

富勒烯 C<sub>20</sub> 四聚体的结构与性能

张忠硕 张秀荣 顾江 马攀涛

Study on the structure and properties of fullerene C<sub>20</sub> tetramer

Zhang Zhong-Shuo Zhang Xiu-Rong Gu Jiang Ma Pan-Tao

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 65, 026101 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.026101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.026101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I2>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

NO 在 Y<sub>n</sub>(n=1--12) 团簇表面的解离性吸附

Dissociative adsorptions of NO on Y<sub>n</sub> (n=1--12) clusters

物理学报.2013, 62(24): 243601 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.243601>

电场诱导氧化石墨烯的极化动力学特性研究

Electric field induced polarization dynamics of graphene oxide

物理学报.2013, 62(23): 233601 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.233601>

硅团簇自旋电子器件的理论研究

Si cluster based spintronics:a density functional theory study

物理学报.2013, 62(8): 083601 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.083601>

氢修饰石墨烯纳米带压电性质的第一性原理研究

First-principles study on the piezoelectric properties of hydrogen modified graphene nanoribbons

物理学报.2013, 62(6): 063601 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.063601>

硅纳米团簇与石墨烯复合结构储锂性能的第一性原理研究

First-principles study on the Li-storage performance of silicon clusters and graphene composite structure

物理学报.2012, 61(7): 073601 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.073601>

# 富勒烯C<sub>20</sub>四聚体的结构与性能\*

张忠硕 张秀荣<sup>†</sup> 顾江 马攀涛

(江苏科技大学数理学院, 镇江 212003)

(2015年8月10日收到; 2015年8月24日收到修改稿)

采用密度泛函理论中的杂化密度泛函(B3LYP)方法, 在6-31 G基组水平上对C<sub>20</sub>四聚体进行了几何参数全优化, 得到了基态构型, 并对其稳定性、电子结构、极化率和芳香性进行了计算研究。结果表明: C<sub>20</sub>碳笼以[2+2]加成方式结合形成C<sub>20</sub>四聚体, 具有良好的热力学稳定性; C原子内部以sp<sup>2</sup>的方式杂化, C原子之间有少量电荷转移; C<sub>20</sub>四聚体的IR和Raman光谱都有较多的振动峰; 随碳笼数的增加, C<sub>20</sub>聚合物中原子间的成键相互作用随之增强; C<sub>20</sub>四聚体具有芳香性。

**关键词:** C<sub>20</sub>四聚体, 结构与性能, 密度泛函理论

**PACS:** 61.48.-c, 31.15.es, 36.40.Mr

**DOI:** 10.7498/aps.65.026101

## 1 引言

自1985年首次发现C<sub>60</sub>富勒烯<sup>[1]</sup>并确定其分子结构以来, 富勒烯成为科学界研究、关注的焦点。人们在理论和实验上对富勒烯分子做了大量的研究, 发现这些材料具备许多优异的物理化学性质<sup>[2-8]</sup>。碳笼在一定条件下可以发生聚合反应, 产生以共价键相结合的富勒烯分子聚合物, 这些聚合物具有很多优良的特性, 尤其是磁性, 使它在光电子计算机存储和记录信息的元器件材料中有很好的发展前景。目前, 许多哑铃状的富勒烯二聚物如C<sub>120</sub><sup>[9]</sup>, C<sub>122</sub><sup>[10]</sup>, C<sub>121</sub><sup>[11]</sup>, C<sub>131</sub>和C<sub>141</sub><sup>[12]</sup>已通过不同的化学方法被合成。Gao等<sup>[13]</sup>利用密度泛函理论研究了N<sub>2</sub>@C<sub>60</sub>二聚体的结构和电子性质, 结果表明N<sub>2</sub>@C<sub>60</sub>二聚体的能隙与C<sub>60</sub>二聚体接近, 而能级主要受N<sub>2</sub>分子的影响。Kim等<sup>[14]</sup>在理论上研究了[2+2]加成方式结合的C<sub>60</sub>链的电子结构和电子转移性质, 结果显示, 链状C<sub>60</sub>低聚物比高聚物表现出更大的电导率。尹海峰等<sup>[15]</sup>利用密度泛函理论研究了C<sub>60</sub>富勒烯二聚物的等离激元激发, 结果表明, 随着两个C<sub>60</sub>富勒烯分子之间

