

外掺非典型富勒烯 $C_{64}Si$ 的几何结构和 电子性质计算研究^{*}

唐春梅^{1,2,†} 朱卫华^{1,‡} 邓开明^{2,§}

¹ 河海大学理学院, 南京 210098)

² 南京理工大学应用物理系, 南京 210094)

(2008 年 6 月 9 日收到, 2008 年 8 月 23 日收到修改稿)

采用密度泛函理论(density functional theory, DFT)中的广义梯度近似(generalized gradient approximation, GGA)对非典型富勒烯 $C_{64}Si$ 的几何结构和电子性质进行计算研究, 发现在 $C_{64}Si$ 可能稳定存在的四种同分异构体中, Si 原子吸附在三个直接相邻五边形的公共原子处形成的外掺杂结构是热力学最稳定的结构, 即文中定义的 $C_{64}Si-1$, 这和 Ge 等人对 Si 原子在 C_{28} 笼子外部最稳定位置的预测相一致. 通过对 $C_{64}Si-1$ 的能级图、轨道分布和态密度图的分析可知, Si 原子的原子轨道对电子最低未占据轨道的贡献比较大, 而对电子最高占据轨道的贡献比较小, 但是 Si 原子的局部态密度对 $C_{64}Si-1$ 整体态密度的影响非常小. 对 $C_{64}Si-1$ 的亲能和电离能分析得知: 外掺 Si 原子之后, 笼子的得电子能力和失电子能力都有所降低.

关键词: $C_{64}Si$, C_{64} , 外掺富勒烯, 密度泛函理论

PACC: 7125X, 7115M, 8100

1. 引言

众所周知, 满足独立五边形规则(isolated-pentagon rule)^[1]的最小稳定富勒烯是 C_{60} , 其次是 C_{70} . 在其他小型富勒烯(C_{20} — C_{58} , C_{62} — C_{68})中, 大多数笼子既不稳定也不能在实验上被宏观合成^[2], 经过结构表征发现它们当中多数结构含有相邻的五边形, 因此它们被称为非典型富勒烯^[2]. 非典型富勒烯之所以不能被稳定下来, 主要是因为两个原因: 一是富勒烯笼子表面更加明显的原子空间错位, 另一是由于两两相邻五边形使得原子之间的 π -键合变弱^[2]. 因此, 要使这样的非典型富勒烯稳定下来, 应当在相邻的五边形处采取相应的措施^[2].

通常, 实验上将原子数目大于 C_{60} 的一些非典型富勒烯稳定下来的一个主要方法是在笼子内部靠近两两相邻五边形处掺入易失电子的原子或者团簇^[3]. 稳定衍生物 $Sc_2 @ C_{66}$ ^[4,5], $Sc_3N @ C_{68}$ ^[6,7] 和 $M_2 @ C_{72}$ ($M = La$ 和 Sc)^[8] 等都是很好的例子. 除此以

外, 我们注意到, 由于 Si 原子和 C 原子是同一主族的原子, 易于和最近邻原子成四重键, 所以, 如果要稳定一个缺四个电子的不稳定富勒烯时, 可以将 Si 原子内掺到笼子内部或者外掺到笼子外部, 使得 Si 原子和笼子之间发生四电子转移而将笼子稳定下来. 例如, Ge 等人^[9]计算发现: 在 $C_{28}Si$ 中, Si 原子更趋向于吸附在三个直接相邻五边形的公共顶点外部. 当然, Si 原子和富勒烯之间进行掺杂是有实验依据的, 早在 1997 年, James 等人^[10]在实验上使用气相离子移动测量实验对 C_nSi^+ ($n = 3—69$) 研究证明: C_nSi^+ ($n = 3—69$) 分子是笼状结构, 当 n 是奇数时, Si 原子趋向于替代笼子中的碳原子形成稳定的替代掺杂富勒烯; 当 n 是偶数时, Si 原子趋向于位于笼子外部形成稳定的外掺杂富勒烯. 所以, Si 原子是内掺到笼子内部还是外掺到笼子外部来稳定富勒烯要根据组成笼子的原子数目来决定.

