





目 录

中文摘要	I
Abstract.....	III
第一章 富勒烯及其衍生物	1
1.1 经典富勒烯及其衍生物.....	1
1.1.1 富勒烯的发现和结构	1
1.1.2 经典富勒烯衍生物	3
1.2 非经典富勒烯及其衍生物.....	5
1.2.1 非经典富勒烯	5
1.2.2 非经典富勒烯及其衍生物的研究	5
1.3 富勒烯及其衍生物的应用.....	8
参考文献.....	9
第二章 全面搜索 C_{26} 的能量最低的异构体	19
2.1 引言.....	19
2.2 计算细节.....	20
2.3 结果与讨论.....	21
2.3.1 C_{26} 的异构体及其阴离子的性质	21
2.3.2 富勒烯 C_{26} 异构体的相对浓度	25
2.3.3 红外光谱	26
2.3.4 讨论	27
2.4 结论.....	28
参考文献.....	29
第三章 引入四元环或七元环的小富勒烯的结构与稳定性	37
3.1 引言.....	37
3.2 计算细节.....	38
3.3 结果与讨论.....	40
3.3.1 每个富勒烯组的结构和相对能量	40
3.3.2 HOMO-LUMO 能隙.....	49
3.3.3 芳香性	50

3.3.4 结构因素: 球形和锥化角.....	50
3.3.5 电子性质.....	51
3.3.6 三个异构体富勒烯组 (C_{30} 、 C_{32} 以及 C_{46}) 的与温度相关的相对浓度...	52
3.3.7 富勒烯 C_{30} - C_{50} 的最稳定异构体的光谱.....	54
3.4 讨论.....	56
3.5 结论.....	56
参考文献.....	57
第四章 结论与展望.....	87
4.1 结论.....	87
4.2 展望.....	88
硕士期间所发表论文.....	89
致谢.....	91

非经典小富勒烯的计算研究

物理化学 专业 硕士研究生 安杰

指导教师 甘利华 副教授

中文摘要

本文运用半经验方法、Hartree-Fock 方法以及密度泛函理论方法系统研究了非经典小富勒烯 C_n ($n=26, 30-50$) 的结构与稳定性之间的关系。

主要包含以下两个部分:

1. 运用半经验、Hartree-Fock 以及密度泛函理论方法对 C_{26} 的所有由四元环、五元环、六元环和七元环构成的 2333 个富勒烯异构体以及一些非笼结构进行了计算研究。对于单重态, 密度泛函理论水平上的计算结果表明能量最低的异构体是一个含有 1 个四元环的非经典结构 $C_{26-10-01}$, 而唯一的经典结构 $C_{26-00-01}$ 则位居第二。进一步研究显示, $C_{26-10-01}$ (对称性为 C_s) 的电子基态对应于其三重态, 而 $C_{26-00-01}$ (对称性为 D_{3h}) 的基态则是五重态, 且前者的能量略高于后者。密度泛函水平上得到的相对能量以及核独立化学位移值都支持经典结构 $C_{26-00-01}$ 。研究还发现, $C_{26-10-01}$ 和 $C_{26-00-01}$ 都有着大的垂直电子亲和势。得到电子后, $C_{26-10-01}$ 的芳香性得到增强, 而将 Li 原子嵌入到该结构的过程会释放出很多能量, 这说明该结构可能以其衍生物的形式被捕获。为阐明各个异构体在升高温度时的相对稳定性, 我们在 B3LYP/6-311+G* 水平上考察了基于吉布斯自由能的熵效应。结果显示, 在涉及富勒烯生成的很大温度区间内, 非经典结构 $C_{26-10-01}$ 的热力学稳定性都高于 $C_{26-00-01}$ 。最后模拟了这两个能量最低结构的红外光谱, 以期辅助它们的实验鉴别。

2. 澄清小富勒烯的结构和稳定性问题对理解富勒烯的生长机理以及富勒烯衍生物的稳定化机制是非常重要的。本文对从 C_{30} 到 C_{50} 的小富勒烯进行了系统的研究。计算结果表明: 大多数异构体的电子基态是闭壳层的, 但有些结构的基态却是三重态的。总体上, 经典富勒烯异构体满足五元环比邻处罚规则并且有着最低的能量。然而, 研究发现, 许多含四元环的非经典结构的化学稳定性与经典异构体相当。其中, $C_{32-20-15}$ 和 $C_{46-10-1}$ 分别被预测为其各自异构体组内能量最低的结构; 非经典结构 $C_{30-10-1}$ 的能量实际上跟最低能量的经典异构体的能量相当。同时

计算发现,许多含一个七元环的非经典结构的能量比含更少 B_{55} 键的经典异构体更低。进一步研究发现,对富勒烯 C_{30} , C_{32} 以及 C_{34} ,含1到2个四元环的非经典异构体在低能量异构体中占主要地位,而随着富勒烯尺寸的增大,含1个七元环的异构体相对于经典结构的竞争优势越来越显著。有趣的是,大多数含1到2个四元环的非经典异构体有着非常大的HOMO-LUMO能隙值,暗示出它们独特的动力学稳定性。此外,我们引入了核独立化学位移、最大锥化角、平均锥化角以及球形参数来评估它们的稳定性。对富勒烯 C_{30} , C_{32} 以及 C_{34} ,考察了它们的基于吉布斯函数的相对热力学稳定性。最后模拟了18个最低能量异构体的核磁共振谱和红外光谱以辅助实验中对它们的结构确认。

关键词: 富勒烯 最低能量 四元环 七元环 密度泛函理论 熵

Computational study on the nonclassical small fullerene

The Graduate of Physical Chemistry: Jie An

Supervisor: Professor Lihua Gan

Abstract

In the present paper, semi-empirical, Hartree-Fock, and density functional theory (DFT) calculations were performed on nonclassical small fullerenes C_n ($n=26, 30-50$) to gain insight into the relationship between their structures and stability.

This paper includes the following two parts:

1. The complete set of 2333 isomers of C_{26} fullerene composed of square, pentagonal, hexagonal and heptagonal faces together with some non-cage structures is investigated at the semi-empirical, Hartree-Fock and density functional theory (DFT) levels. For the singlet states, a non-classical isomer $C_{26-10-01}$ with a square embedded is predicted by the DFT method as the lowest energy isomer, followed by the sole classical isomer $C_{26-00-01}$. Further explorations reveal that the electronic ground state of $C_{26-10-01}$ is triplet state in C_s symmetry, while that of $C_{26-00-01}$ corresponds to its quintet in D_{3h} symmetry. Both the total energies and nucleus independent chemical shift values at DFT level favor the classical isomer. It is found that both $C_{26-00-01}$ and $C_{26-10-01}$ possess high vertical electron affinity. The addition of electron(s) to $C_{26-10-01}$ increases its aromatic character and encapsulation of Li atom into this cage is highly exothermic, indicating that it may be captured in the form of derivatives. To clarify the relative stabilities at elevated temperatures, the entropy contributions are taken into account based on the Gibbs free energy at the B3LYP/6-311+G* level. $C_{26-10-01}$ behaves thermodynamically more stable than the classical isomer over a wide range of temperatures related to fullerene formation. The IR spectra of these two lowest energy isomers are simulated to facilitate their experimental identification.
2. To clarify the structures and stability of small fullerenes is crucial for understanding the growth mechanism of fullerenes and the stabilization mechanisms of their derivatives. A systematic survey is performed on small fullerenes from C_{30} to C_{50} . The calculations demonstrate that most structures possess closed-shell electronic

ground states, but a few cages exhibit triplet ground states. Generally, the classical isomers follow the pentagon adjacency penalty rule and possess the lowest energies. However, many square-containing structures behave competitively with their classical counterparts in chemical stability. Among them, $C_{32-20-15}$ and $C_{46-10-1}$ are predicted to be the lowest-energy structures in their peer isomeric set; $C_{30-10-1}$ is essentially isoenergetic with its nearest classical rival. Meanwhile, many non-classical cages with a heptagon are energetically more favorable than their classical analogues with fewer pentagon-pentagon bonds. Further inspection reveals that non-classical structures incorporating one or two squares dominate the low-lying population of C_{30} , C_{32} , and C_{34} , whereas the one-heptagon-containing cages become increasingly competitive relative to their classical analogues when the fullerene size increases. It is interesting that most non-classical structures with one or two squares exhibit unusually large HOMO–LUMO gaps, implying their unique kinetic stability. The nucleus independent chemical shift, the maximum and average pyramidization angle, and the sphericity parameter are also introduced to evaluate their stability. The relative thermodynamical stability is also evaluated in terms of the Gibbs function for C_{30} , C_{32} , and C_{46} . The NMR and IR spectra of the 18 lowest-energy isomers are simulated and presented to facilitate future experimental identification.

Keywords: fullerene, lowest-energy, square, heptagon, density functional theory, entropy

第一章 富勒烯及其衍生物

1.1 经典富勒烯及其衍生物

1.1.1 富勒烯的发现和结构

在很长一个时期内，人们普遍认为碳元素只存在两种同素异形体，即石墨和金刚石。前者是由 sp^2 杂化的碳原子与三个相邻的碳原子连接形成的无限平面层形分子，后者则是由 sp^3 杂化的碳原子与相邻的四个碳原子按四面体成键方式相互连接构成无限的三维骨架结构。富勒烯是继石墨、金刚石之后，人们发现的碳元素存在的第三种晶体形态。

事实上，早在1966年，Joens就从分子构筑角度设想可以构造大型的中空碳笼分子，并指出构建这种由五元环和六元环组成的多面体需要12个五元环^[1]。1970年，日本学者Eiji Osawa在解释超芳香碳氢化合物时提出：碳原子若以 sp^2 杂化成键可形成球形分子，并准确画出了 C_{60} 分子的结构^[2]。这些前期的理论研究工作表明， C_{60} 分子是可能存在的。

1985年，英国Sussex大学的Kroto、美国Rice大学的Crul和Smalley教授合作进行了宇宙尘埃的模拟研究。他们试图利用Smalley教授设计的激光气化团簇束流发生器将石墨汽化，来模拟星际空间中由巨碳星产生的富碳氮中长碳链分子的形成机制。他们在惰性气体氛围中用大功率的激光照射石墨表面，照射产生的碎片等离子体通过气相热碰撞反应形成新的碳原子簇。这些新生成的碳簇被氦气流载入真空室而迅速冷却。接着，这些产物进入一个与反应装置相连的飞行时间质谱仪。结果在谱图上出现了对应原子量分别为720和840的强谱峰信号，不期而遇地发现了 C_{60} 和 C_{70} 。改进实验方法后， C_{60} 的特征峰高竟然比近邻碳原子簇强40多倍，而 C_{70} 也表现出相似的特征，表明这两种分子具有独特的稳定性。由于它们在通常情况下非常稳定，这表明它们的结构中不存在悬挂键，极有可能是一种新型分子。受美国建筑师R. B. Fuller用五元环和六元环构建球形薄壳建筑结构的启发并结合碳原子的成键特征，他们认为 C_{60} 是一个由60个碳原子组成的具有截角二十面体的完美对称性的新型结构分子，在形貌上与现代足球的拼皮花样不谋而合。因此，他们称 C_{60} 为“足球烯”(footballene)，俗称“布基球”(buckyball)。同时， C_{60} 分子的独特稳定性正好可用Fuller的短程线式圆顶结构来解释，所以又被命名为“富勒烯”(fullerene)^[3]。

富勒烯的发现不仅使人们找到了碳的第三种存在形式，而且提供了一个关于分子构建的全新概念，揭开了碳化学研究新篇章。鉴于 C_{60} 分子的重大科学意义，它被国际著名杂志 Science 评选为1991年度的“明星分子”，发现它的三位科学

家—Kroto、Smalley 以及 Curl 也因此共同分享了 1996 年的诺贝尔化学奖。

C_{60} 分子是富勒烯家族中最典型的代表，具有封闭的笼状结构，是三维欧里德空间中可能存在的对称性最高的分子。这使得碳骨架中的碳原子能很好地分摊外部压力，因此 C_{60} 分子不但非常稳定而且十分坚固。 C_{60} 是由12个五元环和20个六元环组成的中空球状三十二面体（又称截角二十面体）分子，60个碳原子位于三十二面体的顶点，属于 I_h 点群。每个顶点是1个五元环和2个六元环的聚合点，而每个碳原子都与相邻的三个碳原子成键，共形成30个双键和60个单键。 C_{60} 分子中包含两类C-C键，即五元环和六元环之间形成的[5,6]键（键长为0.145 nm）和两个六元环之间形成的[6,6]键（键长为0.138 nm）^[4]，分子的直径为0.71nm^[5]。由于球面的弯曲效应以及五元环的存在， C_{60} 中所有碳原子的杂化方式既不同于石墨晶体中的 sp^2 杂化也异于金刚石中的 sp^3 杂化，而是介于二者之间，采取 $sp^{2.28}$ 杂化方式，因此其 ^{13}C NMR在143.2 ppm处呈现单峰，即60个碳原子所处的化学环境都是相同的。每个碳原子都与其相邻的三个碳原子形成三个 σ 键，而每个碳原子上剩余的轨道和电子共同组成共轭离域的大 p 键，形成一个闭合的具有高对称性的足球状分子。

实际上， C_{60} 分子只是庞大富勒烯家族中的一员，自 C_{60} 发现以来，特别是1990年阻燃法^[6]的发明为富勒烯和金属富勒烯的宏量合成奠定了基础。随后，一系列球碳分子如 C_{70} 、 C_{76} 、 C_{78} 、 C_{80} 、 C_{82} 、 C_{84} 、 C_{90} 以及 C_{94} 等^[7-16]陆续被合成出来。这些富勒烯分子都可以看成是由五元环和六元环组成的三连接的多面体。其中每个碳原子对应多面体的一个顶点，每个键对应一条边，每个环则代表一个面。因此，它们的所有几何参数都必须遵循著名的Euler定理^[17]。

对于任何一个由 v 个顶点， f 个面以及 e 条边组成的凸多面体，Euler 定理要求满足下面的关系式：

$$v + f = e + 2 \quad (1)$$

$$3v = 2e \quad (2)$$

其中， v 对应富勒烯 C_n 的碳原子数 n 。设五元环数目为 $f(5)$ ，六元环数目为 $f(6)$ ，则总顶点数 n 为： $n = [5f(5) + 6f(6)]/3$ ，总面数 f 为： $f = n/2 + 2 = f(5) + f(6)$ ，因此， $f(5) = 12$ ， $f(6) = n/2 - 10$ 。即这些富勒烯分子中应包含 12 个五元环和 $n/2 - 10$ 个六元环。在 C_{60} 分子中， $n = 60$ ， $f(5) = 12$ ， $f(6) = 20$ ，由此得到 $f = 32$ ， $e = 90$ ； C_{70} 分子中， $n = 70$ ， $f(5) = 12$ ， $f(6) = 25$ ，因此 $f = 37$ ， $e = 105$ 。

而事实上，对一个给定碳原子数 n 的多面体来说，只需满足Euler定理的要求而能够构建的多面体数目是很多的，对应富勒烯 C_n 的异构体数目也是很大的。例如，由五元环和六元环组成的富勒烯 C_{60} 的异构体数目为1812， C_{70} 的异构体数目为8149个，随着碳原子数 n 的增多，富勒烯的异构体数目将急剧增大。而为什么只有极少的几例异构体见诸报道（例如， C_{70} 的8149个异构体只分离出一个异构体）呢？

人们对实验中分离出来的富勒烯仔细地进行了结构分析，发现一个有趣的现象：所有报道的富勒烯分子都有一个共同的结构特征，即12个五元环中每一个都被5个六元环所包围（参见图1.1示意图）。1987年，Kroto^[18]撰文讨论了几种可能构成富勒烯结构的亚单元，并且指出随着被两个五元环所共享的键（为了简便缩写为 B_{55} 键）的数目的增加，局部张力也增加。这就是著名的五元环分离规则（Isolated Pentagon Rule, IPR）。事实上，到目前为止，所有分离出来的以分子形式存在的富勒烯都严格遵守此规则。 C_{60} 是符合五元环分离规则的最小富勒烯，当碳原子数减少时，富勒烯结构中将不可避免地出现 B_{55} 键，而 B_{55} 键会引入局部空间张力，因此，小富勒烯 $C_n(n < 60)$ 是极不稳定而难以合成的。实际上，小于 C_{70} 的富勒烯除了 C_{60} 都没有以分子的形式被合成与分离出来，因此，对它们的实验研究比较匮乏。然而，理论研究已经广泛开展。计算表明，对于一个给定的富勒烯 C_n ，含有较少 B_{55} 键的异构体通常比含较多 B_{55} 键的能量低。基于这些事实，科学家们提出违反五元环分离规则的富勒烯异构体遵循五元环比邻处罚规则(Pentagon Adjacency Penalty Rule, PAPER)^[19,20]。

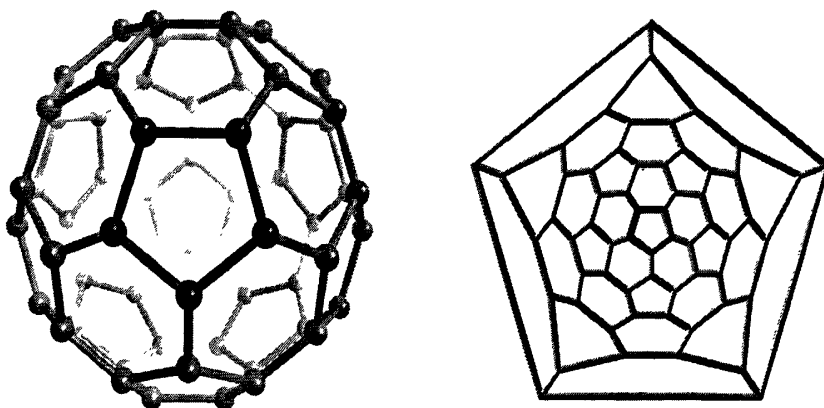


图 1.1 满足 IPR 的富勒烯 C_{60} 的分子结构及其 Schlegel 图。

Figure 1.1 The geometrical structure and Schlegel diagram of the IPR-satisfying fullerene C_{60} with each pentagon surrounded by five hexagons and its Schlegel diagram, one of pentagons is highlighted in bold.

1.1.2 经典富勒烯衍生物

从上文我们知道，碳骨架中含 B_{55} 键的富勒烯是高度不稳定的。但人们发现违反IPR的富勒烯可以通过内嵌原子或原子簇或者外部衍生化的方法而稳定下来。即不满足IPR的活性碳笼可以其衍生物的形式稳定存在。目前，富勒烯衍生物主要以三种形式存在，即内嵌富勒烯、富勒烯外部衍生物以及异质富勒烯。

(a) 内嵌富勒烯：通过将原子或团簇嵌入富勒烯笼内而形成。在富勒烯 C_{60} 发现之后不久，Heath 等人就在质谱中观察到了内嵌金属富勒烯 $La@C_{60}$ ^[21]。1991 年，宏量的内嵌金属富勒烯 $La@C_{82}$ 的成功制备^[22]，掀起了内嵌金属富勒烯的研究热潮。1995 年，Shinohara 等人通过 XRD 技术，首次成功确定了金属原子的内嵌属性^[23]。由于非金属原子的内嵌富勒烯难以宏量合成，因此没有得到广泛的研究。目前，金属富勒烯是内嵌富勒烯的主要形式。富勒烯内可嵌入各种不同的物种，如金属原子、金属碳化物、金属氮化物、金属氧化物以及金属硫化物等。按照内嵌金属富勒烯的母笼结构的差异，可大致将内嵌富勒烯分为两大类：(i) 母笼满足 IPR 的内嵌金属富勒烯，如 $Sc_3N@C_{80}$ ^[24]， $Sc_3C_2@C_{80}$ ^[25]， $Sc_2C_2@C_{84}$ ^[26]， $Tb_3N@C_{86}$ 和 $Tb_3N@C_{88}$ ^[27]， $Gd_2C_2@C_{92}$ ^[28] 等，它们都属于这类内嵌富勒烯。(ii) 母笼违反 IPR 的内嵌金属富勒烯。2000 年，Wang 和 Stevenson 等分别合成和表征了两种违反 IPR 的内嵌金属富勒烯 $Sc_2@C_{66}$ ^[24] 和 $Sc_3N@C_{68}$ ^[25]。他们的研究表明，违反 IPR 的活泼碳笼可以内嵌富勒烯的形式通过从内嵌原子向碳笼的电子转移而稳定下来。随后，多种含 B_{55} 键的非 IPR 富勒烯被合成并分离出来，如 $Sc_2C_2@C_{68}$ ^[29]， $La_2@C_{72}$ ^[30-32]， $DySc_2N@C_{76}$ ^[33]， $Gd_3N@C_{82}$ ^[34] 等。

(b) 富勒烯外部衍生物：通过富勒烯笼上的碳原子与氢、氧、卤素或其它基团相互连接而形成。由于卤化富勒烯中的卤原子可以被其它基团取代从而得到各种各样的衍生物，因此倍受关注。同时，氢化富勒烯作为最简单的富勒烯衍生物也得到了人们的青睐。到目前为止，已经有很多富勒烯外部衍生物得到合成和表征，如 $C_{60}H_{36}$ ^[35]、 $C_{60}H_8$ ^[36]、 $C_{64}H_4$ ^[37]、 $C_{64}Cl_4$ ^[38]、 $C_{50}Cl_{10}$ ^[39]、 $C_{56}Cl_{10}$ ^[40]、 $C_{60}Cl_8$ ^[41]、 $C_{60}Cl_{24}$ ^[42]、 $C_{60}Cl_{30}$ ^[43]、 $C_{70}Cl_{28}$ ^[44]、 $C_{76}Cl_{18}$ ^[45]、 $C_{76}Cl_{34}$ ^[46]、 $C_{78}Cl_8$ ^[47] 以及 $C_{80}Cl_{12}$ ^[48] 等。其中 $C_{50}Cl_{10}$ 的成功合成揭示了含高活性 B_{55} 键的小富勒烯可以通过外部衍生化的方式将活性位点 (B_{55} 键涉及到的碳原子) 饱和而稳定下来。这是打破 IPR 的另一种方法，它预示着更多的违反 IPR 的富勒烯可以通过类似的方法而得到。

(c) 异质富勒烯：通过用 B、N、Si、P 等原子取代富勒烯碳笼上的一个或多个碳原子而获得。1991 年，第一个异质富勒烯 $C_{60-x}B_x$ ($x=1-6$)^[49] 在实验室中被成功合成。同年，Pradeep 等人^[50] 采用电弧法蒸发石墨时发现了 $C_{59}N$ 。1995 年，Sty 等人^[51] 合成出了氧原子取代的杂富勒烯 $C_{59}O$ 。不久，Piechota 等人又成功制备出 BN 掺杂的富勒烯^[52]。此后，各种其它形式的异质富勒烯也相继见诸报道。富勒烯碳骨架中杂原子的介入改变了富勒烯的结构和电子性质，使得异质富勒烯在超导、光电子器件、有机铁磁体以及半导体材料方面有着广阔的应用前景。

1.2 非经典富勒烯及其衍生物

1.2.1 非经典富勒烯

上文中描述的富勒烯及其衍生物都是基于所谓的“经典富勒烯”，即富勒烯 C_n 的骨架结构都是由12个五元环和 $(n/2 - 10)$ 个六元环所组成。而当碳笼的骨架结构中引入除五元环和六元环之外的其他多边形所形成的富勒烯，我们称之为“非经典富勒烯”或“准富勒烯”。作为富勒烯家族中不可缺少的一员，非经典富勒烯同样有着旺盛的生命力。研究表明，许多非经典富勒烯是合成经典富勒烯的前体和中间产物，研究人员预测非经典富勒烯在富勒烯的生长过程中起着至关重要的作用^[53,54]。因此，对非经典富勒烯的结构、性质和稳定性的研究将加深我们对富勒烯的形成机理和稳定化机制的理解。

从拓扑学角度来说，一个封闭的几何多面体可以由从三元环到八元环甚至更大的多边形构建而成。然而，从富勒烯的稳定性角度看，三元环中存在严重的 σ -张力^[55]，因此将三元环引入一个富勒烯碳笼是相当不利的。而根据Eule定理，每引入一个四元环，尽管将相应地给碳笼增加一定的局部张力，但同时会减少2个五元环，因此对于不可避免含有很多 B_{55} 键的小富勒烯来说，四元环的引入可能会减少热力学上不利的 B_{55} 键的数量从而降低不稳定小富勒烯的活性。另一方面，若向碳骨架中引入八元环或更大的多边形对富勒烯的稳定性也是相当不利的，因为这不但是会使体系引入更多的张力环（三元环、四元环以及五元环），同时将减少六元环的数目，这反过来可能导致引入更多不利的 B_{44} 、 B_{45} 以及 B_{55} 键并进一步降低p电子离域的稳定化作用。而将七元环引入富勒烯的碳笼骨架后，虽然也会使体系增加张力环，但由于七元环的尺寸适中而又富有柔性，因此，如果向含一定碳原子数的违反IPR的富勒烯中引入七元环，并使富勒烯中五元环相邻的结构单元尽可能地与七元环相邻从而释放 B_{55} 键中的张力，相应的碳笼就有可能被稳定下来。因此，非经典富勒烯的研究对象主要是含有四元环和/或七元环的富勒烯。

1.2.2 非经典富勒烯及其衍生物的研究

早在1992年时，Iijima等人就发现，当对纳米碳管的管壁进行弯曲以及对纳米管进行封顶时，会在碳纳米管骨架中引入五元环和七元环相邻的结构单元^[56,57]。1993年，Gao等人^[58]运用HMO方法、p-SCF方法、分子力学方法和MNDO半经验方法对富勒烯 C_{32} 、 C_{40} 、 C_{48} 、 C_{56} 和 C_{60} 的经典异构体以及含有两个四元环的非经典异构体进行了计算研究，结果表明四元环的引入会增加小富勒烯结构中的张力，但同时又能够稳定其p电子体系。此后不久，Dunlap等人^[59]运用Local Density Functional (LDF)方法对一个由四元环、六元环和八元环构成的 O_h 对称性的 C_{48} 碳笼进行了计

算, 结果显示该分子结构具有均一的半径。值得指出的是, Wu 等人^[60]在 B3LYP/6-31G* 理论水平上对富勒烯 C₄₈ 的 27 种异构体进行了优化计算。其中包括 7 种含三元环、四元环或八元环的非经典富勒烯, 结果发现一个含 2 个四元环的异构体的能量仅比富勒烯 C₄₈ 的基态结构高 13.4 kcal/mol。1996 年, Fowler 等人^[61,62]分别将富勒烯 C₄₀ 的经典异构体与其含四元环或七元环的异构体进行了系统的对比研究, 结果表明含有一个或多个四元环或七元环的异构体的能量都比最稳定的经典异构体高, 但很多非经典结构比许多经典异构体稳定, 而且所有含一个七元环的非经典异构体的能量都在经典富勒烯异构体的能量范围内。他们还发现含有七元环的最低能量的异构体是那些在 B₅₅ 键数最小化的基础上, B₅₇ 键数最大化的异构体。同年, 他们对富勒烯 C₆₂ 进行了理论计算, 发现含有 1 个七元环的 C₆₂ 笼在总能量上低于所有的 2385 经典的异构体^[63], 并且含七元环的结构中的 4 个相邻的五元环都与七元环相邻。1997 年, Kobayashi 等人^[64]研究认为, 内嵌富勒烯 Ca@C₇₂ 的多个异构体中, 其中一个应该存在七元环。1998 年, Slanina 等人^[65]计算研究了富勒烯 C₃₆ 的 598 个异构体 (包括所有的经典异构体以及含 1-2 个四元环或 1 个七元环的非经典异构体) 来搜索低能量物种, 结果发现一个含 1 个四元环的非经典碳笼的能量在所考察的异构体能量排序中排第三位。两年后, 他们考察了富勒烯 C₃₂ 的由四元环、五元环、六元环以及七元环构成的 199 个异构体的相对稳定性, 结果发现一个含 2 个四元环的非经典结构的能量是所有考察到的异构体中最低的^[66]。

2000 年, Qian 等人^[67]设计出一条通过 C₆₀ 生成含四元环的 C₆₂ 的合成路线, 并在随后的实验中成功合成了碳骨架结构中含有一个四元环的非经典富勒烯衍生物—(4-Me-C₆H₄)₂C₆₂^[68], 这是第一个实验报道的含四元环的非经典富勒烯衍生物。2005 年, 非经典富勒烯衍生物合成领域再传喜讯, Taylor 课题组^[69]在 550℃ 高温条件下对 C₆₀ 进行氟化反应时, 不期而遇地获得两个含七元环的稳定的 C₅₈ 衍生物—C₅₈F₁₈ 和 C₅₈F₁₇CF₃, 并借助质谱和 ¹⁹F NMR 对其结构中的七元环进行了表征。前不久, 研究人员又在实验中检测到一个含 1 个七元环的非经典氯化富勒烯 C₈₄Cl₃₂^[70]。

实验合成上取得的巨大成功很快刺激了随后的理论研究。2006 年, Lu 等人^[71]对 (4-Me-C₆H₄)₂C₆₂、H₂-C₆₂ 以及 F₂-C₆₂ 的前线轨道进行了计算分析, 发现他们的母笼具有很宽的能隙, 并发现 F₂-C₆₂ 的实验合成也是可能实现的。随后, Cui 等人^[72]计算考察了富勒烯 C₆₂ 的所有 2385 个经典异构体以及 4 个非经典异构体, 发现 C₆₂ 的最稳定结构是一个含 1 个七元环的非经典异构体, 接着是一个含 1 个四元环的异构体, 而且这个含七元环的异构体被预测为富勒烯生成的温度区间内含量最多的结构。Sun 等人^[73]系统研究了以这个含 1 个七元环的 C₆₂ 为母体构造的二卤代衍生物 C₆₂X₂ (X=F, Cl, Br) 的稳定性, 并与上述含 1 个四元环的异构体的二卤代衍生物的稳定进行比较, 发现后者较前者更稳定。与此同时, 研究人员也展开了对富勒烯

C_{58} 及其衍生物的计算工作。Chen等人^[74]对富勒烯 C_{58} 的所有1205个经典异构体以及含1个七元环的非经典异构体进行了理论研究, 计算结果表明, 含1个七元环的非经典富勒烯在能量上仅比最稳定的经典结构高2.50 kcal/mol。此后, 他们又比较研究了 $C_{58}X_{18}$ ($X = H, F, Cl$)的两种不同加成模式的异构体的稳定性, 结果显示, 通过异于实验报道的另一种加成模式得到的 $C_{58}F_{18}$ 有着更低的能量和更好的芳香性^[75], 因此也有望在实验中被合成出来。最近, Zhao等人^[76]对 $C_{58}X_{18}$ ($X = H, F, Cl$)的306个经典异构体以及6个均含1个七元环的非经典异构体的稳定性进行了比较研究, 发现 $C_{58}H_{18}$ 和 $C_{58}F_{18}$ 的最稳定异构体的母笼都是非经典富勒烯, 而 $C_{58}Cl_{18}$ 则是一个经典异构体衍生物, 而且加成原子的尺寸对衍生产物的稳定性有重要影响。2008年, Zhao等人^[77]对小富勒烯 C_{32} 、 C_{34} 以及 C_{36} 的经典异构体的全氢化衍生物与引入七元环的非经典异构体的全氢化衍生物进行了比较研究, 结果发现 $C_{34}H_{34}$ 和 $C_{36}H_{36}$ 的最低能量的异构体都是含七元环的非经典结构, 说明富勒烯的衍生物不但可以违反IPR, 甚至有可能是含七元环的非经典富勒烯。前不久, Zeng课题组通过总能量最小化搜索的方法, 搜索出 C_{24} 的六个低能量的异构体; 其中引入2个四元环的非经典富勒烯比能量最低的经典异构体更稳定^[78]。他们接下来的研究表明, C_{22} 的最低能量的异构体是一个含有1个四元环的碳笼分子^[79]。最近, An等人^[80]运用Hartree-Fock和DFT方法研究了 C_{26} 的所有由四元环、五元环、六元环和七元环构成的2333个异构体以及部分非笼异构体的稳定性, 发现一个含有1个四元环的非经典异构体的稳定性与最低能量的经典结构的稳定性相当。

到目前为止, 尽管稳定的非经典富勒烯仍没有以分子形式被合成并分离出来, 但正如上文所述的, 理论研究表明, 许多含四元环或七元环的非经典异构体比任何经典异构体更稳定。同时, 一些非经典富勒烯的衍生物也已经被实验合成出来了。因此, 富勒烯研究领域中的一个更多更深入的议题应该是由不同类型多边形的相互组合而构成的碳多面体的结构和稳定性, 从而探索是否存在一个稳定的碳多面体都满足的类似于IPR和PAPR的更具普适性的规则。为解决这个问题, Gan等人^[81]运用DFT方法对由四元环、五元环、六元环和七元环构成的碳多面体进行了系统的计算研究。结果表明碳多面体依次遵循四元环分离规则、四元环-五元环比邻处罚规则、五元环分离规则和五元环比邻处罚规则。图1.2是推断出来的碳多面体结构中亚单元的稳定性次序。因此, 概括来说, 碳多面体遵循张力分散规则(ISR)。显然, 著名的IPR和PAPR都从属于该规则。他们通过将结合能和键参数进行拟合, 得到了一个评估多面体分子的稳定性的模型。ISR和这个模型被用来筛选最稳定和最不稳定的异构体, 并且有效预测了所给 C_n 的不同异构体的相对稳定性。当然, 这个模型不适应具有相同拓扑参数的异构体。实际上, IPR和PAPR也不能评估那些异构体的稳定性。

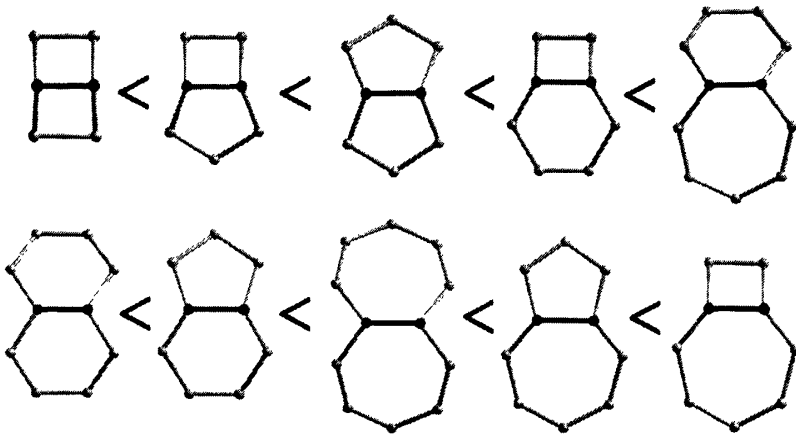


Figure 1.2 The stability order of subunits in carbon polyhedrons.

