

Hf₈C₁₂ 金属碳多面体电子结构的 从头计算研究^{*}

黄春晖

(福州大学电子科学与应用物理系, 福州 350002)

李俊

(福州大学化学系, 福州 350002)

(1998 年 3 月 11 日收到; 1998 年 5 月 11 日收到修改稿)

用赝势从头计算方法研究 Hf₈C₁₂ 多面体. 先对 T 和 Td 分子构型作几何优化, 发现 Td 对称构型比 T 构型稳定. 利用非限制的 Hartree-Fock 方法及自然键轨道分析研究 Td 构型的 Hf₈C₁₂ 基团, 结果表明: Hf₈C₁₂ 存在三种自旋不同的基态, 这种基态的多样性与成键机制、电子组态和电子能谱分布密切相关. 其中 S=0 时, Hf₈C₁₂ 主要是由外四面体 Hf 原子与类乙炔 C₂ 单元形成极性共价键构成. S=1 时, 6 个类乙炔 C₂ 单元吸附在 Hf₈ 金属框架. S=2 时, 部分 C₂ 中的 pπ 键断裂与 Hf 原子形成 d←pπ 键. 进一步分析发现, Td 对称性的结构模型为 (Hf₈)^{+4.5}(C₂^{-0.75})₆, 在高自旋态下具有铁磁性, 电子能级分布及其能隙随自旋态而变化.

PACC: 7125T; 7190; 6155; 6180

1 引 言

实验发现富勒烯 C₂₀ 分子是不稳定结构, 只能以全氢化的 C₂₀H₂₀ 存在. 而用强激光蒸发金属, 使其与碳氢化物 (CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₃H₆ 以及 C₆H₆ 等) 反应生成的 M₈C₁₂ (M=Ti, V, Zr 和 Hf 等) 金属碳分子, 却能稳定地存在^[1]. 理论上认为 C₂₀ 中的 C—C 四面体键受到严重弯曲, 加上每个 C 原子存在一个悬挂键, 使其化学活性很高, 难以孤立存在^[2,3], 那么 M₈C₁₂ 金属碳又是以什么成键类型结合而稳定存在呢? 另外, 人们还期望把 M₈C₁₂ 制成新型的催化剂、半导体或超导材料^[4]. 因此, 对 M₈C₁₂ 的电子结构特征、成键机理、分子构型进行研究, 解释其稳定存在的缘由, 预测其基本性质, 具有重要意义.

目前, 对 M₈C₁₂ 的性质研究主要在理论方面, 其原因是很难制得可供实验测试的 M₈C₁₂ 固体. 理论上, 人们先后对 D₂ 对称性^[5]、Th 对称性^[6,7]、D_{3d} 对称性^[6]、Td 对称性^[6,7] 等多种分子构型, 用从头计算方法研究 Ti₈C₁₂, Zr₈C₁₂ 等金属碳的结构稳定性, 结果发现 Td 对称性具有的稳定性最好. Lin 和 Hall^[6] 提出 (M₈)¹²⁺(C₂²⁻)₆ Td 对称性基团模型, 解释用限制开放壳层的 Hartree-Fock (ROHF) 方法计算 Zr₈C₁₂ 结构的结果, 认为该结

^{*} 福建省自然科学基金(批准号: A96014)资助的课题.

构的 12 个 C 原子以 6 个类乙炔 C_2 单元连接到四面体套四面体的金属构架上, 能够形成 36 个 $\text{Zr}-\text{C}$ 键. Benard 等人^[7]用组态相互作用(CI)方法研究 Zr_8C_{12} , 结果发现, 在 T_d 对称下, Zr_8C_{12} 存在两种基态, 即自旋为零的“局域”态和自旋为 1, 2 的“非局域”态. 本文采用赝势模型的从头计算方法, 在 T 和 T_d 两种对称结构下, 用非限制的 Hartree-Fock (UHF) 计算 Hf_8C_{12} 基团的电子能级分布和正则分子轨道(CMO)系数, 然后采用 Mulliken 电荷分析和自然键轨道(NBO)方法, 研究电荷转移和成键机理, 结果发现 Hf_8C_{12} 的成键机制与自旋态 S 密切相关, 呈现多样性, 结构模型为 $(\text{Hf}_8)^{+4.5}(\text{C}_2^{-0.75})_6$.

