

内掺过渡金属非典型富勒烯 $M@C_{22}$ ($M=Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni$) 几何结构、电子结构、稳定性 和磁性的密度泛函研究*

唐春梅[†] 郭微 朱卫华 刘明熠 张爱梅 巩江峰 王辉

(河海大学理学院, 南京 210098)

(2011 年 5 月 6 日收到; 2011 年 5 月 18 日收到修改稿)

采用密度泛函理论中广义梯度近似对非典型富勒烯 C_{22} 和过渡金属内掺衍生物 $M@C_{22}$ ($M=Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co$ 和 Ni) 的几何结构和电子结构进行计算研究. 发现非典型富勒烯 C_{22} 的基态结构是含有一个四碳环的单重态笼状结构. 过渡金属原子的掺入明显提高了体系的稳定性. $C-M$ 键既有一定共价性又有一定离子性. 磁性、能级图、轨道分布和态密度图分析表明: M 原子的 3d 轨道和碳笼的 C 原子的原子轨道之间存在较强的轨道杂化. Ti, Cr, Fe 和 Ni 内掺的结构出现磁性完全猝灭现象. Sc 和碳笼间是弱反铁磁作用, V, Mn 和 Co 与碳笼间是弱铁磁作用.

关键词: 富勒烯 C_{22} 和 $M@C_{22}$, 几何结构, 电子结构, 密度泛函理论

PACS: 61.48.-c, 71.20.Tx, 74.25.Jb, 71.15.Mb

1 引言

非典型富勒烯因其异常的特性而成为当今富勒烯研究领域的前沿课题. 小型富勒烯由于其结构违反独立五边形规则而成为非典型富勒烯的主要成员, 更是引起了研究者的广泛兴趣. 此外, 过渡金属原子 (transition metal, TM) 由于不饱和 d 壳层结构而体现磁性及其他物理化学性质, 可以作为掺杂原子对富勒烯的电子结构、磁性等进行调控, 并在单分子器件、纳米器件以及高温超导等方面具有潜在的应用. 例如, Enyashin 等人^[1]研究发现 Zn 原子的内掺对 C_{28} 稳定性并无影响但可改变 C_{28} 的电子结构. Jia 等人^[2]发现 Y 原子的掺入可提高 C_{36} 的稳定性并增强其导电性能, 使其成

为优良的半导体材料. Guo 等人^[3]发现 $Sc@C_{28}$ 和 $Zr@C_{28}$ 具有不同基态结构和磁矩. Sun 等人^[4]发现 $TM@C_{24}H_{12}$ ($TM=Ti, Zr$ 和 Hf) 有较高对称性而 $TM@C_{24}$ ($TM=Ti, Zr$ 和 Hf) 有较高热力学稳定性. Yue 等人^[5]理论发现 $TM@C_{24}$ ($TM=Mn-Zn$) 中电荷总是从过渡金属原子向碳笼转移. Wu 等人^[6]发现 $M@C_{24}$ 和 $M@C_{24}H_{12}$ ($M=Cr, Mo, W$) 体系有很好的热力学和动力学稳定性. Rubén 等人^[7]发现在 $M@C_{60}$ ($M=Mn-Zn$) 体系中 Fe, Co 和 Ni 的 3d 轨道与碳笼间有相互杂化作用而 Cu 和 Zn 无此现象.

到目前为止, 我们发现: 在小型非典型富勒烯中 ($C_{20} < C_n < C_{60}$), 关于 C_{22} 内掺衍生物的研究还未见报道. 再结合过渡金属的特殊性质, 本

* 国家自然科学基金 (批准号:10947132, 11104062, 11004047), 中国博士后基金 (批准号:20100471307), 江苏省博士后基金 (批准号:1001001C), 河海大学科研启动费 (批准号:2084/40801130), 河海大学优秀创新人才计划和中央高校基本科研业务费 (批准号:2009B26314, 2010B29014) 资助的课题.

[†] E-mail: tcmnj@163.com

文拟对 C_{22} 内掺 3d 过渡金属原子形成的衍生物, 即 $M@C_{22}$ ($M=Sc-Ni$) 体系进行细致深入的理论研究. 主要研究以下问题: 1) C_{22} 的最稳定结构是何种结构? 2) $M@C_{22}$ ($M=Sc-Ni$) 最稳定结构是何种结构? 3) $M@C_{22}$ ($M=Sc-Ni$) 最稳定结构体现什么样的电子结构和磁性?