最近, Wang 等人^[11]报道了一种稳定的新型非典型富勒烯衍生物 $C_{64}H_4$ 的合成、提取和结构表征, 实验发现: $C_{64}H_4$ 笼子网格中存在三个直接相邻的五

^{*} 河海大学科研启动费(批准号: 2084/40801130)和河海大学国家自然科学基金(批准号: 2008431211, 20081408303)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: tcmnj@163.com

[‡] E-mail: weihua_zhu@126.com

边形.另外,据报道,Guo 等人^[12]使用自旋极化的 HF 和 DFT 方法分别对 C_{28} 进行计算得知: C_{28} 笼子具有四个未配对电子,可以通过外接 4 个 H 原子或者一个 Si 原子可以得到稳定的结构 $C_{28}H_4$ ^[13-17] 或 $C_{28}Si$ ^[9].既然 C_{64} 的稳定外掺衍生物 $C_{64}H_4$ 已经在实验上被成功合成,所以,我们可以推断: C_{64} 是一个具有四个未配对电子的不稳定结构(文中计算也证明了这一点).选择 Si 原子来替代四个 H 原子和 C_{64} 笼子进行掺杂也可以将笼子稳定下来,重要的是,James 等人^[10]在实验上使用气相离子移动测量实验已经发现了 $C_{64}Si^+$ 离子的存在,虽然他们未指出笼子确切的掺杂结构,但是根据他们提出的理论,我们可以推断:由于 64 是偶数,所以 Si 原子更趋向于吸附在笼子外部形成外掺杂富勒烯 $C_{64}Si$.

据我们所知,目前还未见报道关于 $C_{64}Si$ 的几何结构和电子性质的详细理论计算结果.因此,本文主要研究外掺杂富勒烯衍生物 $C_{64}Si$ 的几何结构和电子性质.

2. 计算细节

本文采用密度泛函理论^[18]中的广义梯度近似^[19]、BLYP 交换关联势和 DNP 基组. BLYP 交换关联势是由 Becke^[20]交换梯度修正函数和 Perdew-Wang^[21]关联梯度修正函数共同组合得到的. 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角动量的角动量.文中采用自旋非限制绝热近似来解 Kohn-Sham (KS)^[22]自洽场方程,通过 Mulliken 电荷分析来得到原子各原子轨道的电荷占据和自旋聚居数.结构优化过程采用了 Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS)^[23]法则,并且没有采取任何限制(固定对称性、原子位置、键长和键角等),以梯度变化小于 10^{-3} a.u.,位移变化小于 10^{-3} a.u.和能量变化小于 10^{-5} a.u.作为收敛标准.自洽场过程是在能量和电子密度的收敛标准为 10^{-6} a.u.下完成的.

3. 结果分析

3.1. $C_{64}Si$ 的几何结构

图 1 分别给出了(a)优化之前和(b)完全优化之后的 C_{64} 几何结构,图中标出了三个直接相邻五边形

的四个公共原子, $(\alpha 61)$, $(\alpha 62)$, $(\alpha 63)$ 和 $(\alpha 64)$,其中 $(\alpha 64)$ 是三个五边形的公共原子. C_3 轴的方向就是笼子中心指向 $(\alpha 64)$ 原子的方向.从图 1(a)可知: C_{64} 笼子是在 C_{60} 的结构上加以改动得到的,具体地说,先在 C_{60} 中一个六边形的三个[6,5]键的中心处分别插入三个 C 原子,即 $(\alpha 61)$, $(\alpha 62)$ 和 $(\alpha 63)$,然后在该六边形的中心处插入一个 C 原子,即 $(\alpha 64)$,就可以得到 C_{64} 的初始结构.从图 1(b)可知:优化之后,以 $(\alpha 64)$ 为中心的五个五边形明显向外突出.众所周知, C_{60} 中只有两种键长,一种是六边形和六边形的公共键,被称为[6,6]键或者单键,另一种是六边形和五边形的公共键,被称为[6,5]键或者双键, [6,6]键和[6,5]键的理论计算键长分别为 1.40 和 1.46 Å^[24].而在 C_{64} 中,出现了另外一种五边形和五边形的公共键长,即 $(\alpha 61)-(\alpha 64)$, $(\alpha 62)-(\alpha 64)$ 和 $(\alpha 63)-(\alpha 64)$,它们的键长相等,介于单键和双键之间,都为 1.43 Å,所以, $(\alpha 61)$, $(\alpha 62)$, $(\alpha 63)$ 和 $(\alpha 64)$ 的最外层都不可能完全饱和.我们分别计算了 C_{64} 和 C_{64}^{4-} 的分子净自旋,发现 C_{64} 的分子净自旋为 4, C_{64}^{4-} 的分子净自旋为 0,因此,我们推测 $(\alpha 61)-(\alpha 64)$, $(\alpha 62)-(\alpha 64)$ 和 $(\alpha 63)-(\alpha 64)$ 体现单键特性, $(\alpha 61)$, $(\alpha 62)$, $(\alpha 63)$ 和 $(\alpha 64)$ 四个碳原子最外层应该各有一个未配对电子, $C_{64}H_4$ ^[11]结构中正是 4 个 H 原子提供 4 个电子与 $(\alpha 61)$, $(\alpha 62)$, $(\alpha 63)$ 和 $(\alpha 64)$ 的四个未配对电子进行配对才使分子稳定下来.

