

C₈₀H₈₀ 几何结构和电子性质的密度泛函研究*

曹青松¹⁾²⁾ 袁勇波^{2)†} 肖传云²⁾ 陆瑞锋²⁾ 阚二军²⁾ 邓开明²⁾

1) (南京理工大学泰州科技学院, 泰州 225300)

2) (南京理工大学理学院, 南京 210094)

(2011 年 6 月 28 日收到; 2011 年 10 月 10 日收到修改稿)

采用密度泛函理论方法中的广义梯度近似, 对 C₈₀H₈₀ 几何结构和电子性质进行了研究. 几何结构研究表明: 在 C₈₀H₈₀ 可能稳定存在的两种同分异构体中, 连接 12 个五边形的 20 个 C 原子内部氢化, 其余 60 个 C 原子外部氢化所形成的结构即 H₂₀@C₈₀H₆₀ 最稳定, 其仍然保持 *I_h* 对称性. 通过对 H₂₀@C₈₀H₆₀ 的能级、前线轨道和态密度分析可知: 在 H₂₀@C₈₀H₆₀ 中, H 原子的原子轨道与 C 原子的原子轨道之间在占据态轨道上有较强的杂化, H 原子对 H₂₀@C₈₀H₆₀ 的占据态轨道的贡献比较大. 其最高占据轨道主要由外部 H 原子和碳笼来贡献, 而最低未占据轨道主要由内部 H 原子贡献, 表明内外 H 原子在 H₂₀@C₈₀H₆₀ 的化学反应中承担不同的角色. H₂₀@C₈₀H₆₀ 为闭壳层结构, 所有电子都是配对的, 表现为非磁性.

关键词: 富勒烯, 电子结构, 密度泛函理论**PACS:** 61.48. -C, 73.22. -f, 71.15.Mb

1 引言

氢是自然界中最丰富的元素之一, 作为能量载体, 氢以其无可比拟的优势有望在新能源材料中扮演重要角色. 然而, 目前要使氢作为石化燃料的替代品, 仍然有许多困难需要解决, 其中最关键的是寻找到一种常温下含氢量高的材料. 富勒烯纳米碳材料具有很高的表体比, 与氢接触的界面大, 同时还具有空腔, 吸附的氢既可以处于碳笼外表面, 也可以进入空腔内, 从而表现出较好的储氢性能.

在过去的几十年间, 科学家利用各种方法合成了不同氢化程度的富勒烯衍生物^[1-3], 并对其结构和性质做了较深入的研究. 实验上, Paquette 等^[4]早在 1983 年就已经成功合成出了最小的全氢富勒烯化合物, 即正十二面体烷烃 C₂₀H₂₀; 1999 年, Cross 等^[5]运用氦分子束轰击法轰击 C₂₀H₂₀ 得到了大于 200 μg 的 He@C₂₀H₂₀; Beckhaus 等^[6]测量了 C₂₀H₂₀ 的应变能等. 理论研究方面, Jimenez-Vazquez 等^[7]运用密度泛函理论, 在 B3LYP 和 MP2 水平下研究了 He@C₂₀H₂₀ 和 Ne@C₂₀H₂₀, 得到了

它们的结合能分别为 33.8 和 98.3 kcal/mol.

除 C₂₀H₂₀ 外, 人们对全氢富勒烯研究最多的就是 C₆₀H₆₀^[7-9], 但是 C₆₀ 只能被部分地氢化^[2]. C₆₀ 笼状分子具有足够大的空间可以使其内部氢化, 1991 年 Saunders 在研究 C₆₀H₆₀ 时提出了“内外相异性”原理^[10]. 基于分子结构的考虑, 当 C₆₀H₆₀ 的 60 个 H 原子中有 10 个 H 原子在碳笼内部, 并指向碳笼中心时, 其应变能达到最小值, 10 个 H 原子对 C₆₀ 内部氢化使得其六元环趋向于理想的 sp³ 杂化, 但却使其五元环趋向于平面排列. 所以“内外相异性”原理在 C₆₀H₆₀ 中并不能得到完美的应用.