图1.2 碳多面体结构中亚单元的稳定性次序

在所提出模型的帮助下，他们对由五元环、六元环和七元环所组成的富勒烯 C_{46} 、 C_{48} 、 C_{50} 和 C_{52} 进行了DFT计算^[82]。计算结果表明通常经典异构体满足PAPR。然而，含有一个七元环的非经典异构体比具有相同数目 B_{55} 键的经典异构体更稳定，而且它们中的许多甚至比某些含有较少 B_{55} 键的经典异构体更稳定，即它们违反了PAPR。结构分析表明 V_{557} （两个五元环和一个七元环共用的顶点，以下类推）顶点的锥化角小于 V_{556} 顶点的锥化角。因此五元环相邻引入的张力通过 B_{55} 键与七元环相比邻而得到一定程度的释放，这导致了非经典富勒烯违反PAPR成为一个普遍的现象。

纵览富勒烯科学的发展历程，理论计算对于理解和预测实验结果越来越成为了一个不可或缺的工具。事实上，作为两种不同的研究手段，实验研究和理论分析，恰如科学研究的两翼；它们相互支持、相互验证，这两种方法从不同的角度共同推动着研究进程的发展。这种情况在其它的理工学科中也是同样存在的，理论或经验性的规则极大地促进了研究进程。从认识论的观点来看，传统的理论和思维最终会被打破，而新的理论必将极大促进相关学科的发展。

1.3 富勒烯及其衍生物的应用

研究表明，富勒烯及其衍生物在电子光敏器件、超导、发光材料、催化、生

物医学等方面的应用前景非常广阔。在超导材料方面,掺杂碱金属后的 C_{60} 具有良好的超导性^[83,84]。在生物医药领域, C_{60} 有着能量较低的最低未占据轨道 T_{1u} ,可容纳6个电子,是优良的电子接受体; C_{60} 的自身的体积与HIV病毒活性中心的空穴大小相匹配,很有可能堵住洞口,从而切断病毒的营养供给^[85];通过光诱导反应, C_{60} 能够非常高效地(100%)产生单重态氧,因此被喻为“单重态氧的发生器”^[86];在磁性材料领域,研究发现 C_{60} 参与形成的一些电荷转移复合物具优良的铁磁性^[87]。在聚合物材料方面,人们发现富勒烯及其衍生物与高分子共混可形成掺杂的聚合物,由此得到的富勒烯高分子衍生物保留了富勒烯的绝大多数的优异性能,具有巨大的应用潜力。在光学材料领域,由于 C_{60} 分子及其衍生物中存在的三维离域的电子共轭结构,使它具有良好的光学及非线性光学性能,若先对其进行化学修饰,再进行PVK掺杂,由此可以得到富勒烯衍生物以及一些超分子体系,它们是非线性材料、光电转换以及分子电子器件等领域都有着潜在的应用前景^[88]。在催化领域,有研究表明, C_{60} 与金属形成的配合物表现出独特的催化活性,具有良好的催化活性和回收再用性。

此外,人们研究发现, C_{60} 分子的一些氟化物可做高温润滑剂、防水和耐热材料;高压下, C_{60} 可被转变为金刚石,这为金刚石的生产提供了新的途径;富勒烯碳管的发现与研究,极有可能使这种超强度低密度材料应用于新型飞机的机身。

总之,随着富勒烯科学的进一步发展以及人们对该领域研究的不断深入,我们相信,富勒烯及其衍生物的更多新功能和用途将会被不断挖掘出来并得到推广应用。

为理解和预测小富勒烯的结构和稳定性问题,本文对 C_{26} 以及 C_{30} - C_{50} 系列的由四元环、五元环、六元环和七元环构成的小富勒烯进行了系统的理论研究。通过对引入四元环和/或七元环的非经典小富勒烯的研究找到了四元环和七元环对小富勒烯稳定性的影响因素。所得结论对于搜索更稳定的富勒烯具有重要的参考价值。本论文主要以下几本分组成:

- (1) 含四元环和/或七元环的非经典富勒烯 C_{26} 的计算研究
- (2) 含四元环或七元环的非经典富勒烯 C_{30} - C_{50} 的计算研究
- (3) 结论与展望

参考文献

- [1] 沈曾民, 新型碳材料, 北京: 化学工业出版社, 2003。
- [2] Osawa E., Superaromaticity, *Kagaku*, 1970, 25: 854-863.
- [3] 韩汝珊, 一个新足球烯家族, 长沙: 湖南人民出版社, 1998.
- [4] Balch A. L., Olmstead M. M., Reactions of transition metal complexes with

- fullerenes (C_{60} , C_{70} , etc.) and related materials. *Chem. Rev.* **1998**, *98*: 2123-2166.
- [5] David W. I. F., Ibberson R. M., Matthewman J. C., Prassides K., Dennis T. J. S., Hare J. P., Kroto H. W., Taylor R., Walton D. R. M., Crystal structure and bonding of ordered carbon cluster C_{60} . *Nature* **1991**, *353*: 147-149.
- [6] Krätschmer W., Lamb L. D., Fostiropoulos K., Huffman D. R., Solid C_{60} : a new form of carbon. *Nature* **1990**, *347*: 354-358.
- [7] Diederich F., Ettl R., Rubin Y., Whetten R. L., Beck R., Alvarez M., Anz S., Sensharma D., Wudl F., Khemani K. C., Koch A., The higher fullerenes: isolation and characterization of C_{76} , C_{84} , C_{90} , C_{94} , and $C_{70}O$, an oxide of D_{5h} - C_{70} . *Science* **1991**, *252*: 548-551.
- [8] Ettl R., Chao I., Diederich F., Whetten R. L., Isolation of C_{76} , a chiral (D_2) allotrope of carbon. *Nature* **1991**, *353*: 149-153.
- [9] Kikuchi K., Nakahara N., Wakabayashi T., Suzuki S., Shiromaru H., Miyake Y., Saito K., Ikemoto I., Kainosho M., Achiba Y., NMR characterization of isomers of C_{78} , C_{82} and C_{84} fullerenes. *Nature* **1992**, *357*: 142-145.
- [10] Hennrich F. H., Michel R. H., Fischer A., Richard-Schneider S., Gilb S., Kappes M. M., Fuchs D., Bürk M., Kobayashi K., Nagase S., Isolation and characterization of C_{80} . *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*: 1732-1734.
- [11] Wang C. R., Sugai T., Kai T., Tomiyama T., Shinohara H., Production and isolation of an ellipsoidal C_{80} fullerene. *Chem. Commun.* **2000**, 557-558.
- [12] Zalibera M., Popov A. A., Kalbac M., Rapta P., Dunsch L., The extended view on the empty $C_{2(3)}$ - C_{82} fullerene: isolation, spectroscopic, electrochemical, and spectroelectrochemical characterization and DFT calculations. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*: 9960-9967.
- [13] Crassous J., Rivera J., Fender N. S., Shu L., Echegoyen L., Thilgen C., Herrmann A., Diederich, F., Chemistry of C_{84} : separation of three constitutional isomers and optical resolution of D_2 - C_{84} by using the "Bingel-Retro-Bingel" strategy. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*: 1613-1617.
- [14] Dennis T. J. S., Kai T., Tomiyama T., Shinohara H., Isolation and characterisation of the two major isomers of [84]fullerene (C_{84}). *Chem. Commun.* **1998**, 619-620.
- [15] Wang G. W., Saunders M., Khong A., Cross R. J., A new method for separating the

- isomeric C₈₄ fullerenes. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122: 3216-3217.
- [16] Yang H., Beavers C. M., Wang Z. M., Jiang A., Liu Z. Y., Jin H. X., Mercado B. Q., Olmstead M. M., Balch A. L., Isolation of a small carbon nanotube: the surprising appearance of D_{5h}(1)-C₉₀. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49: 886-890.
- [17] Balaban A. T., From chemical topology to 3D geometry. *J Chem Inf Comput Sci*, **1997**, 37:645-650.
- [18] Kroto H. W., The Stability of the fullerene C_n, with n = 24, 28, 32, 36, 50, 60 and 70. *Nature* **1987**, 329: 529-531.
- [19] Campbell E. E. B., Fowler P. W., Mitchell D., Zerbetto F., Increasing cost of pentagon adjacency for larger fullerenes. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 250: 544-548.
- [20] Albertazzi E., Domene C., Fowler P. W., Heine T., Seifert G., Van Alsenoy C., Zerbetto F., Pentagon adjacency as a determinant of fullerene stability. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, 1: 2913-2918.
- [21] Heath J. R., O'Brien S. C., Zhang Q., Liu Y., Curl R. F., Kroto H. W., Tittel F. K., Smalley R. E., Lanthanum complexes of spheroidal carbon shells. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107: 7779-7780.
- [22] Chai Y., Guo T., Jin C. M., Haufler R. E., Chibante L. P. F., Fure J., Wang L. H., Alford J. M., Smalley R. E., Fullerenes with metals inside. *J. Phys. Chem.* **1991**, 95: 7564-7568.
- [23] Takata M., Umeda B., Nishibori E., Sakata M., Saito Y., Ohno M., Shinohara H., Confirmation by X-ray diffraction of the endohedral nature of the metallofullerene Y@C₈₂. *Nature* **1995**, 377: 46-49.
- [24] Stevenson S., Rice G., Glass T., Harich K., Cromer F., Jordan M. R., Craft J., Hadju E., Bible R., Olmstead M. M., Maitra K., Fisher A. J., Balch A. L., Dorn H. C., Small-bandgap endohedral metallofullerenes in high yield and purity. *Nature* **1999**, 401: 55-57.
- [25] Iiduka Y., Wakahara T., Nakahodo T., Tsuchiya T., Sakuraba A., Maeda Y., Akasaka T., Yoza K., Horn E., Kato T., Liu M. T. H., Mizorogi N., Kobayashi K., Nagase S., Structural determination of metallofullerene Sc₃C₈₂ revisited: A surprising finding. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127: 12500-12501.
- [26] Tamm N. B., Sidorov L. N., Kemnitz E., Troyanov S. I., Isolation and structural X-ray investigation of perfluoroalkyl derivatives of six cage isomers of C₈₄. *Chem.*

Eur. J. 2009, 15: 10486-10492.

- [27] Zuo T. M., Beavers C. M., Duchamp J. C., Campbell A., Dorn H. C., Olmstead M. M., Balch A. L., Isolation and structural characterization of a family of endohedral fullerenes including the large, chiral cage fullerenes $Tb_3N@C_{88}$ and $Tb_3N@C_{86}$ as well as the I_h and D_{5h} isomers of $Tb_3N@C_{80}$. *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129: 2035-2043.
- [28] Yang H., Lu C. X., Liu Z. Y., Jin H. X., Che Y. L., Olmstead M. M., Balch A. L., Detection of a family of gadolinium-containing endohedral fullerenes and the isolation and crystallographic characterization of one member as a metal-carbide encapsulated inside a large fullerene cage. *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130: 17296-17300.
- [29] Shi Z. Q., Wu X., Wang C. R., Lu X., Shinohara H., Isolation and characterization of $Sc_2C_2@C_{68}$: a metal-carbide endofullerene with a non-IPR carbon cage. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, 45: 2107-2111.
- [30] Kato H., Taninaka A., Sugai T., Shinohara H., Structure of a missing-caged metallofullerene: $La_2@C_{72}$. *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125: 7782-7783.
- [31] Lu X., Nikawa H., Nakahodo T., Tsuchiya T., Ishitsuka M. O., Maeda Y., Akasaka T., Toki M., Sawa H., Slanina Z., Mizorogi N., Nagase S., Chemical understanding of a non-IPR metallofullerene: stabilization of encaged metals on fused-pentagon bonds in $La_2@C_{72}$. *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130: 9129-9136.
- [32] Lu X., Nikawa H., Tsuchiya T., Maeda Y., Ishitsuka M. O., Akasaka T., Toki M., Sawa H., Slanina Z., Mizorogi N., Nagase S., Bis-carbene adducts of non-IPR $La_2@C_{72}$: localization of high reactivity around fused pentagons and electrochemical properties. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, 47: 8642-8645.
- [33] Yang S. F., Popov A. A., Dunsch L., The role of an asymmetric nitride cluster on a fullerene cage: the non-IPR endohedral $DySc_2N@C_{76}$. *J. Phys. Chem. B* 2007, 111: 13659-13663.
- [34] Mercado B. Q., Beavers C. M., Olmstead M. M., Chaur M. N., Walker K., Holloway B. C., Echegoyen L., Balch A. L., Is the isolated pentagon rule merely a suggestion for endohedral fullerenes? the structure of a second egg-shaped endohedral fullerene- $Gd_3N@C_s(39663)-C_{82}$. *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130: 7854-7855.
- [35] Haufler R. E., Conceicao J., Chibante L. P. F., Chai Y., Byrne N. E., Flanagan S., Haley M. M., O'Brien S. C., Pan C., *et al.* Efficient production of C_{60}

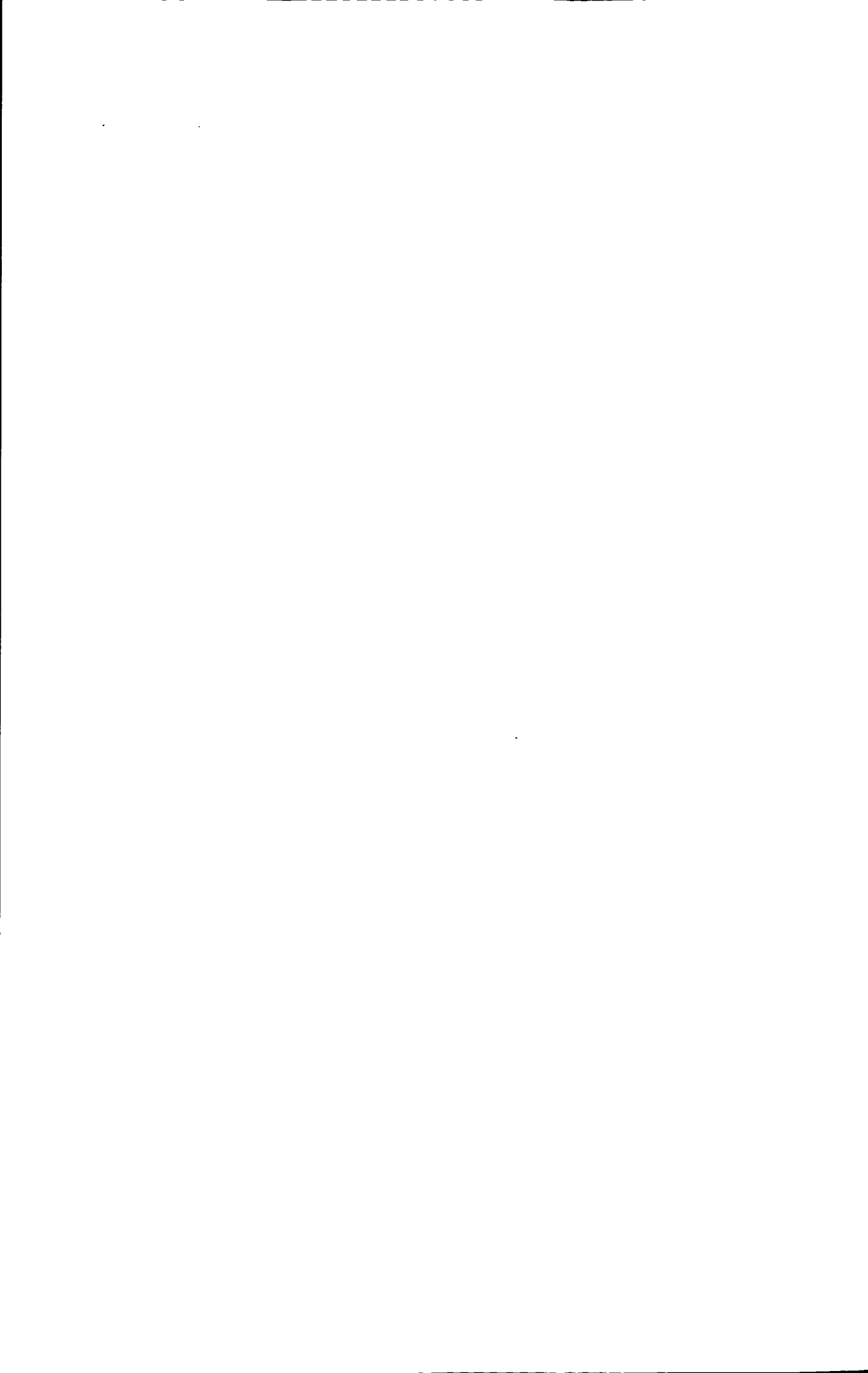
- (buckminsterfullerene), $C_{60}H_{36}$, and the solvated buckide ion. *J. Phys. Chem.* **1990**, 94:8634-8636.
- [36] Weng Q. H., He Q., Liu T., Huang H. Y., Chen J. H., Gao Z. Y., Xie S. Y., Lu X., Huang R. B., Zheng L. S., Simple combustion production and characterization of octahydro[60]fullerene with a non-IPR C_{60} cage. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132: 15093-15095.
- [37] Wang C. R., Shi Z. Q., Wan L. J., Lu X., Dunsch L., Shu C. Y., Tang Y. L., Shinohara H., $C_{64}H_4$: production, isolation, and structural characterizations of a stable unconventional fulleride. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128: 6605-6610.
- [38] Han X., Zhou S. J., Tan Y. Z., Wu X., Gao F., Liao Z. J., Huang R. B., Feng Y. Q., Lu X., Xie S. Y., Zheng L. S., Crystal structures of saturn-like $C_{50}Cl_{10}$ and pineapple-shaped $C_{64}Cl_4$: geometric implications of double- and triple-pentagon-fused chlorofullerenes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47: 5340-5343.
- [39] Xie S. Y., Gao F., Lu X., Huang R. B., Wang C. R., Zhang X., Liu M. L., Deng S. L., Zheng L. S., Capturing the labile fullerene[50] as $C_{50}Cl_{10}$. *Science* **2004**, 304: 699-699.
- [40] Tan Y. Z., Han X., Wu X., Meng Y. Y., Zhu F., Qian Z. Z., Liao Z. J., Chen M. H., Lu X., Xie S. Y., Huang R. B., Zheng L. S., An entrant of smaller fullerene: C_{56} captured by chlorines and aligned in linear chains. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130: 15240-15241.
- [41] Tan Y. Z., Liao Z. J., Qian Z. Z., Chen R. T., Wu X., Liang H., Han X., Zhu F., Zhou S. J., Zheng Z. P., Lu X., Xie S. Y., Huang R. B., Zheng L. S., Two I_h -symmetry-breaking C_{60} isomers stabilized by chlorination. *Nat. mater.* **2008**, 7: 790-794.
- [42] Shustova N. B., Popov A. A., Sidorov L. N., Turnbull A. P., Kemnitz E., Troyanov S. I., Preparation and crystallographic characterization of $C_{60}Cl_{24}$. *Chem. Commun.* **2005**, 1411-1413.
- [43] Troshin P. A., Lyubovskaya R. N., Ioffe I. N., Shustova N. B., Kemnitz E., Troyanov S. I., Synthesis and structure of the highly chlorinated [60]fullerene $C_{60}Cl_{30}$ with a drum-shaped carbon cage. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44: 234-237.
- [44] Troyanov S. I., Shustova N. B., Ioffe I. N., Turnbull A. P., Kemnitz E., Synthesis and structural characterization of highly chlorinated C_{70} , $C_{70}Cl_{28}$. *Chem. Commun.* **2005**, 72-74.
- [45] Simeonov K. S., Amsharov K. Y., Jansen M., Connectivity of the chiral

- D_2 -symmetric isomer of C_{76} through a crystal-structure determination of $C_{76}Cl_{18}\cdot TiCl_4$. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46: 8419-8421.
- [46] Liang H., Tan Y. Z., Zhou T., Chen Z. L., Xie S. Y., Huang R. B., Zheng L. S., $C_{76}Cl_{34}$: high chlorination of the inherent chiral fullerene with a helical configuration. *Inorg. Chem.* **2010**, 49: 3089-3091.
- [47] Tan Y. Z., Li J., Zhou T., Feng Y. Q., Lin S. C., Lu X., Zhan Z. P., Xie S. Y., Huang R. B., Zheng L. S., Pentagon-fused hollow fullerene in C_{78} family retrieved by chlorination. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132: 12648-12652.
- [48] Simeonov K. S., Amsharov K. Y., Jansen M., $C_{80}Cl_{12}$: A chlorine derivative of the chiral D_2 - C_{80} isomer-empirical rationale of halogen-atom addition pattern. *Chem. Eur. J.* **2009**, 15: 1812-1815.
- [49] Guo T., Jin C. M., Smally R. E., Doping bucky: formation and properties of boron-doped buckminsterfullerene. *J. Phys. Chem.*, **1991**, 95:4948-4950.
- [50] Pradeep T., Vijayakrishnan V., Santra A. K., Rao C. N. R., Interaction of nitrogen with fullerenes: nitrogen derivatives of C_{60} and C_{70} . *J. Phys. Chem.* **1991**, 95: 10564-10565.
- [51] Stry J. J., Garvey J. F., Generation of $C_{59}O^-$ via collision induced dissociation of oxy-fullerene anions. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 243: 199-204.
- [52] Piechota J., Byszewski P., Jablonski R., Antonova K., Characterization of fullerenes obtained from boron nitride containing graphite electrodes: electronic structure of $C_{60-x-y}B_xN_y$ and deformed C_{60} . *Fullerene Sci. Technol.* **1996**, 4:491-507.
- [53] Murry R. L., Strout D. L., Odom G. K., Scuseria G. E., Role of sp^3 carbon and 7-membered rings in fullerene annealing and fragmentation. *Nature* **1993**, 366: 665-667.
- [54] Hernández E., Ordejón P., Terrones H., Fullerene growth and the role of nonclassical isomers. *Phys. Rev. B* **2001**, 63: 193403.
- [55] Schmalz T. G., Seitz W. A., Klein D. J., Hite G. E., Elemental carbon cages. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110: 1113-1127.
- [56] Iijima S., Ichihashi T., Ando Y., Pentagons, heptagons and negative curvature in graphite microtubule growth. *Nature*, **1992**, 356: 776-778.
- [57] Dunlap B. I., Connecting carbon tubules. *Phys Rev B*, **1992**, 46: 1933-1936.
- [58] Gao Y. D., Herndon W. C., Fullerenes with four-membered rings. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115: 8459-8460.
- [59] Dunlap B. I., Taylor R., Octahedral C_{48} and uniform strain. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98:

- 11018-11019.
- [60] Wu H. S., Xu X. H., Jiao H. J., Structure and stability of C_{48} fullerenes. *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108: 3813-3816.
- [61] Fowler P. W., Heine T., Manolopoulos D. E., Mitchell D., Orlandi G., Schmidt R., Seifert G., Zerbetto F., Energetics of fullerenes with four-membered rings. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100: 6984-6991.
- [62] Fowler P. W., Heine T., Mitchell D., Orlandi G., Schmidt R., Seifert G., Zerbetto F., Energetics of fullerenes with heptagonal rings. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1996**, 92: 2203-2210.
- [63] Ayuela A., Fowler P. W., Mitchell D., Schmidt R., Seifert G., Zerbetto F., C_{62} : theoretical evidence for a nonclassical fullerene with a heptagonal ring. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100: 15634-15636.
- [64] Kobayashi K., Nagase S., Yoshida M., Osawa E., Endohedral metallofullerenes are the isolated pentagon rule and fullerene structures always satisfied? *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119: 12693-12694.
- [65] Slanina Z., Zhao X., Osawa E., C_{36} Fullerenes and quasi-fullerenes: computational search through 598 cages. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 290: 311-315.
- [66] Zhao X., Slanina Z., Ozawa M., Osawa E., C_{32} : Computations of low-energy cages with four-membered rings. *Fullerene Sci. Technol.* **2000**, 8: 595-613.
- [67] Qian W. Y., Bartberger M. D., Pastor S. J., Houk K. N., Wilkins C. L., Rubin Y., C_{62} , a non-classical fullerene incorporating a four-membered ring. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122: 8333-8334.
- [68] Qian W. Y., Chuang S. C., Amador R. B., Jarroson T., Sander M., Pieniazek S., Khan S. I., Rubin Y., Synthesis of stable derivatives of C_{62} : the first nonclassical fullerene incorporating a four-membered ring. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125: 2066-2067.
- [69] Troshin P. A., Avent A. G., Darwish A. D., Martsinovich N., Abdul-Sada A. K., Street J. M., Taylor R., Isolation of two seven-membered ring C_{58} fullerene derivatives: $C_{58}F_{17}CF_3$ and $C_{58}F_{18}$. *Science* **2005**, 309: 278-281.
- [70] Ioffe I. N., Chen C. B., Yang S. F., Sidorov L. N., Kemnitz E., Troyanov S. I., Chlorination of C_{86} to $C_{84}Cl_{32}$ with nonclassical heptagon-containing fullerene cage formed by cage shrinkage. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49: 1-5.
- [71] Lu G. L., Yuan Y. B., Deng K. M., Wu H. P., Yang J. L., Wang X., Density-Functional energetics and frontier orbitals analysis for the derivatives of

- the nonclassical four-membered ring fullerene C_{62} . *Chem. Phys. Lett.* **2006**, 424: 142-145.
- [72] Cui Y. H., Chen D. L., Tian W. Q., Feng J. K., Structures, stabilities, and electronic and optical properties of C_{62} fullerene isomers. *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111: 7933-7939.
- [73] Sun L. L., Tang S. W., Chang Y. F., Wang Z. L., Wang R. S., Searching for stable hept- $C_{62}X_2$ (X=F, Cl, and Br): structures and stabilities of heptagon-containing C_{62} halogenated derivatives. *J Comput Chem.* **2008**, 29: 2631-2635.
- [74] Chen D. L., Tian W. Q., Feng J. K., Sun C. C., Structures, stabilities, and electronic and optical properties of C_{58} fullerene isomers, ions, and metallofullerenes. *ChemPhysChem* **2007**, 8: 1029-1036.
- [75] Chen D. L., Tian W. Q., Feng J. K., Sun C. C., Search for more stable $C_{58}X_{18}$ isomers: stabilities and electronic properties of seven-membered ring $C_{58}X_{18}$ fullerene derivatives (X=H, F, and Cl). *J. Phys. Chem. B* **2007**, 111: 5167-5173.
- [76] Zhao H. L., Pan F. S., Liu Z. H., Tao C. Y., Gan L. H., A computational study on the structures and stability of fullerene derivatives $C_{58}X_{18}$. *Comput. Theor. Chem.* **2011**, 963: 115-118.
- [77] Zhao J. Q., Gan L. H., Structures and stability of the hydrides of C_{32} , C_{34} and C_{36} . *Chem. Phys. Lett.* **2008**, 464: 73-76.
- [78] An W., Shao N., Bulusu S., Zeng X. C., *Ab Initio* calculation of carbon clusters. II. relative stabilities of fullerene and nonfullerene C_{24} . *J. Chem. Phys.* **2008**, 128: 084301.
- [79] Killblane C., Gao Y., Shao N., Zeng X. C., Search for lowest-energy nonclassical fullerenes III: C_{22} . *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113: 8839-8844.
- [80] An J., Gan L. H., Zhao J. Q., Li R., A global search for the lowest energy isomer of C_{26} . *J. Chem. Phys.* **2010**, 132: 154304.
- [81] Gan L. H., Liu J., Hui Q., Shao S. Q., Liu Z. H., General geometrical rule for stability of carbon polyhedra. *Chem. Phys. Lett.* **2009**, 472: 224-227.
- [82] Gan L. H., Zhao J. Q., Hui Q., Nonclassical fullerenes with a heptagon violating the pentagon adjacency penalty rule. *J. Comput. Chem.* **2010**, 31: 1715-1721.
- [83] 解思深. 富勒烯和它的基本物理、化学问题. 1996 年诺贝尔化学奖简介. *物理*. **1997**, 4:195-198.
- [84] 曹保鹏, 周锡煌, 顾镇南. 骨架掺硼富勒烯及全无机富勒烯的研究进展. *化学通报*, **1997**, 12: 1-4.

- [85]Firedman S. H., DeCamp D. L., Sijbesma R. P., Srdanov G, Wudl F., Kenyon G L., Inhibition of the HIV-1 protease by fullerene derivatives: model building studies and experimental verification. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115: 6506-6509.
- [86]Arbogast J. W., Foote C. S., Photophysical properties of C_{70} . *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113: 8886-8889.
- [87]李玉良, 徐菊花, 朱道本. 我国 C_{60} 和纳米管的研究进展, *化学通报*, **1999**, 10: 10-13.
- [88]李永宏,王尚义,郑玉霞,李丽芳,魏刚.浅谈对富勒烯的认识及应用.*内蒙古石油化工*, **2006**, 8: 16-17.



