

密度泛函理论计算内掺氢分子富勒烯 $H_2 @ C_{60}$ 及其二聚体的几何结构和电子结构*

柏于杰¹⁾ 付石友¹⁾²⁾ 邓开明^{1)†} 唐春梅¹⁾ 陈 宣¹⁾ 谭伟石¹⁾ 刘玉真¹⁾ 黄德财^{1)‡}

1) 南京理工大学应用物理系, 南京 210094)

2) 哈尔滨工业大学威海分校, 威海 264209)

(2007 年 6 月 14 日收到, 2007 年 10 月 3 日收到修改稿)

采用密度泛函理论中的广义梯度近似 (generalized gradient approximation, 简称 GGA), 对内掺氢分子富勒烯 $H_2 @ C_{60}$ 及其二聚体的几何结构和电子结构进行了计算研究. 发现无论是在 $H_2 @ C_{60}$ 单体, 还是在其二聚体中, 氢倾向以分子形式存在于碳笼中心处, 且在室温下氢分子可以做自由旋转. 电子结构分析表明, 氢分子掺入到 C_{60} 和 C_{120} 中, 仅对距离费米能级以下 -8 eV 至 -5 eV 能级处有一定的贡献, 其他能级的分布和能隙几乎没有变化.

关键词: 几何结构, 电子结构, 密度泛函

PACC: 6148, 7125W, 7115J

1. 引 言

自 1985 年首次发现 C_{60} 富勒烯并确定其分子结构以来^[1], 富勒烯^[2-4] 一直成为科学界研究、关注的焦点. 富勒烯具有中空笼状结构, 可以将原子或小分子掺杂其中形成内掺富勒烯, 以改变其物理、化学性质. 到目前为止, 尽管已有内掺金属、稀有气体、小原子团和离子等富勒烯衍生物. 但是, 对内掺分子富勒烯如 $N_2 @ C_{60}$ 和 $H_2 @ C_{60}$ 等的报道还很少. 这可能是内掺分子富勒烯的合成条件非常严格, 且难以控制, 产量很低的缘故. 人们设想, 能不能在合成富勒烯后, 再把较小的分子通过“分子手术”方式(化学开笼法)装入碳笼内? 日前, 日本京都大学化学研究所 komatsu 等人^[5] 采用分子手术方法成功地制造出内含氢分子富勒烯.

此前, 人们已知道碳笼在一定条件下可以发生聚合反应, 产生以共价键相结合的 C_{60} 分子聚合物. 其中通过高速振动碾磨法制得^[6] 的具有 D_{2h} 对称性哑铃状的 C_{60} 二聚体是人们研究较多的, 其分子结构已经通过 X 射线测定^[7]. Komatsu 等人采用此方法,

用 $H_2 @ C_{60}$ 代替 C_{60} , 首次从实验得到了 $H_2 @ C_{60}$ 二聚体, 且产率与空 C_{60} 笼子相同^[5].

尽管 $H_2 @ C_{60}$ 及其二聚体的实验合成已取得了进展, 但是, 对其结构和性质的研究还显不足, 很多问题有待于人们做深入探讨. 如氢在碳笼中究竟是以氢原子还是氢分子状态存在? 其位于碳笼中心、还是偏离中心处? 其在碳笼中又是如何运动的等等? 本文采用基于第一性原理密度泛函理论方法, 对内掺氢分子富勒烯 $H_2 @ C_{60}$ 及其二聚体的几何结构和电子结构进行了计算研究.

2. 计算细节

本文所有计算都使用了 Dmol³ 软件包, 采用 BLYP 交换关联势(Becke 交换梯度修正^[8] 函数和 Perdew-Wang 关联梯度修正^[9] 函数)及 DNP 基组. DNP 基组是用极化函数扩展的双数值原子轨道基组, 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. 电子结构是在自旋限制下自洽解 Kohn-Shan(KS) 方程^[10] 得到. 自洽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. 结

* 国家自然科学基金(批准号:10174039), 江苏省自然科学基金(批准号: BK2002099 和 BK2006204), 南京理工大学优秀青年学者基金(批准号: NJUST200705) 和江苏省博士科研创新基金资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: kmdeng@mail.njust.edu.cn

‡ 通讯联系人. E-mail: hdc@mail.njust.edu.cn.