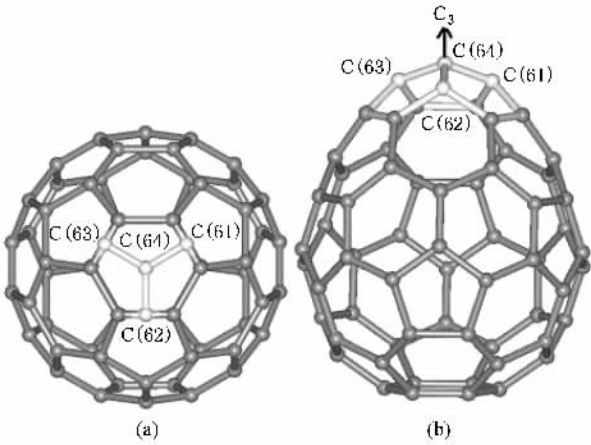


图 1 C_{64} 的几何结构 (a)优化之前 (b)优化之后

由于 C_{64} 具有 C_{3v} 对称性,而 $(\alpha 64)$ 又位于 C_3 轴上,因此 $(\alpha 64)$ 周围的三个五边形是等价的,所以,我们初步认为, Si 原子外吸附之后提供 4 个电子与四个顶点 C 原子,即 $(\alpha 61)$, $(\alpha 62)$, $(\alpha 63)$ 和 $(\alpha 64)$

的四个未配对电子进行配对,因此, Si 原子最可能稳定存在的位置应该在其中任何一个五边形到公共原子 $\alpha(64)$ 之间的范围内. 我们这里选取 $\alpha(62)$ 、 $\alpha(63)$ 和 $\alpha(64)$ 组成的五边形来放置 Si 原子. 因为 Ge 等人^[9]计算发现: 在外掺杂 C_{28} Si 笼子中, Si 原子位于三个相邻的五边形的公共原子外部能形成稳定的结构, 所以, 为了验证 C_{64} 结构中三个五边形的公共原子 $\alpha(64)$ 是否为外掺 Si 原子的最稳定位置, 我们选择四个 Si 原子最可能稳定存在的位置进行结构优化, 即 1) Si 原子吸附在 $\alpha(64)$ 原子外部 (C_{64} Si-1) 2) Si 原子吸附在 $\alpha(64)$ — $\alpha(62)$ 键的中心外部 (C_{64} Si-2) 3) Si 原子吸附在 $\alpha(62)$ 外部 (C_{64} Si-3) 4) Si 原子吸附在 $\alpha(64)$ 、 $\alpha(62)$ 和 $\alpha(63)$ 三个原子所在的五边形的中心外部 (C_{64} Si-4). 图 2 给出了这四种同分异构体的几何结构, 表 1 分别列出了 C_{64} 和四种 C_{64} Si 同分异构体的最高占据轨道能 (the energy of the highest occupied molecular orbital, E_{HOMO}), 最低未占据轨道能 (the energy of the lowest unoccupied molecular orbital, E_{LUMO}), E_{HOMO} 和 E_{LUMO} 之间的能隙 (the energy gap between E_{HOMO} and E_{LUMO} , E_g), 和结合能 (binding energy, E_b), 同时也列出了 C_{64} 和 C_{64} Si 的反应热 ΔE ^[25]:

$$\Delta E = E_{b,C_{64}Si-1} - (E_{b,C_{64}} + E_{b, Si}). \quad (1)$$

表 1	C_{64} 和四种 C_{64} Si 优化结构的 E_{HOMO} 、 E_{LUMO} 、 E_g 、 E_b 和 ΔE				
	E_{HOMO}/eV	E_{LUMO}/eV	E_g/eV	E_b/eV	$\Delta E/\text{eV}$
C_{64}	-5.39	-5.15	0.24	449.45	—
C_{64} Si-1	-5.23	-4.71	0.52	451.47	1.89
C_{64} Si-2	-5.16	-4.66	0.50	451.35	1.77
C_{64} Si-3	-5.23	-4.58	0.65	451.20	1.62
C_{64} Si-4	-5.16	-4.70	0.46	451.02	1.44

