

$X@C_{20}F_{20}$ ($X = \text{He, Ne, Ar, Kr}$) 几何结构和电子结构的理论研究

曹青松 邓开明

Theoretical studies of geometric and electronic structures of $X@C_{20}F_{20}$ ($X = \text{He, Ne, Ar, Kr}$)

Cao Qing-Song Deng Kai-Ming

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 056102 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.056102

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.056102>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I5>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

富勒烯 C_{20} 四聚体的结构与性能研究

Study on the structure and properties of fullerene C_{20} tetramer

物理学报.2016, 65(2): 026101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.026101>

一种适于大尺度复杂纳米体系材料模拟的半经验哈密顿方法

Material modeling for large scale and complex nanostructures: A semi-empirical Hamiltonian method

物理学报.2015, 64(18): 187302 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.187302>

剪切形变对硼氮掺杂碳纳米管超晶格电子结构和光学性能的影响

Influences of shear deformation on electronic structure and optical properties of B N doped carbon nanotube superlattices

物理学报.2015, 64(14): 147304 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.147304>

碳硼富勒烯衍生物 $C_{18}B_2M$ ($M=\text{Li Ti Fe}$) 的储氢性能计算研究

Calculations of the hydrogen storage of the boron carbon Fullerefle $C_{18}B_2M$ ($M=\text{Li Ti Fe}$)

物理学报.2015, 64(9): 096103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.096103>

α -碳锺炔稳定性及性质模拟

Molecular dynamics study on the stability and properties of α -Cgeyne

物理学报.2014, 63(20): 207303 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.207303>

$X@C_{20}F_{20}$ ($X = He, Ne, Ar, Kr$) 几何结构和电子结构的理论研究*

曹青松^{1)2)†} 邓开明²⁾

1)(南京理工大学泰州科技学院, 泰州 225300)

2)(南京理工大学应用物理系, 南京 210094)

(2015年10月15日收到; 2015年12月17日收到修改稿)

采用密度泛函理论中的广义梯度近似, 对 $X@C_{20}F_{20}$ ($X = He, Ne, Ar, Kr$) 几何结构和电子结构进行了计算研究. 几何结构优化发现: 惰性气体原子 X 内掺到 $C_{20}F_{20}$ 笼后, 均稳定于碳笼中心, 随着内掺 X 原子序数的增大, X 原子对 $C_{20}F_{20}$ 笼的影响越来越大. 能隙、内掺能和振动频率计算表明: 内掺 X 原子使得 $C_{20}F_{20}$ 的稳定性得到了显著提升, $X@C_{20}F_{20}$ ($X = He, Ne, Ar, Kr$) 都具有良好的稳定性, 并且随着 X 原子序数的增大, 其稳定性也基本呈现逐渐增强的趋势. 电子结构研究发现: X 原子对 $X@C_{20}F_{20}$ 费米能级附近的占据轨道基本没有贡献, 而对其未占据轨道贡献较大. 计算还发现: 在 $X@C_{20}F_{20}$ 中, He 和 Kr 分别从 $C_{20}F_{20}$ 的 C 笼上获得了 0.126 和 0.271 个电子, 而 Ne 和 Ar 却分别向 C 笼转移了 0.060 和 0.012 个电子. 由此可见: X 原子与 C 原子之间都发生了电荷转移, C 笼上的 C 原子与惰性气体原子 X 间形成了一定的离子键.

关键词: 富勒烯, 几何结构, 电子结构, 密度泛函理论

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

DOI: 10.7498/aps.65.056102

1 引言

自富勒烯 C_{60} ^[1] 被成功发现以来, 富勒烯及其衍生物一直是科学家研究的热点之一^[2-4]. 富勒烯及其衍生物结构最显著的特点在于其是一种中空的笼状分子结构, 从而使得可以将各种不同的原子、分子及其团簇内掺到富勒烯笼内形成各种不同的化合物, 这些化合物具有广泛而有潜力的应用价值, 富勒烯内掺惰性气体原子就是其中的一种. 1993年, Saunders 等^[5] 在实验上成功合成出了 $He@C_{60}$ 和 $Ne@C_{60}$; 1998年, Khong 等^[6] 运用核磁共振谱研究了 $He_2@C_{70}$. 研究表明, 当 He 和 Ne 原子内掺到 C_n ($n \geq 60$) 笼内后, He 和 Ne 与所有 C 原子之间的作用力均为范德瓦耳斯力.

