

$M@C_{28}$ ($M = \text{Ti, Zr, Hf}$) 内裹配合物的 电子结构及其稳定性^{*}

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 8 月 24 日收到; 1998 年 9 月 28 日收到修改稿)

用 B3-LYP 赝势模型的密度泛函理论, 对 $M@C_{28}$ ($M = \text{Ti, Zr, Hf}$) 内裹配合物电子结构进行从头计算研究. 计算包括确定稳定的几何结构参量的分子几何结构进行优化和自然键轨道分析. 结果发现 Ti 与 C_{28} 基团的相互作用明显不同于 Zr(Hf) 与 C_{28} 的相互作用, 表现在原子的电子组态、成键特征和电子态分布等诸多方面. 另外, 结合能估算表明, 这三种内裹配合物均能稳定存在, 但 $Zr@C_{28}$ 和 $Hf@C_{28}$ 比 $Ti@C_{28}$ 稳定得多. 对计算结果进行了分析讨论, 并与相关文献的结果加以比较.

PACC: 3600; 7100; 7300; 8115; 8200

1 引 言

从发现 C_{60} 并提出“富勒烯”结构至今仅有十多年时间^[1], 人们已在笼状全碳分子材料的制备和性能研究方面取得了丰硕成果, 制成了微米级管状全碳分子, C_{60} 单晶以及各种全碳分子衍生物, 其中研究全碳分子衍生物和固体掺杂具有重要的应用前景和理论意义. 作为一个多学科交叉的研究领域, 它已引起材料科学、物理学和化学等方面研究人员的广泛兴趣和关注, 成为全碳分子研究中最富有生机与活力的部分. 所谓全碳分子衍生物系指与 C_{2n} 原子簇相键合的复合碳原子团簇分子, 它包括: 1) 金属 (M) 原子 (离子) 嵌入 C_{2n} 封闭笼内, 用符号 $M@C_{2n}$ 表示的内裹配合物; 2) M 原子 (离子) 取代 C_{2n} 结构中的碳原子而生成 $C_{2(n-x)}M_{2x}$ 分子团簇, 称为金属碳; 3) 全碳分子 C_{2n} 中的碳原子与其它原子 (离子) 成键生成的化合物, 金属配合物等, 以符号 $C_{2n}M_m$ 表示; 4) M 原子 (离子) 嵌入全碳分子固体的间隙中成为固体的掺杂, 表示为 M_mC_{2n} . 它们中的典型代表有 $M@C_{28}$ ($M = \text{Ti, Zr, Hf}$ 等)^[2], $C_{12}M_8$ ($M = \text{Ti, Zr, Hf, V}$)^[3], A_3C_{60} ($A = \text{K, Rb, Cs}$ 及其二元金属) 和 $C_{60}(\text{TDAE})$ ^[4], 初步的实验研究发现这些材料具有许多特殊的性质, 有望成为新型的功能材料^[4].

^{*} 福建省自然科学基金 (批准号: A96014) 资助的课题.

理论上研究全碳分子衍生物的电子结构具有重要意义:一是能确定稳定的分子几何构型,二是可了解原子间的键合情况.这不仅能解释相关的实验现象,而且可预期材料的应用前景,为实验制备和性能测试提供理论依据.作者曾用从头计算方法研究 $C_{12}Hf_8$ 金属碳的电子结构^[5].本文报道用 B3-LYP 赝势模型的密度泛函理论研究 $M@C_{28}$ ($M = Ti, Zr, Hf$) 内嵌配合物分子的电子结构及其稳定性. Guo 等^[2,6]曾用从头计算的 SCF 方法预测 $Ti@C_{28}$ 和 $Zr@C_{28}$ 的平衡几何构型和结合能,讨论了这二种分子的稳定性. Pederson 等^[7]用准动力学的局域态密度拟合方法研究 $Zr@C_{28}$ 和 $Ti@C_{28}$ 的基本物理特征.本文选用包括电子相关效应和相对论效应的从头计算方法,能够获得可靠的计算结果.全文侧重研究 $M@C_{28}$ 分子中原子的电子组态和原子间的成键特征,讨论 M 原子与 C_{28} 基团间相互作用对(C—C)成键的影响,分析这类分子的稳定性因素.

2 计算原理

本文选用 B3-LYP 的密度泛函(DFT)计算方法,其基本原理是^[8]:把体系的总能量表示为

$$E[\rho] = T[\rho] + U[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (1)$$

其中 T 是动能, U 是所有的静电相互作用势, E_{xc} 是交换-相关能(包括电子相关效应).总电子态密度 ρ 与单电子波函数的关系为

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{occ} |\Phi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (2)$$

求和遍及所有占据电子能级.

