

C₆₀富勒烯-巴比妥酸及其二聚体几何结构和 电子结构的密度泛函计算研究*

蒋岩玲^{1)B)} 付石友^{2)B)} 邓开明^{3)†} 唐春梅³⁾ 谭伟石³⁾ 黄德财^{3)‡} 刘玉真³⁾ 吴海平³⁾

1) 中国药科大学物理教研室, 南京 210009)

2) 哈尔滨工业大学威海分校, 威海 264209)

3) 南京理工大学应用物理系, 南京 210094)

(2007年6月13日收到, 2007年11月15日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的广义梯度近似, 对 C₆₀富勒烯-巴比妥酸及其二聚体的几何结构和电子结构进行了计算研究. 发现 C₆₀富勒烯-巴比妥酸只有一种稳定结构, 且掺杂巴比妥酸基团对 C₆₀分子构型的影响是局部的. C₆₀富勒烯-巴比妥酸的二聚体有三种同素异构体, 分别以 [6,5]-[6,5]、[6,6]-[6,5] 和 [6,6]-[6,6] 三种方式键合. 从能隙大小顺序和总能相对大小来看 [6,6]-[6,6] 结构最为稳定. 电子结构方面, 在 C₆₀富勒烯-巴比妥酸单体中, Donor-Acceptor 电荷转移体系为 C₆₀富勒烯-巴比妥酸, 即电荷是从 C₆₀向巴比妥酸转移. 由前线轨道和自旋布居数得知, C₆₀富勒烯-巴比妥酸单体很好地保留了 C₆₀的电磁性质, 但稳定性下降, 易发生二次加成反应形成二聚体. 对于 C₆₀富勒烯-巴比妥酸二聚体, Mulliken 电荷分析显示, 在加成四元环处的碳原子分别得到 0.104e 和 0.106e 电荷, 而与它们邻近的碳原子则失去电子, 带有正电荷, 且距加成位置越近的碳原子失去的电荷越多. 在远离加成位置处, 碳原子的净电荷变化相对较小. 与单体 1.52 eV 能隙相比, 二聚体中的能隙为 1.45 eV. 其前线轨道分布与单体相比, 最高占据轨道几乎未变, 但最低未占据轨道发生了很大变化.

关键词: 几何结构, 电子结构, 密度泛函

PACC: 6148, 7125W, 7115J

1. 引言

C₆₀ 又名富勒烯、巴基球等^[1]. 掺杂后, 其光学、电学和化学等性质发生了改变, 可用于构造多种形态的新材料. 近年来, 掺杂富勒烯、以及如何将掺杂富勒烯有序地组装成大分子成为人们关注的焦点^[2-6]. 然而, 无论是实验还是理论研究, 主要关注的是在碳笼内嵌入各种原子(或离子)生成内嵌原子富勒烯^[7,8], 及其结构的表征、电学和磁学性质的改善等方面. 相对而言, 对碳笼外接配合物外掺型 C₆₀ 衍生物研究较少.

C₆₀富勒烯-巴比妥酸是 C₆₀与巴比妥酸成键形成的外掺型富勒烯衍生物. 外掺型富勒烯一般为 [6,6] 双键上的加成产物^[9,10], 也有可能是 [6,5] 单键上的

加成产物^[11,12]. Bassani 等人^[13]曾报道过有关 C₆₀与巴比妥酸(Barbituric Acid)的加成反应. 实验发现, 利用高性能液体色谱(high performance liquid chromatography, 简称 HPLC)分离出的反应物 C₆₀富勒烯-巴比妥酸, 只有一种结构可以稳定存在, 且可以继续加成为二聚体. 但是, C₆₀富勒烯-巴比妥酸及其二聚体结构和性质的理论研究尚未见报道.

本文采用基于密度泛函理论方法, 对 C₆₀富勒烯-巴比妥酸及其二聚体几何结构和电子结构进行研究. 重点关注的问题包括: 1) C₆₀富勒烯-巴比妥酸何种结构最为稳定? 2) 其二聚体的三种同素异构体, 哪种方式键合最为稳定? 3) C₆₀与巴比妥酸基团之间的电子转移情况, 及其前线轨道的分布. 4) C₆₀富勒烯-巴比妥酸二聚体的电子结构.

* 国家自然科学基金(批准号: 10174039), 江苏省自然科学基金(批准号: BK2002099 和 BK2006204), 南京理工大学优秀青年学者基金(批准号: NJUST200705)和江苏省博士生科研创新基金资助的课题.

† 通讯联系人, E-mail: kmdeng@mail.njust.edu.cn

‡ 通讯联系人, E-mail: hdc@mail.njust.edu.cn.