$C_{20}H_{20}$ 作为最小的全氢富勒烯, 早在 1983 年

就已被成功合成出来^[7]. 实验研究发现^[8], 虽然 $C_{20}H_{20}$ 笼比 C_{60} 笼要小得多, 但是惰性气体原子仍然可以内掺入 $C_{20}H_{20}$ 笼内. 当 He^+ 能量大于 100 eV 时, He^+ 就可以穿入碳笼内, 形成稳定的 $He@C_{20}H_{20}$ 结构^[8]. 另外, 使用高速中性 He 原子轰击 $C_{20}H_{20}$ 也可以获得稳定的 $He@C_{20}H_{20}$ 结构^[8]. 此后, 人们又从理论上对 $C_{20}H_{20}$ 笼内掺各种原子、分子以及离子等进行了研究. 如 2001 年, Jiménez-Vázquez 等^[9] 运用密度泛函理论在 B3 LYP 和 MP2 水平下研究了 $He@C_{20}H_{20}$ 和 $Ne@C_{20}H_{20}$ 的结合能、零点能、振动频率、化学位移等. 2002 年, Moran 等^[10] 采用密度泛函理论方法对 $X@C_{20}H_{20}$ ($X = H, He, Ne, Ar, Li, Li^+, Be^+, Be^{2+}, Na, Na^+, Mg, Mg^+$ 和 Mg^{2+}) 的几何结构和振动频率进行了计算研究. 2003 年, Chen 等^[11] 采用密度泛函理论中的 B3 LYP/6-31 G* 方法研究了

* 国家自然科学基金 (批准号: 21403111) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: qscsao@163.com

$X@C_{20}H_{20}$ ($X = H^+, H, Ne, N, P, C^-, Si^-, O^+, S^+$) 的几何结构及其稳定性. 2009年, An等^[12]运用第一性原理对 $C_{20}H_{20}$ 和 $Li@C_{20}H_{20}$ 的电子输运性质进行了计算研究.

实验上已获得了一个与 $C_{20}H_{20}$ 结构相似的富勒烯衍生物 $C_{20}F_{20}$ ^[13]. Zhang等采用密度泛函理论中 B3 LYP 方法分别对 $X@C_{20}F_{20}$ ($X = H^-, F^-, Cl^-, Br^-, H, He$)^[14] 和 $X@C_{20}F_{20}$ ($X = O^{2-}, S^{2-}, Se^{2-}$)^[15] 的几何结构和电子结构进行了计算研究. 研究表明, 该类物质有望成为组装分子器件的重要材料. Tang等^[16]还将过渡金属原子内掺到 $C_{20}F_{20}$ 笼内, 形成笼状 $M@C_{20}F_{20}$ ($M = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co$ 和 Ni) 结构, 指出所有过渡金属原子都稳定于碳笼中心, 它们各自具有不同的磁矩, 有望成为新型磁性纳米材料.

考虑到 $C_{20}H_{20}$ 内掺惰性气体原子已经得到了比较广泛而系统的研究, $C_{20}F_{20}$ 和 $C_{20}H_{20}$ 结构类似, 并且 F 原子比 H 原子外层多 6 个电子, 可以提供更多的活性电子, $C_{20}F_{20}$ 及其掺杂结构有望在分子器件等方面具有潜在的应用价值, 而 $C_{20}F_{20}$ 内掺惰性气体原子研究甚少另外, 惰性气体原子与碳笼之间有无电荷转移, 也是我们所关注的问题所以本文采用密度泛函理论方法对 $X@C_{20}F_{20}$ ($X = He, Ne, Ar, Kr$) 的几何结构和电子结构进行计算研究.

2 计算方法

本文采用密度泛函理论 (DFT) 中的广义梯度近似 (GGA) 方法. 使用 DMol³ 量子化学计算软件进行计算, 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^[17] 开发的交换梯度修正泛函和 Perdew-Wang^[18] 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, 即函数中存在高于自由原子最高占据轨道角动量一级的角动量. 一般认为 DNP 基组和高斯 6-31G** 基组相当. 电子结构是在自旋非限制近似条件下解 Kohn-Sham 自洽场方程^[19] 得到的. 本文所有计算均做全电子计算, 结构优化过程中没有对参数作任何限制, 采用了 Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno 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, 通过 Mulliken 布居数分析得到各个原子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..