间距减小, 富勒烯二聚物中的长程电荷转移激发模式发生红移, 并且在可见光范围内有很强的吸收峰。富勒烯的聚合物分子作为聚合物科学、纳米结构、超分子化学的模型近年来被广泛研究, 但在富勒烯聚合物的研究中大多数是高碳富勒烯, 对小富勒烯研究的比较少, 特别是最小的富勒烯分子C<sub>20</sub>聚合物研究的更少。最近Javan<sup>[16]</sup>在理论上研究了两个金电极之间的直线形nC<sub>20</sub>(n=1—5)低聚物的电子传输性质, 结果表明除了2C<sub>20</sub>以外, nC<sub>20</sub>(n=1—5)低聚物的零偏压电导随着n的增大而增大。本课题组戴婷婷等<sup>[17]</sup>用密度泛函理论研究了C<sub>20</sub>二聚体的结构和稳定性, 结果表明, C<sub>20</sub>二聚体的化学和热力学稳定性相对于C<sub>20</sub>有了提高; 潘立仁对C<sub>20</sub>三聚体的结构和性能进行了研究, 结果表明, C<sub>20</sub>三聚体的化学和热力学稳定性相对于C<sub>20</sub>二聚体又有了提高。本文就是在前面本课题组研究的基础上对C<sub>20</sub>四聚体的结构及电子和光谱性能进行研究, 虽然Javan研究了C<sub>20</sub>四聚体, 但仅限于对直线结构的研究, 而且对聚合物的光谱等性质并未研究, 而我们找到的直线结构并非是基态结构, 而是比基态结构高4.734 eV的亚稳态结构, 我们得到的基态结构是平面结构, 本文目的就是研

\* 江苏省大学生创新创业训练计划(批准号: 201510289003Z)和江苏科技大学2015年本科生创新计划资助的课题。

† 通信作者。E-mail: zh4403701@126.com

究基态结构的性能, 并寻找聚合规律, 以期为人们以后研究多个小富勒烯聚合物提供一种理论依据和方法上的借鉴.

## 2 计算方法

采用密度泛函理论中的杂化密度泛函(B3LYP)方法, 在6-31 G基组水平上对C<sub>20</sub>四聚体进行了结构优化和频率计算. 为了寻找C<sub>20</sub>四聚体团簇的基态结构, 我们采用了两种方法构建初始构型. 其一, 在构建初始构型时, 是在C<sub>20</sub>基态构型的基础上将四个C<sub>20</sub>团簇以不同的形式连接起来, 比如直线形、折线形、环形、四面体形等, 然后又就各种不同的异构体和可能的自旋多重度进行结构优化和频率计算, 经过全面优化得到了C<sub>20</sub>四聚体的稳定构型; 其二, 在C<sub>20</sub>三聚体稳定构型的基础上, 通过在不同位置添加C<sub>20</sub>小富勒烯分子构建初始构型, 然后再就各种不同的异构体和可能的自旋多重度进行结构优化和频率计算, 得到C<sub>20</sub>四聚体

的稳定构型. 最后把经过频率分析后没有虚频而且能量最低的构型为团簇的基态结构. 本文所有计算均用 Gaussian03 程序完成.

## 3 结果及讨论

### 3.1 基态构型

图1列出了C<sub>20</sub>四聚体的基态构型以及和基态构型能量相近的5种异构体, 图中S表示自旋多重度,  $\Delta E$ 表示和基态构型的能量差. 其中, 第一个是C<sub>20</sub>四聚体的基态构型, 属于C<sub>1</sub>对称群, 是由两个共用一条边的三角形组成的平面结构(碳笼为三角形顶点), 每个三角形由三个富勒烯C<sub>20</sub>围成一个碳六元环和一个碳九元环, 一个六元环和另一个三角形中的九元环相邻并共用两个共价键. 五个异构体分别为四面体结构、三角形顶点连接一个碳笼、直线结构、四边形以及T字形结构, 能量与基态结构能量之差分别为2.426 eV, 2.867 eV, 4.734 eV, 5.040 eV, 5.599 eV.

