

异质富勒烯 $C_{19}M$ ($M=Cr, Mo, W$) 的结构和电子性质的计算研究*

张秀荣[†] 包虹璐 李扬

(江苏科技大学数理学院, 镇江 212003)

(2011 年 1 月 29 日收到; 2011 年 3 月 22 日收到修改稿)

采用密度泛函理论 (DFT) 中的 B3LYP 方法, 在 LANL2DZ 基组水平上, 优化了 $C_{19}M$ ($M=Cr, Mo, W$) 团簇的几何结构, 得出了它们的基态构型, 并研究了基态结构的物理化学性能. 结果表明: 不同的 M 原子替换后, $C_{19}M$ 的动力学稳定性相差不大, 而热力学稳定性随着 M 原子序数的增加而逐渐升高; 通过对 $C_{19}M$ 的前线轨道分析发现, M 原子对各个轨道均有一定的贡献, M 原子对各个轨道的贡献大致随着 M 原子序数的增加而增加, $C_{19}M$ 中金属原子 M ($M=Cr, Mo, W$) 上集中了大量的正电荷; $C_{19}M$ 的芳香性随着 M 原子序数的增加而减弱.

关键词: 异质富勒烯 $C_{19}M$, 结构和稳定性, 电子性能, 密度泛函理论

PACS: 36.40.Cg, 36.40.Vz, 71.15.Mb

1 引言

自从 1985 年 Kroto 等人^[1]发现 C_{60} 富勒烯以来, 由于富勒烯独特的笼状结构, 赋予了它们一些特殊的物理化学性质, 一直成为科学界关注和研究的焦点. 目前, 富勒烯已在电子学、光学、磁学、化学、医学、材料科学和生物工程学等各个领域有广阔的应用前景. 近年来, 人们又将注意力转向了掺杂富勒烯的研究, 发现了多种具有特殊功能的掺杂金属与非金属原子的富勒烯衍生物^[2-7]. 富勒烯的掺杂有 3 种方式: 外掺杂、替代掺杂和内掺杂. 理论研究发现, 富勒烯的 HOMO 与 LUMO 间的能隙可以通过掺杂不同的金属来调节, 从而做成各种电子器件. 人们发现含金属掺杂的富勒烯里有明显的电子转移, 其电学和磁学性质也发生了很大的变化, 这使它在单分子纳米电子器件等方面有着广泛的应用前景. 实验工作者已成功地合成出由 B, N, Fe, Ni, Co, Rh, Ir 替代 C_{60} 中 C 原子的富勒烯^[8]. Chen 等^[9]用 CNDO/2 方法计算了 C_{60} , $C_{59}X$ 和 $C_{58}X_2$ ($X=B, N, P$) 等含 B, N, P 原子的异质团簇的电子结构. Wu 等^[10]对异质富勒烯 $C_{76}BN$

的 UV 和 IR 光谱进行了研究. 但在掺杂金属富勒烯的研究中, 大多都是高碳富勒烯, 对小富勒烯分子研究的比较少, 特别是在最小的富勒烯分子 C_{20} 中替代掺杂金属目前研究的更少. 本文系统地研究了金属替代掺杂富勒烯 $C_{19}M$ ($M=Cr, Mo, W$) 分子的几何结构和电子性质, 以期实验研究奠定重要的理论基础, 提供有效的信息, 为新型纳米光电器件的开发提供相应的理论模型.

2 计算方法

为了寻找到 $C_{19}M$ ($M=Cr, Mo, W$) 分子的最低能量结构, 我们考虑了大量可能初始构型, 在寻找构型时, 在 C_{20} 分子几种可能几何构型的基础上替换 M ($M=Cr, Mo, W$) 原子, 由于 C_{20} 中的每一个碳原子都是等同的, 因此 M 原子可以替换其中任何一个 C 原子, 得到的是同一种构型, 再对其进行几何参数全优化, 并将所有具有不同对称性的异构体都进行了计算. 计算时选用 B3LYP 方法, 并且考虑到计算时间和精度, 选取了赝势基组 LANL2DZ, 经过全面优化得到了 $C_{19}M$ 分子的稳定构型. 并

* 国家自然科学基金 (批准号: 51072072) 资助的课题.

[†] E-mail: zh4403701@126.com

且对优化好的构型都做了频率分析, 均没有虚频, 说明我们得到的基态构型都是势能面上的局域最小点, 而不会是过渡态或高阶鞍点. 我们在充分考虑自旋多重度的前提下, 得到了每种金属掺杂的 $C_{19}M$ 分子的稳定结构, 并以能量的高低为依据确定了团簇的基态结构. 为了验证计算采用的基组的可靠性, 我们采用双基组计算方法 (对 C 原子采用 6-311G(d) 基组, 对金属原子采用 LANL2DZ 基组) 进行了计算, 所得结果与单基组 LANL2DZ 相符合. 例如, 双基组优化所得的 $C_{19}Mo$ 原子的稳定构型, 其 C—C 键长范围为 1.428 Å—1.496 Å, 平均键长为 1.469 Å, 这与单基组计算所得结果 (键长范围 1.428 Å—1.497 Å, 平均键长 1.469 Å) 几乎没有差别; 双基组优化后的 $C_{19}Mo$ 分子, 其加成反应的反应热为 6.579 eV, 与单基组所得的结果 6.857 eV 也相差不大. 由此证明, 本计算所采用的 LANL2DZ 基组适合 $C_{19}M$ 的计算. 所有计算都采用 Gaussian03 程序完成.

