

$MC_{20}F_{20}$ ($M = Li, Na, Be$ 和 Mg) 几何结构和电子性质的密度泛函计算研究*

曹青松 邓开明[†] 陈 宣 唐春梅 黄德财

(南京理工大学应用物理系, 南京 210094)

(2008 年 6 月 23 日收到, 2008 年 8 月 30 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(generalized gradient approximation, GGA)对 $MC_{20}F_{20}$ ($M = Li, Na, Be$ 和 Mg) 的几何结构和电子性质进行了计算研究. 几何结构研究发现: 随着内掺原子序数的增加, 金属原子 M 对 $C_{20}F_{20}$ 中的 C—C 键的影响越来越大, 而对 C—F 键的影响甚微. 掺杂能计算表明: $MC_{20}F_{20}$ 的掺杂能均为负值, 需要在一定的实验条件下才能被合成. 内掺碱金属和碱土金属分别产生了两类截然不同的能隙和磁性. 其中, 内掺碱金属的能隙非常小, 且带有 $1\mu_B$ 的净磁矩, 表现出磁性, 而内掺碱土金属的能隙比 C_{60} 的能隙还大, 净自旋为 0, 表现出非磁性.

关键词: 富勒烯, 几何结构, 电子结构, 密度泛函

PACC: 6148, 7125X, 7115M

1. 引 言

对富勒烯笼进行加氢或卤化反应所形成的富勒烯衍生物表现出了独特的物理和化学性质^[1,2], 引起了人们的广泛关注. 实验上, Paquette 等人^[3]早在 1983 年就成功合成了最小的碳氢笼状化合物, 即正十二面体烷烃 $C_{20}H_{20}$; 1999 年, Cross 等人^[2]运用氦分子束轰击 $C_{20}H_{20}$ 得到了大于 200 μg 的 $HeC_{20}H_{20}$, 其中 He 与 $C_{20}H_{20}$ 结合形成 $HeC_{20}H_{20}$ 的比率约为 0.01%; Beckhaus 等人^[4]测量了 $C_{20}H_{20}$ 的应变能; Jimenez-Vazquez 等人^[5]也合成得到了 $HeC_{20}H_{20}$, 发现: 当 He 在 $C_{20}H_{20}$ 外面时, 3He 核磁共振化学位移为 1.51 ppm, 与 $HeC_{20}H_{20}$ 相同.

理论上, 早在 1978 年, Schulman 和 Disch^[6]采用忽略双原子微分重叠(INDO)和全略微分重叠(CNDO)方法对 $C_{20}H_{20}$ 及其内掺衍生物 $XC_{20}H_{20}$ ($X = e^-, H, H^+, Li^+, Be, Na^+$ 和 H_2) 的结构进行了研究. 发现: 由于外加电子占据了一个强反键轨道而使得 $C_{20}H_{20}$ 阴离子结构变得不稳定. 后来人们又用各种方

法对 $XC_{20}H_{20}$ 进行研究, 如 Dixon 等人^[7]运用分子轨道方法研究了 $XC_{20}H_{20}$ ($X = H^+, H_2, He, Li^+, Li^-, Be$ 和 Be^+); Disch 和 Schulman^[8]运用 Hartree-Fock(HF)方法研究了 $XC_{20}H_{20}$ ($X = H^+, He, Li^+, Be, Be^+, Be^{2+}, Na^+$ 和 Mg^{2+}); Moran 等人^[9]运用三参数杂化密度泛函(B3LYP)方法对 $XC_{20}H_{20}$ ($X = H, He, Ne, Ar, Li, Li^+, Be^+, Be^{2+}, Na, Na^+, Mg, Mg^+$ 和 Mg^{2+}) 的几何结构和振动频率进行了研究, 得出结论是: $MC_{20}H_{20}$ ($M = Li, Na, Be$ 和 Mg) 几何结构的细微变化是由于 M 原子上的电子转移到 $MC_{20}H_{20}$ 的最高占据轨道(highest occupied molecular orbital, HOMO)上, 这个 HOMO 与 $C_{20}H_{20}$ 的最低未占据轨道(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)非常接近. Jimenez-Vazquez 等人^[5]运用 B3LYP 方法研究了 $HeC_{20}H_{20}$ 和 $NeC_{20}H_{20}$, 发现: $NeC_{20}H_{20}$ 的结合能大于 $HeC_{20}H_{20}$.

实验上也得到了一个与 $C_{20}H_{20}$ 结构类似的 $C_{20}F_{20}$ ^[10]. Zhang 等人采用 B3LYP 方法对 $C_{20}F_{20}$ 笼内掺原子和离子 $XC_{20}F_{20}$ ($X = H^-, F^-, Cl^-, Br^-, H$ 和 He) 进行了研究^[11], 指出: $H^-C_{20}F_{20}$ 和 $F^-C_{20}F_{20}$ 具有负的内含能(inclusion energy). 新近, 他们又对

* 国家自然科学基金(批准号:10174039), 江苏省自然科学基金(批准号: BK2006204), 南京理工大学优秀青年学者基金(批准号: NJUST200705)资助的课题.

