论文

金属氮化物富勒烯 $MSc_2N@C_{76}$ 的计算研究

刘学森, 雷丹, 甘利华*

西南大学化学化工学院, 重庆 400715

*通讯作者, E-mail: ganlh@swu.edu.cn

收稿日期: 2016-01-28; 接受日期: 2016-06-27; 网络版发表日期: 2016-08-23

国家自然科学基金(编号: 51272216)资助项目

摘要 内嵌金属富勒烯是一类具有新奇性质的富勒烯基化合物. 最近, 含有七元环的非经典内嵌金属富勒烯被实验报道. 然而, 因结构的多样性和计算量的挑战性, 目前尚无有关非经典内嵌金属富勒烯的系统计算研究. 本文采用密度泛函理论方法和拓展的螺旋算法, 系统考察了 C_{76} 的经典结构和非经典结构的内嵌金属氮化物富勒烯 $MSc_2N@C_{76}$ ($M=Sc, Y, La$). 结果显示, 非经典内嵌金属富勒烯与经典内嵌金属富勒烯是竞争性的, 且它们之间可以通过 Stone-Wales 旋转或 C_2 插入、挤出而实现相互转化; 非经典富勒烯在内嵌金属富勒烯的形成过程中发挥了重要的作用.

关键词 三金属氮化物, 内嵌富勒烯, 电子转移, 七元环, 密度泛函理论

1 引言

内嵌金属富勒烯是指富勒烯笼中嵌入了金属原子或金属团簇的一类化合物. 鉴于独特的几何结构和电子结构, 金属富勒烯具有新奇的物理、化学、生物、光、电等特性, 因而具有广泛的应用前景^[1]. 然而, 由于产率低、制备和分离费时费力, 在内嵌金属富勒烯发现后的较长时间内, 其实验研究受到极大限制. 1999 年, Stevenson 等^[2]采用电弧放电法合成了一系列三金属氮化物富勒烯 $M_3N@C_{80}$. 其中, $Sc_3N@C_{80}$ 的产率仅次于最丰富的富勒烯 C_{60} 和 C_{70} . 相对于其他金属富勒烯, 三金属氮化物富勒烯的产率很高, 这为宏量合成和实际应用带来了希望. 接下来的 10 多年, 更多的三金属氮化物富勒烯得到合成与表征, 开启了金属富勒烯研究的新热潮^[3-7]. 从发现至今,

已经有上百种内嵌金属富勒烯得到实验合成和结构表征, 包含单金属富勒烯、双金属富勒烯以及形式多样的金属团簇富勒烯.

尽管如此多的金属富勒烯得到合成与表征, 但其碳笼都是经典富勒烯. 最近, Tan 等^[8]和 Zhang 等^[9]分别报道了富勒烯衍生物 $C_{68}Cl_6$ 和金属富勒烯 $LaSc_2N@C_{80}$ ^[9], 两个化合物的碳笼都含一个七元环. 这两个报道表明, 无论是富勒烯衍生物还是金属富勒烯, 其碳笼可突破经典结构的限制而拓展到非经典富勒烯领域, 这标志着金属富勒烯和富勒烯衍生物进入了新的发展阶段.

然而, 非经典富勒烯的异构体数大大超过经典富勒烯的异构体数, 结构构造和计算资源需求都成为系统研究的巨大障碍. 为此, 我们开发出能够生成

引用格式: 刘学森, 雷丹, 甘利华. 金属氮化物富勒烯 $MSc_2N@C_{76}$ 的计算研究. 中国科学: 化学, 2016, 46: 915-922
Liu XS, Lei D, Gan LH. Computational study on trimetallic nitride fullerenes $MSc_2N@C_{76}$. *Sci Sin Chim*, 2016, 46: 915-922,
doi: 10.1360/N032016-00019

数学上完备的非经典富勒烯的新程序. 在此基础上, 利用密度泛函理论, 系统研究了 C_{76} 的内嵌三金属氮化物富勒烯. 计算结果表明, 能量上有利的金属富勒烯在结构上具有一定程度的依赖性, 也暗示非经典富勒烯在金属富勒烯的形成过程中发挥了重要作用.