构优化过程采用了 Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS)^[11] 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.

3. 内掺氢分子富勒烯几何结构

3.1. 氢在富勒烯 C_{60} 笼内的存在状态

两个氢原子在富勒烯笼子里存在两种可能的状态:一是以氢原子形式存在于笼子内;另一种是以氢分子的形式存在于笼子内.为了搞清楚氢在富勒烯笼中存在的状态,本文将两个氢原子按碳笼中心对称放置,首先把两个氢原子的距离拉得足够远,使每个氢原子靠近笼子的边缘,然后再减小氢原子之间的距离到两倍的氢分子键长,最后减小到氢分子的键长,同时在每种情况下又分别取五种不同的结构进行优化,即氢氢连线指向五边形中心, $H_2@C_{60}$ -1、六边形中心, $H_2@C_{60}$ -2、单键中心, $H_2@C_{60}$ -3、双键中心, $H_2@C_{60}$ -4 和碳原子, $H_2@C_{60}$ -5.表 1 列出了优化后 H—H 的键长和体系的相对能量.由表 1 中数据可知,当两个氢原子以较远的距离放置时,氢氢之间的相互作用小于氢与碳笼之间的相互作用,从而使氢氢之间的距离被拉长,氢与碳笼靠的更近;当氢原子以较近距离放置时,氢氢之间的相互作用大于氢与碳笼之间的相互作用,从而使氢氢结合成氢分子存在于碳笼中.图 1 画出了氢氢连线指向双键中心结构 $H_2@C_{60}$ -4 氢原子距碳笼中心不同距离时的相对能量,由图 1 可以看出:氢原子在碳笼中有两处能量极小,分别距碳笼中心 0.037 和 0.247 nm,当氢原子距碳笼中心小于 0.195 nm 时,氢原子将向碳笼中心运动,最后两个氢原子结合成分子;当氢原子距碳笼中心大于 0.195 nm 时,氢将向碳笼靠近,最后以原子形式存在于碳笼内.值得注意的是在同种结构当中,当氢以原子形式存在碳笼里时的能量比以氢分子形式存在时要高 4.929—7.490 eV.说明氢倾向以氢分子的形式存在于碳笼内.

既然氢是以分子形式存在于碳笼中,那么氢分子是稳定地存在于碳笼中心还是偏离中心处呢?设想:如果氢分子能够稳定地存在于偏离中心处,则应该存在于靠近碳笼的边缘,因为只有在此处氢与碳笼的有效相互作用才最强.于是,我们设计使氢分子靠近碳笼边缘并指向上述五种方位.结构优化结果

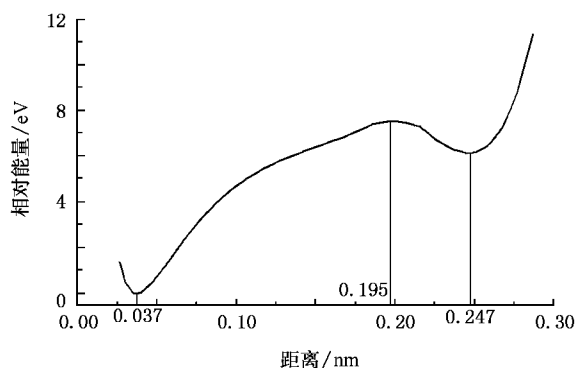


图 1 体系的相对能量随氢原子到碳笼中心距离的变化曲线

表明:上述五种情形,氢分子都回落到碳笼的中心处.说明氢分子只能稳定地存在于碳笼中心处.这与前人研究内掺稀有气体原子时,得到稀有气体原子将位于碳笼中心处的结果相似^[12,13],由此我们推测:氢分子与碳笼之间为范德瓦耳斯相互作用.

