих π_p^*-орбиталях. При этом π_p^*-орбитали находятся на уровне Ферми, а электроны имеют нескомпенсированные спины. Внесение SOC приводит к снятию вырождения и значительному расщеплению всех связывающих (σ_p, π_p) и разрыхляющих (σ_p^*, π_p^*) орбиталей без изменения их заселенности. Наличие нескомпенсированных спинов у димера Te_2 свидетельствует о ненулевом спиновом магнитном моменте. Для определения равновесного состояния при учете SOC необходим расчет полной энергии димера с разными направлениями магнитного момента (вдоль оси димера и перпендикулярно к ней). Расчеты показали, что наиболее выгодным (с преимуществом в 0.14 эВ) является перпендикулярное направление магнитного момента. Как видно из рис. 2b, в этом случае вновь появляется вырождение по энергии у π_p- и π_p^*-орбиталей, а ширина HOMO–LUMO имеет большее значение, что отражает большую устойчивость и меньшую реактивность димера.

Для двухкомпонентных димеров влияние SOC также проявляется в снижении значений всех рассчитываемых параметров. Однако величина такого снижения существенно ниже и для HOMO–LUMO-щели не превышает $\sim 30\,\%$. В табл. 1 приведены рассчитанные (с учетом SOC) значения равновесных параметров для двухкомпонентных димеров. Видно, что величины длины связи и частот колебаний для селенидов и теллуридов Pb и Sn, а также для димера Sb–Bi хорошо согласуются с экспериментальными и теоретическими данными. Эти димеры имеют полностью заполненные электронные оболочки (10 внешних электронов). Для них характерно кратное превышение ширины HOMO–LUMO-щели, по сравнению с остальными рассмотренными двухкомпонентными димерами. Эти факторы определяют их высокую устойчивость и низкую реактивность. В отличие от объемных узкозонных полупроводников PbSe (PbTe) с шириной запрещенной щели ~ 0.27–0.32 эВ димеры PbSe и PbTe обладают запрещенной щелью 2.11 и 1.74 эВ соответственно. В то же время димеры Bi–Te и Sb–Te имеют HOMO–LUMO-щель ~ 0.4 эВ, сравнимую с запрещенной щелью ~ 0.2–0.3 эВ объемных полупроводниковых соединений Bi_2Te_3 (Sb_2Te_3).