2. 计算方法

本文计算使用了 Dmol³ 程序,采用基于密度泛函理论(density functional theory,简称 DFT)^[14]的 BLYP 交换关联势(Becke^[15]交换梯度修正函数和 Perdew-Wang^[16]关联梯度修正函数)和 DNP 基组. DNP 基组是极化函数扩展的双数值原子轨道,即函数中包含高于自由原子中的最高占据轨道角动量一级的角动量.电子结构是在自旋非限制条件下自洽解 Kohn-Sham(KS)^[17,18]方程得到.自洽过程以能量和电子密度 10^{-6} a.u. 为收敛标准.结构优化过程采用了 Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno(BFGS)^[19]法则,以梯度变化小于 10^{-3} a.u.,位移变化小于 10^{-3} a.u.和能量变化小于 10^{-5} a.u.作为收敛标准.

为了检验所采用的计算方法(BLYP/DNP)是否可靠和便于比较,我们首先研究了 C_{60} 分子.计算得到 C_{60} 的单、双键的键长分别为 0.146 和 0.140 nm,这一结果与实验值 0.143—0.146 nm(单键)和 0.139—0.140 nm(双键)吻合^[20,21].可见,我们所采用的方法是合适的.对于不同结构的 C_{60} 富勒烯-巴比妥酸及其二聚体,计算均在相同条件下,以保证运算结果具有可比性.

3. 结果与分析

3.1. C_{60} 富勒烯-巴比妥酸的几何结构

C_{60} 具有 I_h 对称性,每个碳原子的环境完全相同,所有碳原子等价,有两种 C—C 键,即连接六边形与五边形的 [6,5] 单键和连接六边形与六边形的 [6,6] 双键. C_{60} 富勒烯-巴比妥酸有两种可能的结构,即加成在 [6,5] 单键处和加成在 [6,6] 双键处.结构优化计算发现 [6,5] 单键处的加成产物在势能面上不存在局部最小,所以此种结构难以稳定存在.而 [6,6] 双键上的加成产物,双键被打开并伸长成为单键,形成稳定的闭环结构.这一结果与 Bassani 等人用 HPLC 分析得到 C_{60} 富勒烯-巴比妥酸只有一种结构可以稳定存在^[13]的结论相一致.图 1 是 C_{60} 富勒烯-巴比妥酸 [6,6] 闭环优化后的构型, C_{60} 分子本身具有 I_h 对称性,掺杂后对称性降为 C_s .

表 1 列出了 C_{60} 富勒烯-巴比妥酸在加成位置附近的键长.其中加成处的 C_1 — C_6 键的变化最大.双键 π 键打开,形成过长的单键(键长 0.158 nm).在其他加成反应中,也有类似的情况^[22,23].如 C_{60} 与二甲氧基苯的加成产物中^[24]的 C—C 键长达到了 0.165 nm.但从整体上看,除掺杂位置附近的键长变化较大以外,其他的键长改变很小.因此,掺杂巴比妥酸基团对于 C_{60} 分子构型的影响是局域的,碳笼的几何结构只是在掺杂位置附近有明显的变化.