2 计算方法与过程

根据欧拉定理, 在经典富勒烯结构中增加七元环必然伴随增加五元环, 从而使得碳笼更加不稳定, 实际上, 绝大多数的经典富勒烯比相应尺寸的非经典富勒烯更稳定. 同时, 碳笼的热力学稳定性随着七元环数目的增加而降低, 因而在所考察的尺寸范围内, 热力学上保持较高的稳定性且动力学上可以形成内嵌金属富勒烯的含两个七元环的非经典富勒烯是不存在的. 因此, 本文只考察 C_{76} 的经典结构和只含有一个七元环的非经典结构. 同时, 即使是含有一个七元环的结构, 含有 3 对以上五元环相邻单元(即五元环-五元环共享键, B_{55})的异构体也不具有足够的稳定性而确保相应金属富勒烯的形成. 因此, 本文研究的碳笼限定于相邻五元环对数小于等于 3 的非经典异构体和经典异构体. 实际上考察的异构体总数及其类别见表 1.

螺旋算法是目前用于生成富勒烯结构的两个流行算法之一^[10], 然而, 螺旋算法不能够生成那些不具有螺旋性的富勒烯异构体, 也不能够生成非经典富勒烯异构体, 为此, 我们基于螺旋算法的初始猜想, 开发了一个可以生成非经典富勒烯结构的新程序. 该新程序能够较快速地生成完备的异构体集. 基于这些异构体, 首先采用半经验方法(PM3)进行几何优化, 按-6 价离子的能量进行排序后, 选择其中能量最低的前 82 个异构体进行 B3LYP/3-21G 水平的几何优化; 根据新能量排序, 得到 47 个候选碳笼, 这一阶段的计算都是采用 GAUSSIAN 09 软件完成的^[11]. 基于这些候选碳笼, 嵌入三金属氮化物 Sc_3N 、 YSc_2N 和 $LaSc_2N$ 得到相应的内嵌金属富勒烯, 并采用密度泛函理论广义梯度近似(GGA)的 PW91 泛函对这些内嵌

金属富勒烯进行了几何优化, 采用 DND (Double numerical plus d-functions)基组和全电子相对论计算(all electron relativistic), 能量收敛标准为 2×10^{-5} a.u., 同时进行了基组叠加误差(basis set superposition error, BSSE)校正. 这一阶段的计算采用 Dmol³ 软件^[12]. 能量最低的前 3 个异构体的优化结构参见图 1.

3 结果与讨论

3.1 结果

$MSc_2N@C_{76}$ 的最低能量的异构体的五元环比邻数、相对能量、最高已占轨道-最低未占轨道(HOMO-LUMO)能隙以及经过 BSSE 校正后的嵌入能列于表 2 中. 从表中可以看出, 能量最低的 $Sc_3N@C_{76}$ 的碳笼是 $C_{76}:19151$, 即 T_d-C_{76} (IPR:2), 这个金属富勒烯的 HOMO-LUMO 能隙很小, 只有 0.18 eV, 暗示这个金属富勒烯异构体很难分离得到. 第二个异构体是一个不满足独立五元环原则(isolated pentagon rule, IPR^[13])的异构体, 含有两组邻接五元环的结构单元, 能量仅比最有利的结构高 2.6 kcal/mol, 然而, 其 HOMO-LUMO 能隙达到 1.06 eV, 该数值在能量最低的几个异构体中最大. 以上计算结果与 Popov 等^[14]

图 1 $MSc_2N@C_{76}$ ($M=Sc, Y, La$)能量最低的前 3 个异构体(网络版彩图)

表 1 考察的 C_{76} 经典和含有一个七元环的非经典异构体数

Molecule	0B ₅₅	1B ₅₅	2B ₅₅	3B ₅₅	Total
C_{76}	2	12	140	653	807
C_{76}^{1h}	0	7	242	2992	3241

表 2 $\text{MSc}_2\text{N@C}_{76}$ 的最低能量的异构体的五元环比邻数(B_{55})、相对能量(ΔE , kcal/mol)、HOMO-LUMO 能隙(Gap, eV)以及经过 BSSE 校正后的嵌入能(E_{ncap} , kcal/mol)