Linnolahti 等^[11]认为全氢化的 C₈₀ 是下一个最小的具有 *I_h* 对称性的全氢富勒烯. C₆₀ 中 12 个五边形是通过 C—C 键直接相连, 即 60 个 C 原子都为五边形的顶点. 与 C₆₀ 不同的是, C₈₀ 中的 12 个五边形是通过 C 原子相连接的 (共有 20 个这样的 C 原子). Linnolahti 等认为, 让连接五边形的 20 个 C 原子内部氢化, 其余 60 个 C 原子外部氢化形成的 C₈₀H₈₀ 结构最为稳定, 但是他们并没有给出具体的理论解释. 因此, 自然会想到一些

* 国家自然科学基金 (批准号: 10974096, 11004107) 资助的课题.

† E-mail: yuanyb@mail.njust.edu.cn

问题: 1)“内外相异性”原理是否正确? 2) 最稳定的 $C_{80}H_{80}$ 几何结构究竟如何? 3) 最稳定的 $C_{80}H_{80}$ 电子结构又是怎样? 所以本文对 $C_{80}H_{80}$ 的几何结构和电子结构进行了计算研究.

2 计算方法

本文计算采用 DMol³ 量子化学计算软件. 密度泛函理论 (DFT) 凭借其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. 广义梯度近似 (GGA) 在研究富勒烯和碳管等含 C 结构中获得了巨大成功^[12-14], 所以本文采用 GGA. 计算过程使用了 BLYP (Becke-Lee-Yang-Parr) 交换关联势和 DNP (double-numerical basis functions together with polarization functions) 基组. BLYP 交换关联势是由 Becke^[15] 开发的交换梯度修正泛函和 Perdew-Wang^[16] 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 (HOMO) 角动量一级的角动量, 一般认为, DNP 基组和 Gauss 6-31G** 基组相当. 电子结构是在自旋非限制近似下解 Kohn-Sham (KS)^[17] 自洽场方程得到. 本文做全电子计算, 通过 Mulliken 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做任何限制, 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., 能量变化小于 10^{-5} a.u. 作为收敛标准.

3 结果分析

3.1 $C_{80}H_{80}$ 的几何结构

本文选取两种 $C_{80}H_{80}$ 同分异构体结构: 第一种为 80 个 C 原子全部外部氢化 ($C_{80}H_{80}^*$); 根据 Saunders 提出的“内外相异性”原理, 使 C_{80} 中连接 12 个五边形的 20 个 C 原子内部氢化, 其余 60 个 C 原子外部氢化, 从而形成第二种结构 ($H_{20}@C_{80}H_{60}$). 运用上述计算方法分别对它们进行结构优化.

图 1 给出了 I_h 对称性 C_{80} 以及 $C_{80}H_{80}$ 两种同分异构体的优化结构, 表 1 列出了 C_{80} , $C_{80}H_{80}^*$ 和 $H_{20}@C_{80}H_{60}$ 结构的 C—C 键长 (R_{C-C})、内部 C—H 键长 ($R_{C-H(内)}$)、外部 C—H 键长 ($R_{C-H(外)}$) 以及碳笼直径 (D).