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

$XC_{20}F_{20}$ ($X = O^{2-}, S^{2-}, Se^{2-}$) 的结构和稳定性进行了研究^[12], 指出: 所有 $XC_{20}F_{20}$ 都具有负的内含能, 离子向笼子转移电子, 这种结构有望作为纳米材料的电子结构单元.

考虑到人们对 $MC_{20}H_{20}$ ($M = Li, Na, Be, Mg$) 已经进行了比较系统的研究, 并且 $C_{20}F_{20}$ 和 $C_{20}H_{20}$ 具有相似的结构, 那么, $MC_{20}F_{20}$ ($M = Li, Na, Be, Mg$) 的结构和电子性质与 $MC_{20}H_{20}$ 是否相似性呢? 本文采用 DFT 方法对 $MC_{20}F_{20}$ ($M = Li, Na, Be, Mg$) 的几何结构和电子性质进行计算研究, 主要探究内掺 M 原子对 $C_{20}F_{20}$ 几何结构和电子性质的影响.

2. 计算方法

本文计算采用 DMol³ 量子化学计算软件. DFT 凭借它高精度度和低成本优势, 已成为研究大体系最受欢迎的计算方法之一. 人们发现: GGA 计算分子键长比局域密度近似更加准确, GGA 在研究富勒烯和碳管等含 C 结构中获得了巨大成功^[13-15], 所以本文采用 GGA. 计算过程使用了 BLYP 交换关联势和 DNP 基组. BLYP 交换关联势是由 Becke^[16] 开发的交换梯度修正泛函和 Perdew-Wang^[17] 给出的关联梯度修正泛函混合形成. 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一级的角动量, 一般认为, DNP 基组和高斯 6-31G** 基组相当. 电子结构是在自旋非限制近似下解 Kohn-Sham (KS)^[18] 自洽场方程得到. 本文做全电子计算. 通过 Hirshfeld 布居数分析来得到每个原子上的有效电荷和自旋布居数. 自洽场过程中的能量和电子密度收敛标准为 10^{-6} a. u. . 结构优化过程没有对参数作任何限制, 采用了 Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) 法则, 以梯度变化小于 10^{-3} a. u. , 位移变化小于 10^{-3} a. u. , 以及能量变化小于 10^{-5} a. u. 作为收敛标准.

为了检验所采用的计算方法可靠性, 也为了得到正十二面体烷烃 $C_{20}H_{20}$ 相关性质以便在文中进行比较, 我们首先对 $C_{20}H_{20}$ 进行结构优化. 计算得到它的平均 C—C 键长为 1.56\AA , 与实验值 1.55\AA ^[5] 一致, C—H 键长为 1.10\AA , 与 Yildirim 等^[13] 运用赝势平面波方法计算得到的 1.09\AA 相当. 由此可见, 本文所采用的方法对所研究的体系是适用的.

3. 结果与分析

3.1. 几何结构

与 Disch 和 Schulman^[8] 在研究 $XC_{20}H_{20}$ ($X = H^+, He, Li^+, Be, Be^+, Be^{2+}, Na^+$ 和 Mg^{2+}) 时类似, 我们选取碳笼中心为 M 原子内掺的初始位置. 图 1 给出了 $C_{20}H_{20}$, $C_{20}F_{20}$ 以及 $MC_{20}F_{20}$ ($M = Li, Na, Be$ 和 Mg) 的优化结构, 表 1 给出了这六种结构的平均 C—C 键长 (R_{C-C}), 平均 C—F 键长 (R_{C-F}), 平均 C—H 键长 (R_{C-H}) 以及碳笼中心与 C 原子之间的平均 M —C 键长 (R_{M-C}). 由表可知: 对于 R_{C-C} 而言, 空笼 $C_{20}F_{20}$ 的 R_{C-C} 键长为 1.58\AA , 比 $C_{20}H_{20}$ 的 R_{C-C} 键长伸长了约 0.02\AA . 内掺原子 Li, Na, Be 和 Mg 之后, 笼子的 R_{C-C} 键长分别为 $1.59, 1.61, 1.60$ 和 1.61\AA . 在 $C_{20}F_{20}$ 空笼的 R_{C-C} 键长基础上分别有所伸长, 伸长比例为 $0.63\%, 1.90\%, 1.27\%$ 和 1.90% . 对于 R_{C-F} 而言, $C_{20}F_{20}$ 的 R_{C-F} 为 1.37\AA , 接近氟代甲烷中的 R_{C-F} (1.38\AA)^[9]. 内掺原子 Li, Na, Be 和 Mg 之后, R_{C-F} 均为 1.38\AA , 说明掺杂原子与否, R_{C-F} 几乎没有变化. $MC_{20}H_{20}$ ($M = Li, Na, Be$ 和 Mg) 的 R_{C-C} 以及 R_{C-H} 的变化规律与 $C_{20}F_{20}$ 相同^[9]. 接下来分析一下 R_{M-C} , $C_{20}F_{20}$ 的笼中心到 C 原子的距离相等, 都为 2.21\AA , $C_{20}H_{20}$ 的笼中心到 C 原子的距离相等, 都为 2.18\AA ^[9]. 因此, $C_{20}F_{20}$ 笼与 $C_{20}H_{20}$ 笼相比发生了轻微膨胀, 可见, F 原子对碳笼的拉伸作用大于 H 原子对碳笼的拉伸作用. 内掺原子 Li, Na, Be 和 Mg 之后, R_{M-C} 分别为 $2.23, 2.25, 2.24$ 和 2.26\AA . 在 $C_{20}F_{20}$ 的基础上增加了 $0.90\%, 1.81\%, 1.36\%$ 和 2.26% , 可见随着内掺原子序数的增加, 碳笼膨胀得越来越厉害.

