文章编号：1000-5773(2013)02-0292-07

爆炸冲击波作用下 $C_{60}O$ 碰撞的第一性原理分子动力学模拟*

李建营[1,2]，彭汝芳[1]，刘利民[2]，金　波[1]，梁　华[1]，刘强强[1]，范利生[1]，楚士晋[1]

(1.西南科技大学，四川省非金属复合与功能材料重点实验室-省部共建国家重点实验室培育基地，四川绵阳　621010；
2.北京计算科学研究中心，北京　100084)

摘要：利用爆炸产生的极端高温高压能够制备较高产率的 He 原子内嵌富勒烯，但爆炸环境的特殊性使得反应机理十分复杂，富勒烯之间的相互作用也难以预料。以 $C_{60}O$ 及 C_{60} 为模型，采用第一性原理分子动力学方法模拟爆炸极端条件下富勒烯分子的碰撞过程。当分子质心碰撞速度为 3.28 km/s 时，通过模拟得到 $C_{60}O$ 相互碰撞产生 $CO@C_{60}$，C_{60} 碰撞后损失两个 C 原子可得到 C_{58} 分子。模拟计算可帮助理解碰撞过程中内嵌富勒烯的形成机理，有助于开展富勒烯改性实验的设计。

关键词：$C_{60}O$；内嵌富勒烯；碰撞；第一性原理分子动力学；爆炸冲击波

中图分类号：O561.1；O611.4　　**文献标识码**：A

1　引　言

富勒烯是人们发现的继石墨、金刚石之后的第三类 C 的同素异构体，自其被发现以来，对富勒烯的研究迅速发展，并取得了一系列重要成果，相继合成出和分离得到富勒烯同系物及大量富勒烯衍生物[1-3]。内嵌富勒烯是人们利用物理或化学方法将外来原子或分子装入富勒烯笼内部、形成具有特殊性质的一类富勒烯衍生物。根据内嵌原子与分子的种类，人们一般将其分为金属内嵌富勒烯(MEF)及非金属内嵌富勒烯(NMEF)。NMEF 由于在生物、信息和计算机等方面具有重要的应用价值而被广泛研究[3-5]。目前制备 NMEF 的方法主要有离子轰击法、高温高压法及化学合成法等[6-7]。但是用这几种方法制备 NMEF 的产率低，且所需设备较为复杂，使内嵌富勒烯成本高昂[7]。基于以上原因，我们综合考虑离子轰击法及高温高压法制备 NMEF 的优点及不足，采用爆炸冲击方法，利用该方法提供的高温高压环境及冲击波能量，使粒子加速运动，将原子或分子嵌入富勒烯笼内，形成内嵌富勒烯。利用该方法成功制备并分离出了高纯度内嵌 He 富勒烯($He_2@C_{60}$)[8]。

人们对原子或分子嵌入富勒烯笼内的化学反应进行了大量的实验研究及计算模拟，得到了很好的结果[5-6]。采用爆炸冲击波方法制备 NMEF 具有很大的应用价值及研究意义，关于氧化富勒烯及氧内嵌富勒烯的研究也备受关注[9]。但是有关富勒烯氧化物在爆炸冲击波作用下的碰撞反应还不清楚，它与 C_{60} 之间的区别有待研究。氧化富勒烯($C_{60}O$)是富勒烯家族中较为简单的一种衍生物，利用光氧化等方法制备 $C_{60}O$，以研究其结构及光学性质[9-10]。由于爆炸环境中炸药能够产生大量的游离 O，O 极易

* **收稿日期**：2012-08-20；**修回日期**：2012-10-26

基金项目：国家自然科学基金(50972122)；碳纳米材料四川省青年科技创新研究团队资助项目(2011JTD0017)；中国工程物理研究院流体物理研究所资助项目(11ZH0157)