2 计算方法

采用赝势从头计算方法对不同的分子构型进行基团电子态的自洽叠代计算. 计算时, 运用赝势模型处理 Hf 原子, 即把 Hf 原子分成原子实(核 + 内层电子, 又称有效芯)和价电子轨道, 选用 Cowan-Griffin 的相对论“二大”分量 Gaussian 型波函数来拟合有效芯势^[8]; 价电子轨道(6s, 6p, 5d)则用双 ζ -Gaussian 基组. 对 C 原子, 选用 3-21G 全电子基组. 选用的计算模型为中性分子不同自旋态 S 的 UHF 计算.

为了便于分析基团的成键机制和电荷转移情况, 对由 UHF 计算的分子轨道系数进行 Mulliken 电荷分析, 并用 NBO 分析计算非定域分子轨道^[9].

对每种分子构型的计算均分两步: 先在确定的对称限制下, 对自旋态为 1 的基团, 进行几何结构优化, 然后用稳定结构参数对不同自旋态 S 作全面计算. 全部工作均由 Gaussian94 软件计算完成¹⁾.

3 基团的结构优化及其稳定性

图 1(a)为 Hf_8C_{12} 的 T 对称分子构型, 8 个 Hf 原子分成两组, 每 4 个 Hf 构成一个四面

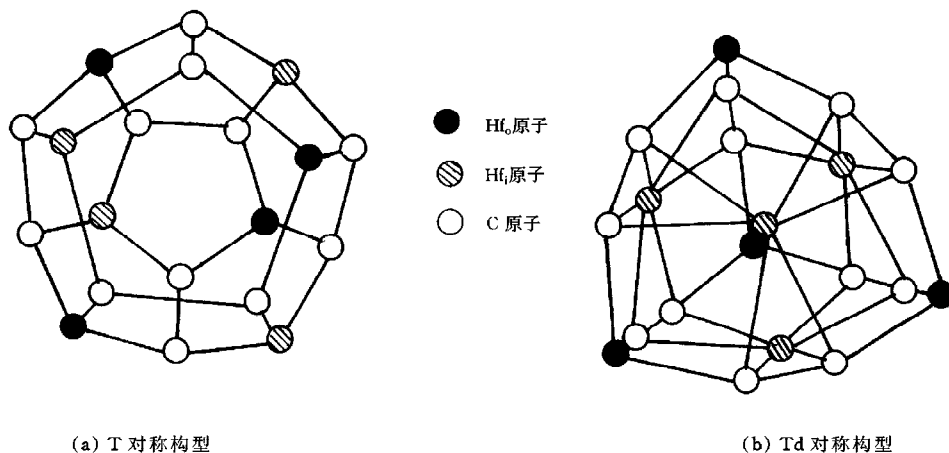


图 1 Hf_8C_{12} 分子结构模型

1) M. J. Frisch 等, Gaussian 94, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 1995S.

体 Td 结构,两个同心 Td 结构相互旋转 90°套构在一起,6 个类乙烯 C₂ 单元在 Hf₈ 框架外,通过弯曲的(Hf—C)键与 Hf₈ 连接在一起,形成 T 对称.图 1(b)为 Hf₈C₁₂ 的 Td 对称分子构型,与 T 构型不同,6 个 C₂ 单元沿着大 Td 结构的顶点连线与 Hf₈ 结合.C₂ 的侧面可与小 Td 结构的 Hf_i 形成 π 键,这样最多可形成 36 个不同类型的 Hf—C 化学键^[6].

几何结构优化按以下程序进行:由初始原子坐标 $\{x_i^{(0)}, y_i^{(0)}, z_i^{(0)}\}$ 出发,经过 UHF 计算,得到分子波函数 $\{\psi_i\}$ 和能级 $\{\epsilon_i\}$,然后计算原子实之间的作用力(即能量梯度),使原子沿力的作用方向位移,得到新的原子坐标 $\{x_i^{(1)}, y_i^{(1)}, z_i^{(1)}\}$,重复上述计算,直至相邻二次原子坐标位移小于 10^{-4} nm.表 1 列出自旋态为 S=1 时,T 和 Td 构型的分子几何优化参数.