表 1 $C_{20}H_{20}$, $C_{20}F_{20}$ 和 $MC_{20}F_{20}$ 的平均 C—C 键长 (R_{C-C}), 平均 C—F 键长 (R_{C-F}), 平均 C—H 键长 (R_{C-H}), 平均 M —C 键长 (R_{M-C})

分子	$R_{C-C}/\text{\AA}$	R_{C-F} 或 $R_{C-H}/\text{\AA}$	$R_{M-C}/\text{\AA}$
$C_{20}H_{20}$	1.56	1.10	2.18
$C_{20}F_{20}$	1.58	1.37	2.21
$LiC_{20}F_{20}$	1.59	1.38	2.23
$NaC_{20}F_{20}$	1.61	1.38	2.25
$BeC_{20}F_{20}$	1.60	1.38	2.24
$MgC_{20}F_{20}$	1.61	1.38	2.26

表 2 列出了 $C_{20}H_{20}$, $C_{20}F_{20}$ 和 $MC_{20}F_{20}$ ($M = Li, Na, Be$ 和 Mg) 的最高占据轨道能 (E_{HOMO}), 最低未占据轨道能 (E_{LUMO}), 以及 HOMO 和 LUMO 之间的能隙 (E_g), 掺杂能 (ΔE), 其定义为^[20]

$$\Delta E = (E_{C_{20}F_{20}} + E_M) - E_{MC_{20}F_{20}}, \quad (1)$$

其中 $E_{MC_{20}F_{20}}$ 为 $MC_{20}F_{20}$ 的总能量, $E_{C_{20}F_{20}}$ 为空笼 $C_{20}F_{20}$ 的总能量, E_M 为 M 原子的能量. 正的掺杂能 ΔE 表示合成是放热反应, 实验容易合成; 而负的 ΔE 则表明合成是吸热反应, 实验合成较困难. 从表

2 可以看出, 所有 $MC_{20}F_{20}$ 的掺杂能都为负值, 表明掺杂过程均为吸热反应, $MC_{20}F_{20}$ 需要在一定的实验条件下才能被成功合成. ΔE 随着内掺原子序数的增加而减小, 其中 $LiC_{20}F_{20}$ 的 ΔE 最大, 为 -2.96 eV, $MgC_{20}F_{20}$ 的 ΔE 最小, 为 -7.63 eV. 说明 $MC_{20}F_{20}$ ($M = Li, Na, Be, Mg$) 随着内掺原子序数的增加, 合成反应所需要吸收的热量越来越多, 成功合成的可能性逐渐降低. 类似地, 在 $C_{20}H_{20}$ 中内掺 M 原子时的 ΔE 与 $C_{20}F_{20}$ 有着相同的规律^[9].

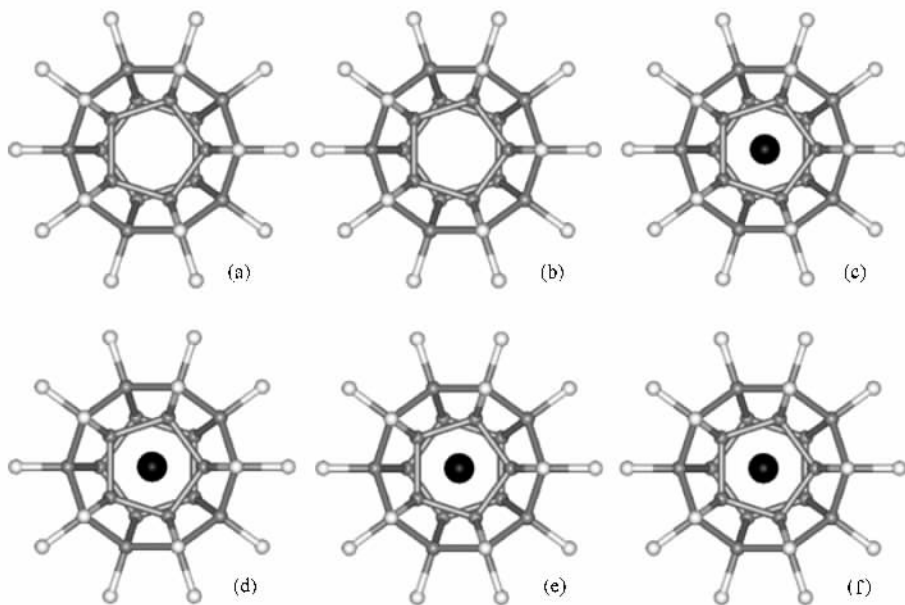


图 1 (a) $C_{20}H_{20}$ (b) $C_{20}F_{20}$ (c) $LiC_{20}F_{20}$ (d) $NaC_{20}F_{20}$ (e) $BeC_{20}F_{20}$ (f) $MgC_{20}F_{20}$ 优化几何结构