3 结果分析

3.1 几何结构

$C_{20}F_{20}$ 具有 I_h 对称性, 为了确定惰性气体原子在 $C_{20}F_{20}$ 笼内的位置, 我们分别将 X ($X = He, Ne, Ar, Kr$) 原子置于 $C_{20}F_{20}$ 笼中心、靠近任一 C—C 键中心、偏向任一 C 原子以及邻近任一五边形中心处进行几何优化. 经几何优化后发现, 无论 X 原子初始处于什么位置, 最终均稳定于碳笼中心位置处, 均为 I_h 对称性. 据此可以推断, 所有 X 原子均应稳定于碳笼中心处, $C_{20}F_{20}$ 与 $X@C_{20}F_{20}$ 优化后的几何结构如图 1 所示. 这与 He 和 Ne 原子稳定于 C_{60} 和 $C_{20}H_{20}$ 笼中心位置是相同的^[5,10], 也与 Zhang等^[14] 研究 $He@C_{20}F_{20}$ 的结论是一致的.

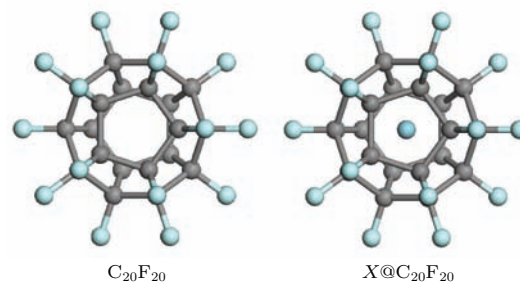


图 1 (网刊彩色) $C_{20}F_{20}$ 和 $X@C_{20}F_{20}$ 优化几何结构
Fig. 1. (color online) Optimized geometric structures for $C_{20}F_{20}$ and $X@C_{20}F_{20}$.

表 1 给出了 $C_{20}F_{20}$ 和 $X@C_{20}F_{20}$ 结构的 C—C 键长 (R_{C-C}), C—F 键长 (R_{C-F})、以及碳笼直径 (D). 由表 1 可知: $C_{20}F_{20}$ 的 C—C 键长为 0.158 nm, He, Ne, Ar 和 Kr 原子内掺入 $C_{20}F_{20}$ 笼后, 随着内掺 X 原子序数的增大, C 笼的 C—C 键长越来越长, 分别变为 0.159, 0.160, 0.164 和 0.167 nm, 相对于空笼 $C_{20}F_{20}$ 的 C—C 键长分别伸长了约 0.63%, 1.27%, 3.80% 和 5.70%. 对于 C—F 键长, $C_{20}F_{20}$ 的 C—F 键长为 0.137 nm, 与四氟甲烷中的 C—F 键长 (0.138 nm) 相近^[20]. 内掺 X 原子后, C—F 键长几乎没有变化, 说明掺杂 X 原子对 C—F 键无影响. 这与 $X@C_{20}H_{20}$ ($X = He,$

Ne)中的C—C键长和C—H键长的变化规律是一致的^[9]. 对于C笼直径而言, C₂₀F₂₀的C笼直径为0.442 nm, 内掺He, Ne, Ar和Kr原子后, C笼直径分别为0.444, 0.450, 0.461和0.469 nm, 在C₂₀F₂₀基础上分别伸长了约0.45%, 1.81%, 4.30%和6.11%, 由此可见, 随着内掺X原子序数的增大, C笼愈发膨胀.

表1 C₂₀F₂₀和X@C₂₀F₂₀的C—C键长(R_{C-C}), C—F键长(R_{C-F}), C笼直径(D)

Table 1. The C—C bond distances (R_{C-C}), C—F bond distances (R_{C-F}) and the cage diameter (D) for the C₂₀F₂₀ and X@C₂₀F₂₀.

分子	R_{C-C}/nm	R_{C-F}/nm	D/nm
C ₂₀ F ₂₀	0.158	0.137	0.442
He@C ₂₀ F ₂₀	0.159	0.137	0.444
Ne@C ₂₀ F ₂₀	0.160	0.137	0.450
Ar@C ₂₀ F ₂₀	0.164	0.136	0.461
Kr@C ₂₀ F ₂₀	0.167	0.136	0.469

表2列出了C₂₀F₂₀和X@C₂₀F₂₀ ($X = \text{He, Ne, Ar, Kr}$)的最高占据轨道能(E_{HOMO})、最低未占据轨道能(E_{LUMO})、最高占据轨道(the highest occupied molecular orbital, HOMO)和最低未占据轨道(the lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)之间的能隙(E_g)以及内掺能(ΔE_{inc}). 其中 ΔE_{inc} 定义为^[11]

$$\Delta E_{\text{inc}} = (E_{\text{C}_{20}\text{F}_{20}} + E_X) - E_{X@\text{C}_{20}\text{F}_{20}},$$