$\text{Sc}_3\text{N@C}_{76}$					$\text{YSc}_2\text{N@C}_{76}$					$\text{LaSc}_2\text{N@C}_{76}$				
Cage	B_{55}	ΔE	Gap	E_{ncap}	Cage	B_{55}	ΔE	Gap	E_{ncap}	Cage	B_{55}	ΔE	Gap	E_{ncap}
C_{76} :19151	0	0.0	0.18	256.8	C_{76} :17490	2	0.0	1.11	303.8	C_{76} :17490	2	0.0	1.11	297.4
C_{76} :17490	2	2.6	1.06	296.9	$\text{C}_{76}^{\text{lh}}$:59549	2	6.9	0.67	280.3	C_{76} :18161	2	10.9	1.15	284.1
$\text{C}_{76}^{\text{lh}}$:136027	2	6.3	0.89	292.0	$\text{C}_{76}^{\text{lh}}$:136027	2	8.6	0.96	294.0	$\text{C}_{76}^{\text{lh}}$:59549	2	10.9	0.66	269.6
C_{76} :19138	1	8.6	1.01	256.0	$\text{C}_{76}^{\text{lh}}$:59553	2	10.6	0.68	271.2	$\text{C}_{76}^{\text{lh}}$:56641	3	11.4	0.95	302.2
$\text{C}_{76}^{\text{lh}}$:59549	2	9.0	0.68	274.0	C_{76} :19138	1	12.1	0.99	256.6	$\text{C}_{76}^{\text{lh}}$:136027	2	11.8	1.01	284.6
$\text{C}_{76}^{\text{lh}}$:59553	2	11.3	0.73	266.2	C_{76} :18161	2	12.2	1.17	289.1	$\text{C}_{76}^{\text{lh}}$:59553	2	13.0	0.61	262.4
C_{76} :17588	2	13.9	0.87	277.7	C_{76} :17588	2	13.3	0.92	282.6	C_{76} :17760	2	13.0	1.12	272.8
$\text{C}_{76}^{\text{lh}}$:136012	2	14.4	0.73	282.6	C_{76} :19151	0	14.1	0.41	246.9	$\text{C}_{76}^{\text{lh}}$:17657	3	13.8	1.37	305.5
C_{76} :18161	2	14.6	1.13	282.3	C_{76} :17465	2	14.1	0.90	281.0	C_{76} :17465	2	14.3	0.88	274.5
C_{76} :19142	1	14.7	0.50	254.9	$\text{C}_{76}^{\text{lh}}$:136012	2	14.3	0.73	287.0	C_{76} :17765	2	15.0	1.29	285.6

的计算结果相一致. 能量由低到高排列, 其中能量最低的 $\text{Sc}_3\text{N@C}_{76}$ 与 $\text{Sc}_2\text{O@C}_{76}$ ^[15] 为同一母笼, 排第二的异构体与 $\text{DySc}_2\text{N@C}_{76}$ ^[16] 为同一母笼, 排第四的异构体与 Sm@C_{76} ^[17] 为同一母笼. 在能量最低的 15 个异构体中, 有 7 个是非经典结构.

$\text{YSc}_2\text{N@C}_{76}$ 能量上的最有利结构的碳笼是 non-IPR C_{76} :17490, 其 HOMO-LUMO 之间的能级差达到 1.11 eV. 实际上, 该碳笼是实验上已经报道的 $\text{La}_2\text{@C}_{76}$ ^[18] 的碳笼. 由于团簇 YSc_2N 的尺寸、构型 and 对称性与 DySc_2N 接近, 且其内嵌金属富勒烯有相近的 HOMO-LUMO 能隙, 因此 $\text{YSc}_2\text{N@C}_{76}$ 的合成与分离高度可能. 之后的 3 个最有利的异构体都是非经典富勒烯结构. 在能量最低的前 15 个异构体中, 有 6 个是非经典结构.

$\text{LaSc}_2\text{N@C}_{76}$ 的最低能量结构的碳笼是 non-IPR C_{76} :17490, 与 $\text{YSc}_2\text{N@C}_{76}$ 的最低能量结构的碳笼相同. 能量由低到高排列, 排第二的碳笼也是 non-IPR 的, 但与能量最低的异构体相比, 其能量高了 10 kcal/mol 以上, 热力学上排除了其分离的可能性; 从排第三的异构体开始, 连续 3 个结构都是非经典结构. 在能量最低的前 15 个异构体中, 有 6 个是非经典结构.

