

用 *ab initio* 方法研究 C_{28} 的电子态和成键特征*

黄春晖

(福州大学电子科学与应用物理系 福州 350002)

李俊

(福州大学化学系 福州 350002)

摘要 本文运用 *ab initio* 自洽场方法, 计算确定 C_{28} 、 $C_{28}C_4$ 、 $C_{28}H_4$ 和 $C_{28}@C$ 等基团的优化分子构型. 在此基础上, 计算各基团的总能量、能级排列、电子态分布. 用结合能分析基团的稳定性, 认为 C_{28} 、 $C_{28}C_4$ 和 $C_{28}H_4$ 是稳定的基团. 通过分析成键特征与能隙的关系, 发现对基团能隙值影响最大的是处于 T_d 群角隅上的碳原子的成键状态. 由 C_{28} 基元构成的超金刚石结构将具有宽带半导体性质, 其能隙在 3 eV 左右.

PACC: 6146, 3640, 3120G

1 引言

富勒烯及其化合物是一系列具有独特结构和多样性的新型碳笼材料. 从发现 C_{60} 至今的 10 多年里, 已经在材料制备、性能测试、机理研究等方面取得丰硕成果, 并使有关富勒烯的研究成为一门新的学科^[1,2]. 在富勒烯系列材料中, 有两类材料是人们最感兴趣的: 一类是 C_{60} 及其化合物, 现已确认掺入适量的碱金属后, C_{60} 具有高温超导性和有机磁性^[3,4]. 另一类是 C_{28} 及其超金刚石结构材料. C_{28} 是采用激光蒸发石墨获得的最小富勒烯分子^[5]. 研究表明: C_{28} 处于能量较低的状态, 其稳定的分子结构具有 T_d 对称性, 位于 T_d 角隅上的碳原子存在一个悬挂键, 导致 C_{28} 游离基团的最高占据能级处于半满状态, 具有较高的化学活性^[5]. 但用 4 个氢原子饱和悬挂键或在 C_{28} 笼中心内裹一个 4 价过渡金属原子 M ($M = Ti, V, Zr, Hf, U$) 后, 可得到稳定性很高的孤立 $C_{28}H_4$ 或 $C_{28}@M$ 基团^[6,7]. 根据 C_{28} 基团的 T_d 对称性, 人们提出以 C_{28} 作为四价的超原子, 构造超金刚石结构的设想, 并且从理论上研究了这种假想固体的结构性质和电子结构, 发现其直接带隙为 1.61 eV^[8~10]. 本文用 *ab initio* 方法计算 C_{28} 、 $C_{28}H_4$ 、 $C_{28}C_4$ 和 $C_{28}@C$ 的电子态和自然杂化轨道, 分析各种基团的稳定性, 讨论电子态与

成键特征的关系, 目的在于探索 C₂₈ 固体成为半导体材料的可能性, 为实验研究提供理论依据

2 计算原理

所谓从头计算, 就是把体系的分子轨道(MO) Ψ_e 用组成体系的原子轨道(AO) $\{\Phi_i\}$ 构成. 假设体系包含 N 个电子, 其中 p 个自旋向下, q 个自旋向上 ($p + q = N$), 那么, 在自旋限制下, Ψ_e 表示为:

$$\Psi_e(x_1, x_2, \dots, x_N) = [(p + q)!]^{-\frac{1}{2}} |\Phi_1(1)\alpha(1)\Phi_2(2)\beta(2)\dots\Phi_q(2q-1)\alpha(2q-1)\Phi_q(2q)\beta(2q)\dots\Phi_p(p + q)\beta(p + q)| \quad (1)$$

其中 $p = q$ 为闭壳层体系, $p > q$ 为开壳层体系, $(p - q + 1)$ 表示自旋多重度, 对于 α 与 β 电子各自占据一套分子轨道的情况称为自旋非限制

在 Born-Oppenheimer 近似下, 体系的电子满足 Roothaan 方程:

$$\sum_{\nu=1}^N (F_{\mu\nu} - \epsilon \delta_{\mu\nu}) C_{\nu i} = 0 \quad (\mu = 1, 2, \dots, N) \quad (2)$$