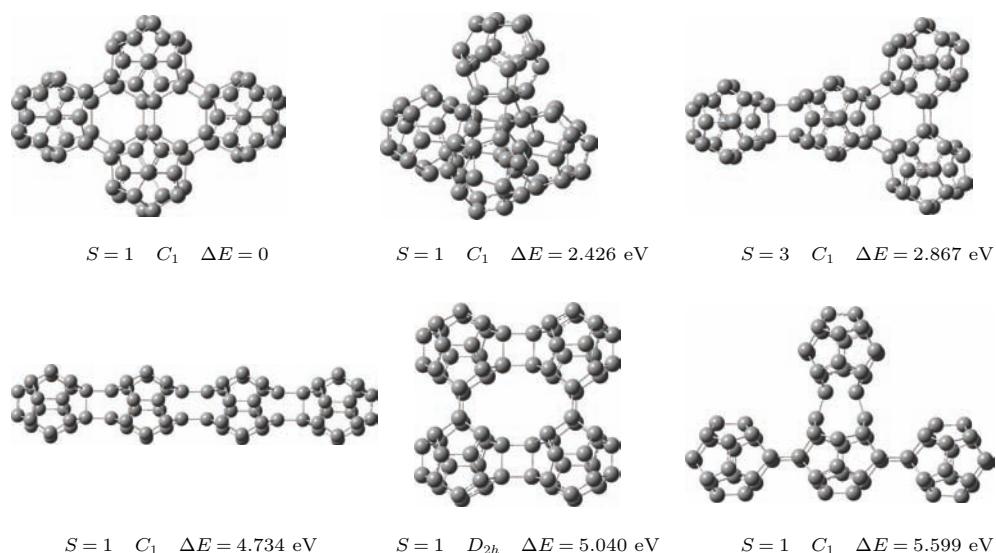


图1 C<sub>20</sub>四聚体的稳定构型

Fig. 1. The stable geometries stuctures of C<sub>20</sub> tetramer clusters.

C<sub>20</sub>四聚体中碳笼以[2+2]加成方式结合, [2+2]加成反应是指两个碳笼中平行的键打开, 相互键合, 形成一个四元环, 从而将两个分子连接起来, 而两个平行键的键合方式有[6, 5]—[6, 5], [6, 6]—[6, 5]和[6, 6]—[6, 6]三种, [6, 6]—[6, 6]键合是指两个双键中的π键打开, 形成连接两个碳笼的四元环; [6, 6]—[6, 5]键合是指一个单键断裂, 而另一个双键中的π键打开并连接碳笼的方式;

[6, 5]—[6, 5]键合则是指两个单键断裂形成连接两个分子的四元环. C<sub>20</sub>四聚体基态结构及其结合方式见图2, 两个三角形共用的碳笼的键合方式为[6, 5]—[6, 5], 剩余的四处连接中, 三处为[6, 6]—[6, 6]键合, 另一处为[6, 6]—[6, 5]键合; C—C单键平均键长为0.153 nm, C=C双键平均键长为0.143 nm, 连接两个碳笼的C—C单键平均键长为0.155 nm, 可见连接碳笼的四元环中C—C键被拉长, 其长度

较一般的单键更大。相较于  $C_{20}$  中的键长<sup>[14]</sup>: 单键平均键长 0.148 nm 以及双键平均键长 0.142 nm, 双键键长变化不大, 但单键平均键长增加了 0.007 nm, 说明四个碳笼发生聚合反应后, 碳笼体积会轻微膨胀。

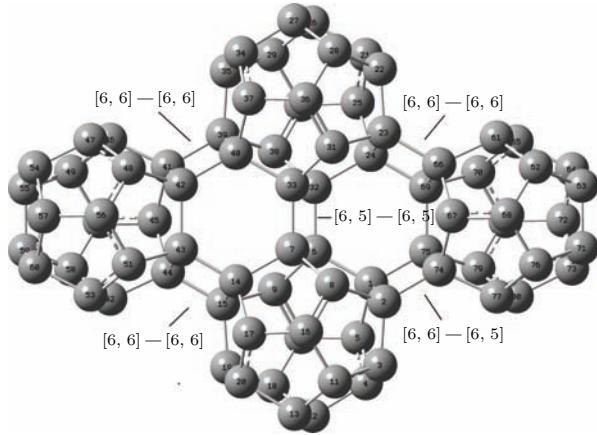


图 2  $C_{20}$  四聚体的基态构型及其三种键合方式

Fig. 2. Ground-state structure and three kinds of bonds of  $C_{20}$  tetramer.