利用表 1 的几何参数,计算不同自旋态下,体系的 HF 总能量 $E(\text{HF})$.定义:

$E(\text{HF}) = \text{PE} + \text{EE} + \text{KE} + \text{NN}$,
式中 PE 为总吸引势,EE 为电子间排斥势,KE 为电子动能,NN 为核间排斥势. $E(\text{HF})$ 的大小可用来确定体系的稳定性.表 2 列出以 Td 构型下的 S=0 自旋态为参考值的总能量相对变化值.由表 2 可发现,T 对称结构的体系总能量明显高于 Td 对称结构的总能量,说明 Td 对称的 Hf₈C₁₂ 基团具有较高的稳定性.其主要原因是 Td 对称基团的有效

体积小于 T 对称,平均而言,电子与原子核的结合较为牢固.其次,在 Td 对称下,6 个 C₂ 呈类乙炔性质,(Hf—C)成键主要是通过 C₂ 中的 $p\pi$ 键断裂并与 Hf 结合来完成的,有更多的价电子填充到成键轨道,使体系的总能量下降.

4 Td 构型下的计算结果与讨论

4.1 电荷转移和原子组态分析

表 3 列出 Td 对称下,不同自旋态 S 时各种原子的净电荷、电子组态和自旋.由表 3 得知:用 Mulliken 聚居数分析时,只有内四面体的 4 个 Hf_i 原子失去电子,而外四面体的 4 个 Hf_o 原子和 C 原子均获得电子,且 Hf_o 获得的电子比 C 原子还多,这与实际不符,说明 Mulliken 分析存在局限^[10].而用 NBO 作电荷分析表明,Hf_i 和 Hf_o 原子均失去电子.虽然 Hf_i 和 Hf_o 失去的电荷数随自旋态 S 而变化,但 8 个 Hf 原子失去的电子总数却保持 4.5 左右,说明 8 个 Hf 原子构成一个整体与 6 个 C₂ 单元之间发生电荷转移,分子结构模型为 (Hf₈)^{+4.5}(C₂^{-0.75})₆,8 个 Hf 原子的总价电子数为 27.5,与文献[6]提出的 18 或 36 个电

表 1 优化后的 Hf₈C₁₂几何结构参数(nm)

	(Hf _i -Hf _o)	(Hf _i -C)	(Hf _o -C)	(C-C)	(Hf _i -Hf _i)
Td	0.3115	0.2362	0.2093	0.1375	0.3218
	(Hf ₁ -Hf ₂)	(Hf ₁ -C)	(Hf ₂ -C)	(C-C)	(Hf ₁ -Hf ₁)
T	0.3389	0.2187	0.2180	0.1316	0.4804

表 2 以 Td 对称和 S=0 的体系能量为参考值,不同 S 下体系的相对能量(eV)

S	Td	T
0	0.000	19.563
1	-0.337	20.287
2	-0.485	18.647
3	2.057	20.362
4	3.566	20.618

子“幻数”,相差甚远.

表 3 Td 对称下不同 S 时, 体系中各种原子净电荷和电子组态

电荷		S	Hf _i	Hf _o	C
Mulliken 电荷		0	0.339	-0.114	-0.075
		1	0.384	-0.159	-0.075
		2	0.308	-0.086	-0.075
NBO 电荷	原子	0	0.532	0.589	-0.373
		1	0.637	0.503	-0.383
		2	0.457	0.654	-0.370
	α 轨道	1	0.243	0.078	-0.193
		2	-0.292	0.339	-0.185
	β 轨道	1	0.395	0.426	-0.191
		2	0.749	0.315	-0.185
电子 组态	原子	0	6s ^{0.66} 6p ^{0.15} 5d ^{2.67}	6s ^{0.51} 6p ^{0.24} 5d ^{2.69}	2s ^{1.41} 2p ^{2.97}
		1	6s ^{0.57} 6p ^{0.15} 5d ^{2.66}	6s ^{0.66} 6p ^{0.27} 5d ^{2.62}	2s ^{1.41} 2p ^{2.98}
		2	6s ^{0.73} 6p ^{0.14} 5d ^{2.69}	6s ^{0.43} 6p ^{0.21} 5d ^{2.74}	2s ^{1.40} 2p ^{2.97}
	α 轨道	1	6s ^{0.30} 6p ^{0.08} 5d ^{1.38}	6s ^{0.42} 6p ^{0.17} 5d ^{1.35}	2s ^{0.71} 2p ^{1.49}
		2	6s ^{0.51} 6p ^{0.08} 5d ^{1.71}	6s ^{0.22} 6p ^{0.11} 5d ^{1.35}	2s ^{0.70} 2p ^{1.48}
	β 轨道	1	6s ^{0.27} 6p ^{0.07} 5d ^{1.28}	6s ^{0.22} 6p ^{0.10} 5d ^{1.27}	2s ^{0.70} 2p ^{1.49}
		2	6s ^{0.22} 6p ^{0.06} 5d ^{1.98}	6s ^{0.21} 6p ^{0.10} 5d ^{1.39}	2s ^{0.70} 2p ^{1.49}