3 计算结果与讨论

3.1 几何结构

为了减少由于使用不同计算方法和基组带来的误差, 并且有一个比较的基础, 我们在前人的基础上重新计算了 C_{20} 的基态结构. 并且在 C_{20} 的基础上去掉了一个碳原子, 应用同样的方法进行了几何参数全优化, 得出了 C_{19} 的基态结构. 优化的 C_{19} 和 C_{20} 的几何结构见图 1. 由图看出, C_{19} 碳笼中有一个七元环和一个四元环, 不符合经典富勒烯定义, 这种碳笼结构被称为准富勒烯或非经典富勒烯. 本文由 B3LYP 方法所得到的 C_{20} 分子基态结构属于 D_{3d} 对称群, 其 C—C 键长的范围是 1.422 Å—1.531 Å, 均介于 C—C 单键 (1.54 Å) 和双键 (1.34 Å) 长度之间. 由此可知, 我们计算得到的 C_{20} 分子 C—C 键长有单键变短、双键变长的趋势.

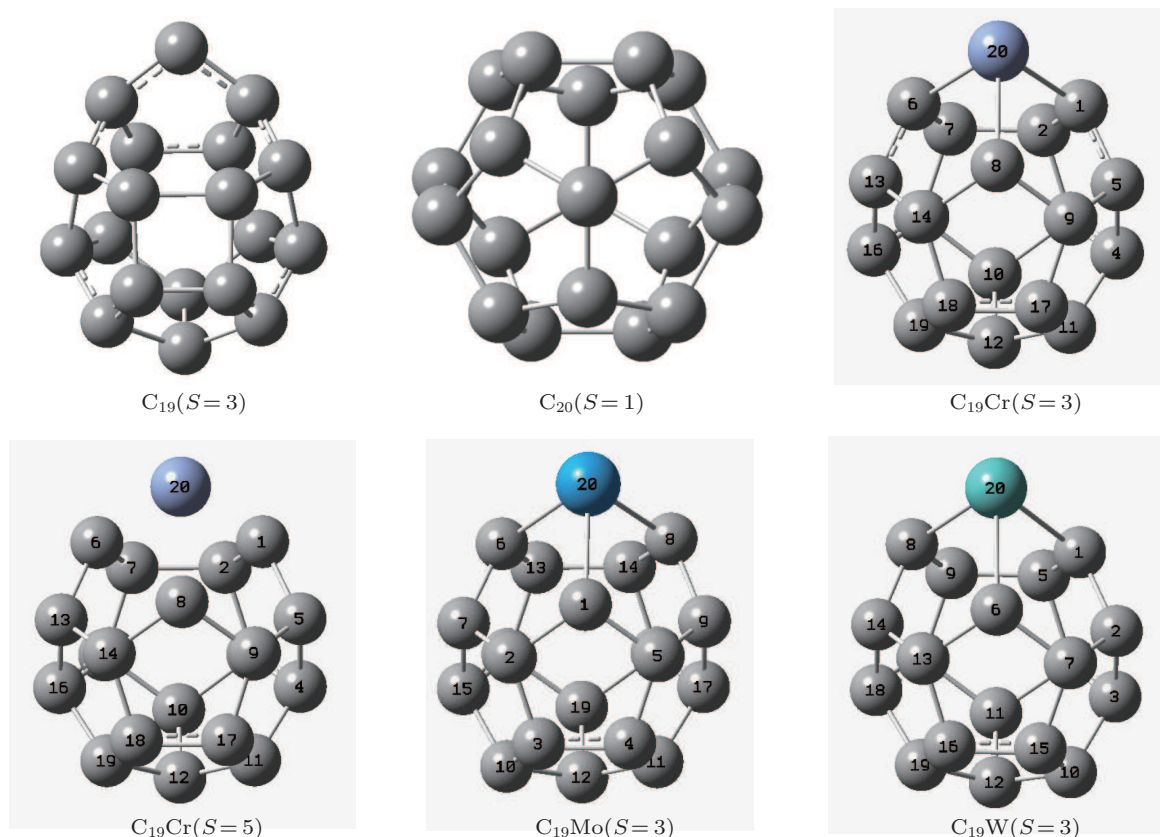


图 1 C_{19} , C_{20} 和 $C_{19}M$ ($M=Cr, Mo, W$) 的基态结构 (S 为多重度)