其中 ϵ 为分子轨道(能级), $S_{\mu\nu} = \langle \Phi_\mu^{(1)} | \Phi_\nu^{(1)} \rangle$ 为交叠积分矩阵元, $F_{\mu\nu}$ 为 Fock 矩阵元, 可表示为:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{\text{cor}} + \sum_{\lambda=1}^N \sum_{\sigma=1}^N P_{\lambda\sigma} [\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\nu | \nu\sigma \rangle] \quad (3)$$

这里 $H_{\mu\nu}^{\text{cor}}$ 为核场下的单电子能量矩阵元, $\langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle$ 表示双电子排斥积分. 单电子密度矩阵元 $P_{\lambda\sigma}$ 定义为:

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_{i=1}^{\text{occ}} C_{\lambda i}^* C_{\sigma i} \quad (4)$$

电子能量:

$$E_e = \frac{1}{2} \sum_{\mu=1}^N \sum_{\nu=1}^N P_{\mu\nu} (F_{\mu\nu} + H_{\mu\nu}^{\text{cor}}) \quad (5)$$

电子密度函数 $\rho(r)$ 表示为:

$$\rho(r) = \sum_{\mu=1}^N \sum_{\nu=1}^N P_{\mu\nu} \Phi_\mu^*(r) \Phi_\nu(r) \quad (6)$$

方程组(2)必须进行自洽场(SCF)迭代计算才能求解. 本文运用 Gaussian94 软件, 对方程组(2)进行直接的 SCF 计算. 在 Gaussian94 软件中, 原子轨道可选用不同的 Gaussian 基组展开, 本文在结构优化计算时, 选用 STO-3G 基组, 其他计算则选用收缩型的 3-21G 基组^[11]. 计算时, 定义体系的总能量 E_{tot} 为:

$$E_{\text{tot}} = PE + EE + KE \quad (7)$$

体系的 Hartree-Fock 能量 E_{HF} 为:

$$E_{\text{HF}} = E_{\text{tot}} + NN \quad (8)$$

其中 PE 为总吸引势; EE 为电子间排斥势; NN 为核间排斥势, 用这两种能量的最小值可确定体系的稳定性

通过自洽计算可获得体系的总能量, 能级 $\{\epsilon_i\}$ 和波函数 $\{\Psi_e^{(i)}\}$. 在此基础上可以作 Mulliken 电荷聚居数分析. 也可根据文献[12]方法, 把 $\Psi_e^{(i)}$ 从原子轨道线性组合(LCAO)变

换成为键轨道线性组合(LCBO),把能量分解成占据键轨道(包括芯对,孤对和成键对)和非占据键轨道(反键和Rydberg轨道)的贡献,这些键轨道统称自然键轨道(NBO).在NBO中优选分子占据轨道,得到自然杂化轨道NHO^[13],显然,NHO更能客观地反映体系的成键特征

3 计算过程

对于C₂₈基团,根据Pederson报道的键长参数($r_a = 0.1451\text{nm}$, $r_b = 0.1430\text{nm}$, $r_p = 0.1510\text{nm}$)^[7],在T_d对称性框架下,构造如图1所示的C₂₈结构模型,它包含4个六元环和

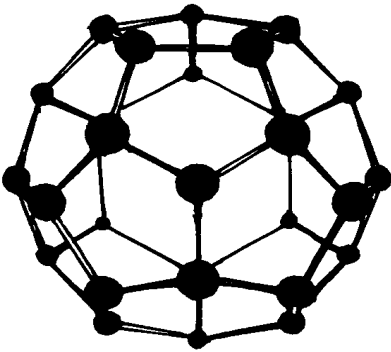


图1 C₂₈的结构模型

4个A类碳原子位于五元环交汇处,
12个B类碳原子与A类原子相邻,
余下12个为C类碳原子.

