

# 锯齿型延伸修饰扶手椅边缘三角形石墨烯量子点磁性的第一性原理研究

刘希超<sup>1</sup>, 方世超<sup>1</sup>, 高云<sup>2\*</sup>, 黄忠兵<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>湖北大学物理与电子科学学院, 湖北 武汉

<sup>2</sup>湖北大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉

收稿日期: 2022年4月25日; 录用日期: 2022年5月23日; 发布日期: 2022年5月31日

## 摘要

本文采用第一性原理计算方法研究了锯齿型延伸对扶手椅边缘三角形石墨烯量子点磁性的物理影响。研究表明, 当向三角形石墨烯量子点的扶手椅边缘添加两个或三个锯齿型延伸时, 大部分修饰结构的基态都符合Lieb定理, 但少部分修饰结构违背了Lieb定理, 后者可以归因于最高占据分子轨道和最低未占据分子轨道之间较小的能量差。此外, 我们还发现添加锯齿型延伸后, 一部分修饰结构的基态仍然保持低自旋态, 而另一部分结构的基态从低自旋态变成了高自旋态。我们的发现对于调控具有扶手椅边缘石墨烯量子点的磁学特性具有重要的意义。

## 关键词

第一性原理, 三角形石墨烯量子点, Lieb定理, 锯齿型延伸, 磁性

# First-Principles Study on the Magnetism of Triangular Graphene Quantum Dot with Armchair Edges Decorated by Zigzag Extensions

Xichao Liu<sup>1</sup>, Shichao Fang<sup>1</sup>, Yun Gao<sup>2\*</sup>, Zhongbing Huang<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Physics and Electronic Technology, Hubei University, Wuhan Hubei

<sup>2</sup>School of Materials Science and Engineering, Hubei University, Wuhan Hubei

Received: Apr. 25<sup>th</sup>, 2022; accepted: May 23<sup>rd</sup>, 2022; published: May 31<sup>st</sup>, 2022

\*通讯作者。

文章引用: 刘希超, 方世超, 高云, 黄忠兵. 锯齿型延伸修饰扶手椅边缘三角形石墨烯量子点磁性的第一性原理研究[J]. 凝聚态物理学进展, 2022, 11(2): 38-48. DOI: 10.12677/cmp.2022.112005

## Abstract

Using first-principles calculations, we investigate the effect of zigzag extensions on the magnetic properties of triangular graphene quantum dot with armchair edges. The results show that when two or three zigzag extensions are added to the armchair edges of triangular graphene quantum dot, the ground states of most modified structures conform to the Lieb's theorem, while some structures violate the Lieb's theorem, which can be attributed to the small energy difference between the highest occupied molecular orbital (HOMO) and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO). In addition, we find that the ground states of partial modified structures remain in the low-spin state, while the others change from a low-spin state to a high-spin state. Our findings have important implications for manipulating the magnetism of graphene quantum dot with armchair edges.

## Keywords

First Principles, Triangular Graphene Quantum Dot, Lieb's Theorem, Zigzag Extension, Magnetism

Copyright © 2022 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

在过去的十几年中, 石墨烯基材料由于其新颖的电、磁、力学和热性能, 因而在凝聚态物理和材料科学领域得到了广泛的研究[1]-[7]。2018 年以来, Jarillo-Herrero 领导的研究团队在实验上通过以特殊的角度扭转双层和三层石墨烯, 从而实现了关联绝缘和超导电性等新奇的量子态, 由此开创了扭转电子学领域, 并掀起了石墨烯的研究热潮[8] [9] [10]。因为石墨烯中自旋 - 轨道耦合的相互作用比较弱, 所以其自旋弛豫时间很长, 这有利于对其自旋和磁性进行量子调控, 因而该类体系在自旋电子学器件的应用中具有巨大的潜能。

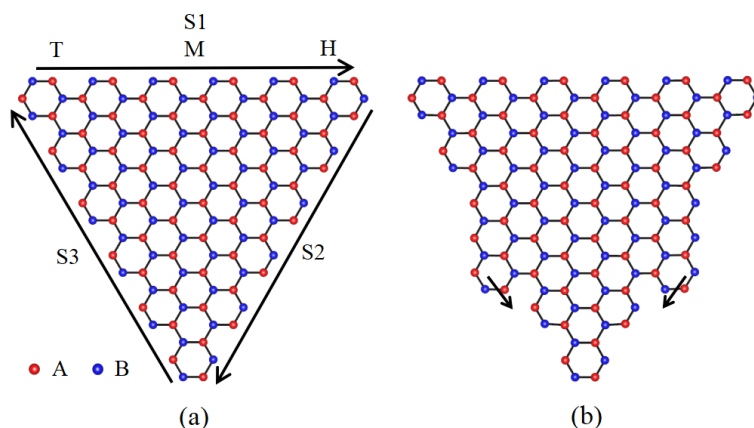
石墨烯量子点是人们重点关注的一类碳基纳米结构, 它在空间的三个方向上都对电子的运动作了量子限制, 由此产生的新奇物性对扩展石墨烯的应用具有重要的意义[11]。石墨烯量子点主要包括矩形石墨烯量子点、三角形石墨烯量子点和六边形石墨烯量子点, 而后两种石墨烯量子点又分为扶手椅边缘和锯齿型边缘两类。Jiang 等人研究发现矩形石墨烯量子点在 1~3 nm 范围内都表现出反铁磁性[12]。东京大学的 Ezawa 研究发现锯齿边缘三角形石墨烯量子点具有简并零能态并且表现出铁磁性, 以及拥有较长的弛豫时间[13]。Fernández-Rossier 等人研究发现锯齿边缘六边形石墨烯量子点在小于 1.5 nm 时呈顺磁性, 但在大于 1.5 nm 时呈现补偿铁磁性, 并在边缘形成局域磁矩[14]。相比于锯齿边缘的石墨烯量子点, 人们对于扶手椅边缘的石墨烯量子点研究较少, 因为纯净的扶手椅边缘的石墨烯量子点只具有抗磁性。目前, 改变扶手椅边缘石墨烯量子点磁性的主要方法是碱金属掺杂。Osman 等人发现, 经过碱金属掺杂后, 扶手椅边缘六边形石墨烯量子点经历了从抗磁性到铁磁性的转变[15]。