在进行 $C_{19}M$ 的几何结构优化时, 从低多重度开始优化, 直到能量开始升高, 最后选择了能量最

低的多重度的结构作为稳定结构, 并从所有稳定结构选择出了基态结构. $C_{19}M$ ($M=Cr, Mo, W$) 分子

的基态结构如图 1 所示, 其几何参量在表 1 中列出. 优化后得到的 $C_{19}M$ 分子均为 C_s 的对称性. 由图 1 可以看出, 与 $C_{19}Mo$ 和 $C_{19}W$ 分子不同的是, $C_{19}Cr$ 分子列出了两种结构, 多重度分别为 3 和 5, 多重度为 5 的能量比多重度为 3 的 $C_{19}Cr$ 分子能量低 0.03 eV, 能量差在 0.03 eV 以内很难判断哪个是基态, 因此可认为这两种构型是竞争的基态, 对于多重度为 5 的构型, Cr 原子与相邻的 C 原子不能够成键, 没有能够保持碳笼的笼状结构, 但是当其多重度降低为 3 时 Cr 原子与相邻的 C 原子能够成键. 对 $C_{19}Mo$ 和 $C_{19}W$ 分子而言, 其基态结构对应的自旋多重度为 3, 并保持原来笼状结构.

无论取代 C 原子的金属是 Cr, Mo 还是 W, 它们的键长种类均一样, 都为 17 种键长, $C_{19}M$ 中的 C—C 键长在 1.431 Å—1.500 Å 之间. 除个别 C—C 键长相较于 C_{20} 稍微变长外, 绝大部分 C—C 键长都有所缩短, 说明金属的掺杂使得碳笼发生了轻微的聚拢. 另外, 不同的 $C_{19}M$ 的 C—C 键长范围基本保持一致, 这说明, 尽管 M 原子不同, 但是它们对碳笼的作用力大致相当. $C_{19}M$ 的 C—M 键均为两种, 多重度为 3 时的 C—Cr 键的键长为 2.003 Å 和 1.974 Å, 多重度为 5 时的 Cr 原子和邻近 C 原子间距离为 2.018 Å 和 2.026 Å, C—Mo 为 2.088 Å 和 2.045 Å, C—W 为 2.055 Å 和 2.021 Å. 在通常情况下, M—C 键的键长约为 2.1 Å, 比 $C_{19}M$ 中的 C—M 键的键

长要长, 所以 $C_{19}M$ 中的 C—M 键的键能更强, 键更为牢固. 为了清楚起见, 表 1 列出了 $C_{19}M$ 和 C_{20} 的 C—C 键和 C—M 键的平均键长和范围.

3.2 $C_{19}M$ 的结构稳定性

通过对 HOMO(最高占据轨道) 和 LUMO(最低未占据轨道) 的分析, 可以得到关于分子几何构型的稳定性信息. 最高占据轨道和最低未占据轨道之间的差就是能隙 (E_g), 即 $E_g = E_{LUMO} - E_{HOMO}$. 一般说来, E_g 与高对称性的闭壳层电子构型相关联, 其大小反映了电子从占据轨道向非占据轨道跃迁的能力, 是物质导电性的一个参数. 同时一定程度上, E_g 代表了分子参与化学反应的能力. E_g 值较小时, 代表分子具有很强的化学活性, E_g 值较大时, 分子具有较强的化学稳定性. 由此可知, E_g 直接影响着分子的化学活性和稳定性. 表 2 列出了 $C_{19}M$ ($M=Cr, Mo, W$) (为了比较分析, 也列出了 C_{20} 的) 的 HOMO, LUMO 和 E_g . 由表 2 看出, 我们计算的 $C_{19}M$ 分子团簇的 HOMO 和 LUMO 能级没有发生交错, LUMO 能级高于 HOMO 能级, 说明没有自旋污染. 并且 $C_{19}M$ 的能隙相差并不大, 均比 C_{20} 要小, 表明经过金属原子的掺杂后, 它们的动力学稳定性非常接近, 并且和全碳富勒烯 C_{20} 相比有所降低, 化学活性增强.

表 1 $C_{19}M$ 分子的 C—C 键长和 C—M 键长 (单位: Å)

分子	S	对称性	R_{C-C}	$\bar{R}_{C-C}$	R_{C-M}	$\bar{R}_{C-M}$
$C_{19}Cr$	3	C_s	1.433—1.498	1.467	1.974—2.003	1.993
$C_{19}Cr$	5	C_s	1.431—1.500	1.467	2.018—2.026	2.021
$C_{19}Mo$	3	C_s	1.438—1.497	1.469	2.045—2.088	2.074
$C_{19}W$	3	C_s	1.438—1.492	1.470	2.021—2.055	2.044
C_{20}	1	D_{3d}	1.422—1.531	1.512	—	—
C_{19}	3	C_s	1.435—1.537	1.473		

表 2 $C_{19}M$ 分子的能量参数 (单位: eV)

分子	S	E_{HOMO}	E_{LUMO}	E_g	ΔE	VEA	VIP	χ	η
$C_{19}Cr$	3	-5.388	-3.782	1.606	5.306	2.476	6.776	4.626	2.150
$C_{19}Cr$	5	-5.361	-3.810	1.551	5.333	2.422	6.803	4.613	2.191
$C_{19}Mo$	3	-5.388	-3.782	1.606	6.857	2.150	6.776	4.463	2.313
$C_{19}W$	3	-5.442	-3.891	1.551	8.109	2.313	6.830	4.572	2.259
C_{20}	1	-5.878	-4.136	1.742	—	2.694	7.456	5.075	2.381

