

C_{72} $La_2 @ C_{72}$ 几何结构和电子性质的计算研究*

唐春梅^{1)†} 袁勇波¹⁾ 邓开明¹⁾ 杨金龙²⁾

1) 南京理工大学应用物理系和材料化学实验室, 南京 210094)

2) 中国科学技术大学化学选键实验室, 合肥 230032)

(2005 年 12 月 19 日收到, 2006 年 1 月 22 日收到修改稿)

采用密度泛函理论(density functional theory, DFT)中的广义梯度近似(generally gradient approximation, GGA)对富勒烯 C_{72} 和内掺金属 La 富勒烯 $La_2 @ C_{72}$ 三种同分异构体的几何结构和电子结构进行研究. 发现在 C_{72} 的三种同分异构体中, 满足独立五边形规则(isolated-pentagon-rule, IPR)的 $C_{72}(D_{6d})$ 结构最为稳定. 在 $La_2 @ C_{72}$ 三种同分异构体中, 有着两对两两相邻五元环(two fused-pentagon)的 $La_2 @ C_{72}(\# 10611)$ 结构最为稳定, 而满足 IPR 的 $La_2 @ C_{72}(D_{6d})$ 的结构变成了最不稳定结构. 从能级图和态密度图分析得知, 笼子稳定性的变化与 La 原子的原子轨道与 C_{72} 原子轨道之间的杂化有关. Mulliken 电荷分析得知, $La_2 @ C_{72}(\# 10611)$ 的两个 La 原子共转移了约 3 个电子给 C_{72} , 并且, 它们几乎分布在整個 C 笼上, 形成的电子结构为 $La_2^{3+} @ C_{72}^{3-}$. 净自旋分析得知, $La_2 @ C_{72}(\# 10611)$ 中 La 原子磁性完全淬灭.

关键词: C_{72} , $La_2 @ C_{72}$, 密度泛函理论, 几何结构, 电子结构

PACC: 7125X, 7115M, 8100

1. 引 言

自 C_{60} 发现以来^[1], 由五元环和六元环所构成的 C_n 闭合笼子引起了研究者的广泛兴趣^[2]. 理论分析表明, 满足 IPR 的同分异构体易于合成^[3,4], 事实也是如此. 至今, ^{13}C 核磁共振谱(^{13}C nuclear magnetic resonance spectroscopy, ^{13}C NMR spectroscopy)分析已辨别出满足 IPR 的富勒烯结构有: 7 种 C_{80} 同分异构体^[5-7], 一种 C_{70} 同分异构体^[8,9], 一种 C_{76} 同分异构体^[10], 三种 C_{78} 同分异构体^[11-13] 和四种 C_{84} 同分异构体^[14,15] 等, 说明满足 IPR 结构的碳笼能够稳定地存在.

C_{72} 由于尚不能被分离而被人们称之为遗失的碳笼(missing fullerene). 但是, 人们可以通过合成内掺金属 $M @ C_{72}$ ($M = Ca, La$ 等), 证实了 C_{72} 的存在^[16]. 并发现在 C_{72} 笼子中内掺金属原子, 可以形成稳定的金属富勒烯化合物, 例如 $M @ C_{72}$ ($M = Ca$ ^[17], $M = Ce$ ^[18] 等). 采用理论计算方法对 C_{72} 进行研究, 发现在其 11190 种符合所谓由五边形和六边形组成