对方程(1)作变分处理,并联立(2)式,可导出 Kohn-Sham 方程

$$\hat{H}\Phi_i = \epsilon_i\Phi_i, \quad (3)$$

其中 $\hat{H}$ 为单电子哈密顿算符,在自旋限制下,有效的单电子哈密顿算符表示为

$$\hat{H} \equiv \hat{T} + V_C(\mathbf{r}) + U_{xc}(\mathbf{r}) \quad (4)$$

其中 $V_C(\mathbf{r})$ 是库仑势, $U_{xc}(\mathbf{r})$ 是交换-相关势,其与(1)式中的 E_{xc} 满足以下关系:

$$U_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\partial E_{xc}}{\partial \rho}. \quad (5)$$

在局域态密度近似(LDA)下, E_{xc} 近似表示为

$$E_{xc} = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \quad (6)$$

其中 $\epsilon_{xc}[\rho]$ 是在密度为 ρ 时,每个电子与其相关电子系统间的交换-相关能.

采用 Gaussian 轨道方法,把 Φ_i , $\rho(\mathbf{r})$, $U_{xc}(\mathbf{r})$ 分别用 Gaussian 基函数展开,代入方程(3),经过积分处理后,可得到久期方程组

$$\sum_q (H_{pq} - \epsilon_i S_{pq}) C_{iq} = 0, \quad (7)$$

其中 H_{pq} 是包括交换-相关能的单电子哈密顿矩阵元, $S_{pq} = \langle p | q \rangle$ 是交迭积分.方程组(7)

必须通过自洽迭代计算才能得到合理的结果. 计算时, 采用直接的自洽场 (SCF) 迭代方法. 即选定一组电子态密度初值 $\rho^{(0)} \equiv \{\rho_{pq}^{(0)}\}$, 然后, 按 $\rho^{(0)} \rightarrow U_{xc}^{(0)} \rightarrow H^{(0)} \rightarrow \{\Phi_i^{(0)}\} \rightarrow \rho^{(1)} \rightarrow U_{xc}^{(1)} \rightarrow H^{(1)} \rightarrow \{\Phi_i^{(1)}\} \dots$ 的循环过程, 反复迭代计算, 直至相邻二次的哈密顿矩阵元满足: $\max |H_{pq}^{(i+1)} - H_{pq}^{(i)}| \leq 10^{-8} \text{ eV}$.

计算时, 采用赝势处理方法^[8]: 即把 M 原子分成原子实 (原子核 + 内层电子, 又称有效芯) 和价轨道, 选用 Cowan-Griffin 的相对论“二大”分量 Gaussian 型波函数来拟合有效芯势; 价电子轨道则用双 ζ -Gaussian 基组. 对 C 原子轨道 (1s2s2p) 选用 3-21G 全电子基组. 为使计算更精确, 对 M 原子还附加一层空轨道, C 原子则缀加 3p 轨道.

所谓 B3-LYP 赝势, 就是把 (6) 式的交换-相关能用 Becke 的三参数相关能代替, 即 E_{xc} 取为^[9]

$$E_{xc} = A E_x^{\text{Slater}} + (1 - A) E_x^{\text{HF}} + B \Delta E_x^{\text{Becke}} + E_c^{\text{VWN}} + C \Delta E_c^{\text{non-local}}, \quad (8)$$

其中参量 $A = 0.80$, $B = 0.72$, $C = 0.81$, E_x^{Slater} , E_x^{HF} 分别为 Slater 和 Hartree-Fock 交换能, E_c^{VWN} 为相关能, $\Delta E_x^{\text{Becke}}$ 为 Becke 的非局域交换能修正, $\Delta E_c^{\text{non-local}}$ 是非局域相关修正. 因此, (8) 式的 E_{xc} 既包含局域的相关-交换能, 又包含非局域的相关-交换能修正.

选用 Gaussian 94 程序^[10]进行计算, 先在确定对称性的限制下优化分子几何结构, 然后用优化的稳定结构参量进行电子结构的计算分析, 最后用自然键轨道 (NBO) 方法分析原子的电子组态和分子自然键轨道^[11]. 计算时, 选用电中性条件, 自旋多重度为: C_{28} 取 3 ($S = 1$), $M@C_{28}$ ($M = \text{Ti, Zr, Hf}$) 取 1 ($S = 0$).

