

# 内掺氮富勒烯 $N_2 @ C_{60}$ 的几何结构和 电子性质的密度泛函计算研究\*

高 虹<sup>1)</sup> 朱卫华<sup>1)</sup> 唐春梅<sup>1)†</sup> 耿芳芳<sup>1)</sup> 姚长达<sup>1)</sup> 徐云玲<sup>1)</sup> 邓开明<sup>2)</sup>

1) (河海大学理学院, 南京 210098)

2) (南京理工大学应用物理系, 南京 210094)

(2009 年 6 月 16 日收到; 2009 年 7 月 6 日收到修改稿)

采用密度泛函理论中的广义梯度近似对内掺氮富勒烯  $N_2 @ C_{60}$  的几何结构和电子性质进行计算研究. 发现在  $N_2 @ C_{60}$  中, 氮倾向于以分子形式存在于  $C_{60}$  中心处. 键长分析、能级图、态密度图和电荷分析表明内掺氮分子对  $C_{60}$  几何结构和电子结构带来的影响甚微.

**关键词:**  $C_{60}$ ,  $N_2 @ C_{60}$ , 电子性质, 密度泛函理论

**PACC:** 3640B, 7115M, 7125W

## 1. 引 言

在众多富勒烯衍生物中, 内掺杂富勒烯一直是国际富勒烯研究的前沿课题. 中空的  $C_{60}$  笼子中装有其他原子或分子时会展现出独特的物理和化学性质. 实验上, Cao 等人<sup>[1]</sup> 在 N 注入  $C_{60}$  的质谱研究中发现  $N_2 @ C_{60}$ . Suetsuna 等人<sup>[2]</sup> 从  $N_2$  离子置入  $C_{60}$  的产物中分离得到  $N_2 @ C_{60}$ . 后来, Peres 等人<sup>[3]</sup> 在高压氮气下加热  $C_{60}$  也制备出  $N_2 @ C_{60}$ , 并且发现它非常稳定, 在高温下长时间加热后质谱信号仍然存在. 到目前为止, 还未公开发表关于  $N_2 @ C_{60}$  的理论计算结果, 所以本文对  $N_2 @ C_{60}$  的几何结构和电子性质进行计算研究. 主要讨论以下几个问题: 1) 氮在  $C_{60}$  中究竟是以氮原子形式还是氮分子形式存在? 2) 氮是稳定于碳笼中心, 还是偏离碳笼中心, 它在  $C_{60}$  中是如何运动的? 3)  $N_2 @ C_{60}$  体现哪些电学性质?

## 2. 计算方法

本文的计算采用基于密度泛函理论<sup>[4, 5]</sup> (density functional theory, DFT) 的广义梯度近似<sup>[4]</sup> (generalized gradient approximation, GGA), BLYP 交

换关联势 (Becke<sup>[6]</sup> 交换梯度修正函数和 Perdew Wang<sup>[7]</sup> 关联梯度修正函数) 和 DNP 基组. DNP 基组是极化函数扩展的双数值原子轨道, 即函数中包含高于自由原子中的最高占据轨道角动量一级的角动量. 电子结构是在自旋非限制条件下自洽解 Kohn-Sham (KS)<sup>[8]</sup> 方程得到的. 在不损失计算精度的情况下采取了绝热近似. 自洽场过程是在能量和电子密度的收敛标准为  $10^{-6}$  a. u. 下完成的. 结构优化过程采用了 Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS)<sup>[9]</sup> 法则, 以梯度变化小于  $10^{-3}$  a. u.、位移变化小于  $10^{-3}$  a. u. 和能量变化小于  $10^{-5}$  a. u. 作为收敛标准<sup>[10]</sup>. 在对  $C_{60}$  的优化过程中, 保持  $I_h$  对称性的前提下, 进行体积优化, 直到每个 C 原子所受的力小于  $4.5 \times 10^{-4}$  Hartree/Bohr (1 Hartree = 27.21 eV), 最大位移小于 0.0018 Å 时, 即认为得到了稳定的基态结构. 本文对  $N_2 @ C_{60}$  所有同分异构体的计算均是在相同条件下进行的, 以保证运算结果的可比性.