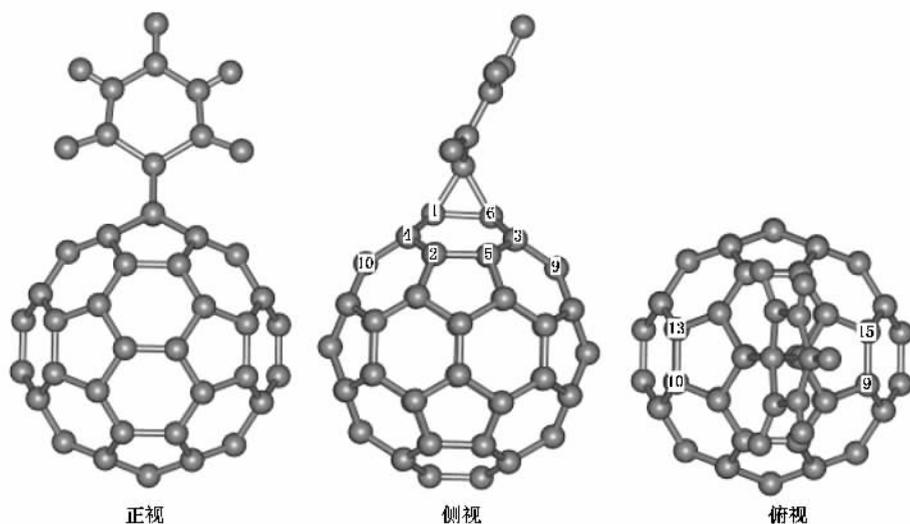


图 1 C_{60} 富勒烯-巴比妥酸的优化结构

表 1 加成位置附近的键长

| 单键键长/nm | | | | 双键键长/nm | |
|-------------------|-------------|--------------|-------|-------------------|-------------|
| C_1-C_4 | 0.151 | C_1-C_6 | 0.158 | C_2-C_4 | 0.139 |
| C_2-C_5 | 0.148 | C_9-C_{15} | 0.146 | C_3-C_5 | 0.140 |
| C_3-C_6 | 0.150 | C_3-C_9 | 0.145 | $C_{10}-C_{13}$ | 0.141 |
| $C-\alpha([5,6])$ | 0.145—0.158 | | | $C-\alpha([6,6])$ | 0.139—0.141 |

3.2. C_{60} 富勒烯-巴比妥酸二聚体的几何结构

C_{60} 分子只有以 $[2+2]$ 加成方式结合成的二聚体可以稳定存在^[25-28]。 $[2+2]$ 加成反应是指两个碳笼中平行的键打开,相互键合,形成一个四元环将两个分子连接起来。而两个平行键的键合方式有

$[6,5]-[6,5]$ 、 $[6,6]-[6,5]$ 和 $[6,6]-[6,6]$ 三种。由于 C_{60} 富勒烯-巴比妥酸分子很好地保留了 C_{60} 的性质,所以我们在选择二聚体结构时,也只考虑这三种结构的同素异形体,如图2所示。 $[6,5]-[6,5]$ 键合的二聚体,两个单键断开形成连接两个碳笼的四元环。 $[6,6]-[6,5]$ 键合的二聚体,其中一个碳笼上