3 稳定几何结构的确定

图 1 是具有 T_d 对称性的 $M@C_{28}$ ($M = \text{Ti, Zr, Hf}$) 分子几何构型, 它是在 C_{28} 基团的中心内裹一个 M 原子, 其中 C_{28} 基团由 4 个六圆环和 12 个五圆环组成, 具有 T_d 对称性, 28 个碳原子分成三类: 4 个 A 类碳原子位于 T_d 的角隅, 每个原子与 3 个 B 类碳原子邻接, 12 个不与 A 类碳原子邻接的为 C 类碳原子. 采用文献[5]的优化方法, 优化分子几何结构, 获得的结构参量列于表 1 中, 同时还列出 Pederson 计算 C_{28} 和 $Zr@C_{28}$ 的几何参量 (括号内的数值)^[7] 和 Guo 等^[6] 计算 C_{28} , $M@C_{28}$ ($M = \text{Ti, Zr}$) 的几何参量. 由表 1 的数据可知, 本文优化后的几何结构参量与 Pederson 的结果很接近, 但与 Guo 等的结果存在微小差别.

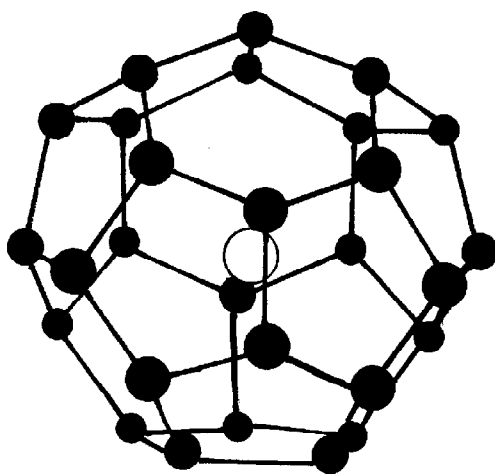


图 1 $M@C_{28}$ 分子的几何构型

用优化后的几何结构参量做 B3-LYP 的从头计算, 可获得分子能级分布、电子态分布

和总能量等参量. 为了确定 $M@C_{28}$ 的稳定性, 以 C_{28} 为基础, 定义结合能 E_b 为

$$E_b = E(M@C_{28}) - E(C_{28}) - E(M), \tag{9}$$

其中 $E(M)$ 为原子(分子) M 的 Hartree-Fock 总能量^[5]. 表 2 列出 C_{28} 和 $M@C_{28}$ 各种分子

表 1 C_{28} 和 $M@C_{28}$ ($M = \text{Ti, Zr, Hf}$) 的优化几何结构参量 (nm^{-1})

	C_{28}		$\text{Ti}@C_{28}$		$\text{Zr}@C_{28}$		$\text{Hf}@C_{28}$
	本文	文献	本文	文献	本文	文献	本文
R_A	0.2529	(0.2456)	0.2584	—	0.2552	(0.2534)	0.2552
R_B	0.2407	(0.2436)	0.2419	—	0.2433	(0.2439)	0.2433
R_C	0.2407	(0.2403)	0.2403	—	0.2437	(0.2438)	0.2434
$R_{A-B}(r_a)$	0.1451	0.1482(0.1451)	0.1459	0.1453	0.1462	0.1456(0.1460)	0.1462
$R_{B-C}(r_h)$	0.1430	0.1397(0.1430)	0.1445	0.1432	0.1455	0.1441(0.1456)	0.1453
$R_{C-C}(r_p)$	0.1510	0.1538(0.1505)	0.1476	0.1492	0.1499	0.1511(0.1499)	0.1499

的最低空轨道(LUMO)-最高占据轨道(HOMO)间的能隙 E_g , 电离势 $I_p = |\text{HOMO}|$ 和结合能 E_b . 由表 2 得知, 三种内裹分子的结合能均为负值, 说明它们是稳定结构. C_{28} 的 E_g 和 I_p 均小于 $M@C_{28}$, 这是由于 C_{28} 分子存在 A 类碳原子悬挂键, 产生孤对电子态的缘故. 比较三种内裹分子的结果发现, $\text{Ti}@C_{28}$ 的 E_g , I_p 均明显小于其他二种分子, 而结合能 E_b 则最高. 这说明 $\text{Ti}@C_{28}$ 的稳定性最差. $\text{Zr}@C_{28}$ 和 $\text{Hf}@C_{28}$ 二种分子的 I_p , E_b 都非常接近, 说明这二种分子的稳定性是相近的. 这些趋势与文献[2, 6, 7]预期的相一致, 但表 2 中 $M@C_{28}$ 本文的数值与其他文献的数值存在一定的差别, 这是使用的计算模型不同所致. 本文所用的计算模型包括 Becke 的三参量电子相关-交换能和相对论效应, 是一种精确可靠的方法^[8,9], 其结果将比其他文献更加可靠.