Рассматриваемые в работе элементы в объемном состоянии являются немагнитными. Однако спин-поляризованный расчет показал, что некоторые из рассматриваемых димеров обладают магнитным моментом и могут быть разделены на группы относительно величины магнитного момента μ. Первая группа, с $\mu \simeq 0\,\mu_B$, состоит из селенидов и теллуридов Sn и Pb. В эту же группу входят Bi_2 и Sb_2. Ко второй группе, с $\mu = 1\,\mu_B$, относятся димеры элементов V группы (Bi, Sb) в соединениях с элементами IV (Sn, Pb) и VI (Se, Te) групп. И наконец, третья группа, с $\mu = 2\,\mu_B$, включает в себя Se_2, Te_2, Se–Te, Sn_2 и Sn–Pb. Учет SOC приводит к смешиванию спинового и орбитального магнитных моментов. В этом случае значимым параметром становится энергия магнитной анизотропии (EMA), определяемая как разница полной энергии димера при аксиальной (параллельной оси димера) и перпендикулярной ориентациях оси магнитизации. Спин-орбитальное взаимодействие не оказывает влияния на магнитные характеристики димеров первой группы. Для всех димеров данной группы спиновый и орбитальный магнитные моменты, а также энергия магнитной анизотропии имеют нулевые значения в обоих направлениях магнитизации. Отличительной чертой димеров второй группы при учете SOC является ненулевое значение орбитального момента μ_L, который обнаруживается только вдоль аксиальной ориентации магнетизации. Для селенидов и теллуридов Sb и Bi величины орбитального и спинового магнитных моментов для данной ориентации составляют $\mu_L \simeq 0.5\,\mu_B$ и $\mu_S \simeq 0.9\,\mu_B$ соответственно. Для димеров, сформированных из элементов IV (Sn, Pb) и V (Sb, Bi) групп, для аксиальной ориентации магнитизации характерно незначительное увеличение спинового магнитного момента (например, для Sn–Bi $\mu_S = 1.09\,\mu_B$). При перпендикулярной ориентации магнитизации μ_L и μ_S имеют очень низкие значения, от $0.01\,\mu_B$ для димеров из элементов IV (Sn, Pb) и V (Sb, Bi) групп до $0.1\,\mu_B$ для селенидов и теллуридов Sb и Bi. Энергия магнитной анизотропии имеет малые значения. Преимущественной является аксиальная ориентация магнетизации. Наиболее интересна третья группа димеров. Для них характерны малые величины орбитального магнитного момента вдоль обоих направлений оси магнитизации. Спин-орбитальное взаимодействие приводит к некоторому уменьшению спинового магнитного момента и его ориентационной анизотропии. Расчет показал, что димеры этой группы обладают большими отрицательными значениями EMA, что соответствует перпендикулярной оси легкого намагничивания. Так, вычисленные значения магнитных моментов (в μ_B) и EMA (в мэВ) для Se_2: $\mu_S^{\parallel} = 1.99$, $\mu_L^{\parallel} = -0.01$, $\mu_S^{\perp} = 1.94$, $\mu_L^{\perp} = 0.03$ и EMA $= -31.9$; для Te_2: $\mu_S^{\parallel} = 1.98$, $\mu_L^{\parallel} = -0.01$, $\mu_S^{\perp} = 1.64$, $\mu_L^{\perp} = 0.06$ и EMA $= -140.3$; для Se–Te $\mu_S^{\parallel} = 1.99$, $\mu_L^{\parallel} = -0.01$, $\mu_S^{\perp} = 1.81$, $\mu_L^{\perp} = 0.05$ и EMA $= -81.8$. Такое же высокое отрицательное значение EMA имеет димер Sn–Pb (-94.4 мэВ), хотя однокомпонентные димеры этих элементов имеют минимальные положительные значения EMA.

Таким образом, проведенные DFT-расчеты равновесных межатомных расстояний, энергий связи, частот колебаний и ширины HOMO–LUMO-щели для однокомпонентных и двухкомпонентных димеров тяжелых *p*-элементов IV, V и VI групп показали, что учет SOC позволяет получить значения, наиболее близко совпадающие с экспериментальными данными. Спин-орбитальное взаимодействие SOC приводит к расщеплению и смещению энергетических уровней димеров, вызывая существенное уменьшение значений энергии связи и ширины HOMO–LUMO-щели. Наиболее значимым влияние SOC оказывается для димеров халькогенидов Pb и Sn, а также селена и теллура. В случае двухкомпонентных димеров SOC-расчет дает большую величину HOMO–LUMO-щели для Pb–Te, Pb–Se и Bi–Sb по сравнению с остальными рассмотренными димерами. Это означает, что данные кластеры являются наиболее устойчивыми и менее реактивными. Кроме того, эти димеры не обладают магнитным моментом вследствие компенсации спинов в полностью заполненной электронной оболочке. Наибольшими значениями EMA (с отрицательным знаком) обладают димеры Se_2, Te_2, Se–Te, Sn–Pb, что указывает на преобладание перпендикулярной ориентации оси легкой магнитизации. Положительное значение EMA, соответствующее параллельной ориентации оси легкой магнитизации, характерно для димеров с ненулевым значением орбитального магнитного момента.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 гг. при поддержке гранта РФФИ # 15-02-02717-а. Численные расчеты проводились на суперкомпьютере SKIF-Cyberia в Томском госуниверситете.

