

# 富勒烯衍生物 $C_{60}(CF_3)_n$ ( $n = 2, 4, 6, 10$ ) 几何结构和电子性质变化规律的密度泛函研究\*

唐春梅<sup>1)</sup> 夏海燕<sup>1,2)</sup> 邓开明<sup>1)†</sup> 陈 宣<sup>1)</sup> 胡凤兰<sup>1)</sup> 黄德财<sup>1)‡</sup>

1) 南京理工大学应用物理系, 南京 210094)

2) 济宁学院物理系, 济宁 273155)

(2008 年 2 月 2 日收到, 2008 年 6 月 29 日收到修改稿)

采用密度泛函理论中的广义梯度近似对  $C_{60}(CF_3)_n$  ( $n = 2, 4, 6, 10$ ) 几何结构和电子性质的变化规律进行了计算研究. 发现在  $C_{60}(CF_3)_4$  可能稳定存在的三种同分异构体中, 具有  $p-p-p$  加成方式的衍生物热力学性质最为稳定; 在  $C_{60}(CF_3)_6$  可能稳定存在的三种同分异构体中, 具有  $p-p-p-m-p$  加成方式的衍生物热力学性质最为稳定. 对  $C_{60}(CF_3)_2$ ,  $C_{60}(CF_3)_4$ ,  $C_{60}(CF_3)_6$  和  $C_{60}(CF_3)_{10}$  四种加成衍生物的几何结构分析可知, 随着  $CF_3$  加成个数的增加,  $C_{60}$  中的 C—C 平均键长逐渐变大, 笼子与  $CF_3$  之间连接键  $C_{60}-C_{CF_3}$  逐渐变大. 对它们的电子结构分析可知, 随着  $CF_3$  加成数目的增多, 反应热几乎是线性增加. 而  $C_{60}(CF_3)_n$  ( $n = 2, 4, 6, 10$ ) 分子的平均反应热在  $n = 6$  处为极大值, 说明  $C_{60}(CF_3)_6$  应该是最容易得到的加成产物. 由 Mulliken 电荷可知, 加成的  $CF_3$  个数越多,  $CF_3$  与笼子的相互作用也就越强, 每个  $CF_3$  转移到笼子上电荷数也就越多.  $C_{60}(CF_3)_n$  的自旋聚居数分布表明它们均为闭壳层结构. 最后, 从  $CF_3$  对分子的前线轨道贡献可知, 四种分子的得电子情况和失电子情况均发生在碳笼本身, 并不随着  $CF_3$  个数的增加而发生明显的改变.

关键词:  $C_{60}(CF_3)_n$  ( $n = 2, 4, 6, 10$ ), 几何结构和电子性质, 密度泛函

PACC: 7125X, 7115M, 8100

## 1. 引言

$C_{60}$  富勒烯具有  $I_h$  对称性, 每个碳原子的周围环境完全相同, 所有碳原子等价.  $C_{60}$  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.  $C_{60}$  最低未占据轨道 (LUMO) 为三重简并, 最高占据轨道 (HOMO) 为五重简并, 有着 2.8 eV 的电子亲和势和 7.6 eV 的垂直电离能<sup>[1]</sup>. 这说明  $C_{60}$  兼有电子接受和电子供给性. 因此,  $C_{60}$  作为有较强得失电子的载体能与基团 X ( $X = F, H, Br, CH_3, CF_3$ ) 相结合, 形成施主-受主电荷转移体, 从而生成衍生物  $C_{60}X_n$  ( $X = F, H, Br, CH_3, CF_3$  等), 例如, 实验和理论已对  $C_{60}X_2$  ( $X = H, F, Cl, Br, CH_3, C_4H_9$ ) 等进行了研究<sup>[2]</sup>. 2003 年, Goryunkov

等<sup>[3]</sup> 首次实验合成并成功分离了  $C_{60}(CF_3)_2$ ,  $C_{60}(CF_3)_4$  和  $C_{60}(CF_3)_6$ , 并用核磁共振谱对它们的结构进行了预测.