2 计算方法

本文计算采用密度泛函理论 (density functional theory, DFT)^[8,9] 中广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA) 及交换关联修正函数 (perdew-burke-ernzerhof, PBE)^[1] 和极化函数扩展的双数值原子轨道 DNP 基组, 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. 结构优化过程在没有任何参数限制的条件下, 采用 BFGS 法则 (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno)^[11], 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. 电子结构在自旋非限制近似下解 KS(Kohn-Sham)^[12] 自洽场方程得到, 用 Mulliken 电荷分析得到原子轨道的电荷和自旋布居数. 自洽过程在能量和电子密度的收敛标准为 10^{-5} a.u. 下完成.

3 结果与分析

3.1 C_{22} 的结构和稳定性

由文献可知, Killblane 等人^[13] 已经对 318 种非典型富勒烯 C_{22} 的几何结构进行理论计算, 他们发现 C_{22} 的基态结构是含有一个四碳环的笼状结构. 此外, 他们由芳香性和光谱分析预言 C_{22} 可以实验合成. 但是, 如果考虑不同的自选态, C_{22} 的

基态结构会不会变化呢? 因此, 在本文中, 我们对所有同分异构体并选取所有可能的自旋多重态进行结构优化. 发现 C_{22} 有四种低能态结构, 均为非典型结构, 自旋态均为单重态, 它们分别命名为 C_{22-1} , C_{22-2} , C_{22-3} 和 C_{22-4} , 如图 1 所示. 其中 C_{22-1} 含有一个四碳环, C_{22-2} 和 C_{22-3} 各含有三个四碳环, C_{22-4} 含有两个四碳环. 众所周知, 结合能 E_b (binding energy) 定义^[14] 为该分子中所有自由原子能量减去分子总能量得到的差值, 它能够反映体系的热力学稳定性, 结合能越大的体系热力学越稳定. 计算可知: 四种异构体基态的结合能分别是 149.11, 148.93, 148.71 和 148.50 eV, 因此 C_{22-1} 热力学最稳定, 和 Killblane 等人^[13] 的结论一致.

3.2 $M@C_{22}$ 的结构和稳定性

我们因此在最稳定的 C_{22-1} 结构中进行过渡金属原子掺杂, 得到 $M@C_{22}$ 的掺杂结构并进行优化, 优化时同时考虑 M 的不同自旋态. 优化发现 $Sc@C_{22}$, $V@C_{22}$, $Mn@C_{22}$ 和 $Co@C_{22}$ 的基态均为双重态, 而 $Ti@C_{22}$, $Cr@C_{22}$, $Fe@C_{22}$ 和 $Ni@C_{22}$ 的基态均为单重态. 其几何结构在图 1 中给出. 掺杂能 ΔE_{inc} 定义为 C_{22} 总能量和 M 原子能量之和减去 $M@C_{22}$ 总能量所得的差值^[15]. 正的掺杂能表示反应放热, 掺杂能越大, 生成物越稳定, 越利于实验合成. 掺杂能为负值, 说明反应吸热, 实验合成较难. 计算可知, 前六种 $M@C_{22}$ 的掺杂能分别为 2.90, 5.94, 5.05, 2.18, 0.83 和 0.32 eV, 说明这些原子内掺到 C_{22} 生成衍生物的反应是放热反应, 利于实验合成. $Co@C_{22}$, $Ni@C_{22}$ 掺杂能分别为 -0.96 和 -9.49 eV, 说明该反应吸热. 因此, Co , Ni 原子只有在一定实验条件下才能和 C_{22} 反应合成 $Co@C_{22}$, $Ni@C_{22}$.