作者简介：李建营(1986—)，男，硕士研究生，主要从事富勒烯分离及合成研究. E-mail：jianying863@126.com

通讯作者：彭汝芳(1967—)，女，教授，主要从事富勒烯化学研究. E-mail：rfpeng2006@163.com

与富勒烯发生化学反应,形成氧化富勒烯及 $C_{120}O$ 等富勒烯衍生物[11],因此在冲击波作用下 O 与富勒烯之间的相互作用还需进一步探讨。通过研究发现,在爆炸环境中富勒烯及其它分子受冲击波作用将进行加速运动,分子之间及分子与原子之间相互碰撞会得到内嵌富勒烯,该原理与用离子轰击法得到的内嵌富勒烯是一致的[12]。受高温高压的作用,富勒烯分子极易发生形变并产生缺陷,从而得到内嵌富勒烯。人们研究了 Li@C_{60}、Na@C_{60}、La@C_{60}及 La@C_{82}内嵌富勒烯的形成机理,在碰撞条件下金属离子通过六元环嵌入富勒烯笼内[12]。我们通过模拟研究认为,O 原子嵌入富勒烯笼内的其它方式还需探讨。通过爆炸法实验表明,相比较于形成 $C_{60}O_2$、$C_{60}O_3$ 等多个氧化态形式,采用爆炸法形成 $C_{60}O$ 的含量要高很多[11]。爆炸法合成内嵌富勒烯具有高效、经济等优点,通过控制爆速和爆压合成富勒烯衍生物具有更高的使用价值和理论意义,因此模拟冲击波作用下 O 原子嵌入 C_{60}的方式具有一定的实际意义。爆炸冲击波作用下 $C_{60}O$ 分子碰撞的模型、爆炸环境下 O 与 C_{60}的存在形式及碰撞过程中其结构的变化还需进一步验证。

人们对富勒烯分子之间的碰撞进行了广泛研究[5,12-13],有助于理解富勒烯分子的稳定性及内嵌富勒烯的形成机理,同时富勒烯碰撞所产生的碎片加深了人们对富勒烯本身形成机理的了解。唐紫超等人[14-15]研究了 C_{60}离子束在较高动能下撞击固体表面的坍塌与沉积,表明富勒烯能够在裂解为原子尺寸团簇的同时发生结构重组,形成石墨微晶。最近,人们通过对 C 簇离子之间碰撞的研究,发现了 C^{2+}、C^{+}等 C 离子的迁移[16-17],这种迁移对解释富勒烯中缺陷的产生及掺杂改性等提供了依据[18],对石墨烯及富勒烯缺陷的研究具有重要意义。对爆轰实验条件下氧化富勒烯的碰撞进行模拟,有助于认识 C 团簇的物理化学变化。在冲击作用下,富勒烯分子被强烈压缩,分子结构发生显著变化,同时 C 分子受高温高压作用而发生化学反应,但化学反应过程比常压下的反应更为复杂。同时,尽管采用第一性原理分子动力学模拟富勒烯之间的碰撞早已有报道,但是对于原子的嵌入方式还有待进一步研究,比如外来原子嵌入笼内的方式、碰撞过程中富勒烯分子结构发生的变化等。本研究以 $C_{60}O$ 和 C_{60}为模型,采用第一性原理分子动力学(*Ab Initio* Molecular Dynamics,AIMD)模拟了爆炸冲击波条件下 $C_{60}O$ 之间的质心碰撞,模拟发现 $C_{60}O$ 碰撞后得到 CO 内嵌富勒烯(CO@C_{60}),这种嵌入方式不同于 N 原子通过杂桥(Aza-Bridged)方式的嵌入[19],对于了解爆轰条件下富勒烯分子的结构形变及化学变化、内嵌富勒烯的形成及对纳米管石墨烯等碳材料缺陷的修复具有重要意义。

2　计算方法

采用 AIMD 模拟富勒烯碰撞过程主要基于 DFT 理论的 CP2K/Quickstep(QS)[20]程序包,QS 是 CP2K 主要模块之一,采用混合高斯和平面波双重基组方法(Mixed Gaussian and Plane Waves Approach,GPW)。本研究采用 PBE 交换关联泛函和 DZP 基组(Double-ζ Plus Polarization) 进行相关计算研究,计算截断能为 4 352 eV [21-22]。

采用爆炸冲击波方法制备 He@C_{60},所用炸药的主要成分为 RDX[8]。对该模型各种条件进行的预测及理论研究认为,爆炸冲击波作用下团簇分子的速度范围为 2.9～4.0 km/s[23-24]。通过对 C_{60}碰撞的模拟,验证了当分子的碰撞速度为 2.6、2.8、3.0 和 3.28 km/s 时,对应的动能分别为 25、30、35 和 40 eV。计算模拟得到富勒烯 C 笼在初始速度为 3.28 km/s 时 C_{60}发生化学变化,C 笼分解破裂形成小 C 富勒烯。利用 *NVE* 系综模拟富勒烯的碰撞过程,给予每个富勒烯 C 笼碰撞的初始速度为3.28 km/s。