的富勒烯结构中^[19,20], 只有一种结构满足 IPR, 即 D_{6d} 对称结构. 另一方面, 虽然实验上^[18] 用两步高性能液体色谱方法(two-step HPLC method)成功地分离了 $La_2 @ C_{72}$ 笼子, 实验者根据 C_{72} 仅存在唯一满足 IPR 的 D_{6d} 结构, 猜测他们得到的 $La_2 @ C_{72}$ 笼子就是将两个 La 原子内掺到 D_{6d} 空笼中形成的结构. 但是, $La_2 @ C_{72}$ 的 ^{13}C NMR 光谱谱线却对应着另外两种有两对两两相邻五边形、满足 D_2 对称性结构, 分别被称为 ($\# 10611$) 和 ($\# 10958$)^[21]. 因此, 实际的 $La_2 @ C_{72}$ 笼子结构究竟是上述三种结构中的哪种还是一个悬而未决的问题. 本文主要关心 1) 在 C_{72} 三种同分异构体中, 最稳定的结构是否满足 IPR? 2) 在 C_{72} 笼子中内掺两个 La 原子而形成的 $La_2 @ C_{72}$ 的三种同分异构体中, 最稳定的结构又是哪个? 3) $La_2 @ C_{72}$ 的三种同分异构体中最稳定结构电子结构有何主要性质?

2. 计算细节

本文采用密度泛函理论(DFT)^[22]中的广义梯度

* 国家自然科学基金(批准号:10174039, 10074058)和江苏省自然科学基金(批准号: BK2002099)资助的课题.

† E-mail: tcmnj@163.com

近似(GGA)^[22]、BLYP 交换关联势(Becke^[33]交换梯度修正函数和 Perdew-Wang^[24]关联梯度修正函数)和 DNP 基组。DNP 基组是用极化函数扩展的双数值原子轨道,也就是说,函数中存在高于自由原子中的最高占据轨道角动量的角动量,所以本文中为 C 原子所选取的波函数为 1s-2p,3d,为 La 原子选取的波函数为 1s-5d,6s,6p。采用自旋非限制绝热近似解 Kohn-Sham(KS)^[25,26]自洽场方程。用 Milliken 电荷分析来得到原子各原子轨道的电荷占据和自旋聚居数。结构优化过程采用了 Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno(BFGS)^[27]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。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。

3. 结果分析

C_{72} 空笼三种同分异构体优化几何结构如图 1 所示,表 1 列出了这三种结构的结合能(bind energy, BE),最高占据轨道(highest occupied molecular orbital, HOMO)能,最低未占据轨道(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)能以及 HOMO 和 LUMO 之间的能隙(energy gap, E_g)。

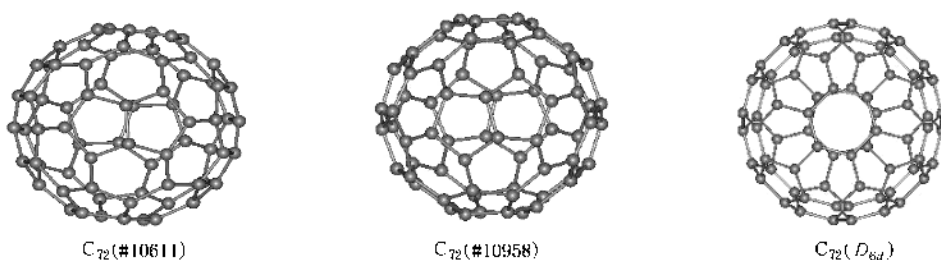


图 1 C_{72} 空笼的三种同分异构体的优化几何结构

表 1 C_{72} (#10611), C_{72} (#10958) 和 $C_{72}(D_{6d})$ 的结合能和能隙(单位: eV)

	HOMO	LUMO	E_g	BE
C_{72} (#10611)	-5.36	-5.11	0.25	508.27
C_{72} (#10958)	-5.41	-4.83	0.58	508.40
$C_{72}(D_{6d})$	-5.84	-4.41	1.43	509.32

由表 1 可以清楚地看出其中 $C_{72}(D_{6d})$ 具有最大的 BE 和 E_g 。由于同分异构体的动力学稳定性主要

取决于结合能,可知 $C_{72}(D_{6d})$ 动力学最稳定和普遍的观点即认为在相同原子数目组成碳笼的各同分异构体中满足 IPR 的结构较为稳定^[3,4]是一致的。