## 3. 结果与分析

### 3.1. 几何结构分析

众所周知,  $C_{60}$  所有碳原子等价, 仅有的两种化

\* 河海大学科研启动费 (批准号: 2084/40801130), 河海大学校自然科学基金 (批准号: 2008431211, 2008430311), 河海大学优秀创新人才支持计划, 中央义务经费青年基金, 和国家自然科学基金专项基金 (批准号: 10947132) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: gaohong8520@yahoo.com.cn, weihua\_zhu@126.com 和 temnj@163.com

学键分别是六边形和五边形的公共键(单键)和六边形和六边形的公共键(双键). 分析可知,  $C_{60}$  中共存在五种不等价位置, 如图 1(a) 所示, 分别为五边形中心、六边形中心、单键中心、双键中心和碳原子. 为了搞清楚两个氮原子在  $C_{60}$  内的存在状态, 我们将两个 N 原子在碳笼内按中心对称放置, N-N 连线分别指向以上五种不等价位置. 同时在每一种位置上, 首先把两个氮原子之间的距离  $R_{N-N}$  拉得足够远(大于两倍氮分子键长, 使每个氮原子靠近笼子的边缘), 然后将  $R_{N-N}$  逐渐减小到一倍氮分子键长, 通过

体积优化研究它们最后是以氮原子形式存在, 还是以氮分子形式存在. 表 1 列出了每一种位置放置时的  $R_{N-N}$  和结构的结合能(binding energy,  $E_b$ ). 结合能越大, 热力学就越稳定<sup>[11]</sup>. 由表 1 可知, 当两个氮原子以较远距离放置时, 氮氮之间的相互作用小于氮与碳原子之间的相互作用, 从而使氮以原子形式存在于  $C_{60}$  内; 当氮原子以较近距离放置时, 氮氮之间的相互作用大于氮与碳原子之间的相互作用, 从而使氮氮结合成氮分子存在于  $C_{60}$  中.

我们以 N-N 连线指向碳原子的情形为例进行

表 1 两个 N 原子在碳笼内按中心对称放置, N-N 连线指向五种不等价位置时优化前后的  $R_{N-N}$  (单位:  $\text{\AA}$ ) 和优化后  $N_2@C_{60}$  的结合能 (单位: eV)

	五边形中心			六边形中心			单键中心			双键中心			碳原子		
(前) $R_{N-N}/\text{\AA}$	4.44,	2.22,	1.11	4.44,	2.22,	1.11	4.44,	2.22,	1.11	4.44,	2.22,	1.11	4.44,	2.22,	1.11
(后) $R_{N-N}/\text{\AA}$	3.87,	1.11,	1.11	3.90,	1.11,	1.11	3.76,	1.11,	1.11	4.02,	1.11,	1.11	4.44,	2.22,	1.11
$E_b/\text{eV}$	419.73,	435.21,	435.21	418.05,	435.21,	435.21	421.69,	435.21,	435.21	422.50,	435.21,	435.21	422.50,	435.21,	435.21