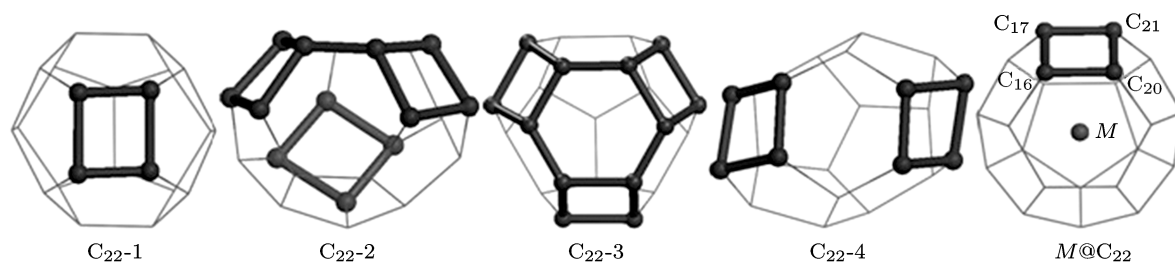
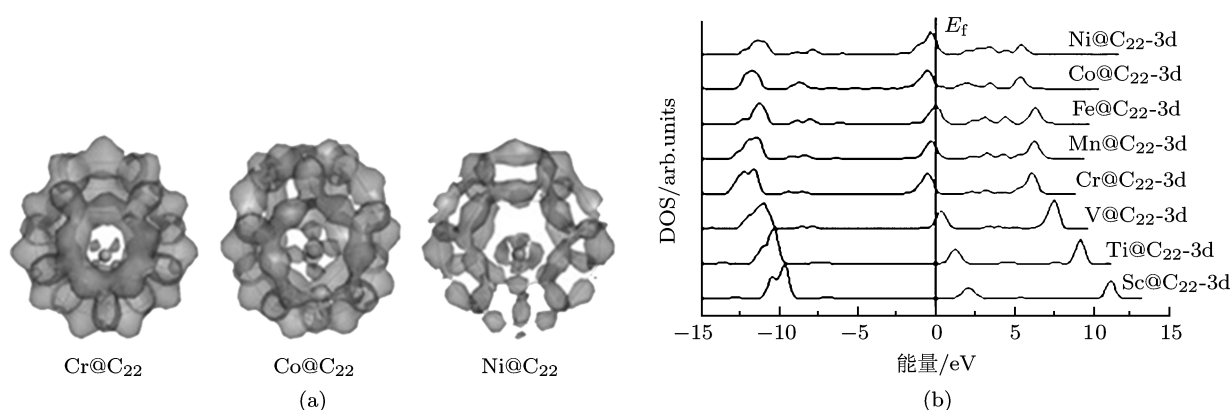
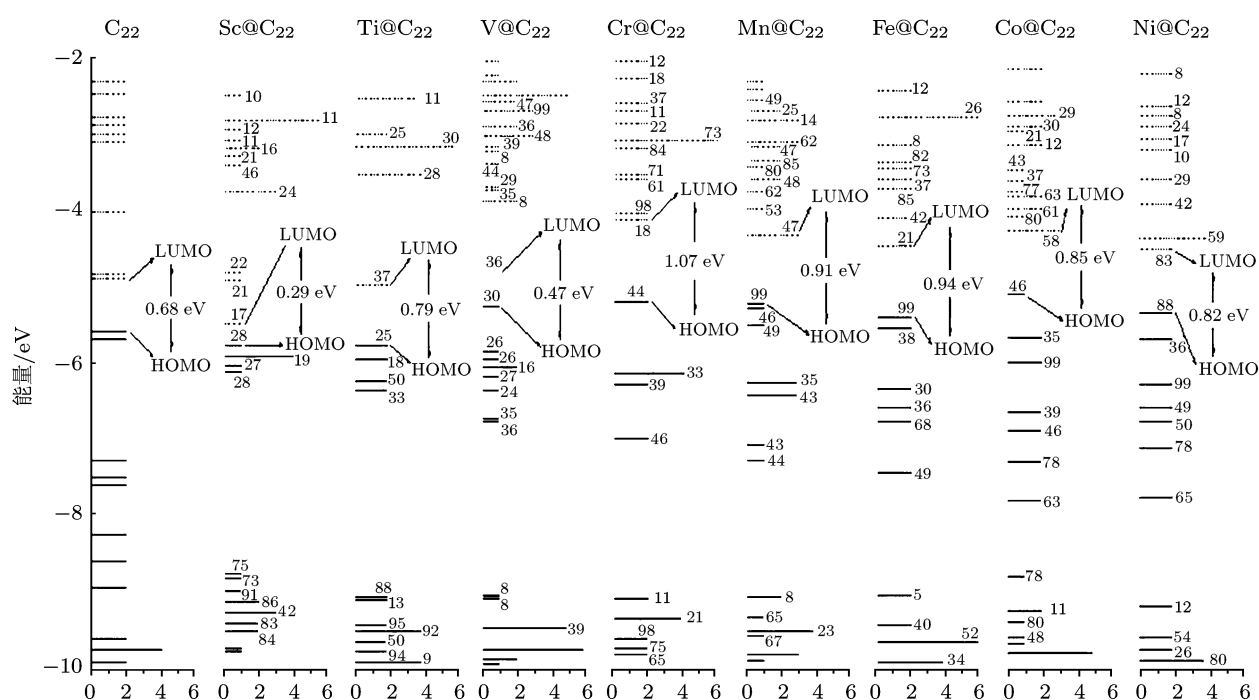