当 ΔE_{inc} 为正值时, 其值越大, 表示结构的热力学稳定性越好^[21]. 由表2可知, 所有X@C₂₀F₂₀结构的 ΔE_{inc} 均为正值, 且随X原子序数增大而逐渐变大, 其中He@C₂₀F₂₀的 ΔE_{inc} 最小, 为1.359 eV, Kr@C₂₀F₂₀的 ΔE_{inc} 最大, 为15.783 eV. Jiménez-Vázquez等^[9]采用密度泛函理论在B3 LYP水平下计算得到的He@C₂₀H₂₀和Ne@C₂₀H₂₀ ΔE_{inc} 分别为34.330 kcal/mol (约1.489 eV)和89.760 kcal/mol (约3.892 eV), 分别比He@C₂₀F₂₀和Ne@C₂₀F₂₀的 ΔE_{inc} 大了约0.130和0.039 eV, 说明He@C₂₀F₂₀比Ne@C₂₀H₂₀的热力学稳定性略低, 而Ne@C₂₀F₂₀与Ne@C₂₀H₂₀的热力学稳定性相当. 同时, 所有X@C₂₀F₂₀ ($X = \text{He, Ne, Ar, Kr}$)的 ΔE_{inc} 均比X@C₂₀F₂₀ ($X = \text{H}^-, \text{F}^-, \text{H}, \text{O}^{2-}, \text{S}^{2-}, \text{Se}^{2-}$)^[14,15]的 ΔE_{inc} 要大. 因此可以判断, X@C₂₀F₂₀ ($X = \text{He, Ne, Ar,}$

Kr)都具有较好的热力学稳定性, 并且随着X原子序数的增大, 其热力学稳定性也逐渐增强.

表2 C₂₀F₂₀和X@C₂₀F₂₀的最高占据轨道能(E_{HOMO}), 最低未占据轨道能(E_{LUMO}), 能隙(E_g), 内掺能(ΔE_{inc})

Table 2. Energies of HOMO (E_{HOMO}) and LUMO (E_{LUMO}), energy gaps (E_g), and inclusion energies (ΔE_{inc}) for the C₂₀F₂₀ and X@C₂₀F₂₀.

分子	$E_{\text{HOMO}}/\text{eV}$	$E_{\text{LUMO}}/\text{eV}$	E_g/eV	$\Delta E_{\text{inc}}/\text{eV}$
C ₂₀ F ₂₀	-8.956	-5.286	3.670	—
He@C ₂₀ F ₂₀	-8.917	-3.738	5.179	1.359
Ne@C ₂₀ F ₂₀	-8.836	-3.954	4.882	3.853
Ar@C ₂₀ F ₂₀	-8.688	-2.814	5.874	11.276
Kr@C ₂₀ F ₂₀	-8.619	-2.414	6.205	15.783

能隙决定了X@C₂₀F₂₀结构的动力学稳定性(kinetic stability). 由表2可知, C₂₀F₂₀的 E_g 为3.670 eV, 比C₂₀H₂₀能隙(5.913 eV)小了2.243 eV. C₂₀F₂₀内掺X ($X = \text{He, Ne, Ar, Kr}$)原子后, 所有X@C₂₀F₂₀的 E_g 相对于C₂₀F₂₀都有较大幅度的增大, 其中能隙最小是Ne@C₂₀F₂₀, 为4.882 eV, 但却比富勒烯C₆₀的能隙(1.683 eV)还大了3.199 eV, 可见, 所有X@C₂₀F₂₀结构都具有良好的动力学稳定性.

振动频率是判断结构稳定性的关键要素, 最后对X@C₂₀F₂₀的简谐振动进行了分析. 我们对优化后的X@C₂₀F₂₀进行了(3N - 6) (原子数N = 41)共117个谐振频率计算, 分别求得它们的振动频率和振动强度. 计算得知, X@C₂₀F₂₀ ($X = \text{He, Ne, Ar, Kr}$)四种结构的最小振动频率分别为185.30, 183.60, 177.90和173.40 cm⁻¹, 说明X@C₂₀F₂₀的所有振动频率均为正, 表明四种结构均为势能面上的局域极小点, 而不是过渡态或高阶鞍点, 说明X@C₂₀F₂₀都具有良好的稳定性.

综上所述, X@C₂₀F₂₀ ($X = \text{He, Ne, Ar, Kr}$)都具有良好的热力学和动力学稳定性. 内掺X原子后, 使得C₂₀F₂₀的稳定性得到了显著提升, 据此, 给我们以启迪, 可以通过内掺惰性气体原子到富勒烯笼内, 以期获得本不能稳定存在的富勒烯化合物.