计算显示, -6 价的 C_{76} :17490 和 C_{76} :19151 在 C_{76} 的所有经典和非经典结构中, 其能量排第一和第三 (由低到高). 考虑到内嵌三金属氮化物团簇趋向于向碳笼转移 6 电子以及 C_{76} :17490 在中性时因含有 B_{55} 结构单元而不稳定的事实, 表 2 中的结果清楚地表明,

内嵌团簇与碳笼之间的电荷转移相互作用是金属富勒烯稳定性的决定性因素之一.

能量最低的 5 个异构体对应碳笼的对称性、金属-氮键长、二面角参数列于表 3 中, 优化结构的坐标参见网络版补充材料. 从表 3 可看出, Sc-N 的距离在 $\text{Sc}_3\text{N@C}_{76}$ 和 $\text{YSc}_2\text{N@C}_{76}$ 中均约为 2.0 Å, 且相应异构体中, 内嵌团簇对应的二面角都大, 即内嵌团簇 4 个原子只是形成微弱的锥形, 表明这些内嵌金属富勒烯中, 碳笼-内嵌团簇之间没有因金属离子之间的排斥而产生强烈挤压. 然而, 对于 $\text{LaSc}_2\text{N@C}_{76}$, 部分异构体中 Sc-N 距离明显减小, 暗示碳笼-内嵌团簇之间有较强的相互挤压. 这些结果显示, C_{76} 的内嵌三金属氮化物富勒烯中, 内嵌团簇的尺寸是控制相应内嵌金属富勒烯稳定性的重要因素之一, 即存在明显尺寸效应^[19].

为了分析 $\text{MSc}_2\text{N@C}_{76}$ ($\text{M}=\text{Sc}, \text{Y}, \text{La}$) 的电子结构特征, 本文分别对能量最低的两个异构体进行了电荷布居分析. 计算结果显示, 对于 $\text{Sc}_3\text{N@C}_{76}$:19151, Sc_3N 团簇上的净电荷为 1.44, 碳笼上的净电荷为 -1.44, 碳笼上的电荷大部分分布在靠近 Sc 原子区域. 对于 $\text{Sc}_3\text{N@C}_{76}$:17490, Sc_3N 团簇上的净电荷为 1.45, 碳笼上的净电荷为 -1.45, 电荷分布与前一个异构体相似. 对于 $\text{YSc}_2\text{N@C}_{76}$:17490, YSc_2N 团簇上的净电荷为 1.66, 碳笼上的净电荷为 -1.66, 碳笼上的电荷大部分分布在靠近金属原子的区域, 但靠近 Y 原子的 B_{55} 键的电荷相对较小, 而靠近 Sc 原子的 B_{55} 键上电荷几乎为 0. 对于 $\text{YSc}_2\text{N@C}_{76}^{\text{lh}}$:59549, YSc_2N 团簇

表 3 $MSc_2N@C_{76}$ ($M=Sc, Y, La$) 能量最低的 5 个异构体的碳笼对称性、金属原子与氮原子的距离 $M-N$ (Å) 以及 $M-N-Sc-Sc$ 的二面角(°)

$Sc_3N@C_{76}$				$YSc_2N@C_{76}$					$LaSc_2N@C_{76}$				
Cage	Symm	Sc-N	Angle	Cage	Symm	Sc-N	Y-N	Angle	Cage	Symm	Sc-N	La-N	Angle
$C_{76}:19151$	T_d	2.02/1.99/2.02	164.4	$C_{76}:17490$	C_s	2.04/1.95	2.21	170.7	$C_{76}:17490$	C_s	1.92/1.98	2.28	165.8
$C_{76}:17490$	C_s	1.99/2.10/2.10	171.1	$C_{76}^{lh}:59549$	C_s	1.98/1.98	2.15	175.3	$C_{76}:18161$	C_2	1.98/1.95	2.28	177.3
$C_{76}^{lh}:136027$	C_s	2.00/2.03/2.03	177.0	$C_{76}^{lh}:136027$	C_s	1.96/1.99	2.17	174.4	$C_{76}^{lh}:59549$	C_s	1.94/1.94	2.22	173.2
$C_{76}:19138$	C_{2v}	1.98/2.02/2.06	180.0	$C_{76}^{lh}:59553$	C_s	1.98/1.98	2.15	168.3	$C_{76}^{lh}:56641$	C_1	2.02/1.92	2.28	177.9
$C_{76}^{lh}:59549$	C_s	2.04/2.04/2.05	175.2	$C_{76}:19138$	C_{2v}	1.98/1.95	2.16	180.0	$C_{76}^{lh}:136027$	C_s	1.93/1.96	2.27	167.9