在优化的 C_{72} 三种同分异构体结构基础上,我们又分别在(#10611)及(#10958)的 C_2 主轴上和(D_{6d})的 C_6 主轴上关于中心对称的位置分别放置两个 La 原子进行再优化。图 2 给出了 $La_2@C_{72}$ 三种同分异构体的优化结构,表 2 列出了这三种结构的 BE, HOMO, LUMO, 和 E_g 。

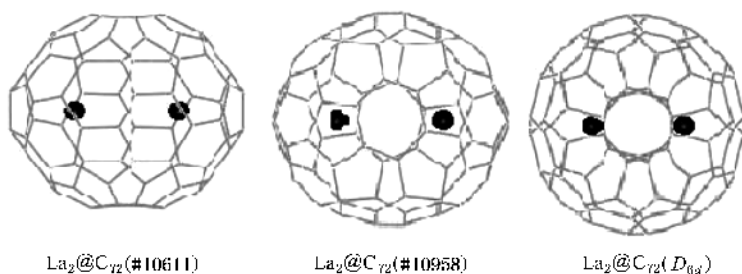


图 2 $La_2@C_{72}$ 的三种同分异构体的优化结构(大球表示 La 原子)

由表 2 可知,三者中, $La_2@C_{72}$ (#10611)有着最大的 BE 和 E_g ,意味着内掺 La 的 C_{72} 三种同分异构体中, $La_2@C_{72}$ (#10611)成为最稳定的结构;而 La_2

@ $C_{72}(D_{6d})$ 有着最小的 BE 和 E_g ,成为最不稳定的结构。这样的结论似乎有点出乎意料,但是内含金属的笼子的稳定性不一定与空笼子一致的情况在其他

的内掺金属富勒烯也有, 比如 C_{82} 的 4 种满足 IPR 的同分异构体中最稳定的结构满足 C_2 对称性, 而内含 Sc 原子的 $\text{Sc} @ \text{C}_{82}$ 的结构是具有 C_{2v} 对称性较高的结构^[28]; C_{80} 的 7 种满足 IPR 的同分异构体中, 具有 D_2 对称性的结构最稳定, 具有 I_h 对称性的结构最不稳定. 然而, $\text{La}_2 @ \text{C}_{80}$ 的几何结构恰恰是满足 I_h 对称性的结构^[29].

表 2 $\text{La}_2 @ \text{C}_{72}$ (# 10611), $\text{La}_2 @ \text{C}_{72}$ (# 10958), 和 $\text{La}_2 @ \text{C}_{72}(D_{6d})$ 的结合能和能隙(单位: eV)

	HOMO	LUMO	E_g	BE
$\text{La}_2 @ \text{C}_{72}$ (# 10611)	-5.22	-4.63	0.58	520.93
$\text{La}_2 @ \text{C}_{72}$ (# 10958)	-4.26	-4.62	0.36	519.88
$\text{La}_2 @ \text{C}_{72}(D_{6d})$	-4.69	-4.50	0.19	518.43

表 3 给出了 C_{72} (# 10611) 和 $\text{La}_2 @ \text{C}_{72}$ (# 10611) 的 C—C 和 C—La 的键长范围以及它们的平均键长. 由表 3 可以看出, La—La 距离为 3.966 Å, 远远大于我们计算出的 La_2 分子中 La—La 距离 2.744 Å, 说明笼中的 La 原子并没有结合成 La_2 分子, 而是两个独立的原子. 也就是说, 两个 La 原子在 C_{72} 中是靠 La 原子和碳笼之间的作用力才稳定下来. 由后面关于 La 原子具体的电子转移情况可以证实我们的这一判断. 由表 3 还可以看出, $\text{La}_2 @ \text{C}_{72}$ (# 10611) 中的 C—C 键长在 C_{72} (# 10611) 的基础上均有了不同程度的伸长, 平均伸长大约为 0.56%, 说明 La_2 内掺到 C_{72} 中去和笼子之间产生了一定的遍及整个笼子的排斥作用, 从而使得笼子在原来的体积上出现了轻微的膨胀. 仔细分析 $\text{La}_2 @ \text{C}_{72}$ (# 10611) 中的每对 C—C 键长可知, 同 La 原子离得较近的 C—C 键长变化略大一些, 而那些和 La 原子离得较远的 C—C 键长变化很小, 说明了 La 原子掺入对笼子的几何结构影响主要是在和 La 原子离得较近的 C—C 键上.