最近, Rizzo 等人通过向扶手椅边缘石墨烯纳米带引入锯齿型延伸来改变其性能, 这种不引入除碳以外其它原子的方法激发了科研人员极大的兴趣[16]。Sun 等人进一步采用这种方法进行了研究, 得到了三种不同的修饰结构, 获得了较为稳定的铁磁以及反铁磁构型, 进一步证实了这种向扶手椅边缘石墨烯纳

米带中引入锯齿型边缘来改变其磁性的可靠性[17]。受到上述两个工作的启发，我们考虑在扶手椅边缘三角形石墨烯量子点的边缘上引入锯齿型延伸，并利用第一性原理计算方法研究修饰结构的磁学性质。研究发现，在扶手椅边缘三角形石墨烯量子点上引入锯齿型延伸会导致部分修饰结构由低自旋态转变为高自旋态，且局域磁矩主要分布在锯齿型延伸处。

## 2. 计算模型与研究方法

图 1(a)定义了扶手椅边缘有 11 个碳环的三角形石墨烯量子点，红色球代表 A 类碳原子，蓝色球代表 B 类原子，根据量子点中两类碳原子的分布情况，A 类碳原子数目记为  $N_A$ ，B 类碳原子数目记为  $N_B$ 。对于该类标准的扶手椅边缘三角形石墨烯量子点，根据 Lieb 定理，晶格的基态总自旋为  $S=|N_A - N_B|/2$  [18]。为了研究不同修饰结构下的扶手椅边缘三角形石墨烯量子点的性质以及方便下面的结果讨论。我们将扶手椅边缘三角形石墨烯量子点的三个边分别编号为 S1、S2 和 S3，并按照图 1(a)中箭头的位置将它们分为尾部(T)、中部(M)和头部(H)。相应的对于如图 1(b)所示修饰后的三角形石墨烯量子点，在图 1(a)结构的 S2 和 S3 边缘的 M 位置上分别添加一个锯齿型延伸，S2 边缘的锯齿型延伸指向(短箭头)与图 1(a)中长箭头方向一致，记为 R；S3 边缘上的锯齿型延伸指向(短箭头)与图 1(a)中长箭头方向相反，记为 L。对不同的边缘添加修饰用“-”隔开。根据上述规定，图 1(b)中的修饰结构表示为 S2MR-S3ML。本文计算了扶手椅边缘含有 11 个和 13 个碳环的三角形石墨烯量子点。13 环量子点的结构表示与 11 环量子点完全类似。



**Figure 1.** (a) Triangular graphene quantum dot with armchair edges, the red and blue balls mark the A-type and B-type atoms, and their numbers are marked as  $N_A$  and  $N_B$ , respectively. (b) The decorated structure S2MR-S3ML

**图 1.** (a) 扶手椅边缘三角形石墨烯量子点，红色球代表 A 类原子，数目记为  $N_A$ ，蓝色球代表 B 类原子，数目记为  $N_B$ 。(b) 修饰结构 S2MR-S3ML

在本文的计算中，我们采取了基于密度泛函理论的第一性原理计算方法，并且采用广义梯度近似下的 PBE 交换关联泛函，K 点选择  $1 \times 1 \times 1$  [19] [20]。结构优化和能量的计算采用了 Dmol3 程序。对结构进行优化时，轨道截断值全局设置为  $3.7 \text{ \AA}$ ，在自洽场计算中，电子密度收敛设置为  $1 \times 10^{-6} \text{ e/\AA}$  [21]，能量收敛判据设置为  $10^{-5} \text{ Ha}$ ，力的收敛判据设置为  $2 \times 10^{-3} \text{ Ha/\AA}$ 。对各个锯齿型延伸修饰结构进行充分弛豫以得到收敛结构，随后对修饰结构进行了对应的多重态能量计算。采用 Vienna 从头算模拟软件包 (VASP) 中的平面波赝势方法计算了三角形石墨烯量子点的自旋密度分布和态密度，离子电位采用投影增强波法 (PAW) 模拟电子-电子和电子-离子相互作用 [22]。计算精度设置为 Normal，截断能为  $400 \text{ eV}$  的平面波基组，能量收敛标准设置为  $10^{-4} \text{ eV}$ 。