上的净电荷为 1.65, 碳笼上的净电荷为-1.65, 碳笼上的电荷大部分分布在靠近金属原子的区域, 但 B_{55} 上的电荷相对较少. 对于 $LaSc_2N@C_{76}:17490$, 内嵌团簇和碳笼所带电荷及其分布与 $YSc_2N@C_{76}:17490$ 相似; 对于 $LaSc_2N@C_{76}:18161$, 碳笼上的电荷大部分分布在靠近金属原子的区域, 但 B_{55} 键上的电荷相对较小. 整体上看, 当内嵌团簇相同时, 向碳笼转移的电荷量几乎不受碳笼结构的影响.

对于母笼都为 $C_{76}:17490$ 的 $MSc_2N@C_{76}$ ($M=Sc, Y, La$), HOMO 主要集中于两个 B_{55} 之间的碳笼上, 而 LUMO 则主要集中于内嵌团簇上(图 2). 对于 $Sc_3N@C_{76}:19151$, HOMO 和 LUMO 都分布比较均匀; 对于 $YSc_2N@C_{76}^{lh}:59549$, HOMO 主要分布于 B_{55} 两侧, 而 LUMO 则分布比较均匀; 对于 $LaSc_2N@C_{76}:18161$,

HOMO 主要集中于 B_{55} 附近, LUMO 则来源于内嵌团簇和碳笼.

态密度计算结果(图 3)显示, 这些异构体的态密度图十分相似, 低能量范围(-30~-27 eV)主要由 $Sc-p$ 轨道贡献; 在-21~-18 eV 范围内, 主要由 $C-s$ 轨道贡献; 在-18~-3 eV 范围内, 主要由 $C-p$ 轨道贡献; 在费米能级附近(-3~2.5 eV)的态密度则主要来自于金属原子的 d 轨道以及 $C-p$ 轨道.

3.2 讨论

从表 2 和图 1 可看出, 违反 IPR 是极其普遍的; 更有趣的是, 违反富勒烯的经典定义也是普遍现象. 在能量最低的前 15 个异构体中, 各个系列都有 6 个以上的结构是非经典结构, 即都含有七元环. 含有一个七元环的非经典富勒烯含有 13 个五元环, 通常导致整个结构中含有更多的 B_{55} . 尽管我们的研究显示, 这样的 B_{55} 与七元环相邻时, B_{55} 处的局部张力会得到释放^[20,21], 然而, 仍然有至少一半的处于 B_{55} 上的碳原子张力不能够被释放, 因而整个结构在热力学上不稳定. 目前为止, 没有发现任何一个含有七元环的非经典纯碳笼能够稳定存在, 然而, 它们的内嵌金属富勒烯却如此普遍地与经典结构处于相同的能量范围. 对于三金属氮化物富勒烯, 形式上内嵌团簇向碳笼转移 6 个电子, 均摊到每个金属原子, 则是 2 个电子. 同时, 内嵌团簇向碳笼转移电子的相当一部分集中在 B_{55} 附近, 这使得本来具有 8 电子的反芳香性结构单元具有某种程度上的 10 电子芳香性结构. 因而这样的局部高活性单元被稳定. 总的效果就是电荷转移稳定了碳笼, 拉平了经典富勒烯和非经典富勒烯的稳定性差异, 使得后者可成为金属富勒烯的候选碳笼.