表 1 H—H 的键长(单位 nm)和 $H_2@C_{60}$ 相对能量(单位 eV)

氢键指向	H—H(优化前)	H—H(优化后)	相对能量
五边形中心	0.4200	0.4908	7.517
	0.1400	0.0743	0.027
	0.0800	0.0743	0.027
六边形中心	0.4200	0.4846	5.591
	0.1400	0.0743	0.035
	0.0800	0.0743	0.035
单键中心	0.4200	0.4852	5.585
	0.1400	0.0743	0.027
	0.0800	0.0743	0.027
双键中心	0.4200	0.4949	5.589
	0.1400	0.0743	0.000
	0.0800	0.0743	0.000
碳原子	0.4200	0.4460	4.956
	0.1400	0.0743	0.027
	0.0800	0.0743	0.027

上述讨论可知:氢是以分子形式存在于碳笼中心处,那么氢分子在碳笼中心时会有什么样的运动形式呢?我们可以想象两种极限情形^[14]:1)由于氢分子的存在,碳笼结构发生明显的改变,氢分子束缚在碳笼某个特定的方位,氢分子的任何旋转都需要足够高的能量;2)碳笼结构没有发生明显的畸变,氢分子在碳笼中可以相对自由地转动.由表 1 中的数值可以看出:当氢分子指向双键中心时能量最低,而