### 3. 结果与讨论

#### 3.1. 添加两个锯齿型延伸时扶手椅边缘三角形石墨烯量子点的磁性

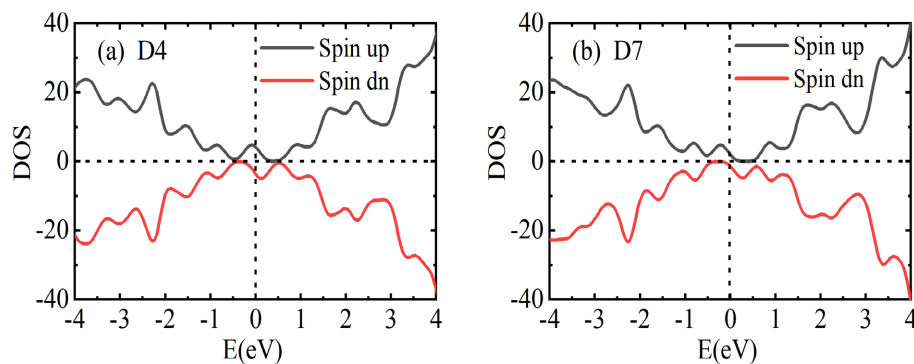
我们首先讨论在三角形石墨烯量子点的扶手椅边缘上添加两个锯齿型延伸并且锯齿型延伸指向扶手椅边缘右侧的情况(此时, 总自旋  $S = 1$ ), 该结构可称为二聚体(Dimer)构型。表 1 列出了总自旋  $S = 1$  的结构名称(SN)、结构(Structure)、单态与三重态的能量差( $\Delta E = E_{S=0} - E_{S=1}$ )、以及相应的基态(GS)和 Lieb 定理态(LTS)。根据 Lieb 定理, 当  $S = 0$  时, 修饰结构应处于低自旋态; 当  $S = 1$  时, 修饰结构应处于高自旋态。从表 1 中我们可以看出 D1~D9 的基态均为三重态, 说明这九种修饰结构均处于符合 Lieb 定理的高自旋态。

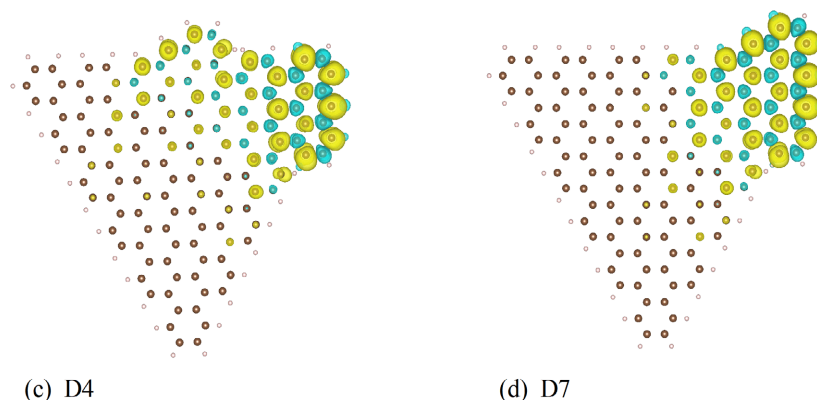
**Table 1.** The structure name, structure, energy difference between singlet and triplet states, the ground state and Lieb's theorem state of nine dimers with  $S = 1$

**表 1.** 总自旋  $S = 1$  时, 九种二聚体的名称、结构、单态与三重态的能量差、以及结构的基态和 Lieb 定理态

| SN | Structure | $\Delta E = E_{S=0} - E_{S=1}$ (Ha) | GS      | LTS     |
|----|-----------|-------------------------------------|---------|---------|
| D1 | S1TR-S2TR | 0.000095                            | Triplet | Triplet |
| D2 | S1TR-S2MR | 0.000162                            | Triplet | Triplet |
| D3 | S1TR-S2HR | 0.000129                            | Triplet | Triplet |
| D4 | S1MR-S2TR | 0.005871                            | Triplet | Triplet |
| D5 | S1MR-S2MR | 0.000862                            | Triplet | Triplet |
| D6 | S1MR-S2HR | 0.000255                            | Triplet | Triplet |
| D7 | S1HR-S2TR | 0.003695                            | Triplet | Triplet |
| D8 | S1HR-S2MR | 0.000918                            | Triplet | Triplet |
| D9 | S1HR-S2HR | 0.000181                            | Triplet | Triplet |

我们选取上述九种修饰结构中磁性最稳定的 D4 和 D7, 分别计算了它们的自旋密度和态密度, 结果如图 2 所示。图 2(a)和图 2(b)分别为 D4 和 D7 的态密度, 上方的黑色实线代表自旋向上的态密度, 下方的红色实线代表自旋向下的态密度; 图 2(c)和图 2(d)分别给出 D4 和 D7 的自旋密度分布, 黄色部分代表自旋向上的电子云, 绿色部分代表自旋向下的电子云, 褐色球代表碳原子, 粉色球代表氢原子。由图 2(a)和图 2(b)可以看出, D4 和 D7 在费米能级附近自旋向上和自旋向下的态密度呈不对称分布, 结合它的三重态基态可以确定 D4 和 D7 处于高自旋态。从图 2(c)和图 2(d)可以看出, 自旋密度主要集中在锯齿型延伸附近的碳原子上, 而且两个锯齿型延伸上的自旋密度都是同一方向排列。





**Figure 2.** (a) and (b) The density of states for D4 and D7, and the black and red lines represent the density of states with spin up and spin down, respectively. (c) and (d) Spin density distributions for D4 and D7, respectively. The yellow and green parts represent the electron clouds with spin up and spin down, and the brown and pink balls represent carbon and hydrogen atoms