表 2 C_{28} 和 $M@C_{28}$ ($M = \text{Ti, Zr, Hf}$) 的能隙 (E_g)、电离势 (I_p) 和结合能 (E_b) (eV^{-1})

	E_g		I_p		E_b		2 S + 1
	本文	文献	本文	文献	本文	文献	
C_{28}	0.4432	0.3714 ^[14]	6.1301	8.7	0	—	3
$\text{Ti}@C_{28}$	2.3453	8.6259(1.35)	6.6041	8.7	−3.2202	0.80	1
$\text{Zr}@C_{28}$	3.3630	9.2517(5.95)	6.6925	8.6(5.85)	−5.9275	−2.80	1
$\text{Hf}@C_{28}$	3.3763	—	6.6936	—	−6.3018	—	1

4 电子结构特征

4.1 原子的电子组态

为了寻找 $M@C_{28}$ 分子的稳定根源, 我们进一步用 NBO 方法计算自然原子轨道 (NAO)、原子的电子组态和分子的自然键组态 (natural bond configuration) (包括成键态、反键态和孤对态), 从原子的电子组态和分子的成键机制方面来分析 $M@C_{28}$ 分子的稳定

性.表 3 是各种分子中 C 原子和 M 原子的电子组态,由表 3 得知,C 原子的电子组态基本符合 sp^3 电子组态.与 C_{28} 分子中 C 原子的电子态比较发现,在 $M@C_{28}$ 分子内,A 类碳原子和 C 类碳原子的电荷增加,而 B 类碳原子的电荷减少,说明在 M 原子的作用下, C_{28} 基团中各类碳原子间发生了电荷转移,另外, C_{28} 基团作为一个整体,还与 M 原子间发生电荷转移,但每个碳原子的电荷得失均较小,说明 C 与 M 原子间没有形成极性共价键,M 原子与 C_{28} 间的作用将是配位体间的相互作用.对于内裹原子,Ti 原子是以 3d 为主的电子组态,Zr 原子的电子组是 $4d^35d^2$ 的混合 d 电子组态,Hf 原子则是属于以 $5d^16d^2$ 为主且带有少量 $6d^17s^1$ 的混合电子组态.这些结果说明作为配位体的 M 原子,Ti, Zr, Hf 的电子组态存在明显差异,这是由三种原子的不同基本属性及其与 C_{28} 的相互作用所引起的.

表 3 C 和 M ($M = \text{Ti, Zr, Hf}$) 原子的电子组态

	C_A	C_B	C_C	M
C_{28}	$2s^{0.95}2p^{2.94}3p^{0.02}$	$2s^{0.92}2p^{3.13}3p^{0.02}$	$2s^{0.94}2p^{3.02}3p^{0.02}$	—
$Ti@C_{28}$	$2s^{0.94}2p^{3.10}3p^{0.02}$	$2s^{0.92}2p^{3.02}3p^{0.02}$	$2s^{0.92}2p^{3.07}3p^{0.02}$	$4s^{0.10}5s^{0.01}3d^{3.66}4d^{0.25}5p^{0.10}$
$Zr@C_{28}$	$2s^{0.92}2p^{3.12}3p^{0.02}$	$2s^{0.92}2p^{3.09}3p^{0.02}$	$2s^{0.92}2p^{3.13}3p^{0.02}$	$5s^{0.12}4d^{1.50}5d^{0.98}6p^{0.04}$
$Hf@C_{28}$	$2s^{0.92}2p^{3.13}3p^{0.02}$	$2s^{0.91}2p^{3.10}3p^{0.02}$	$2s^{0.91}2p^{3.14}3p^{0.02}$	$6s^{0.02}7s^{0.19}5d^{1.07}6d^{1.186}6p^{0.05}$

