

C_{40} , C_{40}^+ , $Nb@C_{40}^+$, NbC_{39}^+ , $Nb@C_{40}H_4^+$ 的量子化学研究

葛茂发 封继康* 崔 勳

王素凡 田维全 黄旭日 李志儒

(吉林大学 理论化学计算国家重点实验室超分子结构及谱学开放实验室 长春 130023)

摘要 用量子化学从头计算方法研究了 C_{40} , C_{40}^+ , $Nb@C_{40}^+$, NbC_{39}^+ , $Nb@C_{40}H_4^+$ 的几何构型、电子结构和 C_{28} 一样, C_{40} (T_d) 基态也为 5A_2 态, 笼骨架上具有四个悬挂键. 计算结果表明 C_{40} 和 C_{40}^+ 比 NbC_{39}^+ 和 $Nb@C_{40}^+$ 稳定, 与实验结果一致.

关键词 $Nb@C_{40}^+$, NbC_{39}^+ , $Nb@C_{40}H_4^+$, 电子结构

近年来, 随着 C_{60} 等碳笼的发现^[1] 和常规量合成, 在世界范围内已经出现了研究碳笼和金属碳笼的热潮^[2,3]. 就金属和碳笼的关系而言, 已经发现有以下三种类型: (1) 内含的, 金属(M) 含于碳笼内部, 常用 $M@C_n$ 表示. (2) 外接的: M 位于碳笼的外部, 一般认为有超导性的掺杂碱金属 $C_{60}(M_3C_{60})$ 即属于这一种. (3) 骨架的: 最近几年发现更使化学家和材料科学家感兴趣的是骨架型金属碳笼, 这种化合物的金属在笼骨架上, 目前已发现又有两种类型: (1) Castleman^[4] 等发现的 Metallo - Carbohedrenes (Met - Cars), 通式为 M_8C_{12} ($M = Ti, V, Zr, Hf$ 等). (2) Metallofullerenes, 通式为 MC_n , 已发现有 NbC_n ($n > 29$), LaC_n ($n > 35$)^[5-9]. 实验发现这类金属碳笼当 n 为奇数时, 金属确实在碳笼骨架上, 形成骨架型金属碳笼, 而当 n 为偶数时, 金属在碳笼内部, 还形成内含型金属碳笼.

本文用量子化学从头计算方法对 Metallofullerenes 的代表之一, $Nb@C_{40}^+$, NbC_{39}^+ 等进行了比较研究, 计算结果表明, C_{40} 和 C_{40}^+ 比 NbC_{39}^+ 稳定, NbC_{39}^+ 比 $Nb@C_{40}^+$ 稳定, 这一结果与实验结果一致^[7,8]; C_{40} 和已被深入研究过的 C_{28} 一样, 基态都是具有 5A_2 态的 T_d 构型, 笼骨架上有四个悬挂键, 因此有可能形成 C_nH_4 , $M@C_nH_4$ 化合物^[10-14]. 由于研究碳笼(C_n) 内含的金属 M 和外接 H 对碳笼的影响, 对于深入理解这二者的成键性质有重要意义^[12], 本文也计算了 $C_{40}H_4$, $C_{40}H_4^+$, $Nb@C_{40}H_4^+$, 并与 Smalley 和 Pitzer^[11,12] 等对 C_{28} 的有关化合物的研究结果进行了对比, 发现 C_{40} 和 C_{28} 有许多相似之处.

1 理论方法

在 SGI/Elan 工作站上利用 Gaussian94 程序对 C_{40} , C_{40}^+ , $C_{40}H_4$, $Nb@C_{40}^+$, NbC_{39}^+ , $Nb@C_{40}H_4^+$ 进行了 *ab initio* 分子轨道计算, 对 Nb 采用 (3s3p4d)/[1s1p1d] 赝势基组, 同时用相应有效核势

* 男, 59 岁, 教授, 博士生导师

收稿日期: 1997-09-17, 国家自然科学基金(29890210) 资助课题

代替冻结[Kr]核^[15],对C采用了STO-3G基组.

2 结果与讨论

C_{40} , C_{40}^+ , $C_{40}H_4$, $Nb@C_{40}^+$, NbC_{39}^+ , $Nb@C_{40}H_4^+$ 优化的几何构型示于图1中,表1~6分别给出了这几种化合物的几何参数,重叠布居和 Mulliken 电荷分布.