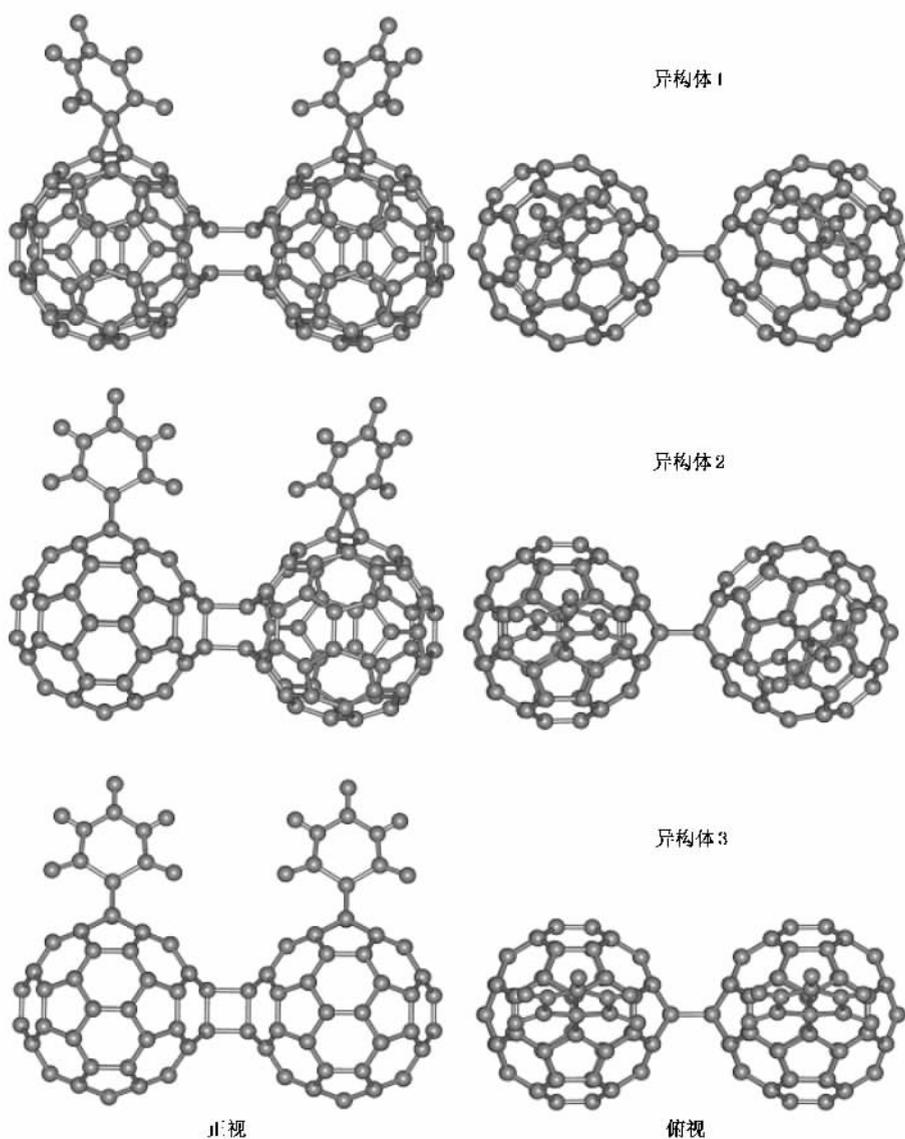


图 2 异构体 1 $[6,5]-[6,5]$ 键合, 异构体 2 $[6,5]-[6,6]$ 键合, 异构体 3 $[6,6]-[6,6]$ 键合

的单键断裂,而另一个碳笼上的双键打开,两键相互键合形成四元环 [6,6]-[6,6] 键合的二聚体,是由两个碳笼上平行的双键打开,相互作用连接两个分子。

表 2 列出了三种二聚体的异构体的最高占据轨道 (highest occupied molecular orbital, 简称 HOMO) 的能量记为 E_{HOMO} , 最低未占据轨道 (lowest unoccupied molecular orbital, 简称 LUMO) 能量记为 E_{LUMO} , HOMO 和 LUMO 之间的能隙 (Energy gap), 即 $E_g = E_{LUMO} - E_{HOMO}$, 以及总能相对值。通常人们认为, 前线分子轨道能量差即能隙 E_g 和总能相对值都是表征分子稳定性的量子化学参数。能隙越大、总能相对值越低的异构体, 其稳定性越高。从表 2 可以看出, 无论是从能隙 E_g 的大小顺序还是从总能的大小来看, 三种键合方式的异构体稳定性顺序如下: [6,6]-[6,6] 键合 > [6,6]-[6,5] 键合 > [6,5]-[6,5] 键合。

表 2 三种异构体的 E_{HOMO} , E_{LUMO} , 能隙 E_g 和总能相对值 ΔE (单位: eV)

| | E_{HOMO} | E_{LUMO} | E_g | ΔE |
|-------|------------|------------|-------|------------|
| 异构体 1 | -5.45 | -4.61 | 0.85 | 1.57 |
| 异构体 2 | -5.48 | -4.59 | 0.89 | 0.76 |
| 异构体 3 | -5.77 | -4.32 | 1.45 | 0.00 |

表 3 列出了碳笼中优化前后各键的键长。优化后的三种异构体, 双键的平均长度同单体相比几乎没有变化, 而单键的平均键长同单体相比增加了 0.7%。说明 C_{60} 富勒烯-巴比妥酸单体在聚合后, 碳笼的体积略微有膨胀。研究还发现, 位于第二次加成位置上的 C—C 键的键长变化最大。连接两个碳笼的四个碳原子向笼外突出, 使得四个碳原子所在的六元环或者五元环平面性被破坏, 碳笼的结构略微有点扭曲。与未优化的碳笼比较, 优化后的碳笼中 C—C 键的差距增大, 使体系电子云的定域性增强, 碳笼有限的 π 共轭体系的完整性受到破坏。

表 3 碳笼优化前后各键的键长

| | 优化前 | | | | 优化后 | | | |
|-------|-------------|-------------|-------|-------|-------------|-------------|-------|-------|
| | 键长范围/nm | | 平均/nm | | 键长范围/nm | | 平均/nm | |
| | [6,6] | [6,5] | [6,6] | [6,5] | [6,6] | [6,5] | [6,6] | [6,5] |
| 异构体 1 | 0.139—0.141 | 0.145—0.158 | 0.140 | 0.147 | 0.138—0.142 | 0.145—0.162 | 0.140 | 0.148 |
| 异构体 2 | 0.139—0.141 | 0.145—0.158 | 0.140 | 0.147 | 0.138—0.142 | 0.144—0.162 | 0.140 | 0.148 |
| 异构体 3 | 0.139—0.141 | 0.145—0.158 | 0.140 | 0.147 | 0.139—0.141 | 0.144—0.162 | 0.140 | 0.148 |