第二章 全面搜索 C_{26} 的能量最低的异构体

2.1 引言

富勒烯 C_{60} 的发现^[1]揭开了对元素碳的研究新的一页。有趣的是,到目前为止,所有已合成的裸富勒烯不仅满足富勒烯的经典定义,即富勒烯是完全由五元环和六元环构成的三连接的多面体碳笼,而且满足五元环分离规则^[2]。当富勒烯结构中不可避免地含有五元环-五元环共边结构(以下简称为 B_{55} 键)时,最稳定的结构含有最少数目的 B_{55} 键,这就是人们熟知的五元环共边处罚规则(PAPR)^[3]。

小富勒烯中由于存在显著的张力,因此是高度不稳定的,但它们仍然受到了广泛的关注。1992年,Guo等人^[4]通过激光蒸发石墨的方法制得了 $U@C_{28}$,并随后借助理论计算对 C_{28} 及其外部和内嵌衍生物的电子结构、平衡结构以及结合能进行了研究^[5]。2000年,最小的富勒烯 C_{20} 在气相中被合成,并得到了阴离子光电子谱的表征^[6]。此后不久,Chen等人^[7]从理论角度对富勒烯 C_{20} 的单体、低聚物以及固态结构进行了系统的研究。An^[8]等人运用高水平的理论方法对 C_{20} 的碗状、笼形及环状异构体的相对稳定性进行了计算,发现 C_{20} 的基态结构是一个碗形的“富勒烯片段”结构。最近,谢等人报道了第一个被合成并表征的最小的稳定富勒烯衍生物 $C_{50}Cl_{10}$ ^[9]。作为 $C_{50}Cl_{10}$ 制备过程中的一种副产物,另一氯化富勒烯 $C_{56}Cl_{10}$ ^[10] 也很快得到了分离和表征。

所有上面提到的富勒烯都满足经典富勒烯的定义,即富勒烯是由五元环和六元环构成的多面体分子。作为富勒烯家族中一个不可或缺的成员,在碳骨架中嵌入四元环或七元环的非经典富勒烯也引起了人们的长期关注^[11-14]。最近,(4-Me- C_6H_4)₂- C_{62} ^[15]以及 $C_{58}F_{18}$ ^[16]的合成与表征进一步激励了人们对非经典富勒烯及其衍生物的理论研究^[17-19]。前不久,Zeng等人发现富勒烯 C_{24} 的一个含2个四元环的非经典异构体比最稳定的经典结构更稳定^[20];而 C_{22} 最低能量的异构体是一个引入1个四元环的笼形结构^[21]。

因此,在化学稳定性上,非经典富勒烯可能跟经典富勒烯之间存在很大的竞争性,同样值得进一步研究。Kent等人^[22]运用量子化学蒙特-卡罗方法对小碳簇 C_{24} 、 C_{26} 、 C_{28} 以及 C_{30} 的相对稳定性进行了理论预测。Lu等人^[23]评论了近年来人们在小富勒烯($<C_{60}$)和单壁碳纳米管领域取得的成果。Malolepsza等人^[24]运用自恰电荷密度泛函束缚方法对从 C_{20} 到 C_{36} 的小富勒烯的结构、电子和振动性质进行了理论计算。最近,有人报道了一个基于 D_{3h} 对称的富勒烯 C_{26} 的卤化物的系统研究结果^[25]。所有这些关于富勒烯 C_{26} 的研究工作都是基于其唯一的经典结构的,而一个系统的理论研究始终未见诸报道。本文中,我们对 C_{26} 的所有由四元环、五元环、六元环和七元环构成的异构体进行了全面的考察,来确定能量最低的结构。

计算结果表明, 尽管 C_{26} 唯一经典结构 $C_{26-00-01}$ 的能量最低, 然而在涉及富勒烯生成的很大温度区间内, 非经典结构 $C_{26-10-01}$ 的热力学稳定性都高于 $C_{26-00-01}$ 。

2.2 计算细节

富勒烯 C_{26} 的所有 2333 个笼形异构体的坐标以及它们的结构参数, 即 B_{44} 、 B_{45} 、 B_{46} 、 B_{55} 、 B_{56} 、 B_{57} 、 B_{66} 、 B_{67} 以及 B_{77} 键的数目 (下标表示该化学键是由相应的多边形邻接形成的) 是通过修订版的 CaGe 软件^[26]得到的。这些异构体的对称性在几何优化过程中被放松限制, 即所有的结构都是在不施加对称性限制的情况下优化得到的。本文中异构体的编号规则 C_n -xy-k 为: n 为碳原子的数目, x 、 y 以及 k 分别表示四元环的数目、七元环的数目和异构体的序号。

基于张力分散规则^[27], 我们首先筛选出同时不含七元环和 B_{44} 键的结构, 由此得到 57 个候选结构。接着对这些异构体先用半经验 AM1 方法优化, 得到能量和稳定性的初步分类。然后对 AM1 水平计算得到的能量较低的前 33 个异构体 (相对能量在 87 kcal/mol 以内) 进行 HF/3-21G* 水平上的几何优化。最后再对 HF/3-21G* 水平上得到的前 19 个低能量异构体 (相对能量在 51 kcal/mol 以内) 进行 B3LYP/6-31G* 水平上的几何优化, 由此确定能量最低的结构。将密度泛函方法结合 6-31G* 基组用于富勒烯结构和性质研究的方法已被证明是可靠的^[28]。

为确定我们以上处理方法的准确性和有效性, 我们在 AM1 量子化学水平上对所有 2333 个异构体进行了几何优化。接着对在该水平上得到的前 19 个低能量异构体 (相对能量在 48 kcal/mol 以内) 进行 B3LYP/6-31G* 水平上的几何优化。对由此得到的前 6 个最低能量的异构体进一步在 B3LYP/6-311+G* 水平进行几何优化。接着对这 6 个异构体的单重态、三重态以及五重态都进行了考察, 而对其它结构只计算了它们的单重态。然后对这 6 个异构体的最低能态在 B3LYP/6-311+G* 水平进行了谐振分析以及 NICS (核独立化学位移) 计算。所有计算都是通过 Gaussian03 软件包^[29]实现的。

转动-振动配分函数是从优化得到的结构以及振动数据 (采用刚性转子及谐振子近似) 构建的, 其中未对频率进行校正。在 m 个异构体中第 i 个异构体的相对浓度 (摩尔分数) x_i 可以通过一个包含配分函数 q_i 和基态能量 $\Delta H_{0,i}^\circ$ 的简便公式^[30] 表示出来:

$$x_i = \frac{q_i \exp[-\Delta H_{0,i}^\circ / (RT)]}{\sum_{j=1}^m q_j \exp[-\Delta H_{0,j}^\circ / (RT)]} \quad (1)$$

其中, R 为气体常数, T 为绝对温度。 $\Delta H_{0,i}^\circ$ 为相对基态能量。等式(1)中必须考虑手性的贡献, 因为对一个对应异构体来说, 其配分函数 q_i 将加倍。等式(1)可

以直接从异构体的标准吉布斯自由能推导而得到。显然, 相对浓度 x_i 与温度密切相关。

2.3 结果与讨论

2.3.1 C₂₆ 的异构体及其阴离子的性质

a) 中性 C₂₆ 异构体的相对能量及其电子性质

选出的 57 个候选异构体中, 在 AM1 水平上优化得到的前 20 个低能量结构(相对能量在 55 kcal/mol 以内) 以及在 HF/3-21G* 水平上优化得到的前 20 个低能量结构均已列在表 2.1 中。如表 2.1 所示, 这两种方法对前 4 个低能量异构体的预测结果是一致的, 它们都将含 21 个 B₅₅ 键的唯一经典结构预测为最低能量结构。尽管 HF/3-21G* 方法与 AM1 方法计算得到的能量结果总体上是一致的, 但前者 (HF 方法) 预测出的第二和第三个低能量结构, 即 C₂₆-10-01 和 C₂₆-20-02 相对于 C₂₆-00-01 具有更小的能量差值。为考虑电子相关效应, 一个更高水平的计算是很有必要的。接下来对在 HF/3-21G* 水平上优化得到的前 19 个低能量结构进行 B3LYP/6-31G* 水平上的几何优化。计算结果仍列于表 2.1 中。出乎意料的是, 我们得到了一个与 HF/3-21G* 方法不同的计算结果。即 B3LYP/6-31G* 水平上的几何优化将一个非经典结构, 即 C₂₆-10-01 预测为能量最低的结构, 其能量值较 C₂₆-00-01 低 3.48 kcal/mol。第三个低能量结构 C₂₆-20-02 的能量较 C₂₆-00-01 高 2.56 kcal/mol。如表 2.1 所示, AM1 和 HF/3-21G* 预测的确切能量顺序不同于 B3LYP/6-31G* 的预测结果, 暗示出前二者相对低的精确性。无论如何, 这两种方法可以排除那些与最稳定结构能量差值大的异构体, 因此可用作筛选工具。

表 2.1 挑选出的富勒烯 C₂₆ 的一些低能量异构体的相对能量值 (ΔE , kcal/mol)。所有的数据都对应于它们各自的单重态。

Table 2.1 Relative energies (ΔE , in kcal/mol) of some selected low energy C₂₆ isomers. All the data are based on their singlet states.

Isomer ^[a]	ΔE	Isomer ^[b]	ΔE	Isomer ^[c]	ΔE
C ₂₆ -00-01	0.00	C ₂₆ -00-01	0.00	C ₂₆ -00-01	0.00
C ₂₆ -10-01	5.37	C ₂₆ -10-01	2.42	C ₂₆ -10-01	-3.48
C ₂₆ -20-02	8.06	C ₂₆ -20-02	5.95	C ₂₆ -20-02	2.56
C ₂₆ -10-03	26.05	C ₂₆ -10-03	21.47	C ₂₆ -30-14	8.48
C ₂₆ -40-23	27.58	C ₂₆ -20-06	28.10	C ₂₆ -20-05	9.32
C ₂₆ -20-06	27.98	C ₂₆ -30-03	28.37	C ₂₆ -20-09	10.90
C ₂₆ -30-03	29.01	C ₂₆ -20-09	30.81	C ₂₆ -10-03	11.50
C ₂₆ -50-01	30.87	C ₂₆ -40-23	30.89	C ₂₆ -20-10	13.88
C ₂₆ -30-28	32.20	C ₂₆ -30-14	31.48	C ₂₆ -30-03	13.99

C ₂₆ -30-14	33.92	C ₂₆ -20-05	34.82	C ₂₆ -40-23	16.12
C ₂₆ -30-30	40.20	C ₂₆ -30-28	35.71	C ₂₆ -20-11	17.04
C ₂₆ -20-04	41.38	C ₂₆ -20-04	38.25	C ₂₆ -10-02	17.07
C ₂₆ -20-05	41.38	C ₂₆ -10-02	39.73	C ₂₆ -20-06	17.32
C ₂₆ -30-17	43.30	C ₂₆ -20-10	41.68	C ₂₆ -30-17	17.93
C ₂₆ -20-11	47.30	C ₂₆ -50-01	41.81	C ₂₆ -20-04	19.15
C ₂₆ -20-09	48.15	C ₂₆ -30-17	45.34	C ₂₆ -30-15	21.69
C ₂₆ -30-15	50.52	C ₂₆ -30-30	45.48	C ₂₆ -30-28	25.29
C ₂₆ -20-10	51.13	C ₂₆ -20-11	47.41	C ₂₆ -30-30	26.03
C ₂₆ -40-08	52.28	C ₂₆ -30-15	50.70	C ₂₆ -50-01	28.79
C ₂₆ -10-02	53.89	C ₂₆ -30-29	52.77	—	—

[a]第一列异构体表示对挑选出的 57 个异构体进行 AM1 水平上的优化计算后得到的前 20 个低能量异构体。

[b]第三列异构体表示对 AM1 水平上计算得到的前 33 个低能量结构进行 HF/3-21G*水平上的优化后得到的前 20 个最稳定异构体。

[c]第五列异构体表示对 HF/3-21G*上优化得到的前 19 个低能量异构体进行 B3LYP/6-31G*水平上的优化计算后的异构体。

为检验以上处理方法的可靠性，我们在AM1量子化学水平上对C₂₆的所有2333个异构体进行了几何优化。结果表明：该方法得到的前19个低能量异构体中的15个与我们的第一种处理方法都是一致的。不同之处在于，第二种处理方法引入了4个含七元环的结构，分别为C₂₆-21-02、C₂₆-31-40、C₂₆-31-04以及C₂₆-31-16。因此，我们只需要在B3LYP/6-31G*水平上优化这4个结构并把它们的能量数据并入第一种处理方法中重新排序即可。全部的计算结果已列在附表S2.1中。值得注意的是，这两种方法得到的前5个最低能量的异构体是一致的，这表明第一种处理方法是可行和高效的。由于第一种处理方法得到的第六个最低能量结构的能量比第二种方法得到的第六个最低能量结构高，下面的计算中没有将其考虑在内。

众所周知，经典C₂₈富勒烯的基态是一个含有4个未成对电子的开壳层结构（T_d对称）^[4,5,31,32]。值得注意的是，对C₂₆唯一的经典富勒烯结构，Kent等人^[22]预测该结构具有C_{2v}对称性。Lu等人^[23]报道说，对称性为D_{3h}和C_{2v}的异构体都是更高的鞍点，沿第一虚频方向的模拟计算得到一个对称性为C₂的局域最小值。而且，他们测试了单重态C₂₆（C₂对称）的波函数的稳定性发现该波函数存在一个从闭壳层到开壳层的不稳定性，其三重态更稳定。

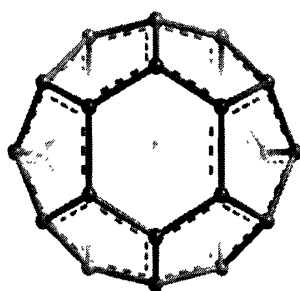
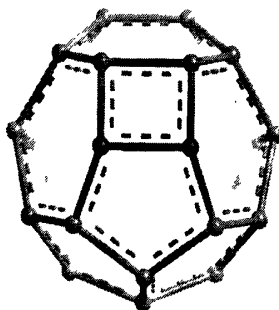
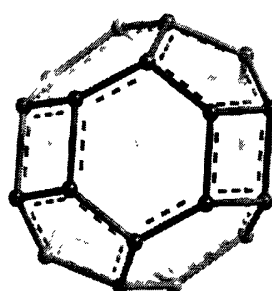
事实上，唯一经典结构C₂₆-00-01的单重态的最高对称性为D_{3h}，但我们计算发现，在放松对称性限制后，其对称性由D_{3h}降低到C₂。为把我们的结果与报道的结果相比较，我们接着在B3LYP/6-31G*水平上优化了D_{3h}-C₂₆-00-01以及C_{2v}-C₂₆-00-01（均为单重态）。结果表明，D_{3h}结构确实是更高的鞍点（含3个虚频），并且其能量比C₂-C₂₆-00-01高14.93 kcal/mol；尽管C_{2v}-C₂₆-00-01不是更高的鞍点（没有虚频），但其能量较C₂-C₂₆-00-01高3.89 kcal/mol。接着对由上述方法得到的这6个最低能量的异构体在B3LYP/6-311+G*水平分别优化了它们的单重态、三重态以及五重态。

计算结果已列于附表S2.2和表2.2中。如表所示, C_{26} -00-01的最低能态对应于其五重态 (D_{3h} 对称), 而 C_{26} -10-01的最低能态对应其三重态 (C_3 对称)。而且前者的能量较后者低3.09 kcal/mol。其它4个异构体的单重态的能量是最低的。对这6个异构体的波函数进行稳定性测试的结果表明, C_2 - C_{26} -00-01和 C_s - C_{26} -10-01的单重态都存在从闭壳层到开壳层的不稳定性, 而其它4个异构体的波函数都是稳定的。此外, 对它们的最低能态的谐振频率计算表明它们都不含虚频, 因此对应于势能面上的极小点。所考察异构体的相对能量、最高占据轨道(HOMO)-最低未占据轨道(LUMO)之间的能隙、结构参数以及核独立化学位移值(NICS)也都列在表2.2中。这6个最低能量异构体的优化后的结构已呈现在图2.1中。

表 2.2 分别在 B3LYP/6-31G* (ΔE^a)和 B3LYP/6-311+G* (ΔE^b)水平上计算得到的富勒烯 C_{26} 的 6 个最低能量异构体的相对能量(kcal/mol)及其各自的对称性(Symm.)、结构参数(即 N_{45} , N_{46} , N_{55} 键的数目)、HOMO-LUMO 能隙值 (E_{gap} , eV) 以及 NICS(核独立化学位移值, ppm)。所有的数据都对应于它们各自的最低能态。

Table 2.2 Relative energies (in kcal/mol) of the six low-lying C_{26} isomers from B3LYP/6-31G* (ΔE^a) and B3LYP/6-311+G* (ΔE^b) levels, together with their symmetries (Symm.), geometrical parameters, i.e. N_{45} , N_{46} , N_{55} , HOMO-LUMO gaps (E_{gap} , in eV), and NICS (in ppm). All the data are based on their lowest energy states.

Isomer	Multiplicity	Symm.	N_{45}	N_{46}	N_{55}	ΔE^a	ΔE^b	E_{gap}	NICS
C_{26} -00-01	Quintet	D_{3h}	0	0	21	0.00	0.00	1.60	-8.3
C_{26} -10-01	Triplet	C_3	1	3	16	2.58	3.09	1.58	9.4
C_{26} -20-02	Singlet	C_2	2	6	11	11.84	12.33	1.88	17.3
C_{26} -30-14	Singlet	C_2	2	10	7	17.76	19.25	1.57	-15.8
C_{26} -20-05	Singlet	C_1	3	5	10	18.61	19.55	1.85	-19.8
C_{26} -21-02	Singlet	C_1	4	2	11	19.11	19.99	2.01	-11.3

 C_{26} -00-01 C_{26} -10-01 C_{26} -20-02

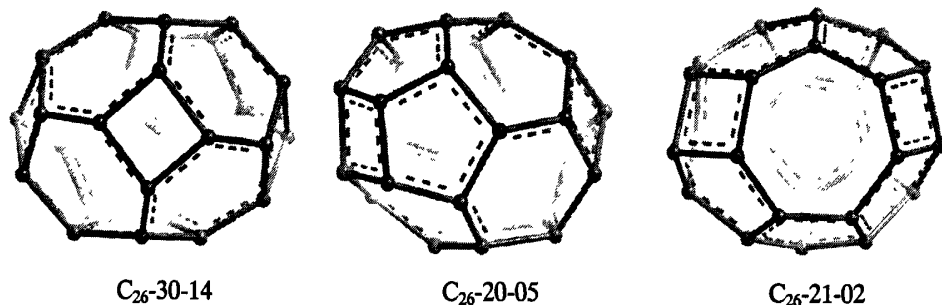


图 2.1 在 B3LYP/6-311+G*水平上优化得到 C_{26} 的 6 个最低能量异构体的结构。

Figure 2.1 The six low-lying C_{26} isomers optimized at the B3LYP/6-311+G* level.

如表 2.2 所示, 富勒烯 C_{26} 唯一的经典结构 C_{26} -00-01 被预测为能量最低的异构体, 接着是非经典结构 C_{26} -10-01。这两个异构体的能隙值都比其它 3 个更高能量的异构体小, 暗示出此二者有着更高的动力学活性。结果还表明, 异构体的相对能量值随 B_{45} 键数目的增多而增大。

对于非经典富勒烯 C_{62} 的衍生物^[15], 其四元环完全被 4 个六元环所包围, 而 C_{24} 最稳定结构中的 2 个四元环均被交替排列的五元环和六元环所包围^[20]。本文计算发现 C_{26} -10-01 的唯一四元环以及 C_{26} -20-02 中的 2 个四元环分别被 3 个六元环和 1 个五元环所包围。

我们知道, 芳香性分子的化学稳定性比弱芳香性或非芳香性分子强。核独立化学位移(NICS)^[33]作为芳香性的一个可靠的指标已被广泛认同^[34,35]。为考察芳香性, 我们在 GIAO-B3LYP/6-311+G* 水平上分别计算了这 6 个最低能量异构体中心的 NICS 值。如表 2.2 所示, 结果表明, 只有后三个异构体表现出显著的负 NICS 值, 而且 NICS 值与相对能量的关系并不明显。尽管如此, 有着略负 NICS 值 (-8.3 ppm) 的能量最低的异构体 C_{26} -00-01 仍然优于有着正 NICS 值 (9.4 ppm) 的 C_{26} -10-01。

为考察这两个最低能量结构 C_{26} -00-01 和 C_{26} -10-01 的电子性质, 我们在 B3LYP/6-311+G* 水平上计算了它们的垂直电子亲和势 (VEA), 结果显示, 这两个异构体都表现出大的 VEA 值 (C_{26} -00-01 的 VEA 为 2.72 eV, C_{26} -10-01 的 VEA 为 3.15 eV), 表明它们良好的电子受体。

b) C_{26} 的阴离子以及 $Li@C_{26}$ 的稳定性

本文分别计算了 C_{26} -00-01 和 C_{26} -10-01 的一价和二价阴离子的相对能量、HOMO-LUMO 能隙以及 NICS 值。对一价阴离子 C_{26}^- , 我们考察了二重态和三重态, 而对 C_{26}^{2-} , 我们考察了单重态和三重态。计算结果表明: C_{26}^- -00-01 和 C_{26}^- -10-01 的最低能态分别是四重态和二重态, 并且前者的能量较后者高。对于二价阴离子,

C_{26}^{2-} -00-01和 C_{26}^{2-} -10-01的最低能态分别是三重态和单重态，并且前者的能量高于后者。计算结果还表明，得到电子后， C_{26} -00-01的能隙减小（从中性物种的1.60 eV减小到一价阴离子的0.86 eV以及二价阴离子的1.31 eV），而 C_{26} -10-01的能隙则由中性物种的1.59 eV变化到一价阴离子的1.56 eV以及二价阴离子的1.84 eV。从中性物种及其阴离子的NICS值可见，得到电子后， C_{26} -00-01从一个芳香性物种变为一个有着大的NICS正值的非芳香性物种。与此相反，得到电子后， C_{26} -10-01的芳香性增强，从一个非芳香性物种变为一个芳香性物种。这说明得到电子后 C_{26} -10-01的稳定性增强。 C_{26} -10-01的阴离子物种的强的芳香性暗示着内嵌合适的金属原子或团簇能够使它稳定下来。内嵌金属富勒烯因为有着新颖的性质而适合做新型的功能材料^[36]。在这里，我们考察了内嵌Li的 C_{26} 金属富勒烯。结果显示：内嵌的Li原子位于笼的中心部位， C_{26} -00-01和 C_{26} -10-01的配位能（ $[E(\text{Li}@(\text{C}_{26})) - E(\text{Li}) - E(\text{C}_{26})]$ ）分别为-39.76和-42.52 kcal/mol。

2.3.2 富勒烯 C_{26} 异构体的相对浓度

富勒烯是在高温下生成的，因此熵的作用很重要，这使得由熵-焓相互作用引起的稳定性变化是可能发生的。由于这种情况在富勒烯研究中的确存在，此时电子能量本身并不能预测一个多异构体体系中各组分的相对稳定性，为进一步研究富勒烯 C_{26} 各异构体的热力学稳定性，我们引入了熵效应，并通过吉布斯自由能，在B3LYP/6-311+G*水平上估算了这6个最低能量异构体的相对浓度。其它异构体较大的相对能量导致了它们在总体分布中的比重已可以忽略，因此未考察它们的热力学稳定性。它们的平衡浓度随温度的变化情况已示于图2.2中。由图我们可以很清楚的看到，异构体之间的热力学平衡表现出很强的选择性。尽管唯一的经典结构 C_{26} -00-01（势能最小的结构）在低温时占绝对优势，然而它的相对浓度随温度的上升而锐减，在700 K左右被非经典结构 C_{26} -10-01（在 C_{26} 富勒烯异构体组中第二个最低能量的异构体）超过，后者的相对浓度不断增加，在温度达到1800 K时达到最大值—74%，此时 C_{26} -10-01的相对浓度已降至22%左右。很明显，在涉及富勒烯生成的很大温度区间内，非经典结构 C_{26} -10-01的热力学稳定性都高于 C_{26} -00-01。富勒烯生成的确切温度区间始终是未知的，这可能取决于特殊的实验条件，但已有实验表明该温度应在3000 K以下的一个较宽的区间内^[37-39]。显然地，在该温度区间内， C_{26} -10-01的热力学稳定性远高于 C_{26} -00-01及其它异构体，因此在富勒烯 C_{26} 生成的过程中， C_{26} -10-01应是主要组分。尽管经典结构的热力学稳定性弱于 C_{26} -10-01，然而它很可能与 C_{26} -10-01共存于产物中。

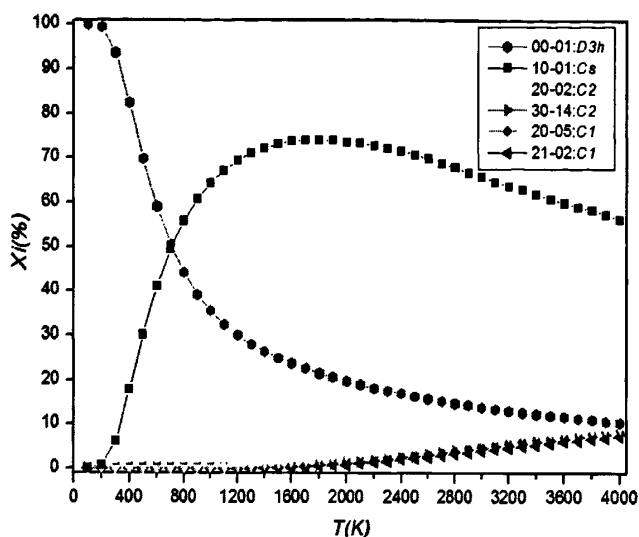


图 2.2 在 B3LYP/6-311+G*水平上计算得到 C_{26} 的 6 个最低能量异构体的相对浓度图。

Figure 2.2 B3LYP/6-311+G* relative concentrations of the six lowest energy isomers of C_{26} .

2.3.3 红外光谱

为了辅助实验中对不同富勒烯异构体的区分和鉴别，我们计算模拟了这两个最低能量异构体基态时的红外光谱并将它们展示在图2.3中。如图所示，它们的谱图可大致分为两个区域：第一部分（介于1100到1500 cm^{-1} 之间）对应于C-C键的伸缩振动模式，第二部分（介于300到900 cm^{-1} 之间）则对应于碳笼的呼吸振动模式。总结图2.3中谱图的主要特征，我们会发现 C_{26} -00-01和 C_{26} -10-01的红外光谱在笼的呼吸振动模式及C-C键伸缩模式两部分都表现出一些相似的特征。它们之间的一个有趣的差异在于 C_{26} -00-01的总体强度要强于 C_{26} -10-01。如谱图所示， C_{26} -00-01的最强峰位于1195 cm^{-1} 处（对应强度为47 km/mol ），而 C_{26} -10-01的最强峰位于1175 cm^{-1} 处（对应强度为28 km/mol ），对应于伸缩振动模式。 C_{26} -00-01的一个可区分的特征就是它的两个分别位于681和1323 cm^{-1} 处的强峰，可轻易地把它与 C_{26} -10-01区分开来。Malolepsza等人在SCC-DFTB水平上计算了富勒烯 C_{26} 的经典异构体的振动光谱^[24]。将我们的模拟结果与他们的比较，发现二者相差很大。然而，我们对 C_{26} -00-01单重态的模拟结果则跟他们的有很大共同之处，如这些近似位于250、600、850以及1150 cm^{-1} 处的峰。而模拟结果之间的差异可能是由于所采用的不同的计算方法而引起的。

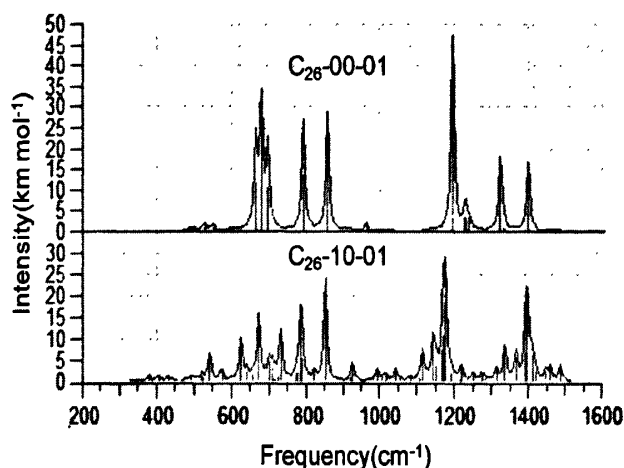


图 2.3 模拟得到富勒烯 C_{26} 的 2 个最低能量异构体的最低能态的红外光谱。

Figure 2.3 Simulated IR spectra for the two lowest energy C_{26} isomers at their lowest energy states.

2.3.4 讨论

对于一个稳定的碳笼来说，由于显著的s-张力^[40]的存在，引入三元环是不利的。同时，根据欧拉定理，七元环或八元环的引入将不可避免地引入额外的张力环，并减少六元环的数目，这可能导致更多不利的 B_{44} 、 B_{45} 或 B_{55} 键的产生并进一步降低p-离域。然而，引入1个四元环将减少2个五元环，因此可能减少 B_{55} 键的数目。所以，对于含有很多 B_{55} 键的小富勒烯，一些含有四元环的异构体可能在化学稳定性上与经典异构体之间存在很大的竞争性。值得注意的是，由于四元环中的张力也是很显著的，因此四元环的数目也应该受到严格限制，过多的四元环对化学稳定性是不利的。为定量地展示出这种情形， C_{26} 的所有2333个异构体AM1水平上计算得到的相对能量值已绘在图2.4中。如图所示，我们可以看到各个异构体的四元环的数目与其相对能量之间存在着粗略的相关关系。大体的趋势为四元环的数目越多，相应异构体的能量就越高。只有几个含有1个或2个四元环的碳笼与经典结构之间表现出强的竞争性。

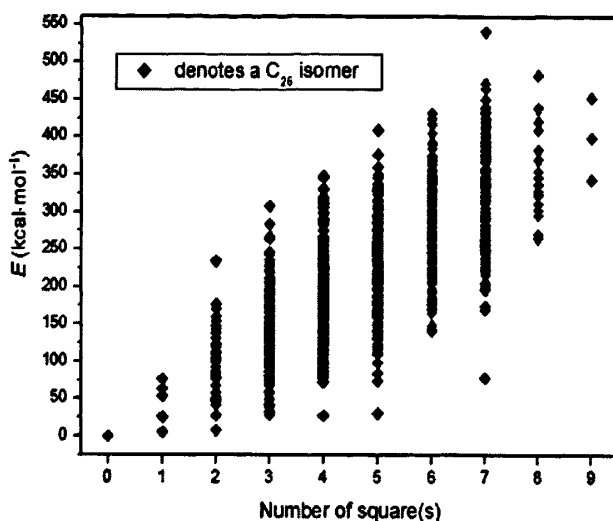


图 2.4 在 AM1 水平上计算得到富勒烯 C_{26} 的异构体的相对能量随四元环数目变化的趋势图。

Figure 2.4 AM1 relative energies with the number of squares in C_{26} isomers.

众所周知，碳簇 C_{20} 的基态结构是一个碗形的“富勒烯片段”^[8]，因此我们优化了 C_{26} 的几种非笼结构（见附表S2.3及附图S2.1）。计算结果表明，相对于最低能量的笼形结构，所有的这些结构都是能量上不利的，能量差值最小为43 kcal/mol。我们的计算结果与Kent等人^[22]的结果是一致的，他们报道说，单环、石墨层都不如笼形结构稳定。

2.4 结论

运用AM1、HF/3-21G*以及B3LYP/6-31G*方法分别优化了 C_{26} 的所有由四元环、五元环、六元环、七元环构成的2333个笼形异构体。对于单重态，DFT方法预测一个含有1个四元环的非经典异构体 C_{26} -10-01为能量最低的异构体，其次是唯一的经典异构体 C_{26} -00-01。但进一步考察显示， C_{26} -10-01的电子基态为三重态（ C_s 对称），而 C_{26} -00-01的电子基态则对应其五重态（ D_{3h} 对称）。而且，前者的能量高于后者。计算结果表明： C_{26} -00-01是一个芳香性物种，而 C_{26} -10-01则表现出略正的NICS值。得到一个或两个电子后， C_{26} -00-01的HOMO-LUMO能隙减小，芳香性减弱，而 C_{26} -10-01的HOMO-LUMO能隙增大，芳香性增强。

此外，我们考察了基于吉布斯自由能的熵的贡献。 C_{26} -10-01在一个很宽的温度

区间内都占明显优势, 意味着它的热力学稳定性高于其它异构体, 应该是富勒烯 C_{26} 生成过程中的主要组分。同时我们模拟得到了这两个最低能量异构体的红外光谱以辅助它们的实验鉴定。

参考文献

- [1] Kroto H. W., Heath J. R., O' Brien S. C., Curl R. F., Smalley R. E., C_{60} : Buckminsterfullerene. *Nature* **1985**, 318: 162-163.
- [2] Kroto H. W., The stability of the fullerene C_n , with $n = 24, 28, 32, 36, 50, 60$ and 70 . *Nature* **1987**, 329: 529-531.
- [3] Campbell E. E. B., Fowler P. W., Mitchell D., Zerbetto F., Increasing cost of pentagon adjacency for larger fullerenes. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 250: 544-548.
- [4] Guo T., Diener M. D., Chai Y., Alford M. J., Haufler R. E., McClure S. M., Ohno T., Weaver J. H., Scuseria G. E., Smalley R. E., Uranium stabilization of C_{28} : A tetravalent fullerene. *Science* **1992**, 257: 1661-1664.
- [5] Guo T., Smalley R. E., Scuseria G. E., *Ab Initio* theoretical predictions of C_{28} , $C_{28}H_4$, $C_{28}F_4$, $(Ti@C_{28})H_4$, and $M@C_{28}$ ($M = Mg, Al, Si, S, Ca, Sc, Ti, Ge, Zr,$ and Sn). *J. Chem. Phys.* **1993**, 99: 352-359.
- [6] Prinzbach H., Weiler A., Landenberger P., Wahl F., Wörth J., Scott L. T., Gelmont M., Olevano D., Issendorff B. v., Gas-phase production and photoelectron spectroscopy of the smallest fullerene, C_{20} . *Nature* **2000**, 407: 60-63.
- [7] Chen Z. F., Heine T., Jiao H. J., Hirsch A., Thiel W., Schleyer P. v. R., Theoretical studies on the smallest fullerene: from monomer to oligomers and solid states. *Chem. Eur. J.* **2004**, 10: 963-970.
- [8] An W., Gao Y., Bulusu S., Zeng X. C., *Ab initio* calculation of bowl, cage, and ring isomers of C_{20} and C_{20}^- , *J. Chem. Phys.* **2005**, 122: 204109.
- [9] Xie S. Y., Gao F., Lu X., Huang R. B., Wang C. R., Zhang X., Liu M. L., Deng S. L., Zheng L. S., Capturing the labile fullerene[50] as $C_{50}Cl_{10}$. *Science* **2004**, 304: 699-699.
- [10] Tan Y. Z., Han X., Wu X., Meng Y. Y., Zhu F., Qian Z. Z., Liao Z. J., Chen M. H., Lu X., Xie S. Y., Huang R. B., Zheng. L. S., An entrant of smaller fullerene: C_{56} captured by chlorines and aligned in linear chains. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130:

15240-15241.

- [11] Gao Y. D., Herndon W. C., Fullerenes with four-membered rings. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115: 8459-8460.
- [12] Fowler P. W., Heine T., Manolopoulos D. E., Mitchell D., Orlandi G., Schmidt R., Seifert G., Zerbetto F., Energetics of fullerenes with four-membered rings. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100: 6984-6991.
- [13] Fowler P. W., Heine T., Mitchell D., Orlandi G., Schmidt R., Seifert G., Zerbetto F., Energetics of fullerenes with heptagonal rings. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1996**, 92: 2203-2210.
- [14] Ayuela A., Fowler P. W., Mitchell D., Schmidt R., Seifert G., Zerbetto F., C_{62} : theoretical evidence for a nonclassical fullerene with a heptagonal ring. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100: 15634-15636.
- [15] Qian W. Y., Chuang S. C., Amador R. B., Jarrosson T., Sander M., Pieniazek S., Khan S. I., Rubin Y., Synthesis of stable derivatives of C_{62} : the first nonclassical fullerene incorporating a four-membered ring. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125: 2066-2067.
- [16] Troshin P. A., Avent A. G., Darwish A. D., Martsinovich N., Abdul-Sada A. K., Street J. M., Taylor R., Isolation of two seven-membered ring C_{58} fullerene derivatives: $C_{58}F_{17}CF_3$ and $C_{58}F_{18}$. *Science* **2005**, 309: 278-281.
- [17] Lu G. L., Yuan Y. B., Deng K. M., Wu H. P., Yang J. L., Wang X., Density-Functional energetics and frontier orbitals analysis for the derivatives of the nonclassical four-membered ring fullerene C_{62} . *Chem. Phys. Lett.* **2006**, 424: 142-145.
- [18] Cui Y. H., Chen D. L., Tian W. Q., Feng J. K., Structures, stabilities, and electronic and optical properties of C_{62} fullerene isomers. *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111: 7933-7939.
- [19] Chen D. L., Tian W. Q., Feng J. K., Sun C. C., Search for more stable $C_{58}X_{18}$ isomers: stabilities and electronic properties of seven-membered ring $C_{58}X_{18}$ fullerene derivatives (X=H, F, and Cl). *J. Phys. Chem. B* **2007**, 111: 5167-5173.
- [20] An W., Shao N., Bulusu S., Zeng X. C., *Ab Initio* calculation of carbon clusters. II. relative stabilities of fullerene and nonfullerene C_{24} . *J. Chem. Phys.* **2008**, 128:

084301.