### 3.2 团簇的稳定性分析

为了研究  $C_{20}$  四聚体的稳定性, 计算了反应热  $\Delta E$ 。为了便于比较, 同时也计算了  $C_{20}$  三聚体、二聚体以及  $C_{20}$  的反应热, 计算公式如下:

$$\Delta E_1 = nE(C_{20}) - E(nC_{20}),$$

$$\Delta E_2 = 20E(C) - E(C_{20}),$$

其中  $\Delta E_1$  为  $C_{20}$  聚合物的反应热,  $n$  为碳笼数;  $\Delta E_2$  为  $C_{20}$  碳笼的反应热。反应热为正表示合成是放热反应, 其值越大, 反应放出的热越多, C—C 键越强, 体系的热力学稳定性越好; 而负的则表明合成是吸热反应。由表看出, 反应热均为正值, 意味着加成反应都是放热反应, 体系的热力学稳定性都较好。对于聚合物, 随着碳笼数的增加, 反应热逐渐增大, 说明随着碳笼数的增加  $C_{20}$  聚合物的热力学稳定性随之逐渐增强; 由表还看出, 和聚合物相比,  $C_{20}$  碳笼具有更大的反应热, 而且增加的非常多, 这从成键的角度解释也不难理解, 对于聚合物,  $C_{20}$  之间的链接也就两个键, 而  $C_{20}$  中每个 C 原子要和三个 C 原子链接, 成键的个数就远远大于  $C_{20}$  聚合物, 因此反应热增加的也就多。

团簇分子的电子结构与其结构稳定性密切相关, 能隙可用来衡量与电子得失能力相关的化学稳定性, 计算公式为:  $E_g = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$ , 其中

LUMO 表示最低未占据轨道, 它在数值上相当于分子的电子亲和能, LUMO 能级越低, 该团簇越易得到电子; HOMO 表示最高占据轨道, 其负值代表团簇的第一电离能, HOMO 能级越高, 电子第一电离能越小, 失电子能力越强。而能隙的大小反映了电子从占据轨道向空轨道跃迁的能力, 是物质导电性的一个重要参数。团簇  $E_g$  值较小时, 则被认为具有较强的化学活性, 反之则被认为具有较强的化学稳定性, 也就是说  $E_g$  值在某种程度上代表了分子的化学稳定性。表 1 还列出了  $C_{20}$  四聚体(为了比较分析, 也列出了  $C_{20}$  三聚体、 $C_{20}$  二聚体以及  $C_{20}$  的)的 HOMO, LUMO 和它们之间的能隙( $E_g$ ), 从表 1 可以看出,  $C_{20}$  聚合物的能隙有随着碳笼数的增加而增大的趋势, 说明它们的化学稳定性也是逐渐增强的, 即  $C_{20}$  四聚体有最强的化学稳定性。

表 1  $C_{20}$  及其聚合体的 HOMO, LUMO,  $E_g$  和  $\Delta E$  (单位: eV)

Table 1. The HOMO, LUMO,  $E_g$  and  $\Delta E$  of  $C_{20}$  and its polymer (eV).

分子	多重度	对称性	$E_{\text{HOHO}}$	$E_{\text{LUMO}}$	$E_g$	$\Delta E$
$C_{20}$ 四聚体	1	$C_1$	-5.960	-3.737	2.223	12.583
$C_{20}$ 三聚体	1	$C_1$	-5.989	-3.839	2.150	7.234
$C_{20}$ 二聚体	1	$C_1$	-6.270	-4.251	2.019	4.711
$C_{20}$	1	$C_1$	-5.889	-4.140	1.749	153.747

### 3.3 自然键轨道(NBO)分析

为了理解  $C_{20}$  四聚体的成键性质, 我们用 NBO 方法分析了  $C_{20}$  四聚体基态结构的电荷布居特性和部分成键性质, 根据 Pauli 不相容原理和能量最低原理, 处于基态时原子中的电子按照 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s 等次序排布, 得出基态自由 C 原子的最外层电子排布为  $2s^2 2p^2$ 。表 2 列出了团簇基态构型各轨道上的 NBO 电荷分布(表中的原子序号与图 2 中的原子序号一致)。从表 2 可以看出, C 原子的 2s 轨道的 NBO 电荷分布在 0.90 和 0.95 之间, C 原子的 NBO 主要分布在 2p 轨道, 2p 轨道上的 NBO 电荷分布在 2.97 和 3.13 之间, 而 3p 轨道上的 NBO 电荷分布较少。从以上数据看出 C 原子的 2s 轨道失去了电荷, 2p 等轨道得到了电荷, 说明 C 原子内部发生了  $sp^2$  杂化; 而且原子间也存在杂化, 这些杂化轨道在原子间相互作用形成化学键, 决定了团簇的稳定性和特殊的物理化学性质。同时,

表2也给出了由自然键轨道方法得到的C<sub>20</sub>四聚体中每个原子上的净电荷分布。由表2数据可以看出：原子的净电荷分布在-0.090 e—0.089 e之间，说明在C原子相互作用形成团簇的过程中，原子间发生了电荷转移，这种电荷转移的作用使得团簇中部分C原子显正电性，部分C原子显负电性。

表2 C<sub>20</sub>四聚体基态构型的自然电子组态(价电子)和电荷

Table 2. The natural electron configuration (valence electron) and charge of C<sub>20</sub> tetramer.