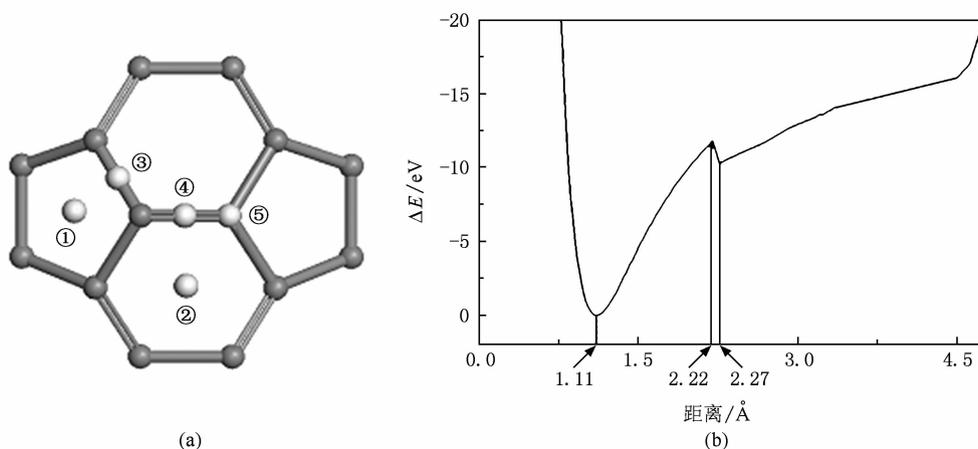


图 1 (a)  $C_{60}$  中的五种不等价位置(①五边形中心, ②六边形中心, ③单键中心, ④双键中心, ⑤碳原子); (b) N-N 连线指向碳原子时  $\Delta E$  随  $R_{N-N}$  变化的曲线图

详细分析, 图 1(b) 给出了 N-N 连线指向碳原子时  $\Delta E$  随  $R_{N-N}$  变化的曲线图.  $\Delta E$  定义为结构的结合能与计算得到的最大结合能之间的差值. 由图 1(b) 可知, 氮原子在  $C_{60}$  中有两处能量极小位置, 分别是两个氮原子之间距离为  $1.11\text{\AA}$  和  $2.27\text{\AA}$  处. 当  $R_{N-N}$  小于  $2.22\text{\AA}$  时, 氮原子向  $C_{60}$  中心运动, 最后两个氮结合成分子; 当  $R_{N-N}$  大于  $2.22\text{\AA}$  时, 氮远离中心运动, 最后以原子形式存在于  $C_{60}$  内. 重要的是, N-N 连线指向同一方向时, 氮以分子形式存在于  $C_{60}$  中时形成结构的结合能最大, 比以氮原子形式存在时形成结构的结合能至少大  $10.29\text{ eV}$ , 说明氮倾向以氮分子

的形式存在于  $C_{60}$  内.

我们已经确定氮是以分子形式存在于  $C_{60}$  中, 那么氮分子是稳定于  $C_{60}$  中心还是偏离中心处呢? 我们对氮分子指向上述五种位置, 并且偏离中心  $1.13, 1.23, 1.44, 1.97$  和  $1.64\text{\AA}$  的五种结构进行优化. 发现, 氮分子偏离中心的五种结构优化之后, 氮分子都回到碳笼中心, 并且两个 N 原子关于笼子中心对称. 此外, 优化后结构的结合能都为  $435.21\text{ eV}$ , 但是比初始结构的结合能分别大  $3.67, 17.89, 7.90, 2.59,$  和  $9.80\text{ eV}$ , 说明氮分子位于  $C_{60}$  中心处的结构热力学更稳定, 与前人发现稀有气体原子位

于  $C_{60}$  中心处的结论一致<sup>[12]</sup>. 因此, 我们推测氮分子与碳笼之间是范德瓦尔斯力相互作用<sup>[13]</sup>.

既然氮分子的稳定位置是碳笼中心, 那么,  $N_2$  指向哪个方向时的结构更稳定呢? 为了解决这个问题, 我们接下来对氮分子位于碳笼中心, 分别指向上述五种位置的结构进行优化. 我们发现五种结构优化后的氮分子仍然位于笼子中心, 说明氮分子稳定于  $C_{60}$  中心. 五种优化结构的结合能都相等, 说明结构的结合能与氮分子指向无关. 另外, 五种不同位置时的  $R_{N-N}$  都为  $1.11\text{\AA}$ , 与自由氮分子时的  $1.11\text{\AA}$  相同;  $C-C$  平均键长  $A_{C-C}$  与空笼时  $A_{C-C}$  ( $1.43\text{\AA}$ ) 相比, 变化在  $0.70\% - 2.10\%$ ; 碳笼的直径比空笼时的  $7.13\text{\AA}$  均增大了  $0.14\%$ . 由此可见, 氮分子的引入对氮分子本身和  $C_{60}$  的几何结构影响都很小.