图 2 $MSc_2N@C_{76}$ ($M=Sc, Y, La$) 能量最低的两个异构体的分子轨道图(网络版彩图)

图 3 $\text{MSc}_2\text{N@C}_{76}$ ($\text{M}=\text{Sc}, \text{Y}, \text{La}$) 能量最低两个异构体的态密度和分态密度(网络版彩图)

对于 $\text{C}_{76}:19151$, 分子轨道分析显示, 其最低空轨道是 2 重简并的, 趋向于接受 4 个电子. 实际上, Zhao 等^[22]的计算结果也显示, 当这个碳笼内嵌易于转移 4 个电子的团簇 Sc_2S 时, 该类结构能量最低. 对于 $\text{C}_{76}:17490$, 分子轨道分析显示, 其第二、三最低空轨道对称性相同, 当接受 6 电子时, 简并度消除且相应负离子有大的 HOMO-LUMO 能隙. 因此, $\text{C}_{76}:17490$ 更趋向于接受能够转移 6 个电子的三金属氮化物团簇. 这与实验上合成、分离出 $\text{DySc}_2\text{N@C}_{76}$ ^[16]和 $\text{La}_2\text{@C}_{76}$ ^[18]相吻合.

为了加深对内嵌富勒烯的形成过程的理解, 本文分析了低能量的结构之间的转化关系, 结果参见图 4. $\text{C}_{76}:19151$ 通过 Stone-Wales 旋转^[23,24]能够得到非经典的 $\text{C}_{76}^{\text{h}}:59549$ 和 non-IPR $\text{C}_{76}:19142$; $\text{C}_{76}:19151$ 和 $\text{C}_{76}:19142$ 分别通过 C_2 挤出得到 $\text{C}_{74}^{\text{h}}:42947$ 和 $\text{C}_{74}:14246$. $\text{C}_{74}:14246$ 是目前已经报道的金属富勒烯 La@C_{74} ^[25]和 Sm@C_{74} ^[26]的碳笼. $\text{C}_{76}^{\text{h}}:59549$ 通过 C_2 加成可以得到 $\text{C}_{78}:24109$, 即产量丰富的三金属氮化物内嵌富勒烯 $\text{Sc}_3\text{N@C}_{78}$ ^[27]和双金属富勒烯 $\text{La}_2\text{@C}_{78}$

图 4 $\text{MSc}_2\text{N}@C_{76}$ 之间、之外的结构转化关系. $C_{76}:19151$ 即 $T_d\text{-}C_{76}$ (IPR:2), $C_{78}:24109$ 即 $D_{3h}\text{-}C_{78}$ (IPR:5), $C_{74}:14246$ 即 $D_{3h}\text{-}C_{74}$ IPR:1 (网络版彩图)

的碳笼^[28].

$C_{76}:17490$ 通过 C_2 加成和挤出分别得到 $C_{78}:22010$ 和 $C_{74}:13333$. 其中, $C_{78}:22010$ 已经被证明是 $\text{DySc}_2\text{N}@C_{78}$ ^[16]、 $\text{Gd}_3\text{N}@C_{78}$ ^[29,30]和 $\text{Y}_3\text{N}@C_{78}$ ^[31]的碳笼, $C_{74}:13333$ 已经被理论上证明是 $\text{Sc}_2\text{S}@C_{74}$ 的碳笼^[32]. 从这些关系可以看出, C_{76} 的三金属氮化物富勒烯能够相互转化. 这些结果还暗示, 能量最低的异构体之间具有内在的结构依赖性, 该现象在内嵌金属硫化物富勒烯 $\text{Sc}_2\text{S}@C_{90}$ 中也存在^[33]. 这些特征和趋势有助于新内嵌金属富勒烯的发现.

为了评估化学反应在热力学上的驱动力, 通常可通过计算产物和反应物之间的能量差来实现. 能量差异越大, 表明反应的驱动力越大. 当然, 这种简单的计算方式需要进行基组叠加效应校正. 对于能量最优的前 15 个异构体, 本文进行了基组叠加效应校正, 结果见表 2. 嵌入能计算公式如下:

$$\Delta E = E(\text{MSc}_2\text{N}@C_n) - E(C_n) - E(\text{MSc}_2\text{N}) + E_{\text{BSSE}}$$

式中 $E(\text{MSc}_2\text{N}@C_n)$ 、 $E(C_n)$ 和 $E(\text{MSc}_2\text{N})$ 分别是金属氮化物富勒烯 $\text{MSc}_2\text{N}@C_n$ 、富勒烯异构体 C_n 和 MSc_2N 团簇的能量, E_{BSSE} 是计算的 BSSE 校正能, 表 2 中的