原子	自然电子组态	电荷/e
C1 C14 C24 C40	2s(0.90) 2p(3.12) 3p(0.02)	-0.039
C2 C15 C23 C39	2s(0.92) 2p(3.12) 3p(0.02)	-0.062
C3 C19 C22 C35	2s(0.93) 2p(3.08) 3p(0.02)	-0.026
C4 C20 C21 C34	2s(0.94) 2p(3.04) 3p(0.01)	0.011
C5 C17 C25 C37	2s(0.91) 2p(3.01) 3p(0.01)	0.061
C6 C7 C32 C33	2s(0.91) 2p(3.11) 3p(0.02)	-0.037
C8 C9 C31 C38	2s(0.91) 2p(3.01) 3p(0.01)	0.072
C10 C16 C30 C36 C56	2s(0.92) 2p(3.07) 3p(0.01)	0.004
C11 C18 C28 C29	2s(0.93) 2p(3.01) 3p(0.01)	0.038
C12 C13 C26 C27	2s(0.94) 2p(3.07) 3p(0.01)	-0.025
C41 C44 C66 C74	2s(0.92) 2p(3.13) 3p(0.02)	-0.069
C42 C43 C69 C75	2s(0.90) 2p(3.12) 3p(0.02)	-0.037
C45 C67	2s(0.92) 2p(2.98) 3p(0.01)	0.089
C46 C52 C61 C77	2s(0.93) 2p(3.05) 3p(0.02)	0.013
C47 C53 C65 C80	2s(0.94) 2p(3.03) 3p(0.01)	0.023
C48 C51 C70 C79	2s(0.92) 2p(3.03) 3p(0.01)	0.043
C49 C58 C62 C76	2s(0.93) 2p(3.02) 3p(0.01)	0.030
C50 C68	2s(0.92) 2p(3.06) 3p(0.01)	0.009
C54 C60 C64 C73	2s(0.94) 2p(3.13) 3p(0.02)	-0.090
C55 C59 C63 C71	2s(0.95) 2p(3.04) 3p(0.01)	0.001
C57 C72	2s(0.95) 2p(2.97) 3p(0.01)	0.072

### 3.4 光谱性质

在用B3LYP/6-31 G方法优化结构的基础上，我们得到了C<sub>20</sub>四聚体基态结构的红外(IR)光谱和Raman光谱，如图3。由图可以看出，C<sub>20</sub>四聚体的IR和Raman光谱都有多个振动峰。详细分析如下：C<sub>20</sub>四聚体的IR光谱最强峰位于频率867.84 cm<sup>-1</sup>处，该处振动模式对应着C<sub>20</sub>

四聚体中四个碳笼的呼吸振动；次强峰位于频率1334.65 cm<sup>-1</sup>处，振动模式为左右两端的两个碳笼上一系列碳原子的伸缩振动；此外，在频率764.12 cm<sup>-1</sup>处、频率760.06 cm<sup>-1</sup>处和频率1432.10 cm<sup>-1</sup>处，有三个较强的振动峰，对应的都是四个碳笼的呼吸振动。C<sub>20</sub>四聚体的Raman光谱最强振动峰位于波数为1365.99 cm<sup>-1</sup>处，该处的振动模式为呼吸振动；次强峰位于频率1490.50 cm<sup>-1</sup>处，振动模式为上下两个碳笼中的四个双键(C9, C10原子；C8, C16原子；C30, C38原子；C31, C36原子)的伸缩运动，并带动周围的原子振动，该振动峰活性较弱，仅为最强峰的二分之一；在频率1190.76 cm<sup>-1</sup>和频率1228.99处有两个较强的振动峰，对应的都是碳笼的呼吸振动。