图 1 四种 C_{22} 低能态笼状结构和 $M@C_{22}$ 的几何优化结构

图2 (a) $M@C_{22}$ 的差分电荷密度图; (b) $M@C_{22}$ 中 M 的 3d 轨道分波态密度图图3 C_{22} 和 $M@C_{22}$ 的能级图

计算可知, C_{22} 空笼的平均键长为 $1.46\text{\AA}$, 掺入 M 后, C-C 平均键长分别伸长 2.75%, 2.34%, 2.27%, 2.13%, 2.34%, 2.47%, 2.27% 和 2.75%, 说明 M 的掺入使碳笼发生一定程度的膨胀. 其次, 四元环 C16-C20, C17-C21, C16-C17 和 C20-C21 原来的键长分别为 $1.40, 1.40, 1.55$ 和 $1.55\text{\AA}$. 而八种衍生物的 C16-C20 和 C17-C21 键长变化相同, 分别增加 2.43%, 2.21%, 3.50%, 4.21%, 3.64%, 3.35%, 3.28% 和 3.07%; C16-C17 和 C20-C21 键长变化也

相同, 变化量分别为 0.78%, 0.13%, -1.68%, -2.65%, -2.46%, -2.33%, -2.59% 和 -2.59%. 因此, 掺入 M 后, 四碳环在 C16-C20 方向有所伸长而在 C16-C17 方向有所收缩. 另外, 八种 $M@C_{22}$ 的 C-M 最小键长分别为 $2.10, 2.02, 1.93, 1.88, 1.83, 1.80, 1.88$ 和 $1.89\text{\AA}$. C 和 M 原子的半径之和分别为 $2.21, 2.09, 1.99, 1.95, 1.94, 1.94, 1.93$ 和 $1.92\text{\AA}$, 均大于 C-M 的最小键长, 说明 C-M 键具有一定的离子性. 图 2(a) 给出 $M@C_{22}$ 的差分电荷密度图, 差分电荷密度

定义^[16]: $\delta\rho(r) = \rho_{M@C_{22}}(r) - (\rho_{C_{22}}(r) + \rho_M(r))$ 其中, $\delta\rho(r)$ 是 $M@C_{22}$ 在 r 处的差分电荷密度, $\rho_{M@C_{22}}(r)$, $\rho_{C_{22}}(r)$ 和 $\rho_M(r)$ 分别为 $M@C_{22}$, C_{22} 和 M 在 r 处的总电荷密度. 图中表明八种 $M@C_{22}$ 的 M 和 C 之间均有一定的差分电荷积聚, 又由 Mulliken 电荷分析知 C 和 M 间存在电荷转移, 说明 $C-M$ 键具有一定的共价性. 因此, $C-M$ 键既具有一定共价性又具有一定离子性.

3.3 $M@C_{22}$ 的电子结构

图 3 给出了 C_{22} 和 $M@C_{22}$ 的能级分布图. 能量差在 0.05 eV 内的能级看作简并, 简并度大小用横线的水平长度表示, 实线为占据轨道, 虚线为未占据轨道. 其中 M 原子对费米能级附近各轨道贡献以百分数形式标在图中. 同时, 图 2(b) 给出了 $M@C_{22}$ 中 M 原子 3d 轨道分波态密度图. 态密度图是通过对离散能级进行洛伦兹展开获得的, 展开系数为 0.15 eV. 本文取 LUMO 为费米能级 E_f 的大小, 并将其移到 0 eV 处. HOMO-LUMO 能隙 (energy gap, E_g)^[17] 反映电子从占据轨道向未占据轨道发生跃迁的能力, 决定富勒烯的动力学稳定性. 由图 3 可知, 与 C_{22} 相比, $Sc@C_{22}$ 和 $V@C_{22}$ 的能隙各减小了 0.39 和 0.21 eV, 说明动力学稳定性降低; 后六种内掺物能隙分别增大 0.11, 0.39, 0.23, 0.26, 0.17 和 0.14 eV, 说明动力学稳定性提高. 另外, 原子序数为奇数的 $M@C_{22}$ 能级发生明显变化, 部分能级发生分裂, 简并度降低; 原子序数为偶数的 $M@C_{22}$ 能级变化不大. 分析 M 原子对各轨道的贡献并联系 Mulliken 电荷和 M 原子的 3d 轨道分波态密度图不难发现: 金属原子贡献最大的轨道正是八种 M 原子的 3d 占据的轨道, 分别是: HOMO-6, HOMO-6, HOMO-10, HOMO-6, HOMO, HOMO, HOMO-2 和 HOMO-2, 对应峰值所在能量区间为 5.4 至 11.2 eV, -0.6 至 2.1 eV 和 -12.3 至 -9.7 eV. 说明八种 M 原子在这些能量范围内与碳原子存在较强的轨道杂化相互作用.