- [21] Killblane C., Gao Y., Shao N., Zeng X. C., Search for lowest-energy nonclassical fullerenes III: C_{22} . *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113: 8839-8844.
- [22] Kent P. R. C., Towler M. D., Needs R. J., Rajagopal G., Carbon clusters near the crossover to fullerene stability. *Phys. Rev. B* **2000**, 62: 15394-15397.
- [23] Lu X., Chen Z. F., Curved Pi-conjugation, aromaticity, and the related chemistry of small fullerenes ($<C_{60}$) and single-walled carbon nanotubes. *Chem. Rev.* **2005**, 105: 3643-3696.
- [24] Malolepsza E., Witek H. A., Irlé S., Comparison of geometric, electronic, and vibrational properties for isomers of small fullerenes C_{20} - C_{36} . *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111: 6649-6657.
- [25] Hong B., Chang Y., Jalbout A. F., Su Z., Wang R., On the chlorides of C_{26} fullerene. a theoretical study. *Mol. Phys.* **2007**, 105: 95-99.
- [26] <<http://www.mathematik.uni-bielefeld.de/~CaGe/>>.
- [27] Gan L. H., Liu J., Hui Q., Shao S. Q., Liu Z. H., General geometrical rule for stability of carbon polyhedra. *Chem. Phys. Lett.* **2009**, 472: 224-227.
- [28] Lu X., Chen Z. F., Thiel W., Schleyer P. v. R., Huang R. B., Zheng L. S., Properties of fullerene[50] and D_{5h} decachlorofullerene[50]: a computational study. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126: 14871-14878.
- [29] Frisch M. J., et al, Gaussian 03, Revision B.03, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2003**.
- [30] Slanina Z., Equilibrium isomeric mixtures: potential energy hypersurfaces as the origin of the overall thermodynamics and kinetics. *Int. Rev. Phys. Chem.* **1987**, 6: 251-267.
- [31] Feyereisen M., Gutowski M., Simons J., Almlöf J., Relative stabilities of fullerene, cumulene, and polyacetylene structures for C_n : $n=18-60$. *J. Chem. Phys.* **1992**, 96: 2926-2932.
- [32] Martin J. M. L., C_{28} : the smallest stable fullerene? *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 255: 1-6.
- [33] Schleyer P. v. R., Maerker C., Dransfeld A., Jiao H. J., Hommes N. J. R. v. E., Nucleus-independent chemical shifts: a simple and efficient aromaticity probe. *J.*

Am. Chem. Soc. 1996, 118: 6317-6318.

- [34] King R. B., Heine T., Corminboeuf C., Schleyer P. v. R., Antiaromaticity in bare deltahedral silicon clusters satisfying Wade's and Hirsch's rules: an apparent correlation of antiaromaticity with high symmetry. *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126: 430-431.
- [35] Wannere C. S., Corminboeuf C., Wang Z. X., Wodrich M. D., King R. B., Schleyer P. v. R., Evidence for d orbital aromaticity in square planar coinage metal clusters. *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127: 5701-5705.
- [36] Shinohara H., Endohedral metallofullerenes. *Rep. Prog. Phys.* 2000, 63: 843-892.
- [37] Peters G., Jansen M., A new fullerene synthesis. *Angew. Chem. Int. Ed.* 1992, 31, 223-224.
- [38] Wakabayashi T., Kikuchi K., Suzuki S., Shiromaru H., Achiba Y., Pressure-controlled selective isomer formation of fullerene C₇₈. *J. Phys. Chem.* 1994, 98: 3090-3091.
- [39] Mittlebach A., Hönlle W., Schnering H. G. v., Carlsen J., Janiak R., Quast H., *Angew. Chem. Int. Ed.* 1992, 31: 1640-1642.
- [40] Schmalz T. G., Seitz W. A., Klein D. J., Hite G. E., Elemental carbon cages. *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110: 1113-1127.

附表 S2.1 在 B3LYP/6-31G*水平上计算得到的富勒烯 C₂₆ 的一些低能量异构体的相对能量 (ΔE , kcal/mol)及其结构参数 (即 B₄₅, B₄₆, B₅₅ 键的数目)、HOMO-LUMO 能隙值 (E_{gap} , eV)。

所有的数据都对应于它们各自的单重态。

Table S2.1 Relative energies (ΔE , in kcal/mol) of some low-lying C₂₆ isomers from B3LYP/6-31G* level, as well as their geometrical parameters, i.e. N₄₅, N₄₆, N₅₅, HOMO-LUMO gaps (E_{gap} , in eV). All the data correspond to their singlet state.

Isomer	N ₄₅	N ₄₆	N ₅₅	ΔE ^a	E_{gap}
C ₂₆ -00-01	0	0	21	0.00	1.66
C ₂₆ -10-01	1	3	16	-3.48	1.44
C ₂₆ -20-02	2	6	11	2.56	1.89
C ₂₆ -30-14	2	10	7	8.48	1.59
C ₂₆ -20-05	3	5	10	9.32	1.89
C ₂₆ -21-02	4	2	11	9.83	2.04
C ₂₆ -20-09	4	4	8	10.90	2.04
C ₂₆ -10-03	2	2	15	11.50	1.75
C ₂₆ -20-10	4	4	8	13.88	2.05
C ₂₆ -30-03	4	8	4	13.99	2.11
C ₂₆ -40-23	3	13	2	16.12	1.89
C ₂₆ -20-11	4	4	8	17.04	1.60
C ₂₆ -10-02	2	2	16	17.07	1.71
C ₂₆ -20-06	2	6	11	17.32	1.55
C ₂₆ -30-17	3	9	6	17.93	1.76
C ₂₆ -20-04	2	6	12	19.15	1.45
C ₂₆ -30-15	3	9	6	21.69	1.64
C ₂₆ -31-40	5	5	6	23.53	1.85
C ₂₆ -30-28	3	9	6	25.29	1.59
C ₂₆ -30-30	4	8	4	26.03	1.89
C ₂₆ -31-04	3	6	9	28.07	1.72
C ₂₆ -50-01	2	18	0	28.79	1.87
C ₂₆ -31-16	2	8	11	34.70	2.06

附表 S2.2 在 B3LYP/6-311+G*水平上计算得到的富勒烯 C₂₆ 的前 6 个最低能量异构体的单重态、三重态和五重态的相对能量(ΔE , kcal/mol)、波函数的稳定性以及虚频数。

Table S2.2 Relative energies (ΔE , in kcal/mol), the stabilities of wave function, and the number of imaginary frequency of the six low-lying C₂₆ isomers from B3LYP/6-311+G* levels at singlet, triplet and quintet states, respectively.

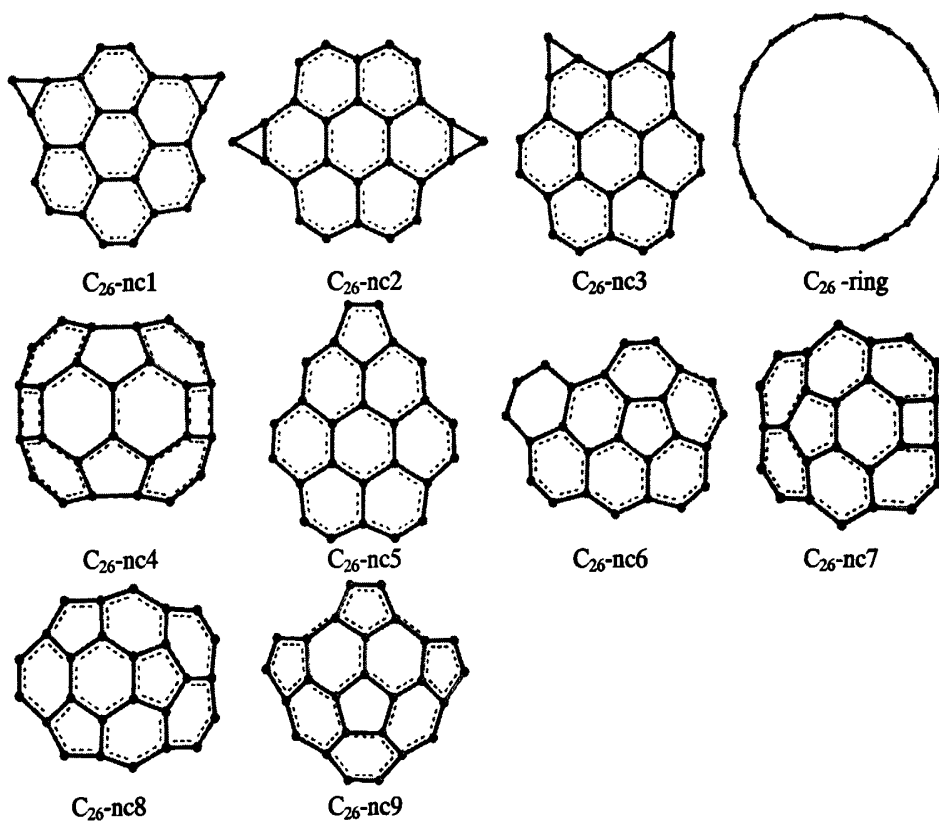
Isomer	Multiplicity	ΔE	Stability	Number of Imaginary Frequency
C ₂₆ -00-01	singlet	0.00	unstable	none
	triplet	-5.20	stable	none
	quintet	-8.55	stable	none
C ₂₆ -10-01	singlet	0.00	unstable	none
	triplet	-2.85	stable	none
	quintet	12.48	stable	—
C ₂₆ -20-02	singlet	0.00	stable	none
	triplet	7.73	stable	—
	quintet	21.50	stable	—
C ₂₆ -30-14	singlet	0.00	stable	none
	triplet	2.26	stable	—
	quintet	36.98	stable	—
C ₂₆ -20-05	singlet	0.00	stable	none
	triplet	7.39	stable	—
	quintet	27.63	stable	—
C ₂₆ -21-02	singlet	0.00	stable	none
	triplet	7.94	stable	—
	quintet	22.86	stable	—

[a] 相对能量数据都是相对于它们各自的单重态。

附表 S2.3 在 B3LYP/6-31G*水平上计算得到 C₂₆ 的 10 个非笼异构体的相对于 C₂₆-00-01 的最低能态的相对能量(ΔE , kcal/mol)。

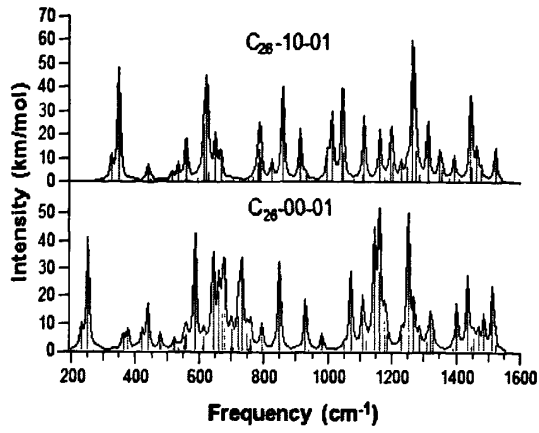
Table S2.3 Relative energies (ΔE , in kcal/mol) of 10 non-cage isomers of C₂₆ with respect to the lowest energy state of C₂₆-00-01 from B3LYP/6-31G* levels.

Isomer	ΔE
C_{26} -00-01	0.00
C_{26} -nc1	43.39
C_{26} -nc2	43.44
C_{26} -nc3	45.17
C_{26} -ring	73.21
C_{26} -nc4	78.53
C_{26} -nc5	78.75
C_{26} -nc6	84.41
C_{26} -nc7	113.47
C_{26} -nc8	122.86
C_{26} -nc9	166.61



附图 S2.1 在 B3LYP/6-31G* 水平上优化得到 C_{26} 的 10 个非笼异构体的结构。

Figure S2.1 The ten non-cage isomers of C_{26} optimized at the B3LYP/6-31G* level.



附图 S2.2 模拟得到富勒烯 C₂₆ 的 2 个最低能量异构体的单重态的红外光谱。

Figure S2.2 Simulated IR spectra for the two lowest energy C₂₆ isomers at their singlet states.

第三章 引入四元环或七元环的小富勒烯的结构与稳定性

3.1 引言

第一个富勒烯分子 C_{60} 的发现^[1]极大的拓展了我们对碳基材料的理解。接下来的研究发现富勒烯有着独特的物理和化学性质^[2-4]，并被预测为可应用于许多领域的潜在材料^[4,5-7]。有趣的是，到目前为止，所有实验合成的裸富勒烯都是由 12 个五元环和 $(n/2 - 10)$ 个六元环构成的经典富勒烯，并且满足五元环分离规则 (IPR)^[8]；该经验规则要求一个稳定的富勒烯中的每个五元环都应该被五个六元环所包围。另一个我们熟知的控制富勒烯稳定性的平行规则是五元环比邻处罚规则 (PAPR)^[9-11]；该规则表明，最稳定的异构体含有最少数目的相邻五元环结构（下文简称为 B_{55} 键），而且它们的相对能量随着 B_{55} 键数目的增多而增大。

相对于大富勒烯在合成和表征领域中所取得的稳固进步^[12-21]来说，实验中捕获小于 C_{60} 的小富勒烯始终是一个充满挑战性的课题。这主要是由于小富勒烯中含有会带来显著张力的 B_{55} 键。1998 年，Piskoti 等人^[22]通过电弧法制备了固态形式的 C_{36} ，首次实现了小富勒烯的实验合成。两年后，人们又在气相中合成了最小的富勒烯 C_{20} ，并借助阴离子光电子能谱对其进行了表征^[23]。最近，谢等人成功捕获并表征了第一个稳定的小富勒烯衍生物— $C_{50}Cl_{10}$ ^[24]。不久以后，一些其它的小富勒烯衍生物，如 $C_{54}Cl_8$ 、 $C_{56}Cl_{10}$ 以及 $C_{56}Cl_{12}$ ^[25,26]等也相继得到分离和表征。

在理论研究方面，研究人员通过紧束缚分子动力学总能量优化方法对从 C_{20} 到 C_{70} 的富勒烯的基态结构进行了预测^[27]。对于从 C_{20} 到 C_{36} 系列的富勒烯结构，研究人员在多种理论水平上对挑选出的 16 个高对称的结构进行了研究^[28]；而另一组研究人员则运用自恰电荷密度泛函紧束缚方法对该区间的所有的 35 个经典富勒烯异构体的结构、电子以及振动性质进行了计算^[29]。我们也注意到研究人员分别在 Hartree-Fock^[10]和密度泛函理论水平^[30]对富勒烯 C_{40} 的所有 40 个经典异构体以及 C_{50} 的所有 271 个异构体进行了系统的计算研究；同时，Sun 等人在 B3LYP/6-31G* 理论水平上对从 C_{38} - C_{50} 这个区间的富勒烯以及杂富勒烯 $C_{44}N_6$ 进行了考察^[31]。不久前，Lu 等人评论了近年来人们在小富勒烯 ($<C_{60}$) 和单壁碳纳米管领域取得的成果^[32]。最近，Shao 等人研究了从 C_{38} - C_{80} 这个区间的一系列富勒烯异构体来寻找低能量结构^[33]。

以上提到的大多数富勒烯都属于由五元环和六元环构建而成的经典富勒烯范围。而引入其它种类多边形的非经典富勒烯，就像经典富勒烯的孪生姐妹一样，实际上很早就得到了人们的关注^[34-42]。而且，人们预测非经典富勒烯在富勒烯的生长机制中发挥了至关重要的作用^[34,43]。然而，它们的实验合成却一直没有实现。

直到最近,人们才捕获到几个非经典富勒烯的外部衍生物,如(4-Me-C₆H₄)₂-C₆₂^[44], C₅₈F₁₈ 以及 C₅₈F₁₇CF₃^[45]。前不久,人们又在实验中检测到一个含 1 个七元环的非经典氯化富勒烯-C₈₄Cl₃₂^[46]。这些令人振奋的成果预示着富勒烯衍生物不但能突破五元环分离规则的限制,而且可能是含有四元环或七元环的非经典结构,因此,在很大程度上拓展了富勒烯基纳米材料的研究范围,极大地丰富了富勒烯科学。

非经典富勒烯衍生物在实验合成上的成功进一步刺激了随后的理论研究^[47-50],并促使研究者将更多的精力投入到非经典富勒烯的研究上。Zeng 等人成功搜索出 C₂₄ 的一个含 2 个四元环的非经典富勒烯结构,发现它比能量最低的经典富勒烯异构体的能量还低^[51];同时预测出一个引入 1 个四元环的碳笼分子是 C₂₂ 的最低能量的异构体^[52]。我们最近对 C₂₆ 的所有的 2333 个由四元环、五元环、六元环以及七元环构成的异构体进行的理论研究显示,一个嵌入了 1 个四元环的非经典异构体的稳定性与最低能量的经典结构的稳定性相当^[53]。与此同时,另一项研究表明,含有 1 个七元环的非经典结构较含相同数目 B₅₅ 键的经典异构体的能量更低^[54]。

如上文所述,非经典小富勒烯表现出与其经典富勒烯异构体相当的稳定性。因此,我们在搜寻低能量结构的过程中不能将它们简单的排除掉。本文中,为考察小富勒烯的结构与稳定性的关系,我们对从 C₃₀-C₅₀ 的富勒烯异构体(包括经典结构以及非经典结构)进行了一个的系统研究。考虑到富勒烯的生成发生在较高的温度下,熵的作用因此变得显著起来。因此,富勒烯异构体的相对浓度可能受控于高温自由能而非它们的势能。为评估几个有趣体系的与温度相关的相对稳定性,我们考察了在异构体间热力学平衡条件下基于吉布斯函数的熵的贡献,并详细讨论了引入非经典多边形(本文中,非经典多边形指三元环、四元环、七元环,来与经典的五元环和六元环相区分)对小富勒烯稳定性的效应,来探明对它们的稳定性有贡献的潜在因素。最后,我们模拟了一些低能量异构体的核磁和红外光谱,来辅助它们的实验鉴定。

3.2 计算细节

所有被考察的异构体的坐标和结构参数(B₄₄、B₄₅、B₄₆、B₅₅、B₅₆、B₅₇、B₆₆、B₆₇ 以及 B₇₇ 键的数目)都是通过修订过的 CaGe 软件^[55]得到的。本文中 C_n-xy-k 的编号规则如下:n 表示一个异构体中碳原子的数目,x 和 y 分别为四元环和七元环的数目,k 是异构体的序列号。为方便起见,我们将由四元环、五元环和六元环构成的异构体简写为 F₄F₅F₆ 异构体,而由五元环、六元环以及七元环构成的异构体则简写为 F₅F₆F₇ 异构体。

基于上述提及的几何参数,每个异构体的拟合结合能就可以通过我们最近提出的模型^[56]而得到。该模型能够合理地解释经典富勒烯遵循的五元环分离规则和五

元环邻接处罚规则；对于非经典富勒烯，该模型也被证明是可靠的。由于对每个 C_n 而言，总体上，含 3 个或 4 个四元环以及含 2 个或更多个七元环的非经典异构体的拟合结合能比具有最低结合能的异构体的能量高达 35 kcal/mol (C_{30} 是个例外，该能量差为 23.80 kcal/mol)，因此，我们只考察了所有的经典异构体和含 1 个或 2 个四元环以及含 1 个七元环的非经典异构体。对由此得到的 21122 个异构体，首先在 PM3 理论水平上进行几何优化，得到初步的能量和稳定性分类。对每个 C_n ，对在 PM3 水平上优化得到的相对能量在 50 kcal/mol 以内的低能量结构（共 276 个异构体）重新用 HF/3-21G 方法进行几何优化。最后，对 HF/3-21G 水平上优化得到的相对能量在 30 kcal/mol 以内的前 80 个低能量结构进行 B3LYP/6-31G* 水平上的几何优化，由此确定最低能量的异构体。此外，为找出每个含四元环或七元环的非经典富勒烯异构体组内能量最低的结构，我们对 PM3 水平上相对能量在 30 kcal/mol 以内的 204 个低能量异构体用 HF/3-21G 方法进行了几何优化。接着对该理论水平上得到的相对能量在 20 kcal/mol 以内的前 88 个低能量异构体在 B3LYP/6-31G* 理论水平上进行几何优化，来确定每个 C_n 下最低能量的非经典结构。值得指出的是，我们对所有在 B3LYP/6-31G* 水平上优化得到的低能量异构体在同样理论水平下考察了它们的单重态、三重态以及五重态，以准确地确定它们的电子基态以及每个 C_n 下各个异构体的确切能量排序。B3LYP/6-31G* 方法在描述富勒烯结构和性质方面的可靠性已在前不久得到证实^[30]。我们接着对由此得到的每个异构体的最低能态在相同理论水平上进行了谐振分析，以确保优化的结构是势能面上的极小值。所有的计算都是通过 Gaussian03 程序包^[57]完成的。

由优化得到的结构和振动数据（采用了刚性转子和谐振子近似），我们构建了转动-振动配分函数。没有进行频率校正，因为对高温下的 x_i 校正效果不显著。这样， m 个异构体中第 i 个异构体的相对浓度（摩尔分数 x_i 就可以通过配分函数 q_i 和相对基态能量 $\Delta H_{0,i}^0$ 通过一个简便的公式^[58]表达出来：

$$x_i = \frac{q_i \exp[-\Delta H_{0,i}^0 / (RT)]}{\sum_{j=1}^m q_j \exp[-\Delta H_{0,j}^0 / (RT)]} \quad (1)$$

其中， R 是气体常数， T 为绝对温度， $\Delta H_{0,i}^0$ 为相对基态能量。方程(1)是在假设多异构体间热力学平衡的条件下借助异构体的标准吉布斯自由能而获得的。手性因素的贡献也已包含在方程(1)中，因为对一个对映异构体来说，配分函数 q_i 是加倍的。

对三个特殊的异构体富勒烯组（即 C_{30} ， C_{32} 以及 C_{46} ），它们中的每个都存在一个非经典异构体的能量比最低能量的经典结构的能量低（对 C_{32} 和 C_{46} 来说）或非常接近能量最低的经典异构体（对 C_{30} 而言）。我们对这三个异构体组中能量较

低的几个结构分别计算了它们的相对浓度值来澄清它们的热力学稳定性差异。

最后,我们计算了每个富勒烯组中的一些低能量结构的核磁共振光谱和红外光谱来辅助它们的实验鉴定。

3.3 结果与讨论

3.3.1 每个富勒烯组的结构和相对能量

对不同碳原子数目的富勒烯来说,其异构体的数目随着 n 的增大而迅速增加,因此在较高的理论水平下考察所有可能的异构体几乎是一项无法完成的工作,因为需要考察的异构体数目太多。而当把考察范围扩大到非经典异构体后,则工作量将会急剧增大,如表 3.1 所示。例如,富勒烯 C_{40} 只有 40 个经典异构体,而当把四元环或七元环引入球碳骨架后,需要计算的异构体分别变为 1735 个 ($F_4F_5F_6$ 异构体)和 426 个 ($F_3F_6F_7$ 异构体)。如果同时引入四元环和七元环,则需考察的异构体数将剧增到 12604009 个。在这种情况下,即使用半经验方法也不可能在可接受的时间内考察完所有的非经典结构。更糟的是,七元环的引入将不可避免地增加本身存在严重张力的小环的数目,同时减少六元环的数目,这将共同的降低相应结构的稳定性。鉴于此,我们排除了四元环和七元环同时存在的情形。

表 3.1 每个 C_n 下的异构体数以及最少 B_{55} 键数 (对经典异构体来说)

Table 3.1 Number of isomers and the minimum number of B_{55} bonds (for classical isomers) of each

C_n							
C_n	N_{56}	$N_{456}(1-2sq)$	$N_{567}(1hep)$	N_{456}	N_{567}	N_{4567}	B_{55}
C_{30}	3	60	1	230	4	26639	17
C_{32}	6	111	2	374	11	91411	15
C_{34}	6	170	8	536	20	312552	14
C_{36}	15	293	16	820	61	1072691	12
C_{38}	17	443	42	1175	138	3675357	11
C_{40}	40	707	92	1735	426	12604009	10
C_{42}	45	1037	205	2418	1138	-	9
C_{44}	89	1573	406	3443	3439	-	8
C_{46}	116	2230	815	4711	9838	-	8
C_{48}	199	3283	1514	6539	29317	-	7
C_{50}	271	4523	2784	8751	85718	-	5
Total	807	14430	5885	30732	130110	-	-

表中 N_{56} , $N_{456}(1-2sq)$, $N_{567}(1hep)$, N_{456} , N_{567} 以及 N_{4567} 分别表示经典异构体,含 1-2 个四元环的非经典异构体,含 1 个七元环的非经典异构体, $F_4F_5F_6$ 异构体, $F_3F_6F_7$ 异构体以及 $F_4F_5F_6F_7$ 异构体。注意:由于大于 C_{40} 的富勒烯的 $F_4F_5F_6F_7$ 异构体的数目太多而无法在可接受的时间内生成。

根据拟合得到的结合能数据,我们共得到 21122 个候选异构体。接着在 PM3 理论水平上对所有这些结构进行了初步优化。然后对该水平下优化得到的相对能

量在 50 kcal/mol 以内的前 276 个低能量结构进行 HF/3-21G 水平上的几何优化。计算得到的相对能量数据已列于附表 S3.1 中。结果表明, 除了一些细微差别外, 这两种方法下得到的每个 C_n 下的低能量异构体的能量顺序大体上是一致的。为引入电子相关效应, 对用 HF 方法优化得到的相对能量在 30 kcal/mol 以内的前 80 个异构体进行了 B3LYP/6-31G*水平上的结构优化。相应的计算结果也已列于附表 S3.1 中。同时, 为确定每个非经典富勒烯异构体组内的基态结构, 我们在 PM3 水平上从 20315 个非经典结构中挑选出 30 kcal/mol 以内的 204 个低能量非经典异构体, 并对它们进行了 HF/3-21G 水平上的优化。最后, 对 HF/3-21G 水平上相对能量在 20 kcal/mol 以内的前 89 个低能量异构体在 B3LYP/6-31G*水平上重新进行了优化。这两种方法得到的含 1-2 个四元环以及含 1 个七元环的非经典结构的相对能量数据已分别列于附表 S3.2 和 S3.3 中。

从附表 S3.1, S3.2 和 S3.3, 可以看出, 总体上, HF 方法和 DFT 方法优化得到的能量排序是一致的, 两者之间的差异反映了电子相关效应的重要作用。然而, HF 方法能够排除那些与最稳定异构体有着较大能量差值的结构, 因此可用来作为一种有效的筛选方法。从这三个表中, 我们也可以看出, 后面对非经典异构体进行的单独计算得到的最低能量结构(附表 S3.2 和 S3.3)与前面总体搜索得到的最低能量结构(附表 S3.1)是一致的, 从而说明我们前面进行的计算结果是准确的。

为准确定位所有在 DFT 水平上计算的异构体的电子基态, 我们在相同理论水平上考察了它们的单重态、三重态以及五重态。计算结果已分别列于附表 S3.4, S3.5 和 S3.6 中。从这三个表中可看出, 大多数被考察的异构体的基态都是闭壳层的。只有少数碳笼有着开壳层的三重电子基态。同时发现一个明显的趋势是, 较小的富勒烯, 尤其是含 1 个七元环的非经典结构相对于较大的碳笼来说, 更倾向于形成开壳层基态结构。我们知道, 经典的 $C_{26}^{[53]}$ 和 $C_{28}^{[59-62]}$ 富勒烯的基态都是开壳层的五重态结构。这些结果暗示出小富勒烯较大富勒烯而言更倾向于形成开壳层的基态结构, 这在一定程度上解释了它们表现出的较高的反应活性。从这个意义上说, 这些发现也为实验中小富勒烯的制备和分离总是难以实现的事实提供了理论依据; 实际上, 实验中分离出的大多数小富勒烯以及富勒烯相关化合物都是通过外部或内部衍生化而实现的, 如我们熟知的 $U@C_{28}^{[59]}$, $C_{20}H_{20}^{[23]}$, $C_{50}Cl_{10}^{[30]}$ 等。

由 DFT 方法得到的从 C_{30} 到 C_{50} 的所有低能量富勒烯异构体的相对能量数据以及它们的对称性、结构参数、HOMO-LUMO 能隙、NICS 值、校正后的球形参数 (SP) 以及最大锥化角 (Max PA) 数据已列于表 3.2 中。所有的数据都是基于它们的电子基态的。图 3.1 展示的是考察的每个富勒烯组的最低能量的异构体。从图 3.1 我们可以看出, 在这三个非经典异构体中所有的四元环都被六元环所包围, 这

与其它几例报道结果^[44,47,48]是一致的。我们因此推测非经典富勒烯中的四元环倾向于与六元环而非五元环邻接，以便释放局部张力，从而稳定相应的异构体。

表 3.2 在 B3LYP/6-31G*理论水平上计算得到的富勒烯从 C₃₀-C₅₀ 的低能量异构体的相对能量 (ΔE , kcal/mol), 对称性(Symm.), 几何参数(即 B₄₅ 键, B₄₆ 键以及 B₅₅ 键的数目), HOMO-LUMO 能隙(E_{gap} , eV), NICS 值 (ppm), 校正后的球形参数值(SP)以及最大锥化角($^\circ$)。

Table 3.2. Relative energies (ΔE , in kcal/mol) of low-lying isomers of C₃₀-C₅₀ calculated at the B3LYP/6-31G* level, together with their symmetries (Symm.), geometrical parameters (i.e. B₄₅, B₄₆, B₅₅), HOMO-LUMO gaps (E_{gap} , in eV), NICS values (in ppm), the scaled spherical parameters (SPs), and Max PAs (in $^\circ$).

