

Mo原子嵌入对 C₃₆ 结构和性能的影响*

王丽平 韩培德 贾虎生 许并社

(太原理工大学材料科学与工程学院 太原 030024)

摘要 用密度泛函方法采用 GGA/PW91 基组对具有 D_{6h} 对称性的 C₃₆ 及其衍生物 Mo@C₃₆ 进行结构优化和性能计算, 研究 Mo@C₃₆ 稳定构型、存在的可能性及稳定性, 以及 Mo 掺杂对 C₃₆ 结构及性能的影响. 结果表明, Mo 位于 C₃₆ 主轴上偏离中心约 0.1 nm 时, Mo@C₃₆ 能量最低, 结构最稳定; Mo 掺杂引起笼的局部畸变, 但 Mo@C₃₆ 仍保持完整笼型结构, 其稳定性比 C₃₆ 有所提高. Mo 原子嵌入 C₃₆ 使其禁带宽度增大, 导电性及化学反应活性降低; 费米能级下降, 但仍处于禁带之间, 二者均属半导体性质的材料. C₃₆ 结构及性能的变化与 Mo 所处的位置及 Mo 与 C₃₆ 笼之间的电子迁移有关.

关键词 材料科学基础学科, C₃₆, Mo@C₃₆, 密度泛函, 电子结构

分类号 TB321

文章编号 1005-3093(2006)04-0431-04

Influence of Mo atom dope on structure and properties of C₃₆

WANG Liping HAN Peide JIA Husheng XU Bingshe**

(College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024)

* Supported by National Natural Science Foundation of China No.20471041 and No.90306014.

Manuscript received July 18, 2005; in revised form May 6, 2006.

** To whom correspondence should be addressed, Tel:(0351)6018843, E-mail: xubs@public.ty.sx.cn

ABSTRACT Geometries of C₃₆ (D_{6h} symmetry) and Mo@C₃₆ were optimized at GGA/PW91 level using DFT approach. Structure, stability and existence of Mo@C₃₆ were discussed; influence of the dope on structure and properties were studied. Results indicate that the energy of Mo@C₃₆ is lowest and Mo@C₃₆ is most stable when Mo is located on Z-axis, off the center about 0.1 nm. Though the dope causes local deformation, Mo@C₃₆ keeps complete cage structure. Mo@C₃₆ are more stable than C₃₆ and it has possibility of existence. Band gap is widened and conductivity and chemical reactivity is reduced. Both C₃₆ and Mo@C₃₆ can be semi-conductor material. The change of structure and properties of C₃₆ are related to location of Mo and electron transfer between dopant and cage, respectively.

KEY WORDS foundational discipline in materials science, C₃₆, Mo@C₃₆, DFT, electronic structure

1985年, Kroto等在实验中检测到了 La@C₆₀ 的质谱信息^[1]. 内嵌式金属富勒烯具有许多特殊性质, 在电子学、光学、电磁学、医药学等领域有广阔应用前景^[2~4]. 近年来, 金属富勒烯的研究主要集中于碱金属、碱土金属和部分过渡金属内包于较大碳数的富勒烯, 如 M@C₆₀(M=Na, K, La, Ca), M@C₈₀(M=Yb, La), M@C₈₂(M=Yb, La, Ca, Dy), M@C₈₄(M=Yb, Y, Sc), M@C₈₈(M=Ca, La)^[5~12]等. C₃₆ 是容易内嵌原子或分子的最小富勒烯, 其五

元环的相邻, 使其笼曲率增加, 应变能增大, 具有非同寻常的电子性能和分子成键^[13]. 1998年, Piskoti等在原有合成 C₆₀ 工艺的基础上, 找到了 C₃₆ 固体的制取-纯化方法, 制得了 D_{6h} 构型的 C₃₆ 饱和溶液、薄膜以及多晶粉末^[14]. 研究表明, C₃₆ 金属包合物可能具有良好导电性, 甚至成为超导材料^[14]. 目前, 已经研究的 M@C₃₆ 主要有 Li@C₃₆、Na@C₃₆、K@C₃₆、Mg@C₃₆、Ca@C₃₆、Be@C₃₆^[13~17]等. 研究表明, 嵌入的碱金属或碱土金属原子均可稳定存在于 C₃₆ 中心; 最低未占轨道 (LUMO) 的简并度有所增加; 能隙变大, 化学反应活性降低等^[13~17]. 本文采用 GGA/PW91 密度泛函方法对具有 D_{6h} 对称性的 C₃₆ 进行结构全优化, 并将过渡金属 Mo 原子嵌入优化后的 C₃₆ 笼内, 研究 Mo@C₃₆ 稳定构型、存在的可能性和稳定性、以及 Mo 掺杂对 C₃₆ 电子结构及性