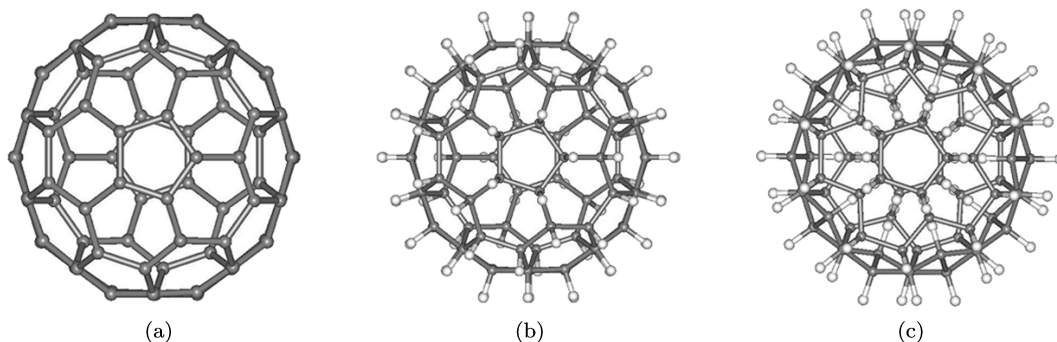


图 1 C_{80} , $C_{80}H_{80}^*$ 和 $H_{20}@C_{80}H_{60}$ 的优化几何结构 (a) C_{80} ; (b) $C_{80}H_{80}^*$; (c) $H_{20}@C_{80}H_{60}$

由表 1 可以看出, 首先对于 C—C 键长, C_{80} 的 R_{C-C} 在 1.43—1.44 Å (1 Å = 0.1 nm) 范围内, 与 C_{60} 的 [5, 6] 键长 1.43—1.46 Å 相当, 而略大于 C_{60} 的 [6, 6] 键长 1.39—1.40 Å^[18-20]. 全部氢化后, $C_{80}H_{80}^*$ 的 R_{C-C} 为 1.58 Å, $H_{20}@C_{80}H_{60}$ 的 R_{C-C} 在 1.55—1.58 Å 之间, 为典型的 sp^3 杂化. 在 C_{80} 的基础上, $C_{80}H_{80}^*$ 和 $H_{20}@C_{80}H_{60}$ 的 R_{C-C} 都有所伸长, 伸长比例分别为 10.49% 和 9.10%,

使得整个碳笼发生了轻微膨胀. C_{80} 的碳笼直径为 8.26 Å, $C_{80}H_{80}^*$ 和 $H_{20}@C_{80}H_{60}$ 的碳笼直径分别为 8.91 和 8.85 Å, 在 C_{80} 的基础上分别伸长了 7.85% 和 7.22%, 说明氢化使得笼上的 C—C 键强度被弱化, H 原子对整个碳笼有一定的拉伸作用.

其次, 对于 C—H 键长而言, $C_{80}H_{80}^*$ 的 R_{C-H} 为 1.09 Å, $H_{20}@C_{80}H_{60}$ 的 $R_{C-H(内)}$ 为 1.09 Å,

与 $C_{80}H_{80}^*$ 的 R_{C-H} 相当, 其 $R_{C-H(外)}$ 为 $1.10 \text{ \AA}$, 比其 $R_{C-H(内)}$ 长了约 0.92% . $C_{80}H_{80}^*$ 的 R_{C-H} 和 $H_{20}@C_{80}H_{60}$ 的 $R_{C-H(内)}$ 与甲烷 CH_4 的 $C-H$ 键长 $1.09 \text{ \AA}^{[21]}$ 和 $C_{60}H_{60}$ 的 $C-H$ 键长 $1.09 \text{ \AA}^{[12]}$ 相当, $H_{20}@C_{80}H_{60}$ 的 $R_{C-H(外)}$ 较 CH_4 和 $C_{60}H_{60}$ 的 $C-H$ 键长有轻微伸长, 伸长比例约为 0.92% .