3　结果与分析

3.1　C_{60}及 $C_{60}O$ 分子结构优化

较低动能下 C_{60}之间相互碰撞被压缩,碰撞后富勒烯被弹开并使富勒烯笼的结构保持完整。Jakowskik等人[25]认为在较高动能时,两个 C_{60}正碰后可以得到 C 原子碎片、C 管、C_{60}聚合物等结构,这几类形式可以看作是富勒烯分子之间在碰撞过程中 C 原子之间的化学反应。通过分子动力学模拟,设置不同接触点作为 C_{60}碰撞的初始状态,观察碰撞后反应产物所受到的影响,发现其结果没有很大差异。主要原

因是，在高速碰撞下富勒烯发生剧烈形变，由球形结构形变为半球形甚至饼状结构，如图 1 所示，所以要使结构发生如此大的变化，不能仅仅依靠改变不同初始结构的接触点。碰撞面中心 C—C 键发生形变，由球弧形结构变为平面状，张力减小，使结构稳定性增加，此时 C 原子的活性降低，而外边沿的 C—C 键由球形弧状结构变为饼状结构，巨大的 C 键张力使其极具活性，因此很容易在两个富勒烯分子之间发生反应。

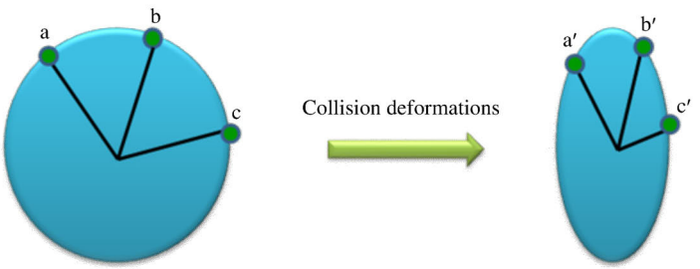
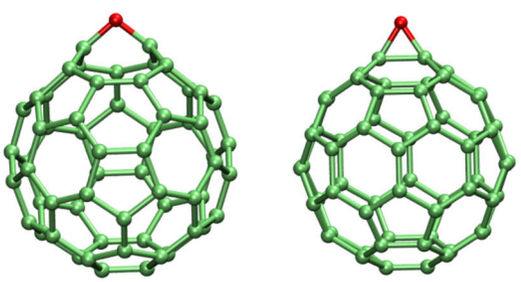


图 1 C_{60} 碰撞后由完整的球形结构变为椭球形结构，a、b 原子 C 键变化为 a′、b′，张力增加；相反，b、c 变化为 b′、c′的近似平面状结构

Fig. 1 The effect of collision on the structure of C_{60}, the morphology changed from sphericity into an ellipse; the strain energy of a, b C—C bond increased and the bc band decreased when they into a′, b′ and b′, c′, respectively

富勒烯之间的反应来自于具有活性的 C 原子之间，因此尽管模拟过程中可以将富勒烯设置为以不同角度发生碰撞，改变其最早接触点，如两个 C_{60} 的 C 原子与 C 原子之间、C 原子与 C 键之间最早接触等等，但是在碰撞压缩过程中富勒烯分子会发生形变及转动，导致上述结构的改变对碰撞结果的影响并不明显。旧的 C—C 键的断裂及新的 C—C 键的形成往往发生在富勒烯饼状结构的边沿位置，如图 1 中的 a′和 b′。发生反应的主要原因为张力增加导致 C 笼活性增强，碰撞反弹过程中两个 C_{60} 之间形成新的化学键，使富勒烯分子结构发生形变，甚至笼结构遭到破坏。

为了得到 C_{60} 氧化物结构，首先对 $C_{60}O$ 结构进行分子优化，结构优化采用 PBE 交换关联泛函。分子模拟表明，C_{60} 氧化后形成了两种不同结构的 $C_{60}O$，如图 2 所示。通过建立模型并进行结构优化，得到了两种稳定结构的 $C_{60}O$：O 原子在五元环与六元环临边的 C 键上方形成[5,6]-$C_{60}O$ 结构的富勒烯氧化物（图 2(a)），及 O 原子在六元环与六元环临边的 C 键上方形成[6,6]-$C_{60}O$ 结构的富勒烯氧化物(图 2(b))。C_{60} 结构中五元环与六元环临边的（5∶6 环）C—C 键长为 0.145 nm，六元环与六元环临边的（6∶6 环）C—C 键长为 0.140 nm。