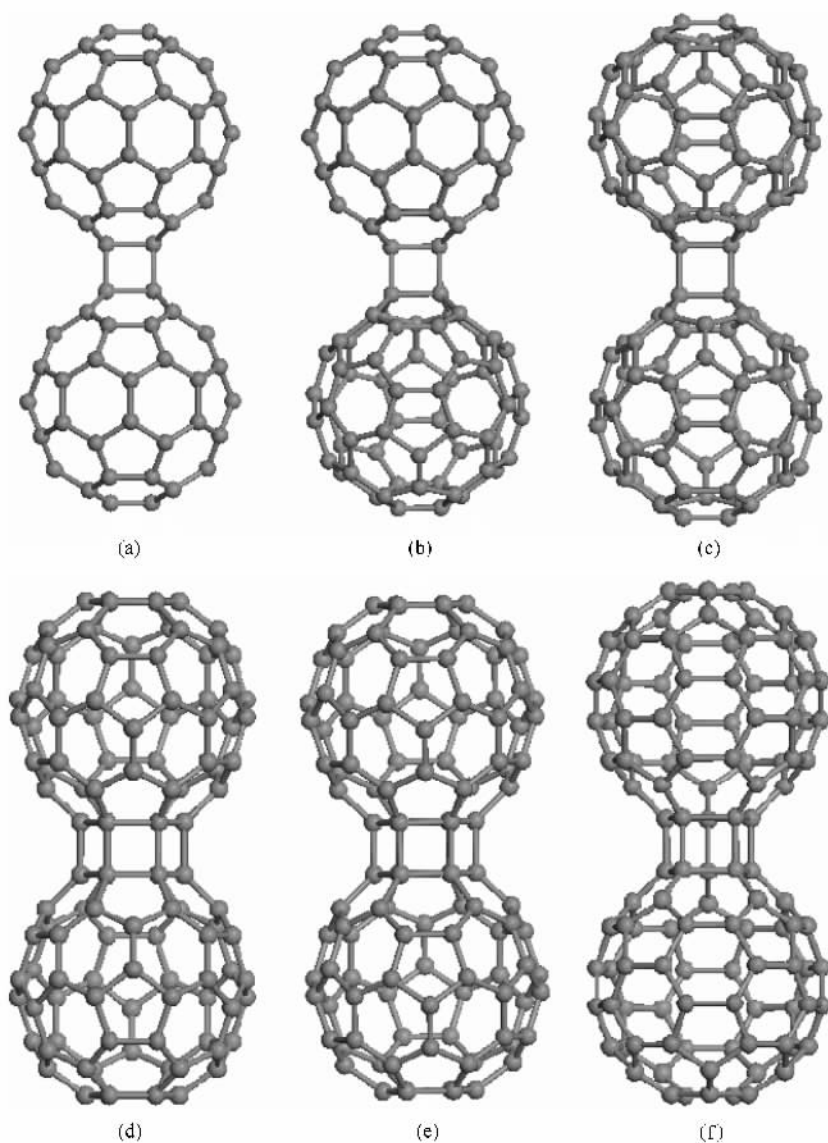


图2 六种哑铃形状的 C_{60} 二聚体, 分别是(a) D_{2h} (C_{120-1}) (b) C_s (C_{120-2}); (c) C_{2v} (C_{120-3}); (d) D_{3h} (C_{120-4}); (e) D_{3d} (C_{120-5}) (f) D_{5h} (C_{120-6})

当氢分子分别指向碳原子、单键中心和五边形中心时的能量要比最低能量高 0.027 eV, 当指向六边形中心时的能量要比最低能量高 0.035 eV. 由此可知: 在不同的方位时, 它们的能量差小于 0.035 eV. 因此, 可以认为在室温下, 氢分子在笼内可以自由地旋转.

最后看一下氢分子和碳笼中 C—C 键的键长变化情况. 氢分子在碳笼中心位置, 其键长由自由分子时 0.0746 nm 减小到 0.0743 nm, 与空笼时 C 单键 0.1459 nm 和双键 0.1404 nm 相比, C 单键变化在 0.1458—0.1460 nm 之内, C 双键变化在 0.1403—0.1405 nm 之内. 由此可见, 氢分子的引入, 对氢分子本身和碳笼的几何结构影响都很小, 与以前研究的

结果相一致^[14, 15].

3.2. 氢在富勒烯 C_{120} 笼内的存在状态

人们知道, C_{60} 具有缺电子烯烃的化学特性, 易于发生环加成反应. 因此, 在一定的条件下 C_{60} 分子之间就可能通过环加成反应得到 C_{60} 的聚合物. 前人发现, 在 C_{60} 二聚体中具有哑铃形状结构是比较稳定的^[16, 17]. 图 2 给出了六种比较稳定的哑铃形状的 C_{60} 二聚体结构. 对上述六种空笼结构和各自内掺入氢分子结构进行优化, 比较它们的相对能量, 结果如图 3 所示. 其中, C_{120} 是空笼子, $C_{120}H_4$ 是氢分子在笼中沿两碳笼连接方向放置, $C_{120}H_6$ 是氢分子在笼中沿

垂直于碳笼连接方向放置.由图可以看出 ($H_2@C_{60}$) 中通过双键结合时的能量较低,其中具有 D_{2h} 对称性结构的能量最低,与前人研究的具有 D_{2h} 对称性的 C_{120} 是最稳定的结论相似^[17].