* 国家自然科学基金 20471041 和国家自然科学基金重大研究计划 90306014 资助项目. 973 课题 (2004CB217808)
2005年7月18日收到初稿; 2006年5月6日收到修改稿.
本文联系人: 许并社, 教授

能的影响.

1 计算方法

图 1、图 2 所示的 C_{36} 分子结构具有 D_{6h} 对称性, 其笼型由 12 个五元环和 8 个六元环组成. 其中垂直于主轴 (图 2 中 Z 轴) 的上下两个六元环为平面六边形, 平行于主轴的六个六元环为扭曲六边形; 所有五元环结构都相同, 均为扭曲五边形^[13]. 本文先对具有 D_{6h} 对称性的 C_{36} 进行了结构全优化, 以确定能量最低的几何构型. 在此基础上, 再对 Mo 原子内嵌入优化后的 C_{36} 笼所形成的衍生物 $Mo@C_{36}$ 进行了结构全优化, 计算 Mo 原子处于笼内不同位置时系统的能量, 以确定 $Mo@C_{36}$ 的最优构型. 以上计算均采用以密度泛函 (DFT) 为理论基础的 Dmol³ 模块, 具体算法为 GGA/PW91, 所采用的交换关联势为 Perdew Wang(1991). 在以上计算结果的基础上, 采用 DFT 平面波赝势为理论基础的 CASTEP 模块 (从头算法) 对优化后的 C_{36} 和 $Mo@C_{36}$ 采用 GGA/PW91 算法进行能带、态密度等的计算.

2 结果与讨论

2.1 C_{36} 及 $Mo@C_{36}$ 的结构分析

采用 DFT 方法对具有 D_{6h} 对称性的 C_{36} 进行结构优化 (图 2), 其键长和键角的变化量列于表 1. 结果表明, 优化后四种键的键长均变小, 四种键之间的三个键角也均略有增大. 与 C_{36} 相比, Mo 原子的嵌入引起了 $Mo@C_{36}$ 键长的变化, 除了每两个五边形共边的键长略变小 (图 1 中 b), 其余平面六边形的键、

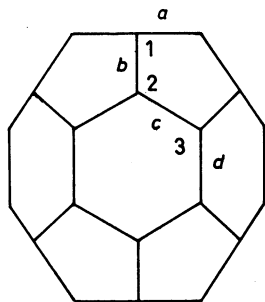


图 1 C_{36} 结构模型

Fig.1 Structural model of C_{36}

扭曲六边形与五边形共边的键、扭曲六边形共边的键 (图 1 中 a, c, d), 其长度均略有增大. 同时, $Mo@C_{36}$ 的键角 1 有所增大, 2 有所减小. 键长和键角变化的原因是 Mo 掺杂引起了笼的局部畸变, 并最终使 $Mo@C_{36}$ 的长径变小, 短径变大, 笼向稳定的球形结构转变. 但是, 局部畸变并未破坏其笼型结构, $Mo@C_{36}$ 保持完整笼状结构 (图 3).