3.2 电子结构

为了研究内掺X原子对C₂₀F₂₀电子结构的影响, 我们计算了C₂₀F₂₀和X@C₂₀F₂₀ ($X = \text{He,}$

Ne, Ar, Kr)的能级分布,如图2所示.在此,能量差在0.05 eV以内的能级被看作是简并的,简并度大小用水平线的长度来表示,图中虚线表示未占据轨道,实线表示占据轨道.由图2可以看出:对于占据轨道而言,所有 $X@C_{20}F_{20}$ 和 $C_{20}F_{20}$ 的HOMO, HOMO-1及HOMO-2能级的位置都非常接近,并且 $X@C_{20}F_{20}$ 和 $C_{20}F_{20}$ 的HOMO, HOMO-1及HOMO-2能级简并度完全一致,分别均为10, 10和8.对于HOMO-2以下能级,He $@C_{20}F_{20}$ 和Ne $@C_{20}F_{20}$ 与 $C_{20}F_{20}$ 基本保持一致,Ar $@C_{20}F_{20}$ 和Kr $@C_{20}F_{20}$ 与 $C_{20}F_{20}$ 大体相当而略有不同.说明, X 原子内掺到 $C_{20}F_{20}$ 笼中,He原子和Ne原子对 $C_{20}F_{20}$ 的占据轨道影

响甚微,Ar原子和Kr原子对 $C_{20}F_{20}$ 的HOMO, HOMO-1及HOMO-2能级基本没有影响,仅对HOMO-2以下能级产生一定的影响.对于未占据轨道而言,相对于 $C_{20}F_{20}$, $X@C_{20}F_{20}$ 的LUMO能级都有较大幅度的升高,由-5.286 eV分别上升至-3.738, -3.954, -2.814和-2.414 eV,而 $C_{20}F_{20}$ 和 $X@C_{20}F_{20}$ 结构HOMO位置基本相当,从而导致 $X@C_{20}F_{20}$ 的能隙相对于 $C_{20}F_{20}$ 分别提高了41.12%, 33.02%, 60.00%和69.10%.表明内掺 X 原子对 $C_{20}F_{20}$ 的未占据轨道有较大影响.综上所述,说明内掺 X 原子对 $X@C_{20}F_{20}$ 费米能级附近的占据轨道基本没有贡献,而对其未占据轨道贡献较大.

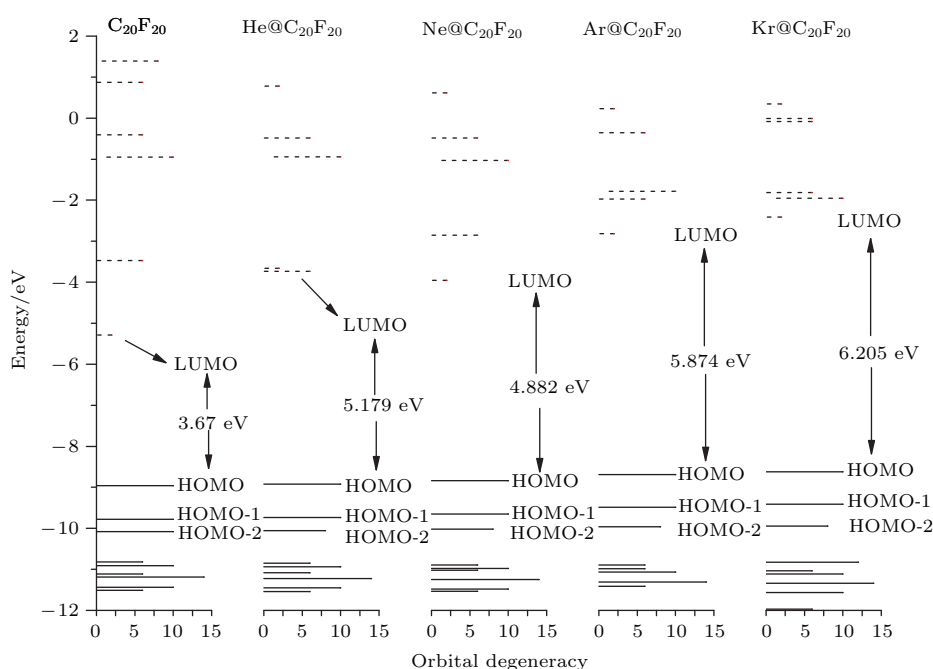


图2 $C_{20}F_{20}$ 和 $X@C_{20}F_{20}$ 在Fermi能级附近的能级分布

Fig. 2. The level distribution near the Fermi level for the $C_{20}F_{20}$ and $X@C_{20}F_{20}$.