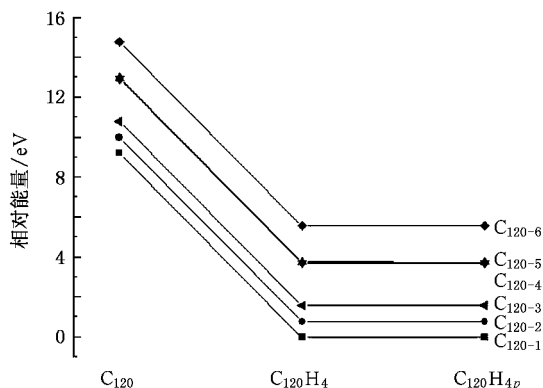


图3 不同结构空笼和内掺氢分子时的相对能量

接下来重点关注氢分子在具有 D_{2h} 对称性的 C_{120} 中的运动状态,这里所采用的方法与 $H_2@C_{60}$ 单体时完全相同.在每种情况下是分别沿 C_{120} 的三个坐标轴 x, y, z 方向(见图4)进行初始结构设计,然后进行优化.表2列出了($H_2@C_{60}$)₂ 中 H—H 的键长和相对能量,由表中数据可知:当两个氢原子以较远的距离放置时,氢氢之间的相互作用小于氢与碳笼之间的相互作用,从而使氢氢之间的距离被拉长,氢与碳笼靠得更近(x 轴方向除外);当氢原子以较近距离放置时,氢氢之间的相互作用大于氢与碳笼之间的相互作用,从而使两个氢结合成氢分子存在于碳笼中.在同种结构当中,当氢以原子形式存在于碳笼中时的相对能量比以分子形式存在时要高 9.385—11.290 eV.说明氢倾向以氢分子的形式存在于碳笼内.

表2 ($H_2@C_{60}$)₂ 中 H—H 的键长(单位: nm)和相对能量(单位: eV)

氢键指向	H—H(优化前)	H—H(优化后)	相对能量
x 轴向	0.4000	0.0743	0.000
	0.1400	0.0743	0.000
	0.0800	0.0743	0.000
y 轴向	0.4000	0.4966	11.292
	0.1400	0.0743	0.002
	0.0800	0.0743	0.002
z 轴向	0.4000	0.4251	9.387
	0.1400	0.0743	0.002
	0.0800	0.0743	0.002

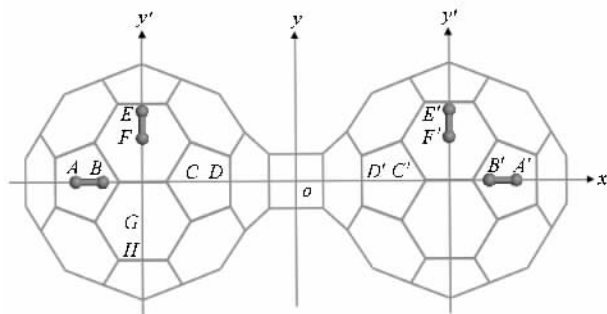


图4 y' 为 y 轴在 x 轴上的左、右平移 ($A-B, C-D, E-F, G-H$), ($A'-B', C'-D', E'-F', G'-H'$) 分别表示氢分子在碳笼中的位置.由图可知,在 x 轴向有三种结构:Ⅰ= $(A-B, A'-B')$,Ⅱ= $(A-B, C'-D')$,Ⅲ= $(C-D, C'-D')$; y 轴向有两种:Ⅳ= $(E-F, E'-F')$,Ⅴ= $(G-H, G'-H')$; z 轴与 y 轴类似,也有两种:Ⅵ、Ⅶ

既然氢以分子形式存在于碳笼中,那么氢分子是稳定地存在于碳笼中心还是偏离中心处呢?在这里选择的是三个坐标轴方向,共有七种初始结构,如图4所示.优化后发现:同单体时一样,氢分子都回落到各个碳笼的中心处.说明:氢分子只能稳定地存在于碳笼的中心处.

现在知道氢是以分子形式存在于碳笼中心处,那么氢分子在碳笼中心时会有什么样的运动形式呢?由于此时原子的单键、双键、五边形环和六边形环不再等价,故选择氢分子在中心时分别指向 31 种不同位置分别进行结构优化.结果表明:优化后 H—H 键长处于 0.0742 到 0.0744 nm 之间,且绝大多数结构都与单体时的 H—H 键长 0.0743 nm 一致.能量计算表明:不同结构的能量差很小.所以,氢分子在二聚体中也处在碳笼中心,且在室温下可以自由旋转.