3.3. C_{60} 富勒烯-巴比妥酸的电子结构

在优化构型的基础上, 我们对 C_{60} 富勒烯-巴比妥酸的电子结构进行了计算。 C_{60} 中每个碳原子的环境完全相同, 净电荷都是零。但是, 加成后 C_{60} 分子与巴比妥酸之间发生了电荷的转移, 碳笼上的电荷发生了重新分布, 笼上 C 原子的 Mulliken 有效电荷不再为零, 而表现为一定的带电性。其中, 碳笼部分的净电荷为 +0.1e, 而巴比妥酸为 -0.1e。说明: 作为 Donor-Acceptor 电荷转移体系的 C_{60} 富勒烯-巴比妥酸, 电荷是从 C_{60} 部分向巴比妥酸部分转移。 C_{60} 分子具有典型的缺电子烯烃的性质, 但在 C_{60} 富勒烯-巴比妥酸中, C_{60} 却失去电子, 表现为富电子的芳香性化合物的化学性质。我们推测这是由于 C_{60} 分子有 2.74 eV 的电子亲和势和 7.6 eV 的电子离化势^[29,30], 电子吸引性与电子供给性兼有。当它遇到具有强得电子能力的巴比妥酸时, 易失电子, 表现出富电子的化学性质。仔细地分析发现: 仅靠近掺杂位置的 C 原子电荷数变

化较大, 而其他大多数 C 原子有效电荷接近零。说明掺杂基团巴比妥酸对 C_{60} 分子电子结构的影响是局域的, 电荷分布的改变仅局限于掺杂位置附近。

图 3 是巴比妥酸、 C_{60} 以及 C_{60} 富勒烯-巴比妥酸的能级分布图, 其中横坐标表示简并度。在这里, 能级差在 0.05 eV 以内的能级被看作是简并的。实线表示占据轨道, 虚线表示未占据轨道。根据前线轨道理论 (frontier orbital theory, 简称 FOT), HOMO 与失电子的性质有关, LUMO 与得电子性质有关。图中我们可以看到, C_{60} 分子的 HOMO 五重简并, LUMO 三重简并。掺杂后 HOMO 轨道的简并度降为 1, 能级简并部分消除, 能级升高 0.15 eV。但由于 LUMO 轨道几乎无变化, 能隙 E_g 的改变很小, 由 C_{60} 空笼时的 1.66 eV 减为 1.52 eV。所以 C_{60} 富勒烯-巴比妥酸与 C_{60} 分子具有相似的导电性, 均为半导体。进一步研究发现: 巴比妥酸基团的净自旋和 C_{60} 富勒烯-巴比妥酸的总自旋都为零。所以 C_{60} 富勒烯-巴比妥酸也保留了 C_{60} 分子的磁性。

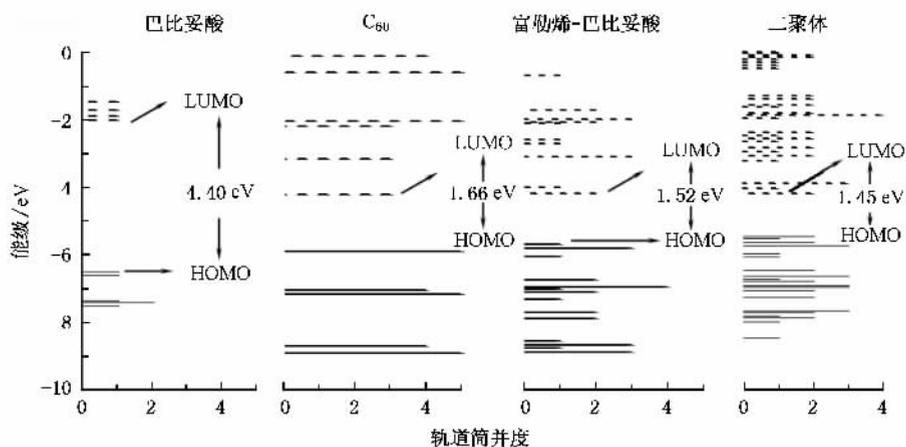


图 3 巴比妥酸, C_{60} , C_{60} 富勒烯-巴比妥酸和其二聚体能级图

当两个分子发生反应时,起主要作用的是它们的前线轨道,即 HOMO 与 LUMO. 掺杂后,前线轨道之间的能隙变小,提高了分子的化学反应活性. C_{60} 分子由于所有的碳原子等价, HOMO 与 LUMO 平均地分布在

整个碳笼部分. 所以 C_{60} 反应的选择性不高. 30 个等同的活泼双键为反应活性部位, 均匀分布在整个 C_{60} 分子的球面上. 掺杂后对 C_{60} 富勒烯-巴比妥酸的分子轨道做分析发现, 前线轨道分布(如图 4 所示)发生了变