为了进一步研究 $C_{19}M$ ($M=Cr, Mo, W$) 分子的稳定性, 按照公式 $\Delta E = (E_{C_{19}} + E_M) - E_{C_{19}M}$ [3]

计算了 $C_{19}M$ ($M=Cr, Mo, W$) 加成反应的反应热. 若 ΔE 为正, 则表示合成是放热反应, 其值

越大, 反应放出的热越多, $C-M$ 键越强, $C_{19}M$ 分子的热力学稳定性越好, 实验越容易合成; 而负的 ΔE 则表明合成是吸热反应, 实验合成较困难. 由表 2 可以看出, 形成 $C_{19}M$ ($M = Cr, Mo, W$) 的反应热均为正值, 意味着这些加成反应都是放热反应, 同时 $C_{19}M$ 的反应热是随着 M 原子序数的增加而逐渐升高, 即表明它们的热力学稳定性随着 M 原子序数的增加而增加. 对于 $C_{19}Cr$, 多重度为 5 的结构相较于多重度为 3 的结构, 其反应热要高, 即多重度为 5 的分子的热力学稳定性要高; 而对于能隙, 多重度为 5 的相较于多重度为 3 的低, 即多重度为 5 的结构动力学稳定性比多重度为 3 的低.

表 2 还同时列出了 $C_{19}M$ 的垂直电离能 (VIP)、垂直亲和能 (VEA)、分子的电负性 (χ) 和化学硬度 (η). 电离能是在气相中分子从占据分子轨道失去一个电子所需要的能量, 可以通过测量中性和正离子基态能量之差得到, 定义为: $IP = E^+ - E$; 如果正离子保持中性分子的基态几何构型, 所得到的是垂直电离能. 分子的电子亲和能 EA 是分子尺寸的函数, 它有助于人们揭示分子的演化规律, 电子亲和能是在气相中将一个电子加到分子上所放出的能量, 定义为基态的中性分子与阴离子的能量差, 即 $EA = E - E^-$, 当中性分子采用阴离子基态的几何构型, 所得到的是垂直亲和能. 绝对电负性反映了分子对其电子的束缚能力,

是分子吸引电子的能力; 而化学硬度是化学势反抗分子中电子数目变化的能力, 分子的电负性和化学硬度是从其电离能和亲和能所求得^[11], 电负性的公式可定义为 $(VIP + VEA)/2$; 而化学硬度可由公式 $(VIP - VEA)/2$ 求得. 从表 2 可以看出, $C_{19}M$ 分子的垂直电离能、垂直亲和能、电负性和化学硬度都相差不大, 而且都比纯碳富勒烯 C_{20} 小. 这说明与全碳分子 C_{20} 相比, M 的取代使 $C_{19}M$ 易于失去电子, 而得到电子的难度增大, 即它们比 C_{20} 容易被氧化, 而难于被还原.

3.3 $C_{19}M$ 基态结构的磁性

考虑自旋多重度, 即考虑了自旋极化, 也就是在能量计算中对不同自旋 (自旋向上和自旋向下) 使用不同的轨道, 这说明考虑了电子与电子之间的旋轨耦合, 而团簇的磁性性质与团簇中电子的自旋极化密切相关^[12]. 在考虑自旋多重度的前提下, 我们研究了 $C_{19}M$ 团簇基态结构的磁性. 表 3 给出了 $C_{19}M$ 基态结构的总磁矩及各原子上的局域磁矩. 这里利用自旋向上和自旋向下的单电子数之差求得总磁矩, 单位为玻尔磁子 (μ_B). 理论研究团簇的磁矩可以获得与磁矩相互依赖的团簇结构性质, 从而可以理解团簇的尺寸、对称性、几何和电子结构与磁性之间的关系, 而仅通过实验很难对其进行准确判定.

表 3 $C_{19}M$ 基态结构的总磁矩 μ_t 及各原子上的局域磁矩 μ_l (单位: μ_B)

原子	$C_{19}Cr(\mu_t = 2.000)$	$C_{19}Cr(\mu_t = 4.000)$	$C_{19}Mo(\mu_t = 2.000)$	$C_{19}W(\mu_t = 2.000)$
	μ_l			
C1	-0.218	-0.190	-0.179	-0.184
C2	-0.033	0.082	-0.005	0.005
C3	0.077	-0.069	0.098	0.104
C4	-0.041	0.046	-0.021	-0.031
C5	-0.004	0.061	0.040	0.072
C6	-0.218	-0.189	-0.179	-0.184
C7	-0.033	0.082	-0.005	0.005
C8	-0.508	0.058	-0.448	-0.413
C9	0.090	-0.016	0.095	0.095
C10	-0.458	0.365	-0.409	-0.382
C11	-0.089	0.089	-0.065	-0.022
C12	0.214	-0.051	0.301	0.285
C13	-0.004	0.061	0.040	0.072
C14	0.090	-0.016	0.095	0.095
C15	0.077	-0.069	0.098	0.104
C16	-0.041	0.046	-0.021	-0.031
C17	-0.025	0.016	0.001	0.001
C18	-0.025	0.016	0.001	0.001
C19	-0.088	0.089	-0.065	-0.022
M20	3.236	3.587	2.628	2.428