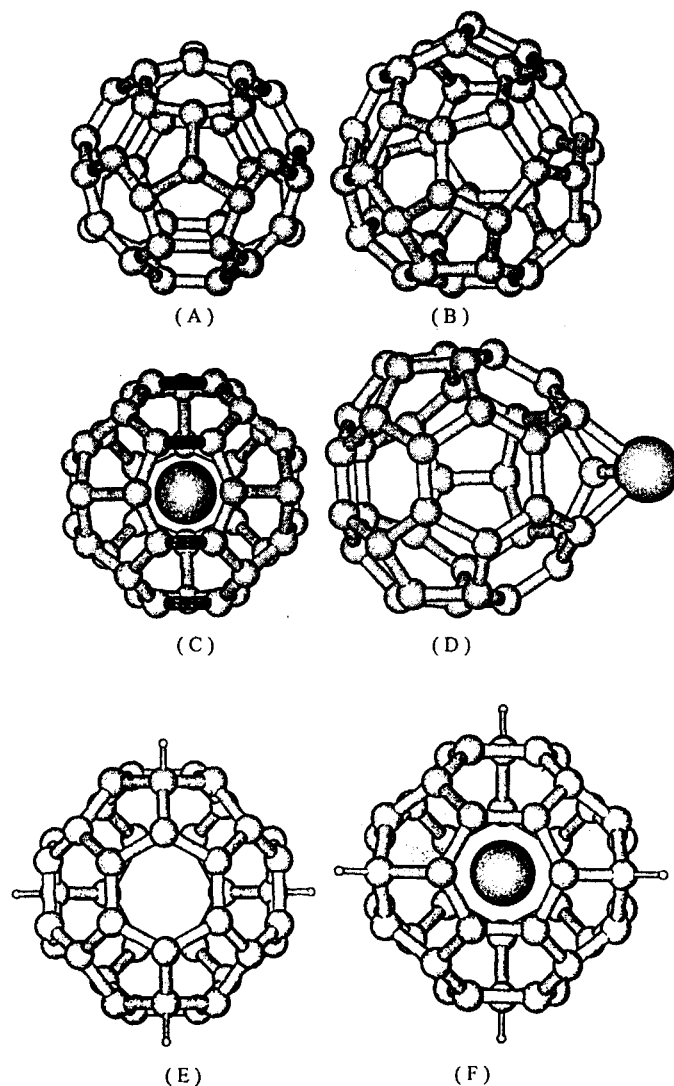


图1 优化的几何构型

(A) $C_{40}(T_d)$; (B) $C_{40}^+(C_{3v})$; (C) $Nb@C_{40}^+$; (D) NbC_{39}^+ ; (E) $C_{40}H_4$; (F) $Nb@C_{40}H_4^+$

2.1 C_{40} , C_{40}^+

$C_{40}(T_d)$ 有12个五元环,10个六元环,有三类不同原子,离中心最远的一类原子记作

C(I), 是三个五元环交点, 共 4 个原子, 构成一个正四面体. 第二类原子 C(II) 是与 C(I) 直接相连的 12 个碳原子; 第三类原子 C(III) 包括其余的 24 个碳原子, 这类原子离中心距离最近.

表 1 $C_{40}(T_d)$ 的几何参数(nm)、重叠布居和 Mulliken 电荷分布

$C_{40}(T_d)$	键长	重叠布居	电荷
C—C	0.1491	0.3891	C(I) 0.03246
C—C	0.1413	0.4860	C(II) -0.01086
C—C	0.1519	0.3973	C(III) 0.00002
C—C	0.1404	0.4891	

$C_{40}(T_d)$ 的基态和 $C_{28}(T_d)$ 一样, 都是 5A_2 态, 四个单电子分别占据 $9a_1, 19t_2$ 轨道, HOMO, LUMO 均由 C 的 2p 轨道组成, HOMO - LUMO 能隙为 6.622 eV.

$C_{40}(T_d)$ 中三类原子 C(I), C(II), C(III) 上自旋密度分别为 1.0032, -0.0941, 0.0465, 这表明四个单电子在 4 个 C(I) 原子上, 即 $C_{40}(T_d)$ 中确实存在 4 个悬挂键, 因此在 4 个 C(I) 原子上连上 4 个 H 原子形成 $C_{40}H_4$, 应对碳笼稳定性有利. 计算得到 $C_{40}H_4$ 和 $C_{40}(T_d)$ 的平均结合能分别为 5.662 和 5.199 eV/atom, 确实 $C_{40}H_4$ 更稳定. 我们也计算了 C_{40}^{4+} 和用 4 个 N 原子取代 C_{40} 中 4 个 C(I) 原子得到的 $C_{36}N_4$, 均得到 1A_1 态稳定构型.