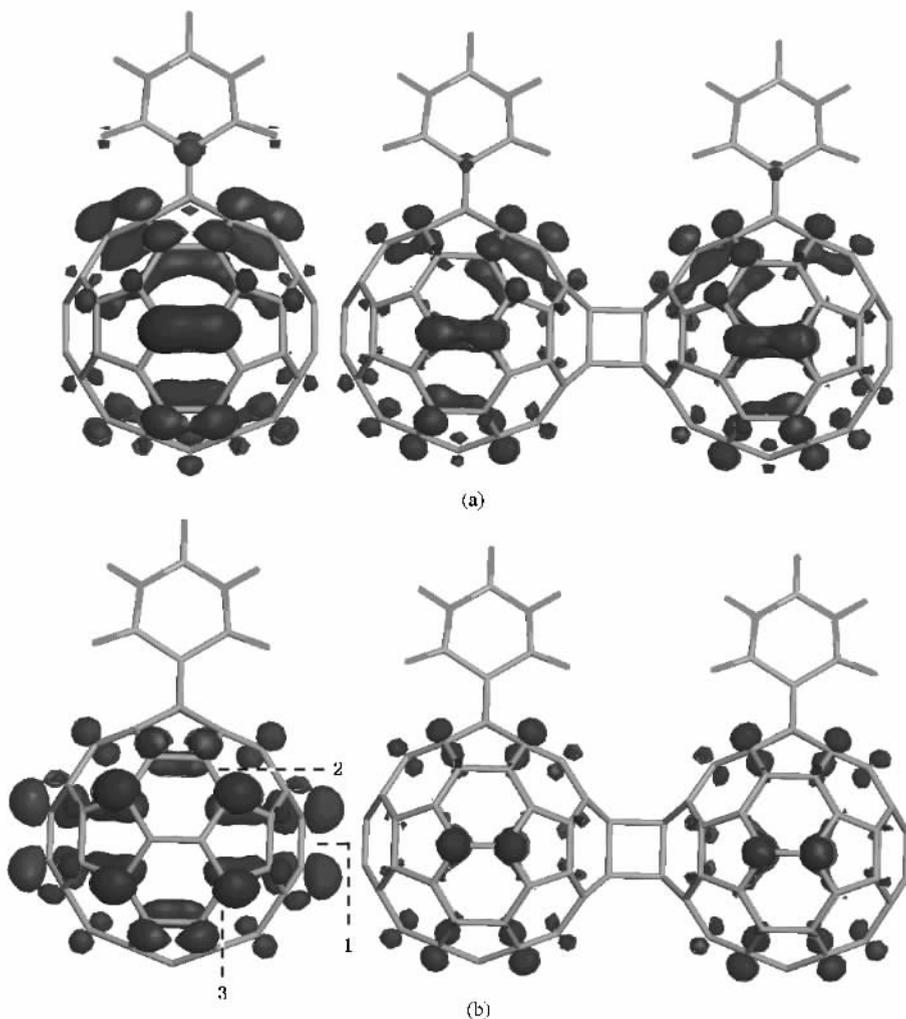


图 4 C_{60} 富勒烯-巴比妥酸及其二聚体前线轨道分布图 (a) HOMO (b) LUMO

化. HOMO 与 LUMO 不再平均分布, HOMO 主要分布在分子的对称面附近, 而 LUMO 主要集中在碳笼对称面的两侧部分. 由于 LUMO 与接受电子的性质有关, 从图中可看出 C_{60} 富勒烯-巴比妥酸分子中的碳笼部分仍然可以接受电荷, 引入新的基团, 形成 C_{60} 富勒烯的双加成产物. 在 1—3 位置处的 [6,6] 双键中, C 原子对 LUMO 轨道贡献较大. 在二次加成时, 这三个位置上略占优势, 为反应活性部位. 尤其是 1 处的双键, 加成第二个基团时, 此位置最有利. 这一结论与 Hirsch 等人^[31]所得到的 C_{60} 富勒烯双加成产物的位置结论相一致, 且实验上很多 C_{60} 富勒烯的双加成产物^[32]都有力地证明了这一点.

3.4. 二聚体的电子结构

接下来通过 Mulliken 电荷布局数来研究 C_{60} 富勒烯-巴比妥酸二聚体的电子结构. 在连接两个碳笼的四元环部分, 电荷的分布发生了较大的变化, 四元环中的碳原子分别得到 $0.104e$ 和 $0.106e$ 的电荷, 而与它们邻近的碳原子则失去电子带有正电荷. 我们还发现: 与加成位置距离越近的碳原子所失去的电荷越多, 距离越远处碳原子的净电荷相对变化较小. 说明: 加成反应对体系电荷分布的影响是局域的, 电荷分布的改变主要局限于加成位置附近.