C _n	#of isomers ^[a]	Isomers	Symm.	B ₄₅	B ₄₆	B ₅₅ ^[b]	ΔE	E_{gap}	NICS	SP	Max PA
C ₃₀	5/11	00-1 ^[c]	C _{2v}	0	0	<u>17</u>	0.00	1.36	-15.1	0.194	19.4
		10-1	C _{2v}	0	4	14	0.30	1.75	-14.6	0.157	19.4
		20-12	C _{2v}	0	8	10	4.15	1.60	-13.3	0.121	19.0
		00-3	C _{2v}	0	0	18	5.67	2.31	-33.1	0.310	20.1
		10-4 ^[c]	C ₁	1	3	12	9.53	1.45	-18.9	0.211	21.9
C ₃₂	6/6	20-15	D _{4h}	0	8	8	0.00	3.21	-42.2	0.073	17.6
		00-2	D ₃	0	0	<u>15</u>	3.99	2.60	-48.2	0.188	18.2
		10-2	C _s	0	4	12	10.02	2.67	-46.4	0.128	18.6
		00-1	C ₂	0	0	16	29.94	2.02	-43.9	0.220	19.7
		10-3	C _s	1	3	11	33.79	2.19	-37.5	0.205	21.3
C ₃₄	12/39	20-18	C _s	1	7	8	33.86	2.60	-42.3	0.119	20.3
		00-2	C ₂	0	0	<u>14</u>	0.00	1.46	-27.6	0.234	19.0
		10-3	C _s	0	4	11	7.92	1.52	-25.9	0.209	24.1
		20-4	C _{2v}	0	8	8	13.49	1.84	-27.2	0.209	18.4
		10-6	C ₂	0	4	11	13.55	1.46	-22.5	0.255	19.9
		01-2 ^[c]	C _s	0	0	17	14.42	1.26	-32.3	0.208	20.6
		00-5	C ₂	0	0	15	15.28	1.74	-22.3	0.267	20.9
		20-30	C _s	1	7	6	16.17	1.85	-22.6	0.238	22.0
		10-1	C ₁	1	3	10	19.04	1.70	-30.8	0.207	21.9
		10-4	C ₁	0	4	12	20.69	1.73	-28.9	0.230	23.5
		10-2	C ₁	1	3	10	30.57	1.40	-17.5	0.283	22.1
		00-4	C _s	0	0	15	30.85	1.44	-13.5	0.341	24.5
		10-7	C ₁	1	3	10	36.18	1.79	-13.4	0.366	23.6
C ₃₆	9/16	00-1 ^[c]	D _{4h}	0	0	<u>12</u>	0.00	1.10	-9.3	0.251	17.1
		00-2	D _{2d}	0	0	<u>12</u>	0.27	1.39	-11.1	0.128	17.5
		00-6	C ₂	0	0	13	7.36	1.42	-21.8	0.193	21.9
		00-3	C _{2v}	0	0	13	7.69	1.53	-9.6	0.169	19.8
		00-10	C ₂	0	0	13	13.67	1.44	-24.4	0.300	21.3
		10-6	C ₁	0	4	10	18.45	1.56	-23.9	0.268	22.9
		10-17	C _s	0	4	10	20.95	1.57	-4.4	0.291	21.6

第三章 引入四元环或七元环的小富勒烯的结构与稳定性

		00-4	C_3	0	0	14	24.97	1.58	-24.1	0.309	22.9
		00-11	D_{2d}	0	0	14	32.73	1.75	-1.2	0.408	19.7
C_{38}	4/17	00-2	C_2	0	0	<u>11</u>	0.00	1.77	2.8	0.179	16.9
		10-1	C_3	0	4	8	8.97	1.73	3.2	0.202	18.4
		10-2	C_{2v}	0	4	8	9.90	1.66	-1.1	0.115	17.8
		00-6	C_2	0	0	12	18.99	1.46	17.2	0.283	18.9
C_{40}	4/20	00-1	D_2	0	0	<u>10</u>	0.00	2.00	16.7	0.124	16.5
		00-4	D_{3d}	0	0	<u>10</u>	10.71	2.14	11.8	0.279	16.1
		10-5	C_3	0	4	7	14.55	1.71	16.7	0.192	18.4
		00-32	C_3	0	0	11	16.06	1.65	15.9	0.157	18.4
C_{42}	1/15	00-1	D_3	0	0	<u>9</u>	0.00	1.99	4.7	0.178	16.8
C_{44}	6/17	00-24	D_2	0	0	<u>8</u>	0.00	1.85	1.7	0.227	16.8
		00-1	D_2	0	0	<u>8</u>	0.61	1.88	2.8	0.179	15.9
		00-4	D_{3h}	0	0	9	7.90	2.15	-18.7	0.238	18.0
		00-46	C_{2v}	0	0	9	14.95	2.04	-28.0	0.375	18.6
		00-6	C_1	0	0	9	19.16	1.61	2.2	0.210	20.2
		00-20	C_1	0	0	9	20.71	1.65	-5.5	0.316	20.5
C_{46}	9/43	10-1	C_{2v}	0	4	4	0.00	1.97	-7.9	0.288	18.6
		00-36	C_2	0	0	<u>8</u>	3.00	1.59	-1.4	0.199	17.0
		00-33	C_3	0	0	<u>8</u>	5.09	1.75	-4.8	0.236	16.9
		00-27	C_1	0	0	<u>8</u>	8.84	1.41	-14.7	0.266	17.2
		00-34	C_3	0	0	<u>8</u>	9.09	2.01	-13.4	0.282	16.8
		00-52	C_1	0	0	<u>8</u>	9.22	1.35	-10.4	0.158	17.3
		00-58	C_3	0	0	<u>8</u>	10.44	1.57	-25.2	0.346	17.0
		10-115	C_1	0	4	5	12.38	1.96	-10.0	0.285	18.7
		00-5	C_1	0	0	9	20.75	1.80	-12.7	0.286	21.3
C_{48}	20/81	00-7	C_2	0	0	<u>7</u>	0.00	1.56	-31.6	0.234	17.0
		00-11 ^{cl}	C_2	0	0	<u>7</u>	2.22	0.86	-19.2	0.085	17.0
		00-4	C_1	0	0	<u>7</u>	3.02	1.30	-25.5	0.139	17.0
		00-5	C_3	0	0	<u>7</u>	5.21	1.63	-14.8	0.217	16.4
		01-25	C_1	0	0	9	10.74	1.96	-34.1	0.206	16.5
		00-39	C_1	0	0	8	11.21	1.71	-32.2	0.258	18.1
		20-2	D_{4d}	0	8	0	12.08	2.58	-13.0	0.412	18.4
		00-21	C_{2v}	0	0	8	12.70	1.78	-33.3	0.252	19.0
		00-87	C_2	0	0	8	13.61	2.10	-28.5	0.276	16.7
		01-22	C_1	0	0	9	14.25	1.94	-33.4	0.266	16.3
		00-1	C_1	0	0	8	15.16	1.36	-17.4	0.167	19.5
		10-262	C_3	0	4	4	17.62	2.22	-18.9	0.374	18.6
		01-181	C_1	0	0	9	18.15	1.58	-23.4	0.240	20.8
		00-40	D_2	0	0	8	18.57	1.65	-25.7	0.291	16.2
		00-38	C_3	0	0	8	20.09	1.82	-25.6	0.280	17.0
		00-32	C_1	0	0	8	20.59	1.53	-18.2	0.364	22.0
		00-85	C_2	0	0	8	21.98	2.01	-28.4	0.328	16.7
		00-12	C_1	0	0	8	23.30	1.27	-14.1	0.192	20.7
		10-286	C_1	0	4	5	24.86	2.17	-20.8	0.323	18.8

		00-83	C_2	0	0	8	24.87	2.10	-24.5	0.346	16.8
C_{50}	4/11	00-1	D_3	0	0	6	0.00	2.27	-40.3	0.075	15.2
		00-32	D_{3h}	0	0	<u>5</u>	1.89	1.37	-2.8	0.202	15.5
		00-33	C_s	0	0	6	8.09	1.77	-38.0	0.114	15.9
		00-37 ^[c]	C_s	0	0	6	34.25	0.94	-28.3	0.217	16.5

[a] 在 B3LYP/6-31G*理论水平上优化的异构体数目/在 HF/3-21G 水平上优化的异构体数目;

[b] 标注粗体的异构体为最低能量的异构体; 在 B_{55} 列标注下划线的数值表示对应的经典异构体中最少的 B_{55} 键数;

[c] 表示该异构体的基态为三重态, 其对应的HOMO-LUMO能隙值是基于其单重态的值。

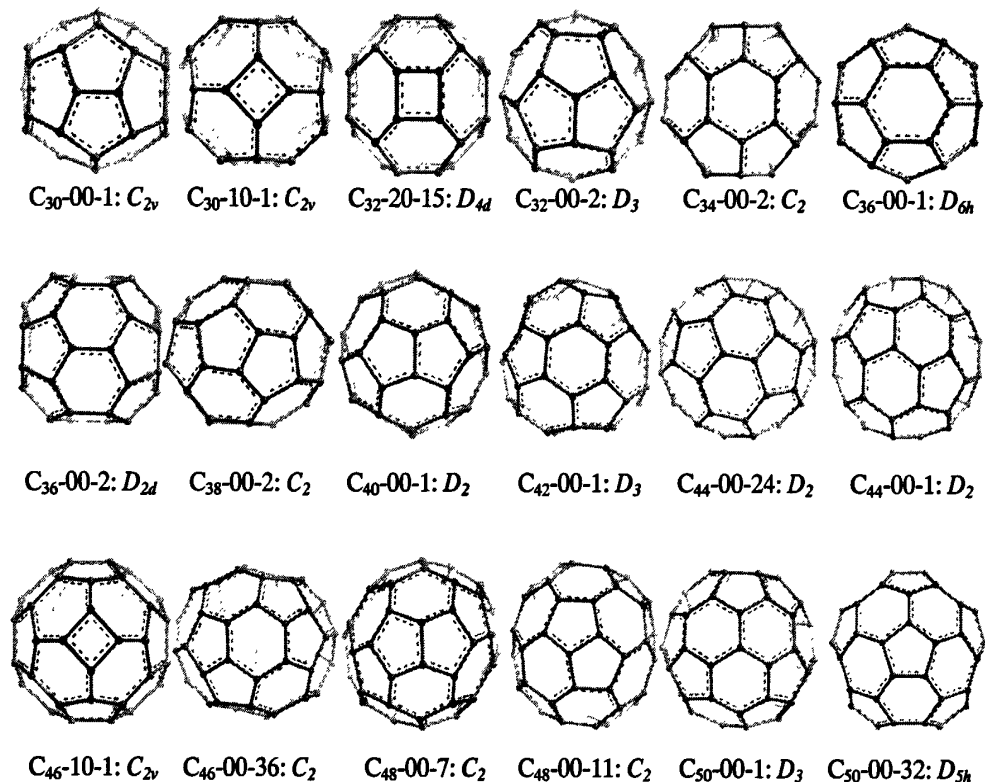


图 3.1 优化得到的富勒烯 C_{30} - C_{50} 的能量最低的 18 个异构体。非经典异构体中的四元环已用绿色标注。

Figure 3.1 Optimized structures of the 18 low-lying isomers of C_{30} - C_{50} . The square rings in the non-classical isomers are highlighted in green.

下面我们详细讨论了从 C_{30} 到 C_{50} 的每个富勒烯组的低能量异构体。所有的能量数据都是在 DFT 的 B3LYP/6-31G*理论水平上得到的。

富勒烯 C_{30} 只有 3 个拓扑上不同的经典异构体。引入四元环或七元环后, 异构体数目增加到 231 个。接着我们从中筛选出 5 个低能量结构 (包括两个经典结构和 3 个含四元环的非经典结构), 并将它们列在表 3.2 中。如表 3.2 所示, 经典异构体 C_{2v} :00-1 (基态为三重态) 的 B_{55} 键数 (17 个) 是所有三个经典结构中最少的,

而且也是所有异构体中能量最低的。它的单重态结构的能量较基态高 1.67 kcal/mol。含 18 个 B_{55} 键的经典异构体 $C_{2v}:00-3$ 的能量比 $C_{2v}:00-1$ 的三重态高 5.67 kcal/mol。因此,经典异构体遵循 PAPR。另一方面,最低能量的非经典结构 $C_{2v}:10-1$ 实际上与 C_{30} 的基态结构是等能量的,仅比后者高 0.3 kcal/mol。另一个非经典异构体 ($C_1:10-4$ 的三重态) 的能量较其单重态低 3.07 kcal/mol, 而比 $C_{2v}:00-1$ 的三重态高 9.53 kcal/mol。唯一的含 1 个七元环的结构 $C_5:01-1$ 的能量较基态结构高 44.28 kcal/mol。

作为“幻数”富勒烯家族的重要一员, C_{32} 曾被预测为小于 C_{60} 的富勒烯中最稳定的小富勒烯^[63], 因此被认为是最有合成前景的。如表 3.2 所示, 在 C_{32} 的 6 个经典异构体中, 含最少数目 (15 个) B_{55} 键的 $D_3:00-2$ 被预测为能量最低的经典结构; 含 16 个 B_{55} 键的经典异构体 $C_2:00-1$ 的能量较 $D_3:00-2$ 高 25.95 kcal/mol。因此, 跟 C_{30} 中的情形一样, 这两个经典结构也满足 PAPR。该结果与早期的紧束缚分子动力学总能量优化结果^[27]以及最近的 DFT 计算^[64]都是一致的。然而, 富勒烯 C_{32} 的基态结构并非经典异构体, 而是一个嵌入 2 个四元环的非经典结构 $D_{4d}:20-15$ 。根据本文的 DFT 计算结果, 该异构体的能量较最稳定的经典结构的能量低 3.99 kcal/mol。我们同时注意到筛选出的前 6 个最低能量的异构体与以前的计算结果是完全一致的^[65]。本文考察的两个含 1 个七元环的非经典结构中, 较低能量的 $C_5:01-1$ 的三重态的能量较其单重态低 0.90 kcal/mol, 而比 $D_3:00-2$ 高 49.67 kcal/mol。

拓扑学上, 富勒烯 C_{34} 也有 6 个经典异构体。为确定体系的基态结构, 我们共优化计算了 184 个异构体, 包括所有的经典异构体以及 178 个非经典异构体。表 3.2 显示, 富勒烯 C_{34} 的最低能量结构是经典异构体 $C_2:00-2$; 在 6 个经典异构体中, 它含有最少数目 (14 个) 的 B_{55} 键。另外 2 个含 15 个 B_{55} 键的经典结构的能量比 $C_2:00-2$ 高至少 15 kcal/mol。因此, 这里考察的经典异构体也符合 PAPR。第二个能量最低的异构体, 也是最稳定的非经典结构— $C_5:10-3$ 的能量仅比 $C_2:00-2$ 高 7.92 kcal/mol, 而能量最低的含七元环的结构 $C_5:01-2$ (三重基态) 的能量较其单重态低 3.52 kcal/mol, 而比 $C_2:00-2$ 高 14.42 kcal/mol。有趣的是, 另一个含七元环的非经典结构 ($C_5:01-4$) 的三重态的能量也较其自身的单重态略低。表 3.2 显示, $C_5:01-2$ 的能量较许多含更少 B_{55} 键的异构体的能量还低, 即该结构违反 PAPR。

长期以来, 富勒烯 C_{36} ^[22,66-75]一直深受实验和理论研究者的关注。早期的半经验计算预测一个 D_{2d} 对称的异构体是该体系的基态结构^[67,70]。随后的 DFT 计算指出: D_{2d} and D_{6h} 异构体实际上是等能量的; 它们的确切能量顺序依赖于计算所选用的方法^[66,68,69,74,75]。我们在基于 DFT 下的 B3LYP/6-31G*理论水平上的计算证实了该结论。在富勒烯 C_{36} 的 15 个经典异构体中, $D_{6h}:00-1$ 和 $D_{2d}:00-2$ 都含有最少数目 (12 个) 的 B_{55} 键, 同时也是最稳定的两个异构体。如表 3.2 和 S2 所示, 此

二者的确切能量顺序为： $D_{6h}:00-1$ (三重态, 0.00 kcal/mol) < $D_{2d}:00-2$ (单重态, 0.27 kcal/mol) < $D_{2d}:00-2$ (三重态, 2.12 kcal/mol) < $D_{6h}:00-1$ (单重态, 3.74 kcal/mol)。因此, 富勒烯 C_{36} 的基态结构为三重态的 $D_{6h}:00-1$, 这与先前的实验观察结果^[22]以及理论预测^[69,75]都是一致的。此外, 两个含 13 个 B_{55} 键的相对能量在 10 kcal/mol 以内的经典异构体为 $C_2:00-6$ 和 $C_{2v}:00-3$ 。如表 3.2 所示, 经典异构体遵循 PAPR。另一方面, 非经典异构体的稳定性较经典异构体差, 这与先前的预测^[67,74]是一致的。其中, 含 1 个四元环的两个最稳定的异构体, 即 $C_1:10-6$ 和 $C_3:10-17$ 的能量较 $D_{6h}:00-1$ 的三重态高约 20 kcal/mol。同时, 能量最低的含 1 个七元环的异构体 ($C_3:01-2$) 的三重态的能量较其单重态低 2.03 kcal/mol, 而比 $D_{6h}:00-1$ 的三重态高 39.74 kcal/mol。另外两个含七元环的结构, 即 $C_1:01-3$ 和 $C_1:01-9$ 的基态也都对应其各自的三重态, 虽然较各自单重态的能量差值较小。

下一个小富勒烯成员为 C_{38} 。在富勒烯 C_{38} 的所有 17 个经典异构体中, 含最少 B_{55} 键数目 (11 个) 的 $C_2:00-2$ 被预测为体系的基态结构。在 DFT 水平上计算的另一个经典结构为 $C_2:00-6$; 该异构体含 12 个 B_{55} 键, 而且相对于基态结构的能量为 18.99 kcal/mol (见表 3.2), 这与 PAPR 是一致的。另一方面, 两个含 1 个四元环的低能量非经典异构体, 即 $C_3:10-1$ 和 $C_{2v}:10-2$, 分别被预测为第二和第三个最低能量的异构体; 它们的能量较基态结构 $C_2:00-2$ 分别高 8.97 kcal/mol 和 9.90 kcal/mol。同时, 我们在相同理论水平上优化了 7 个含七元环的非经典异构体。其中, 能量最低结构为三重态的 $C_3:01-20$ 的能量较其单重态低 4.03 kcal/mol, 而比体系的基态 $C_2:00-2$ 高 32.88 kcal/mol。另一个基态也为三重态的异构体为 $C_1:01-17$, 该组态的能量仅比其单重态低 1.10 kcal/mol。

富勒烯 C_{40} ^[10,35,39,40,76-78] 也是一个长期受到研究者青睐的有趣体系。其中 Fowler 等人^[39,40]做了最详尽的结构搜索工作; 他们利用两种独立的半经验模型 (即 QCFF/PI 和 DFTB) 对 C_{40} 的所有 1735 个 $F_4F_5F_6$ 异构体以及 426 个 $F_5F_6F_7$ 异构体进行了全面的考察。我们也注意到 Albertazzi 等人^[10]曾经用 12 种方法优化了 C_{40} 的所有 40 个经典异构体, 在确定体系基态结构的同时, 也揭示了对它们的相对稳定性产生贡献的主要因素。这两项研究一致地预测出富勒烯 C_{40} 的基态结构是一个 D_2 对称性的经典异构体, 接着是一个 D_{5d} 对称的经典结构; 这两个异构体的 B_{55} 键数 (10 个) 都是最少的。本文的计算结果跟这些预测是非常一致的。在 B3LYP/6-31G*理论水平上, 异构体 $D_2:00-1$ 的能量比 $D_{5d}:00-4$ 低 10.71 kcal/mol, 这与 Chen 等人^[77]以及 Sun 等人^[31]的计算结果是一致的。第三个最低能量的含 11 个 B_{55} 键的经典结构 $C_3:00-32$ 的能量较 $D_2:00-1$ 高 16.06 kcal/mol, 这与 PAPR 是一致的。同时, 我们也确定了含四元环或七元环的最低能量的非经典结构。如表 3.2, 附表 S3.2 和 S3.3 所示, 最低能量的含四元环的结构为 $C_3:10-5$, 其能量较 $D_2:00-1$

高 14.55 kcal/mol, 而最低能量的含七元环的异构体 $C_5:01-31$ 的能量较 $D_2:00-1$ 高 27.03 kcal/mol。这两个异构体也被 Fowler 等人预测为能量最低的两个非经典结构 [39,40]。

在富勒烯 C_{42} 的所有 45 个经典异构体中, 含最少 B_{55} 键的 $D_3:00-1$ 被预测为体系的基态结构。而由于所有其它异构体 (包括经典以及非经典结构) 都不满足上述的能量筛选标准而被排除了 (见附表 S3.1)。在非经典结构中, 最低能量的含四元环的异构体为 $C_1:10-1$, 接下来是 $C_1:10-223$ (能量较前者高 1.42 kcal/mol); 而最稳定的含七元环的异构体为 $C_1:01-8$ 。计算结果表明, $C_1:10-1$ 和 $C_1:01-8$ 的能量分别比基态结构 $D_3:00-1$ 高 30.16 kcal/mol 和 33.66 kcal/mol。

富勒烯 C_{44} 共有 89 个经典异构体, 其中 2 个含最少 B_{55} 键数目 (8 个) 的 D_2 对称的结构被预测为能量最低的候选结构。B3LYP/6-31G*水平上的计算结果表明, $D_2:00-24$ 的能量较 $D_2:00-1$ 低约 0.61 kcal/mol。这与先前的紧束缚分子动力学总能量计算结果 [27] 以及最近的两个分别在 B3LYP/6-31G* 水平 [31] 以及 PBE1PBE/6-311G**/DFTB 水平上 [33] 的计算结果都是一致的。值得一提的是, 这两个异构体的结构特征非常相似而难以区分, 下文中提供的核磁共振谱和红外光谱 (见图 3.3 和图 3.4) 可将它们区分开来。第三个最低能量的异构体 ($D_{3h}:00-4$, 含 9 个 B_{55} 键) 的能量较 $D_2:00-24$ 高 7.90 kcal/mol, 因此, 它们满足 PAPR。对于非经典异构体, 物种 $C_1:10-7$ 被预测为含四元环异构体中能量最低的结构, 而最稳定的含七元环的异构体为 $C_5:01-38$; 这两个异构体的能量分别比 $D_2:00-24$ 高 31.41 kcal/mol 和 39.52 kcal/mol。

在富勒烯 C_{46} 的 116 个经典异构体中, 7 个结构含有最少数目 (8 个) 的 B_{55} 键; 其中的 6 个异构体作为低能量结构被筛选出来。在这 6 个结构中, 异构体 $C_2:00-36$ 被预测为能量最低的结构, 而其余 5 个异构体中的 4 个的能量与 $C_2:00-36$ 的能量差值都在 10 kcal/mol 以内。本文在 DFT 理论水平上考察的唯一含 9 个 B_{55} 键的经典结构 $C_1:00-5$ 的能量较 $C_2:00-36$ 高 17.75 kcal/mol。因此, 这些经典异构体也遵循 PAPR。有趣的是, 计算结果显示, 富勒烯 C_{46} 的基态结构为一个含 1 个四元环的非经典结构— $C_{2v}:10-1$; 在 B3LYP/6-31G*理论水平上, 该结构的能量较 $C_2:00-36$ 低 3.00 kcal/mol。另一个含 1 个四元环的非经典异构体— $C_1:10-115$ 的能量较 $C_2:00-36$ 高 9.38 kcal/mol。此外, 最稳定的含七元环的结构为 $C_1:01-111$, 接着是 $C_1:01-53$; 这两个异构体的能量分别比 $C_2:00-36$ 高 11.59 kcal/mol 和 13.33 kcal/mol。

富勒烯 C_{48} 也是一个广受关注的体系, 它的经典以及非经典异构体一直是众多理论研究 [31,33,35,36,38,42,79] 的对象。富勒烯 C_{48} 共有 199 个经典异构体, 其中 4 个含有最少数目 (7 个) B_{55} 键的异构体被预测为能量较低的结构。如表 3.2 所示, 这 4

个异构体之间的能量差值小于 6 kcal/mol, 其中物种 $C_2:00-7$ 被预测为体系的基态。第二个最低能量的结构 $C_2:00-11$ 的三重基态较其单重态低 8.26 kcal/mol, 而比 $C_2:00-7$ 高 2.22 kcal/mol。所有本文中考察的其它含 8 个 B_{55} 键的经典结构的能量较基态结构能量的差值都大于 10 kcal/mol。因此, 经典异构体遵循 PAPER。我们的计算结果跟先前的理论计算结果^[31,33,79]是一致的。另一方面, 3 个含四元环的非经典结构被预测为能量较低的异构体; 其中曾被 Gao 等人^[35]提出的异构体 $D_{4d}:20-2$, 被预测为最稳定的异构体, 该结构的能量较基态结构 $C_2:00-7$ 的能量高 12.08 kcal/mol。这与 Wu 等人^[79]的预测结果是一致的。另外, 我们计算了 3 个含七元环的低能量结构, 其中, 含 9 个 B_{55} 键的异构体 $C_7:01-25$ 的能量是最低的; 在 B3LYP/6-31G*理论水平上, 该结构的能量仅比 $C_2:00-7$ 高 10.74 kcal/mol; 另外两个异构体— $C_7:01-22$ 和 $C_7:01-181$ 的能量与 $C_2:00-7$ 的能量差值在 20 kcal/mol 以内。与 C_{34} 中的情形一样, 这三个含七元环的异构体的能量比很多含更少 B_{55} 键的异构体的能量低, 即它们也违反 PAPER。

富勒烯 C_{50} 一直是许多理论研究^[30,80-85]的焦点, 因为它也属于“幻数”富勒烯家族, 因此被认为是高度芳香性的, 非常有合成前景的。与 PAPER 不同, 在富勒烯 C_{50} 的所有 271 个经典异构体中, 含 6 个 B_{55} 键的异构体 $D_3:00-1$ 被预测为体系的基态, 接下来才是含 5 个 B_{55} 键的 $D_{5h}:00-32$ (见表 3.2); 前者的能量较后者低 1.89 kcal/mol (B3LYP/6-31G*水平的结果)。这与先前的理论研究结果^[30,31,33,80,82-84]是一致的。值得一提的是异构体 $D_{5h}:00-32$ 实际上有两个低能量的单重态, 即 $^1A_1'$ (A) 和 $^1A_1'$ (B), 而且后者的能量较前者低约 3.80 kcal/mol。上文的讨论基于低能量的 $^1A_1'$ (B) 态。这与 Lu 等人^[30]的计算结果是一致的。本文考察的另外两个含 6 个 B_{55} 键的经典异构体, 即 $C_5:00-33$ 和 $C_5:00-37$ 的能量分别比基态结构 $D_3:00-1$ 高 8.09 和 34.25 kcal/mol。注意异构体 $C_5:00-37$ 的基态为三重态, 其单重态的能量较基态能量高 6.36 kcal/mol。对于非经典异构体来说, 两个异构体, 即 $C_{2v}:10-79$ 和 $C_5:10-30$ 被预测为含四元环结构中最低能量的异构体, 其中前者的能量较后者低 0.55 kcal/mol; 这两个异构体的能量分别比基态结构 $D_3:00-1$ 高 46.62 和 47.17 kcal/mol。同时, 最低能量的含七元环的异构体为 $C_7:01-95$, 接下来是 $C_7:01-720$ (较 $C_7:01-95$ 的能量高 0.38 kcal/mol) 和 $C_7:01-127$ (较 $C_7:01-95$ 的能量高 1.20 kcal/mol)。这三个异构体与 $D_3:00-1$ 的能量差值在 41.00 kcal/mol 以内。

为探讨经典以及非经典异构体的稳定性随碳原子数 n 的变化情况, 我们用 30 kcal/mol 的能量标准从在 DFT 水平上计算的所有 146 个异构体中选出低能量结构。在此考察区间内的每个 n 下的含四元环的异构体的数目及其所占比例、含七元环的异构体的数目及其所占比例以及各个 n 下考察的异构体总数已汇总于附表 S3.7 中。如附表 S3.7 所示, 随着碳笼的尺寸从 C_{30} 增大到 C_{50} , 含四元环的低能量异构

体的数目总体上呈现出减少的趋势，而含七元环的低能量结构的数目则逐渐增多。我们可以从这两类非经典异构体各自所占的比例更清楚地看出这个总体趋势，即含四元环的低能量异构体的比例从 60.0% (C₃₀) 和 66.7% (C₃₂) 降至 10.3% (C₄₈)，而含七元环的低能量异构体的比例则从 0.0% (C₃₀) 和 11.1% (C₃₄) 最终增至 41.4% (C₄₈)。

3.3.2 HOMO-LUMO 能隙

我们知道最高占据分子轨道 (HOMO) 与最低未占据分子轨道 (LUMO) 之间的能量差值 (E_{gap}) 被广泛作为判断分子动力学稳定性的一个指标。总体上，对经典异构体来说，在 B3LYP/6-31G* 水平上的能隙值大于 1.3 eV 意味着高的稳定性，而小于 1.3 eV 则意味着低的稳定性^[31]。

为考察低能量异构体的动力学稳定性，我们在附图 S3.1 中绘出了 B3LYP/6-31G* 水平上计算得到富勒烯 C₃₀-C₅₀ 之间所有 80 个低能量异构体的能隙值与计算得到的均碳原子结合能之间的关系图。完整的能隙值的计算结果已列于表 3.2 中。均碳原子结合能可定义为：

$$E_b = \frac{1}{n} [n \cdot E(C_1) - E(C_n)] \quad (2)$$

其中， E_b 为富勒烯 C_n 裂解为 n 个碳原子的均碳原子结合能， $E(C_1)$ 和 $E(C_n)$ 分别表示一个碳原子和富勒烯 C_n 的能量。附表 S3.8 给出了计算得到的所有 80 个低能量结构的 E_b 值。如表所示， E_b 值随着 n 的增大而增大。附图 S3.1 表明，尽管未发现能隙值与 E_b 值之间存在确切的定量关系，但几乎所有考察到的异构体的能隙值都大于 1.20 eV。我们知道，动力学稳定性高的异构体通常具有大的能隙值。然而，异构体 C₃₆-00-1 和 C₄₈-00-11 却是例外，因为它们们的 E_b 值很高，但能隙值却很小。在富勒烯 C₃₀ 和 C₃₄ 中也存在类似的情形，其中有着最大 E_b 值的异构体的能隙值反而很小。这些结果表明，热力学稳定的富勒烯以及类富勒烯分子在动力学上未必是稳定的。这也正是我们在评估不同富勒烯异构体的可分离性时要把动力学因素也考虑在内的原因。与此相反的是，在富勒烯 C₃₂、C₃₈ 以及 C₅₀ 中，有着最大 E_b 值的异构体的能隙值也是很大的，说明它们在热力学和动力学上都是稳定的。值得注意的是，所有考察到的 C₃₂ 的异构体都表现出异常大的能隙值。C₃₂ 的基态结构 D_{4d}:20-15 的能隙值 (3.21 eV) 如此之大，甚至大于实验中含量最多的富勒烯—IPR-C₆₀ (在相同理论水平上的计算得到其能隙值为 2.76 eV)。异构体 D_{4d}:20-15 的高的均碳原子结合能以及大的能隙值使其与同组中其它异构体相比更有可能在实验中被优先分离出来。此外，我们从表 3.2 中可看到，大多数含四元环的非经典

异构体都有着相对大的能隙值，暗示着它们有着相对高的动力学稳定性。总之，我们在寻找可分离的富勒烯结构时应将热力学和动力学因素一并考虑在内。

3.3.3 芳香性

芳香性是我们考察多环 p-电子体系化学稳定性时应考虑的一个重要因素^[86,87]。芳香性分子的化学稳定性往往优于弱芳香性或非芳香性分子的稳定性。Hirsch 曾提出 $2(N+1)^2$ p-电子规则^[88-90]来评估三维球芳香性。作为评估芳香性的一个可靠参数，NICS 已被证明是一个可用于估测分子芳香性或反芳香性的重要指标^[91,92]。碳笼中心的 NICS 值有着与 ^3He 内部位移（一个在表征富勒烯及其衍生物时的重要的实验手段）相同的值^[93]。

为评估所有 80 个低能量异构体的总体芳香性，我们在 GIAO-B3LYP/6-31G* 水平上计算了这些碳笼中心的 NICS 值。附图 S3.2 展示了计算得到的每个异构体的 NICS 值与其 E_b 值之间的相互关系。如图所示，每个 C_n 下的最稳定的异构体的 NICS 值未必是大的负值，而且也未发现 NICS 值与 E_b 值之间存在确切的关系。从图中可以看到一个有趣的现象，即从 C_{32} 到 C_{40} ，异构体的 NICS 值随着 n 的增大呈现出逐渐递增的趋势，接着，从 C_{40} 到 C_{50} 又表现出一个逐渐递减的趋势。因此，除了 C_{38} 、 C_{40} 、 C_{42} 以及 C_{44} 的几个异构体，大多数被考察的结构有着负的 NICS 值，因而是芳香性的。由于 C_{32} 和 C_{50} 的价层电子 ($2(N+1)^2$ 个电子， N 分别为 3 和 4) 都是完全充满的，因此二者都属于“幻数”富勒烯家族，应表现出显著的芳香性。实际上它们也确实表现出异常大的 NICS 负值，这种增强的稳定性使得它们成为该区间富勒烯中的佼佼者。值得注意的是， C_{50} 的第二个最低能量的异构体 $C_{50-00-32}$ (含最少可能数目的 B_{55} 键) 的 NICS 值却是一个很小的负值，暗示出该结构的芳香性相对于另外 3 个异构体低，从而也合理地解释了它违反 PAPR 的原因。如附图 S3.1 所示， C_{32} 和 C_{50} 的独特性质与它们的能隙值很好的联系起来。 $C_{50-00-32}$ 的能隙值 (1.37eV) 明显小于其相邻异构体。因此， $C_{50-00-32}$ 的小的 NICS 负值以及相对窄的能隙共同表明了它具有较低的化学稳定性。这些结果可能有助于鉴别这些不同的异构体 (基于它们的 ^3He 内部位移)。

3.3.4 结构因素：球形和锥化角

除了由能隙和芳香性所反映出的电子效应外，我们也探讨了结构因素 (通过两个参数，即球形参数和锥化角) 对富勒烯稳定性的影响。首先，基于 B3LYP/6-31G* 水平上优化的结构，我们讨论了球形因素对所有 80 个低能量碳笼的稳定性的影响。SP^[83]可定义为：

$$SP = \left[\left(\frac{1}{A} - \frac{1}{B} \right)^2 + \left(\frac{1}{A} - \frac{1}{C} \right)^2 + \left(\frac{1}{B} - \frac{1}{C} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (3)$$

其中, A 、 B 以及 C 对应富勒烯异构体的转动常数 (单位为 GHz)。SP 是说明富勒烯总体球形的一个定量参数; 其数值从 0 (对应完美的球, 如 IPR- C_{60}) 到无穷 (对应于无限不规则的椭球)。SP 值越小, 说明相应结构越接近完美的球形。为比较不同尺寸富勒烯异构体的球形, 我们通过将 SP 值乘以其对应的转动常数的平均值的方法对 SP 进行了校正 (该方法是由 Alcamí 等人^[94]提出的)。由此产生的无量纲参数 (仍表示为 SP) 与所有 80 个低能量异构体的 E_b 值之间的关系已绘于附图 S3.3 中, 校正后的 SP 的完整数据也已在表 3.2 中给出。我们发现表 3.2 中的所有经典异构体的 SP 值与 Alcamí 等人的计算结果^[94]是完全一致的。附图 S3.3 表明, 这些低能量异构体的 SP 值几乎与 E_b 值或团簇的尺寸不相关, 尽管有些情况下, E_b 值最大的异构体的 SP 值也较小。有趣的是, 富勒烯 C_{32} 和 C_{50} 的低能量结构的 SP 值都小于其各自相邻的富勒烯组内异构体的 SP 值, 这与它们由完全充满的 p-电子价层导致的球芳香性的规律是一致的。 C_{50} -00-32 的较差的球形形状也可以解释它相对于 C_{50} -00-1 的较差的稳定性。