表 2 $C_{40}H_4$ 的几何参数(nm)、重叠布居和 Mulliken 电荷分布

$C_{40}H_4$	键长	重叠布居	电荷
C—C	0.1523	0.3755	C(I) -0.0599
C—C	0.1407	0.4915	C(II) 0.0059
C—C	0.1516	0.3956	C(III) -0.0054
C—C	0.1405	0.4892	H 0.0744
C—H	0.1092	0.3743	

保持 T_d 对称性的 C_{40}^{4+} , 电子态为 2T_2 , 易发生 Jahn - Teller 畸变. 不限制 C_{40}^{4+} 在 T_d 对称性下, 优化得到具有 C_{3v} 对称性和 2A_1 态的 C_{40}^{4+} , 由 HF 能量可得出稳定性为 $C_{40}(T_d) > C_{40}(C_{3v}), C_{40}^{4+}(C_{3v}) > C_{40}^{4+}(T_d)$. 从平均结合能数据也可以得到这一结果, $C_{40}(T_d), C_{40}(C_{3v}), C_{40}^{4+}(C_{3v}), C_{40}^{4+}(T_d)$ 的平均结合能分别为 5.199, 5.134, 5.074, 5.069 eV/atom.

表 3 $C_{40}^{4+}(C_{3v})$ 的几何参数(nm)、重叠布居、Mulliken 电荷分布和自旋密度分布

键长		重叠 布居	电荷	自旋 密度	键长		重叠 布居	电荷	自旋 密度
C—C	0.1493	0.3884	0.0541	0.9847	C—C	0.1520	0.3964	0.0337	0.0019
C—C	0.1414	0.4670	0.0713	0.1543	C—C	0.1401	0.4937	0.0305	0.0185
C—C	0.1456	0.4108	0.0214	-0.0225	C—C	0.1529	0.3934		
C—C	0.1418	0.4825	0.0108	-0.0981	C—C	0.1386	0.5105		
C—C	0.1444	0.4556	-0.0028	-0.1490	C—C	0.1517	0.3964		
C—C	0.1459	0.4404	0.0155	-0.0215	C—C	0.1363	0.5322		
C—C	0.1418	0.4830	0.0221	0.1104					

2.2 Nb@C₄₀⁺

内含型金属碳笼 Nb@C₄₀⁺, Nb 原子位于 C₄₀ 笼的中心, 整个分子为 T_d 构型, 电子态为 1A_1 , HOMO, LUMO 分别为 $19t_2$, $20t_2$, 均由 Nb 的 $4d5p$ 轨道和 C $2p$ 轨道组成, HOMO - LUMO 能隙为 5.568 eV.

表 4 Nb@C₄₀⁺ 的几何参数(nm)、重叠布居和 Mulliken 电荷分布

Nb@C ₄₀ ⁺	键长	重叠布居	电荷
C—C	0.1433	0.4679	Nb 1.19288
C—C	0.1448	0.4525	C(I) -0.00955
C—C	0.1514	0.3959	C(II) 0.00445
C—C	0.1392	0.5113	C(III) -0.00867

由表 4 的 Mulliken 电荷分布可看出, Nb@C₄₀⁺ 中正电荷主要集中在 Nb 原子上, C₄₀ 笼上电荷为 -0.1929, 表明 Nb 上部分负电荷向 C₄₀ 笼转移了. 这和 Pitzer^[12] 等计算的 Hf@C₂₈ 的结果相似, Pitzer^[12] 等的计算结果表明 Hf@C₂₈ 中 Hf 上电荷为 +0.16, 即 C₂₈ 笼上带 0.16 个负电荷. 计算得到 Nb@C₄₀⁺ 中, 中心的 Nb 原子与 6 个 C(III) 原子组成的六边形中心距离为 0.1975 nm, 表明 Nb 与 C₄₀ 笼有一定的相互作用, 加入 Nb 原子对 C₄₀ 笼的影响可从 C₄₀ 笼中各类碳原子与中心距离及电荷分布的变化来看出, Nb 加入后, C(I) 和 C(III) 两类原子距中心距离均减小了(分别由 0.3216 nm, 0.2829 nm 变为 0.3184 nm 和 0.2821 nm). 而 C(II) 原子距中心距离则由 0.2967 nm 变为 0.3004 nm; 从电荷分布来看, C(I), C(II), C(III) 三类原子电荷均发生了正负号的改变, 分别由 0.03246, -0.01086, 0.00002 变为 -0.00955, 0.00445 和 -0.00867. 从 C₄₀⁺ (T_d) 和 Nb@C₄₀⁺ 的平均结合能分别为 5.069 eV/atom 和 4.771 eV/atom 及表 7 结合能数据可看出 Nb 加入使 C₄₀ 稳定性降低了. 在实验上, 内含型金属碳笼确实比碳笼更难得到.