接下来考虑所有结构的能隙, 因为能隙决定了富勒烯笼子的运动学稳定性^[21]. 计算得到 C_{20} 和 $C_{20}F_{20}$ 的 E_g 分别为 1.17 和 3.67 eV, 其中, C_{20} 的 E_g 小于 C_{60} 的 E_g (1.66 eV), 说明 C_{20} 的运动学稳定性小于 C_{60} . 而 $C_{20}F_{20}$ 的 E_g 远大于 C_{60} 的能隙, 在 C_{20} 能隙的基础上增加了两倍还多. 说明: 完全氟化 $C_{20}F_{20}$ 比 C_{20} 运动学稳定性有了很大地提高. 同时, 计算得到 $C_{20}H_{20}$ 的 E_g 为 5.91 eV, 比 $C_{20}F_{20}$ 的 E_g 大 2.24 eV. 意味着氢化富勒烯的运动学稳定性要大于氟化富勒烯. $C_{20}F_{20}$ 内掺原子 Li, Na, Be 和 Mg 之后, $MC_{20}F_{20}$ 的 E_g 都有所降低. 值得注意的是, 内掺 Li 和 Na 两种碱金属后的 E_g 非常小, 分别为 0.16 和 0.20 eV, 而内掺 Be 和 Mg 两种碱土金属后的 E_g 分别为 1.96 和 1.87 eV, 大于 C_{60} 的 E_g . 我们知道, Li 和 Na 属于第 I A 族, Be 和 Mg 属于第 II A 族. 说明不同主族的原子

内掺到 $C_{20}F_{20}$ 中所形成的内掺衍生物的运动学稳定性截然不同. 这应该引起实验研究者的关注.

表 2 $C_{20}H_{20}$, $C_{20}F_{20}$ 和 $MC_{20}F_{20}$ 的 E_{HOMO} , E_{LUMO} , 能隙 (E_g), 掺杂能 (ΔE)

分子	E_{HOMO}/eV	E_{LUMO}/eV	E_g/eV	$\Delta E/eV$
$C_{20}H_{20}$	-6.16	-0.25	5.91	—
$C_{20}F_{20}$	-8.96	-5.29	3.67	—
$LiC_{20}F_{20}$	-5.47	-5.31	0.16	-2.96
$NaC_{20}F_{20}$	-5.11	-4.99	0.20	-5.55
$BeC_{20}F_{20}$	-7.67	-5.702	1.96	-4.68
$MgC_{20}F_{20}$	-6.36	-4.485	1.87	-7.63

3.2. 电子性质

图 2 给出了 $C_{20}F_{20}$ 和 $MC_{20}F_{20}$ 的能级图. 在这里能量差在 0.05 eV 以内的能级被看作是简并的, 简

并度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.从图2中不难发现:所有 $MC_{20}F_{20}$ 的HOMO-1能级与 $C_{20}F_{20}$ 的HOMO都非常接近.对于内掺Li和Na两种碱金属原子而言,它们的HOMO与HOMO-1之间能级差分别为3.63和3.89 eV,与 $C_{20}F_{20}$ 的能隙3.67 eV非常接近. $LiC_{20}F_{20}$ 和 $NaC_{20}F_{20}$ 的HOMO简并度都为1,且它们的HOMO-1及其以下能级分布与 $C_{20}F_{20}$ 的HOMO及其以下能级分布大致保持一致.因此,可以推知:Li和Na原子的一个价电子直接填充到 $C_{20}F_{20}$ 的LUMO上,使得

$C_{20}F_{20}$ 的LUMO变成 $LiC_{20}F_{20}$ 和 $NaC_{20}F_{20}$ 的HOMO, $C_{20}F_{20}$ 的HOMO变成 $LiC_{20}F_{20}$ 和 $NaC_{20}F_{20}$ 的HOMO-1.然而,内掺Be和Mg两种碱土金属原子后, $BeC_{20}F_{20}$ 和 $MgC_{20}F_{20}$ 的LUMO与HOMO-1之间的能级差分别为3.40和4.64 eV,与 $C_{20}F_{20}$ 的能隙3.67 eV较为接近.最后,我们发现在 $LiC_{20}F_{20}$ 和 $NaC_{20}F_{20}$ 的HOMO附近出现了一些杂质能级,而在 $BeC_{20}F_{20}$ 和 $MgC_{20}F_{20}$ 的HOMO附近没有杂质能级,进一步说明不同主族的原子掺杂到 $C_{20}F_{20}$ 之后所形成的内掺衍生物的性质截然不同.