4. 内掺氢分子富勒烯电子结构

4.1. $H_2@C_{60}$ 电子结构

$H_2@C_{60}-4$ 是 $H_2@C_{60}$ 的基态几何结构,氢分子倾向于指向两个六边形相邻的双键中心处.其他四种情形的电子结构情况与 $H_2@C_{60}-4$ 相似,所以,我们以 $H_2@C_{60}-4$ 为例来分析 $H_2@C_{60}$ 的电子结构. $H_2@C_{60}-4$ 的最高占据轨道(highest occupied molecular orbital, 简称 HOMO)和最低未占据轨道(lowest unoccupied molecular orbital, 简称 LUMO)能级与 C_{60} 的相比,几乎没有发生改变,也没有引入杂质能级,

LUMO和HOMO能量差,即能隙 E_g 为 1.65 eV.表明 $\text{H}_2 @ \text{C}_{60}$ 与 C_{60} 有相似的运动学稳定性和化学反应活性.

为了搞清楚氢分子对体系能级的贡献,图5给出了 C_{60} 和 $\text{H}_2 @ \text{C}_{60}$ -4 的整体态密度图和 H_2 的局部态密度图.态密度图是通过离散能级的洛伦兹展开获得,展开系数取 0.15 eV,并规定费米能级 E_f 为能量零点,大小为 $(\text{HOMO} + \text{LUMO})/2$.比较 $\text{H}_2 @ \text{C}_{60}$ -4 和 C_{60} 的整体态密度,以及从 H_2 的局部态密度图可知:只是在费米能级以下 -8 至 -5 eV 范围内能级分布有着微小的不同. $\text{H}_2 @ \text{C}_{60}$ -4 的整体态密度在其他能量范围与 C_{60} 相比几乎没有变化.

接下来我们对 $\text{H}_2 @ \text{C}_{60}$ -4 进行 Mulliken 电荷分析. C_{60} 空笼各个碳原子之间没有电荷转移,当内掺入氢分子后,使碳笼结构的对称性降低,部分碳原子之间有少量的电荷转移.又由于 C 的电负性要比 H_2 大,每个氢原子各转移 0.013e 电荷,即 H_2 氢分子转移了 0.026e 电荷给 C_{60} .

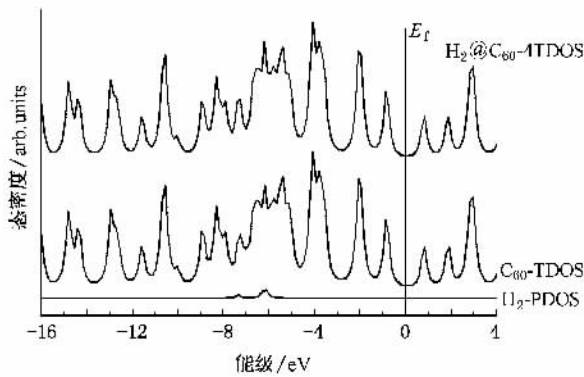


图5 C_{60} 和 $\text{H}_2 @ \text{C}_{60}$ -4 的总体态密度图和 H_2 的局部态密度

4.2. $(\text{H}_2 @ \text{C}_{60})_2$ 电子结构

与 $\text{H}_2 @ \text{C}_{60}$ 单体电子结构讨论相类似,其二聚体各种几何结构的电子结构基本一致,于是我们就以能量最低的 $D_{2h}(\text{H}_2 @ \text{C}_{60})_2$ -4 结果为例来讨论二聚体的电子结构. C_{120} 的 HOMO 和 LUMO 能级与 C_{60} 的相比, LUMO 能级几乎不变,但 HOMO 能级有所提高,能隙 E_g 略低于 C_{60} 为 1.434 eV.表明: C_{120} 比 C_{60} 具有较高的化学反应活性.由于 C_{60} 具有 I_h 对称性,其能级简并度高,当两个 C_{60} 单体通过碳碳双键聚合成二聚体时, C_{60} 原先的对称性遭到破坏,由 I_h - C_{60} 降低为 D_{2h} - C_{120} , 能级结构随之发生变化,能级发生分