### 3.2. 电子性质分析

由于两个 N 原子关于碳笼中心对称并且位于五种方向时的能量相等, 为了研究  $N_2$  分子给碳笼的电子结构所带来的影响, 我们选择  $N_2$  分子指向

碳原子的优化结构 (命名为  $N_2@C_{60}$ ) 为例, 具体分析一下它的电子性质,  $N_2$  分子指向其他四种方向的电子性质与其相似. 图 2 给出了 (a)  $C_{60}$  和  $N_2@C_{60}$  的能级分布图以及 (b)  $N_2@C_{60}$  的 HOMO 和 LUMO 的等密度图. 在图 2(a) 中, 能量差在  $0.05\text{ eV}$  以内的能级被看作是简并的, 其简并度大小用横线的水平长度表示, 实线表示占据轨道, 虚线表示未占据轨道. 由图 2(a) 我们发现,  $N_2@C_{60}$  的 HOMO 和 LUMO 分别与  $C_{60}$  的 HOMO 和 LUMO 相比, 几乎没有发生改变,  $N_2@C_{60}$  能隙为  $1.66\text{ eV}$ , 与  $C_{60}$  的能隙 ( $1.66\text{ eV}$ ) 相同. 因为能隙决定了富勒烯的动力学稳定性<sup>[14]</sup>, 所以  $N_2@C_{60}$  的动力学稳定性与  $C_{60}$  相似. 我们再来看一下能级的具体分布, 我们发现  $N_2@C_{60}$  的能级结构和能级简并与  $C_{60}$  相比较, 几乎没有变化, 只在距费米能级以下  $-4$  至  $-10\text{ eV}$  之间能级处有变化, 而 HOMO 和 LUMO 都保持原来的能级分布, 说明氮分子对 HOMO 和 LUMO 都没有带来影响, 这一点可以从图 2(b) 给出的  $N_2@C_{60}$  的 HOMO 和 LUMO 的等密度分布看得很清楚.