垂直电离能 (VIP) 指带一个正电荷的团簇与中性团簇在平衡态下的总能量差. 垂直亲和能 (VEA) 指带一个负电荷的团簇与中性团簇在平衡态下的总能量差. C_{22} 的 VIP 和 VEA 分别是 7.76 和 2.75 eV, $Sc@C_{22}$ 和 $Ti@C_{22}$ 的 VIP 均为 7.91 eV; VEA 分别是 3.38 和 2.82 eV, 数值均有所增加, 说明 Sc 和 Ti 的掺入提高了碳笼

得失电子的能力. 后六种 $M@C_{22}$ 的 VIP 分别是 7.43, 7.32, 7.34, 7.52, 7.51 和 7.55 eV; VEA 分别是 2.68, 1.98, 2.21, 2.15, 2.13 和 2.56 eV, 与 C_{22} 相比, 数值上均有所减小, 因此后六种 M 原子的掺入降低了碳笼得失电子的能力.

3.4 $M@C_{22}$ 的磁性

Mulliken 电荷分布显示 $M@C_{22}$ 中 $Sc-Ni$ 的 3p 轨道得电子数分别为 0.15, 0.08, 0.05, 0, 0.03, 0.03, 0.02 和 0.02 e, 3d 轨道得电子数分别为 1.14, 1.09, 1.09, 0.02, 1.06, 0.92, 0.99 和 0.76 e, 4p 轨道得电子数分别为 0.25, 0.46, 0.59, 0.74, 0.70, 0.66, 0.80 和 0.70 e, 而 4s 轨道失电子数分别为 1.75, 1.71, 1.60, 0.56, 1.46, 1.39, 1.36 和 1.34 e. 对于 Sc 和 Ti , 4s 轨道的电子除转移给其自身的 3p, 3d 和 4p 轨道外, 还有 0.21 和 0.08 e 分别转移给相应的碳笼. 对于 $V-Ni$, 3p, 3d 和 4p 轨道得到的电子除一部分来自其自身的 4s 轨道外, 还有 0.13, 0.20, 0.33, 0.22, 0.45 和 0.14 e 分别来自其相应的碳笼. 其中, 八种 M 的 3d 轨道得电子最多, 因此可推测金属和碳笼间的相互作用主要集中在 M 的 3d 轨道与碳笼的 C 原子轨道之间.

计算发现, $Sc@C_{22}$, $V@C_{22}$, $Mn@C_{22}$ 和 $Co@C_{22}$ 磁矩均为 1.00 μ_B , 其相应 M 的磁矩分别为 -0.02, 0.04, 0.74 和 0.08 μ_B , 相应碳笼的磁矩分别为 1.02, 0.96, 0.26 和 0.92 μ_B , 因此, $Sc@C_{22}$ 中 M 和 C 间是弱反铁磁相互作用, $V@C_{22}$, $Mn@C_{22}$ 和 $Co@C_{22}$ 中 M 和 C 间均为弱铁磁相互作用. 对于 $Ti@C_{22}$, $Cr@C_{22}$, $Fe@C_{22}$ 和 $Ni@C_{22}$, M 和相应碳笼磁矩均为 0 μ_B , 因此磁性完全猝灭.