表 1 优化后的 C_{80} , $C_{80}H_{80}^*$ 和 $H_{20}@C_{80}H_{60}$ 结构参数:
C—C 键长 (R_{C-C})、内部 C—H 键长 ($R_{C-H(内)}$)、
外部 C—H 键长 ($R_{C-H(外)}$) 和碳笼直径 (D)

分子	$R_{C-C}/\text{\AA}$	$R_{C-H(内)}/\text{\AA}$	$R_{C-H(外)}/\text{\AA}$	$D/\text{\AA}$
C_{80}	1.43—1.44	—	—	8.26
$C_{80}H_{80}^*$	1.58	—	1.09	8.91
$H_{20}@C_{80}H_{60}$	1.55—1.58	1.09	1.10	8.85

表 2 给出了这两种 $C_{80}H_{80}$ 同分异构体和 C_{80} 空笼的 HOMO, LUMO, HOMO-LUMO 能隙 (E_g) 和结合能 (B_E). 通常来说, 富勒烯碳笼的热力学稳定性决定于它的结合能^[22], 结合能定义为组成该分子的所有自由原子的能量和减去分子总能量得到的差值. 很明显, 在 $C_{80}H_{80}$ 的两种同分异构体中, $H_{20}@C_{80}H_{60}$ 有着更大的结合能 (782.73 eV), 所以它被认为是热力学更稳定的结构.

表 2 C_{80} , $C_{80}H_{80}^*$ 和 $H_{20}@C_{80}H_{60}$ 的 HOMO, LUMO, 能隙 E_g 和结合能 B_E

分子	HOMO/eV	LUMO/eV	E_g/eV	B_E/eV
C_{80}	-5.30	-5.22	0.08	567.62
$C_{80}H_{80}^*$	-4.92	-0.98	3.94	751.46
$H_{20}@C_{80}H_{60}$	-5.82	-0.68	5.14	782.73

同样, 我们来关注所有结构的能隙, 因为能隙决定了富勒烯碳笼的动力学稳定性 (kinetic stability)^[23]. 计算得到具有 I_h 对称性的 C_{80} 的能隙为 0.08 eV , 比其他碳笼的能隙小很多^[24–26]. 例如, C_{60} , C_{70} 和 C_{76} 的能隙分别为 $1.61^{[26]}$, $1.103^{[26]}$ 和 $0.796 \text{ eV}^{[26]}$. 从表 2 可知, I_h 对称性的 C_{80} 的两种全氢化结构 $C_{80}H_{80}^*$ 和 $H_{20}@C_{80}H_{60}$ 的能隙比 C_{80} 能隙都有了很大程度的增加, 分别增加了 3.86 和 5.06 eV , 表明不稳定的 I_h - C_{80} 可以通过氢化而稳定下来. 在两种同分异构体结构中, $H_{20}@C_{80}H_{60}$ 具有更大的能隙, 所以我们认为 $H_{20}@C_{80}H_{60}$ 是动力学最稳定的结构.

以上分析可知: $H_{20}@C_{80}H_{60}$ 是 $C_{80}H_{80}$ 两种同分异构体中更稳定的结构, 从而证明了 Saunders

的“内外相异性”原理^[10]的正确性, 与 Linnolahti 等^[11]对 $C_{80}H_{80}$ 分析的结果是一致的. 接下来主要讨论 $H_{20}@C_{80}H_{60}$ 的相关电子性质.

3.2 $H_{20}@C_{80}H_{60}$ 的电子性质

图 2 给出了 C_{80} 和 $H_{20}@C_{80}H_{60}$ 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, 简并度的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. 由图 2 可知, $H_{20}@C_{80}H_{60}$ 的能级简并度与 C_{80} 相比, 有了显著增加, 这是由于 C_{80} 全部氢化变成 $H_{20}@C_{80}H_{60}$ 时其 Fermi 能级附近的能级相互作用使得能级“低的更低, 高的更高”, 并且仍然保持其原来的 I_h 对称性. C_{80} 的能隙 E_g 为 0.08 eV , 全部氢化变成 $H_{20}@C_{80}H_{60}$ 后, 其 HOMO 有了小幅下降, 降幅为 9.84% , 而其 LUMO 却远远高于 C_{80} 的 LUMO, 高出 4.54 eV , 从而形成了一个几乎是 C_{80} 能隙的六十五倍之多、高达 5.15 eV 的能隙. 与 C_{80} 相比, $H_{20}@C_{80}H_{60}$ 的能隙提高了 5.07 eV , 这么大的差值说明 C_{80} 在全部氢化之后其化学反应活性有了显著降低, 表明不稳定的具有 I_h 对称性的 C_{80} 可以通过氢化使其稳定下来, 从而为制备具有 I_h 对称性的 C_{80} 碳笼提供了一条新的途径.