(a) [5,6]-$C_{60}O$ (b) [6,6]-$C_{60}O$

图 2 计算模拟 $C_{60}O$ 的两种稳定结构

Fig. 2 DFT/PBE optimized geometries of the two isomers of $C_{60}O$

采用 AIMD 模拟得到[5,6]-$C_{60}O$ 分子结构中的 C—O 键长为 1.39 nm，[6,6]-$C_{60}O$ 分子的 C—O 键长为1.44 nm，同时得到了单个 CO 分子的键长，与用其它算法得到的结果是一致的（如 HF、Hybrid DFT 及 MP2 方法在不同泛函（3-21G，6-31G，cc-pVDZ，6-31G*）下得到的 $C_{60}O$ 的 C—O 键长[26]），说明该计算方法较为可靠。对于单个 CO 分子键长及碰撞后在笼内形成的 C—O 键长，计算表明单个 CO 分子键长为0.114 nm，C_{60} 笼内 C—O 键长为 0.113 nm。这种变化可能是由于 C_{60} 笼与 CO 分子之间存在一定相互作用所致，富勒烯笼内存在的分子内压力使得分子键长发生一定程度的变化[27]。

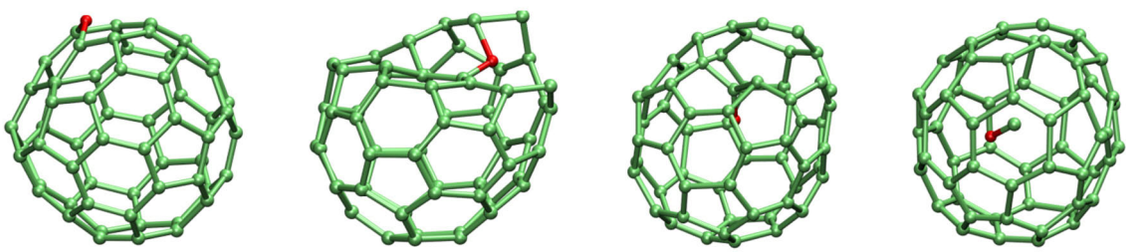
对爆炸产物进行高效液相色谱分离及质谱分析表明，C_{60} 在冲击波作用下形成 $C_{60}O$ 的含量比其它物质的含量高很多[11]。通过结构优化可得到两种 $C_{60}O$ 体系总的相互作用能和分子结构，当形成

[5,6]-$C_{60}O$结构时,$\Delta E_1=-6.47$ eV;形成[6,6]-$C_{60}O$ 结构时,$\Delta E_2=-6.48$ eV。说明氧化物的形成使体系的总能量降低,富勒烯氧化衍生物比富勒烯具有更好的热力学稳定性;同时,[6,6]-$C_{60}O$ 与[5,6]-$C_{60}O$ 氧化物的能量十分接近。Weisman 等人[10]通过实验方法证实,两种异构体物质同时存在,这一结果与采用 MP2、B3LYP 及 B3PW91 计算的结果是一致的[26]。同时表明,两种物质在爆炸瞬间产生的高温高压环境中可以同时存在。

3.2　$C_{60}O$ 分子碰撞形成内嵌富勒烯

人们采用分子动力学方法模拟 Ne^+、Li^+ 离子及 Ar、Kr 等原子[4-7,12]与 C_{60} 的碰撞,用以了解 C_{60} 的稳定性及内嵌富勒烯结构,但是限于计算模拟的精确性,对大量原子、分子的动态模拟还鲜有报道,CP2K 软件包可以对大量固液分子或原子进行模拟。利用 CP2K 软件包模拟富勒烯的碰撞,有助于理解真实条件下富勒烯碰撞的动态物理化学行为。通过第一性原理分子动力学模拟来反映爆炸冲击波作用下分子碰撞的化学变化、冲击波作用下的碰撞导致 C_{60} 结构的变化,并进一步研究 O 原子嵌入富勒烯的形式,对开展原子内嵌进入富勒烯的形式具有重要意义。与离子轰击法和高温高压法相比较,爆炸法合成内嵌富勒烯明显具有高效率和高产率等优势[8],这是由于大量的粒子之间相互撞击造成各种缺陷和产生形变,从而形成内嵌富勒烯。采用计算方法模拟缺陷和形变能更清楚地理解 C_{60} 及其衍生物碰撞的实质。