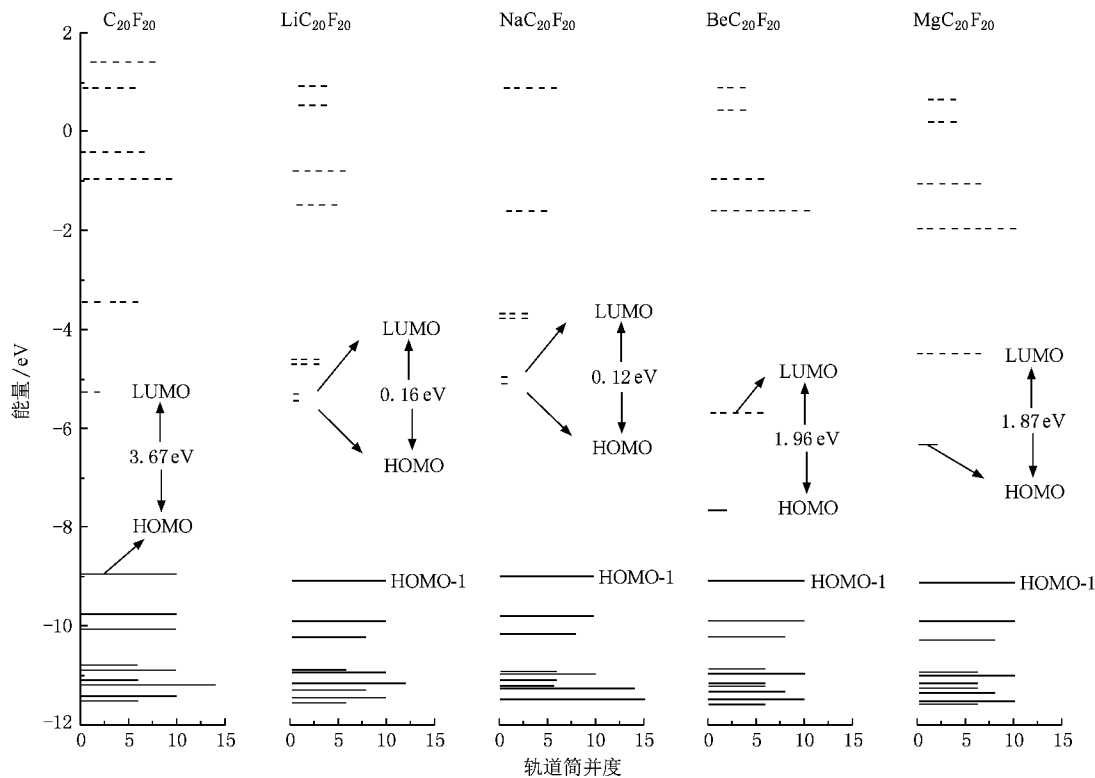


图2 $C_{20}F_{20}$ 和 $MC_{20}F_{20}$ 的能级分布

图3给出了 $C_{20}F_{20}$, $MC_{20}F_{20}$ ($M = Li, Na, Be$ 和 Mg)的整体态密度以及 M 和 $C_{20}F_{20}$ 的局部态密度.态密度图是通过离散能级的高斯展开获得,展开系数为0.007Ha.本文取HOMO为费米能级(E_f),并将其定为能量零点.首先,分析一下 $LiC_{20}F_{20}$ 的态密度,发现Li原子的局部态密度在费米能级以下 $-0.75 \sim -0.55$ Hartree($1 \text{ Hartree} = 27.21 \text{ eV}$)之间和费米能级附近有峰值.说明Li原子和 $C_{20}F_{20}$ 笼子在此区间存在轨道混合. $LiC_{20}F_{20}$ 与 $C_{20}F_{20}$ 的整体态密度有一个错位, $LiC_{20}F_{20}$ 整体态密度的下移,其实是费米能级的上移,而 $LiC_{20}F_{20}$ 的HOMO和 $C_{20}F_{20}$ 空笼

的LUMO接近,说明Li内掺到 $C_{20}F_{20}$ 中后,空笼 $C_{20}F_{20}$ 的LUMO直接被外来电子占据,使空笼 $C_{20}F_{20}$ 的LUMO变成了 $LiC_{20}F_{20}$ 的HOMO.这个电子的来源可能有两种情况:一是 $C_{20}F_{20}$ 笼子自身低能级上的电子在内掺Li原子之后跃迁到LUMO上,形成了 $LiC_{20}F_{20}$ 的HOMO;二是内掺Li原子之后,Li的一个电子转移到空笼 $C_{20}F_{20}$ 的LUMO上,形成了 $LiC_{20}F_{20}$ 的HOMO.通过对 $C_{20}F_{20}$ 的整体态密度和局部态密度分析,除错位外,费米能级以下的态密度并没有发生明显变化,并且Li的局部态密度在费米能级处出现峰值.这样可以否定第一种可能,说明 $LiC_{20}F_{20}$ 费米能