**图 2.** (a)和(b)分别为 D4 和 D7 的态密度, 黑色实线代表自旋向上的态密度, 红色实线代表自旋向下的态密度; (c)和(d)分别为 D4 和 D7 的自旋密度分布, 黄色部分代表自旋向上的电子云, 绿色部分代表自旋向下的电子云, 褐色球代表碳原子, 粉色球代表氢原子

接下来, 我们讨论添加两个锯齿型延伸且总自旋  $S = 0$  的情况。**表 2** 列出了总自旋  $S = 0$  的结构名称、结构、单态与三重态的能量差、以及相应的基态和 Lieb 定理态。此时, 根据 Lieb 定理, 修饰结构应处于低自旋状态。从**表 2** 中可以看到计算结果与 Lieb 定理预测的结果并非完全一致, 其中 D10、D11、D12、D15、D18 的基态均为三重态。

**Table 2.** The structure name, structure, energy difference between singlet and triplet states, the ground state and Lieb's theorem state of nine dimers with  $S = 0$

**表 2.** 总自旋  $S = 0$  时, 九种二聚体的名称、结构、单态与三重态的能量差、以及相应的基态和 Lieb 定理态

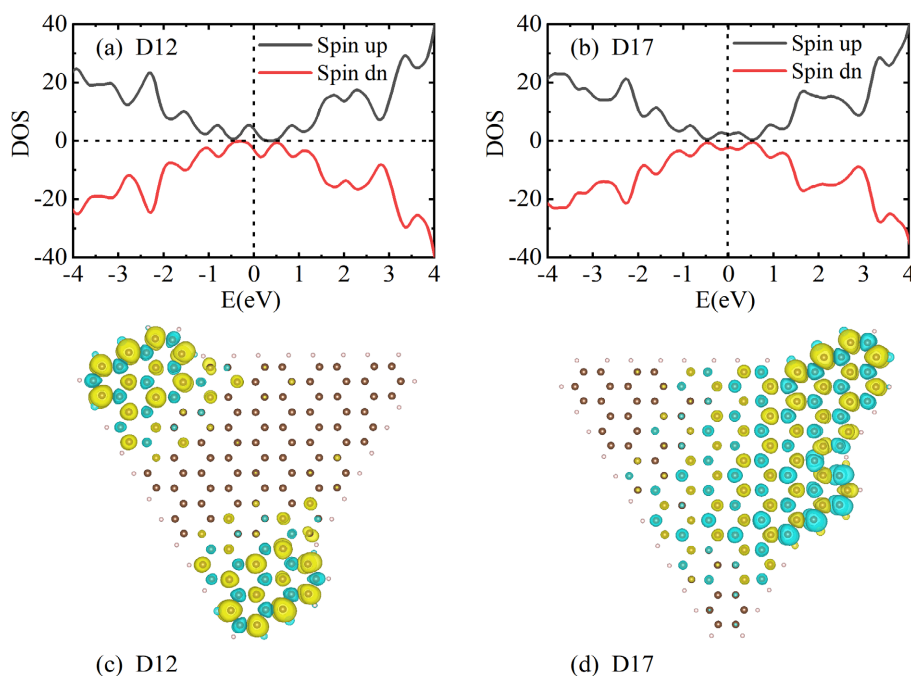
| SN  | Structures | $\Delta E = E_{S=0} - E_{S=1}$ (Ha) | GS      | LTS     |
|-----|------------|-------------------------------------|---------|---------|
| D10 | S1TR-S2TL  | 0.000917                            | Triplet | Singlet |
| D11 | S1TR-S2ML  | 0.001302                            | Triplet | Singlet |
| D12 | S1TR-S2HL  | 0.005505                            | Triplet | Singlet |
| D13 | S1MR-S2TL  | -0.008295                           | Singlet | Singlet |
| D14 | S1MR-S2ML  | -0.005824                           | Singlet | Singlet |
| D15 | S1MR-S2HL  | 0.001329                            | Triplet | Singlet |
| D16 | S1HR-S2TL  | -0.021635                           | Singlet | Singlet |
| D17 | S1HR-S2ML  | -0.008326                           | Singlet | Singlet |
| D18 | S1HR-S2HR  | 0.000866                            | Triplet | Singlet |

作为对比, 我们选取 D12 和 D17 并分别计算它们的态密度和自旋密度, 结果如**图 3** 所示。**图 3(a)**和**图 3(b)**分别为 D12 和 D17 的态密度, 上方的黑色实线代表自旋向上的态密度, 下方的红色实线代表自旋向下的态密度;**图 3(c)**和**图 3(d)**分别显示 D12 和 D17 的自旋密度分布, 黄色部分代表自旋向上的电子云, 绿色部分代表自旋向下的电子云, 褐色球代表碳原子, 粉色球代表氢原子。由**图 3(a)**可以看出, D12 在费米能级附近自旋向上和自旋向下的态密度具有非对称性, 再结合它的三重态基态说明它处于高自旋状态; 从**图 3(b)**中可以看出, D17 在费米能级附近两个态密度呈对称分布, 并且它的基态是单态, 因此 D17



处于低自旋态。从图 3(c)中可以看出 D12 的自旋密度主要集中在所添加的锯齿型延伸附近的碳原子上，且两个锯齿型延伸上的自旋密度为同方向排列；从图 3(d)中可以看到 D17 的自旋密度同样集中在锯齿型延伸附近的碳原子上，但是两个锯齿型延伸处的自旋密度反向排列。