图 3 所示的是一个 $C_{60}O$ 分子以 3.28 km/s 的速度与另一个具有相同速度的 $C_{60}O$ 分子发生质心碰撞、产生形变和缺陷、从而形成 $CO@C_{60}$ 的过程,设置模拟计算的步长为 0.2 飞秒/步,总共模拟时间为 0.48 ps。冲击波作用下产生的瞬间高温高压使 $C_{60}O$ 之间进行高能碰撞,较高动能的碰撞导致 C 笼形变、C 键断裂,如图 3(a)和图 3(b)所示;随着笼破裂形变增加,在 0.36 ps 时 O 原子嵌入笼内,并结合一个 C 原子,如图 3(c)所示;较大的缺陷增加了笼的反应活性,另一个 $C_{60}O$ 笼的 C 原子则会修复该破裂富勒烯笼,从而使其形成了 $CO@C_{60}$,其结构如图 3(d)所示。



(a) 0.12 ps　　(b) 0.24 ps　　(c) 0.36 ps　　(d) 0.48 ps

图 3　$C_{60}O$ 分子在碰撞速度为 3.28 km/s 时受压形变,碰撞接触点为 O 原子
(模拟过程中碰撞导致分子受压变形,0.48 ps 后形成 $CO@C_{60}$)

Fig. 3　Snapshots of the simulation of the collision with two $C_{60}O$ at the velocity of 3.28 km/s
(The $CO@C_{60}$ was generated after 0.48 ps)

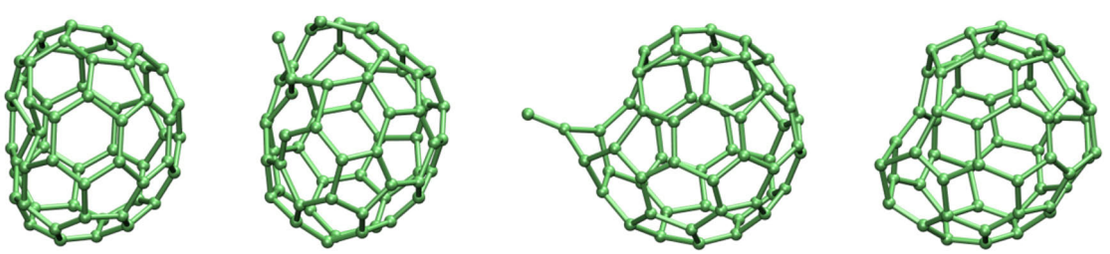
通过 AIMD 对 $C_{60}O$ 碰撞过程的模拟,反映了 O 原子在 C_{60} 表面吸附构型的变化。由于 O 原子与 C_{60} 之间存在电荷转移,C—O 键之间存在化学键,因此碰撞获得的能量不足以使 O 原子脱离 C_{60}。O 原子受碰撞在 C_{60} 表面进行迁移,与 Li 离子在 C_{60} 表面的迁移相似[28],碰撞过程中 O 能够在单键、双键及 C 原子等位置与 C_{60} 形成不同结构,这些构型受限于能量最小化原理,从而使 O 原子嵌入笼内。此外,碰撞在 $C_{60}O$ 表面形成一个十一元环缺陷,这种孔缺陷来源于形变边缘巨大的张力。球形结构受压使得 C—C 键弯曲,达到一定程度时导致键断裂,从而形成开口。这样的缺陷容易捕获外来原子,从而形成杂化富勒烯,该方法可用于制备杂化富勒烯及内嵌富勒烯。在 0.36～0.48 ps 时激发 C 原子修复 C 笼,形成了完整的内嵌 C_{60}。Cao 等人[29]通过研究 C_{70} 内嵌富勒烯表明,C_2 等分子通过高温或者撞击作用会脱离 C 笼,形成游离态,同时表明在离子轰击状态下存在富勒烯的裂解和修复过程。当形成

$CO@C_{60}O$时，缺陷接受外来原子形成更稳定的 $CO@C_{60}$。可以看到 CO 位于 C_{60} 笼的中央位置，计算表明，CO 在笼中并不会与富勒烯内壁成化学键。从富勒烯的热稳定性可以得知，在原子或分子嵌入后，原子或分子与富勒烯内壁之间存在范德瓦尔兹力使富勒烯的稳定性增加[30]。因此当 CO 分子进入 C_{60} 内部时，同样增加了 C_{60} 的稳定性，形成更加稳定的内嵌富勒烯。