从原子组态来看,在 Hf_8C_{12} 中, C 原子的价电子组态为 $2s^{1.41}2p^{2.97}$, 基本不随分子自旋变化, 而 Hf 原子的电子组态却随 S 而变化, 尤其是 Hf_i5d 轨道的自旋电子数明显随 S 而变化. 因为分子自旋态的变化, 使 Hf_i5d 轨道发生重组, 以满足自旋轨道分裂的要求. 由表 2 知, 随着分子自旋态的变化, 总能量 E 也发生变化, 尤其是 S>2 之后, E 明显提高, 而 S=0, 1, 2 时, 体系的总能量相近且最低, 说明 Td 构型的 Hf_8C_{12} 存在三种稳定态.

4.2 成键轨道特征

表 4 列出 Td 构型下, 自旋 S=0, 1, 2 的部分 NBO 分析结果. 由表 4 成键类型和数目栏得知, Hf_8C_{12} 的成键状况很复杂. 在自旋 S=0 的限制下, 只有 18 个成键轨道, 其中有 6 个 (C—C)σ 键, 剩下 12 个为 (Hf_o—C) 键, 每个 Hf_o 与 3 个最邻近的 C 原子成键, 由键组分和杂化分析得知, (Hf_o—C) 属于极性共价键. 因此, 在 S=0 时, Hf_8C_{12} 只有 36 个成键电子, 且没有 π 键存在, Hf_i 原子未参加成键. 剩下的 44 个价电子绝大部分是孤对态电子. 其中 Hf_i 的价电子分布在 6 个孤对轨道上. Hf_o 的剩余价电子填充在 3 个孤对轨道上. 每个 C 原子也有两个 p 电子填充在两个孤对态上. 无论是 Hf 还是 C 原子, 孤对态均处于不满态.

对于 S=1 的情况, C₂ 呈现类乙炔性质, C—C 为三重键, 一个 (C—C)σ 键, 另两个为 (p_x—p_y)π 键和 p_zπ 键. 存在三种处于半满的 (Hf—Hf) 键, 但不存在 (Hf—C) 键. Hf_8C_{12} 可以看成在 8 个 Hf 原子构成的金属框架上吸附 6 个类乙炔 C₂ 单元. 与 S=1 比较时发现, 在 S=2 的体系中减少的 (C—C)π 键数目与 (Hf—C) 键数目之比为 1:2, 说明有部分 C₂ 单元中的 (C—C)π 键断裂而与 Hf 成键. 由键组分和杂化得知, Hf 原子提供空 d 轨道来接受 C 原子的 p 电子, 因此, (Hf—C) 键属于 (d←p)π 键. 另外, 大部分 (Hf—C) 键为

(Hf_o—C)成键,且每个 Hf_o 原子最多可形成 4 个(Hf_o—C)键,这些(Hf—C)键的电子均为 β 自旋态,使分子具有铁磁性.由于 6 个 C₂ 只有 12 个 π 键,因此, Hf₈C₁₂ 只能形成 24 个 (Hf—C)键,从对 S=2,3,4 的计算表明, (Hf—C)键数均少于 24 个.这说明文献[6]提出的 Td 构型的成键模型不适合于 Hf₈C₁₂ 分子.