对于  $S = 0$  的所有修饰结构，我们统计了它们的 HOMO 和 LUMO 的能量差，其中违背 Lieb 定理的 D10、D11、D12、D15 以及 D18 对应的能量差分别为  $-0.163$  eV、 $-0.131$  eV、 $-0.05$  eV、 $-0.131$  eV 和  $-0.164$  eV，而符合 Lieb 定理的 D13、D14、D16 以及 D17 相应的能量差分别为  $-0.387$  eV、 $-0.303$  eV、 $-0.754$  eV 和  $-0.389$  eV。正如之前对融合的氮杂苯低聚物的研究所指出的[23]，当两个前沿分子轨道 (Frontier Molecular Orbitals, FMOs) 具有相近的能量时，它们之间的铁磁交换作用是非零的，这使得平行自旋(铁磁)态更为可取。然而，当两个 FMOs 的能量差较大时，则倾向于双重占据或未占据 FMOs 的非磁性态。Yang 等人的研究也表明氢化低聚物的铁磁态可以归因于 LUMO 和 HOMO 的小能级差 [24]，这正是 D10 等几个结构违背 Lieb 定理的物理原因。综上所述，当添加两个锯齿型延伸时，修饰结构大部分符合 Lieb 定理，而少数结构违背了 Lieb 定理，并使得三角形石墨烯量子点的基态从低自旋态变成高自旋态。



**Figure 3.** (a) and (b) The density of states for D12 and D17, and the black and red lines represent the density of states with spin up and spin down, respectively. (c) and (d) Spin density distributions for D12 and D17, respectively. The yellow and green parts represent the electron clouds with spin up and spin down, and the brown and pink balls represent carbon and hydrogen atoms

**图 3.** (a)和(b)分别为 D12 和 D17 的态密度，黑色实线代表自旋向上的态密度，红色实线代表自旋向下的态密度；(c)和(d)分别为 D12 和 D17 的自旋密度分布，黄色部分代表自旋向上的电子云，绿色部分代表自旋向下的电子云，褐色球代表碳原子，粉色球代表氢原子

### 3.2. 添加三个锯齿型延伸时扶手椅边缘三角形石墨烯量子点的磁性

在三角形石墨烯量子点的扶手椅边缘上添加三个锯齿型延伸时，我们简称为三聚体(Trimer)，结构的总自旋为  $1/2$  或  $3/2$ 。首先，我们讨论总自旋为  $3/2$  的情况。表 3 列出了总自旋  $S = 3/2$  的结构名称、结构、

二重态与四重态的能量差、以及相应的基态和 Lieb 定理态。由表 3 可以看出，所有结构的基态均为四重态，即完全符合 Lieb 定理。

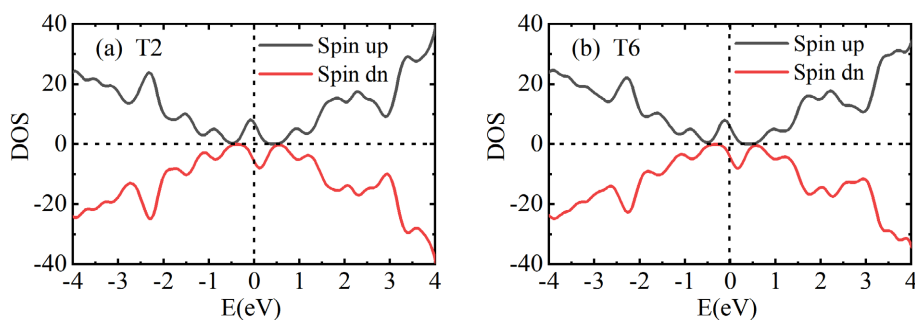
**Table 3.** The structure name, structure, energy difference between doublet and quartet states, the ground state and Lieb's theorem state of eleven trimers with  $S = 3/2$

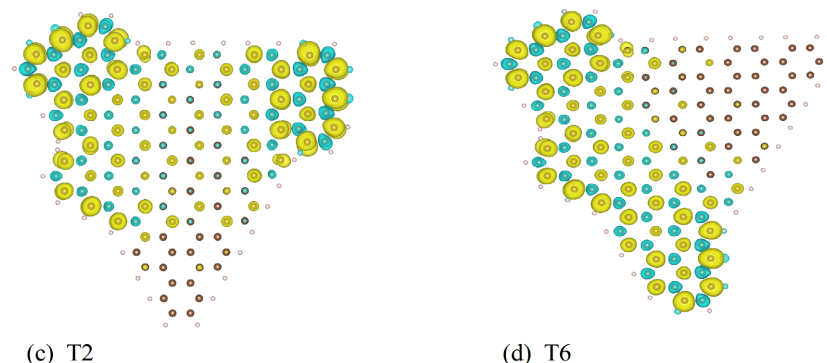
**表 3.** 总自旋  $S = 3/2$  时，十一种三聚体的名称、结构、二重态与四重态的能量差、以及相应的基态和 Lieb 定理态

| SN  | Structures     | $\Delta E = E_{S=1/2} - E_{S=3/2}$ (Ha) | GS      | LTS     |
|-----|----------------|---|---------|---------|
| T1  | S1TR-S2TR-S3TR | 0.000191                                | Quartet | Quartet |
| T2  | S1TR-S2TR-S3MR | 0.006070                                | Quartet | Quartet |
| T3  | S1TR-S2TR-S3HR | 0.003841                                | Quartet | Quartet |
| T4  | S1TR-S2MR-S3MR | 0.001065                                | Quartet | Quartet |
| T5  | S1TR-S2MR-S3HR | 0.003843                                | Quartet | Quartet |
| T6  | S1TR-S2HR-S3MR | 0.006226                                | Quartet | Quartet |
| T7  | S1TR-S2HR-S3HR | 0.003763                                | Quartet | Quartet |
| T8  | S1MR-S2MR-S3MR | 0.005009                                | Quartet | Quartet |
| T9  | S1MR-S2MR-S3HR | 0.006342                                | Quartet | Quartet |
| T10 | S1MR-S2HR-S3HR | 0.001092                                | Quartet | Quartet |
| T11 | S1HR-S2HR-S3HR | 0.000360                                | Quartet | Quartet |