表 3 C_{72} (# 10611) 和 $\text{La}_2 @ \text{C}_{72}$ (# 10611) 的 C—C 键长和 C—La 键长(单位: Å)

	C_{72} (# 10611)	$\text{La}_2 @ \text{C}_{72}$ (# 10611)
C—C 键长范围	1.392—1.491	1.410—1.482
C—C 平均键长	1.440	1.448
La—C 距离	—	2.586—6.490
La—La 距离	—	3.966

图 3 给出了 C_{72} (# 10611), $\text{La}_2 @ \text{C}_{72}$ (# 10611) 和 $\text{C}_{72}(D_{6d})$ 的能级分布图. 在这里, 能量差在 0.05 以

内的能级被看作是简并的, 简并度的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. 其中 La 原子对费米能级 (E_f) 附近各分子轨道的贡献以百分数形式标在图中.

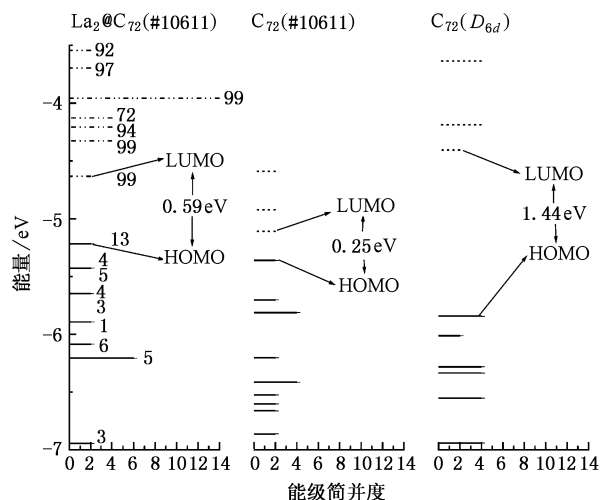


图 3 $\text{La}_2 @ \text{C}_{72}$ (# 10611), C_{72} (# 10611) 和 $\text{C}_{72}(D_{6d})$ 的能级图

由图 3 可知, C_{72} (# 10611) 的大部分能级简并度低于 $\text{C}_{72}(D_{6d})$ 的能级简并度, 这是由于 C_{72} (# 10611) 对称性低于 $\text{C}_{72}(D_{6d})$ 对称性所引起的. C_{72} (# 10611) 的 HOMO 比 $\text{C}_{72}(D_{6d})$ 的 HOMO 高一些, 而 LUMO 却比 $\text{C}_{72}(D_{6d})$ 的 LUMO 低了许多, 从而形成了一个几乎是 $\text{C}_{72}(D_{6d}) E_g$ 的六分之一. 再比较 $\text{La}_2 @ \text{C}_{72}$ (# 10611) 和 C_{72} (# 10611) 的能级分布, 可以发现 $\text{La}_2 @ \text{C}_{72}$ (# 10611) 的能级分布发生了明显的变化, 部分能级发生了分裂, 简并度降低, 且 HOMO 能级下降, LUMO 能级上升. 从图 3 中所标出的 E_g 的大小来看, $\text{La}_2 @ \text{C}_{72}$ (# 10611) 虽然是其内掺金属富勒烯中最稳定的结构, 有着 0.59 eV 的 E_g . 但是, 和最稳定的空笼子结构 $\text{C}_{72}(D_{6d})$ 相比, E_g 减小了近 0.84 eV, 这样大的差值说明 C_{72} 在掺入 La 原子之后其化学反应活性有了显著提高. 将 $\text{La}_2 @ \text{C}_{72}$ (# 10611) 与 C_{72} (# 10611) 的能级分布进行对比可以很清楚地分辨出由 La 原子引入的杂质能级, 由图 3 中能级旁标出的 La 原子对各能级贡献的百分比可知, La 原子对 LUMO 附近的能级有较大的贡献, 对 HOMO 附近能级的贡献却较小.