图3给出了 $C_{20}F_{20}$ 和 $X@C_{20}F_{20}$ ($X = \text{He, Ne, Ar, Kr}$)的HOMO和LUMO轨道分布.由图3可知, $C_{20}F_{20}$ 的HOMO主要集中在C原子及部分F原子上,而LUMO则存在于C, F原子和C笼中心,并在C笼内形成一完美的球状形貌.由分子前线轨道理论^[22]可知,C笼及其中心位置应是其活性最强的部分,当 X 原子内掺到 $C_{20}F_{20}$ 笼中后,应最易稳定于C笼中心位置,这与前面几何优化的结果是一致的.对于 $X@C_{20}F_{20}$,由图3可以清楚地看出,所有 $X@C_{20}F_{20}$ 结构的HOMO主要集中于C原子和F原子上,而所有 X 原子上均无

HOMO轨道形貌出现.所有 $X@C_{20}F_{20}$ 的LUMO轨道形貌相似,都集中于C笼内部及C原子和F原则上,说明 X 原子对 $X@C_{20}F_{20}$ 的HOMO无贡献,而对 $X@C_{20}F_{20}$ 的LUMO贡献较大,这与前面能级分布所得的结论是一致的.

最后对 $X@C_{20}F_{20}$ 的Mulliken电荷布居数进行分析.计算发现,内掺 X 原子到 $C_{20}F_{20}$ 后,He和Kr分别从 $C_{20}F_{20}$ 的C笼上获得了0.126和0.271个电子,而Ne和Ar却分别向C笼转移了0.060和0.012个电子.由此可见,在 $X@C_{20}F_{20}$ 中, X 原子与C原子之间都发生了电荷转移,只是电荷转移

量并不显著. 计算还发现, X 原子的掺入, 还引起了 C 和 F 原子之间发生了电荷转移, 当 He, Ne, Ar 和 Kr 原子分别内掺到 $C_{20}F_{20}$ 后, 相对于空笼 $C_{20}F_{20}$, 每个 F 原子分别向 C 笼转移了约 0, 0.001, 0.004 和 0.007 个电子, 说明随 X 原子序数的增大,

X 原子对 $C_{20}F_{20}$ 笼的影响越来越大. 为了更直观地表现形成 $X@C_{20}F_{20}$ 时的电荷转移, 图 4 给出了 $X@C_{20}F_{20}$ 的差分电荷密度. 由图 4 可以看出: X 原子均发生了电荷转移, 说明 C 笼上的 C 原子与惰性气体原子 X 间形成了一定的离子键.

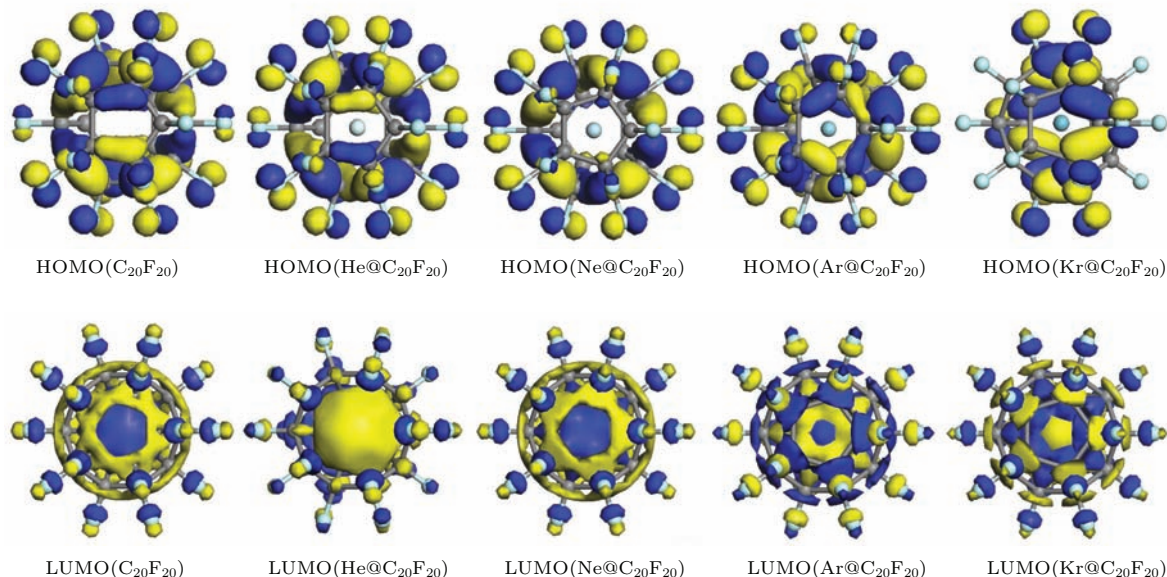


图 3 (网刊彩色) $C_{20}F_{20}$ 和 $X@C_{20}F_{20}$ 的 HOMO 和 LUMO 的轨道

Fig. 3. (color online) HOMO and LUMO Orbitals for the $C_{20}F_{20}$ and $X@C_{20}F_{20}$.