我们对磁性较为稳定的 T2 和 T6 分别计算了它们的态密度和自旋密度，结果如图 4 所示。图 4(a)和图 4(b)分别为 T2 和 T6 的态密度，上方的黑色实线代表自旋向上的态密度，下方的红色实线代表自旋向下的态密度；图 4(c)和图 4(d)分别是 T2 和 T6 的自旋密度分布，黄色部分代表自旋向上的电子云，绿色部分代表自旋向下的电子云，褐色球代表碳原子，粉色球代表氢原子。从图 4(a)和图 4(b)中我们可以看到 T2 和 T6 在费米能级附近自旋向上和自旋向下的态密度都呈现出不对称分布。从图 4(c)和图 4(d)可以看出，自旋密度主要集中在锯齿型延伸处的碳原子附近，且三个锯齿型延伸处的自旋密度都是同方向排列。再结合 T2 和 T6 的四重态基态从而可以确定 T2 和 T6 确实处于高自旋态，这也意味着引入三个锯齿型延伸同样会使得扶手椅边缘三角形石墨烯量子点从原本的低自旋态转变为高自旋态。

接下来我们分析总自旋  $S = 1/2$  的情况，表 4 中列出了  $S = 1/2$  的结构名称、结构、二重态与四重态的能量差、以及相应的基态和 Lieb 定理态。当总自旋  $S = 1/2$  时，根据 Lieb 定理，修饰后的三角形石墨烯量子点应处于低自旋态，但由表 4 可以看出，大部分修饰结构符合 Lieb 定理，而少数修饰结构不符合 Lieb 定理，对此我们进行了进一步的研究。





**Figure 4.** (a) and (b) The density of states for T2 and T6, and the black and red lines represent the density of states with spin up and spin down, respectively. (c) and (d) Spin density distributions for T2 and T6, respectively. The yellow and green parts represent the electron clouds with spin up and spin down, and the brown and pink balls represent carbon and hydrogen atoms

**图 4.** (a)和(b)分别为 T2 和 T6 的态密度, 黑色实线代表自旋向上的态密度, 红色实线代表自旋向下的态密度; (c)和(d)分别为 T2 和 T6 的自旋密度分布, 黄色部分代表自旋向上的电子云, 绿色部分代表自旋向下的电子云, 褐色球代表碳原子, 粉色球代表氢原子

**Table 4.** The structure name, structure, energy difference between doublet and quartet states, the ground state and Lieb's theorem state of eleven trimers with  $S = 1/2$

**表 4.** 总自旋  $S = 1/2$  时, 十一种三聚体的名称、结构、二重态与四重态的能量差、以及相应的基态和 Lieb 定理态

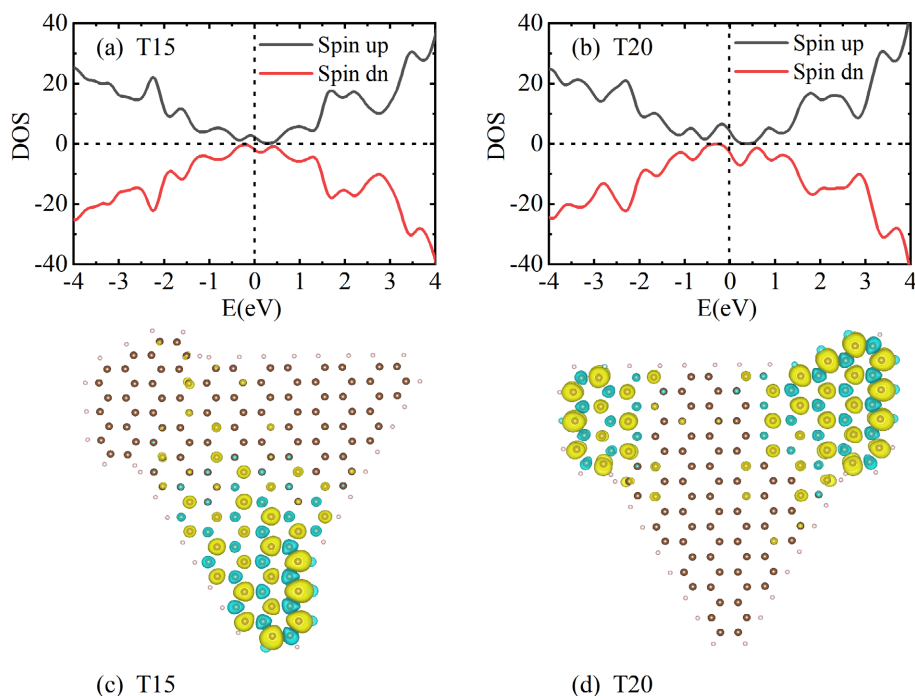
| SN  | Structures     | $\Delta E = E_{S=1/2} - E_{S=3/2}$ (Ha) | GS      | LTS     |
|-----|----------------|---|---------|---------|
| T12 | S1TR-S2TR-S3TL | -0.001497                               | Doublet | Doublet |
| T13 | S1TR-S2TR-S3HL | -0.040528                               | Doublet | Doublet |
| T14 | S1TR-S2MR-S3ML | -0.007699                               | Doublet | Doublet |
| T15 | S1TR-S2HR-S3HL | -0.041927                               | Doublet | Doublet |
| T16 | S1MR-S2TR-S3ML | -0.014156                               | Doublet | Doublet |
| T17 | S1MR-S2MR-S3ML | -0.015901                               | Doublet | Doublet |
| T18 | S1MR-S2HR-S3TL | -0.021769                               | Doublet | Doublet |
| T19 | S1MR-S2HR-S3HL | -0.017032                               | Doublet | Doublet |
| T20 | S1HR-S2TR-S3HL | 0.005336                                | Quartet | Doublet |
| T21 | S1HR-S2MR-S3HL | 0.003999                                | Quartet | Doublet |
| T22 | S1HR-S2HR-S3HL | 0.003656                                | Quartet | Doublet |