如果反应热大于零, 意味着该反应是放热反应. 反应热越大, 生成物就越稳定^[26]. 由表 1 可知: C_{64} 外掺 Si 原子之后得到的四种结构的反应热分别为 1.89、1.77、1.62 和 1.44 eV, 说明 C_{64} 和 Si 原子的结合是放热反应, 有利于 C_{64} Si 分子的合成. 我们再来比较一下四种 C_{64} Si 同分异构体的结合能大小. 通常来说, 富勒烯笼子的热力学稳定性决定于它的结合能. 结合能被定义为组成该分子的所有自由原子的能量减去分子的总能量得到的差值. 结合能越大, 热力学就越稳定^[27]. 由表 1 发现 C_{64} Si-1 有着最大的结合能, 也就是说, 当 Si 原子吸附在三个直接相邻五

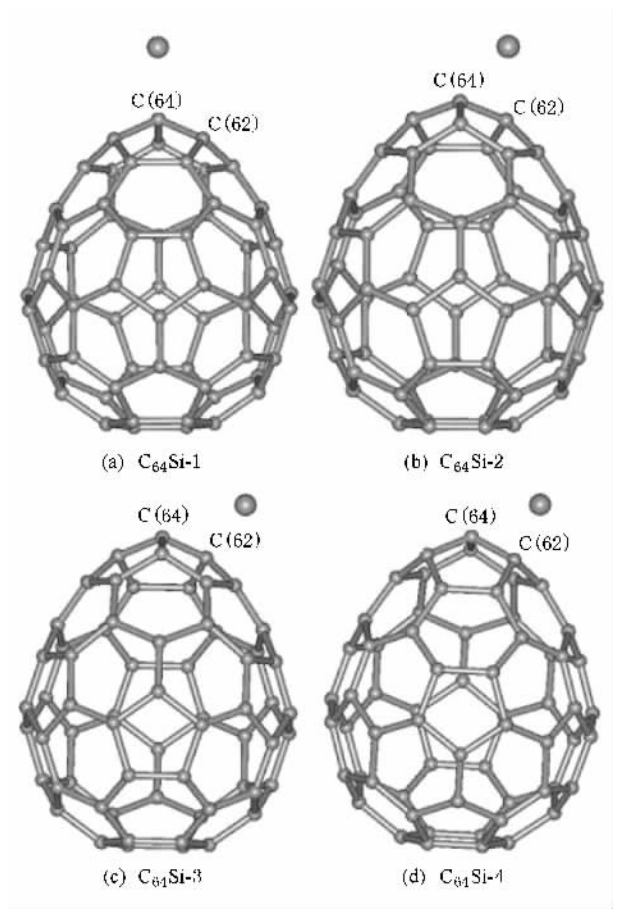


图 2 (a) C_{64} Si-1 (b) C_{64} Si-2 (c) C_{64} Si-3 (d) C_{64} Si-4 的几何结构

边形的公共原子 $\alpha(64)$ 外部时形成的外掺结构是热力学最稳定的结构, 这和 Ge 等人^[9]在研究 Si 原子在 C_{28} 笼子外部最稳定位置时得到的结论相符合.

我们同样考虑了所有结构的能隙, 因为能隙决定了富勒烯笼子的动力学稳定性^[28, 29]. C_{74} 空笼的能隙计算值为 0.24 eV, 比其他笼子的能隙小很多, 例如, 计算得知 C_{60} 、 C_{72} 和 C_{84} 的能隙分别为 1.64 eV^[30]、1.43 eV^[31] 和 1.09 eV^[32]. 从表 1 可以知道: 四种结构的能隙相比 C_{64} 空笼而言都有了一定程度的增加, 表明不稳定的 C_{64} 可以通过外掺 Si 原子稳定下来. 从以上分析可知 C_{64} Si-1 是热力学最稳定的同分异构体. 因此, 下面本文主要来研究 C_{64} Si-1 的相关电子性质.