裂,简并度部分消除.而 $(\text{H}_2 @ \text{C}_{60})_2$ 的 HOMO 和 LUMO 能级与 C_{120} 的相比,几乎没有发生改变,也没有引入杂质能级,能隙 E_g 近似于 C_{120} 的 1.434 eV,为 1.432 eV.表明 $(\text{H}_2 @ \text{C}_{60})_2$ 与 C_{120} 具有相似的运动学稳定性.那么氢分子到底对碳笼何处能级有影响呢?图6给出了 $(\text{H}_2 @ \text{C}_{60})_2$ -4 和 C_{120} 的整体态密度以及 H_2 - H_2 的局部态密度.从 $(\text{H}_2 @ \text{C}_{60})_2$ -4 和 C_{120} 的整体态密度,以及 H_2 - H_2 的局部态密度可以发现:单体时相类似,氢分子对能级的贡献主要集中在费米能级以下 -8 至 -5 eV 范围.

最后,我们对 $(\text{H}_2 @ \text{C}_{60})_2$ -4 进行 Mulliken 电荷分析.人们知道 C_{120} 空笼子与 C_{60} 不同,碳原子之间有少量的电荷转移,得到电子最大为 0.106 个电子,发生在环丁烷(两个碳笼连接处的四个碳原子组成的结构)上;失去电子最大为 0.038 个电子,发生在与环丁烷相连接的八个碳原子上.当其内掺入氢分子后,由于 C 的电负性要比 H_2 大,因此,每个氢分子各转移 0.026 个电子,即两个 H_2 氢分子共转移了 0.052 个电子给 C_{120} 笼子.同样,氢分子掺入后,笼上碳原子失去电子最大为 0.038 个;得到电子最大为 0.108 个;且它们都发生在与 C_{120} 空笼子相同的碳原子上.

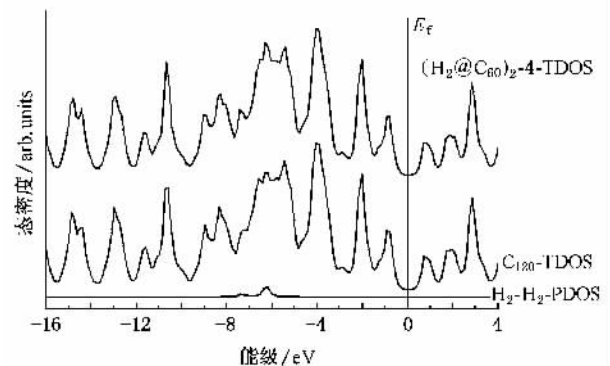


图6 $(\text{H}_2 @ \text{C}_{60})_2$ -4 和 C_{120} 的总体态密度以及 H_2 - H_2 的局部态密度

5. 结 论

综上所述,我们计算了 $\text{H}_2 @ \text{C}_{60}$ 及其 $(\text{H}_2 @ \text{C}_{60})_2$ 的几何结构和电子结构.几何结构分析表明:无论是在 $\text{H}_2 @ \text{C}_{60}$ 单体,还是在其二聚体,氢都倾向于以分子形式存在于碳笼中心,且在室温下可以在碳笼内自由旋转.由氢分子同碳笼的相互作用同情性气体分子

相似, 我们推测: 氢分子与碳笼之间为范德瓦耳斯相互作用. 电子结构分析表明: H_2 氢分子掺入到 C_{60} 和

C_{120} 中, 仅对距离费米能级以下 -8 至 -5 eV 能级处有一定的贡献, 其他的能级分布及能隙变化很小.