我们计算了 T15 和 T20 的态密度和自旋密度, 结果如图 5 所示。图 5(a)和图 5(b)分别为 T15 和 T20 的态密度, 上方的黑色实线代表自旋向上的态密度, 下方的红色实线代表自旋向下的态密度; 图 5(c)和图 5(d)分别是 T15 和 T20 的自旋密度分布, 黄色部分代表自旋向上的电子云, 绿色部分代表自旋向下的电子云, 褐色球代表碳原子, 粉色球代表氢原子。由图 5(a)和图 5(b)可以看出, T15 和 T20 在费米能级附近自旋向上和自旋向下的态密度呈不对称分布。通过观察相应的自旋密度分布, 可以发现 T15 的自旋密度主要分布在远离另外两处锯齿型延伸的另外一个锯齿型延伸上, 结合它的二重态基态可知 T15 处于低自旋态; T20 的自旋密度则集中在三个锯齿型延伸处而且都沿着同一方向排列, 这清晰地表明 T20 处于高自旋状态。



对于  $S = 1/2$  的所有修饰结构，我们统计了它们的 HOMO 与 LUMO 的能量差。符合 Lieb 定理的 T12-T19 的能量差分别为  $-0.359$  eV、 $-0.38$  eV、 $-0.25$  eV、 $-0.344$  eV、 $-0.372$  eV、 $-0.246$  eV、 $-0.256$  eV、 $-0.241$  eV；违背 Lieb 定理的 T20、T21、T22 的能量差分别为  $-0.09$  eV、 $-0.03$  eV、 $-0.064$  eV。与两个锯齿型延伸修饰的情况类似，正是 HOMO 和 LUMO 的近简并使得后面三种修饰结构从低自旋态转变为高自旋态。

综上所述，在对扶手椅边缘三角形石墨烯量子点引入三个锯齿型延伸时，绝大部分的修饰结构都符合 Lieb 定理，但有少数结构违背了 Lieb 定理，并使原本的低自旋态转变成高自旋态。



**Figure 5.** (a) and (b) The density of states for T15 and T20, and the black and red lines represent the density of states with spin up and spin down, respectively. (c) and (d) Spin density distributions for T15 and T20, respectively. The yellow and green parts represent the electron clouds with spin up and spin down, and the brown and pink balls represent carbon and hydrogen atoms

**图 5.** (a)和(b)分别为 T15 和 T20 的态密度，黑色实线代表自旋向上的态密度，红色实线代表自旋向下的态密度；(c)和(d)分别为 T15 和 T20 的自旋密度分布，黄色部分代表自旋向上的电子云，绿色部分代表自旋向下的电子云，褐色球代表碳原子，粉色球代表氢原子

#### 4. 结论

我们通过对扶手椅边缘三角形石墨烯量子点添加两个或者三个锯齿型延伸来调控其磁性。研究表明，大部分修饰结构的基态符合 Lieb 定理，但少部分结构的基态违背了 Lieb 定理。进一步分析表明违背 Lieb 定理的结构有一个共同点，即它们的最高占据分子轨道和最低未占据分子轨道之间具有较小的能量差。在三角形石墨烯量子点的扶手椅边缘上添加锯齿型延伸后，一部分修饰结构的基态仍然保持低自旋态，而另一部分结构的基态从低自旋态变成了高自旋态。本文的研究结果不仅对调控三角形石墨烯量子点的磁性具有重要的理论意义，而且对调控矩形和六边形等石墨烯量子点的磁性也有借鉴作用。