12个五元环,28个碳原子分成三类:4个A类碳原子位于T_d的角隅,每个原子与3个B类碳原子邻接,并存在一个悬挂键;12个不与A类碳原子邻接的为C类碳原子.选择中心为原点,确定各原子坐标,然后,选用收缩型3-21G基组进行直接的SCF计算,可获得基团的总能量,能级分布,M üliken电荷聚居分析等参数

把图1中的4个A类碳原子的悬挂键分别用一个H原子或膺碳原子C饱和,得到C₂₈H₄和C₂₈C₄模型.其中C₂₈C₄可用来模拟C₂₈固体基元.在C₂₈中心内裹一个碳原子,得到C₂₈@C模型.这些模型都需经过几何优化后,才能得到稳定的基团结构.在几何优化过程中,保持T_d对称性,选用STO-3G基组进行直接的SCF计算,迭代收敛后,确定力场分布,使原子沿力场作用方向位移,消除应力,得到新的几何结构.重复上述步骤,直至原子受到的

最大应力小于 $3.71 \times 10^{-11}\text{N}$,最大位移小于 $1.8 \times 10^{-4}\text{nm}$.优化结果表明:相对于C₂₈而言,C₂₈H₄和C₂₈C₄中的三类碳原子均往外弛豫,还原C₂₈往里收缩^[7].对于C₂₈@C则主要是A类碳原子往外弛豫,但仍保持笼状结构,而没有演化成金刚石结构.表1列出优化后的几何参数,其中R_A、R_B、R_C分别是三类碳原子到原点的距离,R_{A-B}表示A-B的最近邻距离,其他类推.在优化结构基础上,采用3-21G基组,做直接的SCF计算获得总能量,能级排列和M üliken电荷分布,然后计算NBO和NHO.

表1 C₂₈H₄、C₂₈C₄和C₂₈@C优化几何结构参数(nm)

距离	C ₂₈ C ₄	C ₂₈ H ₄	C ₂₈ @C
R _A	0.27044	0.26981	0.25401
R _B	0.24245	0.24230	0.24654
R _C	0.23709	0.23836	0.23796
R _{A-B} (r_a)	0.15488	0.15455	0.14696
R _{B-C} (r_b)	0.14122	0.14147	0.14331
R _{C-C} (r_p)	0.15079	0.15182	0.15121
R _{A-A} (或R _{C-C})	0.14120	0.11053	

4 结果分析与讨论

通过对几种基团做自洽场计算获得 Hartree-Fock 能量后, 就可以估算体系的结合能对于 C_{28} 和 $C_{28}C_4$ 基团, 结合能定义为:

$$E_B(C_{28}) = E_{HF}(C_{28}) - 28 \times E_{HF}(C) \quad (9a)$$

和

$$E_B(C_{28}C_4) = E_{HF}(C_{28}C_4) - 28 \times E_{HF}(C) \quad (9b)$$

结果是 $E_B(C_{28}) = -178.60\text{eV}$, 平均每个碳原子的结合能为 -6.38eV ; $E_B(C_{28}C_4) = -181.79\text{eV}$, 平均每个碳原子的结合能 -6.48eV , 说明 C_{28} 基团和 C_{28} 固体均比较稳定

对于 $C_{28}@C$ 和 $C_{28}H_4$ 基团, 结合能定义为:

$$E_B(C_{28}@C) = E_{HF}(C_{28}@C) - E_{HF}(C_{28}) - E_{HF}(C) \quad (10a)$$

和

$$E_B(C_{28}H_4) = E_{HF}(C_{28}H_4) - E_{HF}(C_{28}) - 4 \times E_{HF}(H) \quad (10b)$$

结果是 $E_B(C_{28}@C) = 4.62\text{eV}$, $E_B(C_{28}H_4) = -18.09\text{eV}$, 说明中心内裹 C 原子的 $C_{28}@C$ 是不稳定的结构, 而 $C_{28}H_4$ 却比 C_{28} 稳定得多, 每个 H 原子的结合能达 -4.52eV , 这与实验上只观察到 C_{28} 和 $C_{28}H_4$ 基团的现象相符^[5]. 至于 C_{28} 及 $C_{28}C_4$ 中碳原子的结合能小于金刚石的实验值 $7.37\text{eV}/\text{碳原子}$, 可认为 C_{28} 基团中 C-C 结合的牢固程度低于纯 sp^3 结合的金an石键