表 2 列出了 C_{64} 和 C_{64} Si-1 笼子的 C—C 和 C—Si 键长以及笼子的对称性. 从图 2(a) 明显可知, C_{64} 外掺一个 Si 原子之后, 笼子的形状发生了一定的改变, 但是从表 2 可以发现, 掺杂前后的笼子都具有相同的 C_{3v} 对称性. 因此认为: 由于 Si 原子和笼子之

间的相互作用,笼子主要在沿着 C₃ 轴的方向朝着 Si 原子所在的位置有了一定程度的轴向拉伸.对 C₆₄和 C₆₄Si-1 笼子的C—C键长分析得知:α(61)—α(64),C(62)—α(64)和 α(63)—α(64)三个键长拉伸最为明显,它们在所有C—C键长中变化最大,伸长比例达到 3.07%,而其他的C—C键长变化比例都小于 0.50%.这说明 Si 原子对笼子的影响主要集中在与它离得最近的三个C—C键长上,也就是说, Si 原子对笼子的影响具有一定的局域性.

表 2 C₆₄和 C₆₄Si-1 中的 C—C,C—Si 键长(Å)和笼子的对称性

	α(61)— α(64)	α(62)— α(64)	α(63)— α(64)	α(64)— Si	对称性
C ₆₄	1.43	1.43	1.43	—	C _{3v}
C ₆₄ Si-1	1.48	1.48	1.48	1.93	C _{3v}

接下来本文关注一下C—Si键的成键特性,首先,文中计算得到在所有C—Si键长中,α(64)—Si 键长最短,为 1.93 Å,和 Ge 等人^[9]用 HF/6-31G* 方法计算得到的 C₂₈Si 的C—Si键长(1.91 Å)非常接近.另外, Si 原子和 C 原子的共价半径分别为 1.11 和 0.77 Å,所以 α(64)—Si 键长计算值略大于 Si 原子和 C 原子的共价半径之和 1.88 Å,说明Si—C键具有一定的离子性.图 3 给出了 C₆₄Si-1 的差分电荷密度图,差分电荷密度定义如下^[33]:

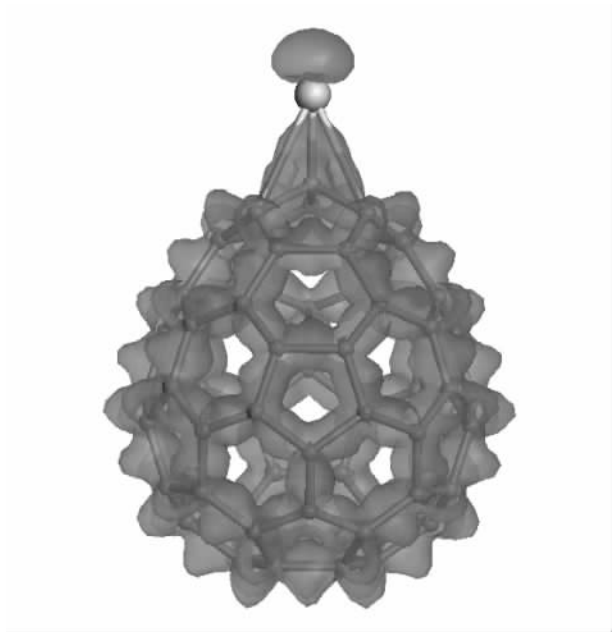


图 3 C₆₄Si-1 的差分电荷密度图

$$\delta\rho(r) = \rho_{C_{64}Si-1}(r) - (\rho_{C_{64}}(r) + \rho_{Si}(r)), \quad (2)$$
其中, $\delta\rho(r)$ 是 C₆₄Si-1 在 r 处的差分电荷密度、 $\rho_{C_{64}Si-1}(r)$, $\rho_{C_{64}}(r)$ 和 $\rho_{Si}(r)$ 分别是 C₆₄Si-1, C₆₄和 Si 原子在 r 处的总电荷密度.对于Si—C键而言,从图上清楚地看到在 Si 原子与 α(61),α(62),α(63)和 C(64)之间积聚着一定的差分电荷密度,说明Si—C键呈现一定的共价性.所以,总的来说, Si—C键既具有一定的离子性,又具有一定的共价性.

3.2.C₆₄Si 的电子性质

图 4 给出了 C₆₄和 C₆₄Si-1 的能级分布图.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.其中 Si 原子对 HOMO 和 LUMO 的贡献以百分数形式标在图中.通过比较 C₆₄Si-1 和 C₆₄的能级分布发现:C₆₄Si-1 的能级分布发生了明显的变化,部分能级发生分裂,简并度降低,此外,相对于 C₆₄的 HOMO 和 LUMO 而言, C₆₄Si-1 的 HOMO 下降, LUMO 上升,形成一个比 C₆₄的能隙大 0.28 eV 的能隙.说明 C₆₄在外掺杂 Si 原子之后稳定性有了一定的提高.更重要的是,将 C₆₄Si-1 与 C₆₄的能级分布进行对比可以很清楚地分辨出由 Si 原子引入的杂质能级,由 Si 原子对各能级的贡献可知 Si 原子对 LUMO 贡献比较大,达到 68.77%,对 HOMO 的贡献却只有 13.56%,说明C₆₄Si-1 的得电子情况主要发生在 Si 原子上,而失电子情况主要发生在碳笼上.这可以从图 5 中给出的 C₆₄Si-1 的 HOMO 和 LUMO 轨道分布图看得很清楚.