将 Mo 原子分别置于优化后的 C_{36} 笼处于对称位置的两个六元环中心 (图 2 实线) 和两个五元环中

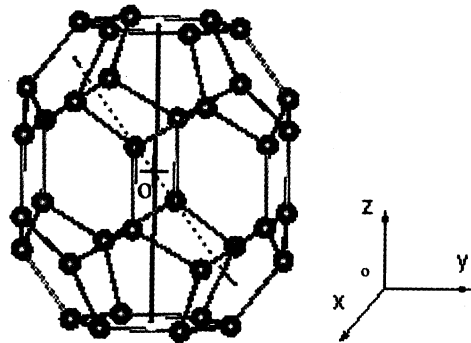


图 2 计算中 Mo 原子的占位: 实线为六元环中心连线, 虚线为五元环中心连线

Fig.2 Locations of Mo atom in caculating: solid line connecting two hexagonal rings, dashed line connecting two pentagonal rings

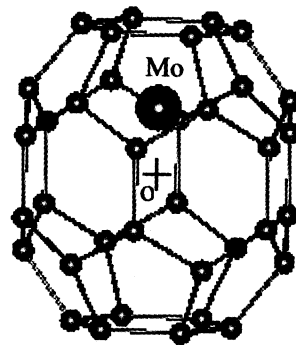


图 3 Mo 原子在 C_{36} 中的稳定位置

Fig.3 Stable location of Mo atom in C_{36} cage

表 1 C_{36} 及 $Mo@C_{36}$ 优化结果

Table 1 Optimized C_{36} and $Mo@C_{36}$

Molecular	Bond length/nm				Bond angle/ $^{\circ}$		
	a	b	c	d	1	2	3
C_{36}	0.1435	0.1502	0.1438	0.1438	107.428	107.356	118.120
Optimized C_{36}	0.1432	0.1485	0.1413	0.1413	108.877	107.493	120.000
$Mo@C_{36}$	0.1469	0.1479	0.1511	0.1511	110.836	106.221	120.000

心连线上 (图 2 虚线) 的不同位置后进行结构优化. 其中置于六元环中心连线上的计算结果如图 3 和图 4 所示. 由图 4 可以看出, 该能量曲线是关于笼中心对称的. Mo 原子处于 Z 轴不同位置时, Mo@C₃₆ 的能量在距离笼中心约 0.1 nm 处达到最低, 并且愈靠近中心, 能量值愈高, 在距中心约 0.05 nm 处达到最高, 随后急剧下降, 直到中心处能量达到另一低点. Mo 原子位于五元环中心连线上不同位置的能量, 在偏离中心约 0.07 nm 处达到最低, 而该能量值要高于图 4 中最稳定位置的值. 以上结果表明, Mo@C₃₆ 中 Mo 原子的稳定位置在主轴上偏离中心约 0.1 nm 处, 这一结果有别于文献 [15~17] 中碱金属和碱土金属在笼中心位置最稳定的结果.

2.2 C₃₆ 和 Mo@C₃₆ 的能量和电子结构

图 5 为采用 CASTEP 模块 GGA/PW91 基组计算的 C₃₆ 及 Mo@C₃₆ 的能带结构、态密度. 由图 5 可见, C₃₆ 的费米能级大约处于禁带的中间位置附近,

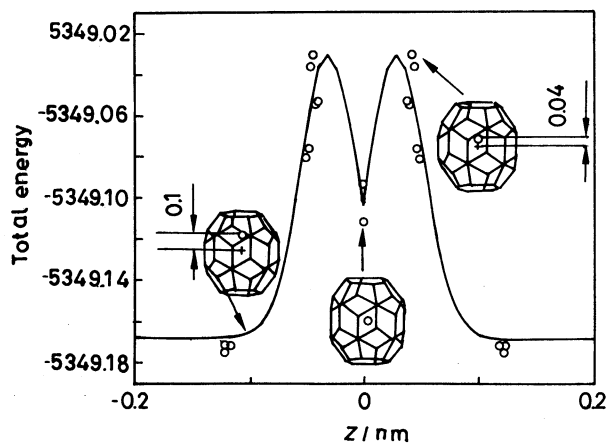
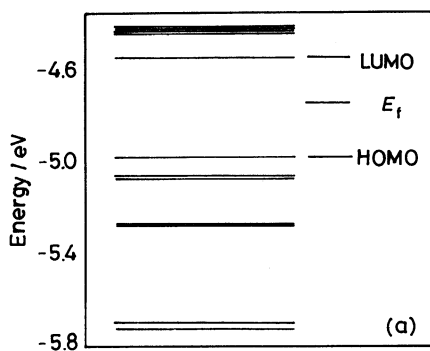
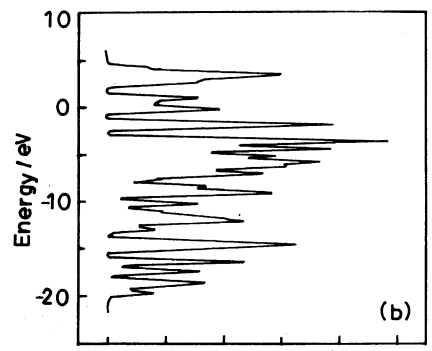