图 2 是各种基团的电子能级谱图, 能量较低的两个谱带是由碳的 $2s$ 轨道分裂而成的, 靠近最高占据能级(HOMO)的两个能量较高谱带是 s, p 电子杂化的贡献. 不同基团的能级谱图在 HOMO 和 LUMO 附近有明显区别. 对于 C_{28} 基团, 每个 A 类碳原子存在一个悬挂键, 结果是 HOMO 与 LUMO 间的能隙 E_g 仅为 0.37eV . 把 C_{28} 上的 4 个悬挂键各自用一个碳原子 C 饱和后, 能隙 E_g 变为 3.87eV . 若把此基团作为 C_{28} 固体的一个单元, 考虑到固体能带色散, 那么实际的 C_{28} 固体能隙将比 3.87eV 小一些, 这与文献[9]预期的 3.0eV 相近. $C_{28}@C$ 的能隙为 2.91eV , 但这种不稳定的结构, 实验上并未发现. $C_{28}H_4$ 是一种很稳定的分子结构, 其能隙达 8.67eV , 呈现高分子特性, 这提醒我们不能用 $C_{28}H_4$ 来模型 C_{28} 固体, 否则将产生不合实际的结果. 表 2 列出各种基团的 HOMO、LUMO、 E_g 和基态的自旋多重度, 由

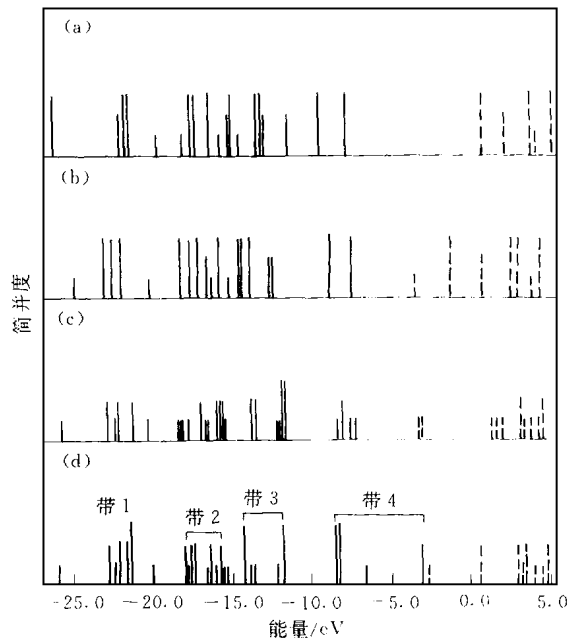


图 2 几种基团的电子能级谱图
实线为占据能级, 节线为虚拟能级
(a)~(d)依次为 $C_{28}H_4$ 基团、 $C_{28}@C$ 基团、 $C_{28}C_4$ 基团和 C_{28} 基团的电子能级谱图

表中数据得知,除 C_{28} 基团外,其他三种基团的 HOMO 的相对位移小于 0.65eV , 比 LUMO 的相对位移小得多,说明能隙变化主要由反键态的变化引起的.因此,有必要分析基团中各类原子间的结合形式

表 2 几种基团的 HOMO 和 LUMO (eV) 及自旋多重度

	C_{28}	$C_{28}C_4$	$C_{28}H_4$	$C_{28}@C$
LUMO	- 2.7342	- 3.3442	0.8106	- 4.7782
HOMO	- 3.1056	- 7.2180	- 7.8626	- 7.6912
E_g	0.3714	3.8738	8.6732	2.913
自旋多重度	3	1	1	1

通过 Mulliken 电荷聚居数分析结果表明,除在 $C_{28}H_4$ 中, C-H 键出现明显的电荷转移外,各类碳原子间的电荷转移很少,其原因在于各类碳原子的电负性相同,原子间只能以共价键形式结合.进一步作自然键轨道(NBO)和自然杂化轨道(NHO)计算表明:各类碳原子由于所处的几何位置不同,导致它们成键特征有很大的区别.表 3 列出 $C_{28}C_4$ 、 $C_{28}H_4$ 和 $C_{28}@C$ 三种基团的 NHO 的电子组分,由表中数据得知:对于 $C_{28}C_4$ 基团,A 类碳原子以 sp^2 杂