4.2 分子成键特征

通过 NBO 分析发现,在 $M@C_{28}$ 分子中,内裹的 M 原子并不参加成键,而是以孤对电子态存在,但 M 原子对 C_{28} 中 $p_{\pi}(C-C)$ 键的形成和稳定起重要影响,由于不同 M 原子与 C_{28} 的作用不同,不仅使得 C_{28} 中的 $p_{\pi}(C-C)$ 数目随 M 原子的不同而变化,而且还导致 C_{28} 中 $p_{\pi}(C-C)$ 键的分布发生变化.图 2 是 $M@C_{28}$ 分子中五圆环和六圆环上存在的 6 种 $p_{\pi}(C-C)$ 键的成键分布状况.图 2 中实线为 $\sigma(C-C)$ 键,节线为 $p_{\pi}(C-C)$ 键.对于 C_{28} 分子 ($S=1$),有 53 个 α 轨道成键和 52 个 β 轨道成键,此时, $p_{\pi}(C-C)$ 键存在于 (C_B-C_C) 间,而 (C_A-C_B) 间和 (C_C-C_C) 间仅存在 σ 单键.对于 $Ti@C_{28}$ 分子 ($S=0$), C_{28} 基团中有 46 个成键,每个 A 类碳原子均有 3 个 σ 键和一个 p_{π} 键, (C_B-C_C) 间的 p_{π} 键消失.此时 4 个六圆环均为图 2(d) 的成键结构,12 个五圆环中有 8 个属于图 2(b) 的成键结构,余下 4 个属于图 2(a) 成键结构.这说明内裹 Ti 原子的存在,使 $p_{\pi}(C_B-C_C)$ 键断裂,通过碳原子间的电荷转移,使 $p_{\pi}(C_A-C_B)$ 键形成, C_A 的孤对悬挂键态消除.但 $p_{\pi}(C-C)$ 成键数少于 C_{28} 分子,这反映 Ti 原子的作用,不利于 C_{28} 基团中 $p_{\pi}(C_B-C_C)$ 的稳定存在,结果是所有 C_B, C_C 原子均存在孤对电子态.在 $Zr@C_{28}$ 中, C_{28} 基团的成键数为 56,每个碳原子均有 4 个成键:3 个 $\sigma(C-C)$ 键和 1 个 $p_{\pi}(C-C)$ 键,即碳原子的全部价电子均参加成键.12 个五圆环的成键结构是属于图 2(a), (b), (c) 情况各 4 个;4 个六圆环中有 2 个属于图 2(e), 2 个属于图 2(f) 情况.在 $Hf@C_{28}$ 中, $(C-C)$ 间的成键与 $Zr@C_{28}$ 的情况相似,只是少了一个 $p_{\pi}(C_B-C_C)$ 键.这些事实说明内裹 Zr 或 Hf 原子的存在,有利于 $p_{\pi}(C_B-C_C)$ 键的稳定和 $p_{\pi}(C_A-C_B)$ 的形成,结果使 C_{28} 的 $p_{\pi}(C-C)$ 键数增加.因此,从成键角度看, $Zr@C_{28}$ 和 $Hf@C_{28}$ 将比 $Ti@C_{28}$ 更稳定,而 $Zr@C_{28}$ 和 $Hf@C_{28}$ 具有相似的稳定,这与结合能的估算结果一致.表 4 列出部分 C_{28} 和 $M@C_{28}$ 自然成键的电子态组成.由表 4 得知, $\sigma(C_A-C_B)$ 和

$\sigma(\text{C}_B-\text{C}_C)$ 基本满足 sp^2 杂化键, 而 $\sigma(\text{C}_C-\text{C}_C)$ 则可认为是 $\frac{2}{3}(\text{sp}^2) + \frac{1}{3}(\text{sp}^3)$ 的混合杂化键, 剩余的 p 态电子形成 $p_\pi(\text{C}-\text{C})$ 键和孤对 p 电子态. 与表 3 中的原子电子态比较可以发现, 在组成分子轨道时, 碳原子的电子态分裂为: $\text{sp}^2 + p$ 或 $\frac{2}{3}(\text{sp}^2) + \frac{1}{3}(\text{sp}^3) + \frac{2}{3}p$, 其中杂化电子态形成 σ 键, 纯 p 电子态形成 p_π 键或孤对 p 电子态. 另外, 在表 4 中, $p_\pi(\text{C}-\text{C})$ 键上二个碳原子的电子态组分比偏离 50:50, 这是由于参加成键的二个碳原子处于不同的几何位置, 其化学活性也不同, 结果使碳-碳间发生电荷转移, 其中 B 类碳原子有部分电荷往 A 类和 C 类碳原子转移, 这表明 B 类碳原子的化学活性最高.