图 4 给出了 $\text{La}_2 @ \text{C}_{72}$ (# 10611) 和 C_{72} (# 10611) 的整体态密度图与 La₂ 原子局部态密度图. 态密度图是通过离散能级的洛伦兹展开得到的,

展开系数为 0.15eV , 我们取 $(\text{HOMO} + \text{LUMO})/2$ 为 E_f 的大小. 通过比较 (#10611) 空笼子与实笼子的两个态密度图可以看出 La 原子给 C_{72} 的能级分布带来的影响. 首先比较 $\text{La}_2 @ C_{72}$ (#10611) 的整体态密度和 C_{72} (#10611) 的整体态密度, 发现只是在 $\text{La}_2 @ C_{72}$ (#10611) 的 E_f 右侧 (LUMO 以上) 有较明显的不同, 而在 E_f 的左侧 (HOMO 以下) 与 C_{72} (#10611) 的整体态密度曲线有稍微的变化. 从 La_2 的局部态密度曲线看到 La_2 在 E_f 以下靠近 E_f 处几乎没有出现峰值, 而在 HOMO 能级以上约 2eV 的范围内出现一个最高的峰值, 表明 La_2 掺入到 C_{72} 中后主要对 LUMO 及以上的能级有很大贡献, 而对 HOMO 及以下的能级贡献较小, 同我们在分析能级时的结论一致.

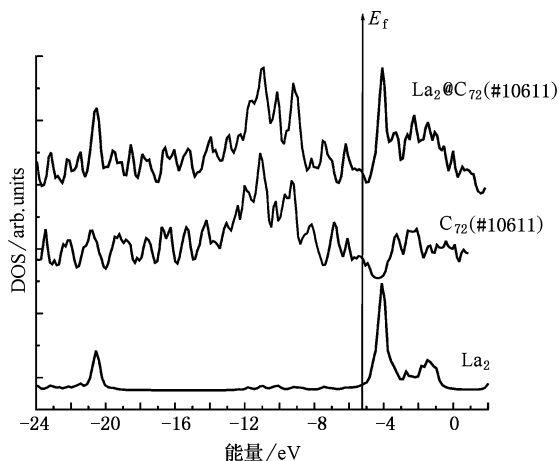


图4 $\text{La}_2 @ C_{72}$ (#10611), C_{72} (#10611) 的整体态密度图和 La_2 的局部态密度图

接下来, 对 $\text{La}_2 @ C_{72}$ (#10611) 的 Mulliken 电荷进行分析. La 原子是金属原子, 电子结构是 $[\text{Xe}] 5d^1 6s^2$, 电负性大于 C 的电负性. $\text{La}_2 @ C_{72}$ (#10611) 的每个 La 原子带 1.384 个正电荷, 说明两个 La 原子共有 2.768 个电子转移给 C_{72} 笼子, 所以其形成的电子结构应为 $\text{La}_2^{3+} @ C_{72}^{3-}$, 该电子结构是否正确, 还有待于实验上进一步加以验证. $\text{La}_2 @ C_{72}$ (#10611) 中 La 原子净自旋以及 $\text{La}_2 @ C_{72}$ (#10611) 的总自旋均为零, 可以推断 La 原子由于原子轨道被杂化而使磁性完全淬灭, 使得 $\text{La}_2 @ C_{72}$ (#10611) 体现出非磁性.