图 4 Mo@C₃₆ 能量随 Mo 原子在 Z 轴不同占位时的变化曲线

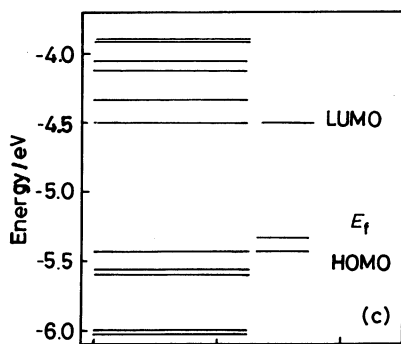
Fig.4 Curve of total energy of Mo@C₃₆ vs location of Mo atom on Z-axis



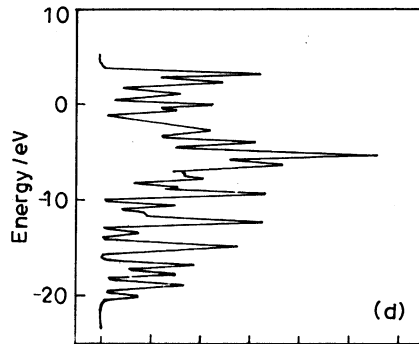
Band structure



Density of states/[electron/eV]



Band structure



Density of states/[electron/eV]

图 5 C₃₆ 及 Mo@C₃₆ 的态密度及前沿轨道附近能级图

Fig.5 Frontier molecular orbital band structure and density of states of C₃₆ and Mo@C₃₆ (a) band structure of C₃₆, (b) density of states of C₃₆, (c) band structure of Mo@C₃₆, (d) density of states of Mo@C₃₆

表 2 C_{36} 及 $Mo@C_{36}$ 的能量及电子结构计算结果 (a.u.)
Table 2 Energy and electronic structure of C_{36} and $Mo@C_{36}$

Energy	Total	LUMO	HOMO	ΔE	E_f
C_{36}	-1371.2854	-0.1678	-0.1849	0.0171	-0.1765
$Mo@C_{36}$	-5349.1715	-0.1656	-0.2016	0.0360	-0.1985
E($Mo@C_{36}$ -Mo)				-1371.5375	

其禁带宽约为 0.467 eV. 于是, 由于能隙较小, 当 C_{36} 固体中掺有杂质或者受到热激发后, 少数电子会从价带迁移到导带, 而产生导电现象. 可见 C_{36} 的能级图表现出本征半导体的特征. 与 C_{36} 相比, Mo 原子的嵌入使 $Mo@C_{36}$ 的最高占位轨道 (HOMO) 有所下降, 而最低未占轨道 (LUMO) 略有上升, 最终形成了宽度大约 0.98 eV 的能隙. 同时, 其费米能级也下降到了最高占位轨道 (HOMO) 的附近. 这一变化趋势与碱金属嵌入 C_{36} 相的情况一致, 但 $Mo@C_{36}$ 的能隙值更大一些^[15]. 因此, $Mo@C_{36}$ 的能隙比 C_{36} 明显增大, 导电性及化学反应活性降低. 这个结果是由于 Mo 与 C_{36} 之间发生了电子迁移, 引起了电子分布的变化, 最后使能级和态密度与 C_{36} 本体均有所不同. 同时, 从其能级图可以看出, 虽然费米能级有所下降, 但仍处于禁带之间, $Mo@C_{36}$ 的能级图依然具有半导体的特征. 因此, $Mo@C_{36}$ 和 C_{36} 均可成为良好的半导体.