## 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] Weiss, N.O., Zhou, H., Liao, L., Liu, Y., Jiang, S., Huang, Y. and Duan, X. (2012) Graphene: An Emerging Electronic Material. *Advanced Materials*, **24**, 5782-5825. <https://doi.org/10.1002/adma.201201482>
- [2] Katsnelson, M.I., Novoselov, K.S. and Geim, A.K. (2006) Chiral Tunnelling and the Klein Paradox in Graphene. *Nature Physics*, **2**, 620-625. <https://doi.org/10.1038/nphys384>
- [3] Zhang, Y., Tan, Y.W., Stormer, H.L. and Kim, P. (2005) Experimental Observation of the Quantum Hall Effect and Berry's Phase in Graphene. *Nature*, **438**, 201-204. <https://doi.org/10.1038/nature04235>
- [4] Morozov, S.V., Novoselov, K.S., Katsnelson, M.I., Schedin, F., Elias, D.C., Jaszczak, J.A. and Geim, A.K. (2008) Giant Intrinsic Carrier Mobilities in Graphene and Its Bilayer. *Physical Review Letters*, **100**, Article ID: 016602. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.016602>
- [5] Lee, C., Wei, X., Kysar, J.W. and Hone, J. (2008) Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science*, **321**, 385-388. <https://doi.org/10.1126/science.1157996>
- [6] Hu, J., Ruan, X. and Chen, Y.P. (2009) Thermal Conductivity and Thermal Rectification in Graphene Nanoribbons: A Molecular Dynamics Study. *Nano Letters*, **9**, 2730-2735. <https://doi.org/10.1021/nl901231s>
- [7] Evans, W.J., Hu, L. and Koblinski, P. (2010) Thermal Conductivity of Graphene Ribbons from Equilibrium Molecular Dynamics: Effect of Ribbon Width, Edge Roughness, and Hydrogen Termination. *Applied Physics Letters*, **96**, Article ID: 203112. <https://doi.org/10.1063/1.3435465>
- [8] Cao, Y., Fatemi, V., Demir, A., Fang, S., Tomarken, S.L., Luo, J.Y., *et al.* (2018) Correlated Insulator Behaviour at Half-Filling in Magic-Angle Graphene Superlattices. *Nature*, **556**, 80-84. <https://doi.org/10.1038/nature26154>
- [9] Cao, Y., Fatemi, V., Fang, S., Watanabe, K., Taniguchi, T., Kaxiras, E. and Jarillo-Herrero, P. (2018) Unconventional Superconductivity in Magic-Angle Graphene Superlattices. *Nature*, **556**, 43-50. <https://doi.org/10.1038/nature26160>
- [10] Cao, Y., Park, J.M., Watanabe, K., Taniguchi, T. and Jarillo-Herrero, P. (2021) Pauli-Limit Violation and Re-Entrant Superconductivity in Moiré Graphene. *Nature*, **595**, 526-531. <https://doi.org/10.1038/s41586-021-03685-y>
- [11] Bacon, M., Bradley, S.J. and Nann, T. (2014) Graphene Quantum Dots. *Particle & Particle Systems Characterization*, **31**, 415-428. <https://doi.org/10.1002/ppsc.201300252>
- [12] Jiang, D.E., Sumpter, B.G. and Dai, S. (2007) First Principles Study of Magnetism in Nanographenes. *The Journal of Chemical Physics*, **127**, Article ID: 124703. <https://doi.org/10.1063/1.2770722>
- [13] Ezawa, M. (2007) Metallic Graphene Nanodisks: Electronic and Magnetic Properties. *Physical Review B*, **76**, Article ID: 245415. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.245415>
- [14] Fernández-Rossier, J. and Palacios, J.J. (2007) Magnetism in Graphene Nanoislands. *Physical Review Letters*, **99**, Article ID: 177204. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.99.177204>
- [15] Osman, W., Abdelsalam, H., Ali, M., Tebeb, N.H., Yahia, I.S., Ibrahim, M.A. and Zhang, Q. (2021) Electronic and Magnetic Properties of Graphene Quantum Dots Doped with Alkali Metals. *Journal of Materials Research and Technology*, **11**, 1517-1533. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.01.119>
- [16] Rizzo, D.J., Veber, G., Jiang, J., McCurdy, R., Cao, T., Bronner, C., *et al.* (2020) Inducing Metallicity in Graphene Nanoribbons via Zero-Mode Superlattices. *Science*, **369**, 1597-1603. <https://doi.org/10.1126/science.aay3588>
- [17] Sun, Q., Yao, X., Groning, O., Eimre, K., Pignedoli, C.A., Müllen, K., *et al.* (2020) Coupled Spin States in Armchair Graphene Nanoribbons with Asymmetric zigzag Edge Extensions. *Nano Letters*, **20**, 6429-6436. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c02077>
- [18] Lieb, E.H. (1989) Two Theorems on the Hubbard Model. *Physical Review Letters*, **62**, 1201-1204. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.62.1201>
- [19] Perdew, J.P., Burke, K. and Ernzerhof, M. (1996) Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, **77**, 3865-3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
- [20] Delley, B. (2000) From Molecules to Solids with the DMol 3 Approach. *The Journal of Chemical Physics*, **113**,

- 7756-7764. <https://doi.org/10.1063/1.1316015>
- [21] Kimura, T., Goto, T., Shintani, H., Ishizaka, K., Arima, T.H. and Tokura, Y. (2003) Magnetic Control of Ferroelectric Polarization. *Nature*, **426**, 55-58. <https://doi.org/10.1038/nature02018>
- [22] Blöchl, P.E. (1994) Projector Augmented-Wave Method. *Physical Review B*, **50**, 17953-17979. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953>
- [23] Qu, Z., Zhang, S., Liu, C. and Malrieu, J.P. (2011) Communication: A Dramatic Transition from Nonferromagnet to Ferromagnet in Finite Fused-Azulene Chain. *The Journal of Chemical Physics*, **134**, Article ID: 021101. <https://doi.org/10.1063/1.3533363>
- [24] Yang, H., Huang, Z., Gao, Y. and Lin, H. (2017) Room Temperature Multiferroicity in Hydrogenated Triapentafulvalene and Pentaheptafulvalene Oligomers. *Journal of Chemical Physics*, **146**, Article ID: 084306. <https://doi.org/10.1063/1.4976993>