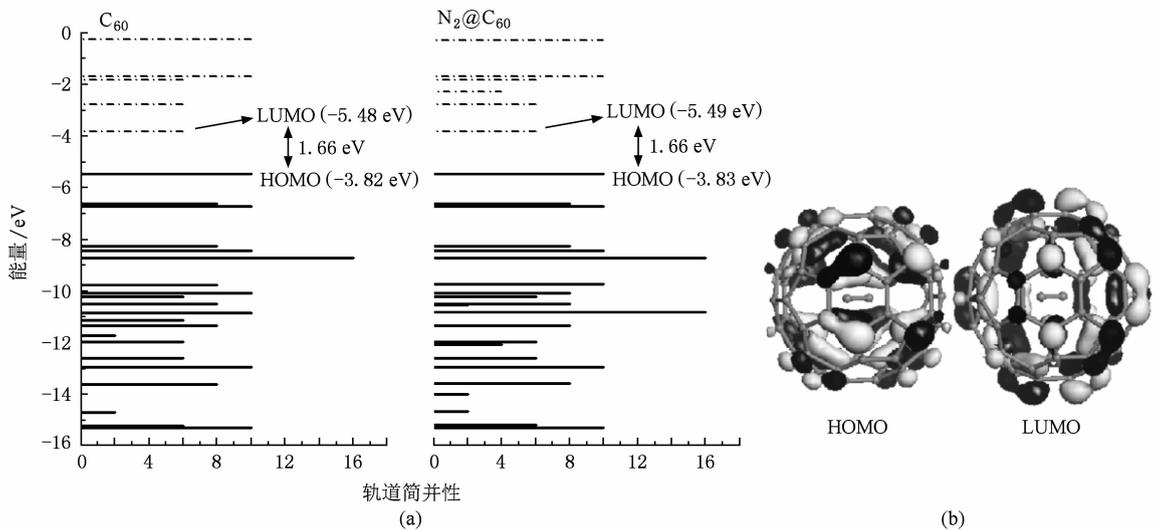


图 2 (a)  $N_2@C_{60}$  和  $C_{60}$  的能级分布图; (b)  $N_2@C_{60}$  的 HOMO 和 LUMO 等密度图

图 3 给出了  $C_{60}$  和  $N_2@C_{60}$  的整体态密度图以及  $N_2$  的局部态密度图. 态密度图是通过离散能级的洛伦兹展开获得的, 展开系数取  $0.15\text{ eV}$ . 我们取  $(HOMO + LUMO)/2$  为  $E_f$  的大小,  $E_f$  取在  $0\text{ eV}$  处. 首先比较  $N_2@C_{60}$  和  $C_{60}$  的整体态密度, 发现它们只是在  $-4$  至  $-10\text{ eV}$  范围内有着微小的不同, 而在其他能量范围的整体态密度分布几乎一致. 从  $N_2$  的局部态密度图可以发现, 它仅仅在  $-10$  至  $-4\text{ eV}$  范

围内有一些小的峰值, 而在其他能量范围内几乎没有峰值, 这说明  $N_2@C_{60}$  和  $C_{60}$  的整体态密度的差异是由  $N_2$  引起的, 如果将  $N_2$  的局部态密度和  $C_{60}$  的整体态密度叠加, 就可以得到  $N_2@C_{60}$  整体态密度的大致走向. 同时, 氮分子在费米能级附近是一条直线, 说明氮分子对体系的 HOMO 和 LUMO 没有影响, 仅仅对距离费米能级以下  $-4$  至  $-10\text{ eV}$  的能级有影响, 且影响非常小, 与我们分析能级时的结论

一致.

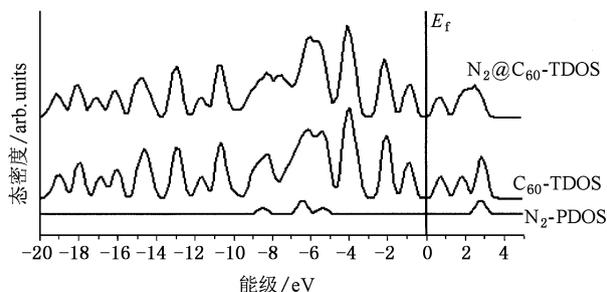


图3  $C_{60}$ ,  $N_2@C_{60}$  的总体态密度图和  $N_2$  的局部态密度图

最后,我们对  $N_2@C_{60}$  分别进行 Mulliken 和 NBO 电荷分析. Mulliken 电荷计算得知,内掺氮分子后,由于 C 的电负性比 N 大,因此每个 N 转移  $0.003e$  给 C,同时,碳原子之间也发生了电荷转移,使得电荷重新分布,C 得到或者失去的电荷都少于

$0.004e$ . NBO 电荷分析得知,每个 N 转移  $0.007e$  给 C,C 得到或者失去的电荷都少于  $0.006e$ . 因此, Mulliken 和 NBO 电荷分析均说明了氮与各个碳之间的电荷转移都很少,再次说明氮分子对碳笼电子结构的影响很微小.

## 4. 结 论

综上所述,氮是以分子形式存在于  $C_{60}$  中,氮分子在  $C_{60}$  内的五种不等价位置等能. 电子结构分析表明, $N_2$  分子指向碳原子时, $N_2@C_{60}$  的能隙和  $C_{60}$  相当,内掺氮分子仅对距费米能级以下  $-4$  至  $-10$  eV 之间的能级分布有较小的贡献,而对其他的能级分布几乎没有影响. 键长分析、能级图、态密度图和电荷分析表明:内掺氮分子对  $C_{60}$  几何结构和电子结构带来的影响甚微.