4 结论

本文主要得到以下几点结论: 1) C_{22} 基态为含有一个四碳环的单重态结构, M 的掺入增强了碳笼稳定性并使碳笼产生轻微膨胀. $C-M$ 键既有共价性又有离子性. 2) 八种 M 原子的 3d 轨道和碳笼的原子轨道之间发生主要杂化. Ti , Cr , Fe 和 Ni 内掺的结构出现磁性完全猝灭现象. Sc 和碳笼间是弱反铁磁作用, V , Mn 和 Co 与碳笼间是弱铁磁作用. 3) Sc 和 Ti 的掺入提高了碳笼得失电子能力, 而后六种 M 原子降低了碳笼得失电子的能力.

- [1] Enyashin A N, Ivanovskaya V V, Makurin Yu N, Ivanovski A L 2004 *Phys. Solid State* **46** 1522
- [2] Jia H S, Wang L P, Han P D, Liu X G, Xu B S 2006 *Chemical Journal of Chinese Universities* **27** 1958
- [3] Guo T, Smalley R E, Scuseria G E 1993 *J. Chem. Phys.* **99** 352
- [4] Sun Z C, Li X J, Tian M S, Zhao G J, Li J C, Ma B 2009 *J. Mol. Struct.(THEOCHEM)* **913** 265
- [5] Yue Y, Li X J 2011 *Int.J.Quantum Chem.* **111** 96
- [6] Wu J L, Sun Z S, Li X J, Chen L, Tian M S 2010 *Struct. Chem.* **21** 673
- [7] Rubén E E, Ariel A V 2008 *J. Mol. Struct.(THEOCHEM)* **869** 1
- [8] Tan C L, Cai W, Tian X H 2006 *Chin. Phys.* **15** 2718
- [9] San D 1996 *Dmol. Biosym. Technologies CA*
- [10] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [11] Fletcher R 1980 *Practical Methods of Optimization* (New York: Wiley) Vol 1
- [12] Kohn W, Sham L J 1965 *Phys. Rev.* **140** A1133
- [13] Killblane C, Gao Y, Shao N, Zeng X C 2009 *J. Phys. Chem. A* **113** 8839
- [14] Lu G L, Yuan Y B, Deng K M, Wu H P, Yang J L, Wang X 2006 *Chem. Phys. Lett.* **424** 142
- [15] Kumar V, Kawazoe Y 2003 *Appl. Phys. Lett.* **13** 2677
- [16] Hossain M Z, Kato H S, Kawai M 2005 *J. Am. Chem. Soc.* **127** 15030
- [17] Aihara, J I 2001 *Chem. Phys. Lett.* **343** 465

Density functional calculations of geomatric structure, electronic structure, stability, and magnetic properties of transitional atom endohedral unclassical fullerene $M@C_{22}$ ($M=Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co$ and Ni)*

Tang Chun-Mei[†] Guo Wei Zhu Wei-Hua Liu Ming-Yi Zhang Ai-Mei
Gong Jiang-Feng Wang Hui

(Department of Applied Physics, Hohai University, Nanjing 210098, China)

(Received 6 May 2011; revised manuscript received 18 May 2011)

Abstract

The generalized gradient approximation (GGA) based on density functional theory(DFT) is used to analyze the structural and electronic properties of the unclassical endohedral fullerene $M@C_{22}$ ($M=Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co$ and Ni). It is found that the ground-state structure of the unclassical fullerene C_{22} is a spin singlet cage containing one four-membered ring and the doping of transition metal atom can obviously enhance the stability. It is discovered that the $C-M$ bond have both the covalent and the ionic characteristics. The analyses of magnetism, energy levels, orbital wave functions and density of states show the hybridization between the 3d orbital of M atom and the C atomic orbital in C_{22} . In addition, Ti, Cr, Fe and Ni atoms become non-magnetic after they have been doped into the C_{22} .

Keywords: C_{22} , $M@C_{22}$, fullerene, geometric structure, electronic structure, density functional theory

PACS: 61.48.-c, 71.20.Tx, 74.25.Jb, 71.15.Mb

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China(Grant Nos. 10947132, 11104062, 11004047), the China Postdoctoral Science Foundation(Grant No. 20100471307), the Jiangsu Postdostoral Science Foundation, China (Grant No. 1001001C), the Research Starting Foundation of Hohai University, China(Grant No. 2084/40801130), the Excellent Innovation Personal Support Plan of Hohai University, China, and the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China(Grant Nos. 2010B29014, 2009B26314).

[†] E-mail: tcmnj@163.com