3.3 C_{60} 分子碰撞

在 $C_{60}O$ 的 AIMD 碰撞模拟中得到了 $CO@C_{60}$，另一个富勒烯丢失一个 C 原子，与 $C_{60}O$ 表面的十一元环缺陷发生重排得到完整富勒烯。为便于比较 O 原子对 C_{60} 笼的具体影响，同时模拟了 C_{60} 笼之间的质心碰撞。Jakowski 等人[25]的研究表明，C_{60} 在高温碰撞时发生熔融、聚合或裂解等化学反应。质谱检测表明，碰撞形成 C_{58} 富勒烯分子；同时，模拟计算得到 C_{60} 的质心碰撞使其发生裂解形成 C_{58}，这不同于 $C_{60}O$ 的碰撞将 C 原子装入富勒烯笼内形成内嵌包合物[8]。分析其原因主要是，爆轰冲击波造成瞬间高温高压环境，导致 C_{60} 分子上的 C 原子具有化学活性，与其它 C 原子发生了反应。速度较低时的碰撞不会发生任何反应，C_{60} 恢复到原来的球形结构。高速碰撞时 C_{60} 分子 C 原子之间发生反应，发生裂解并产生 C 簇碎片，得到其它 C 数分子的富勒烯。实验表明，通过质谱加速富勒烯碰撞，可以由 C_{60} 得到 C_{58}[8]。

图 4 所示的是一个 C_{60} 分子以 3.28 km/s 速度与另一个具有相同速度的 C_{60} 分子发生质心碰撞、产生形变和缺陷而导致的结构变化。设置模拟计算步长为 0.2 飞秒/步，总模拟时间为 0.7 ps。从图 4(a)可以看出，模拟时间为 0.1 ps 时，C_{60} 分子被压缩，产生球形结构形变。进一步的碰撞压缩使形变增大，在 0.3 ps 时，从图 4(b)可以看到，在形变的边缘 C 键发生断裂。众所周知 C_{60} 中 C 原子以 sp^2 杂化，同时富勒烯分子中为了成球其轨道是弯曲的，形成了较大的键角张力，加上 C—C 键的压缩，很容易使 C_{60} 分子的 C 键断裂。导致 C 键断裂的另一个原因是化学反应，在高温高压下 C 原子之间的反应也是造成富勒烯缺陷的原因[31]。Wang 等人[31]研究了在超高压下 C_{60} 笼变为一种类似于无定形、长程有序的超硬晶体结构，这种缺陷结构的 C_{60} 笼打开，形成开口富勒烯，得到一个九元环的开口结构，如图 4(c)所示。模拟时间为 0.7 ps 时，形成 C_{58} 富勒烯长链 C 分子。通过模拟计算得知，在爆炸产生的瞬间高温高压环境下两个 C_{60} 的碰撞产生了 C_{58} 分子。C_{58} 结构的形成是由于高温裂解及退火导致的 C 键重排所导致，这与 Murry 等人对富勒烯笼上形成七元环的研究[32]是一致的。该结构的存在及稳定性有助于控制富勒烯笼(如掺杂，打开和关闭富勒烯笼)的性质。



(a) 0.1 ps (b) 0.3 ps (c) 0.5 ps (d) 0.7 ps

图 4 C_{60} 分子在其碰撞速度为 3.28 km/s 时受压形变，导致 C 键断裂形成较大孔缺陷，0.7 ps 后形成 C_{58}

Fig. 4 Snapshots of the simulation of the collision with two C_{60} at the velocity of 3.28 km/s, the C_{58} was generated after 0.7 ps

4 总 结

采用第一性原理分子动力学方法，模拟了爆炸冲击波作用下富勒烯分子之间以 3.28 km/s 速度发生的质心碰撞，得到以下主要结果。

因碰撞而导致的富勒烯 C 键的断裂往往发生在 C 键键角张力最大的位置，更大的键角张力来自于因富勒烯分子碰撞而产生的形变，同时形变也是导致富勒烯之间发生化学反应的主要原因。因此爆炸冲击

波提供不同的能量(冲击波速度和温度),使富勒烯发生反应及产生缺陷。$C_{60}O$ 碰撞形成 $CO@C_{60}O$ 的过程也是原子嵌入富勒烯笼内一种较为新颖的方式,O 原子在冲击波作用下通过 C 键的断裂与 C 原子结合,形成内嵌富勒烯。与 $C_{60}O$ 碰撞不同的是,C_{60} 分子间的质心碰撞丢失了 C_2,并形成具有八元环结构的 C_{58},其结果验证了我们实验中质谱的检测结果。该模拟对于进行爆炸冲击波作用下富勒烯物理化学行为的实验研究具有理论指导意义。

References:

[1] Hvelplund P, Andersen L H, Haugen H K, et al. Dynamical fragmentation of C_{60} ions [J]. Phys Rev Lett, 1992, 69(13): 1915-1918.

