

[研究快报]

C₆₀离子撞击固体表面的坍塌和沉积* (III)

——量子化学从头算研究

林梦海 陆云鹏 唐紫超 郑兰荪

(厦门大学化学系、物理化学研究所、固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门, 361005)

关键词 C₆₀, 坍塌, 沉积, 从头算

分类号 O641

C₆₀因其构型的特殊性——由 12个五边形和 20个六边形构成的具有 I_h 对称性的球体, 并且每个 C原子所处环境的相同性——都位于 2个六边形和 1个五边形的顶点, 因而具有特殊的结构稳定性. 在以往激光或碰撞实验中, C₆₀相当稳定, 具有很高的解离能.

我们用自制的串级飞行时间质谱仪, 在真空中将 C₆₀离子加速到 10 000 m/s, 高速撞击固体表面(高序热解石墨或金的表面). 调节时间与离子束强度, 使沉淀在固体表面的 C₆₀不超过单分子层. 用扫描隧道显微镜 (STM)观察发现^[1]: 吸附在固体表面的 C₆₀已破裂, 展成二维结构, 但仍然保持一个整体, 每个沉积物半径大小约 2 nm, 高度在 0.3 nm左右. 而用共焦显微拉曼光谱对沉积物进行表征^[2], 已观察不到 C₆₀特征 1 460 cm⁻¹谱峰, 而只有 1 585 cm⁻¹与 1 332 cm⁻¹的特征谱峰. 前者可指认为 sp²杂化的碳振动, 后者似乎为 sp³杂化的碳非晶态.

用量子化学从头算对 C₆₀撞击固体表面实验进行模拟计算研究. 首先, 根据 STM观察, C₆₀撞击固体表面, 因巨大的冲力, 球体被压扁成一平面饼状, 由于边缘 C-C间距被拉长, 构型优化一直得不到稳定的结构; 继而模拟 C₆₀撞击表面时, 五边形或六边形破裂, 周边 C原子进行重排, 形成稳定的 C₄₅或 C₄₈平面网状分子(见图 1).

C₄₅构型以五边形为中心, 内圈环绕 5个六边形, 外圈围绕 10个六边形, 中心 C-C键键长 0.134 nm~ 0.146 nm, 而周边的 C-C键键长较短, 有的仅有 0.121 nm, 为典型的三重键键长. 电荷在周边 C原子与 C-C键上聚集较多. 在此基础上, 我们在 C₄₅周围再加 5组 C原子(各 3个), 可联接出 10个五边形. 这种 C₆₀可看作是原球形 C₆₀的破裂, C原子进行重

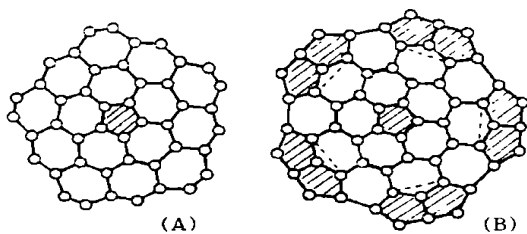


Fig. 1 Plane-shape molecule C₄₅^(A) (D_{5h}) and C₆₀^(B) (D_{5h})

排而得. 对这种构型再进行优化计算, 所得结果的分子边缘有明显的缺口(见图 2). Iijima等^[3]在研究多层纳米碳管(巴基管)的生长时发现: 螺旋排列的六边形网络边存在扭结, 只要在扭结处加入 2个 C原子, 可形成新的六元环, 使碳管生长向前推进. 从计算所得 C₄₅, 增加 C原子后, 可得 C₆₀(C_{5v})平面网络, 与 Iijima的实验结果十分相似.

收稿日期: 1997-10-20. 联系人及第一作者: 林梦海, 女, 51岁, 副教授.

* 国家自然科学基金资助课题.

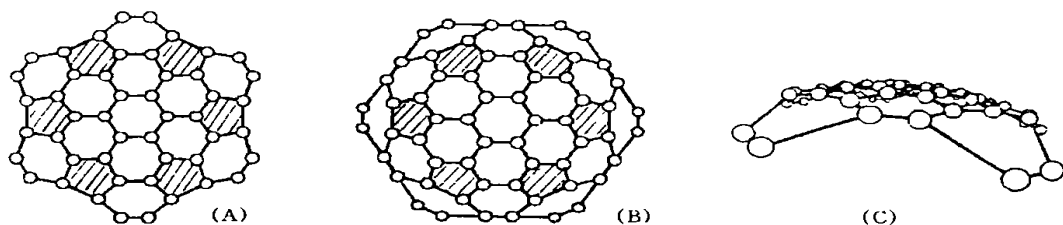


Fig. 2 Diagram of molecule $C_{48}(D_{6h})$ (A) and $C_{60}(C_{6v})$ (B) and its vertical view (C)

C_{60} 若按六边形破裂,可形成 C_{48} 分子,构型优化得到的 C_{48} 以六边形为中心,内圈环绕 6 个六边形,外圈由 6 个六边形和 6 个五边形组成.若在 6 个缺口处各加 2 个 C 原子,可连接出 6 个六边形,得到 $C_{60}(D_{6h})$.我们在构型优化中放弃平面限制,使其沿着 C_6 轴慢慢收缩成小丘状,丘顶和丘底 C 原子中心相差 0.18 nm.但若使上下 C 原子坐标相差 0.2 nm 以上,则整个 C_{60} 体系会向过渡态转化,有形成球体的趋势.无论是平面的 $C_{60}(D_{5h})$ 或小丘状 $C_{60}(C_{6v})$,体系总能量都十分相似, $C_{60}(D_{5h})$ 总能量为 $-2\,240.650\,7$ a. u.,而 $C_{60}(C_{6v})$ 为 $-2\,240.452\,6$ a. u.,能量稳定性明显小于球形 $C_{60}(-2\,244.182\,1$ a. u.). $C_{60}(C_{5h})$ 分子直径约 1.3 nm, $C_{60}(C_{6v})$ 直径约 1.4 nm,略小于 STM 观察到的饼状分子,这些平面状分子有可能在缺口处再联接一些 C 原子形成更大的平面状分子,以至连接成一个平面.

以上量化计算使用 GAMESS 从头算程序,在 Hartree-Fock 自洽场水平进行.

参 考 文 献

- 1 TANG Zi-Chao(唐紫超), CAI Xiong-Wei(蔡雄伟), ZHENG Lan-Sun(郑兰荪) *et al.*. Chem. J. Universities(高等学校化学学报), 1997, **18** 1 356
- 2 TANG Zi-Chao(唐紫超), REN Bin(任斌), ZHENG Lan-Sun(郑兰荪) *et al.*. Physico-Chemical Journal(物理化学学报), 1997, **13** 481
- 3 Iijima S.. Nature, 1992, **354** 56

Collapsed Deposition of Accelerated C_{60} Beam on Solid Surfaces(III)

— *ab initio* Calculation of Quantum Chemistry

LIN Meng-Hai^{*}, LU Yun-Peng, TANG Zi-Chao, ZHENG Lan-Sun
(Department of Chemistry, Physical Chemistry Research Institute, State Key Laboratory
for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Xiamen University, Xiamen, 361005)

Abstract C_{60} molecule was absorbed on the Au(III) surface and studied by *ab initio* calculations. It may be formed plane-shaped molecule C_{48} or C_{48} , and plane-shaped $C_{60}(C_{5v})$ or hill-shape $C_{60}(C_{6v})$, if added more carbon atoms.

Keywords C_{60} , Collapse, Deposition, *ab initio*

(Ed.: F, X)