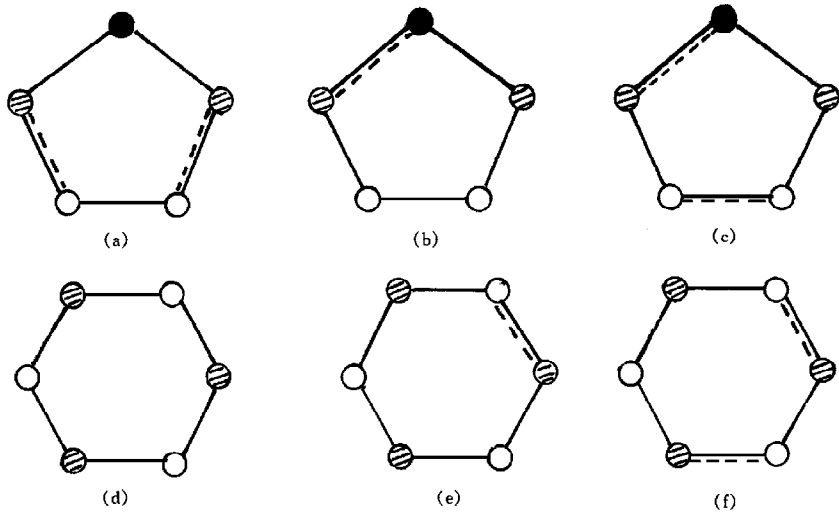


图 2 $M@C_{28}$ 中五圆和六圆环的成键结构类型 ●为 A 类碳原子; ⊗为 B 类碳原子; ○为 C 类碳原子; 实线为 σ 键; 节线为 p_π 键

表 4 C_{28} 和 $M@C_{28}$ 的部分 NBO 分析结果/%

	C ₂₈		Ti@C ₂₈	Zr@C ₂₈	Hf@C ₂₈
	α 轨道	β 轨道			
σ(C _A —C _B)	C _A (49.8):s(29.1),p(70.9)	C _A (48.8):s(33.0),p(67.0)	C _A (48.4):s(33.1),p(66.9)	C _A (49.8):s(33.1),p(66.9)	C _A (48.8):s(33.0),p(67.0)
	C _B (50.2):s(30.7),p(69.3)	C _B (51.2):s(31.0),p(69.0)	C _B (51.6):s(33.3),p(69.7)	C _B (51.1):s(30.8),p(69.2)	C _B (51.2):s(31.3),p(68.7)
σ(C _B —C _C)	C _H (50.3):s(34.6),p(65.4)	C _H (50.7):s(34.3),p(65.7)	C _H (50.0):s(33.5),p(66.5)	C _H (50.4):s(34.2),p(65.8)	C _H (50.4):s(34.1),p(65.9)
	C _C (49.7):s(35.1),p(64.9)	C _C (49.3):s(35.1),p(64.7)	C _C (50.0):s(33.3),p(66.7)	C _C (49.6):s(34.4),p(65.6)	C _C (49.6):s(34.4),p(65.6)
σ(C _C —C _C)	s(29.2),p(70.8)	s(29.7),p(70.3)	s(30.0),p(70.0)	s(31.0),p(69.0)	s(30.9),p(69.1)
π(C _A —C _B)	—	—	C _A (62.0),C _B (38.0)	C _A (58.0),C _B (42.0)	C _A (57.7),C _B (42.3)
π(C _B —C _C)	C _B (53.0),C _C (47.0)	C _B (62.1),C _C (37.9)	—	C _B (45.3),C _C (54.7)	C _B (45.4),C _C (54.6)
π(C _C —C _C)	—	—	—	C _C (50.0)	C _C (50.0)