作为另一个评估空间张力的重要结构参数, 锥化角^[95,96] (PA, 定义为 p-轨道同邻近的 σ -键之间的夹角减去 90° 后的角度) 被广泛用于估测一个富勒烯笼上碳原子的局部活性。我们在 B3LYP/6-31G* 水平上计算出了所有 80 个低能量异构体的最大锥化角 (Max PA) 并在附图 S3.4 中绘制出了 Max PA 与 E_b 的关系图。如图所示, 尽管未发现 Max PA 与碳簇尺寸之间存在一个明显的关系, 但对一个给定尺寸的碳簇来说, 总体上, 锥化角随着结合能的增加而减小, 表明最大锥化角与相对能量是相关联的, 因此可以作为评估不同异构体相对稳定性的一个指标。除了 Max PA, 我们也计算出了考察的每个碳笼的平均锥化角 (APA) 来估测不同异构体的总体曲率。所有 80 个异构体的 APA 值与碳笼尺寸大小的关系已绘制与附图 S3.5 中。如图所示, 随着碳笼的增大, APA 值呈现出一个单调递减的趋势, 表明总体张力随着碳笼的增大而降低。

3.3.5 电子性质

为考察富勒烯 C_{30} - C_{50} 的每个 C_n 下最稳定异构体的电子性质, 我们在 B3LYP/6-31G* 水平上计算了它们的垂直电子亲和势 (VEA) 和垂直电离势 (VIP)。VEA 表示中性分子与其阴离子之间的能量差值, 而 VIP 表示阳离子与其中性分子之间的能量差值; 此二者都是基于优化的中性分子而计算得到的。注意 C_{30} 和 C_{36} 的最稳定异构体的基态均为三重态, 因此这里的数据都是基于它们各自的单重态的。在相同理论水平上计算出的 VEA、VIP 以及能隙值已列于附表 S3.9 中。附图 S3.6 绘出了这三个参数值相对于碳簇尺寸 n 的关系图。如附表 S3.9 所示, 这些低能量异构体的 VEA 值的范围从 C_{32} 的 1.61 eV 到 C_{30} 的 2.87 eV, 而 VIP 值则从 C_{36}

的 6.63 eV 到 C_{32} 的 7.75 eV。计算得到 IPR- C_{60} 的 VEA 和 VIP 值分别为 2.20 eV 和 6.90 eV。从附表 S3.9 中, 我们也可以看出, 除了 C_{32} , 大多数碳笼的 VEA 值都大于 IPR- C_{60} 的 VEA 值, 暗示出它们有良好的电子受体。另一方面, 大多数被考察异构体的 VIP 值都与 IPR- C_{60} 的 VIP 值相当, 尤其是 C_{32} 的 VIP 值是如此之大, 甚至比 IPR- C_{60} 的 VIP 值大将近 0.55 eV, 说明该结构较其它异构体更易失去电子。这些计算结果表明, 富勒烯既是良好的电子受体又是优良的电子供体, 这为它们在许多领域的应用奠定了基础。附图 S3.6 表明, C_{32} 和 C_{50} 的相对小的 VEA 值以及相对大的 VIP 值导致了它们在这 11 个最低能量异构体中有着相对较大的 HOMO-LUMO 能隙值, 这与它们相对高的稳定性是一致的。这些在电子性质方面的差异将有助于它们的实验鉴别以及实际应用的开发。

3.3.6 三个异构体富勒烯组 (C_{30} 、 C_{32} 以及 C_{46}) 的与温度相关的相对浓度

基于富勒烯的生成发生在高温下的事实, 熵的作用的显得非常显著, 这使得由熵-焓相互作用引起的稳定性变化成为了可能。由于这种情形在富勒烯中是很常见的, 电子能量本身此时已不能有效地预测一个富勒烯多异构体体系的相对稳定性。为考察三个有趣的异构体组 (即 C_{30} 、 C_{32} 和 C_{46}) 的热力学稳定性, 我们引入熵效应, 并通过吉布斯自由能项计算得到了一部分能量较低异构体的与温度相关的相对平衡浓度。而其它异构体的相对大的能量差值使得它们在富勒烯异构体分布中所占的比例几乎可以忽略, 因此本文未对这样的结构进行考察。异构体富勒烯组 C_{30} 、 C_{32} 和 C_{46} 的低能量异构体在与富勒烯的生成有关的一个较大的温度区间内的相对浓度图已分别绘于图 3.2(a)、(b)和(c)中。计算结果表明, 富勒烯异构体间的热力学平衡表现出很强的选择性。如图所示, 体系的基态结构未必仍是高温下含量最丰富的异构体, 而一些有着较大相对能量差值的结构的相对浓度随温度的升高变得越来越大, 甚至成为了高温下热力学最稳定的结构。

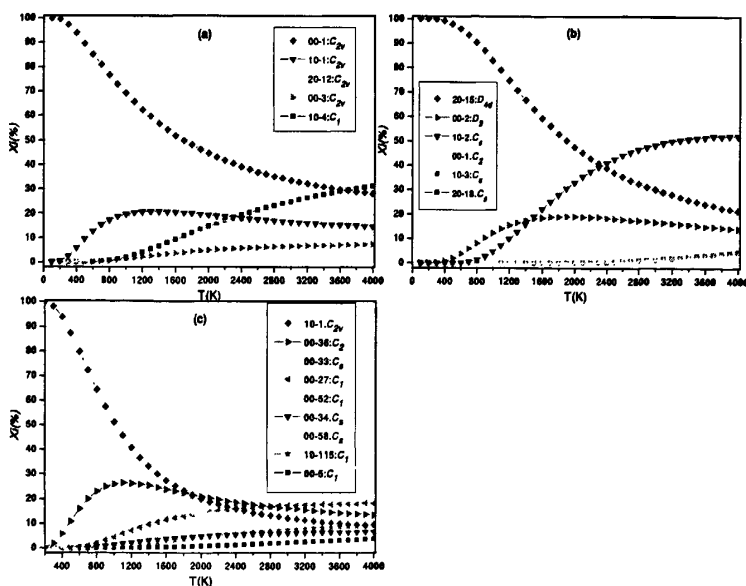


图 3.2 B3LYP/6-31G*水平上计算得到的富勒烯 C_{30} (a), C_{32} (b)以及 C_{46} (c)的低能量异构体的相对浓度图。

Figure 3.2 B3LYP/6-31G* relative concentrations of the lowest energy isomers of fullerene C_{30} (a), C_{32} (b) and C_{46} (c).

图 3.2(a)表示富勒烯 C_{30} 的异构体平衡相对浓度随温度的变化趋势图。结果显示, 尽管经典结构 C_{30} -00-1 (势能最低的异构体) 的相对浓度几乎在所考察的整个温度区间内都是最大的, 然而它的相对含量随温度的升高而逐渐地降低, 最终被一个非经典异构体 C_{30} -10-4 超过。而异构体 C_{30} -10-4 实际上是所考察的 5 个低能量异构体中能量最高的结构。这种稳定性变化发生在过高的温度下, 因此实验意义不大。在该温度区间内还存在 2 个相对浓度较大的非经典异构体, 即 C_{30} -10-1 和 C_{30} -20-12。前者的相对浓度一直增大到 1300 K 时的 20.7%; 后者的相对浓度稳步提高, 最终在 3700 K 时达到其最大值约为 18.8%。在温度为 2300 K 时, 有 3 个异构体表现出彼此相当的稳定性。相对浓度最少的异构体 C_{30} -00-3 在所考察的整个温度区间内的相对浓度值都小于 8.0%, 暗示出该结构的热力学稳定性较其它异构体低。

对于 C_{32} 来说(图 3.2(b)), 在所考察的温度区间内, 6 个低能量异构体中只有 3 个结构呈现出较大的相对浓度值。与 C_{30} 中的情形相似, 能量最低的异构体 C_{32} -20-15 的初始浓度是最大的, 然而随着温度的升高, 其相对浓度急剧下降, 最终在 2400 K 时被另一非经典结构 C_{32} -10-2 (第三个最低能量的异构体) 逆转。后者的相对浓度快速增加, 最终成为高温下含量最多的异构体。第三个含量较大的结构 C_{32} -00-2 的相对浓度平稳增加 (在 1450 K 时其相对浓度与 C_{32} -10-2 相等), 并最终在 1900K 时达到其最大相对浓度值—19.1%。相比之下, 另外 3 个异构体的相对含量在整个温度区间内都是较少的。我们注意到 Zhao 等人^[65]曾在几种理论水平上计算了富勒烯 C_{32} 的几个低能量异构体 (包括经典以及非经典异构体) 的热力学稳定性。将我们的计算结果与他们的相比较, 可发现除了一些微小的差异外, 本文确定的前 6 个低能量异构体及其相对能量值与他们的计算结果是一致的。而且, 本文计算得到的前 6 个低能量异构体的相对浓度结果总体上跟他们的结果也是一致的; 除了一个 D_3 对称的异构体 C_{32} -00-2, 我们预测的该异构体的相对浓度值比他们的计算结果略小。这些差异的产生可能是由于我们所采用的不同版本的计算软件, 在构建配分函数时用到的不同来源的数据, 以及所考察的不同数目的异构体导致的。

对于富勒烯 C_{46} , 本文共考察了 9 个异构体的平衡相对浓度随温度的变化趋势。如图 3.2(c)所示, 在温度较低时, 基态结构 C_{46} -10-1 的相对浓度无疑是最大的。然

而，随着温度的升高，振动配分函数的作用变得越来越显著，而基态项的作用不断减小，这共同导致了如图所示的异构体相对浓度随温度的变化趋势。事实上， $C_{46-10-1}$ 的相对浓度随着温度的升高而急剧降低，最终在较高温度下被 4 个较低能量的异构体超过（先是 $C_{46-00-36}$ ，接着是 $C_{46-00-52}$ 、 $C_{46-00-27}$ 以及 $C_{46-00-33}$ ）。值得说明的是，这些相对稳定性变化刚好发生在与实验合成富勒烯相关的温度区间内（2000-2900K）。第二个最低能量结构 $C_{46-00-36}$ 的相对含量一直增大到温度为 1100K 时的 26.5%。有趣的是，高温下浓度最大的异构体竟是第五个能量最低的异构体，即 $C_{46-00-52}$ 。如图 3.2(c) 所示，另外 4 个异构体的浓度值则相对较小，在考察的整个温度区间内均小于 10%。

总之，以上对三个异构体富勒烯体系热力学稳定性的研究表明，熵效应对这三个体系都有显著的影响。这种热效应对体系相对稳定性产生的显著影响是由势能项、转动和振动项、以及手性因素之间的复杂相互作用导致的。因此，在考察一个特定富勒烯体系的化学稳定性时，应把势能和熵的贡献都考虑在内。

3.3.7 富勒烯 $C_{30}-C_{50}$ 的最稳定异构体的光谱

为辅助实验中对不同的富勒烯结构进行的结构鉴别，本文模拟了富勒烯 $C_{30}-C_{50}$ 的 18 个最稳定异构体（基于它们的电子基态）的核磁共振光谱（在 GIAO-B3LYP/6-31G* 水平上）和红外光谱（在 B3LYP/6-31G* 水平上），并将它们分别绘制于图 3.3 和 3.4 中。

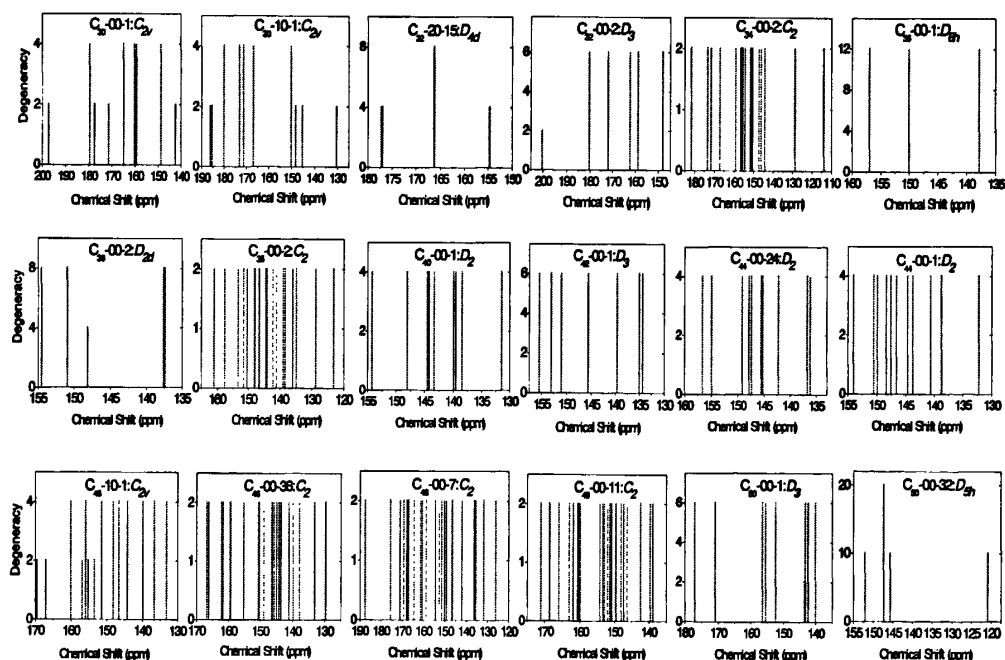


图3.3 模拟得到的富勒烯 $C_{30}-C_{50}$ 的18个最低能量异构体的碳原子的化学位移。

Figure 3.3 Predicted ^{13}C NMR spectra for the 18 lowest-energy isomers of fullerenes $\text{C}_{30}\text{-C}_{50}$.

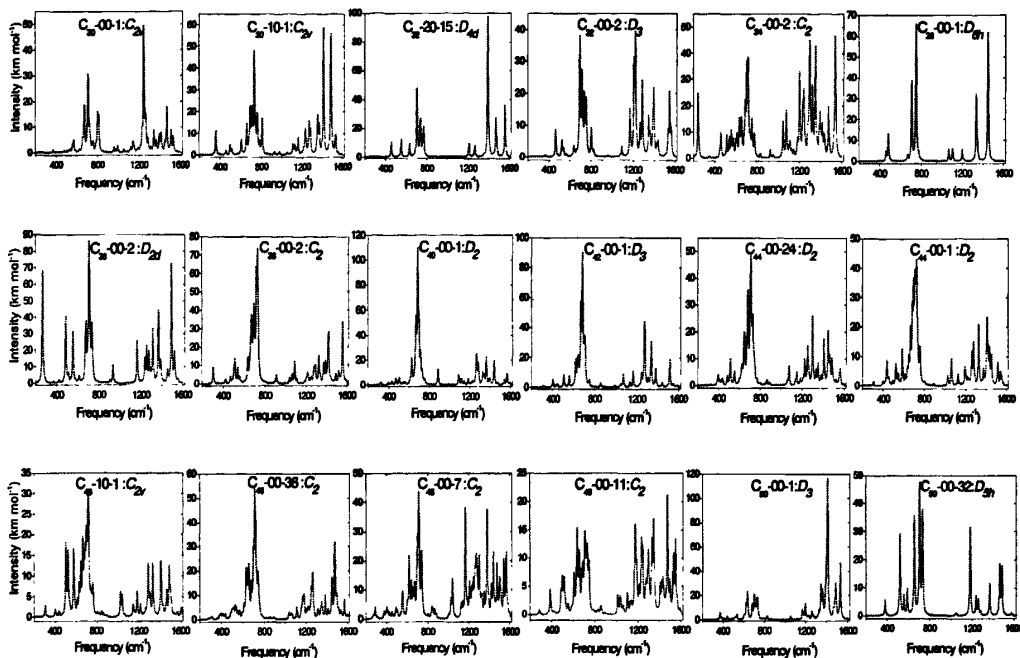


图3.4 模拟得到的富勒烯 $\text{C}_{30}\text{-C}_{50}$ 的18个最低能量异构体的碳原子的红外光谱图。

Figure 3.4 Predicted IR spectra for the 18 lowest-energy isomers of fullerenes $\text{C}_{30}\text{-C}_{50}$.

每个被考察的异构体的 ^{13}C 化学位移值都是以 C_{60} 的实验值^[97] ($\delta=143.15$ ppm) 为标准并做转换而得到的。计算得到的核磁数据已在附表 S3.10 中给出, 以便同实验数据比较。注意到 Sun 等人^[31]曾在 B3LYP/6-31G*水平上模拟富勒烯 $\text{C}_{38}\text{-C}_{50}$ 的能量最低异构体的 ^{13}C 核磁共振光谱。把我们模拟的该区间异构体的光谱图(图 3.3)与他们的结果相比较, 会发现二者非常一致。值得注意的是, 此处给出的 $\text{C}_{50}\text{-00-32}$ 的化学位移值是与“3.3.1”部分对应的能量较低的 $^1\text{A}_1'$ (B) 态相对应的。

图 3.4 给出了这些低能量异构体的模拟红外光谱图。如图所示, 所有的光谱图都可以大致分为两个主要的区域。第一个(在 $200\text{-}800\text{cm}^{-1}$ 附近)对应于碳笼的呼吸振动模式, 第二个(约在 $1000\text{-}1600\text{cm}^{-1}$ 附近)主要是 C-C 键的伸缩振动。对图 3.4 中的光谱图进行进一步的分析发现, 在 $\text{C}_{30}\text{-C}_{34}$ 范围内的低能量结构的 C-C 键伸缩振动模式的强度比碳笼的呼吸振动模式的强度强, 而在 $\text{C}_{36}\text{-C}_{50}$ 范围内的低能量结构的呼吸振动模式却比 C-C 伸缩振动模式强(异构体 $\text{C}_{48}\text{-00-11}$ 和 $\text{C}_{50}\text{-00-1}$ 除外)。我们期待这些模拟结果能够为今后实验中表征不同的异构体起到辅助作用。

3.4 讨论

正如在“3.3.1”部分所阐述的,非经典富勒烯异构体的稳定性随着碳笼尺寸从 C_{30} 增大到 C_{50} 而表现出一些有趣的行为。在这一部分,我们将详细探讨小富勒烯中非经典异构体较经典异构体在化学稳定性方面表现出强的竞争性的潜在因素。

从拓扑学角度来说,一个封闭的多面体可以由从三元环到八元环甚至更大的多边形构建而成。然而,从稳定性角度看,三元环中存在严重的 σ -张力^[98],因此将三元环引入一个多面体碳笼是相当不利的。而根据欧拉定理,每引入一个四元环,尽管将相应地增加一定的局部张力,但同时会减少 2 个五元环,因此可能会减少热力学上不利的 B_{55} 键的数量。众所周知,小富勒烯中不可避免地存在很多 B_{55} 键,这在很大程度上降低了相应结构的稳定性。从这个意义上说,一些含四元环的异构体可能会在稳定性上成为它们对应的经典异构体的强有力的竞争者。但四元环的数量应受到严格限制,因为四元环中的张力也是很显著的。因此,只有含 1-2 个四元环的非经典异构体才可能是潜在的低能量结构。随着碳笼尺寸的逐渐增大,越来越多的六元环被引入富勒烯的碳骨架中,这不仅使五元环更充分地相互远离从而减少 B_{55} 键的数目,而且会增强体系电子的 p-离域性,因此使得相应的碳笼得以稳定下来。在这种情况下,四元环中固有的局部张力作为体系的一个不稳定因素变得越来越明显,因此随着碳笼尺寸的增加,含四元环的低能量异构体所占的比例逐渐减少,这也解释了附表 S3.7 中所示的统计结果。

另一方面,七元环或更大多边形的引入将不可避免地使体系引入更多的张力环,同时将减少六元环的数目,这反过来可能导致引入更多不利的 B_{44} 、 B_{45} 以及 B_{55} 键并进一步降低 p 电子离域的稳定化作用。这对小富勒烯碳笼的稳定性是相当不利的(正如附表 S3.7 所示)。然而,随着碳笼的尺寸的增大,越来越多的六元环被引入到碳骨架中,使得张力大的五元环得到相互分离,同时增强了体系电子的 p-离域性,因此使得相应的碳笼得以稳定下来。此时,若引入七元环并将其与五元环相邻,局部空间张力将得到有效地释放,因此,随着碳笼尺寸的增大,含七元环的异构体可能在稳定性上变得越来越有竞争力。同含四元环的异构体类似,七元环的数量也应受到严格限制,因为过多的七元环将导致体系引入过多的张力环,并同时减少更多的六元环,这将降低相应异构体的稳定性。这些结构和电子方面的效应很好地解释了附表 S3.7 所示的总体趋势。

3.5 结论

本文在 PM3、HF/3-21G 以及 B3LYP/6-31G*水平上对从 C_{30} 到 C_{50} 的小富勒烯(包括经典以及非经典异构体)进行了一个系统的理论研究。计算表明大多数异构体都有着闭壳层的电子基态,只有少数异构体有着开壳层的三重基态。经典异

构体总体上遵循五元环邻接处罚规则,并有着最低的能量。然而,含 1-2 个四元环的非经典异构体表现出与它们的经典异构体相当的化学稳定性。其中,三个异构体,即 C_{30} -10-1、 C_{32} -20-15 和 C_{46} -10-1 的稳定性甚至高于与它们对应的最稳定的经典结构的稳定性。同时发现许多含 1 个七元环的非经典结构违反五元环邻接处罚规则,因为它们的能量比含更少 B_{55} 键的经典异构体的能量还低。进一步分析发现,含 1-2 个四元环的非经典异构体在较小富勒烯 C_{30} 、 C_{32} 和 C_{34} 中占很大的比例,但随着碳笼的尺寸的增大,含四元环的结构逐渐减少,而含 1 个七元环的非经典结构在稳定性上逐渐变得更有竞争力。一个有趣的现象是,大多数含 1-2 个四元环的非经典结构表现出异常大的 HOMO-LUMO 能隙值,这暗示出它们独特的动力学稳定性。 D_{4d} -对称的异构体 C_{32} -20-15 有着相当大的能隙,甚至比实验中分离出的产量最大的富勒烯-IPR- C_{60} 的能隙值还大。

此外,本文考察了三个有趣的异构体体系(即 C_{30} 、 C_{32} 和 C_{46}) 在异构体间热力学平衡条件下基于吉布斯函数的相对热力学稳定性。最后,模拟了 18 个最低能量结构的核磁共振光谱和红外光谱,以便对它们的实验鉴定提供一个理论基础。

总之,先前以及本文的计算结果表明,一些非经典富勒烯异构体不仅在理论上是可实现的,而且在实验中也是可得到的,向我们展现了它们蓬勃的生机和活力。它们翻开了碳富勒烯研究的新的一页,引领我们进入了一个更加生机勃勃的迷人的团簇材料世界。

参考文献

- [1] Kroto H. W., Heath J. R., O' Brien S. C., Curl R. F., Smalley R. E., C_{60} : Buckminsterfullerene. *Nature* 1985, 318: 162-163.
- [2] Diederich F., Thilgen C., Covalent fullerene chemistry. *Science* 1996, 271: 317-323.
- [3] Hornbaker D. J., Kahng S. J., Misra S., Smith B. W., Johnson A. T., Mele E. J., Luzzi D. E., Yazdani A., Mapping the one-dimensional electronic states of nanotube peapod structures. *Science* 2002, 295: 828-831.
- [4] Mickelson W., Aloni S., Han W. Q., Cumings J., Zettl A., Packing C_{60} in boron nitride nanotubes. *Science* 2003, 300: 467-469.
- [5] Holczer K., Klein O., Huang S. M., Kaner R. B., Fu K. J., Whetten R. L., Diederich F., Alkali-fulleride superconductors: synthesis, composition, and diamagnetic shielding. *Science* 1991, 252: 1154-1157.
- [6] Pekker S., Janossy A., Mihaly L., Chauvet O., Carrard M., Forro L.,

- Single-crystalline (KC₆₀)_n: a conducting linear alkali fulleride polymer. *Science* 1994, 265: 1077-1078.
- [7] Dinnebier R. E., Gunnarsson O., Brumm H., Koch E., Stephens P. W., Huq A., Jansen M., Structure of haloform intercalated C₆₀ and its influence on superconductive properties. *Science* 2002, 296: 109-113.
- [8] Kroto H. W., The Stability of the fullerene C_n, with n = 24, 28, 32, 36, 50, 60 and 70. *Nature* 1987, 329: 529-531.
- [9] Campbell E. E. B., Fowler P. W., Mitchell D., Zerbetto F., Increasing cost of pentagon adjacency for larger fullerenes. *Chem. Phys. Lett.* 1996, 250: 544-548.
- [10] Albertazzi E., Domene C., Fowler P. W., Heine T., Seifert G., Van Alsenoy C., Zerbetto F., Pentagon adjacency as a determinant of fullerene stability. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1999, 1: 2913-2918.
- [11] Díaz-Tendero S., Martín F., Alcamí M., Structure and electronic properties of fullerenes C₅₂⁹⁺: Is C₅₂²⁺ an exception to the pentagon adjacency penalty rule? *ChemPhysChem* 2005, 6: 92-100.
- [12] Diederich F., Ettl R., Rubin Y., Whetten R. L., Beck R., Alvarez M., Anz S., Sensharma D., Wudl F., Khemani K. C., Koch A., The higher fullerenes: isolation and characterization of C₇₆, C₈₄, C₉₀, C₉₄, and C₇₀O, an oxide of D_{5h}-C₇₀. *Science* 1991, 252: 548-551.
- [13] Ettl R., Chao I., Diederich F., Whetten R. L., Isolation of C₇₆, a chiral (D₂) allotrope of carbon. *Nature* 1991, 353: 149-153.
- [14] Kikuchi K., Nakahara N., Wakabayashi T., Suzuki S., Shiromaru H., Miyake Y., Saito K., Ikemoto I., Kainosho M., Achiba Y., NMR characterization of isomers of C₇₈, C₈₂ and C₈₄ fullerenes. *Nature* 1992, 357: 142-145.
- [15] Hennrich F. H., Michel R. H., Fischer A., Richard-Schneider S., Gilb S., Kappes M. M., Fuchs D., Bürk M., Kobayashi K., Nagase S., Isolation and characterization of C₈₀. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1996, 35: 1732-1734.
- [16] Wang C. R., Sugai T., Kai T., Tomiyama T., Shinohara H., Production and isolation of an ellipsoidal C₈₀ fullerene. *Chem. Commun.* 2000, 557-558.
- [17] Zalibera M., Popov A. A., Kalbac M., Rapta P., Dunsch L., The extended view on

- the empty $C_2(3)-C_{82}$ fullerene: isolation, spectroscopic, electrochemical, and spectroelectrochemical characterization and DFT calculations. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*: 9960-9967.
- [18] Crassous J., Rivera J., Fender N. S., Shu L., Echegoyen L., Thilgen C., Herrmann A., Diederich, F., Chemistry of C_{84} : separation of three constitutional isomers and optical resolution of D_2-C_{84} by using the "Bingel-Retro-Bingel" strategy. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*: 1613-1617.
- [19] Dennis T. J. S., Kai T., Tomiyama T., Shinohara H., Isolation and characterisation of the two major isomers of [84]fullerene (C_{84}). *Chem. Commun.* **1998**, 619-620.
- [20] Wang G. W., Saunders M., Khong A., Cross R. J., A new method for separating the isomeric C_{84} fullerenes. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*: 3216-3217.
- [21] Yang H., Beavers C. M., Wang Z. M., Jiang A., Liu Z. Y., Jin H. X., Mercado B. Q., Olmstead M. M., Balch A. L., Isolation of a small carbon nanotube: the surprising appearance of $D_{5h}(1)-C_{90}$. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*: 886-890.
- [22] Piskoti C., Yarger J., Zettl A., C_{36} , a new carbon solid. *Nature* **1998**, *393*: 771-774.
- [23] Prinzbach H., Weiler A., Landenberger P., Wahl F., Wörth J., Scott L. T., Gelmont M., Olevano D., Issendorff B. v., Gas-phase production and photoelectron spectroscopy of the smallest fullerene, C_{20} . *Nature* **2000**, *407*: 60-63.
- [24] Xie S. Y., Gao F., Lu X., Huang R. B., Wang C. R., Zhang X., Liu M. L., Deng S. L., Zheng L. S., Capturing the labile fullerene[50] as $C_{50}Cl_{10}$. *Science* **2004**, *304*: 699-699.
- [25] Tan Y. Z., Han X., Wu X., Meng Y. Y., Zhu F., Qian Z. Z., Liao Z. J., Chen M. H., Lu X., Xie S. Y., Huang R. B., Zheng. L. S., An entrant of smaller fullerene: C_{56} captured by chlorines and aligned in linear chains. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*: 15240-15241.
- [26] Tan Y. Z., Li J., Zhu F., Han X., Jiang W. S., Huang R. B., Zheng Z. P., Qian Z. Z., Chen R. T., Liao Z. J., Xie S. Y., Lu X., Zheng. L. S., Chlorofullerenes featuring triple sequentially fused pentagons. *Nat. Chem.* **2010**, *2*: 269-273.
- [27] Zhang B. L., Wang C. Z., Ho K. M., Xu C. H., Chan C. T., The geometry of small fullerene cages: C_{20} to C_{70} . *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*: 5007-5011.

- [28] Paulus B., Electronic and structural properties of the cage-like molecules C_{20} to C_{36} . *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, 5: 3364-3367.
- [29] Malolepsza E., Witek H. A., Irle S., Comparison of geometric, electronic, and vibrational properties for isomers of small fullerenes C_{20} - C_{36} . *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111: 6649-6657.
- [30] Lu X., Chen Z. F., Thiel W., Schleyer P. v. R., Huang R. B., Zheng L. S., Properties of fullerene[50] and D_{5h} decachlorofullerene[50]: a computational study. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126: 14871-14878.
- [31] Sun G. Y., Nicklaus M. C., Xie R. H., Structure, stability, and NMR properties of lower fullerenes C_{38} - C_{50} and azafullerene $C_{44}N_6$. *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109: 4617-4622.
- [32] Lu X., Chen Z. F., Curved Pi-conjugation, aromaticity, and the related chemistry of small fullerenes ($<C_{60}$) and single-walled carbon nanotubes. *Chem. Rev.* **2005**, 105: 3643-3696.
- [33] Shao N., Gao Y., Zeng X. C., Search for lowest-energy fullerenes 2: C_{38} to C_{80} and C_{112} to C_{120} . *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111: 17671-17677.
- [34] Murry R. L., Strout D. L., Odom G. K., Scuseria G. E., Role of sp^3 carbon and 7-membered rings in fullerene annealing and fragmentation. *Nature* **1993**, 366: 665-667.
- [35] Gao Y. D., Herndon W. C., Fullerenes with four-membered rings. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115: 8459-8460.
- [36] Dunlap B. I., Taylor R., Octahedral C_{48} and uniform strain. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98: 11018-11019.
- [37] Babic D., Trinajstic N., Stability of fullerenes with four-membered rings. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 237: 239-245.
- [38] Slanina Z., Lee S. L., A 4/6/8 structural pattern: computations on C_{48} . *Fullerene Sci. Technol.* **1995**, 3: 151-161.
- [39] Fowler P. W., Heine T., Mitchell D., Orlandi G., Schmidt R., Seifert G., Zerbetto F., Energetics of fullerenes with heptagonal rings. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1996**, 92: 2203-2210.

- [40]Fowler P. W., Heine T., Manolopoulos D. E., Mitchell D., Orlandi G., Schmidt R., Seifert G., Zerbetto F., Energetics of fullerenes with four-membered rings. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100: 6984-6991.
- [41]Ayuela A., Fowler P. W., Mitchell D., Schmidt R., Seifert G., Zerbetto F., C_{62} : theoretical evidence for a nonclassical fullerene with a heptagonal ring. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100: 15634-15636.
- [42]Ceulemans A., Compemolle S., Delabie A., Somers K., Chibotaru L. F., Fowler P. W., Marganska M. J., Szopa M., Electronic structure of polyhedral carbon cages consisting of hexagons and triangles. *Phys. Rev. B* **2002**, 65: 115412.
- [43]Hernández E., Ordejón P., Terrones H., Fullerene growth and the role of nonclassical isomers. *Phys. Rev. B* **2001**, 63: 193403.
- [44]Qian W. Y., Chuang S. C., Amador R. B., Jarrosson T., Sander M., Pieniazek S., Khan S. I., Rubin Y., Synthesis of stable derivatives of C_{62} : the first nonclassical fullerene incorporating a four-membered ring. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125: 2066-2067.
- [45]Troshin P. A., Avent A. G., Darwish A. D., Martsinovich N., Abdul-Sada A. K., Street J. M., Taylor R., Isolation of two seven-membered ring C_{58} fullerene derivatives: $C_{58}F_{17}CF_3$ and $C_{58}F_{18}$. *Science* **2005**, 309: 278-281.
- [46]Ioffe I. N., Chen C. B., Yang S. F., Sidorov L. N., Kemnitz E., Troyanov S. I., Chlorination of C_{86} to $C_{84}Cl_{32}$ with nonclassical heptagon-containing fullerene cage formed by cage shrinkage. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49: 1-5.
- [47]Lu G. L., Yuan Y. B., Deng K. M., Wu H. P., Yang J. L., Wang X., Density-Functional energetics and frontier orbitals analysis for the derivatives of the nonclassical four-membered ring fullerene C_{62} . *Chem. Phys. Lett.* **2006**, 424: 142-145.
- [48]Cui Y. H., Chen D. L., Tian W. Q., Feng J. K., Structures, stabilities, and electronic and optical properties of C_{62} fullerene isomers. *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111: 7933-7939.
- [49]Chen D. L., Tian W. Q., Feng J. K., Sun C. C., Search for more stable $C_{58}X_{18}$ isomers: stabilities and electronic properties of seven-membered ring $C_{58}X_{18}$ fullerene derivatives (X=H, F, and Cl). *J. Phys. Chem. B* **2007**, 111: 5167-5173.