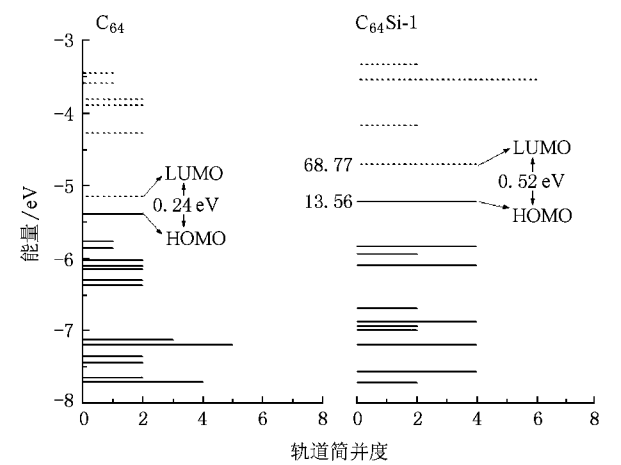


图 4 C₆₄和 C₆₄Si-1 的能级图

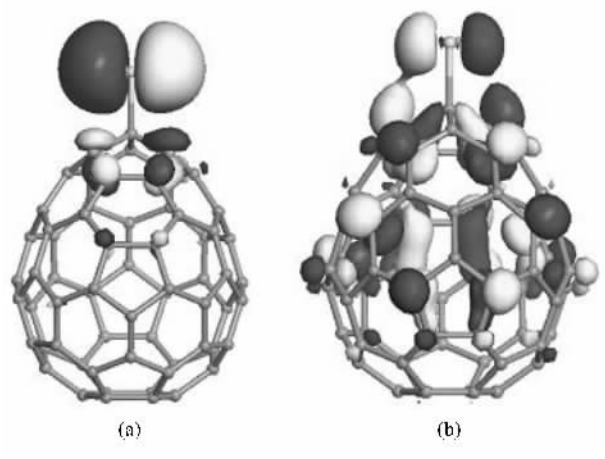


图 5 $C_{64}Si-1$ 的 (a) LUMO 和 (b) HOMO 轨道分布图

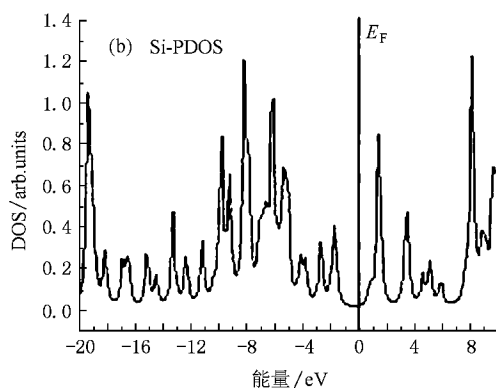
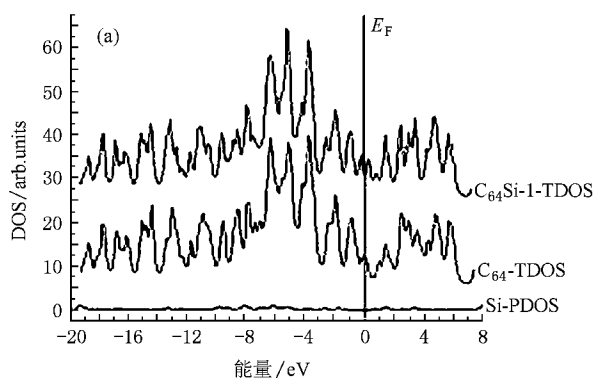


图 6 C_{64} 和 $C_{64}Si-1$ 的态密度分布图 (a) $C_{64}Si-1$; (b) Si

垂直电离能 (vertical ionization potential, VIP) 是指在中性团簇的平衡结构下, 中性团簇和带一个正电荷的团簇之间的能量差. 垂直亲和能 (vertical electronic affinities, VEA) 是指在中性团簇的平衡结构下, 中性团簇和带一个负电荷的团簇之间的能量差^[34]. 计算得知: C_{64} 的 VIP 和 VEA 分别为 7.23 和 3.33 eV, $C_{64}Si-1$ 的 VIP 和 VEA 分别为 6.68 和 3.26 eV. 明显可知: $C_{64}Si-1$ 的 VIP 和 VEA 分别要比 C_{64} 少 0.55 和 0.07 eV, 说明, 外掺掺杂 Si 原子之后, 笼子的得电子能力和失电子能力都有所降低, 我们希望该结果能够得到实验的验证.