级获得的电子来源于内掺原子 Li. 与前面能级图分析的结论一致. 其次, 我们对 $NaC_{20}F_{20}$ 的态密度进行分析. Na 的局部态密度和 Li 相似, 峰值主要集中在费米能级以下 $-0.75 \sim -0.55$ Hartree 之间和费米能级附近, 说明 Na 原子和 $C_{20}F_{20}$ 笼子在此区间存在轨道混合. $NaC_{20}F_{20}$ 的整体态密度较 $C_{20}F_{20}$ 也有一个错位, 但是除错位外, $C_{20}F_{20}$ 的整体态密度和局部态密度发生了较为明显的变化, 但是仍然保持原来的大致分布, 说明 Na 原子对 $C_{20}F_{20}$ 笼子的影响比 Li 大. 对 $BeC_{20}F_{20}$ 的态密度进行分析发现: Be 的局部态密度峰值主要集中在费米能级以下 $-0.68 \sim -0.45$ Ha 之间以及费米面附近, 说明 Be 原子和 $C_{20}F_{20}$ 笼子在此区间存在轨道混合. $BeC_{20}F_{20}$ 的整体态密度较 $C_{20}F_{20}$ 同样有一个错位, 除错位外, $C_{20}F_{20}$ 的整体态密度和局部态密度发生了细微的变化. 对 $MgC_{20}F_{20}$ 的态密度进行分析发现: Mg 的局部态密度峰值主要集中在费米能级以下 $-0.73 \sim -0.50$ Ha 之间以及费米面附近, 说明 Mg 原子和 $C_{20}F_{20}$ 笼子在此区间存在轨道混合. $MgC_{20}F_{20}$ 的整体态密度较 $C_{20}F_{20}$ 不仅有一个错位, 而且 $C_{20}F_{20}$ 的整体态密度和局部态密度发生了较大变化, 在四种结构中, $MgC_{20}F_{20}$ 中 $C_{20}F_{20}$ 的局

部态密度和空笼 $C_{20}F_{20}$ 的整体态密度之间的差异最大. 通过以上分析, 可知 $MC_{20}F_{20}$ 和空笼 $C_{20}F_{20}$ 的整体态密度之间都存在一个明显的错位, 这是由于它们各自的费米能级不同. 随着内掺原子序数的增加, $MC_{20}F_{20}$ 中 $C_{20}F_{20}$ 的局部态密度和空笼 $C_{20}F_{20}$ 的整体态密度变化越来越明显, 说明原子序数越大的金属原子, 对 $C_{20}F_{20}$ 笼子的影响越大.

接下来对 $MC_{20}F_{20}$ 的 Hirshfeld 电荷布居数进行分析. $C_{20}F_{20}$ 空笼中, 每个 C 原子均带正电荷, 每个 F 原子均带负电荷, 说明电子从 C 原子转移到了 F 原子上, 原因不难理解, 因为 F 的电负性大于 C 的电负性. 通过分析发现: 掺入 M 原子形成 $MC_{20}F_{20}$ 后, Li, Na, Be 和 Mg 分别向 $C_{20}F_{20}$ 转移了 0.16, 0.29, 0.21 和 0.30 个电子, 可以看出, 随着内掺 M 原子序数的增加, M 原子向 $C_{20}F_{20}$ 笼转移的电子数也随之增加, 说明对 $C_{20}F_{20}$ 笼的影响也越来越大. 这与前面态密度分析的结论一致. 通过自旋布居数分析得知: 空笼 $C_{20}F_{20}$ 的净自旋为零, 内掺 Li, Na 碱金属得到的 $MC_{20}F_{20}$ 整个分子带有 $1\mu_B$ 的净磁矩, 表现出磁性; 内掺 Be, Mg 碱土金属得到的 $MC_{20}F_{20}$ 整个分子不带净自旋, 表现出非磁性. 该结论与 $MC_{20}H_{20}$ ($M =$