嵌入能为其绝对值. 从表 2 可看出, Sc_3N 、 YSc_2N 和 LaSc_2N 在 $C_{76}:19151$ 中的嵌入能分别是 256.8、246.9 和 239.8 kcal/mol (由于 $\text{LaSc}_2\text{N}@C_{76}:19151$ 能量过高而未列在表 2 中). 此结果表明, $C_{76}:19151$ 不适合于嵌入 YSc_2N 和 LaSc_2N . 然而, 这些团簇在 $C_{76}:17490$ 中的嵌入能分别是 296.9、303.8 和 297.4 kcal/mol, 表明此碳笼趋向于嵌入低对称性的 YSc_2N 团簇. 尽管 LaSc_2N 的形状与 YSc_2N 接近, 该团簇相对于 $C_{76}:17490$ 而言偏大, 因此, 碳笼与 LaSc_2N 之间没有良好的匹配性, 难以形成热力学上有利的结构.

4 结论

系统的密度泛函理论研究显示, C_{76} 的内嵌三金属氮化物富勒烯中, 经典结构和非经典结构是竞争性的, 且含有七元环的非经典结构在金属富勒烯的形成过程中发挥了重要作用. 同时, 同尺寸的金属富勒烯内部以及不同尺寸的金属富勒烯之间存在内在的结构转化关系. 这样的转化关系为理解金属富勒烯的形成和确定新结构具有启示意义.

补充材料

本文的补充材料见网络版 chem.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

参考文献

- Shinohara H. *Rep Prog Phys*, 2000, 63: 843–892
- Stevenson S, Rice G, Glass T, Harich K, Cromer F, Jordan MR, Craft J, Hajdu E, Bible R, Olmstead MM, Maitra K, Fisher AJ, Balch AL, Dorn HC. *Nature*, 1999, 401: 55–57
- Gan LH, An J, Pan FS, Chang Q, Liu ZH, Tao CY. *Chem Asian J*, 2011, 6: 1304–1314
- Rodríguez-Forteza A, Balch AL, Poblet JM. *Chem Soc Rev*, 2011, 40: 3551–3563
- Popov AA, Yang S, Dunsch L. *Chem Rev*, 2013, 113: 5989–6113
- Zhang JY, Stevenson S, Dorn HC. *Acc Chem Res*, 2013, 46: 1548–1557
- Wang TS, Wang CR. *Acc Chem Res*, 2014, 47: 450–458
- Tan YZ, Chen RT, Liao ZJ, Li J, Zhu F, Lu X, Xie SY, Li J, Huang RB, Zheng LS. *Nature Comm*, 2011: 1–6
- Zhang Y, Ghiassi KB, Deng Q, Samoylova NA, Olmstead MM, Balch AL, Popov AA. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 495–499
- Fowler PW, Manolopoulos DE. *An Atlas of Fullerenes*. Oxford: Clarendon, 1995
- Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Scalmani G, Barone V, Mennucci B, Petersson GA, Nakatsuji H, Caricato M, Li X, Hratchian HP, Izmaylov AF, Bloino J, Zheng G, Sonnenberg JL, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Vreven T, Montgomery JA Jr, Peralta JE, Ogliaro F, Bearpark M, Heyd JJ, Brothers E, Kudin KN, Staroverov VN, Kobayashi R, Normand J, Raghavachari K, Rendell A, Burant JC, Iyengar SS, Tomasi J, Cossi M, Rega N, Millam JM, Klene M, Knox JE, Cross JB, Bakken V, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann RE, Yazyev O, Austin AJ, Cammi R, Pomelli C, Ochterski JW, Martin RL, Morokuma K, Zakrzewski VG, Voth GA, Salvador P, Dannenberg JJ, Dapprich S, Daniels AD, Farkas Ö, Foresman JB, Ortiz JV, Cioslowski J, Fox DJ. *Gaussian 09* (Revision A.01). Wallingford CT: Gaussian, Inc., 2009
- Delley B. *J Chem Phys*, 2000, 113: 7756–7764
- Kroto HW. *Nature*, 1987, 329: 529–531
- Popov AA, Dunsch L. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 11835–11849
- Yang T, Hao Y, Abella L, Tang Q, Li X, Wan Y, Rodríguez-Forteza A, Poblet JM, Feng L, Chen N. *Chem Eur J*, 2015, 21: 11110–11117
- Yang S, Popov AA, Dunsch L. *J Phys Chem B*, 2007, 111: 13659–13663
- Hao Y, Feng L, Xu W, Gu Z, Hu Z, Shi Z, Slanina Z, Uhlík F. *Inorg Chem*, 2015, 54: 4243–4248
- Suzuki M, Mizorogi N, Yang T, Uhlík F, Slanina Z, Zhao X, Yamada M, Maeda Y, Hasegawa T, Nagase S, Lu X, Akasaka T. *Chem Eur J*, 2013, 19: 17125–17130
- Gan LH, Yuan R. *ChemPhysChem*, 2006, 7: 1306–1310
- Gan LH, Zhao JQ, Hui Q. *J Comput Chem*, 2010, 31: 1715–1721
- Ayuela A, Fowler PW, Mitchell D, Schmidt R, Seifert G, Zerbetto F. *J Phys Chem*, 1996, 100: 15634–15636
- Zhao P, Yang T, Guo YJ, Dang JS, Zhao X, Nagase S. *J Comput Chem*, 2014, 35: 1657–1663
- Eggen BR, Heggie MI, Jungnickel G, Latham CD, Jones R, Briddon PR. *Science*, 1996, 272: 87–89
- Bettinger HF, Yakobson BI, Scuseria GE. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 5572–5580
- Nikawa H, Kikuchi T, Wakahara T, Nakahodo T, Tsuchiya T, Rahman GMA, Akasaka T, Maeda Y, Yoza K, Horn E, Yamamoto K, Mizorogi N, Nagase S. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 9684–9685
- Xu W, Hao Y, Uhlík F, Shi Z, Slanina Z, Feng L. *Nanoscale*, 2013, 5: 10409–10413
- Olmstead MM, Bettencourt-Dias A, Duchamp JC, Stevenson S, Marciu D, Dorn HC, Balch AL. *Angew Chem Int Ed*, 2001, 40: 1223–1225
- Cao BP, Wakahara T, Tsuchiya T, Kondo M, Maeda Y, Rahman GMA, Akasaka T, Kobayashi K, Nagase S, Yamamoto K. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 9164–9165
- Yang T, Zhao X, Li LS, Zheng JJ, Gao WY. *ChemPhysChem*, 2012, 13: 449–452
- Beavers CM, Chaur MN, Olmstead MM, Echegoyen L, Balch AL. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 11519–11524
- Ma Y, Wang TS, Wu J, Feng Y, Xu W, Jiang L, Zheng J, Shu CY, Wang CR. *Nanoscale*, 2011, 3: 4955–4957
- Gan LH, Chang Q, Zhao C, Wang CR. *Chem Phys Lett*, 2013, 570: 121–124
- 雷丹, 赵冲, 甘利华. *化学学报*, 2014, 72: 1105–1109