4. 结 论

通过以上分析, 本文得到以下四点主要结论:

1. 从反应热分析可知, $C_{64}Si$ 的合成在实验上是

图 6 给出了 (a) C_{64} 和 $C_{64}Si-1$ 的整体态密度与 Si 原子局部态密度的合成图 (b) Si 原子局部态密度放大图. 态密度图是通过离散能级的洛伦兹展开得到的, 展开系数为 0.15 eV, 我们取 $(HOMO + LUMO)/2$ 为费米能级的大小, 费米能级 (E_F) 取在 0 eV 处. 通过比较 C_{64} 和 $C_{64}Si-1$ 的整体态密度图可以看出 Si 原子给 C_{64} 的能级分布带来的影响. 首先比较 $C_{64}Si-1$ 的整体态密度分布和 C_{64} 的整体态密度分布, 发现 $C_{64}Si-1$ 和 C_{64} 的整体态密度几乎保持相同的分布, 所以 Si 原子对 C_{64} 的态密度的贡献非常小. 为了能够清楚地观察 Si 原子局部态密度的分布, 我们给出了它的放大图, 可见 Si 原子对 LUMO 的贡献明显大于 Si 原子对 HOMO 的贡献, 这和对能级图的分析得到的结论相一致.

可能的. 在文章所考虑的 $C_{64}Si$ 的四种可能稳定的同分异构体中, 当 Si 原子位于三个直接相邻的五边形的公共顶点 (α 64) 外部时所形成的外掺结构是热力学最稳定的结构, 这和 Ge 等人对 Si 原子在 C_{28} 笼子外部最稳定位置的预测相一致.

2. 对 $C_{64}Si-1$ 进行分析可知 Si 原子对笼子带来的影响具有一定的局域性, Si—C 键既具有一定的离子性, 又具有一定的共价性.

3. $C_{64}Si-1$ 的能级图和态密度图揭示: Si 原子的原子轨道对 LUMO 能级的贡献比较大, 而对 HOMO 能级的贡献比较小, 但是 Si 的态密度对 $C_{64}Si-1$ 的整体态密度的影响不是很大.

4. 对 $C_{64}Si-1$ 的亲亲和能和电离能分析得知: 外掺 Si 原子之后, 笼子的得电子能力和失电子能力都有所降低.

[1] Kroto H W 1987 *Nature* **329** 529

[2] Lu X , Chen Z F , 2005 *Chem . Rev .* **105** 3643

[3] Kobayashi K , Nagase S , Yoshida M , Osawa E 1997 *J . Am . Chem . Soc .* **119** 12693

[4] Wang C R , Kai T , Tomiyama T , Yoshida T , Kobayashi Y , Nishibori E , Takata M , Sakata M , Shinohara H 2001 *Nature* **408** 426

[5] Takata M , Nishibori E , Wang C R , Sakata M , Shinohara H 2003 *Chem . Phys . Lett .* **372** 512

[6] Stevenson S , Fowler P W , Heine T , Duchamp J C , Rice G , Glass T , Harich K , Hajdu E , Bible R , Dorn H C 2001 *Nature* **408** 428

[7] Olmstead M M , Lee H M , Duchamp J C , Stevenson S , Marciu D , Dorn H C , Balch A L 2003 *Angew . Chem . Int . Ed .* **42** 900

[8] Kato H , Taninaka A , Sugai T , Shinohara H 2003 *J . Am . Chem . Soc .* **125** 7782

[9] Ge M F , Feng J K , Cui M , Wang S F , Tian W Q 1999 *Acta . Chim . Sin .* **57** 645

[10] James L F , Martin F J 1997 *J . Phys . A* **101** 1836

[11] Wang C R , Shi Z Q , Wan L J , Lu X , Dunsch L , Shu C Y , T Y L , Shinohara H 2006 *J . Am . Chem . Soc .* **128** 6605