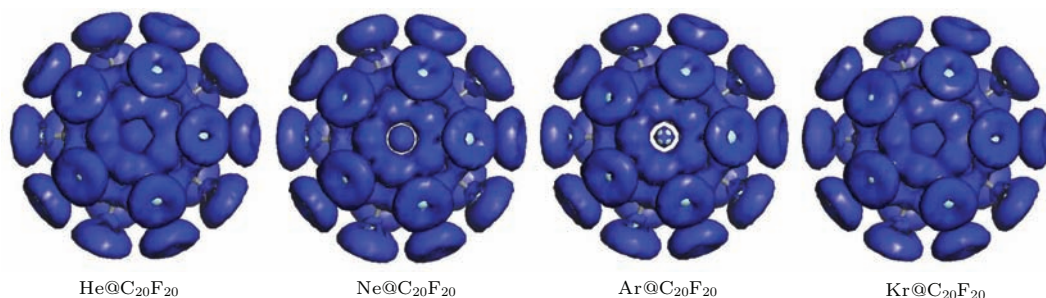


图 4 (网刊彩色) $X@C_{20}F_{20}$ 的差分电荷密度

Fig. 4. (color online) Charge density difference for the $X@C_{20}F_{20}$.

4 结 论

采用 DFT 中的 GGA 方法研究了 $X@C_{20}F_{20}$ ($X = \text{He, Ne, Ar, Kr}$) 的几何结构和电子结构. 通过研究, 主要得到以下几点结论: 1) 惰性气体原子 X 内掺到 $C_{20}F_{20}$ 笼后, 均稳定于碳笼中心位置, 随着内掺 X 原子序数的增大, X 原子对 $C_{20}F_{20}$ 笼的影响越来越大; 2) 内掺 X 原子使得 $C_{20}F_{20}$ 的稳定性得到显著提升, $X@C_{20}F_{20}$ ($X = \text{He, Ne, Ar, Kr}$) 具有良好的稳定性, 并且随着 X 原子序数

的增大, 其稳定性也基本呈现逐渐增强的趋势; 3) X 原子对 $X@C_{20}F_{20}$ 费米能级附近的占据轨道基本没有贡献, 而对其未占据轨道贡献较大; 4) 在 $X@C_{20}F_{20}$ 中, X 原子与 C 原子之间都发生了电荷转移, C 笼上的 C 原子与惰性气体原子 X 间形成了一定的离子键.

参考文献

- [1] Kroto H W, Heath J R, O'Brien S C, Curl R F, Smalley R E 1985 *Nature* **318** 162

- [2] Cao Q S, Yuan Y B, Xiao C Y, Lu R F, Kan E J, Deng K M 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 106101 (in Chinese) [曹青松, 袁勇波, 肖传云, 陆瑞峰, 阚二军, 邓开明 2012 物理学报 **61** 106101]
- [3] Das S K, Song B, Mahler A, Nesterov V N, Wilson A K, Ito O, D'Souza F 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 3994
- [4] Moor K J, Valle D C, Li C H, Kim J H 2015 *Environ. Sci. Technol.* **49** 6190
- [5] Saunders M, Jiménez-Vázquez H A, Cross R J, Poreda R J 1993 *Science* **259** 1428
- [6] Khong A, Jiménez-Vázquez H A, Saunders M, Cross R J, Laskin J, Peres T, Lifshitz C, Strongin R, Smith III A B 1998 *J. Am. Chem. Soc.* **120** 6380
- [7] Paquette L A, Ternansky R J, Balogh D W, Kentgen G 1983 *J. Am. Chem. Soc.* **105** 5446
- [8] Cross R J, Saunders M, Prinzbach H 1999 *Org. Lett.* **1** 1479
- [9] Jiménez-Vázquez H A, Tamariz J, Cross R J 2001 *J. Phys. Chem. A* **105** 1315
- [10] Moran D, Stahl F, Jemmis E D, Schaefer H F, Schleyer P V 2002 *J. Phys. Chem. A* **106** 5144
- [11] Chen Z F, Jiao H J, Moran D, Hirsch A, Thiel W, Schleyer P V R 2003 *J. Phys. Chem. A* **107** 2075
- [12] An Y P, Yang C L, Wang M S, Ma X G, Wang D H 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 15756
- [13] Prinzbach H, Weber K 1994 *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **33** 2239
- [14] Zhang C Y, Wu H S, Jiao H J 2007 *J. Mol. Model.* **13** 499
- [15] Zhang C Y, Wu H S 2007 *J. Mol. Struct.: Theochem.* **815** 71
- [16] Tang C M, Zhu W H, Deng K M 2010 *Chin. Phys. B* **19** 033604
- [17] Becke A D 1993 *J. Chem. Phys.* **98** 5648
- [18] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 1396
- [19] Kohn W, Sham L J 1965 *Phys. Rev.* **140** A1133
- [20] Holloway J H, Hope E G, Taylor R, John Langley G, Avent A G, John Dennis T, Hare J P, Kroto H W, Walton D R M 1991 *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 966
- [21] Lu G L, Yuan Y B, Deng K M, Wu H P, Yang J L, Wang X 2006 *Chem. Phys. Lett.* **424** 142
- [22] Woodward R B, Hoffmann R 1965 *J. Am. Chem. Soc.* **87** 395