由表 3 看出, 对于 $C_{19}Cr$ 团簇, 团簇的总磁矩有 2 和 4 两种 (多重度分别 3 和 5). $C_{19}Mo$ 和 $C_{19}W$ 的总磁矩均为 2. 从单个结构上来分析, 对称位置上的原子局域磁矩是相同的, 例如, 四种基态结构中的 3 号 C 原子与 15 号 C 原子位置对称, 局域磁矩相同; 17 号 C 原子与 18 号 C 原子位置对称, 局域磁矩也完全相同. 因此单个原子上的局域磁矩跟团簇的对称性和原子的相对位置密切相关. 从表中还可以看出, M 原子的局域磁矩均为正值, 并且数值

均比 C 原子的局域磁矩大很多, 说明 $C_{19}M$ 的总磁矩大部分是由 M 原子提供.

3.4 $C_{19}M$ 的前线轨道分析

$C_{19}M$ 的前线分子轨道能级如图 2 所示, 作为对比, 图 2 也给出了 C_{20} 的前线分子轨道能级. 实线表示占据轨道, 虚线表示未占据轨道. 图 3 绘出了它们的 HOMO 和 LUMO 轨道形貌图.

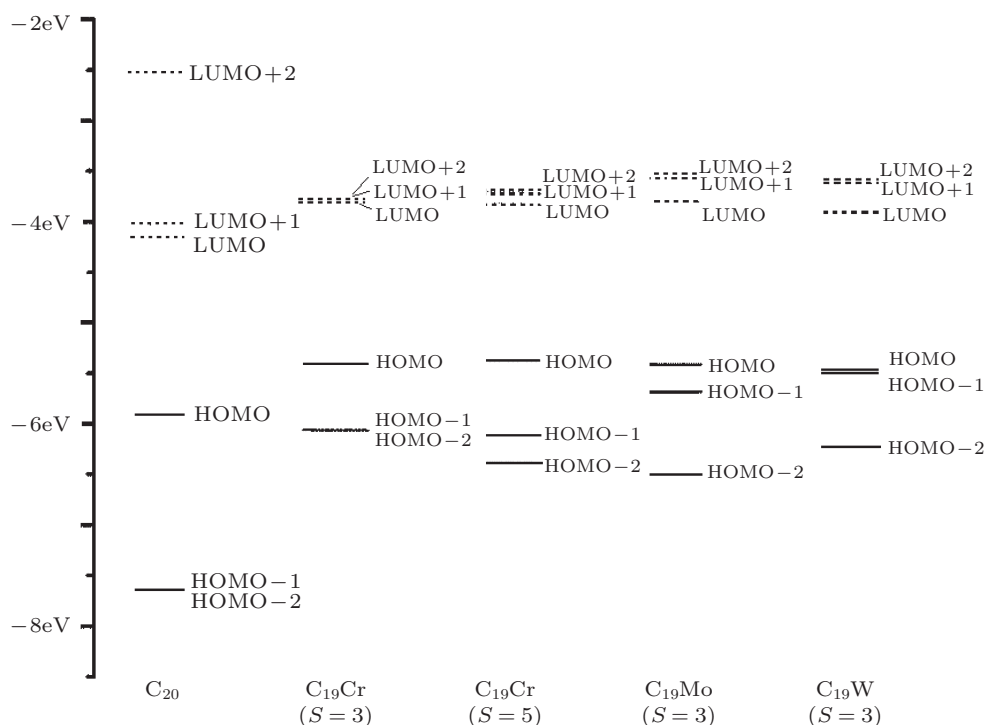


图 2 C_{20} 和 $C_{19}M$ 的能级分布

由图 2 看出, $C_{19}Cr(S=3)$ 分子的 LUMO+1 轨道与 LUMO+2 轨道能级是简并的, 均为 -3.755 eV. 而且, 由图 2 还可以看出, 除 LUMO+2 外, 其余 $C_{19}M$ 的轨道能级与 C_{20} 相比都有所升高, 例如 C_{20} 的 HOMO-2 轨道能级为 -7.619 eV, 而在 $C_{19}M(M=Cr, Mo, W)$ 中, 我们计算得的四种基态构型的 HOMO-2 轨道能级分别为 -6.041 eV, -6.367 eV, -6.476 eV 和 -6.204 eV, 与 C_{20} 相比升高了, 这说明 M 原子对掺杂后的 $C_{19}M$ 分子的电子性质起到了一定的影响, 这可以通过分析金属 M 对于 $C_{19}M$ 的轨道贡献得出这个结论. 由前线分子轨道理论可知: 分子的 HOMO 和 LUMO 附近的分子轨道决定了它的化学性质, HOMO 和 LUMO 的能级和电子密度分布可分别反映分子的亲核性和