[12] Guo T , Scuseria G E , Smalley R E 1993 *J . Chem . Phys .* **99** 352

[13] Pattanayak J , Kar T , Scheiner S 2004 *J . Phys . Chem . A* **108** 7681

[14] Pederson M R . , Laouini N 1993 *Phys . Rev . B* **48** 2733

[15] Lu L H , Sun K C , Chen C 1998 *Int . J . Quantum Chem .* **67** 187

[16] Makurin Y N , Sofronov A A , Ivanovskii A L 2000 *Russ . J . Coord . Chem .* **26** 464

[17] Makurin Y N , Sofronov A A , Gusev A J I , Ivanovsky A L 2000 *Chem . Phys .* **270** 293

[18] Ding C G , Yang J L , Li Q X , Wang K L , Toigo F 1998 *Phys . Lett . A* **256** 417

[19] Artacho E , Suanchez P D , Ordejuon P , Garcula A , Soler J M 1999 *Phys . Status Solidi* **215** 809

[20] Becke J 1965 *Chem . Phys . Rev .* **140** 1133

[21] Perdew P , Wang Y 1992 *Phys . Rev . B* **45** 13244

[22] Hohenberg P , Kohn W 1964 *Phys . Rev .* **136** 864
Kohn W , Sham L J 1965 *Phys . Rev . A* **140** 1133

[23] Fletcher R 1980 *Practical Methods of Optimization* (New York : Wiley) , Vol . 1

[24] Tang C M , Deng K M , Yang J L , Wang X 2006 *Chinese Journal of Chemistry* **24** 1133

[25] Lu L H , Sun K C , Chen C 1998 *Int . J . Quan . Chem .* **67** 187

[26] Lu G L , Yuan Y B , Deng K M , Wu H P , Yang J L , Wang X 2006 *Chem . Phys . Lett .* **424** 142

[27] Sun G Y , Nicklaus M C , Xie R H 2005 *J . Phys . Chem . A* **109** 4617

[28] Aihara J I 1999 *Theor . Chem . Acc .* **102** 134

[29] Aihara J I 2001 *Chem . Phys . Lett .* **343** 465

[30] Lu G L , Deng K M , Wu H P , Yang J L , Wang X 2006 *J . Chem . Phys .* **124** 054305

[31] Tang C M , Yuan Y B , Deng K M , Yang J L 2006 *Acta . Phys . Sin .* **55** 3601 (in Chinese) [唐春梅、袁勇波、邓开明、杨金龙 2006 物理学报 **55** 3601]

[32] Wu H P , Deng K M , Lu G L , Yuan Y B , Yang J L , Wang X 2006 *J . Phys . Condens . Matter* **18** 7115

[33] Hossain M Z , Kato H S , Kawai M 2005 *J . Am . Chem . Soc .* **127** 15030

[34] Tang C M , Deng K M , Tan W S , Yuan Y B , Liu Y Z , Wu H P , Huang D C , Hu F L , Yang J L , Wang X 2007 *Phys . Rev . A* **76** 013201

The structural and electronic properties of the unconventional exohedral fullerene $C_{64}Si^*$

Tang Chun-Mei^{1,2,†} Zhu Wei-Hua^{1,‡} Deng Kai-Ming²

¹ *College of Science, Hohai University, Nanjing 210098, China*

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

(Received 9 June 2008 ; revised manuscript received 23 August 2008)

Abstract

The generalized gradient approximation based on density functional theory is used to analyze the structural and electronic properties of the unconventional exohedral fullerene $C_{64}Si$. It is found that among four possible stable isomers, the structure with the single Si atom situated at the vertex of the directly fused pentagons, i. e., $C_{64}Si-1$, is the most stable, which agrees well with the stable position of Si outside the C_{28} cage proposed by Ge *et al.* By analyzing the energy levels, orbital wave functions and density of states of both C_{64} and $C_{64}Si-1$, Si atom is found to have greater contribution to the lowest unoccupied molecular orbital, but contribute less to the highest occupied molecular orbital. In addition, the effect of Si on the total density of states of C_{64} is very small. It is found from the vertical ionization potential and the vertical affinity that the ability for both detaching and obtaining electrons is decreased after the exohedral absorbing Si atom.

Keywords: $C_{64}Si$, C_{64} , exohedral fullerene, density functional theory

PACC: 7125X, 7115M, 8100

* Project supported by the Research Starting Foundation of Hohai University (Grant No. 2084/40801130) and the Natural Science Foundation of Hohai University (Grant Nos. 2008431211, 20081408303).

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

‡ E-mail: weihua_zhu@126.com