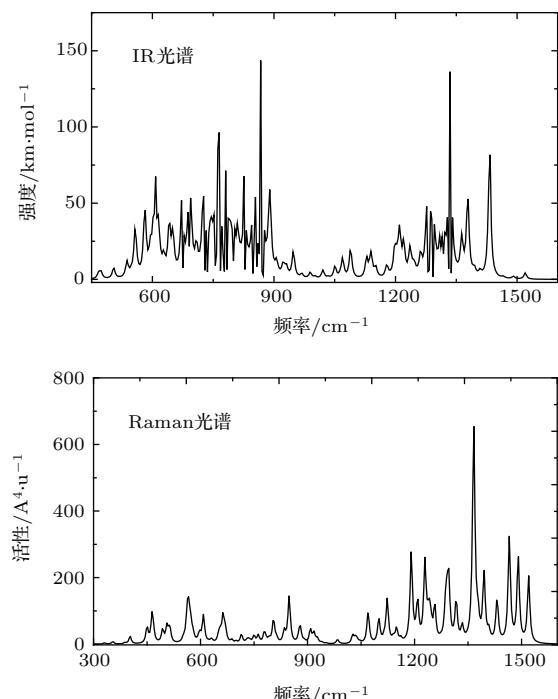


图3 C<sub>20</sub>四聚体的IR光谱和Raman光谱

Fig. 3. The IR and Raman spectrum of C<sub>20</sub> tetramer clusters.

### 3.5 极化率分析

用B3LYP方法在6-31G水平上对C<sub>20</sub>四聚体的基态构型的极化率进行了计算，极化率表征着体系对外电场的响应，它不仅决定了分子间相互作用的度(例如分子间的长程诱导力，色散力等)，也能影响散射与碰撞过程的截面，还能影响体系的非线性光学特性。我们可以用(1), (2)式来计算极化率张量的平均值 $\langle\alpha\rangle$ 、极化率的各向异性不变量 $\Delta\alpha$ 和每个原子的平均极化率 $\langle\bar{\alpha}\rangle$ ，并以此来衡量分子产

生非线性光学性质能力的强弱。C<sub>20</sub>, C<sub>20</sub>二聚体、C<sub>20</sub>三聚体和C<sub>20</sub>四聚体的极化率张量、极化率张量的平均值 $\langle\alpha\rangle$ 、极化率的各向异性不变量 $\Delta\alpha$ 和每个原子的平均极化率 $\langle\bar{\alpha}\rangle$ 如表3所示。

$$\langle\alpha\rangle = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}), \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \Delta\alpha = & \left\{ \frac{1}{2}[(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 \right. \\ & + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2 \\ & \left. + 6(\alpha_{xy}^2 + \alpha_{xz}^2 + \alpha_{yz}^2)] \right\}^{1/2}. \end{aligned} \quad (2)$$

由表3可以看出, 极化率张量主要分布在XX, YY, ZZ方向; 在XY, XZ, YZ方向分量较少, 在XY方向, 极化率张量分量的最大值是C<sub>20</sub>三聚体

的0.026, 在XZ方向极化率张量分量最大值是C<sub>20</sub>四聚体的1.909, YZ方向上极化率张量分量最大值为C<sub>20</sub>三聚体的0.024。C<sub>20</sub>聚合物的极化率张量的平均值 $\langle\alpha\rangle$ 随碳笼数的增加而增大, 说明随着碳笼的增加, 团簇中原子间的成键相互作用增强, 非线性光学效应增强, C<sub>20</sub>四聚体极化率张量的平均值最大, 表明原子间成键的相互作用最强; 而C<sub>20</sub>的极化率张量的平均值最小, 说明原子间成键的相互作用最弱。团簇的极化率各向异性不变量随碳笼数增加而增大, 在C<sub>20</sub>四聚体时取得最大值, 说明C<sub>20</sub>四聚体对外场各向异性响应较强, C<sub>20</sub>的极化率各向异性不变量最小, 说明它对外场各向异性响应最弱, 各方向的极化率大小变化不大。

表3 C<sub>20</sub>聚合物和C<sub>20</sub>基态结构的极化率  
Table 3. Polarizability of the ground state structures of C<sub>20</sub> and its polymer.

Molecule	极化率								
	$\alpha_{xx}$	$\alpha_{xy}$	$\alpha_{xz}$	$\alpha_{yy}$	$\alpha_{yz}$	$\alpha_{zz}$	$\langle\alpha\rangle$	$\langle\bar{\alpha}\rangle$	$\Delta\alpha$
C <sub>20</sub>	156.077	0.000	0.000	179.044	0.000	152.294	162.472	8.124	25.073
C <sub>20</sub> 二聚体	278.237	0.000	0.000	279.612	0.000	438.367	332.072	8.302	159.447
C <sub>20</sub> 三聚体	568.895	0.026	-0.007	568.882	0.024	369.194	502.324	8.372	199.335
C <sub>20</sub> 四聚体	902.358	-0.015	1.909	676.354	-0.018	464.424	681.045	8.513	379.342