2.3 NbC₃₉⁺

和内含的金属碳笼不同, 近来 Jarrold^[5~9] 等在实验上又得到了金属在碳笼骨架上的骨架型金属碳笼 NbC_n ($n > 29$), LaC_n ($n > 35$) (其中 n 为奇数). 而且实验表明 MC_{2n-1}⁺ 比 M@C_{2n}⁺ (M = Nb, La) 更稳定一些^[7,8]. 因此我们又研究了 NbC₃₉⁺.

表 5 NbC₃₉⁺ (C_{3v}) 的几何参数(nm)、重叠布居和 Mulliken 电荷分布.

	键长	重叠布居	电荷		键长	重叠布居	电荷
Nb—C	0.2072	0.3406	Nb 0.3811	C—C	0.1510	0.4160	C 0.0292
C—C	0.1412	0.4695	C 0.0683	C—C	0.1408	0.4870	C 0.0281
C—C	0.1458	0.4080	C -0.0162	C—C	0.1521	0.3973	
C—C	0.1450	0.4561	C 0.0079	C—C	0.1380	0.5138	
C—C	0.1442	0.4547	C -0.0109	C—C	0.1513	0.3972	
C—C	0.1459	0.4399	C 0.0016	C—C	0.1358	0.5354	
C—C	0.1417	0.48224	C 0.0157				

从表 3 可看出, C₄₀⁺ (C_{3v}) 中有一个碳原子上自旋密度特别大(为 0.9847), 这个原子是向笼外突出的, 即距中心最远的原子. 应是最易于被 Nb 取代而形成 NbC₃₉⁺ 的原子, Nb 取代其它碳原

子对碳笼整体结构破坏性更大,所以可能性较小.

计算的 NbC_{39}^+ (C_{3v}) 具有 1A_1 态, 其 HOMO 为 $26a_1$, 由 Nb 的 $4d5s$ 和 C 的 $2p$ 轨道组成, LUMO 为 $40e$, 由 Nb 的 $4d5p$ 和 C_{2p} 轨道组成, HOMO - LUMO 能隙为 5.4445eV .

NbC_{39}^+ 中 Nb 与其直接相连的三个 C 原子形成了三个 Nb—C 单键, 键长 0.2072nm , 重叠布居 0.3406 ; 从电荷分布来看, 与 $\text{Nb}@C_{40}^+$ 不同, NbC_{39}^+ 中 Nb 上电荷仅为 0.3811 , 其余正电荷被分散到了整个碳笼上.

NbC_{39}^+ , $\text{Nb}@C_{40}^+$ 的平均结合能分别为 4.858eV/atom , 4.771eV/atom , $C_{40}^+(T_d) + \text{Nb} \rightarrow \text{Nb}@C_{40}^+$ 和 $C_{40}^+(T_d) + \text{Nb} - \text{C} \rightarrow \text{NbC}_{39}^+$ 的结合能分别为 -7.129eV 和 -6.927eV . 据此判断稳定性顺序应为 $\text{NbC}_{39}^+ > \text{Nb}@C_{40}^+$, 这一计算结果与实验证明的 MC_{2n-1}^+ 比 $\text{M}@C_{2n}^+$ 比更稳定的结果是相符的^[7,8].