表 4 Td 对称下不同 S 时的部分 NBO 分析结果

自旋 S	键型	电荷	组分/%	杂化/%	数目
0	BD(Hf _o —C)	1.906	Hf _o (22.4) + C(77.6)	Hf _o :6s(22.5)6p(6.8)5d(70.7) C:2s(59.3)2p(40.7)	12
	σ(C—C)	1.958	C(50.0) + C(50.0)	C:2s(37.2)2p(62.8)	6
1	α 轨道	BD(Hf _i —Hf _i)	Hf _i (50.0) + Hf _i (50.0)	Hf _i :6s(34.3)6p(0.4)5d(65.3)	2
		BD(Hf _o —Hf _o)	Hf _o (50.0) + Hf _o (50.0)	Hf _o :6s(71.2)6p(8.9)5d(19.9)	2
		BD(Hf _i —Hf _o)	Hf _i (48.3) + Hf _o (51.7)	Hf _i :6s(21.8)6p(1.9)5d(76.3)	12
		σ(C—C)	C(50.0) + C(50.0)	C:2s(24.8)2p(75.2)	6
		π(C—C)	C(50.0) + C(50.0)	C:2s(0.6)2p(99.4)	12
	β 轨道	BD(Hf _i —Hf _o)	Hf _i (50.2) + Hf _o (49.8)	Hf _i :6s(23.7)6s(1.8)5d(74.5)	12
		(C—C)	C(50.0) + C(50.0)	C:2s(24.8)2p(75.2)	6
		π(C—C)	C(50.0) + C(50.0)	C:2s(0.9)2p(99.1)	12
2	α 轨道	BD(Hf _i —Hf _o)	Hf _i (46.4) + Hf _o (53.6)	Hf _i :6s(24.0)6p(1.8)5d(74.2)	12
		σ(C—C)	C(50.0) + C(50.0)	C:2s(24.9)2p(75.1)	6
		π(C—C)	C(50.0) + C(50.0)	C:2s(0.0)2p(100.0)	12
	β 轨道	BD(Hf _i —C)	Hf _i (31.3) + C(68.7)	Hf _i :6s(20.5)6p(1.9)5d(77.6) C:2s(1.3)2p(98.7)	6
		σ(C—C)	C(50.0) + C(50.0)	C:2s(24.4)2p(75.6)	6
		π(C—C)	C(50.0) + C(50.0)	C:2s(0.0)2p(100.0)	3
		BD(1)(Hf _o —C)	Hf _o (39.5) + C(60.5)	Hf _o :6s(9.1)6p(5.5)5d(85.4) C:2s(0.0)2p(100.0)	9
		BD(2)(Hf _o —C)	Hf _o (43.5) + C(56.5)	Hf _o :6s(5.8)6p(3.0)5d(91.2) C:2s(0.0)2p(100.0)	3

注:π(C—C)键的电荷双值,表示二重键,括号值为 p_zπ 键电荷,另一个为 (p_x—p_y)π 键电荷.

图 2 为 S=0,1,2 三种自旋态的原子自然轨道和分子自然轨道(包括成键态、反键态、孤对态和 Rydberg 态)的分布图.由图 2 可知,Hf 原子的 6s,5d 为价轨道,6p 为 Ryd-berg 轨道.C 原子的价轨道为 2s,2p. S=0 时,Hf_i 的 5d 轨道分裂小于 Hf_o 原子.两者的能级简并度也不同.C 原子 2p 轨道分裂为两个:2p_z,2p_x(p_y).此时,Hf 和 C 间只有一个成键轨道,即(Hf_o—C)极性共价键轨道.对 S=1 情况,Hf_o 的 sd 轨道分裂远大于 Hf_i 原子,C 的 2p 轨道分裂则小于 S=0 情况.C 原子形成的成键轨道低于 Hf 原子的成键轨道,因此,Hf-C 无法成键,但出现 (Hf_i—Hf_o)、(Hf_i—Hf_i) 和 (Hf_o—Hf_o) 成键,且 (Hf_o—Hf_o) 的 NBO 成键轨道与反键轨道能级次序颠倒. S=2 时,(Hf—C)至少有三条成键轨道,它们分别对应于 π(Hf_o—C)单键,π(Hf_o—C)双键和 π(Hf_i—C)键.总之,由图 2 的原子轨道和分子自然成键轨道分布图,可以直观地了解 Hf₈C₁₂ 中(Hf—C)的成键状态.

以上成键机制分析说明: S=0 时, Hf₈C₁₂ 只存在 (C—C)σ 键和 (Hf_o—C)极性共价键两种成键. S=1 时,成键特征是不存在 (Hf—C)键,6 个类乙炔 C₂ 单元吸附在 Hf₈ 金属框架上.对 S>1 的高自旋态,存在 (Hf—C)键,它是在类乙炔 C₂ 单元中的 pπ 键断裂后,与

Hf 形成的 $d \leftarrow p$ 键, 因此, $(\text{Hf}-\text{C})$ 键的数目不应超过 24 个, 而不是文献[6]预测的 36 个. 其次, 每个 Hf_6 可形成 4 个 (Hf_6-C) 键, 结果是 (Hf_6-C) 键数远多于 (Hf_i-C) 键. 另外, $(\text{Hf}-\text{C})$ 键的电子均处于 β 自旋, 使得 $S > 1$ 的 Hf_8C_{12} 分子具有铁磁性.