图 3 给出了 $H_{20}@C_{80}H_{60}$ 的 HOMO 和 LUMO 的波函数分布. 从图中可以清楚地看出, HOMO 波函数分布于整个碳笼和部分 H 原子上, 而 LUMO 波函数中的绝大部分分布于碳笼内部, 形成一个完美的球形分布, 还有极少量波函数分布于内部氢化的 C 原子上, 说明 HOMO 主要由外部 H 原子和碳笼来贡献, 而 LUMO 主要由内部 H 原子来贡献, 表明 $H_{20}@C_{80}H_{60}$ 得电子主要发生在内部 H 原子上, 而失电子则发生在外部 H 原子和碳笼上. 说明内外 H 原子在 $H_{20}@C_{80}H_{60}$ 的化学反应中所起的作用是不同的.

为了进一步研究 $H_{20}@C_{80}H_{60}$ 的电子性质, 接下来具体分析 $H_{20}@C_{80}H_{60}$ 的态密度 (DOS). 图 4 给出了 $H_{20}@C_{80}H_{60}$ 和 I_h - C_{80} 的整体态密度 (TDOS), 以及内部 H_{20} , 外部 H_{60} 和碳笼 C_{80} 的局部态密度 (PDOS). 态密度图是通过离散能级的 Gauss 展开获得的, 展开系数为 0.19 eV . 取 $(\text{HOMO}+\text{LUMO})/2$ 为 Fermi 能级 E_F 的大小, 并规定该位置为能量零点. 首先, 比较 $H_{20}@C_{80}H_{60}$ 和 I_h - C_{80} 的整体态密度, 两者的态密度发生了明

显的变化, 特别是在 Fermi 能级附近表现得尤为突出, C_{80} 的能隙很小, 扩展后显示, 整体态密度有分波跨过 Fermi 能级, 而 $H_{20}@C_{80}H_{60}$ 的整体态密度在 Fermi 能级附近态密度为 0, 具有一个很大的能隙. 从 $H_{20}@C_{80}H_{60}$ 的内部 H_{20} 、外部 H_{60} 的局部态密度中可以发现, 两者的局部态密度比较相似, 在 Fermi 能级附近都没有出现峰值, 其峰值主要集中在 -19.00 — -2.72 eV 以及 1.90 — 5.40 eV 范

围内. 表明 H 原子的原子轨道和 C 原子的原子轨道之间在此能级范围内有较强的杂化. 同时, C—H 键长与 C 原子和 H 原子半径之和相差无几, 所以 $H_{20}@C_{80}H_{60}$ 中 H 原子与 C_{80} 笼子之间的成键主要体现共价性. H 原子的原子轨道和 C 原子的原子轨道之间的杂化, 改变了 C 原子之间的杂化方式, 导致碳笼上的电子发生重新排布, 从而形成一个较大的能隙.