亲电部位, 当两分子间发生化学反应时, 电子会从一个分子的 HOMO 转移到另一个分子的 LUMO 上, 所以在化学反应中, 分子失去的电子应来自于它的 HOMO, 而得到的电子应占据到它的 LUMO 上. 从图 3 可以大致看出, 大多数的轨道上, M 原子对于轨道均有一定程度的贡献. 通过计算得知, 多重度为 3 的 $C_{19}Cr$ 分子, LUMO+1 轨道和 LUMO+2 轨道是简并的, 都主要由 Cr 原子的 $D-1$ 轨道及 1 号 C 原子的 P_y 轨道贡献, 两者的轨道形貌也很相似 (由图 3 可以看出). $C_{19}M$ 的轨道形貌多数聚集在 M 原子及其顶端 C 原子的周围. 例如, $C_{19}Mo$ 的 HOMO-2 轨道主要由 12 号 C 原子的 P_y 轨道及 Mo 原子的 $D+2$ 轨道贡献; $C_{19}W$ 的 HOMO 轨道主要由 8 号 C 原子的 P_x 轨道及 10 号 C 原子

的 P_y 和 P_x 轨道贡献. 这说明, M 原子的掺杂使得这两端成为了笼子中化学活性最强的部位, 有利于进一步的加成反应. 需要注意的是, 尽管在多重度为 5 的 $C_{19}Cr$ 分子中, Cr 原子并没有能够与其周围的 C 原子成键, 但是其对于各个轨道的贡献相较于多重度为 3 的 $C_{19}Cr$ 分子并没有太大变化, 这说明,

即使金属原子与碳笼之间没有形成化学键, 但是分子的电子性质和其他成键的碳笼化合物相比并没有多大区别. 另外, 随着 M 原子序数的增加, M 原子轨道在前线轨道中的比重也有所增加, 这说明 M 原子对各个轨道的贡献大致随着 M 原子序数的增加而增加.