[2] Sato K, Kako M, Suzuki M, et al. Synthesis of silylene-bridged endohedral metallofullerene Lu3N@Ih-C_{80} [J]. J Am Chem Soc, 2012, 134(38): 16033-16039.

[3] Hachiya M, Nikawa H, Mizorogi N, et al. Exceptional chemical properties of $Sc@C_{2v}(9)$-C_{82} probed with adamantylidene carbene [J]. J Am Chem Soc, 2012, 134(37): 15550-15555.

[4] Wan Z M, Christian J F, Anderson S L. $Ne^{++}C_{60}$: Collision energy and impact parameter dependence for endohedral complex formation, fragmentation, and charge transfer [J]. J Chem Phys, 1992, 96(4): 3344-3346.

[5] Ehlich R, Knospe O, Schmidt R. Molecular dynamics studies of inelastic scattering and fragmentation in collisions of C_{60} with rare-gas atoms [J]. J Phys B: At Mol Opt Phys, 1997, 30(4): 5429-5433.

[6] Patchkovskii S, Thiel W. Radical impurity mechanisms for helium incorporation into buckminsterfullerene [J]. Helv Chim Acta, 1997, 80(2): 495-509.

[7] Campbell E E B, Ehlich R, Heusler G, et al. Capture dynamics in collisions between fullerene ions and rare gas atoms [J]. Chem Phys, 1998, 239(1): 299-308.

[8] Peng R F, Chu S J, Huang Y M, et al. Preparation of $He@C_{60}$ and $He2@C_{60}$ by an explosive method [J]. J Mater Chem, 2009, 19(22): 3602-3605.

[9] Bil A, Morrison C A. Modifying the fullerene surface using endohedral noble gas atoms: Density functional theory based molecular dynamics study of $C_{70}O_3$ [J]. J Phys Chem A, 2012, 116(13): 3413-3419.

[10] Weisman R B, Heymann D, Bachilo S M. Synthesis and characterization of the "missing" oxide of C_{60}: [5,6]-open $C_{60}O$ [J]. J Am Chem Soc, 2001, 123: 9720-9721.

[11] Zhang H C, Peng R F, Jin B, et al. Study on the reaction of C_{60} under shock wave [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2012, 26(3): 351-356. (in Chinese)
张洪昌,彭汝芳,金　波,等. C_{60} 在冲击波下的反应研究 [J]. 高压物理学报, 2012, 26(3): 351-356.

[12] Ohno K, Maruyama Y, Esfarjani K, et al. *Ab initio* molecular dynamics simulations for collision between C_{60} and alkali-metal ions: A possibility of $Li@C_{60}$ [J]. Phys Rev Lett, 1996, 76(19): 3590-3593.

[13] Glotov A V, Campbell E E B. Inelastic, quasi-elastic and charge transfer scattering in $C_{60}^{++}C_{60}$ collisions [J]. Chem Phys Lett, 2000, 327(1): 61-68.

[14] Tang Z C, Ren B, Huang R B, et al. Collapsed deposition of accelerated C_{60} beam on solid surface: (Ⅰ) Confocal Raman microscopic studies [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 1997, 13(6): 481-483. (in Chinese)
唐紫超,任　斌,黄荣彬,等. C_{60} 离子束撞击固体表面的坍塌沉积:(Ⅰ) 共焦显微拉曼光谱研究 [J]. 物理化学学报, 1997, 13(6): 481-483.

[15] Tang Z C, Cai X W, Shi C H, et al. Collapsed deposition of accelerated C_{60} beam on solid surface: (Ⅱ) STM studies [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 1997, 13(10): 950-953. (in Chinese)
唐紫超,蔡雄伟,施财辉,等. C_{60} 离子束撞击固体表面的坍塌与沉积:(Ⅱ) 扫描隧道显微研究 [J]. 物理化学学报, 1997, 13(10): 950-953.

[16] Russo C J, Golovchenko J A. Atom-by-atom nucleation and growth of graphene nanopores [J]. PNAS, 2012, 109(16): 5953-5957.

[17] Nakai Y, Majima T, Mizuno T, et al. C_{60} fragmentation in charge-changing collisions with slow Au^+ ions [J]. Phys Rev A, 2011, 83(5): 053201-053206.

[18] Kabir M, Mukherjee S, Saha-Dasgupta T. Substantial reduction of Stone-Wales activation barrier in fullerene [J]. Phys Rev B, 2011, 84(20): 205404-205410.