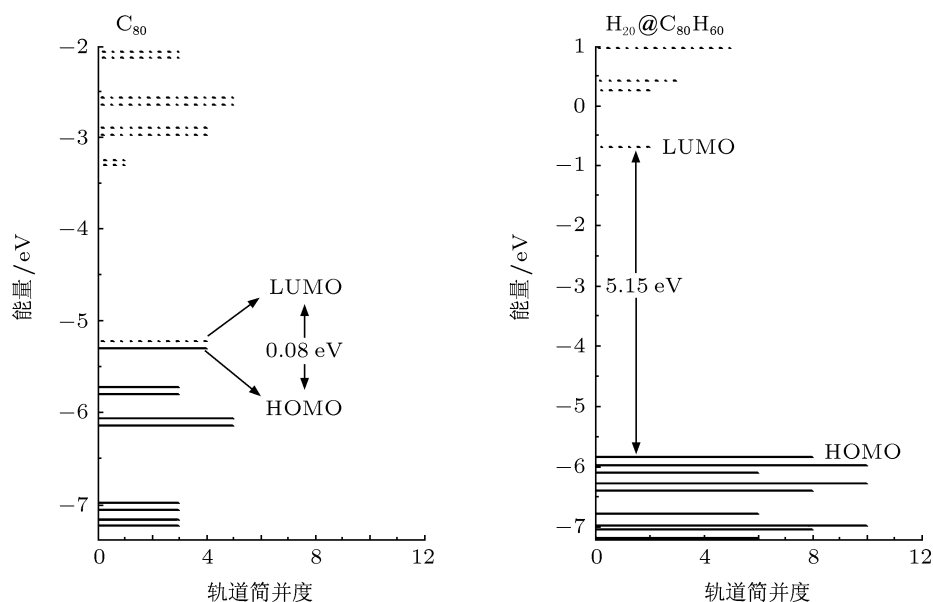


图2 C_{80} 和 $H_{20}@C_{80}H_{60}$ Fermi 能级附近的能级分布

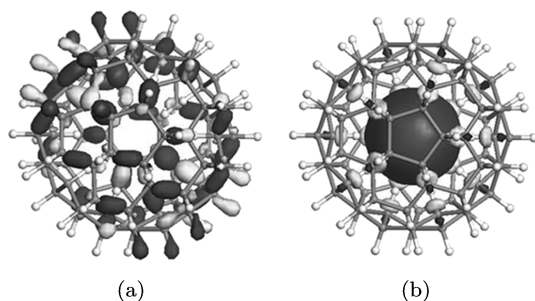


图3 $H_{20}@C_{80}H_{60}$ 的 HOMO 和 LUMO 波函数分布 黑色和灰色分别代表正的和负的波函数; (a) HOMO; (b) LUMO

接下来对 $H_{20}@C_{80}H_{60}$ 的 Mulliken 电荷和自旋布居数进行分析. 具有 I_h 对称性的 C_{80} , 其中 20 个 C 原子各自带有 0.01 个电荷和 0.02 个净自旋, 其余 60 个 C 原子各自带有 0.003 个负电荷和 0.03 个净自旋. 完全氢化后, 由于 H 与 C 的电负

性不同, 并且 C 的电负性比 H 大, 因此 H 原子向 C 原子转移电子, 80 个 H 原子共转移了 4.85 个电子给 C_{80} 笼. 通过分析发现: 外部氢化的 C 原子获得的电子较少, 每个 C 原子获得的电子数约为 0.05 个, 而内部氢化的 C 原子获得的电子较多, 最多的获得了约 1 个电子, 说明 $H_{20}@C_{80}H_{60}$ 分子中 C—H 共价键相对较强, 并且内部的 C—H 共价键要强于外部的 C—H 共价键. $H_{20}@C_{80}H_{60}$ 分子为一个闭壳层结构, 所有电子都是配对的, 所以整个分子的净自旋为零, 表现为非磁性.

最后, 我们计算了 $H_{20}@C_{80}H_{60}$ 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的差值. 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, 然后计算出它们的总能量的差