### 3.6 热力学性质和NICS分析

衡量芳香性的方法有很多, 其中用得最多、接受度最高的方法是核独立化学位移(nucleus independent chemical shift, NICS)方法, 它对有机化合物、无机化合物以及团簇均有很好的适用性。NICS的负值表示芳香性, 零代表非芳香性, 正值表示反芳香性。本文采用GIAO-B3LYP/6-31G方法计算了C<sub>20</sub>四聚体基态构型的NICS值。在计算中, NICS值的参考点选了5个位置: 位置A位

于C<sub>20</sub>四聚体的几何中心, 位置B、位置C、位置D和位置E分别位于距团簇中垂面的垂直距离为0.025, 0.050, 0.075, 0.100 nm处, 计算结果见表4。从表4可以看出: 试探原子在位置A(0.000 nm)、位置B(0.025 nm)、位置C(0.050 nm)、位置D(0.075 nm)和位置E(0.100 nm)均为负值, 说明C<sub>20</sub>四聚体具有芳香性; NICS值的绝对值随着试探原子与参考平面的垂直距离增大而减小, 这是因为当试探原子远离参考平面时, 由于靠近团簇结构的边界, 原子之间的σ键较强, 试探原子受到σ键屏蔽效应。

表4 C<sub>20</sub>四聚体的NICS值和热力学参数  
Table 4. The NICS and Thermodynamics parameters and NICS of C<sub>20</sub> tetramer.

Molecule	NICS/ $10^{-6}$					$\Delta H^\theta/\text{eV}$	$C_V/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$S^\theta/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
	A	B	C	D	E			
C <sub>20</sub> 四聚体	-55.77	-48.60	-33.31	-20.05	-20.05	-627.6	153.7	168.2

采用B3LYP/6-31G方法, 在温度为298.15 K、气压为 $1.01 \times 10^5$  Pa的条件下计算得到的C<sub>20</sub>四聚体基态构型的定容热容 $C_V$ 、标准熵 $S^\theta$ 和标准生成

焓 $\Delta H^\theta$ 见表4。团簇的标准生成焓 $\Delta H^\theta$ 常被作为团簇稳定性的判据, 当 $\Delta H^\theta$ 为负值时, 表明生成团簇的反应是放热反应且具有很好的热力学稳定性,

并且放热值越多, 通常其产物稳定性越好. 标准生成焓的定义为

$$\Delta H^\theta = E_1 - 80E_2,$$

式中  $E_1$  代表基态  $C_{20}$  四聚体的能量,  $E_2$  代表单个 C 原子的能量. 计算得到的标准生成焓为负值, 说明生成  $C_{20}$  四聚体是放热反应, 热力学上具有稳定性, 与前面稳定性分析结果一致.

## 4 结 论

采用密度泛函理论中的 B3LYP 方法在 6-31G 基组水平上计算了  $C_{20}$  四聚体的几何结构, 得到了基态结构, 并对其稳定性、NBO、光谱、极化率和芳香性进行了计算研究. 结论如下:

1)  $C_{20}$  四聚体是由两个共用一条边的三角形组成的平面结构(三角顶点为  $C_{20}$  碳笼), 具有  $C_1$  对称性, 碳笼以 [2+2] 加成方式结合形成  $C_{20}$  四聚体, 发生聚合反应后碳笼发生了轻微膨胀, 键合部位的 C—C 键具有更大的键长, 更容易断裂;

2) 通过对团簇稳定性的分析得知,  $C_{20}$  聚合物的加成反应的反应热和能隙都随碳笼数的增加而增大, 说明其热力学稳定性和化学稳定性逐渐增强,  $C_{20}$  四聚体具有最强的热力学稳定性和化学稳定性;

3) 通过对  $C_{20}$  四聚体的 NBO 分析得知, 每个碳原子电子的 2s 轨道上有约 1 个电子转移到了 2p 轨道上, C 原子内部以  $sp^2$  的方式杂化; 原子间也有少量电荷转移;

4) 通过对光谱分析得知,  $C_{20}$  四聚体的 IR 和 Raman 光谱有较多的振动峰, 其中 IR 光谱的最强振动峰位于频率  $867.84\text{ cm}^{-1}$  处, 对应着四个碳笼的呼吸振动, Raman 光谱最强的振动峰位于频率  $1365.99\text{ cm}^{-1}$  处, 该处的振动模式为呼吸振动;

5) 通过对极化率的分析得知, 随着碳笼的增加,  $C_{20}$  聚合物中原子间的成键相互作用增强;  $C_{20}$

对外场各向异性响应最弱, 各方向的极化率大小变化不大;

6) NICS 分析表明,  $C_{20}$  四聚体具有芳香性.