- [50]Chen D. L., Tian W. Q., Feng J. K., Sun C. C., Structures, stabilities, and electronic and optical properties of C_{58} fullerene isomers, ions, and metallofullerenes. *ChemPhysChem* 2007, 8: 1029-1036.
- [51]An W., Shao N., Bulusu S., Zeng X. C., *Ab Initio* calculation of carbon clusters. II. relative stabilities of fullerene and nonfullerene C_{24} . *J. Chem. Phys.* 2008, 128: 084301.
- [52]Killblane C., Gao Y., Shao N., Zeng X. C., Search for lowest-energy nonclassical fullerenes III: C_{22} . *J. Phys. Chem. A* 2009, 113: 8839-8844.
- [53]An J., Gan L. H., Zhao J. Q., Li R., A global search for the lowest energy isomer of C_{26} . *J. Chem. Phys.* 2010, 132: 154304.
- [54]Gan L. H., Zhao J. Q., Hui Q., Nonclassical fullerenes with a heptagon violating the pentagon adjacency penalty rule. *J. Comput. Chem.* 2010, 31: 1715-1721.
- [55]<<http://www.mathematik.uni-bielefeld.de/~CaGe/>>.
- [56]Gan L. H., Liu J., Hui Q., Shao S. Q., Liu Z. H., General geometrical rule for stability of carbon polyhedra. *Chem. Phys. Lett.* 2009, 472: 224-227.
- [57]Frisch M. J., et al, Gaussian 03, Revision B.03, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
- [58]Slanina Z., Equilibrium isomeric mixtures: potential energy hypersurfaces as the origin of the overall thermodynamics and kinetics. *Int. Rev. Phys. Chem.* 1987, 6: 251-267.
- [59]Guo T., Diener M. D., Chai Y., Alford M. J., Haufler R. E., McClure S. M., Ohno T., Weaver J. H., Scuseria G. E., Smalley R. E., Uranium stabilization of C_{28} : A tetravalent fullerene. *Science* 1992, 257: 1661-1664.
- [60]Feyereisen M., Gutowski M., Simons J., Almlöf J., Relative stabilities of fullerene, cumulene, and polyacetylene structures for C_n : $n=18-60$. *J. Chem. Phys.* 1992, 96: 2926-2932.
- [61]Guo T., Smalley R. E., Scuseria G. E., *Ab Initio* theoretical predictions of C_{28} , $C_{28}H_4$, $C_{28}F_4$, $(Ti@C_{28})H_4$, and $M@C_{28}$ ($M= Mg, Al, Si, S, Ca, Sc, Ti, Ge, Zr,$ and Sn). *J. Chem. Phys.* 1993, 99: 352-359.
- [62]Martin J. M. L., C_{28} : the smallest stable fullerene? *Chem. Phys. Lett.* 1996, 255: 1-6.

- [63] Kietzmann H., Rochow R., Ganteför G., Eberhardt W., Vietze K., Seifert G., Fowler P. W., Electronic structure of small fullerenes: evidence for the high stability of C_{32} . *Phys. Rev. Lett.* **1998**, 81: 5378-5381.
- [64] Chang Y. F., Jalbout A. F., Zhang J. P., Su Z. M., Wang R. S., Theoretical study on C_{32} fullerenes and derivatives. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, 428: 148-151.
- [65] Zhao X., Slanina Z., Ozawa M., Osawa E., C_{32} : Computations of low-energy cages with four-membered rings. *Fullerene Sci. Technol.* **2000**, 8: 595-613.
- [66] Grossman J. C., Côté M., Louie S. G., Cohen M. L., Electronic and structural properties of molecular C_{36} . *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 284: 344-349.
- [67] Slanina Z., Zhao X., Osawa E., C_{36} Fullerenes and quasi-fullerenes: computational search through 598 cages. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 290: 311-315.
- [68] Halac E., Burgos E., Bonadeo H., Molecular structure and dynamical properties of C_{36} : a semi-empirical calculation. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 299: 64-68.
- [69] Jagadeesh M. N., Chandrasekhar J., Computational studies on C_{36} and its dimer. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 305: 298-302.
- [70] Fowler P. W., Heine T., Rogers K. M., Sandall J. P. B., Seifert G., Zerbetto F., C_{36} , a hexavalent building block for fullerene compounds and solids. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 300: 369-378.
- [71] Fowler P. W., Mitchell D., Zerbetto F., C_{36} : the best fullerene for covalent bonding. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121: 3218-3219.
- [72] Chen Z. F., Jiao H. J., Hirsch A., Thiel W., Fullerenes C_{36}^n ($n=0, 2+, 2-$) and their B- and N-doped analogues. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 329: 47-51.
- [73] Ito A., Monobe T., Yoshii T., Tanaka K., Do C_{36} and $C_{36}H_6$ molecules have $[36-D_{6h}]$ fullerene structure? *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 328: 32-38.
- [74] Slanina Z., Uhlík F., Zhao X., Osawa E., Enthalpy-entropy interplay for C_{36} cages: B3LYP/6-31G* calculations. *J. Chem. Phys.* **2000**, 113: 4933-4937.
- [75] Yuan L. F., Yang J. L., Deng K., Zhu Q. S., A first-principles study on the structural and electronic properties of C_{36} molecules. *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104: 6666-6671.
- [76] Bakowies D., Thiel W., MNDO study of large carbon clusters. *J. Am. Chem. Soc.*

- 1991, 113: 3704-3714.
- [77]Chen Z. F., Jiao H. J., Bühl M., Hirsch A., Thiel W., Theoretical investigation into structures and magnetic properties of smaller fullerenes and their heteroanalogues. *Theor. Chem. Acc.* 2001, 106: 352-363.
- [78]El-Barbary A. A., Lebda H. I., Kamel M. A., The high conductivity of defect fullerene C₄₀ cage. *Comput. Mater. Sci.* 2009, 46: 128-132.
- [79]Wu H. S., Xu X. H., Jiao H. J., Structure and stability of C₄₈ fullerenes. *J. Phys. Chem. A* 2004, 108: 3813-3816.
- [80]Zhechkov L., Heine T., Seifert G., D_{5h} C₅₀ fullerene: a building block for oligomers and solids? *J. Phys. Chem. A* 2004, 108: 11733-11739.
- [81]Chen Z. F., The smaller fullerene C₅₀ isolated as C₅₀Cl₁₀. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, 43: 4690-4691.
- [82]Zhao X., On the structure and relative stability of C₅₀ fullerenes. *J. Phys. Chem. B* 2005, 109: 5267-5272.
- [83]Díaz-Tendero S., Alcamí M., Martín F., Fullerene C₅₀: sphericity takes over, not strain. *Chem. Phys. Lett.* 2005, 407: 153-158.
- [84]Tian W. Q., Feng J. K., Wang Y. A., Aoki Y., Search for suitable approximation methods for fullerene structure and relative stability studies: case study with C₅₀. *J. Chem. Phys.* 2006, 125: 094105.
- [85]Xu Z. J., Han J. G., Zhu Z. Y., Zhang W., Valence of D_{5h} C₅₀ fullerene. *J. Phys. Chem. A* 2007, 111: 656-665.
- [86]Schleyer P. v. R., Maerker C., Dransfeld A., Jiao H. J., Hommes N. J. R. v. E., Nucleus-independent chemical shifts: a simple and efficient aromaticity probe. *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118: 6317-6318.
- [87]Bühl M., Hirsch A., Spherical aromaticity of fullerenes. *Chem. Rev.* 2001, 101: 1153-1183.
- [88]Hirsch A., Chen Z. F., Jiao H. J., Spherical aromaticity in I_h symmetrical fullerenes: the 2(N+1)² rule. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000, 39: 3915-3917.
- [89]Hirsch A., Chen Z. F., Jiao H. J., Spherical aromaticity of inorganic cage molecules. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001, 40: 2834-2838.

- [90]Chen Z. F., Jiao H. J., Hirsch A., Thiel W., The $2(N+1)^2$ rule for spherical aromaticity: further validation. *J. Mol. Model.* **2001**, 7: 161-163.
- [91]King R. B., Heine T., Corminboeuf C., Schleyer P. v. R., Antiaromaticity in bare deltahedral silicon clusters satisfying Wade's and Hirsch's rules: an apparent correlation of antiaromaticity with high symmetry. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126: 430-431.
- [92]Wannere C. S., Corminboeuf C., Wang Z. X., Wodrich M. D., King R. B., Schleyer P. v. R., Evidence for d orbital aromaticity in square planar coinage metal clusters. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127: 5701-5705.
- [93]Saunders M., Jiménez-vázquez H. A., Cross R. J., Mroczkowski S., Freedberg D. I., Anet F. A. L., Probing the interior of fullerenes by ^3He NMR spectroscopy of endohedral $^3\text{He}@C_{60}$ and $^3\text{He}@C_{70}$. *Nature* **1994**, 367: 256-258.
- [94]Alcamí M., Sánchez G., Díaz-Tendero S., Wang Y., Martín F., Structural patterns in fullerenes showing adjacent pentagons: C_{20} to C_{72} . *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2007**, 7: 1329-1338.
- [95]Haddon R. C., p-orbital conjugation and rehybridization in bridged annulenes and deformed molecules in general: p-orbital axis vector analysis. *Pure Appl. Chem.* **1986**, 58: 137-142.
- [96]Haddon R. C., Chemistry of the fullerenes: the manifestation of strain in a class of continuous aromatic molecules. *Science* **1993**, 261: 1545-1550.
- [97]Avent A. G., Dubois D., Pénicaud A., Taylor R., The minor isomers and IR spectrum of [84]fullerene. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1997**, 1907-1910.
- [98]Schmalz T. G., Seitz W. A., Klein D. J., Hite G. E., Elemental carbon cages. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110: 1113-1127.

附表 S3.1 富勒烯 C₃₀-C₅₀ 的一些挑选出的低能量异构体的相对能量 (ΔE , kcal/mol):

左表: PM3 水平上优化得到的相对能量在 50 kcal/mol 内的 276 个低能量异构体在 HF/3-21G 水平上优化得到的相对能量;

右表: HF/3-21G 上水平优化得到的相对能量在 30 kcal/mol 内的 80 个低能量异构体在 B3LYP/6-31G* 水平上优化得到的相对能量。

Table S3.1 Relative energies (ΔE , in kcal/mol) of some selected low-lying isomers of fullerenes ranging from C₃₀ to C₅₀:

Left Table: HF relative energies of the 276 low-lying structures from PM3 with relative energy (ΔE) within 50 kcal/mol;

Right Table: DFT relative energies of the 80 low-lying structures from HF/3-21G with relative energy (ΔE) within 30 kcal/mol.

C _n	#of isomers ^[a]	Isomers	ΔE	C _n	#of isomers ^[b]	Isomers	ΔE
C ₃₀	11/64	10-1	0.00	C ₃₀	5/11	00-1*	0.00
		00-1	5.74			10-1	0.30
		20-12	13.88			20-12	4.15
		00-3	17.70			00-3	5.67
		10-4	25.01			10-4*	9.53
		20-20	32.67				
		20-16	36.06				
		10-2	39.07				
		20-21	41.17				
		20-22	46.64				
C ₃₂	6/119	20-15	0.00	C ₃₂	6/6	20-15	0.00
		00-2	8.50			00-2	3.99
		10-2	16.00			10-2	10.02
		00-1	38.68			00-1	29.94
		10-3	40.23			10-3	33.79
		20-18	48.12			20-18	33.86
C ₃₄	39/184	00-2	0.00	C ₃₄	12/39	00-2	0.00
		00-5	4.68			10-3	7.92
		10-3	4.74			20-4	13.49
		20-4	7.11			10-6	13.55
		20-30	7.75			01-2*	14.42
		10-1	16.42			00-5	15.28
		10-4	18.59			20-30	16.17
		01-2	21.14			10-1	19.04
		10-6	24.56			10-4	20.69
		10-7	26.24			10-2	30.57
		00-4	26.99			00-4	30.85

第三章 引入四元环或七元环的小富勒烯的结构与稳定性

		10-2	28.26			10-7	36.18
		20-43	30.99				
		20-3	31.26				
		00-1	33.42				
		00-3	33.95				
		10-21	34.89				
		20-39	35.24				
		20-28	39.19				
		01-4	39.49				
		20-35	41.03				
		20-36	42.74				
		10-19	43.75				
		10-9	44.99				
		01-1	45.62				
		20-41	45.72				
		20-70	46.19				
		10-8	46.22				
		20-73	47.61				
		10-27	49.40				
		20-40	50.57				
		20-29	50.67				
		10-22	51.23				
		20-62	51.60				
		20-42	52.41				
		20-50	55.81				
		20-58	59.15				
		20-34	59.57				
		20-103	60.92				
C ₃₆	16/324	00-2	0.00	C ₃₆	9/16	00-1*	0.00
		00-3	1.43			00-2	0.27
		00-6	9.25			00-6	7.36
		10-17	12.28			00-3	7.69
		00-11	19.66			00-10	13.67
		00-10	21.15			10-6	18.45
		10-6	24.25			10-17	20.95
		00-1	25.79			00-4	24.97
		00-4	28.81			00-11	32.73
		10-5	33.03				
		00-5	34.71				
		20-11	38.26				
		20-42	42.56				
		10-8	43.35				
		20-36	43.50				
		10-2	50.77				
C ₃₈	17/502	00-2	0.00	C ₃₈	4/17	00-2	0.00

西南大学硕士学位论文

		10-1	10.70			10-1	8.97
		10-2	15.37			10-2	9.90
		00-6	20.14			00-6	18.99
		00-12	30.07				
		10-3	32.46				
		20-23	33.68				
		00-3	34.37				
		10-24	39.91				
		10-22	45.21				
		00-1	47.89				
		10-7	49.18				
		00-5	49.32				
		20-24	52.74				
		10-26	53.14				
		10-55	53.95				
		01-7	55.65				
C ₄₀	20/839	00-1	0.00	C ₄₀	4/20	00-1	0.00
		00-4	8.14			00-4	10.71
		10-5	17.02			10-5	14.55
		00-32	22.77			00-32	16.06
		20-3	31.33				
		00-3	35.79				
		20-2	36.74				
		00-33	38.09				
		10-3	39.68				
		10-35	41.47				
		20-6	41.85				
		20-1	43.63				
		00-9	44.12				
		01-1	46.34				
		10-2	47.58				
		00-30	49.42				
		00-7	49.69				
		01-31	53.08				
		00-2	53.26				
		01-2	55.79				
C ₄₂	15/1287	00-1	0.00	C ₄₂	1/15	00-1	0.00
		00-8	30.89				
		10-1	36.37				
		00-12	43.51				
		00-9	44.57				
		00-5	44.83				
		00-4	46.49				
		10-3	46.55				
		01-8	46.88				

第三章 引入四元环或七元环的小富勒烯的结构与稳定性

		01-46	48.49				
		01-47	50.36				
		10-223	50.39				
		20-15	51.26				
		10-28	53.63				
		00-7	53.98				
C₄₄	17/2068	00-24	0.00	C₄₄	6/17	00-24	0.00
		00-1	2.14			00-1	0.61
		00-20	25.21			00-4	7.90
		00-6	25.98			00-46	14.95
		00-4	26.50			00-6	19.16
		00-46	27.00			00-20	20.71
		10-7	39.84				
		00-12	44.79				
		01-38	46.64				
		10-43	48.98				
		00-21	49.05				
		00-7	50.99				
		00-5	51.49				
		01-18	51.58				
		00-31	53.50				
		00-30	55.23				
		00-2	55.93				
C₄₆	43/3161	10-1	0.00	C₄₆	9/43	10-1	0.00
		00-36	5.68			00-36	3.00
		00-33	7.06			00-33	5.09
		00-34	13.99			00-27	8.84
		10-115	16.99			00-34	9.09
		00-27	19.85			00-52	9.22
		00-52	24.40			00-58	10.44
		00-58	24.97			10-115	12.38
		00-5	29.68			00-5	20.75
		01-111	31.99				
		10-92	33.88				
		10-2	34.63				
		01-53	35.24				
		00-4	35.83				
		00-35	37.48				
		10-116	37.62				
		01-105	38.98				
		10-3	40.48				
		00-28	40.55				
		10-44	43.11				
		10-201	44.24				
		10-19	44.74				

西南大学硕士学位论文

		00-15	45.94				
		00-14	46.11				
		10-22	46.63				
		00-12	48.24				
		10-97	48.91				
		10-41	49.14				
		00-20	50.00				
		01-1	50.21				
		00-9	50.56				
		01-182	51.51				
		10-29	52.32				
		01-100	52.72				
		10-4	52.88				
		10-202	53.21				
		01-9	53.57				
		01-48	53.67				
		10-39	53.95				
		01-4	54.15				
		00-30	54.91				
		01-3	55.28				
		10-118	57.72				
C ₄₈	81/4996	20-2	0.00	C ₄₈	20/81	00-7	0.00
		00-5	4.19			00-11*	2.22
		10-262	9.53			00-4	3.02
		00-11	9.82			00-5	5.21
		00-7	10.47			01-25	10.74
		00-4	11.99			00-39	11.21
		00-87	16.97			20-2	12.08
		00-1	19.58			00-21	12.70
		00-39	19.71			00-87	13.61
		00-85	20.30			01-22	14.25
		00-38	21.42			00-1	15.16
		00-21	21.50			10-262	17.62
		00-83	21.62			01-181	18.15
		00-40	22.51			00-40	18.57
		00-32	22.70			00-38	20.09
		10-286	25.38			00-32	20.59
		01-22	27.51			00-85	21.98
		01-181	27.57			00-12	23.30
		01-25	27.76			10-286	24.86
		00-12	29.18			00-83	24.87
		00-9	30.24				
		00-62	31.44				
		20-5	32.61				
		10-23	32.76				

第三章 引入四元环或七元环的小富勒烯的结构与稳定性

01-369	33.59
01-397	33.74
01-194	35.39
10-271	36.01
01-35	36.10
00-8	36.14
00-131	36.72
00-18	36.95
01-377	37.18
00-15	37.27
20-374	37.31
00-28	38.66
00-98	39.83
10-167	40.19
01-186	40.63
00-185	40.84
01-14	41.08
01-375	41.14
10-291	41.50
00-44	41.97
00-16	42.90
10-382	43.40
01-334	44.21
10-164	44.44
10-267	44.63
10-163	44.71
00-3	44.86
01-192	45.09
10-378	45.17
10-2	45.36
01-402	45.65
10-268	46.00
00-17	46.13
01-9	46.77
00-71	46.80
20-376	47.46
01-115	47.66
10-282	47.67
01-376	48.06
10-263	48.17
10-287	48.21
01-106	48.48
00-13	48.64
00-78	49.12
01-206	49.72

		10-220	50.79				
		20-379	51.63				
		20-372	52.25				
		01-203	53.10				
		01-1	53.83				
		20-1	54.15				
		01-121	54.24				
		20-383	54.42				
		10-3	55.11				
		10-290	55.12				
		01-554	57.18				
		01-277	58.43				
C₅₀	11/7578	00-32	0.00	C₅₀	4/11	00-1	0.00
		00-1	20.35			00-32	1.89
		00-33	26.25			00-33	8.09
		00-37	27.29			00-37*	34.25
		00-6	30.15				
		00-36	30.89				
		00-11	37.34				
		00-54	47.18				
		00-12	47.21				
		01-720	49.27				
		00-56	51.52				

[a] 在 HF/3-21G 理论水平上优化的异构体数/在 PM3 水平上优化的异构体数;

[b] 在 B3LYP/6-31G*理论水平上优化的异构体数/在 HF/3-21G 水平上优化的异构体数;

[c] 标注粗体的异构体为每个 C_n 下相应计算水平上优化得到的能量最低的异构体;

[d] 标注*的异构体表示该异构体的相对能量值是相对于其三重基态的值。

附表 S3.2 富勒烯 C₃₀-C₅₀ 的含 1-2 个四元环的低能量异构体的相对能量(ΔE, kcal/mol):

左表: PM3 水平上优化得到的相对能量在 30 kcal/mol 内的低能量异构体在 HF/3-21G 水平上优化得到的相对能量;

右表: HF/3-21G 上水平优化得到的相对能量在 20 kcal/mol 内的低能量异构体在 B3LYP/6-31G*水平上优化得到的相对能量。

Table S3.2 Relative energy (ΔE, kcal/mol) of the low-lying one-two-square isomers ranging from C₃₀ to C₅₀^[a]:

Left Table: HF relative energies of the low-lying structures from PM3 with relative energy (ΔE) within 30 kcal/mol;

Right Table: DFT relative energies of the low-lying structures from HF/3-21G with relative energy (ΔE) within 20 kcal/mol.

第三章 引入四元环或七元环的小富勒烯的结构与稳定性

C_n	Isomers	ΔE	C_n	Isomers	ΔE				
C_{30}	10-1	0.00	C_{30}	10-1	0.00				
	20-12	13.88		20-12	3.85				
	10-4	25.01	C_{32}	20-15	0.00				
C_{32}	20-15	0.00		10-2	10.02				
	10-2	16.00		C_{34}	10-3	0.00			
C_{34}	10-3	0.00	20-4		5.57				
	20-4	2.37	10-6		5.63				
	20-30	3.01	20-30		8.24				
	10-1	11.68	10-1		11.11				
	10-4	13.85	10-4		12.77				
	10-6	19.82	C_{36}		10-6	0.00			
	10-7	21.50			10-17	2.50			
	10-2	23.52			C_{36}	10-6	0.00		
	20-43	26.25				10-17	2.50		
	20-3	26.52				C_{38}	10-1	0.00	
	10-21	30.15					10-2	0.93	
	20-39	30.50					C_{40}	10-5	0.00
	20-28	34.45		20-2				8.97	
20-70	41.45	20-3		10.34					
C_{36}	10-17	0.00		C_{40}				10-5	0.00
	10-6	11.97						20-2	8.97
	10-5	20.75						20-3	10.34
	20-11	25.98						C_{42}	10-1
	20-42	30.28	10-223						1.42
	20-36	31.22	10-3						4.85
C_{38}	10-1	0.00	10-28	11.43					
	10-2	4.67	20-15	14.16					
	10-3	21.76	10-2	20.39					
	20-23	22.98	C_{42}	10-1	0.00				
	10-24	29.21		10-223	1.42				
C_{40}	10-5	0.00		10-3	4.85				
	20-3	14.32		10-28	11.43				
	20-2	19.73		20-15	14.16				
	10-3	22.67	10-2	20.39					
	10-35	24.45	C_{42}	10-1	0.00				
20-1	26.61	10-223		1.42					
C_{42}	10-1	0.00		10-3	4.85				
	10-3	10.18		10-28	11.43				
	10-223	14.01		20-15	14.16				
	20-15	14.89	10-2	20.39					
	10-28	17.26	C_{42}	10-1	0.00				
10-2	20.39	10-223		1.42					
C_{42}	10-1	0.00		10-3	4.85				
	10-3	10.18		10-28	11.43				
	10-223	14.01		20-15	14.16				
	20-15	14.89	10-2	20.39					
	10-28	17.26	C_{42}	10-1	0.00				
10-2	20.39	10-223		1.42					
C_{42}	10-1	0.00		10-3	4.85				
	10-3	10.18		10-28	11.43				
	10-223	14.01		20-15	14.16				
	20-15	14.89	10-2	20.39					
	10-28	17.26	C_{42}	10-1	0.00				
10-2	20.39	10-223		1.42					
C_{42}	10-1	0.00		10-3	4.85				
	10-3	10.18		10-28	11.43				
	10-223	14.01		20-15	14.16				
	20-15	14.89	10-2	20.39					
	10-28	17.26	C_{42}	10-1	0.00				
10-2	20.39	10-223		1.42					

西南大学硕士学位论文

	10-30	20.43			
	10-222	24.32			
	10-5	26.95			
	10-225	27.89			
	10-24	28.83			
	10-7	31.00			
	10-9	31.25			
	20-14	31.80			
	20-13	32.06			
	10-36	33.94			
	20-7	34.41			
	20-16	45.20			
C ₄₄	10-7	0.00	C ₄₄	10-7	0.00
	10-43	9.15		10-43	9.52
	10-61	18.58		10-61	18.85
	10-32	21.03			
	10-64	21.62			
	10-44	21.80			
	10-35	22.93			
	10-39	24.99			
	10-8	27.91			
	10-50	34.50			
	10-34	34.71			
	10-30	37.17			
C ₄₆	10-1	0.00	C ₄₆	10-1	0.00
	10-115	16.99		10-115	12.38
C ₄₈	20-2	0.00	C ₄₈	20-2	0.00
	10-262	9.53		10-262	5.53
	10-286	25.38			
C ₅₀	10-22	0.00	C ₅₀	10-79	0.00
	10-30	6.38		10-30	0.55
	10-79	7.50		10-22	4.80
	10-80	9.39		10-80	8.57
	10-13	12.27		10-13	9.94
	10-27	18.40		10-33	16.75
	10-33	19.92		10-27	17.06
	10-35	24.50			
	10-82	24.88			
	10-84	27.08			
	10-54	27.46			
	10-64	27.93			
	10-88	28.01			
	10-127	29.81			
	10-233	32.23			
	10-196	32.89			

第三章 引入四元环或七元环的小富勒烯的结构与稳定性

10-138	34.05
20-7	34.06

[a] 标注粗体的异构体表示每个 C_n 下最低能量的结构。

附表 S3.3 富勒烯 C_{30} - C_{50} 的含 1 个七元环的低能量异构体的相对能量 (ΔE , kcal/mol):
 左表: PM3 水平上优化得到的相对能量在 30 kcal/mol 内的低能量异构体在 HF/3-21G 水平上
 优化得到的相对能量;

右表: HF/3-21G 水平上优化得到的相对能量在 20 kcal/mol 内的低能量异构体在
 B3LYP/6-31G*水平上优化得到的相对能量。

Table S3.3 Relative energy (ΔE , kcal/mol) of the low-lying one-heptagon structures ranging from C_{30} to C_{50} [a]:

Left Table: HF relative energies of the low-lying structures from PM3 with relative energy (ΔE) within 30 kcal/mol;

Right Table: DFT relative energies of the low-lying structures from HF/3-21G with relative energy (ΔE) within 20 kcal/mol.

C_n	Isomers	ΔE	C_n	Isomers	ΔE
C_{30}	01-1	0.00	C_{30}	01-1	0.00
C_{32}	01-1	0.00	C_{32}	01-1*	0.00
	01-2	62.84		01-2	66.84
C_{34}	01-2	0.00	C_{34}	01-2*	0.00
	01-4	18.35		01-4*	22.76
	01-1	24.48			
C_{36}	01-1	0.00	C_{36}	01-2*	0.00
	01-2	3.80		01-1	5.46
	01-9	11.85		01-9*	9.96
	01-3	18.48		01-3*	24.83
C_{38}	01-4	32.66			
	01-7	0.00	C_{38}	01-20*	0.00
	01-6	4.27		01-6	11.29
	01-20	5.45		01-5	12.91
	01-5	6.59		01-7	13.42
	01-16	11.84		01-17*	15.96
	01-4	12.82		01-4	16.26
	01-17	17.18		01-16	21.01
01-9	24.98				
01-37	27.86				

西南大学硕士学位论文

	01-22	28.52					
C ₄₀	01-1	0.00	C ₄₀	01-31	0.00		
	01-31	6.74		01-1	4.71		
	01-2	9.45		01-2	7.99		
	01-19	13.32		01-19	8.76		
	01-17	32.53					
C ₄₂	01-8	0.00	C ₄₂	01-8	0.00		
	01-46	1.61		01-47	3.88		
	01-47	3.48		01-46	5.33		
	01-15	18.39		01-15	7.10		
	01-5	20.27					
	01-45	21.95					
	01-21	22.32					
	01-22	25.32					
	01-64	25.90					
C ₄₄	01-38	0.00	C ₄₄	01-38	0.00		
	01-18	4.93		01-28	1.04		
	01-24	13.74		01-18	4.96		
	01-28	16.51		01-24	8.82		
	01-44	24.53					
	01-2	25.71					
	01-39	29.74					
	01-107	30.16					
	01-33	32.37					
	01-1	32.81					
	01-79	33.08					
	C ₄₆	01-111		0.00	C ₄₆	01-111	0.00
		01-53		3.26		01-53	1.74
01-105		6.99	01-105	11.24			
01-1		18.22	01-182	14.40			
01-182		19.53	01-1	21.17			
01-100		20.73					
01-9		21.58					
01-48		21.69					
01-4		22.16					
01-3		23.29					
01-168		24.49					
01-189		26.27					
01-171		26.43					
01-617		29.23					
01-106		31.36					
01-59		32.14					
01-588		33.11					
C ₄₈		01-22	0.00	C ₄₈		01-25	0.00
		01-181	0.07			01-22	3.51

第三章 引入四元环或七元环的小富勒烯的结构与稳定性

	01-25	0.26		01-369	6.25
	01-369	6.09		01-35	6.52
	01-397	6.24		01-181	7.42
	01-194	7.88		01-377	9.99
	01-35	8.60		01-375	12.74
	01-377	9.68		01-397	14.26
	01-186	13.12		01-14	16.07
	01-14	13.58		01-194	16.46
	01-375	13.63		01-334	17.49
	01-334	16.71		01-186	18.26
	01-192	17.59		01-192	20.54
	01-402	18.14		01-9	26.32
	01-9	19.27		01-402	27.19
	01-115	20.16			
	01-376	20.55			
	01-106	20.97			
	01-206	22.22			
	01-127	22.31			
	01-203	25.60			
	01-349	25.92			
	01-1	26.32			
	01-121	26.74			
	01-129	27.37			
	01-374	27.39			
	01-188	28.45			
	01-364	28.90			
	01-554	29.68			
	01-333	29.82			
	01-31	29.91			
	01-1061	29.96			
	01-277	30.92			
	01-86	31.22			
	01-71	31.44			
	01-346	31.45			
	01-403	31.53			
	01-179	31.91			
	01-200	32.39			
	01-177	34.73			
C_{50}	01-720	0.00	C_{50}	01-95	0.00
	01-127	10.79		01-720	0.38
	01-93	13.24		01-127	1.20
	01-88	13.92		01-88	9.59
	01-95	17.66		01-93	12.79
	01-110	22.71			
	01-39	23.47			

01-8	26.44
01-91	26.89
01-303	32.89
01-811	33.08

[a] 标注粗体的异构体表示每个 C_n 下最低能量的结构；标注*的异构体表示该异构体的相对能量值是相对于其三重基态的值。

附表 S3.4 在 B3LYP/6-31G*理论水平上计算得到的前 80 个低能量异构体的单重态、三重态以及五重态的相对能量(kcal/mol)。

Table S3.4 Calculated relative energies (in kcal/mol) of the singlet, triplet, and quintet states of the 80 low-lying isomers at the B3LYP/6-31G* level [a].

C_n	Isomers	Singlet	Triplet	Quintet	C_n	Isomers	Singlet	Triplet	Quintet	
C_{30}	00-1	0.00	-1.67	23.38	C_{42}	00-1	0.00	18.31	42.20	
	10-1	-1.37	3.88	42.23		C_{44}	00-24	0.00	15.56	40.85
	20-12	2.48	5.97	59.87			00-1	0.61	19.89	37.81
	00-3	4.00	20.68	39.65			00-4	7.90	28.24	63.13
	10-4	10.93	7.86	36.45			00-46	14.95	33.55	68.27
C_{32}	20-15	0.00	41.01	-	00-6		19.16	25.46	51.72	
	00-2	3.99	30.84	66.61	00-20	20.71	29.15	57.25		
	10-2	10.02	38.43	75.65	C_{46}	10-1	0.00	16.72	54.82	
	00-1	29.94	42.50	64.47		00-36	3.00	12.89	41.74	
	10-3	33.79	53.12	84.31		00-33	5.09	18.50	50.39	
20-18	33.86	61.09	98.93	00-27		8.84	12.86	43.20		
C_{34}	00-2	0.00	1.31	27.05		00-34	9.09	25.57	53.30	
	10-3	7.92	10.91	45.11	00-52	9.22	10.84	31.01		
	20-4	13.49	25.02	67.93	00-58	10.44	17.79	45.83		
	10-6	13.55	15.09	57.62	10-115	12.38	29.01	57.94		
	01-2	17.94	14.42	43.85	C_{48}	00-5	20.75	33.77	54.51	
00-5	15.28	21.82	38.74	00-7		0.00	7.88	38.80		
20-30	16.17	23.99	60.45	00-11		10.47	2.22	32.82		
10-1	19.04	24.53	55.95	00-4		3.02	5.59	34.59		
10-4	20.69	27.15	55.76	00-5		5.21	15.31	35.09		
C_{36}	10-2	30.57	30.91	60.93	01-25	10.74	29.80	61.25		
	00-4	30.85	32.10	61.31	00-39	11.21	23.97	51.04		
	10-7	36.18	44.50	63.34	20-2	12.08	42.99	82.24		
	00-1	0.00	-3.74	15.69	00-21	12.70	24.77	51.88		
	00-2	-3.47	-1.62	12.87	00-87	13.61	37.91	64.91		
	00-6	3.62	4.14	24.20	01-22	14.25	32.14	63.38		
	00-3	3.95	6.44	22.55	00-1	15.16	20.16	48.36		
	00-10	9.93	10.77	31.68	10-262	17.62	43.56	73.91		
	10-6	14.71	17.22	41.29	01-181	18.15	28.59	57.48		
	10-17	17.21	21.19	42.34	00-40	18.57	31.34	53.98		
C_{38}	00-4	21.23	27.80	39.44	00-38	20.09	33.80	62.92		
	00-11	28.99	37.44	51.62	00-32	20.59	27.72	56.10		
	00-2	0.00	11.82	29.47	00-85	21.98	40.96	78.19		
	10-1	8.97	18.70	36.42	00-12	23.30	26.01	49.06		
	10-2	9.90	19.48	30.98	10-286	24.86	46.69	74.27		
C_{40}	00-6	18.99	21.51	38.96	00-83	24.87	49.47	75.83		
	00-1	0.00	16.32	32.97	C_{50}	00-1	0.00	-	60.32	

第三章 引入四元环或七元环的小富勒烯的结构与稳定性

00-4	10.71	32.11	54.73	00-32	1.89	6.45	50.97
10-5	14.55	23.23	50.66	00-33	8.09	21.78	55.00
00-32	16.06	21.05	39.73	00-37	40.61	34.25	63.57

[a] 表中的能量值是相对于每个 C_n 下最低能量结构的单重态的相对值; 标注粗体的异构体表示该异构体的基态为三重态。

附表 S3.5 在 B3LYP/6-31G*理论水平上计算得到的含 1-2 个四元环的低能量异构体的单重态、三重态以及五重态的相对能量(kcal/mol)。

Table S3.5 Calculated relative energies (in kcal/mol) of the singlet, triplet, and quintet states of the low-lying one-two-square isomers at the B3LYP/6-31G* level [a].