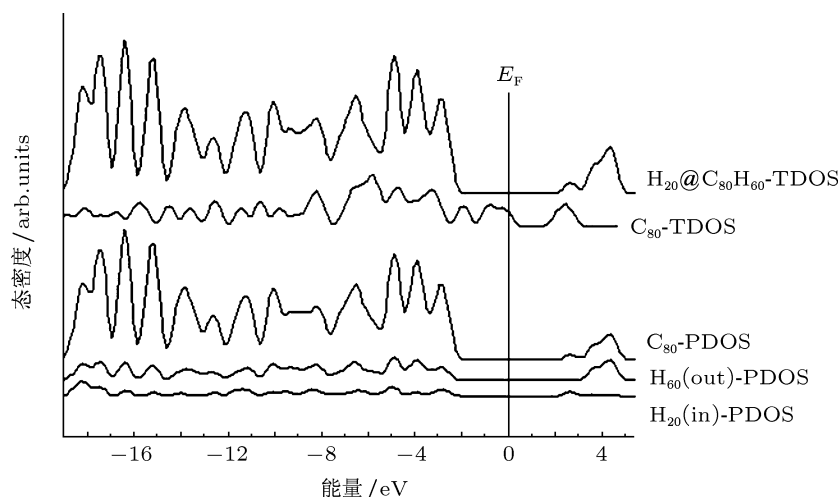


图4 C_{80} , $H_{20}@C_{80}H_{60}$ 的总体态密度, 以及内部 H_{20} 、外部 H_{60} 和 C_{80} 的局部态密度

值. 通过计算得到 $H_{20}@C_{80}H_{60}$ 的垂直电离能和垂直亲和能分别是 7.06 和 0.64 eV. 我们期待将来实验能够验证我们的结果.

4 结论

采用密度泛函理论中的广义梯度近似对 $C_{80}H_{80}$ 的几何结构和电子性质进行了分析. 我们发现: 在 $C_{80}H_{80}$ 可能稳定存在的两种同分异构体中, 连接 12 个五边形的 20 个 C 原子内部氢化, 其余 60 个 C 原子外部氢化形成的结构即 $H_{20}@C_{80}H_{60}$ 结构更为稳定, 其仍然保持 I_h 对

称性, 这证明了 Saunders“内外相异性”原理的正确性. 计算结果还表明: $H_{20}@C_{80}H_{60}$ 有着较大的能隙和结合能, 说明其能够比较稳定地存在, 从而为制备具有 I_h 对称性的 C_{80} 碳笼提供了一条新的途径. 电子结构分析表明: $H_{20}@C_{80}H_{60}$ 中碳笼内外 H 原子的原子轨道和碳笼的 C 原子的原子轨道都存在较强的杂化, 其 HOMO 主要由外部 H 原子和整个碳笼来贡献, 而 LUMO 主要由内部 H 原子来贡献, 说明内外 H 原子在 $H_{20}@C_{80}H_{60}$ 的化学反应中承担不同的角色. $H_{20}@C_{80}H_{60}$ 为闭壳层结构, 所有电子都是配对的, 表现为非磁性.

- [1] Sebastianelli F, Xu M, Bacic Z, Lawler R, Turro N J 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 9826
- [2] Nossal J, Saini R K, Alemany L B, Meier M, Billups W E 2001 *Eur. J. Org. Chem.* **66** 4167
- [3] Nossal J, Saini R K, Sadana A K, Bettinger H F, Alemany L B, Scuseria G E, Saunders M, Khong A, Weisemann R 2001 *J. Am. Chem. Soc.* **123** 8482
- [4] Paquette L A, Ternansky T J, Balogh D W, Kentgen G 1983 *J. Am. Chem. Soc.* **105** 5446
- [5] Cross R J, Saunders M, Prinzbach H 1999 *Org. Lett.* **1** 1479
- [6] Beckhaus H D, Riichardt C, Lagerwall D R, Paquette L A, Wahl F, Prinzbach H 1994 *J. Am. Chem. Soc.* **116** 11775
- [7] Jimenez-Vazquez H A, Tamariz J, James C R 2001 *J. Phys. Chem. A* **105** 1315
- [8] Kroto H W, Heath J R, O'Brien S C, Curl R F, Smalley R E 1985 *Nature* **318** 162
- [9] Hotta T, Kimura A, Sasai M 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 18600
- [10] Saunders M 1991 *Science* **253** 330
- [11] Linnolahti M, Karttunen A J, Pakkanen T A 2006 *Chem. Phys. Chem.* **7** 1661
- [12] Yildirim T, Gulseren O, Ciraci S 2001 *Phys. Rev. B* **64** 075404
- [13] Cao Q S, Deng K M, Chen X, Tang C M, Huang D C 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1863 (in Chinese) [曹青松, 邓开明, 陈宣, 唐春梅, 黄德财 2009 物理学报 **58** 1863]
- [14] Cao Q S, Deng K M 2010 *Acta Phys.-Chim. Sin.* **26** 461 (in Chinese) [曹青松, 邓开明 2010 物理化学学报 **26** 461]
- [15] Becke A D 1993 *J. Chem. Phys.* **98** 5648
- [16] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 1396
- [17] Kohn W, Sham L J 1965 *Phys. Rev.* **140** A1133
- [18] Hedberg K, Hedberg L, Bethune D S, Brown C A, Dorn H C, Johnson R D, de Vries M 1991 *Science* **254** 410
- [19] Hawkins J M, Meyer A, Lewis T A, Loren S, Hollander F J 1991 *Science* **12** 312
- [20] Haufler R E, Wang L S, Chibante L P F, Jin C M, Conceicao J,