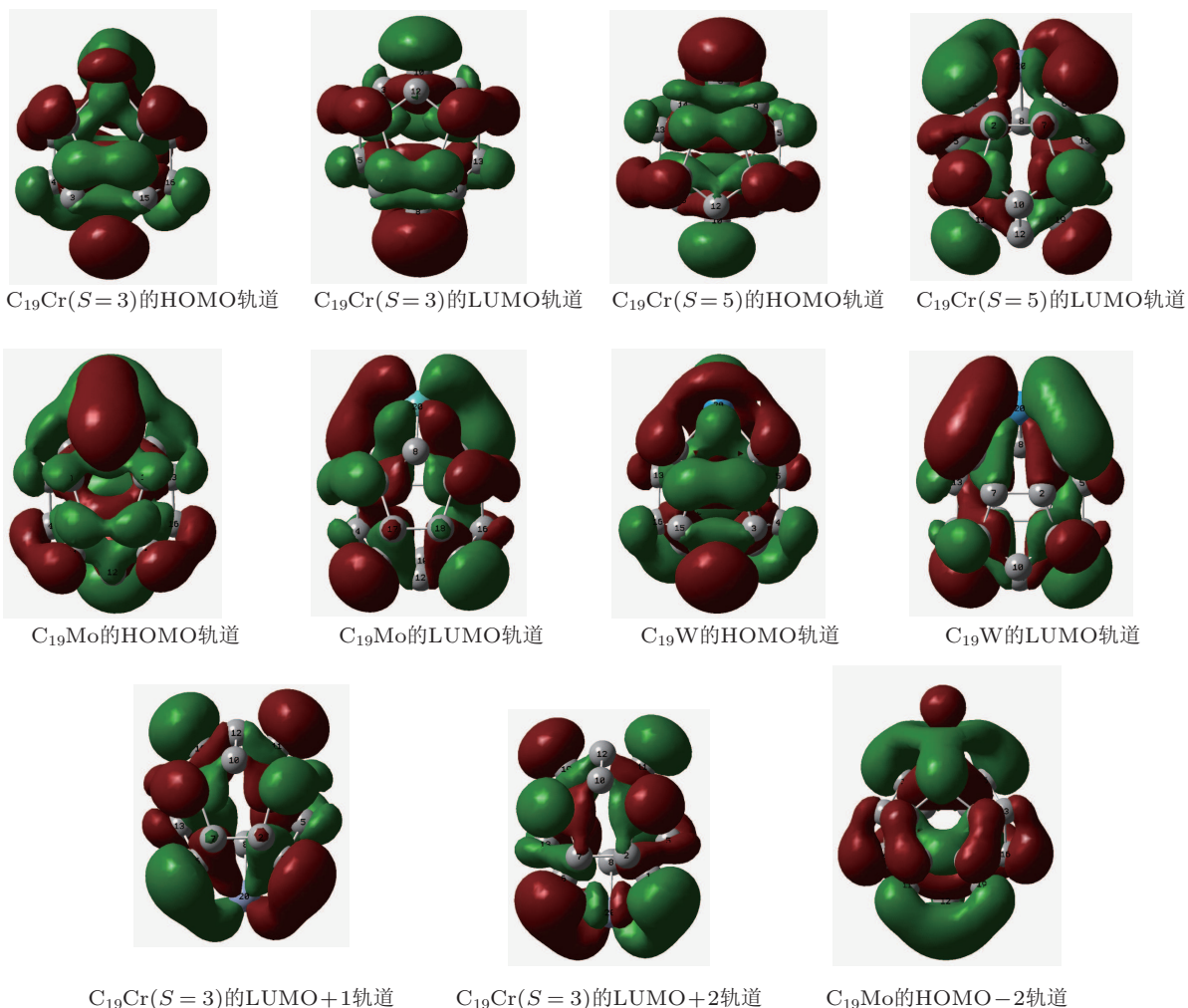


图3 $C_{19}M$ 的 HOMO, LUMO 轨道形貌图

3.5 $C_{19}M$ 的 Milliken 电荷

图 4 画出了 $C_{19}M$ ($M=Cr, Mo, W$) 中 20 个原子的 Mulliken 电荷. 由图 4 可以看出, $C_{19}M$ ($M=Cr, Mo, W$) 中无论金属取代原子是 Cr, Mo 还是 W, 它们的电荷分布区别不大, 其笼上 C 原子的净电荷均不为 0, 并且笼上的净电荷主要集中在 M 原子以及和 M 原子相连的 1, 6, 8 号 C 原子上. M 上集中了大量的正电荷, 分别为 0.727(Cr 原子与 C 原子成键), 0.723(Cr 原子与 C 原子不成键), 0.842, 0.941, 并且其带电的数值随着 M 原子序数的增大

而增大, 这说明 $C_{19}M$ 分子中的 M 原子可以作为亲电反应的活性中心.

3.6 $C_{19}M$ 的芳香特性

本文采用 GIAO-B3LYP 方法, 运用 LANL2DZ 基组对 $C_{19}M$ 团簇分子的基态构型的核独立化学位移 (nucleus independent chemical shifts, NICS) 进行了计算, NICS 是一种分子芳香性的判据, 它对于有机化合物、无机化合物及团簇均有很好的适用性. 本文把试探原子的参考点选在基态构型

的中心 (0.00 Å) 和到平面或者侧平面的垂直距离为 0.25 Å, 0.50 Å, 0.75 Å, 1.00 Å 处, NICS 为负值表示芳香性, 正值表示反芳香性, 当 NICS 值接近零时, 表现为非芳香性 [13].

由表 4 可以看出, $C_{19}M$ 分子的 NICS 值均为负, 都具有明显的芳香性. NICS 的绝对值越大, 芳香性越强. 而且 $C_{19}M$ 分子的 NICS 的绝对值都比纯碳富勒烯 C_{20} 大, 说明经过金属掺杂后的 $C_{19}M$ 分子的芳香性要比纯碳富勒烯强. 并且试探原子到构型中心垂直距离为 0.00 Å, 0.25 Å, 0.50 Å, 0.75 Å, 1.00 Å 处都是 $C_{19}Cr$ 的两种构型的 NICS 的绝对值最大, 所以 $C_{19}Cr$ 分子的芳香性最强. 并且 $C_{19}M$ 分子的 NICS 的绝对值随着 M 原子序数的增加而

减小, 说明 $C_{19}M$ 分子的芳香性随着 M 原子序数的增加而减弱.

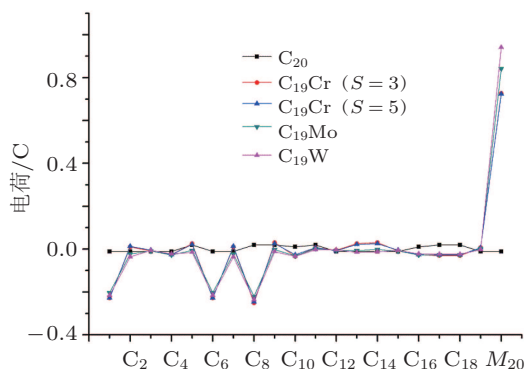


图 4 $C_{19}M$ ($M=Cr, Mo, W$) 中 20 个原子的 Mulliken 电荷

表 4 $C_{19}M$ 基态构型的 NICS 值

分子	S	NICS				
		(0.00 Å)	(0.25 Å)	(0.50 Å)	(0.75 Å)	(1.00 Å)
$C_{19}Cr$	3	-28.533	-27.731	-26.651	-25.448	-24.001
$C_{19}Cr$	5	-28.645	-27.713	-26.306	-24.453	-22.083
$C_{19}Mo$	3	-26.581	-24.997	-24.177	-24.130	-23.441
$C_{19}W$	3	-20.053	-20.053	-20.053	-20.053	-20.053
C_{20}	1	-11.217	-10.482	-8.281	-4.762	-0.494

4 结论

本文采用密度泛函理论 (DFT) 中的 B3LYP 方法, 在 LANL2DZ 基组水平上优化了 $C_{19}M$ ($M=Cr, Mo, W$) 团簇的几何结构, 得出了它们的基态结构, 并研究了基态结构的物理、化学性能, 研究结果表明:

1. 通过对 $C_{19}M$ 的几何构型优化, 确定了 $C_{19}M$ 的基态结构, 结果表明它们均保持着笼状结构, 经过掺杂, $C_{19}M$ 分子碳笼发生了轻微聚拢.
2. 通过对 $C_{19}M$ 的结构稳定性的分析得知, 掺杂不同的 M 原子, 其 $C_{19}M$ 分子的动力学稳定性相差不大, 且都可以稳定存在; 而它们的热力学稳定性随着 M 原子序数的增加而逐渐升高.