4.3 电子态分布

图 3 是 C_{28} 和 $M@C_{28}$ 的电子态分布图, 图中(a), (b), (c), (d)分布为 $Hf@C_{28}, Zr@$

C_{28} , $\text{Ti}@C_{28}$ 和 C_{28} 分子的电子态密度分布. 由图 3 得知, 对于 C_{28} 分子, 由于存在着 C_A 原子悬挂键态, 使 E_f 处于悬挂键态的扩展区, S_1 峰是由 C_A 原子贡献的悬挂键占据态峰. 对于 $M@C_{28}$ 分子, 在内裹 M 原子的作用下, C_{28} 基团中的 C_A 原子的悬挂键态消失, 使 HOMO 下移, LUMO 上移, LUMO-HOMO 间的能隙 E_g 增大, 此时在 HOMO 附近有二个峰 S_{11} , S_{12} . 对于 $\text{Ti}@C_{28}$, 原先在 C_{28} 分子中的 $p_\pi(C_B-C_C)$ 键断裂, p_π 键是在 (C_A-C_B) 原子间产生的, 同时还存在 C_B, C_C 原子的孤对电子态和 Ti 原子的孤对电子态, C 原子的 p_π 键和孤对 p 电子态与 Ti 原子的孤对电子态发生相互作用, 形成 HOMO 附近的 S_{11} , S_{12} 峰. 对于 $\text{Zr}@C_{28}$ 和 $\text{Hf}@C_{28}$ 分子, 由于三类碳原子的价电子几乎全部成键, 因此, HOMO 附近的二个峰 S_{11} , S_{12} , 主要是由 $p_\pi(C-C)$ 键和少数 Zr (或 Hf) 孤对电子态贡献形成的, 这与 $\text{Ti}@C_{28}$ 的电子分布有着本质区别. 另外, 有相当部分的 Zr (或 Hf) 原子的孤对电子处于 Rydberg 态, 结果使能隙 E_g 变大, 电子的总能量降低. 因此, 这三种分子能稳定存在.

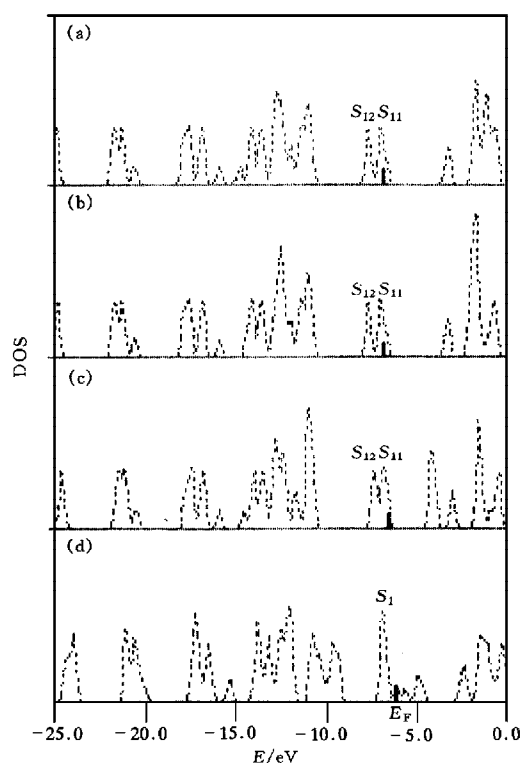


图 3 C_{28} 和 $M@C_{28}$ ($M = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) 的电子态密度分布
(a), (b), (c), (d) 分别为 $\text{Hf}@C_{28}$, $\text{Zr}@C_{28}$, $\text{Ti}@C_{28}$ 和 C_{28} 分子的电子态密度分布

5 总 结

综上所述, 可以认为: 1) 在内裹原子 M ($M = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) 的作用下, C_{28} 的几何尺度发生微小弛豫, 由表 1 数据变化发现, 这种弛豫使各类碳原子间的键长的差别缩小, 三类碳原子往等价几何位置方向移动, 这种整体的几何结构优化, 使系统能量降低, 稳定性提高; 2) 内裹原子 M 只起配位体作用, 它与 C_{28} 基团间发生电荷转移, 所拥有的电子均以孤对态存在; 3) $\text{Zr}@C_{28}$ 和 $\text{Hf}@C_{28}$ 比 $\text{Ti}@C_{28}$ 稳定得多. 对此可从两个方面加以解释: 第一, 由表 1 数据得知, C_{28} 的空间尺度受内裹原子特性的影响很小, 说明 C_{28} 是一个较稳定的碳笼. 可以认为 M 原子与 C_{28} 的相互作用程度主要受内裹元素的离子半径和电负性影响. Pauling 电负性的次序为: $\text{Ti}(1.54) > \text{Zr}(1.33) > \text{Hf}(1.30)^{[12]}$; 而离子半径的次序为: $\text{Ti}^{4+}(0.68) < \text{Hf}^{4+}(0.85) < \text{Zr}^{4+}(0.86)^{[13]}$. 这说明 Ti 原子的电负性大于 Zr 和 Hf , 而 Ti