[1] Cao B, Peres T, Cross R J, Saunders M, Lifshitz C 2001 *J. Phys. Chem. A* **105** 2142  
 [2] Suetsuna T, Dragoë N, Harneit W, Weidinger A, Shimotani H, Ito S, Takagi H, Kitazawa K 2002 *Chemistry* **8** 5079  
 [3] Peres T, Cao B P, Cui W D, Khong A, Cross R J, Saunders M, Lifshitz C 2001 *Int. J. Mass Spectrom* **210** 241  
 [4] San D 1996 *Dmol. Biosym. Technologies* CA  
 [5] Tang C M, Yuan Y B, Deng K M, Yang J L 2006 *Acta. Phys. Sin.* **55** 3601 (in Chinese) [唐春梅、袁勇波、邓开明、杨金龙 2006 物理学报 **55** 3601]  
 [6] Becke A D 1965 *J. Chem. Phys. Rev.* **140** 1133  
 [7] Perdew J P, Wang Y 1992 *Phys. Rev. B* **45** 13244

[8] Kohn W, Sham L J 1965 *Phys. Rev. A* **140** 1133  
 [9] Fletcher R 1980 *Practical Methods of Optimization* (Wiley, New York) Vol 1  
 [10] Lu G L, Deng K M, Wu H P 2006 *The Journal of Chemical Physics* **15** 124  
 [11] Lu G L, Yuan Y B, Deng K M, Wu H P, Yang J L, Wang X 2006 *Chem. Phys. Lett.* **424** 142  
 [12] Saunders M, Cross R J, Jimenez-Vazquez H A, Shimshi R, Khong A 1996 *Science* **271** 1693  
 [13] Ballester J L, Dunlap B I 1992 *Phys. Rev. A* **45** 7985  
 [14] Aihara J 1999 *Theor Chem. Acc.* **102** 134

# Density functional calculation on the geometric structure and electronic properties of the endohedral fullerene $N_2@C_{60}$ \*

Gao Hong<sup>1)</sup> Zhu Wei-Hua<sup>1)</sup> Tang Chun-Mei<sup>1)†</sup> Geng Fang-Fang<sup>1)</sup>

Yao Chang-Da<sup>1)</sup> Xu Yun-Ling<sup>1)</sup> Deng Kai-Ming<sup>2)</sup>

1) ( *College of Science, Hohai University, Nanjing 210098, China* )

2) ( *Department of Applied Physics, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China* )

( Received 16 June 2009; revised manuscript received 6 July 2009 )

## Abstract

Generalized gradient approximation of density functional theory is used to study the geometric and electronic properties of the endohedral fullerene  $N_2@C_{60}$ . It is found that the two nitrogen atoms, in the form of  $N_2$  molecule, is located at the center of  $C_{60}$ . The bonding analysis, energy levels, density of states, and charge analysis show that the effect brought by the  $N_2$  molecule on the electronic property of  $C_{60}$  is rather small.

**Keywords:**  $C_{60}$ ,  $N_2@C_{60}$ , electronic properties, density functional theory

**PACC:** 3640B, 7115M, 7125W

---

\* Project supported by the Research Starting Foundation of Hohai University ( Grant No. 2084/40801130 ), the Natural Science Foundation of Hohai University ( Grant Nos. 2008431211, 2008430311 ), the Excellent Inovation Personal Support Plan of Hohai University, the Basic Scientific Research Foundation of National Central, and the Special Foundation of the National Natural Science ( Grant No. 10947132 ).

† Corresponding author. E-mail: gaohong8520@yahoo.com.cn, weihua\_zhu@126.com, and tcmnj@163.com