图 3 还给出了 C_{60} 富勒烯-巴比妥酸二聚体的能级分布图. 与单体相比, 二聚体中 LUMO 能级的大小与简并度均无变化, 而 HOMO 能级升高了 $0.07 eV$. 所以能隙变化不大为 $1.45 eV$, C_{60} 富勒烯-巴比妥酸二聚体仍具有半导体的性质. 图 4 还画出了 C_{60} 富勒烯-巴比妥酸二聚体前线轨道分布, 由图中不难发

现: 经过再次加成后, HOMO 轨道的分布几乎未变, 但 LUMO 轨道的分布与单体不同, 尤其是单体中 1—3 位置处的 [6,6] 双键, 对 LUMO 轨道无贡献, 其反应优势消失, 不再是反应活性部位.

4. 结 论

1. C_{60} 富勒烯-巴比妥酸只有一种稳定结构, 且掺杂巴比妥酸基团对于 C_{60} 分子构型的影响是局域的. 从能隙 E_g 的大小顺序和总能相对大小看, C_{60} 富勒烯-巴比妥酸的二聚体的三种同素异形体, [6,6]—[6,6] 结构最为稳定. C_{60} 富勒烯-巴比妥酸单体在聚合后, 位于第二次加成位置上的 C—C 键的键长变化最大.

2. 在 C_{60} 富勒烯-巴比妥酸单体中, Donor-Acceptor 电荷转移体系为 C_{60} 富勒烯-巴比妥酸, 即电荷是从 C_{60} 部分向巴比妥酸部分转移. 由能级图和自旋布居数得知: C_{60} 富勒烯-巴比妥酸单体很好地保留了 C_{60} 的电磁性质, 但稳定性下降, 易发生二次加成反应形成二聚体.

3. 对于 C_{60} 富勒烯-巴比妥酸二聚体, Mulliken 布居数分析表明: 在加成四元环处的碳原子分别得到 $0.104e$ 和 $0.106e$ 的电荷, 而与之邻近的碳原子则失去电子带有正电荷. 且距加成位置越近的碳原子所失去的电荷越多, 在远离加成反应位置处碳原子的净电荷变化相对较小. 与单体 $1.52 eV$ 能隙相比, 二聚体中的能隙为 $1.45 eV$. 其前线轨道与单体相比, HOMO 的分布几乎未变, 但 LUMO 轨道分布发生了很大变化.

[1] Kroto H W, Heath J R, O'Brien S C, Curl R F, Smalley R E 1985 *Nature* **318** 162

[2] Marcos P A, Alonso J A, Lopez M J 2007 *J. Chem. Phys.* **126** 044705

[3] Zhang J, Porfyakis K, Sambrook M R, Ardavan A, Briggs G A D 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 16979

[4] Konarev D V, Litvinov A L, Neretin I S, Drichko N V, Slovokhotov Y L, Lyubovskaya R N, Howard J A K, Yufit D S 2004 *Cryst. Growth Des.* **4** 643

[5] Wang Z G, Zhang C H, Fan X H, Pan S P, Yan B, Jin M X 2005 *Chin. Phys.* **14** 1009

[6] Wang Y, Li P, Ning X J 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2847 (in Chinese) [王音、李鹏、宁西京 2005 物理学报 **54** 2847]

[7] Pichler T, Golden M S, Knupfer M, Fink J, Kirbach U, Kuran P, and Dunsch L 1997 *Phys. Rev. Lett.* **79** 2289

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

[9] Guldi D M, Luo C P, Swartz A, Gómez R, Segura J L, Martín N, Brabec C, Sariciftci N S 2002 *J. Org. Chem.* **67** 1141

[10] Murata Y, Murata M, Komatsu K 2001 *J. Org. Chem.* **66** 8187

[11] Hall M H, Lu H J, Shevlin P B 2001 *J. Am. Chem. Soc.* **123** 1349

[12] Zhu C C, Xu Y, Liu Y Q, Zhu D B 1997 *J. Org. Chem.* **62** 1996

[13] McClenaghan N D, Absalon C, Bassani D M 2003 *J. Am. Chem. Soc.* **125** 13004