表 3 几种基团的自然杂化轨道的电子组分

	$C_{28}C_4$	$C_{28}H_4$	$C_{28}@C$
C_A-C_B	C_A 49% : (2s) 33.3%, (2p) 66.7% C_B 51% : (2s) 28.4%, (2p) 71.6%	C_A 51% : (2s) 24.3%, (2p) 75.7% C_B 49% : (2s) 28.7%, (2p) 71.3%	C_A 50% : (2s) 33.2%, (2p) 66.8% C_B 50% : (2s) 31.0%, (2p) 69.0%
$C_B-C_C(1)$ (σ 键)	C_A 49% : (2s) 35.3%, (2p) 64.7% C_C 51% : (2s) 35.6%, (2p) 64.4%	C_B 50% : (2s) 35.7%, (2p) 64.3% C_C 50% : (2s) 35.6%, (2p) 64.4%	C_B 50% : (2s) 34.4%, (2p) 65.6% C_C 50% : (2s) 35.4%, (2p) 64.6%
$C_B-C_C(2)$ (π 键)	C_B 48% : (2s) 0.3%, (2p) 99.7% C_C 52% : (2s) 0.1%, (2p) 99.9%	C_B 51% : (2s) 0.0%, (2p) 100.00% C_C 49% : (2s) 0.1%, (2p) 99.9%	C_B 54% : (2s) 0.0%, (2p) 100.00% C_C 46% : (2s) 0.1%, (2p) 99.9%
C_C-C_C	(2s) 29.2%, (2p) 70.8%	(2s) 29.0%, (2p) 71.0%	(2s) 29.0%, (2p) 71.0%

化和 B 类碳原子的 sp^3 杂化形成弯曲的 σ 键. B 类和 C 类碳原子间形成 sp^2 杂化的 σ 键,同时,如图 3 所示,两类碳原子还在六元环上,形成 p 电子占主导的共轭 p_π 键.这与文献[9]用

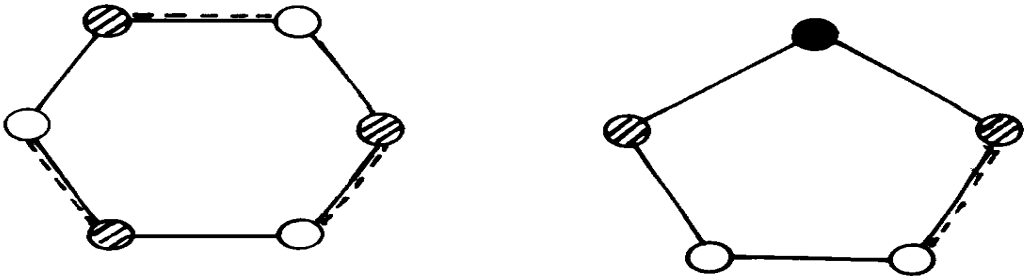


图 3 六元环和五元环的成键示意图

—A 类碳原子; —B 类碳原子; —C 类碳原子.

平面波基组计算 C_{28} 和 $(C_{28})_2$ 的结果相似 C 类碳原子间形成 $(sp^2)^{0.5}(sp^3)^{0.5}$ 的混合杂化键 $C_{28}H_4$ 与 $C_{28}C_4$ 的主要区别是: $C_{28}H_4$ 中的 A 类碳原子是以 sp^3 杂化和邻近原子结合的 这种结合比 $C_{28}C_4$ 中的 A 类原子间结合牢固, 结果使能隙变大 这说明 A 类原子的成键类型受到饱和原子的影响, 与文献[9]报道不同, NBO 分析 C_A-C 键为 sp^2 杂化占相当大比例的 $(sp^2)(sp^3)$ 混合键, 而不是纯粹的 sp^3 键 $C_{28}@C$ 与 $C_{28}C_4$ 的不同之处在于 $C_{28}@C$ 基团可分成 C_{28} 和 $@C$ 两部分, 二者间以共价配位键形成结合, 其中 C_{28} 起配位体, 而 $@C$ 起配位原子的作用, 结果使能隙变小 根据化学成键理论可以认为这种配位结合是不牢固的, 这与结合能的估算结果一致, 同时说明 C_{28} 富勒烯分子是比较稳定的 综合比较三种基团中各类碳原子的成键状态, 结果表明: 由于 B 类和 C 类碳原子成键状态基本保持不变, 因此, 可以认为 A 类碳原子的位置弛豫, 成键状态变化, 是导致不同基团能隙差别的主要根源