- Chai Y, Smalley R E 1991 *Chem. Phys. Lett.* **179** 449
- [21] Dunlap B I, Brenner D W, Mintmire J W, Mowrey R C, White C T 1991 *J. Phys. Chem.* **95** 5763
- [22] Sun G Y, Nicklaus M C, Xie R H 2005 *J. Phys. Chem. A* **109** 4617
- [23] Aihara J I 2001 *Chem. Phys. Lett.* **343** 465
- [24] Saito S, Okada S, Sawada S I, Hamada N 1995 *Phys. Rev. Lett.* **75** 685
- [25] Boltalina O V, Ioffe I N, Sidorov L N, Seifert G, Vietze K 2000 *J. Am. Chem. Soc.* **122** 9745
- [26] Zhang B L, Wang C Z, Ho K M, Xu C H, Chan C T 1993 *J. Chem. Phys.* **98** 3095

Density functional study on the geometric and electronic properties of $C_{80}H_{80}^*$

Cao Qing-Song¹⁾²⁾ Yuan Yong-Bo^{2)†} Xiao Chuan-Yun²⁾ Lu Rui-Feng²⁾
Kan Er-Jun²⁾ Deng Kai-Ming²⁾

1) (Taizhou Institute of Science and Technology, Nanjing University of Science and Technology, Taizhou 225300, China)

2) (School of Science, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

(Received 28 June 2011; revised manuscript received 10 October 2011)

Abstract

The generalized gradient approximation based on the density functional theory is used to analyze the geometric and the electronic properties of $C_{80}H_{80}$. The geometric structure research indicates that between the two possible stable isomers, the isomer with 20 hydrogens connecting 12 pentagons and the 60 others outside is more stable structure. The analyses of the energy level, the orbital wavefunction, and the density of states of $H_{20}@C_{80}H_{60}$, show that the atomic orbits of the H and C atoms have strong hybridization on the occupied molecular orbits. The low unoccupied molecular orbital of $H_{20}@C_{80}H_{60}$ is occupied mainly by the H atoms inside the carbon cage, while the high occupied molecular orbital of $H_{20}@C_{80}H_{60}$ are occupied partly by the H atoms outside the cage. Therefore, the H atoms inside and outside the cage will play different roles in the chemical reaction involving $H_{20}@C_{80}H_{60}$. The $H_{20}@C_{80}H_{60}$ shows the character of the closed-shell structures with no magnetic moment.

Keywords: fullerene, electronic property, density functional theory

PACS: 61.48. -C, 73.22. -f, 71.15.Mb

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10974096, 11004107).

† E-mail: yuanyb@mail.njust.edu.cn