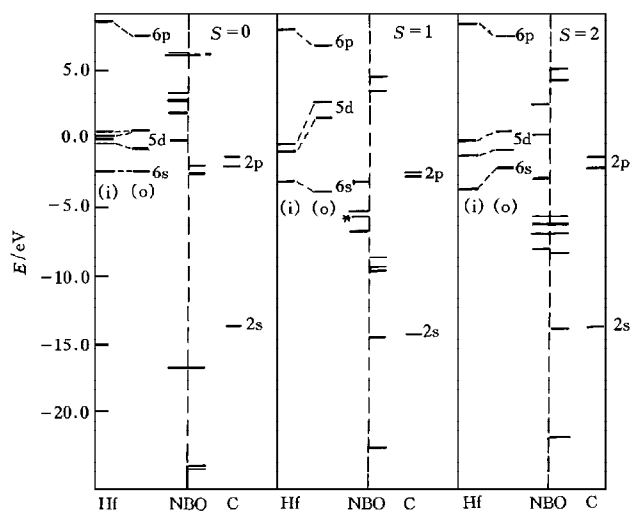


图 2 Hf_8C_{12} 的原子自然轨道和分子自然轨道 --- 两侧为 Hf 和 C 的 NBO

4.3 电子能级分布

图 3 为 T_d 构型下不同自旋态的基团电子能级分布图. 由图 3 可知, $S=0$ 时, 除了 $(\text{C}-\text{C})\sigma$ 键和 (Hf_6-C) 极性共价键外, 其他价电子均处于孤对态, 局域在每个原子轨道附近, 结果导致分子轨道的简并度高, 分布局域. $S=1, 2$ 时, 分子轨道能级必须满足自旋多重度为 3 和 5 的要求, 这就需要原子轨道重新组合, 图 2 原子能级分布和表 3 的数据都说

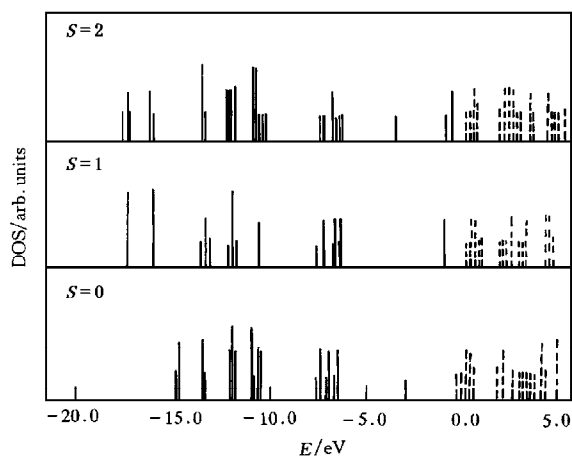


图 3 T_d 构型下, $S=0, 1, 2$ 三种自旋态的 Hf_8C_{12} 电子能级分布

图 — 为占据能级; --- 为虚能级

明了这一点. 由于形成更多的成键轨道供价电子填充, 使体系的能量下降, 结构趋于更稳定, 但成键轨道简并度降低, 因此分子轨道分布趋于非局域化, 电子能级形成能谱.

由图 3 还可看出, $S=0$ 时, 主要形成 σ 键型和存在紧束缚的孤对电子态, 结果是电子的最高占据能级(HOMO)和最低空轨道(LUMO)的能量间隙大, E_g 达 2.80 eV, 可以预期这种基团构成的固体将具有半导体特征. 而 $S=1, 2$ 时, 除了存在(C—C) σ 键外, 还存在(Hf—Hf)金属键, (Hf—C) $d \leftarrow p\pi$ 键, 结果是 HOMO 上移, E_g 减小, 这种基团将具有某些金属特性和化学活性, 其中化学活性主要来自 Hf 的 5d 轨道, 由成键分析可知, 5d 轨道能够提供空轨道来接受外来电子, 形成 $d \leftarrow p\pi$ 或 $d \leftarrow d\pi$ 键, 因此, 这种材料有望成为受主型的催化材料.