- [14] San D 1996 *Dmol. Biosym. Technologies CA Lett.* **4** 317
- [15] Becke A D 1965 *J. Chem. Phys. Rev.* **140** 1133
- [16] Perdew J P , Wang Y 1992 *Phys. Rev. B* **45** 13244
- [17] Hohenberg P and Kohn W 1964 *Phys. Rev.* **136** 864
- [18] Kohn W and Sham L J 1965 *Phys. Rev. A* **140** 1133
- [19] Fletcher R 1980 *Practical Methods of Optimization* (New York : Wiley) Vol 1
- [20] Hawkins J M , Meyer A , Lewis T A , Loren S , Hollander F J 1991 *Science* **252** 312
- [21] Leclercq F , Damay P , Foukani M , Chieux P , Bellissent-Funel M C , Rassat A , Fabre C 1993 *Phys. Rev. B* **48** 2748
- [22] Balch A L , Cullison B , Fawcett W R , Gimwalla A S , Olmstead M M , Winkler K 1995 *Chem. Commun.* **21** 2287
- [23] Osterodt J , Neiger M , Vögtle F J 1994 *Chem. Commun.* **13** 1607
- [24] Ishida T , Shinozuka K , Nogami T , Sasaki S , Iyoda M 1995 *Chem. Lett.* **24** 1137
- [25] Cho H S , Kim S K , Kim D , Fujiwara K , Komatsu K 2000 *J. Phys. Chem. A* **104** 9666
- [26] Komatsu K , Wang G W , Murata Y , Tanaka T , Fujiwara K 1998 *J. Org. Chem.* **63** 9358
- [27] Bachilo S M , Benedetto A F , Weisman R B 2001 *J. Phys. Chem. A* **105** 9845
- [28] Chen G H , Xie E Q , Zhang X W 1997 *Chin. Phys.* **6** 57
- [29] Kietzmann H , Rochow R , Ganteför G , Eberhardt W , Vietze K , Seifert G , Fowler P W 1998 *Phys. Rev. Lett.* **81** 5378
- [30] Lichtenberger D L , Nebesny K W , Ray C D , Huffman D R , Lamb L D 1991 *Chem. Phys. Lett.* **176** 203
- [31] Hirsch A , Lamparth L , Grösser T 1994 *J. Am. Chem. Soc.* **116** 9385
- [32] Seiler P , Isaacs L , Diederich F 1996 *Helv. Chim. Acta* **79** 1047

Density functional study on the structural and electronic properties of fullerene-barbituric acid and its dimer^{*}

Jiang Yan-Ling^{1)B)} Fu Shi-You^{2)B)} Deng Kai-Ming^{3)†} Tang Chun-Mei³⁾ Tan Wei-Shi³⁾
Huang De-Cai^{3)‡} Liu Yu-Zhen³⁾ Wu Hai-Ping³⁾

¹⁾ *Physics Teaching and Research Section, China Pharmaceutical University, Nanjing 210009, China*

²⁾ *Harbin Institute of Technology at Weihai, Weihai 264209, China*

³⁾ *Department of Applied Physics, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China*

(Received 13 June 2007; revised manuscript received 15 November 2007)

Abstract

Geometric and electronic properties of fullerene-barbituric acid and its dimer have been studied using density functional theory (DFT) at BLYP level with DNP basis sets. The calculation results indicate that the only one stable geometry of the fullerene-barbituric acid is that with [6 6] close-bond structure, and the effects of the barbituric acid on the cage structure is mainly in the local region neighboring the barbituric acid. Among the three isomers of the fullerene-barbituric acid dimers, one can come to the conclusion both from the energy gap and from relative energy that the [6 6]—[6 6] structure is the most stable one. With respect to the electronic structures, the donor-acceptor system corresponds to C_{60} fullerene-barbituric acid, i.e. electron transfers from the fullerene cage to the barbituric acid. The frontier orbitals and spin population show that C_{60} fullerene-barbituric acid has similar electromagnetic properties of C_{60} , but its stability is reduced, so that the addition reaction would easily take place to form its dimer. For the C_{60} fullerene-barbituric acid dimer, the Mulliken analysis shows there are 0.104e and 0.106e charge transfers to the four carbons from their neighboring carbons, and the farther the atoms is, the less charge it loses. Compared with those of the C_{60} fullerene-barbituric acid, the energy gap is changed from 1.52 eV to 1.45 eV, while the distribution of highest occupied molecular orbital (HOMO) is little changed but that of lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) is changed a lot.

Keywords : geometric structure, electronic structure, density functional theory

PACC : 6148, 7125W, 7115J

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10174039), the Natural Science Foundation of Jiangsu Province, China (Grant Nos. BK2002099 and BK2006204), NJUST Young Scholar Research Fund of China (Grant No. NJUST200705) and the Graduate Cultivation Foundation of Jiangsu Province, China.

† Correspondent author. E-mail : kmdeng@mail.njust.edu.cn

‡ Correspondent author. E-mail : hdc@mail.njust.edu.cn