图5给出了 $\text{La}_2 @ C_{72}$ (#10611) 的 72 个 C 原子所带的电荷数. 从图中看出仅有 4 个 C 原子带很小

的正电荷, 其余的电子均带数目不等的负电荷, 说明大多数 C 原子都得到了 La 提供的电子. 其中得到电子最多的 4 个 C 原子 [$\alpha(3)$, $\alpha(8)$, $\alpha(65)$, $\alpha(69)$] 均距离两个 La 原子最近并分别关于 La 原子中心对称. 因此我们认为 La 原子对于 C_{72} 笼子的作用不是局域的, 而是遍及整个笼子, 且 $\text{La}_2 @ C_{72}$ (#10611) 中的 La 原子通过同笼子上邻近的 C 原子库仑相互作用而稳定于 C 笼中.

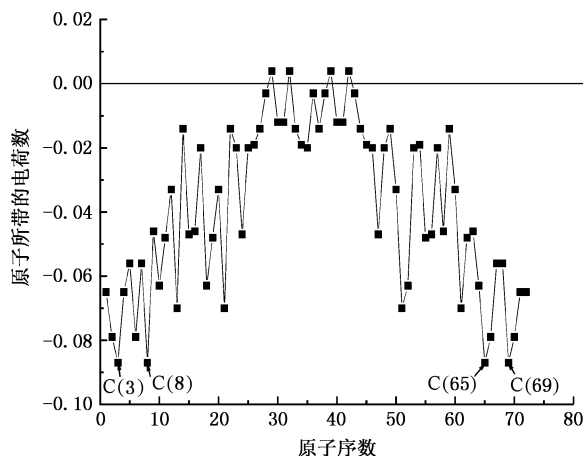


图5 $\text{La}_2 @ C_{72}$ (#10611) 的 72 个 C 原子所带的电荷数

4. 结 论

通过以上分析, 得到以下三点主要结论:

1. C_{72} 的三种同分异构体中, 最稳定的结构 C_{72} (D_{6d}) 满足 IPR, 而在 $\text{La}_2 @ C_{72}$ 的三种同分异构体中, 最稳定的 $\text{La}_2 @ C_{72}$ (#10611) 却有两对两两相邻的五元环, 满足 IPR 的 $\text{La}_2 @ C_{72}$ (D_{6d}) 成为最不稳定的结构.

2. $\text{La}_2 @ C_{72}$ (#10611) 的能级图和态密度图揭示了 La 的原子轨道与 C_{72} 的原子轨道之间发生轨道杂化, 这正是改变 C_{72} 笼子稳定性的重要因素. 这种杂化作用也使得 La 原子磁性完全淬灭, $\text{La}_2 @ C_{72}$ (#10611) 体现出非磁性.

3. 两个 La 原子共转移约 3 个电子给 C_{72} 笼子, 形成 $\text{La}_2^{3+} @ C_{72}^{3-}$ 的电子结构, 通过对各 C 原子所带电荷数目的分析得知 La 提供的电子几乎转移到每一个 C 原子上, 说明 La 原子的作用遍及整个笼子, 不具有局域性.