表 2 为采用 Dmol³ 模块 GGA/PW91 基组计算的 C_{36} 以及 $Mo@C_{36}$ 能量和电子结构. 由表 2 可以看出, Mo 原子嵌入 C_{36} 后所形成的 $Mo@C_{36}$ 及 C_{36} 本体均为吸热体系, 在热力学上是稳定的. 但是, $Mo@C_{36}$ 系统的总能量剔除内嵌原子 Mo 的影响后, 比 C_{36} 本体的低. 因此, 在理论上 $Mo@C_{36}$ 比 C_{36} 更为稳定, 即 Mo 原子的嵌入提高了体系的稳定性.

3 结 论

过渡金属 Mo 原子嵌入 C_{36} 形成的衍生物 $Mo@C_{36}$ 与大多数碱金属或碱土金属嵌入 C_{36} 的情况不同. $Mo@C_{36}$ 仍保持完整笼型结构, 但 Mo 的稳定位置不是笼的中心, 而是位于其主轴上偏离中心约 0.1 nm 处. Mo 嵌入 C_{36} 有利于提高 C_{36} 本体的稳定性、使禁带宽度增大、导电性及化学反应活性降

低. Mo 嵌入 C_{36} 使费米能级降低, 但仍处于禁带之间. $Mo@C_{36}$ 与 C_{36} 均具有半导体性质.

参 考 文 献

- 1 J.R.Heath, S.C.O'Brien, Q.Zhang, Y.Liu, R.F.Curl, H.W.Kroto, F.K.Tittel, R.E.Snally, J. Am. Chem. Soc., **107**, 7779(1985)
- 2 A.F.Hebard, M.J.Rosseinsky, R.C.Haddon, D.W.Murphy, S.H.Glarum, T.T.M.Palastra, A.P.Ramirez, A.R.Kortan, Nature, **350**, 600(1991)
- 3 M.G.Mitch, S.J.Chase, J.S.Lannin, Phys. Rev. Lett., **68**, 883(1992)
- 4 DONG Bin, ZU Jifeng, GAO Yachen, SONG Yinglin, LEI Mingkai, Chinese Journal of Materials Research, **18**, 668(2004)
(董 斌, 祖继锋, 高亚臣, 宋瑛林, 雷明凯, 材料研究学报, **18**, 668(2004))
- 5 S.W.McElvany, J. Phys. Chem, **96**, 4935(1992)
- 6 Tom anek D, Li Y. S., Chem. Phys. Lett., **243**, 42(1995)
- 7 Nick E. Tran, J.J.Lagowski, Carbon, **40**, 939(2002)
- 8 Shinohara H., Sato H., Ohkohchi M., Ando Y., Kodama T., Shida T., Kato T. & Saito Y., Nature, **357**, 52(1992)
- 9 Suzuki S., Kawata S., Shiromaru H, Yamauchi K, Kikuchi K, Kato T, Achiba Y., J. Phys. Chem., **96**, 7159(1992)
- 10 Xu Z., Nakane T., Shinohara H., J. Am. Chem. Soc., **118**, 11309(1996)
- 11 Zhang Y., Shi Z.J., Hao C., Xu J.X., He X.R., Gu Z.N., Acta Phy.-Chim. Sin., **20**, 573(2004)
- 12 Liu S.Y., Sun S.Q., Journal of Organometallic Chemistry, **599**, 74(2000)
- 13 Grossman J.C., Côté M., Louie S.G. & Cohen, M.L. Bull. Am. Phys. Soc., **42**, 1576(1997)
- 14 C.Piskoti, J.Yarger, A.Zettl, Nature, **393**, 71(1998)
- 15 Li J.J., Huang X., Wu L.M., Zhang Y.F., Wu K.C., Acta Chim- Sin., **58**, 319(2000)
- 16 Huang X., Li J.J., Zhang Y.F., Chinese J. Struct. Chem., **19**, 64(2000)
(黄 昕, 李俊钱, 章永凡, 结构化学, **19**, 64(2000))
- 17 Jeffrey C. Grossman, Michel Côté, Steven G. Louie, Marvin L. Cohen, Chem. Phys. Lett., **284**, 344(1998)