[19] Cao B P, Peres T, Lifshitz C, et al. Kinetic energy release of C_{70}^+ and its endohedral cation $N@C_{70}^+$: Activation energy for N extrusion [J]. Chem Eur J, 2006, 12(8): 2213-2221.

[20] VandeVondele J, Krack M, Mohamed F, et al. Quickstep: Fast and accurate density functional calculations using a mixed Gaussian and plane waves approach [J]. Comput Phys Commun, 2005, 167(2): 103-128.
[21] Liu L M, Krack M, Michaelides A. Density oscillations in a nanoscale water film on salt: Insight from *ab initio* molecular dynamics [J]. J Am Chem Soc, 2008, 130(5): 8572-8573.
[22] Liu L M, Krack M, Michaelides A. Interfacial water: A first principles molecular dynamics study of a nanoscale water film on salt [J]. J Chem Phys, 2009, 130(23): 234702-234713.
[23] Strachan A, van Duin A, Chakraborty D, et al. Shock waves in high-energy materials: The initial chemical events in nitramine RDX [J]. Phys Rev Lett, 2003, 91(9): 098301-098304.
[24] Dlott D D. Ultrafast spectroscopy of shock waves in molecular materials [J]. Annu Rev Phys Chem, 1999, 50(4): 251-278.
[25] Jakowski J, Irle S, Morokuma K. Collision-induced fusion of two C_{60} fullerenes: Quantum chemical molecular dynamics simulations [J]. Phys Rev B, 2010, 82(12): 125443-125449.
[26] Sohn W Y, Kim T W, Lee J S. Structure and energetics of $C_{60}O$: A theoretical study [J]. J Phys Chem A, 2010, 114(4): 1939-1943.
[27] Zhang J, Fuhrer T, Fu W, et al. Nanoscale Fullerene compression of an yttrium carbide cluster [J]. J Am Chem Soc, 2012, 134(20): 8487-8493.
[28] Tachikawa H. Diffusion of the Li^+ ion on C_{60}: A DFT and molecular dynamics study [J]. J Phys Chem C, 2011, 115(42): 20406-20411.
[29] Cao B P, Peres T, Cross R J, et al. Unimolecular dissociations of C_{70}^+ and its noble gas endohedral cations Ne@C_{70}^+ and Ar@C_{70}^+: Cage-binding energies for C_2 Loss [J]. J Phys Chem A, 2005, 109(45): 10257-10263.
[30] Korona T, Dodziuk H. Small molecules in C_{60} and C_{70}: Which complexes could Be stabilized [J]. J Chem Theory Comput, 2011, 7(5): 1476-1483.
[31] Wang L, Liu B, Li H, et al. Long-range ordered carbon clusters: A crystalline material with amorphous building blocks [J]. Science, 2012, 337(6096): 825-828.
[32] Murry R L, Strout D L, Odom G K, et al. Role of SP^3 carbon and 7-membered rings in fullerene annealing and fragmentation [J]. Nature, 1993, 366: 665-667.

Studies on the Collision of $C_{60}O$ Based on *ab Initio* Molecular Dynamics Method

LI Jian-Ying[1,2], PENG Ru-Fang[1], LIU Li-Min[2], JIN Bo[1], LIANG Hua[1], LIU Qiang-Qiang[1], FAN Li-Sheng[1], CHU Shi-Jin[1]

(1. *State Key Laboratory Cultivation Base for Nonmetal Composites and Functional Materials, Southwest University of Science and Technology, Mianyang* 621010, *China*;
2. *Beijing Computational Science Research Center, Beijing* 100084, *China*)

Abstract: Recently, an explosive method developed in our group shows promise to prepare He@C_{60} at high yield. However, the explosive process is rather complex, and much remains unknown about the interaction between fullerenens under this extreme condition. In order to unveil the physical origin of such a process, *ab initio* molecular dynamics (AIMD) method was used to study the collision of $C_{60}O$ or C_{60} at high temperature and high pressure by explosivion-based method. Many species such as CO@C_{60} and $C_{59}O$ were generated when the initial speed of collision is 3.28 km/s. By the process of destruction and restoring process of fullerene cage, the endrohendral fullerence can be formed. Such results will be helpful to understand the formation mechanism of endohedral fullerences and to control the formation of fullerene cages by experimental conditions.

Key words: $C_{60}O$; endohedral fullerenes; collision; *ab initio* molecular dynamics; explosion wave