2.4 $\text{Nb}@C_{40}\text{H}_4^+$

为了解 C_{40} 笼内含金属同时外接氢时 C_{40} 笼的变化情况, 我们进一步研究了 $\text{Nb}@C_{40}\text{H}_4^+$, 计算的 $\text{Nb}@C_{40}\text{H}_4^+$ 的电子态为 1A_1 , HOMO 为 $10e$ 轨道, 由 Nb $4d$ 和 C $2p$ 轨道组成, LUMO 为 $10a_1$, 由 Nb $5s$ 和 C $2s2p$, H $1s$ 轨道组成, HOMO - LUMO 能隙为 7.517eV . 和 C_{40} 相比, $\text{Nb}@C_{40}\text{H}_4^+$ 中三类碳原子离中心距离都增大了 (分别由 0.3216nm , 0.2967nm , 0.2829nm 变为 0.3322nm , 0.2983nm , 0.2836nm). 从电荷分布来看, Nb 上电荷为 $+0.9994$, 比 $\text{Nb}@C_{40}^+$ 中 Nb 上正电荷 ($+1.1929$) 要小; H 上电荷为 $+0.1079$, 比 $C_{40}\text{H}_4$ 中 H 上电荷 ($+0.0744$) 要大, 整个 C_{40} 笼上带 -0.4310 电荷. 和 C_{40} 笼相比, 三类碳原子的电荷也发生了正负号的改变 (见表 6). 由表 7 可看出在 $\text{Nb}@C_{40}$ 上引入 H, 稳定性升高 ($4\text{H} + \text{Nb}@C_{40}^+ \rightarrow \text{Nb}@C_{40}\text{H}_4^+$ 结合能 22.99eV); 在 $C_{40}\text{H}_4^+(T_d)$ 中加入 Nb, 稳定性降低 [$\text{Nb} + C_{40}\text{H}_4^+(T_d) \rightarrow \text{Nb}@C_{40}\text{H}_4^+$ 结合能 -3.536eV]; 在 C_{40}^+ 中心加入 Nb, 同时外接上 H, 稳定性提高. [$4\text{H} + \text{Nb} + C_{40}^+(T_d) \rightarrow \text{Nb}@C_{40}\text{H}_4^+$ 结合能 15.86eV]. 由表 7 与文献^[12]计算结果的对比, 可看出在内涵和外接碳笼化合物的稳定性上, C_{40} 和 C_{28} 有相同的规律性.

表 6 $\text{Nb}@C_{40}\text{H}_4^+$ 的几何参数(nm)、重叠布居和 Mulliken 电荷分布.

	键长	重叠布居	电荷
C—C	0.1527	0.3793	Nb 0.9994
C—C	0.1414	0.4938	C(I) -0.0621
C—C	0.1531	0.3891	C(II) 0.0032
C—C	0.1414	0.4908	C(III) -0.0092
C—H	0.1094	0.3723	H 0.1079

表 7 结合能(BE)(单位 eV)

BE *		BE	
$4\text{H} + C_{28} \rightarrow C_{28}\text{H}_4$	14.5	$4\text{H} + C_{40}^+(T_d) \rightarrow C_{40}\text{H}_4^+(T_d)$	19.399
$\text{Hf} + C_{28} \rightarrow \text{Hf}@C_{28}$	-0.408	$\text{Nb} + C_{40}^+(T_d) \rightarrow \text{Nb}@C_{40}^+$	-7.129
$4\text{H} + \text{Hf}@C_{28} \rightarrow \text{Hf}@C_{28}\text{H}_4$	4.17	$4\text{H} + \text{Nb}@C_{40}^+ \rightarrow \text{Nb}@C_{40}\text{H}_4^+$	22.99
$\text{Hf} + C_{28}\text{H}_4 \rightarrow \text{Hf}@C_{28}\text{H}_4$	-10.8	$\text{Nb} + C_{40}\text{H}_4^+(T_d) \rightarrow \text{Nb}@C_{40}\text{H}_4^+$	-3.536
$4\text{H} + \text{Hf} + C_{28} \rightarrow \text{Hf}@C_{28}\text{H}_4$	3.76	$4\text{H} + \text{Nb} + C_{40}^+(T_d) \rightarrow \text{Nb}@C_{40}\text{H}_4^+$	15.86

* 为文献^[12]中给出值.

本文用量子化学从头计算方法研究了 C_{40} , $Nb@C_{40}^+$, NbC_{39}^+ 及相关化合物, 计算结果表明, C_{40} 基态是 T_d 构型的 5A_2 态, 笼骨架上有四个单电子, 从而有四个悬挂键, 既可以形成内含型化合物 $Nb@C_{40}$, 也可以形成外接型化合物 $C_{40}H_4$, 还可以形成内含加外接型化合物 $Nb@C_{40}H_4$, C_{40} 上的一个 C 原子也可以被 Nb 取代形成 NbC_{39} . C_{40} 和 C_{40}^+ 比 NbC_{40}^+ 稳定, NbC_{40}^+ 比 $Nb@C_{40}^+$ 稳定. 理论与实验结果一致.