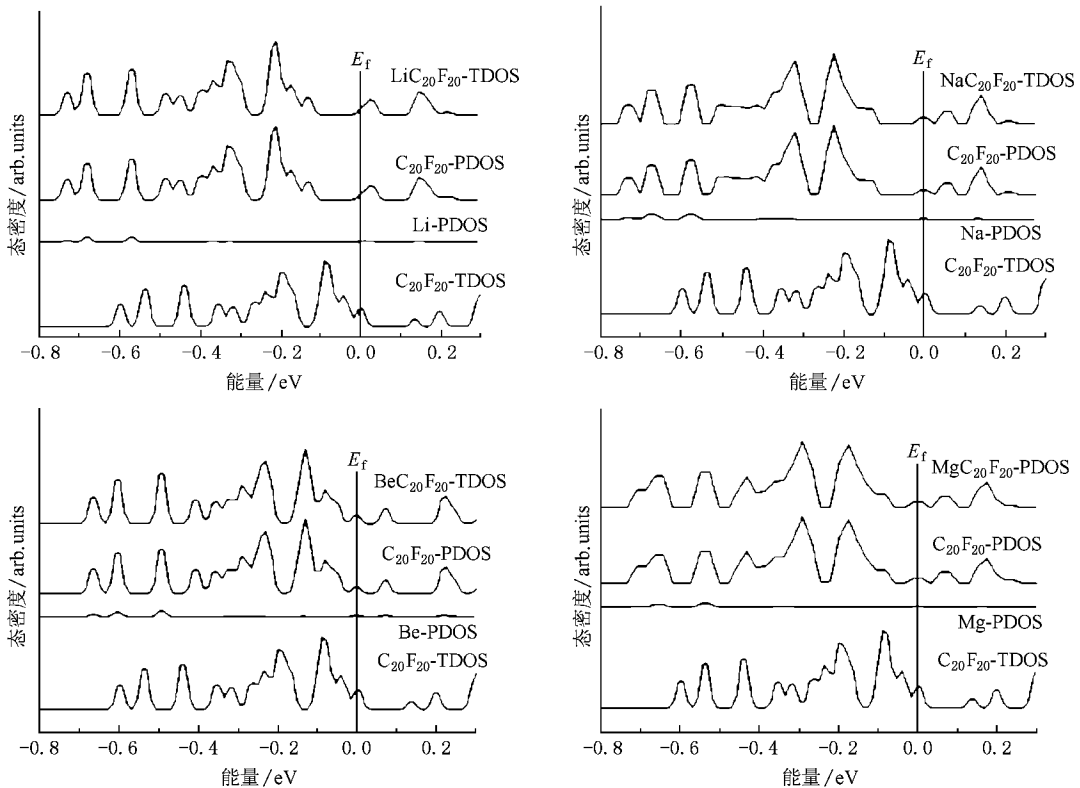


图3 $C_{20}F_{20}$ 和 $MC_{20}F_{20}$ 的整体态密度, 以及 M 和 $C_{20}F_{20}$ 的局部态密度

Li, Na, Be, Mg) 的自旋布居数分析结果一致.

最后, 我们计算了 $MC_{20}F_{20}$ 电子的垂直电离能 (VIP) 和垂直亲和能 (VEA). 垂直电离能定义为带一价正电荷结构和中性结构的总能量之差. 垂直亲和能是直接给中性结构带上一个电子, 但是保持原来的结构不变, 然后计算出它们总能量之间的差值. 表 3 列出了 $C_{20}F_{20}$ 以及 $MC_{20}F_{20}$ ($M = Li, Na, Be$ 和 Mg) 电子的垂直亲和能和垂直电离能. 由表可见: 内掺后的四种结构的垂直电离能都下降, 其中 $BeC_{20}F_{20}$ 的垂直电离能最大, 为 9.66 eV, 与 $C_{20}F_{20}$ 最为接近; 内掺 Li 和 Mg 后电子垂直亲和能变小了, 而内掺 Be 和 Na 后电子垂直亲和势变大了, 其中 $NaC_{20}F_{20}$ 的电子垂直亲和能最大, 为 5.44 eV, 在 $C_{20}F_{20}$ 的基础上增大了 58.14%. 说明其得电子能力大大增强. 我们期待以后的实验能够验证该结果.

表 3 $C_{20}F_{20}$ 和 $MC_{20}F_{20}$ 电子的垂直亲和能 (VEA) 和垂直电离能 (VIP)

分子	VEA/eV	VIP/eV
$C_{20}F_{20}$	3.44	10.92
$LiC_{20}F_{20}$	3.41	7.44
$NaC_{20}F_{20}$	5.44	7.88
$BeC_{20}F_{20}$	3.72	9.66
$MgC_{20}F_{20}$	2.55	8.33

4. 结 论

采用 DFT 中的 GGA 分析了 $C_{20}F_{20}$ 及其内掺 Li, Na, Be 和 Mg 的几何结构和电子性质. 几何结构分析发现: 随着内掺原子序数的增加, 金属原子 M 对 $C_{20}F_{20}$ 中的 C—C 键的影响越来越大, 而对 C—F 键的影响甚微. 掺杂能分析表明: $MC_{20}F_{20}$ ($M = Li, Na, Be, Mg$) 的掺杂能都为负值, 且随着内掺原子序数的增加而减小. 因此, $MC_{20}F_{20}$ 需要在一定的实验条件下才能被合成. 能级图和态密度图分析表明: M (Li 和 Na) 原子上的价电子跃迁到 $C_{20}F_{20}$ 的 LUMO 上, 使得 $C_{20}F_{20}$ 的 LUMO 变成 $MC_{20}F_{20}$ 的 HOMO, $C_{20}F_{20}$ 的 HOMO 变成 $MC_{20}F_{20}$ 的 HOMO-1. 此外, 内掺碱金属和内掺碱土金属产生了两类截然不同的能隙和磁性: 内掺碱金属的能隙非常小, 费米能级附近出现了杂质能级, 且带有 $1\mu_B$ 的净磁矩, 表现出磁性; 而内掺碱土金属的能隙则相对较大, 费米能级附近没有杂质能级, 净自旋为 0, 表现为非磁性. 内掺 Na 使得其电子垂直亲和能大大增加, 内掺 M 原子后电子垂直电离能都有所减小, 而内掺 Be 的电子垂直电离能与 $C_{20}F_{20}$ 最为接近.