3. 通过对 $C_{19}M$ 的磁性分析得知, 单个原子上的局域磁距跟团簇的对称性和原子的相对位置密切相关; $C_{19}M$ 的总磁矩大部分是由 M 原子提供.

4. 通过对 $C_{19}M$ 的前线轨道分析发现, M 原子对各个轨道均有一定的贡献, M 原子对各个轨道的贡献大致随着 M 原子序数的增加而增加.

5. 通过计算 $C_{19}M$ 分子的 Mulliken 电荷得知, $C_{19}M$ 中金属原子 M ($M=Cr, Mo, W$) 上集中了大量的正电荷, 而负电荷主要集中在与金属原子相连的三个 C 原子上.

6. 通过对 $C_{19}M$ 的 NICS 值的计算得知, $C_{19}M$ 分子都具有明显的芳香性, 且芳香性随着 M 原子序数的增加而减弱.

[1] Kroto H W, Heath J R, Obrien S C 1985 *Nature* **318** 162
 [2] Ray C, Pellarin M, Broyer M 1998 *Phys. Rev. Lett.* **80** 5365
 [3] Cao Q S, Deng K M 2010 *Acta Phys. Chim. Sin.* **26** 461 (in Chinese) [曹青松, 邓开明 2010 物理化学学报 **26** 461]
 [4] Wu H S, Jia J F 2004 *J. Struct. Chem.* **23** 580 (in Chinese) [武海顺, 贾建峰 2004 结构化学 **23** 580]
 [5] Ge M, Zhang J F, Miao X Y, Sun S Y, Yang H, Jia X F 2009 *Com-*

puters and Applied Chemistry. **26** 751

[6] Yang J L, Li Q X, Chen Z Y 2004 *Science and Technology Review* **10** 19 (in Chinese) [杨金龙, 李群祥, 陈招英 2004 科技导报 **10** 19]
 [7] Zhang H Y, Wang L G, Zhang X M, Yu D W, Li Y 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 6271 (in Chinese) [张鸿宇, 王利光, 张秀梅, 郁鼎文, 李勇 2008 物理学报 **57** 6271]

- [8] Billas I M L, Massobrio C, Boero M 1999 *Journal of Chemical Physics* **111** 6787
- [9] Chen Q, Li J E 1997 *Chinese Journal of Structural Chemistry* **16** 445
- [10] Wu S, Teng Q W 2006 *Chin. J. Chem. Phys.* **19** 301
- [11] Chen Z F, Ma K Q, Shang Z F, Pan Y M, Zhao X Z, Tang A Q 1999 *Acta Chim. Sinica* **57** 712(in Chinese) [陈中方, 马克勤, 尚贞锋, 潘荫明, 赵学庄, 唐敖庆 1999 化学学报 **57** 712]
- [12] Gao C H, Zhang X R 2010 *J. Comput. Theor. Nanosci.* **7** 612
- [13] Zhang X R, Cui Y N, Hong L L 2009 *J. Comput. Theor. Nanosci.* **6** 640

Calculation study of the geometry structures and electronic properties of heterofullerenes $C_{19}M$ ($M=Cr, Mo, W$)*

Zhang Xiu-Rong[†] Bao Hong-Lu Li Yang

(School of Mathematics and Physics, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212003, China)

(Received 29 January 2011; revised manuscript received 22 March 2011)

Abstract

The possible geometrical structures of $C_{19}M$ ($M=Cr, Mo, W$) molecules are optimized by using the density functional theory (B3LYP) at the LANL2DZ level. For the ground state structures of $C_{19}M$ ($M=Cr, Mo, W$) clusters, the physical and the chemical properties are studied. The results show that the kinetic stabilities of the $C_{19}M$ clusters with different M atoms are almost the same. Their thermodynamic stabilities are obviously increased with the increase of atomic number. It can be found from the frontier orbital that the M atoms have the effects on the orbits more or less. M atom contribution to the orbits roughly increases with M atomic number increasing. A great many of positive charges accumulate on the M atoms in $C_{19}M$ clusters. Their aromaticity decreases with the increase of atomic number.

Keywords: heterofullerenes $C_{19}M$, structure and stability, electronic property, density functional theory

PACS: 36.40.Cg, 36.40.Vz, 71.15.Mb

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51072072).

[†] E-mail: zh4403701@126.com