- [1] Kroto H W , Heath J R , O 'Brien S C , Curl R F , Smalley R E 1985 *Nature* **318** 162
- [2] Wang Z G , Zhang C H , Fan X H , Pan S P , Yan B , Jin M X 2005 *Chin . Phys .* **14** 1009
- [3] Wang Y , Li P , Ning X J 2005 *Acta Phys . Sin .* **54** 2847 (in Chinese) [王 音、李 鹏、宁西京 2005 物理学报 **54** 2847]
- [4] Tang C M , Yuan Y B , Deng K M , Yang J L 2006 *Acta Phys . Sin .* **55** 3601 (in Chinese) [唐春梅、袁勇波、邓开明、杨金龙 2006 物理学报 **55** 3601]
- [5] Komatsu K , Murata M , Murata Y 2005 *Science* **307** 238
- [6] Komatsu K , Wang G W , Murata Y , Tanaka T , Fujiwara K 1998 *J . Org . Chem .* **63** 9358
- [7] Wang G W , Komatsu K , Murata Y , Shiro M 1997 *Nature* **387** 583
- [8] Becke A D 1988 *J . Chem . Phys .* **88** 1053
- [9] Perdew J P , Wang Y 1992 *Phys . Rev . B* **45** 13244
- [10] Kohn W , Sham L J 1965 *Phys . Rev . A* **140** 1133
- [11] Fletcher R 1980 *Practical Methods of Optimization* (New York : Wiley) Vol 1
- [12] Wang Y , Tomanek D , Ruoff R S 1993 *Chem . Phys . Lett .* **208** 79
- [13] Saunders M , Cross R J , Jimenez-Vazquez H A , Shimshi R , Khong A 1996 *Science* **271** 1693
- [14] Cross R J 2001 *J . Phys . Chem . A* **105** 6943
- [15] Slanina Z , Pulay P , Nagase S 2006 *J . Chem . Theory Comput .* **2** 782
- [16] Adams G B , Page J B , Sankey O F , O 'Keeffe M 1994 *Phys . Rev . B* **50** 17471
- [17] Kürti J , Németh K 1996 *Chem . Phys . Lett .* **256** 119

Density functional calculations on the geometric and electronic structures of the endohedral fullerene $H_2 @ C_{60}$ and its dimer^{*}

Bai Yu-Jie¹⁾ Fu Shi-You¹⁾²⁾ Deng Kai-Ming^{1)†} Tang Chun-Mei¹⁾ Chen Xuan¹⁾
Tan Wei-Shi¹⁾ Liu Yu-Zhen¹⁾ Huang De-Cai^{1)‡}

1) *Department of Applied Physics , Nanjing University of Science and Technology , Nanjing 210094 , China*

2) *Harbin Institute of Technology at Weihai , Weihai 264209 , China*

(Received 14 June 2007 ; revised manuscript received 3 October 2007)

Abstract

Geometric and electronic properties of the endohedral fullerene $H_2 @ C_{60}$ and its dimer have been studied using generalized gradient approximation of density functional theory. It is found that the two hydrogen atoms exist in the form of a molecule in the center of the cage for both $H_2 @ C_{60}$ and its dimer, and the hydrogen molecule can rotate freely at room temperature. The electronic structures of both $H_2 @ C_{60}$ and its dimer show that the formation of hydrogen molecule only affects the energy levels below the Fermi level from -8 to -5 eV, while the other energy levels and the energy gap between HOMO and LUMO hardly have any change.

Keywords : geometric structure , electronic structure , density functional theory

PACC : 6148 , 7125W , 7115J

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10174039), the Natural Science Foundation of Jiangsu Province , China (Grant Nos. BK2002099 and BK2006204), Nanjing University of Science and Technology Young Scholar Research Fund (Grant No. NJUST200705) and the Graduate Cultivation Foundation of Jiangsu Province , China.

† Corresponding author. E-mail : kmdeng@mail.njust.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail : hdc@mail.njust.edu.cn.