离子半径则小于 Zr 和 Hf . 因此, C_{28} 基团与 Ti 原子间的电荷转移将远少于 C_{28} 基团与 Zr 和 Hf 原子间的电荷转移, Ti 与 C_{28} 间的配位体相互作用将比 C_{28} 与 Zr 和 Hf 原子间的相互作用弱. 考虑到 Zr 和 Hf 的离子半径和电负性均相近, 它们与 C_{28} 基团间的相互作用, 应该基本一致. 第二, 从成键机制看, 内裹 Zr 和 Hf 原子有利于 C_{28} 基团中 $p_\pi(\text{C}-\text{C})$ 键的形成和稳定, 使 C_{28} 中各类碳原子的价电子几乎全部参加成键, $\text{Zr}@\text{C}_{28}$ 和 $\text{Hf}@\text{C}_{28}$ 分子将成为化学活性差的孤立分子. 而内裹 Ti 原子时, C_{28} 基团中的 $p_\pi(\text{C}-\text{C})$ 键数比 C_{28} 分子的 $p_\pi(\text{C}-\text{C})$ 键少, 结果是 $\text{Ti}@\text{C}_{28}$ 中的 $p_\pi(\text{C}-\text{C})$ 键数比 $\text{Zr}@\text{C}_{28}$ 少 10 个, $\text{Ti}@\text{C}_{28}$ 中不仅存在 Ti 的孤对态电子, 而且还存在 C_B, C_C 原子的孤对 p 电子态, 该分子仍处于化学活性较高的状态, 因此可能存在内裹外接的 $(\text{Ti}@\text{C}_{28})\text{H}_4$ 配合物, 即 $\text{Ti}@\text{C}_{28}$ 分子是不稳定的, 这与实验测量结果一致^[2].

- [1] E. A. Rohlfing, D. M. Cox and A. Kaldor, *J. Chem. Phys.*, **81**(1984), 3322.
- [2] T. Guo, M. Diener, Y. Cao *et al.*, *Science*, **257**(1992), 1661.
- [3] B. C. Guo, K. P. Kerns, A. W. Catleman, *Science*, **255**(1992), 1411; B. C. Guo, S. Wei, J. Purnell *et al.*, *Science*, **256**(1992), 515.
- [4] Du You-wei, Gu Gang, Cang Wen-chen, *Prog. Phys.*, **15**(1995), 233(in Chinese); 宁 东、楼祺洪, *物理学报*, **47**(1998), 632 [Ning Dong, Lou Qi-hong, *Acta Physica Sinica*, **47**(1998), 632(in Chinese)].
- [5] 黄春晖、李俊, *物理学报*, **47**(1998), 1862 [Huang Chun-hui, Li Jun-qian, *Acta Physica Sinica*, **47**(1998), 1862(in Chinese)].
- [6] T. Guo, R. E. Smalley and G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.*, **99**(1993), 352.
- [7] M. R. Pederson, N. Laouini, *Phys. Rev.*, **B48**(1993- II), 2733.
- [8] P. J. Hay and W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, **82**(1985), 270; J. Andzelm and E. Wimmer, *J. Chem. Phys.*, **96**(1992), 1280.
- [9] P. M. W. Gill, B. G. Johnson, J. A. Pople and M. J. Frisch, *Chem. Phys. Lett.*, **1997**(1992), 499.
- [10] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel *et al.*, *Gaussian94*, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 1995S.
- [11] A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.*, **88**(1998), 899; A. E. Reed, R. B. Weinstock and F. Weinhold, *J. Chem. Phys.*, **83**(1995), 735.
- [12] I. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals* (Cornell University, Ithaca, 1939S); J. Emsley, *The Elements*, Clarendon (Oxford, 1991S).
- [13] F. A. Cotton and G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry* (5th ed.) (Wiley, New York, 1988S).

THE ELECTRONIC STRUCTURE AND STABILITY OF $M@C_{28}$ ($M = \text{Ti, Zr, Hf}$) ENDOHEDRAL COMPLEXES *

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 24 August 1998; revised manuscript received 28 September 1998)

ABSTRACT

We have studied the electronic structure of $M@C_{28}$ ($M = \text{Ti, Zr, Hf}$) endohedral complexes with *ab initio* method in B3-LYP effective core potential model and density functional theory. The computations were carried out for the geometry optimizations, which determined the structure constants of atoms in ground states, and the analysis of natural bond orbital. The interaction of Ti atom and C_{28} cluster was very different from that of Zr (or Hf) atom and C_{28} cluster. It occurred on the atomic configuration, the bonding character and the distribution of electronic states etc. According to the estimation of binding energy, three complexes could exist stably, and $Zr@C_{28}$ and $Hf@C_{28}$ were more stable than $Ti@C_{28}$. The results have been analyzed and discussed, also compared with those in the literature.

PACC: 3600; 7100; 7300; 8115; 8200

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