Theoretical studies of geometric and electronic structures of $X@C_{20}F_{20}$ ($X = \text{He, Ne, Ar, Kr}$)*

Cao Qing-Song^{1)2)†} Deng Kai-Ming²⁾

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

2) (Department of Applied Physics, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

(Received 15 October 2015; revised manuscript received 17 December 2015)

Abstract

Several years ago, scientists could already introduced noble gas atoms (He, Ne, Ar, Kr, and Xe) into C_{60} and higher fullerenes. For the specific cases of He and Ne, the calculations suggested that both atoms are slightly bound inside C_{60} through simultaneous van der Waals interactions with all 60 carbons. The cavity in dodecahedrane is much smaller than that in C_{60} , but the experimental study found that by bombarding dodecahedrane with fast, neutral helium atoms, $\text{He}@C_{20}H_{20}$ is formed. The structures of $C_{20}F_{20}$ and $C_{20}H_{20}$ are similar. Are noble gas atoms also stable in the $C_{20}F_{20}$? and, are there charges transferring between noble gas atoms and the carbon cage? In this paper, the generalized gradient approximation based on density functional theory is used to analyze the geometric and electronic structures of the endohedral fullerene $X@C_{20}F_{20}$ ($X = \text{He, Ne, Ar, Kr}$). The geometric optimization shows that the noble gas atoms X are all stable in the center of $C_{20}F_{20}$ cage. The C—C bond lengths of the $X@C_{20}F_{20}$ increase with the atomic number X increasing, while the C—F bond length is hardly changed. The inclusion energies of the $X@C_{20}F_{20}$ ($X = \text{He, Ne, Ar, Kr}$) are 1.359, 3.853, 11.276 and 15.783 eV respectively. These are all positive, which shows that the $X@C_{20}F_{20}$ have good thermodynamic stabilities, and the thermodynamic stabilities of the $X@C_{20}F_{20}$ are enhanced with the increase of X atomic number. The energy gaps of the $X@C_{20}F_{20}$ ($X = \text{He, Ne, Ar, Kr}$) are 5.179, 4.882, 5.874 and 6.205 eV respectively, which are greater than that of $C_{20}F_{20}$. It indicates that the $X@C_{20}F_{20}$ have better dynamic stabilities than $C_{20}F_{20}$. In addition, the vibration frequencies of the $X@C_{20}F_{20}$ ($X = \text{He, Ne, Ar, Kr}$) are all positive. These indicate that the stability of $C_{20}F_{20}$ is significantly improved when the X atom is introduced into the cage, and is gradually increasing with the increase of X atomic number. The electronic structures demonstrate that the X atom has no contribution to the occupied molecular orbitals near the Fermi level of $X@C_{20}F_{20}$, and the contribution of the X atom to the unoccupied molecular orbitals is relatively large. The calculation also shows that the atoms of He and Kr obtain 0.126 and 0.271 electrons from the carbons of the $C_{20}F_{20}$ cage, while Ar and Ne transfer 0.060 and 0.012 electrons to the carbons of the cage respectively. Thus there are electrons transferring between the X atoms and the carbons of the cage, indicating that the formed C— X bonds of the $X@C_{20}F_{20}$ are ionic bonds.

Keywords: fullerene, geometric structure, electronic structure, density functional theory

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

DOI: 10.7498/aps.65.056102

* Project supported by the National Science Foundation of China (Grant No. 21403111).

† Corresponding author. E-mail: qscao@163.com