Computational study on trimetallic nitride fullerenes $\text{MSc}_2\text{N@C}_{76}$

Xuesen Liu, Dan Lei, Lihua Gan*

School of Chemistry & Chemical Engineering, Southwest University, Chongqing 400715, China

**Corresponding authors (email: ganlh@swu.edu.cn)*

Abstract: Endohedral metallofullerenes are a kind of fullerene-based compounds with novel properties. Recent experiments showed that non-classical fullerene isomer containing a heptagon can also encapsulate metallic atoms or clusters to form endohedral metallofullerenes. However, no systematic computational study is performed on non-classical endohedral fullerenes owing to structural diversity and challenge requested on computational resource. With the help of our new developed spiral-extending program, we performed a systematic density functional theory (DFT) study on $\text{MSc}_2\text{N@C}_{76}$ ($\text{M}=\text{Sc}, \text{Y}, \text{La}$). The results show that heptagon-containing trimetallic nitride fullerenes are competitive in energetics to their classical counterparts, and that conversion between low-energy non-classical and classical parent cages via C_2 insertion/extrusion and Stone-Wales isomerization may facilitate the formation of trimetallic nitride fullerenes. It appears that 1-heptagon non-classical fullerenes play an important role in the formation of trimetallic nitride fullerenes.

Keywords: trimetallic nitride fullerenes, endohedral fullerenes, electron transfer, heptagon, density functional theory

doi: 10.1360/N032016-00019