[1] Prinzbach H, Weller A, Landenberger P, Wahl F, Worth J, Scott L T, Gelmont M, Olevano D, Von Issendorff B 2000 *Nature* **407** 60

[2] Cross R J, Saunders M, Prinzbach H 1999 *Org. Lett.* **1** 1479

[3] Paquette L A, Ternansky R J, Balogh D W, Kentgen G 1983 *J. Am. Chem. Soc.* **105** 5446

[4] Beckhaus H D, Riichardt C, Lagerwall D R, Paquette L A, Wahl F, Prinzbach H 1994 *J. Am. Chem. Soc.* **116** 11775

[5] Jimenez-Vazquez H A, Tamariz J, Cross R J 2001 *J. Phys. Chem. A* **105** 1315

[6] Schulman J M, Disch R L 1978 *J. Am. Chem. Soc.* **100** 5677

[7] Dixon D A, Deerfield D, Graham G D 1981 *Chem. Phys. Lett.* **78** 161

[8] Disch R L, Schulman J M 1981 *J. Am. Chem. Soc.* **103** 3297

[9] Moran D, Stahl F, Jemmis E D, Schaefer H F, Schleyer P V 2002 *J. Phys. Chem. A* **106** 5144

[10] Prinzbach H, Weber K 1994 *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **33** 2239

[11] Zhang C Y, Wu H S, Jiao H J 2007 *J. Mol. Model.* **13** 499

[12] Zhang C Y, Wu H S 2007 *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **815** 71

[13] Yildirim T, Gulseren O, Ciraci S 2001 *Phys. Rev. B* **64** 075404

[14] 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]

[15] Jiang Y L, Fu S Y, Deng K M, Tang C M, Tan W S, Huang D C, Liu Y Z, Wu H P 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3690 (in Chinese) [蒋岩玲, 付石友, 邓开明, 唐春梅, 谭伟石, 黄德财, 刘玉真, 吴海平 2008 物理学报 **57** 3690]

[16] Becke A D 1993 *J. Chem. Phys.* **98** 5648

[17] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 1396

[18] Kohn W, Sham L J 1965 *Phys. Rev.* **140** A1133

[19] Holloway J H, Hope E G, Taylor R, Langley G J, Avent A G, Dennis T J, Hare J P, Kroto H W, Walton D R M 1991 *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 966

[20] Kumar V, Kawazoe Y 2003 *Appl. Phys. Lett.* **13** 2677

[21] Ho K M, Shvartsburg A A, Pan B, Lu Z Y, Wang C Z, Wacker J G, Fye J L, Jarrold M F 1998 *Nature* **392** 582

Density functional study on the geometric and electronic properties of $MC_{20}F_{20}$ ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{Be}, \text{Mg}$)^{*}

Cao Qing-Song Deng Kai-Ming[†] Chen Xuan Tang Chun-Mei Huang De-Cai

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

(Received 23 June 2008 ; revised manuscript received 30 August 2008)

Abstract

The generalized gradient approximation (GGA) based on density functional theory (DFT) is used to analyze the geometric and electronic properties of the endohedral fullerene $MC_{20}F_{20}$ ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{Be}$, and Mg). The analysis of geometric structure indicates that the C—C bond length increases with the atomic number M , while the C—F bond length hardly changes. The doping energy of all kinds of $MC_{20}F_{20}$ is negative, indicating that the encapsulation would proceed under certain conditions. The electronic structure demonstrates that $MC_{20}F_{20}$ ($M = \text{Li}$ and Na) and $MC_{20}F_{20}$ ($M = \text{Be}$ and Mg) have different energy gaps and magnetic moments. The energy gaps of $MC_{20}F_{20}$ ($M = \text{Li}$ and Na) are very small, while the energy gaps of $MC_{20}F_{20}$ ($M = \text{Be}$ and Mg) are larger than that of C_{60} . On the other hand, the $MC_{20}F_{20}$ ($M = \text{Li}$ and Na) have $1\mu_B$ magnetic moment, whereas the magnetic moments of $MC_{20}F_{20}$ ($M = \text{Be}$ and Mg) are zero.

Keywords : $C_{20}F_{20}$, $MC_{20}F_{20}$, fullerene, geometric structure, electronic property

PACC : 6148, 7125X, 7115M

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10174039) and the Natural Science Foundation of Jiangsu Province, China (Grant No. BK2006204), the NJUST Young Scholar Research Fund (Grant No. 200705).

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