5 总结

通过对 C_{28} 、 $C_{28}C_4$ 、 $C_{28}H_4$ 和 $C_{28}@C$ 的分子构型优化和基团总能量, 能级排列, 电荷聚居分析乃至自然杂化轨道计算, 结合以上分析讨论, 可以得到以下结论: 1) 以结合能为判据, C_{28} 、 $C_{28}C_4$ 和 $C_{28}H_4$ 均为稳定的基团, 而 $C_{28}@C$ 则不然, 说明实验上制备 C_{28} 固体的设想, 只要措施得当, 将是可行的 实验上可以用 C_{28} 或 $C_{28}H_4$ 基团来制备 C_{28} 固体 2) NHO 分析结果表明 A 类碳原子的弛豫, 导致其几何位置和成键电子态变化, 是产生不同基团间能隙大小差别的主要根源

致谢 作者感谢周立新, 吴立明两位博士的有益讨论和工作支持

参 考 文 献

- [1] O. Gunnarson, Reviews of Mod Phys , 1997, **69**(2): 575, 以及相关文献
- [2] H. W. Kroto and D. R. M. Walton, in Chemistry of Three-Dimensional Polycyclic Molecules, edited by E. O sawa and O. Yonemitsu Verlag Chemie, Berlin, 1991.
- [3] K. Tanaka A. A. Zakhidov, K. Yoshizawa *et al* , Phys Rev , 1993- II , **B47**(12): 7554
- [4] K. Tanigaki, T. W. Ebbesen, S Saito *et al* , Nature, 1991, **352**(18): 222, K. Holczer, O. Klein, S Huang *et al* , Science, 1991, **257**(18): 1154
- [5] T. Gou, M. D. Diener, Yanhai *et al* , Science, 1992, **252**(18): 1661.
- [6] M. Feyereisen, M. Gutowski, J. Simon, J. Chem. Phys , 1992, **96**(4): 2926
- [7] M. R. Pederson, N. Laouini, Phys. Rev , 1993- II , **B48**(4): 2733
- [8] D. M. Bylander and Kleinman, Phys Rev , 1993- II , **B47**(16): 10967.
- [9] E. Kaxiras, L. M. Zeger, A. Antonelli *et al* , Phys Rev , 1994- II , **B49**(12): 8446
- [10] R. Ahlrichs, M. Bar, M. Haser *et al* , Chem. Phys Lett , 1989, **162**: 16
- [11] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel *et al* , Gaussian 94, Gaussian Inc : Pittsburgh, PA, 1994
- [12] A. E. Reed and F. Weinhold, J. Chem. Phys , 1983, **78**(6): 4066
- [13] A. E. Reed, R. B. Weinstock and F. Weinhold, J. Chem. Phys , 1985, **83**(2): 735

Electronic States and Bonding in C_{28} Fullerene Studied by *ab initio*

Huang Chunhui

(Department of Electronic Science and Applied Physics, Fuzhou University, Fuzhou 350002)

Li Junqian

(Department of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou 350002)

Received 3 December 1997, revised manuscript received 27 March 1998

Abstract By using *ab initio* self-consistent-field (SCF) method, the geometry optimizations of the C_{28} , $C_{28}C_4$, $C_{28}H_4$ and $C_{28}@C$ fullerenes are performed in T_d symmetry, then the total-energy, electronic states and charge distribution are calculated. The stability of clusters is determined with their binding energy. It is found that the C_{28} , $C_{28}C_4$ and $C_{28}H_4$ clusters are stable, but $C_{28}@C$ is not. The energy-gap value is related with the bonding states of A-like carbons located at the corners of T_d -symmetry. It should be expected that the hyperdiamond with C_{28} base belongs to wide-gap semiconductor with gap of about 3eV.

PACC: 6146, 3640, 3120G