5 总 结

由赝势模型从头计算 Hf_8C_{12} 基团和自然键分析表明: 1) 从能量看, Td 对称分子构型的稳定性明显高于 T 对称分子构型. 对于 Td 分子构型, 体系的总能量与其所处的自旋态 S 密切相关, 其中 $S=0, 1, 2$ 三种自旋态的能量相近且最低, 而 $S=2, 3$ 时体系能量明显上升, 说明 Td 构型的 Hf_8C_{12} 基团存在三种稳定态. 2) 通过电荷聚居数分析, 发现 Td 构型下, Hf_8 整体与 6 个 C_2 单元间发生电荷转移, 金属总价电子数为 27.5, 其结构模型为 $(Hf_8)^{+4.5}(C_2^{-0.75})_6$. 3) 从成键特征来看, C_2 单元在 $S=0$ 时, 属类乙烯单元, 而 $S>0$ 时, C_2 为类乙炔单元, (Hf—C) 键主要由 (C—C) $p\pi$ 键断裂后和 Hf 的 5d 轨道结合而成, 因此 (Hf—C) 键的最大数目为 12 ($S=0$) 和 24 ($S \neq 0$). 但实际上, 对 $S \neq 0$ 情况, 只有当 $S>1$ 时, 才有 (Hf—C) 键, 且键数目少于 24 个, 它们大多属于 (Hf₆—C) 键, 填充在 β 自旋态上, 使 Hf_8C_{12} 分子具有铁磁性. 4) 从电子能级分布看, Td 对称的 Hf_8C_{12} 分子能隙 E_g 随自旋 S 而变化, 这是由原子成键类型变化引起的, 将使 Hf_8C_{12} 具有多样性.

感谢福州大学量化研究室的支持.

- [1] B. C. Gou, K. P. Kerns, A. W. Costleman, *Science*, **255**(1992), 1411.
- [2] M. Feyereisen, M. Gutowski, J. Simons, *J. Chem. Phys.*, **96**(1992), 2926.
- [3] M. Methfessel, M. V. Schilfgaarde, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.*, **77**(1993), 29.
- [4] Du Youwei, Gu Gang, Zang Wencheng, *Prog. in Phys.*, **15**(1995), 233(in Chinese).
- [5] R. W. Grimes, J. D. Gale, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1992), 1221.
- [6] Z. Lin, M. B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**(1993), 11165.
- [7] M. Benard, M. M. Rohmer, J. M. Poblet *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **99**(1995), 16913.
- [8] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, **82**(1985), 270.
- [9] A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.*, **88**(1988), 899.
- [10] A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.*, **83**(1985), 735.

AB INITIO STUDIES ON THE ELECTRONIC STRUCTURES OF METALLOCARBOHEDRENE Hf_8C_{12} CLUSTER *

HUANG CHUN-HUI

(*Department of Electronic Science and Applied Physics, Fuzhou University, Fuzhou 350002*)

LI JUN-QIAN

(*Department of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou 350002*)

(Received 11 March 1998; revised manuscript received 11 May 1998)

ABSTRACT

Ab initio effective core potential calculations have been carried out on Hf_8C_{12} metallocarbohedrene cluster. First, the geometries of the ground states have been optimized for structures of T and Td-symmetry, respectively. It has been shown that the Td-symmetry structure is more stable than T's. Then Hf_8C_{12} cluster with Td-symmetry is studied by unlimited Hartree-Fock method and Natural Bonding Orbital analyzing. It has been found that there are three stable states of different spins, which are related to the bonding mechanism, electronic configuration and structure of the electron energies. For $S=0$, the Hf_6 atoms of the outer tetrahedron link the six ethylene-like C_2 units through Hf—C polar covalent bonds within Hf_8C_{12} cluster. For $S=1$, six acetylene-like C_2 units are adsorpted on the Hf_8 framework. For $S=2$, some $p\pi$ bonds on the C_2 units are found broken and bonded with Hf atoms in $d\leftarrow p\pi$ bond-type. Most of Hf—C bonds are of Hf_6 —C type. Furthermore, it is found that the structure model of Hf_8C_{12} cluster with Td-symmetry is $(\text{Hf}_8)^{+4.5}(\text{C}_2^{-0.75})_6$, which is ferromagnetic at the high spin states. Meanwhile, the distribution of electron energies also changes with spin states.

PACC: 7125T; 7190; 6155; 6180

* Project supported by the Natural Science Foundation of Fujian Province (Grant No. A96014), China.