## 参 考 文 献

- [1] Kroto H W, Heath J R, O'Brien S C, Curl R E, Smalley R E 1985 *Nature* **318** 162
- [2] Iwahara N, Chibotaru L F 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 161
- [3] Bilodeau R C, Gibson N D, Walter C W 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 043003
- [4] Qian J, Xu H, Qian S X, Wang C C 1997 *Acta Optica Sinica* **17** 1306
- [5] Liu X, Guo L J, Wang W J, Jiang Y Q, Wang G M 2002 *Acta Optica Sinica* **22** 223
- [6] Shi X, Chen L D, Bai S Q, Tang X F 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1469 [史讯, 陈立东, 柏胜强, 唐新峰 2004 物理学报 **53** 1469]
- [7] He S Z, Merlitz H, Wu C X 2014 *Chin. Phys. B* **23** 048201
- [8] Tang C M, Wang C J, Gao F Z, Zhang Y J, Xu Y, Gong J F 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 096103 [唐春梅, 王成杰, 高凤志, 张轶杰, 徐燕, 巩江峰 2015 物理学报 **64** 096103]
- [9] Guan W W, Komatsu K, Murata Y, Shiro M 1997 *Nature* **387** 583
- [10] Fabre T S, Treleaven W D, McCarley T D, Newton C L, Landry R M, Saraiva M C, Strongin R M 1998 *Org. Chem.* **29** 3522
- [11] Dragoe N, Tanabayashi S, Nakahara K, Nakao S, Shimotani H, Xiao L, Kitazawa K, Achiba Y, Kikuchi K, Nojima K 1999 *Chem. Commun.* **30** 85
- [12] Zhao Y L, Chen Z L, Yuan H, Gao X F, Qu L, Chai Z F, Xing G M, Yoshimoto S, Tsutsumi E, Itaya K 2004 *J. Am. Chem. Soc.* **126** 11134
- [13] Gao H, Zhu W H, Tang C M, Geng F F, Yao C D, Xu Y L, Deng K M 2010 *Chin. Phys. B* **19** 113602
- [14] Kim H S, Lee J, Kim Y H 2014 *Carbon* **67** 48
- [15] Yi H F, Zhang H, Yue L 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 127303 [尹海峰, 张红, 岳莉 2014 物理学报 **63** 127303]
- [16] Javan M B 2015 *Physica E* **67** 135
- [17] Dai T T, Huo P Y, Yu J C, Liu H, Song Y Y, Zhang X R 2014 *International Conference on Applied Mechanics and Materials* Shenzhen, China November 15–16, 2014 p228

# Study on the structure and properties of fullerene C<sub>20</sub> tetramer\*

Zhang Zhong-Shuo Zhang Xiu-Rong<sup>†</sup> Gu Jiang Ma Pan-Tao

(School of Mathematics and Physics, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212003, China)

(Received 10 August 2015; revised manuscript received 24 August 2015)

## Abstract

The possible geometrical and electronic structures of fullerene C<sub>20</sub> tetramer are optimized by using the density functional theory (b3lyp) at the 6-31G level. For the ground state structures of C<sub>20</sub> tetramer, the stability properties, natural bond orbits (NBO), the spectrum, the polarizability and the aromatic characteristics are analyzed. The calculated results show: C<sub>20</sub> tetramer may be synthesized by [2+2] addition reaction of C<sub>20</sub> carbon cages, which have good thermal stability. Carbon atoms in C<sub>20</sub> tetramer are in sp<sup>2</sup> hybridization and these atoms happen to have charge transfer. There are a lot of vibration peaks in IR and Raman spectra of C<sub>20</sub> tetramer. The bonding interactions between atoms of C<sub>20</sub> polymer increase with increasing number of the carbon cages. The C<sub>20</sub> tetramer has aromaticity.

**Keywords:** C<sub>20</sub> tetramer, structure and properties, density functional theory

**PACS:** 61.48.-c, 31.15.es, 36.40.Mr

**DOI:** 10.7498/aps.65.026101

\* Project supported by Innovation and Entrepreneurship Training Program for College Students in Jiangsu Province, China (Grant No. 201510289003Z) and the Jiangsu University of Science and Technology Undergraduate Innovation Program, China.

† Corresponding author. E-mail: zh4403701@126.com