1. R. Ferrando, J. Jellinek, and R. L. Johnston, Chem. Rev. **108** 845 (2008).
2. В. З. Кресин, Ю. Н. Овчинников, УФН **178**(5), 449 (2008) [V. Z. Kresin and Yu. N. Ovchinikov, Uspekhi Fizicheskikh Nauk **178**(5), 449 (2008)].
3. M. Hard, F. Rabilloud, and D. Simon, Phys. Chem. Chem. Phys. **12**, 4246 (2010).
4. S. D. Borisova, S. V. Eremeev, G. G. Rusina, V. S. Stepanyuk, P. Bruno, and E. V. Chulkov, Phys. Rev. B **78**, 075428 (2008).
5. P. Błonski, S. Dennler, and J. Hafner, J. Chem. Phys. **134**, 034107 (2011).
6. Г. Г. Русина, С. Д. Борисова, Е. В. Чулков, ЖФХ **87**, 233 (2013) [G. G. Rusina, S. D. Borisova, and E. V. Chulkov, Russian J. Phys. Chem. A **87**, 233 (2013)].
7. Z. B. Zhang, X. Z. Sun, M. S. Dresselhaus, J. Y. Ying, and J. P. Heremans, Phys. Rev. B **61**, 4850 (2000).
8. H. Zhang, C.-X. Liu, X.-L. Qi, X. Dai, Z. Fang, and S.-C. Zhang, Nat. Phys. **5**, 438 (2009).
9. С. В. Еремеев, Ю. М. Коротеев, Е. В. Чулков, Письма в ЖЭТФ **91**, 419 (2010) [S. V. Eremeev, Yu. M. Koroteev, and E. V. Chulkov, JETP Lett. **91**, 387 (2010)].
10. G. Landolt, S. Schreyeck, S. V. Eremeev, B. Slomski, S. Muff, J. Osterwalder, E. V. Chulkov, C. Gould, G. Karczewski, K. Brunner, H. Buhmann, L. W. Molenkamp, and J. H. Dil, Phys. Rev. Lett. **112**, 057601 (2014).
11. C. Effantin, A. Topouzkhanian, J. Figuet, J. d'Incan, R. F. Barrow, and J. Verges, J. Phys. B **15**, 3829 (1982).
12. L.-S. Wang, B. Niu, Y. T. Lee, D. A. Shirley, and K. Balasubramanian, J. Chem. Phys. **92**(2), 899 (1990).
13. M. L. Polak, J. Ho, G. Gerber, and W. C. Lineberger, J. Chem. Phys. **95**, 3053 (1991).
14. J. Becker, K. Rademann, and F. Hensel, Z. Phys. D: At. Mol. Clusters **19**, 233 (1991).
15. V. E. Bondybey, M. C. Heaven, and T. A. Miller, J. Chem. Phys. **78**, 3593 (1983).
16. K. P. Huber and G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold, N.Y. (1979).
17. K. Balasubramanian, Chem. Rev. **90**, 93 (1990).
18. X. Zhou, J. Zhao, X. Chen, and W. Lu, Phys. Rev. A **72**, 053203 (2005).
19. H. K. Yuan, H. Chen, A. L. Kuang, Y. Miao, and Z. H. Xiong, J. Chem. Phys. **128**, 094305 (2008).
20. B. C. Pan, Phys. Rev. B **65**, 085407 (2002).
21. W. Xu and W. Bai, J. Molec. Struc.: THEOCHEM **854**, 89 (2008).
22. X. P. Li, W. C. Lu, Q. J. Zang, G. J. Chen, C. Z. Wang, and K. M. Ho, J. Phys. Chem. **113**, 6217 (2009).
23. C. Rajesh and C. Majumder, J. Chem. Phys. **126**, 244704 (2007).
24. X.-X. Gong, J.-G. Du, and G. Jiang, Acta Phys.-Chim. Sin. **26**(6), 1669 (2010).

25. S. Barman, C. Rajesh, G. P. Das, and C. Majumder, Eur. Phys. J. D **55**, 613 (2009).
26. J. Ho, M. L. Polak, and W. C. Lineberger, J. Chem. Phys. **96**, 144 (1992).
27. G. Kresse and J. Furthmüller, Comput. Mater. Sci. **6**, 15 (1996).
28. G. Kresse and D. Joubert, Phys. Rev. B **59**, 1758 (1998).
29. J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, Phys. Rev. B **46**, 6671 (1992).
30. B. Wang, J. Zhao, X. Chen, D. Shi, and G. Wang, Phys. Rev. A **71**, 033201 (2005).