References

- 1 H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature*, **1985**, 162, 318.
- 2 Feng Ji - Kang, *Youji Huaxue*, **1992**, 12, 567; **1993**, 13, 25 (in Chinese).
- 3 Feng Ji - Kang, *University Chemistry*, **1995**, 10, 21 (in Chinese).
- 4 B. C. Guo, K. P. Kerns, A. W. Jr. Castleman, *Science*, **1992**, 225, 1411.
- 5 David E. Clemmer, Joanna M. Hunter, Konstantin B. Shellmov, Martin F. Jarrold, *Nature*, **1994**, 372, 248.
- 6 Konstantin B. Shellmov, David E. Clemmer, Martin F. Jarrold, *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98, 12819.
- 7 David E. Clemmer, Martin F. Jarrold, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 8841.
- 8 Konstantin B. Shellmov, David E. Clemmer, Martin F. Jarrold, *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99, 11376.
- 9 Konstantin B. Shellmov, David E. Clemmer, Martin F. Jarrold, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, 567.
- 10 Oliver D. Hablerlen, Notker Rosch, Brett I. Dunlap, *Chem. Phys. Lett.*, **1992**, 200, 418.
- 11 Ting Guo, Richard E. Smalley, Gustavo E. Scuseria, *J. Chem. Phys.*, **1993**, 99, 352.
- 12 Debbie Fu - Tai Tuan, Russell M. Pitzer, *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 6277.
- 13 Feng Ji - Kang, Tian Wei - Quan, Teng Qi - Wen, Sun Jia - Zhong, *Chem. J. Chinese Univ.*, **1995**, 16, 1265 (in Chinese).
- 14 Feng Ji - Kang, Tian Wei - Quan, Teng Qi - Wen, Sun Jia - Zhong, *Acta Chimica Sinica*, **1996**, 54, 644 (in Chinese).
- 15 P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, **1985**, 82, 270.

Quantum Chemical Study of C_{40} , C_{40}^+ , $Nb@C_{40}^+$, NbC_{39}^+ , $Nb@C_{40}H_4^+$

GE Mao – Fa FENG Ji – Kang* Cui Meng Wang Su – Fan

TIAN Wei – Quan HUANG Xu – Ri LI Zhi – Ru

(The National Key Laboratory of Theoretical and Computational Chemistry

The Key Laboratory for Supramolecular Structure and Spectroscopy, Jilin University, Changchun, 130023)

Abstract *Ab initio* Hartree – Fock calculations were performed on the equilibrium geometries and electronic structures of a series of endohedral, exohedral and endohedral – exohedral complexes of C_{40} . The $C_{40}(T_d)$ cage is found to have four unpaired electrons with a 5A_2 open – shell ground state and have four dangling bonds. $C_{40}(T_d)$ behaves as a sort of hollow superatom with an effective valence of 4, both toward the outside and inside of the carbon cage, so it is possible to form the endohedral metallofullerene $Nb@C_{40}$, exohedral complex $C_{40}H_4$ and endohedral – exohedral complex $Nb@C_{40}H_4$ from C_{40} . From the values of binding energies per atom, it's found that $C_{40}(T_d)$ is more stable than $C_{40}(C_{3v})$, while $C_{40}^+(C_{3v})$ is more stable than $C_{40}^+(T_d)$. In networked metallofullerenes NbC_{39}^+ , Nb is connected directly with three carbon atom, forming three Nb – C single bonds with the Nb atom protruding from the surface of the carbon cage. Our Calculated results show that C_{40} and C_{40}^+ are more stable than NbC_{39}^+ , and NbC_{39}^+ is more stable than $Nb@C_{40}^+$. The results are consistent with the experimental results. Through the comparison of the C_{40} series clusters with the C_{28} and related compounds, we have found that there are many similarities between C_{40} and C_{28} . Our calculated results may shed light on other endohedral and exohedral complexes of fullerenes and networked type metallofullerenes in general.

Keywords $Nb@C_{40}^+$, NbC_{39}^+ , $Nb@C_{40}H_4^+$, electronic structure