C_n	Isomers	Singlet	Triplet	Quintet	C_n	Isomers	Singlet	Triplet	Quintet
C_{30}	10-1	0.00	5.24	43.59		10-223	1.42	4.33	37.79
	20-12	3.85	7.33	61.24		10-3	4.85	5.77	25.17
C_{32}	20-15	0.00	41.01	-		10-28	11.43	21.23	43.13
	10-2	10.02	38.43	75.65		20-15	14.16	29.03	64.38
C_{34}	10-3	0.00	2.98	37.18	C_{44}	10-7	0.00	18.89	39.74
	20-4	5.57	17.09	60.01		10-43	9.52	12.37	47.15
	10-6	5.63	7.17	49.70	C_{46}	10-61	18.85	20.78	52.97
	20-30	8.24	16.06	52.53		10-1	0.00	16.72	54.82
C_{36}	10-1	11.11	16.61	48.03	C_{48}	10-115	12.38	29.01	57.94
	10-4	12.77	19.22	47.84		20-2	0.00	30.91	70.16
	10-6	0.00	2.51	26.58	C_{50}	10-262	5.53	31.48	61.82
	10-17	2.50	6.48	27.63		10-79	0.00	22.67	52.97
C_{38}	10-1	0.00	9.73	27.45	10-30	0.55	21.05	62.09	
	10-2	0.93	10.50	22.00	10-22	4.80	9.24	54.20	
C_{40}	10-5	0.00	8.68	36.11	10-80	8.57	21.45	52.60	
	20-2	8.97	23.51	66.89	10-13	9.94	25.36	52.59	
	20-3	10.34	20.75	55.56	10-33	16.75	25.50	58.51	
C_{42}	10-1	0.00	15.92	38.63	10-27	17.06	28.12	60.63	

[a] 表中的能量数据都是相对于含 1-2 个四元环的异构体中最低能量结构的单重态的值。

附表 S3.6 在 B3LYP/6-31G*理论水平上计算得到的含 1 个七元环的低能量异构体的单重态、三重态以及五重态的相对能量(kcal/mol)。

Table S3.6 Calculated relative energies (in kcal/mol) of the singlet, triplet, and quintet states of the low-lying one-heptagon isomers at the B3LYP/6-31G* level [a].

C_n	Isomers	Singlet	Triplet	Quintet	C_n	Isomers	Singlet	Triplet	Quintet	
C_{30}	01-1	0.00	17.97	42.08		01-24	8.82	22.73	48.97	
C_{32}	01-1	0.00	-0.90	19.93		C_{46}	01-111	0.00	10.38	28.41
	01-2	65.94	68.12	88.12	01-53		1.74	10.08	35.91	
C_{34}	01-2	0.00	-3.52	25.91		01-105	11.24	29.36	52.22	
	01-4	19.85	19.24	35.76		01-182	14.40	26.98	54.07	
C_{36}	01-2	0.00	-2.03	3.35		01-1	21.17	21.21	50.20	
	01-1	3.43	5.21	25.64		C_{48}	01-25	0.00	19.07	50.51
	01-9	8.31	7.92	25.54			01-22	3.51	21.40	52.64

	01-3	22.89	22.80	39.67		01-369	6.25	17.60	46.97
C₃₈	01-20	0.00	-4.03	13.54		01-35	6.52	12.96	41.57
	01-6	7.26	9.79	29.29		01-181	7.41	17.86	46.74
	01-5	8.88	10.35	34.28		01-377	9.99	12.17	45.38
	01-7	9.38	15.33	28.15		01-375	12.74	23.34	50.93
	01-17	13.03	11.93	32.79		01-397	14.26	24.13	51.70
	01-4	12.23	26.05	36.01		01-14	16.07	26.67	58.14
	01-16	16.98	20.67	33.85		01-194	16.46	24.35	52.29
C₄₀	01-31	0.00	10.08	14.73		01-334	17.49	30.05	58.62
	01-1	4.71	14.19	29.96		01-186	18.26	21.61	53.28
	01-2	7.99	17.11	29.59		01-192	20.54	41.87	69.61
	01-19	8.76	18.03	26.24		01-9	26.32	31.37	61.17
C₄₂	01-8	0.00	7.53	25.10		01-402	27.19	45.11	72.75
	01-47	3.88	11.60	23.86	C₅₀	01-95	0.00	14.76	53.14
	01-46	5.33	12.22	39.73		01-720	0.38	13.93	35.81
	01-15	7.10	17.10	30.19		01-127	1.20	5.63	38.87
C₄₄	01-38	0.00	12.14	34.66		01-88	9.59	24.22	46.09
	01-28	1.04	7.49	21.67		01-93	12.79	28.90	55.60
	01-18	4.96	14.31	40.56					

[a] 表中的能量数据都是相对于含 1 个七元环的异构体中最低能量结构的单重态的值。标注粗体的能量值对应的异构体的基态为三重态。

附表 S3.7 每个 C_n 下相对能量在 30 kcal/mol 以内异构体中含四元环或七元环的异构体数及其各自所占比例。

Table S3.7 Number of square-containing or heptagon-containing isomers meeting the energy cutoff value of 30 kcal/mol for each C_n and their respective proportions they occupied^[a].

C _n	N _{456(1-2squ)}	N _{567(1hep)}	Total	Percentage of F _{456(1-2squ)}	Percentage of F _{567(1hep)}
C ₃₀	3	0	5	60.0	0.0
C ₃₂	4	0	6	66.7	0.0
C ₃₄	6	1	9	66.7	11.1
C ₃₆	2	0	8	25.0	0.0
C ₃₈	2	0	4	50.0	0.0
C ₄₀	3	1	7	42.9	14.3
C ₄₂	0	0	1	0.0	0.0
C ₄₄	0	0	6	0.0	0.0
C ₄₆	2	4	13	15.4	30.8
C ₄₈	3	12	29	10.3	41.4
C ₅₀	0	0	3	0.0	0.0

[a] N_{456(1-2squ)}, N_{567(1hep)}以及 Total 分别表示含 1-2 个四元环的非经典异构体, 含 1 个七元环的非经典异构体以及每个 C_n 下相对能量在 30 kcal/mol 以内的低能量异构体的总数; Percentage of F_{456(1-2squ)}和 Percentage of F_{567(1hep)}分别表示非经典的 F_{456(1-2squ)}异构体和 F_{567(1hep)}异构体所占的比例。

附表 S3.8 B3LYP/6-31G*水平上计算得到的所有 80 个低能量异构体的均碳原子结合能(E_b , kcal/mol)。

Table S3.8 Calculated binding energy per carbon atom (E_b , in kcal/mol) of all 80 low-lying isomers at the B3LYP/6-31G* level [a].

C_n	Isomers	E_b	C_n	Isomers	E_b
C₃₀	00-1	149.99	C₄₂	00-1	155.69
	10-1	149.98		C₄₄	00-24
	20-12	149.85	00-1		156.41
	00-3	149.8	00-4		156.24
		10-4	149.67	00-46	156.08
C₃₂	20-15	152.13	00-6	155.99	
	00-2	152.01	00-20	155.95	
	10-2	151.82	C₄₆	10-1	156.75
	00-1	151.2		00-36	156.68
	10-3	151.08		00-33	156.64
	20-18	151.08	00-27	156.55	
C₃₄	00-2	152.36	00-34	156.55	
	10-3	152.13	00-52	156.55	
	20-4	151.96	00-58	156.52	
	10-6	151.96	10-115	156.48	
	01-2	151.94	00-5	156.3	
	00-5	151.91	C₄₈	00-7	157.31
20-30	151.88	00-11		157.26	
10-1	151.8	00-4		157.25	
	10-4	151.75	00-5	157.2	
	10-2	151.46	01-25	157.09	
	00-4	151.45	00-39	157.08	
	10-7	151.3	20-2	157.06	
C₃₆	00-1	153.33	00-21	157.04	
	00-2	153.32	00-87	157.03	
	00-6	153.13	01-22	157.01	
	00-3	153.12	00-1	156.99	
	00-10	152.95	10-262	156.94	
	10-6	152.82	01-181	156.93	
	10-17	152.75	00-40	156.92	
	00-4	152.64	00-38	156.89	
	00-11	152.42	00-32	156.88	
C₃₈	00-2	154.18	00-85	156.85	
	10-1	153.94	00-12	156.82	
	10-2	153.92	10-286	156.79	
	00-6	153.68	00-83	156.79	
C₄₀	00-1	154.95	C₅₀	00-1	158.36
	00-4	154.68		00-32	158.32
	10-5	154.58		00-33	158.19
	00-32	154.55		00-37	157.67

[a] 标注粗体的异构体表示每个 C_n 下能量最低的异构体。

Table S3.9 Calculated VEA, VIP, and HOMO-LUMO gaps of the 11 lowest-lying isomers from C_{30} to C_{50} based on the B3LYP/6-31G* predictions.

附表 S3.9 在 B3LYP/6-31G* 上计算得到的富勒烯 C_{30} - C_{50} 的 11 个最低能量异构体的 VEA, VIP

以及 HOMO-LUMO 能隙值。

C_n	VEA(eV)	VIP(eV)	E_{gap} (eV)
C_{30}	2.87	7.28	1.36
C_{32}	1.61	7.75	3.21
C_{34}	2.41	6.81	1.46
C_{36}	2.57	6.63	1.10
C_{38}	2.19	6.85	1.77
C_{40}	2.32	7.12	2.00
C_{42}	2.38	7.21	1.99
C_{44}	2.62	7.22	1.85
C_{46}	2.67	7.21	1.97
C_{48}	2.75	6.97	1.56
C_{50}	2.43	7.26	2.27

[a] C_{30} 和 C_{36} 的 HOMO-LUMO 能隙值对应于其各自的单重态。

Table S10. Computed ^{13}C NMR chemical shifts of the 18 lowest-energy fullerene isomers illustrated in Figure 3.

附表 S3.10 在 B3LYP/6-31G* 上计算得到的富勒烯 C_{30} - C_{50} 的 18 个最低能量异构体的 ^{13}C NMR 化学位移值。

Isomers	Chemical Shift											
C_{30} -00-1	197.1	179.5	177.5	171.4	164.8	160.1	159.8	159.3	148.7	142.3		
C_{30} -10-1	186.1	185.4	180.0	173.0	171.2	166.7	150.1	148.2	145.3	130.3		
C_{32} -20-15	177.2	177.0	166.3	166.2	154.7	154.6						
C_{32} -00-2	200.2	180.2	171.8	162.2	158.7	148.1						
C_{30} -10-1	186.1	185.4	180.0	173.0	171.2	166.7	150.1	148.2	145.3	130.3		
C_{32} -20-15	177.2	177.0	166.3	166.2	154.7	154.6						
C_{32} -00-2	200.2	180.2	171.8	162.2	158.7	148.1						
C_{34} -00-2	181.5	173.2	171.6	167.0	159.0	156.5	156.1	155.3	154.2	151.5	150.9	150.3
	147.2	146.1	144.2	128.4	113.7							
C_{36} -00-1	156.9	150.0	137.8									
C_{36} -00-2	154.5	150.9	148.1	137.6	137.4							
C_{38} -00-2	160.9	157.5	153.2	151.5	150.3	148.1	147.8	146.6	146.4	144.4	144.0	142.1
	141.0	138.9	138.3	135.9	134.8	128.7	123.2					
C_{40} -00-1	154.2	148.0	144.5	144.2	143.3	139.9	139.9	139.5	138.4	131.4		
C_{42} -00-1	155.4	153.0	151.0	145.6	139.6	135.0	134.3					
C_{44} -00-24	156.6	154.9	149.1	147.8	147.3	145.5	145.5	145.2	142.2	136.7	136.1	
C_{44} -00-1	154.0	150.5	149.9	148.3	147.5	146.6	144.6	143.7	140.6	138.7	132.2	
C_{46} -10-1	169.5	167.0	160.0	156.8	155.8	155.1	153.4	151.4	148.1	146.5	144.1	139.8
	136.5	133.1										
C_{46} -00-36	166.7	166.1	162.1	161.6	159.4	159.2	155.1	155.1	150.5	150.2	148.8	146.4
	146.1	145.6	144.8	144.1	143.6	143.4	141.0	139.7	137.7	133.1	129.6	
C_{48} -00-7	187.5	175.5	171.0	169.3	167.8	167.6	167.0	164.4	161.4	160.6	158.8	154.5

第三章 引入四元环或七元环的小富勒烯的结构与稳定性

	152.7	151.4	150.2	149.2	146.6	146.4	141.9	136.1	136.1	135.5	131.7	126.0
C ₄₈ -00-11	171.0	168.6	168.5	165.9	163.0	161.9	160.6	160.3	159.9	154.2	153.3	152.9
	151.9	151.3	150.9	150.7	149.6	149.4	148.0	147.2	146.2	142.3	139.5	138.7
C ₅₀ -00-1	177.0	170.9	156.4	155.4	152.3	143.4	143.2	142.3	140.0			
C ₅₀ -00-32	152.0	147.3	145.6	120.8								

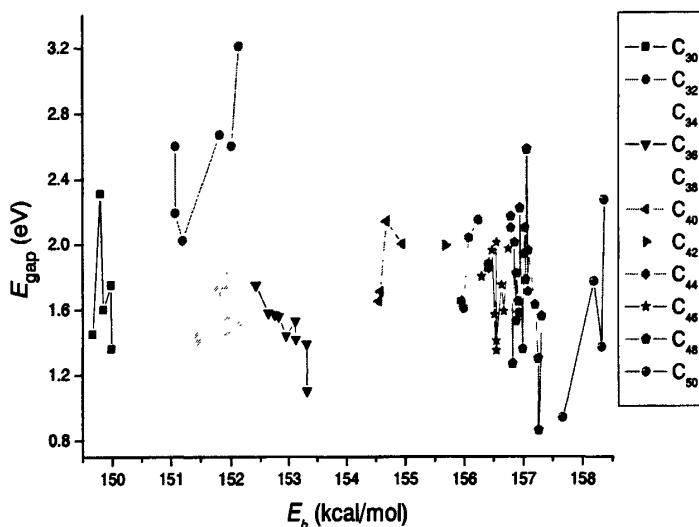


Figure S3.1 Calculated HOMO-LUMO gaps as a function of the computed E_b for the 80 low-lying isomers from C_{30} to C_{50} based on the B3LYP/6-31G* theoretical level.

附图 S3.1 B3LYP/6-31G*理论水平上计算得到的富勒烯 C_{30} - C_{50} 的 80 个低能量异构体的 HOMO-LUMO 能隙值与 E_b 的关系图。

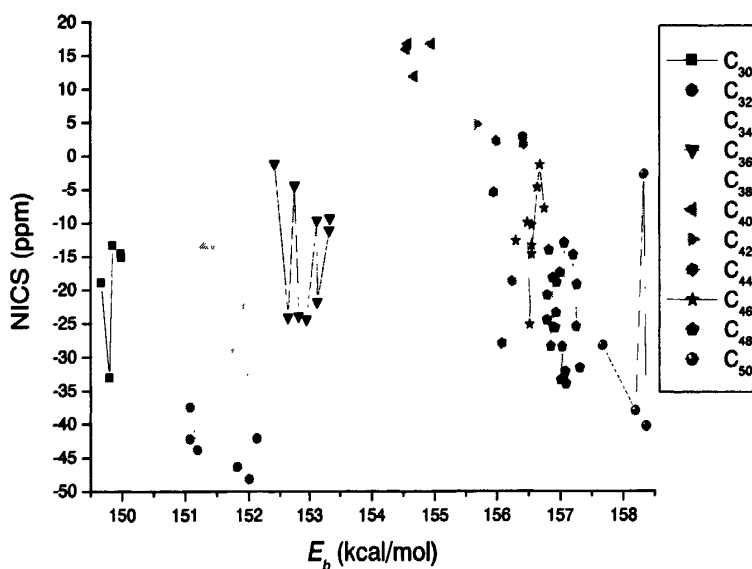


Figure S3.2 Calculated NICS values as a function of E_b for the 80 low-lying isomers from C_{30} to C_{50}

based on the B3LYP/6-31G* theoretical level.

附图 S3.2 B3LYP/6-31G*理论水平上计算得到的富勒烯 C_{30} - C_{50} 的 80 个低能量异构体的 NICS 值与 E_b 的关系图。

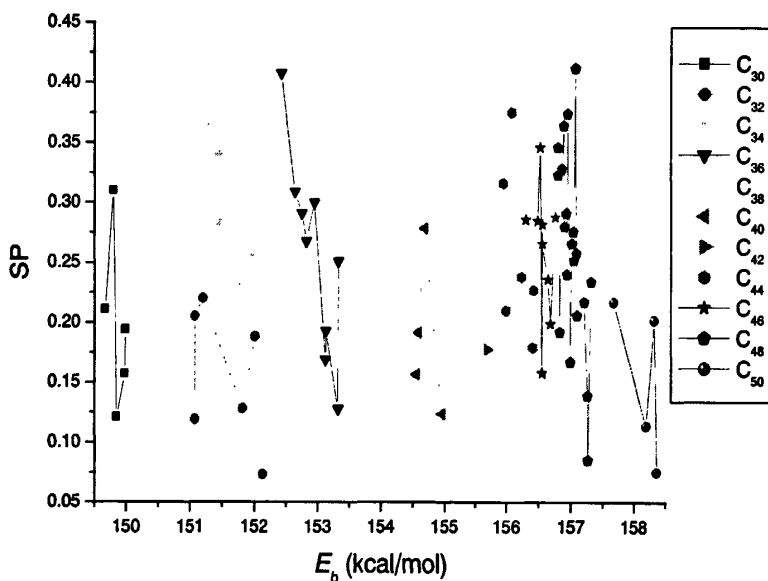


Figure S3.3 The sphericity parameter (SP) versus E_b for the 80 low-lying isomers from C_{30} to C_{50} based on the B3LYP/6-31G* theoretical level.

附图 S3.3 B3LYP/6-31G*理论水平上计算得到的富勒烯 C_{30} - C_{50} 的 80 个低能量异构体的球形参数(SP)与 E_b 的关系图。

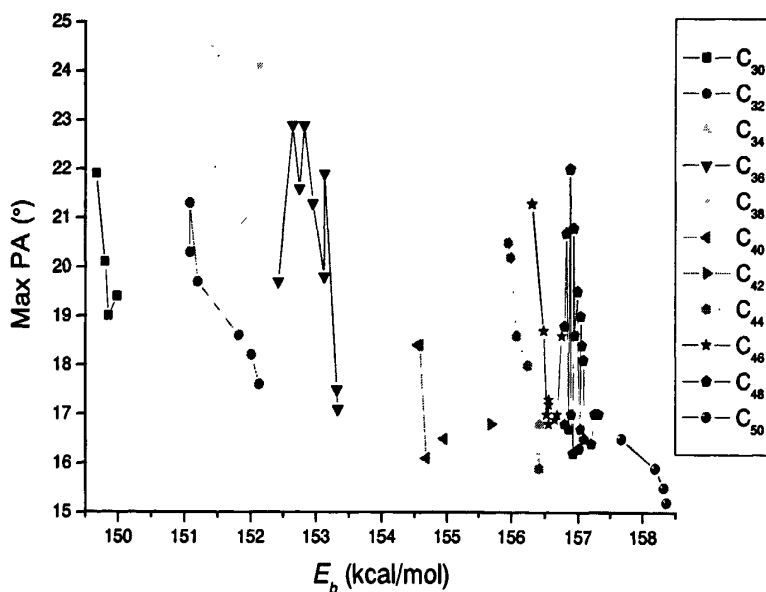


Figure S3.4 The maximum pyramidization angle (Max PA) versus E_b for the 80 low-lying isomers

from C_{30} to C_{50} based on the B3LYP/6-31G* theoretical level.

附图 S3.4 B3LYP/6-31G*理论水平上计算得到的富勒烯 C_{30} - C_{50} 的 80 个低能量异构体的最大锥化角(Max PA)与 E_b 的关系图。

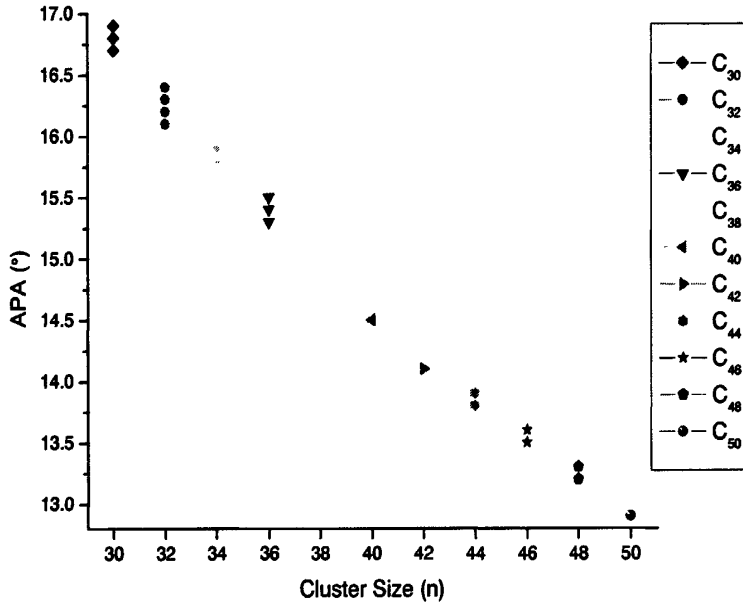


Figure S3.5 The average pyramidization angle (APA) versus E_b for the 80 low-lying isomers from C_{30} to C_{50} based on the B3LYP/6-31G* theoretical level

附图 S3.5 B3LYP/6-31G*理论水平上计算得到的富勒烯 C_{30} - C_{50} 的 80 个低能量异构体的平均锥化角(A PA)与 E_b 的关系图。

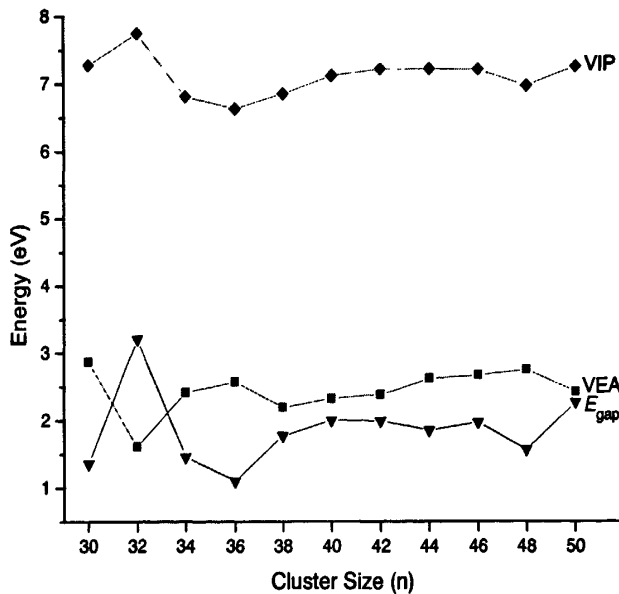


Figure S3.6 Calculated VEA, VIP, and HOMO-LUMO gaps versus the cluster size n for the 11

lowest-lying isomers from C_{30} to C_{50} based on the B3LYP/6-31G* predictions.

附图 S3.6 B3LYP/6-31G*理论水平上计算得到的富勒烯 C_{30} - C_{50} 的 11 个最低能量异构体的 VEA, VIP 以及 HOMO-LOMO 能隙值与碳簇尺寸的关系图。

第四章 结论与展望

4.1 结论

本文运用半经验方法、Hartree-Fock 方法以及密度泛函理论方法对非经典小富勒烯 C_n ($n=26, 30-50$) 的结构与稳定性之间的关系进行了系统的研究。主要结论如下:

1. 理论计算表明, 对于富勒烯 C_{26} 的单重态, DFT 方法预测出一个含有 1 个四元环的非经典异构体 $C_{26-10-01}$ 为能量最低的异构体, 其次是唯一的经典异构体 $C_{26-00-01}$ 。但进一步考察显示, $C_{26-10-01}$ 的电子基态为三重态 (C_s 对称), 而 $C_{26-00-01}$ 的电子基态则对应其五重态 (D_{3h} 对称)。而且, 前者的能量低于后者。同时计算发现, $C_{26-00-01}$ 是一个芳香性物种, 而 $C_{26-10-01}$ 则有着略正的 NICS 值。得到一个或两个电子后, $C_{26-00-01}$ 的 HOMO-LUMO 能隙减小, 芳香性减弱, 而 $C_{26-10-01}$ 的 HOMO-LUMO 能隙增大, 芳香性增强。此外, 我们考察了基于吉布斯自由能的熵的贡献。 $C_{26-10-01}$ 在一个很宽的温度区间内都占明显优势, 意味着它的热力学稳定性高于其它异构体, 被预测为富勒烯 C_{26} 生成过程中的主要组分。最后, 我们模拟得到了这两个最低能量异构体的红外光谱以辅助它们的实验鉴定。
2. 对 $C_{30}-C_{50}$ 系列内的小富勒烯的系统研究表明, 大多数异构体都有着闭壳层的电子基态, 只有少数异构体具有开壳层的三重基态。经典异构体总体上遵循五元环邻接处罚规则, 并有着最低的能量。然而, 含 1-2 个四元环的非经典异构体表现出与它们的经典异构体相当的化学稳定性。其中, 三个异构体 ($C_{30-10-1}$ 、 $C_{32-20-15}$ 和 $C_{46-10-1}$) 的稳定性甚至高于与它们对应的最稳定的经典结构的稳定性。而许多含 1 个七元环的非经典结构违反五元环邻接处罚规则, 它们的能量比含更少 B_{55} 键的经典异构体的能量还低。进一步分析发现, 含 1-2 个四元环的非经典异构体在较小富勒烯 C_{30} 、 C_{32} 和 C_{34} 中占很大的比例, 但随着碳笼的尺寸的增大, 含四元环结构的稳定性逐渐降低, 而含 1 个七元环的非经典结构在稳定性上逐渐变得更有竞争力。大多数含 1-2 个四元环的非经典结构表现出异常大的 HOMO-LUMO 能隙值, 暗示出它们独特的动力学稳定性。 D_{4d} 对称的异构体 $C_{32-20-15}$ 有着相当大的能隙, 甚至比实验中分离出的产量最大的富勒烯-IPR- C_{60} 的能隙值还大。此外, 本文考察了三个有趣的异构体体系 (即 C_{30} 、 C_{32} 和 C_{46}) 在异构体间热力学平衡条件下基于吉布斯函数的相对热力学稳定性。最后, 模拟了 18 个最低能量结构的核磁共振光谱和红外光谱, 以便对它们的实验鉴定提供一个理论基础。

4.2 展望

非经典富勒烯是富勒烯科学的重要组成部分，是合成经典富勒烯的前体和中间产物；富勒烯衍生物的母体碳笼有向非经典富勒烯拓展的趋势。实验上已有非经典富勒烯衍生物的报道，理论计算也表明某些非经典结构甚至比最稳定的经典结构的能量还低。同时，非经典富勒烯的同分异构体数目远远多于经典富勒烯，所以对非经典富勒烯的研究极大地拓展了富勒烯科学的研究范围。因此，对非经典富勒烯的结构、性质和稳定性的研究将会加深我们对富勒烯的形成机理和稳定化机制的理解。

事实上，对非经典富勒烯的研究在很大程度上也促进了对其他团簇材料尤其是 $(\text{BN})_n$ 多面体材料的研究。作为碳富勒烯的等电子类似物，具有很多独特性质（如有大的能隙、低的介电常数、大的导热系数和抗氧化性能）的 $(\text{BN})_n$ 多面体材料被认为具有很大的应用潜力。我们知道，非经典富勒烯中除五元环和六元环外，还可引入四元环、七元环以及其他多边形。而理论和实验表明，稳定的 $(\text{BN})_n$ 多面体大多是由四元环和六元环构建而成的，同时也有研究发现，某些引入八元环的 $(\text{BN})_n$ 异构体的能量甚至比仅由四元环和六元环构成的异构体还低。非经典富勒烯依次遵循四元环分离规则、四元环-五元环比邻处罚规则、五元环分离规则和五元环比邻处罚规则，即张力分散规则。而大量的理论研究表明， $(\text{BN})_n$ 多面体服从四元环分离规则，即稳定的 $(\text{BN})_n$ 多面体中所有的四元环都被六元环包围。最近的研究表明， $(\text{BN})_n$ 多面体的异构体满足四元环比邻惩罚规则。显然，尽管 $(\text{BN})_n$ 多面体材料与富勒烯的几何结构不同，但从拓扑学角度来看，它们都是由各种多边形构建而成的，都服从多面体欧拉定理以及相似的几何规则。因此，对非经典富勒烯的研究将不断推动对其它团簇材料尤其是 $(\text{BN})_n$ 多面体材料的研究。

硕士期间所发表论文

- 1) **Jie An**, Li-Hua Gan, Jian-Qiang Zhao, Rui Li, A global search for the lowest energy isomer of C_{26} . *J. Chem. Phys.* **2010**, 132: 154304.
- 2) **Jie An**, Li-Hua Gan, Xiaoqing Fan, Fusheng Pan, Fullerene C_{46} : an unexpected non-classical cage. *Chem. Phys. Lett.* Under Review.
- 3) Li-Hua Gan, **Jie An**, Fu-Sheng Pan, Qing Chang, Zuo-Hua Liu, Chang-Yuan Tao, Geometrical and electronic rules in fullerene-based compounds. *Chem. Asian. J.*, DOI: 10.1002/asia.201100020.
- 4) 高丽霞, 安杰, 李树非, 潘复生, 甘利华, $C_{80}X_{12}$ (X=H, F, Cl, Br)的结构和稳定性研究. 中国科学: B辑. DOI: 10.1360/032010-816.
- 5) Li-Xia Gao, Li-Hua Gan, **Jie An**, Fu-Sheng Pan, A theoretical investigation on the structures and stabilities of $C_{60}X_{18}$ and $C_{70}X_{10}$ (X=H, F, Cl and Br). *Struct Chem* DOI: 10.1007/s11224-011-9744-9.
- 6) Rui Li, Li-Hua Gan, Qian Li, **Jie An**, Structure and stability of $B_{13}N_{13}$ polyhedrons with octagon(s). *Chem. Phys. Lett.* 2009, 482, 121.
- 7) Rui Li, **Jie An**, Li-Hua Gan, B_nN_n ($n=15-24$) clusters with octagon(s) satisfying the isolated-square rule and the square adjacency penalty rule. *J. Comput. Chem.* Revision Submitted to Journal.

致 谢

本论文是在导师甘利华老师的悉心指导和帮助下完成的。从研究体系的论证、论文的构思和选题、计算过程的实施、实验结果的解释以及最后论文的写作、修改和发表，都耗费了甘老师大量的时间、精力和心血。三年来，甘老师以其严谨的治学态度、渊博的学识、活跃的学术思想以及忘我的工作精神给我们留下了深刻的印象，并将使我们受益终身。我将时刻铭记导师的谆谆教诲，并在今后的学习和工作中继续开拓创新、锐意进取。同时，我也要感谢师母文蓉老师以及甘宇希小朋友，她们在我们的生活中不断带给我们欢乐，让我们忘却烦恼和忧伤，在此我谨向他们表达最诚挚的感谢和最崇高的敬意！

此外，我还要感谢李明教授、何佑秋教授、黎安勇教授、李念兵教授、何荣幸副教授、申伟副教授等老师，他们的谆谆教诲和无私帮助，使我在学术和科研的道路上不断成长和进步。其中我尤其感谢何佑秋教授，真诚地感谢何老师三年来对我的学习、科研、生活等各个方面一如既往、无微不至的关心和帮助；其次，我要感谢本实验室的林丽师姐、赵建强师兄、李锐师兄，我的同窗范小青、高丽霞和陈二丹同学，以及师弟李树非、师妹徐莉、赵贺丽、苕青、周瑾、何红霞等同学对我的鼓励和帮助。其中范小青同学七年来对我的学习和生活等各方面付出了艰辛的努力，感谢她同我一起分享成功的喜悦和失意的忧伤，感谢她在学习和科研中给予我的悉心帮助以及生活中对我的激励。感谢大家为共同营造活跃的、积极向上的学术科研氛围以及和睦的生活氛围而做出的不懈努力。在此向他们道一声“谢谢”！

最后，我要感谢我的家人。感谢他们一直来对我无怨无悔的支持和鼓励，感谢他们给予我的无私关怀和宽容，感谢他们在我最困难的时候给予我的支持和帮助！谢谢你们！

安 杰

2011年4月2日