- [1] Kroto H W , Heath J R , Brien S C *et al* 1985 *Nature* **318** 162
- [2] Liu X , Schmalz T G , Klein D J 1992 *Chem. Phys. Lett.* **118** 550
- [3] Albertazzi E , Domene C , Fowler P W *et al* 1999 *Phys. Chem.* **12** 913
- [4] Stevenson S , Fowler P W , Heine T *et al* 2000 *Nature* **408** 427
- [5] Kaoru K , Shigeru N , Takeshi A 1995 *Chem. Phys. Lett.* **245** 230
- [6] Fowler P W , Manolopoulos D E 1995 *An atlas of fullerenes* (Oxford Univ. Press. Oxford)
- [7] Hennrich F H , Michel R H , Fischer A *et al* 1996 *Chem. Int. Ed. Engl.* **35** 1732
- [8] Taylor R , Hare J P , Abdul S *et al* 1990 *Chem. Soc. Chem. Comm* **14** 23
- [9] Johnson R D , Meijer G , Salem J R *et al* 1991 *J. Am. Chem. Soc.* **113** 3619
- [10] Ettl R , Chao I , Diederich F , Whetten R L 1991 *Nature* **353** 149
- [11] Diederich F , Whetten R L 1992 *Acc. Chem. Res.* **25** 119
- [12] Kikuchi K , Nakahara N , Wakabayashi T *et al* 1992 *Nature* **357** 142
- [13] Taylor R , Langley G J , Avent A G *et al* 1993 *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1029
- [14] Dennis T J S , Kai T , Tomiyama T *et al* 1998 *Chem. Commun.* 619
- [15] Tagmatarchis N , Avent A G , Prassides K *et al* 1999 *Chem. Comm* **10** 23
- [16] Nagase S , Kobayashi K , Akasaka T 1999 *Theo. Chem.* **461** 97 , Shigeru N J 2001 *Mol. Graphics. Model.* **19** 2
- [17] Wan T S M , Zhang H W , Nakane T *et al* 1998 *J. Am. Chem. Soc.* **120** 6896
- [18] Stevensen S , Burbank P , Harich K *et al* 1998 *J. Phys. Chem. A* **102** 2833
- [19] Kaoru K , Shigeru N , Takeshi A *et al* 1995 *Chem. Phys. Lett.* **245** 230
- [20] Guaugyu S , Miklos K 2000 *J. Phys. Chem. A* **104** 7398
- [21] Haruhito K , Atsushi T , Toshiki S *et al* 2003 *J. Am. Chem. Soc.* **125** 7782
- [22] San D 1996 *Dmol. Biosym. Technologies CA*
- [23] Becke A D 1965 *J. Chem. Phys. Rev.* **140** 1133
- [24] Perdew J P , Wang Y 1992 *Phys. Rev. B* **45** 13244
- [25] Hohenberg P , Kohn W 1964 *Phys. Rev.* **136** 864
- [26] Kohn W , Sham L J 1965 *Phys. Rev. A* **140** 1133
- [27] Fletcher R 1980 *Practical Methods of Optimization* (Wiley , New York) Vol 1
- [28] Kobayashi K , Nagase S 1998 *Chem. Phys. Lett.* **282** 325
- [29] Akasaka T , Nagase S , Kobayashi K *et al* 1997 *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **36** 1643

Structural and electronic properties of C_{72} and $La_2 @ C_{72}$ *

Tang Chun-Mei^{1)†} Yuan Yong-Bo¹⁾ Deng Kai-Ming¹⁾ Yang Jin-Long²⁾

1) *Department of Applied Physics and Materials Chemistry Laboratory, NJUST, Nanjing 210094, China*

2) *Laboratory of Bond Selective Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230032, China*

(Received 19 December 2005 ; revised manuscript received 22 January 2006)

Abstract

The geometric and electronic properties of the three isomers for C_{72} and $La_2 @ C_{72}$ have been studied using the generalized gradient approximation in density functional theory (DFT). It is found that $C_{72}(D_{6d})$ which satisfies the isolated-pentagon rule is the most stable structure among the three isomers of C_{72} , while $La_2 @ C_{72}(\# 10611)$ is the most stable structure and $La_2 @ C_{72}(D_{6d})$ is the most unstable structure among the three isomers of $La_2 @ C_{72}$. It is also found from the analysis of energy levels as well as the density of states that the stability change is due to the mixing of La atomic orbital with C atomic orbital in C_{72} . From Milliken populations , we find that there are about three electrons transferring from the two encaged La atoms to C_{72} cage so the electronic configuration of $La_2 @ C_{72}(\# 10611)$ can be described as $La_2^{3+} @ C_{72}^{3-}$. We also come to the conclusion from the net spins of La as well as of $La_2 @ C_{72}$ that the magnetic moments of La have been completely quenched so $La_2 @ C_{72}(\# 10611)$ shows no magnetism.

Keywords : C_{72} , $La_2 @ C_{72}$, DFT , geometric structure , electronic structure

PACC : 7125X , 7115M , 8100

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10174039 and 10074058) and the National Science Foundation of Jiangsu Province, China (Grant No. BK2002099).

† E-mail : tcmj@163.com