Goryunkov 等<sup>[3]</sup> 提出, 对于  $C_{60}(CF_3)_2$ , 2 个  $CF_3$  分子分别加成在碳笼中六边形上相隔两个碳原子的位置上, 即 1,4 加成. 此外, 他们还分别使用 AM1 和密度泛函理论 (DFT) 方法对  $C_{60}(CF_3)_2$  可能稳定结构进行了计算, 结果表明当  $CF_3$  进行 1,4 加成时的结构最稳定. Clare 等<sup>[2]</sup> 对  $C_{60}X_2$  ( $X = H, F, Cl, Br, CF_3$ ) 相关结构进行计算时也发现, 在六边形中进行 1,4 加成得到的结构要比在 [6,6] 双键处加成得到的结构稳定得多. 因此, 本文就选取 1,4 加成结构  $C_{60}(CF_3)_2$  作为研究对象.

Darwish 等<sup>[4]</sup> 提出, 在  $C_{60}(CF_3)_4$  和  $C_{60}(CF_3)_6$  中  $CF_3$  依次加成在碳笼上的相邻位置. Goryunkov 等<sup>[3]</sup>

\* 国家自然科学基金 (批准号: 10174039, 10747139), 江苏省自然科学基金 (批准号: BK2002099) 和南京理工大学青年学者基金 (批准号: 200705) 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

提出  $C_{60}(CF_3)_4$  中 4 个  $CF_3$  分子有  $p-p-p$  和  $p-m-p$  两种加成方式, 而  $C_{60}(CF_3)_6$  中的 6 个  $CF_3$  分子有  $p-p-p$  和  $p-m-p$  两种加成方式.  $p$  位置就是对位, 即位于六边形的对角线处;  $m$  位置就是间位, 即位于六边形中相隔一个顶点的两个顶点处. 此外, 他们还分别使用 AM1 和 DFT 对  $C_{60}(CF_3)_4$  和  $C_{60}(CF_3)_6$  可能的结构进行了理论计算, 发现  $C_{60}(CF_3)_4$  中  $p-p-p$  加成结构的热力学稳定性大于依次加成结构;  $C_{60}(CF_3)_6$  中  $p-p-p-m-p$  和  $p-m-p-m-p$  加成结构比其他结构能量要低.

最近, Kareev 等<sup>[5]</sup>用三步高效液体色谱分析法 (HPLC) 成功分离了  $C_{60}(CF_3)_{10}$ , 纯度高达 95%, 并且用 X 射线分析方法得到了它的晶体结构. 据报道这是首次将两个或多个大于 Br 的基团加成到同一个五边形上, 由晶体结构可知, 在  $C_{60}(CF_3)_{10}$  中所有的  $CF_3$  处于  $C_{60}$  的一个半球上, 另一半球基本保持原来的球状结构.

显然, 对于  $C_{60}(CF_3)_n$  ( $n = 2, 4, 6, 10$ ) 的研究还很不充分, 还存在一些问题需要进行进一步探讨. 如随着  $CF_3$  加成个数的增加, 笼子的 C—C 键长,  $C_{C_{60}}-C_{CF_3}$  键长等几何参数是否会受到影响? 会呈现一个什么样的变化趋势? 随着  $CF_3$  加成个数的增加, 笼子的能隙等电子性质会如何变化? 本文主要

对  $C_{60}(CF_3)_n$  ( $n = 2, 4, 6, 10$ ) 几何结构和电子性质随着  $CF_3$  加成个数增加的变化规律进行计算研究.

## 2. 计算细节

本文所有的计算都由 Dmol<sup>3</sup> 计算软件<sup>[6]</sup>包完成. 采用了 DFT<sup>[7]</sup>中的广义梯度近似 (GGA)<sup>[8]</sup>, BLYP 交换关联势和 DNP 基组. BLYP 交换关联势是由 Becke<sup>[9]</sup>交换梯度修正泛函和 Perdew-Wang<sup>[10]</sup>关联梯度修正泛函的组合. DNP 基组是极化函数扩展的双数值原子轨道, 也就是函数中存在高于自由原子中的 HOMO 角动量一级的角动量, 采用自旋非限制解 Kohn-Sham (KS)<sup>[11]</sup>自洽场方程. 用 Mulliken 电荷分析得到原子各轨道的电荷占据和自旋布居数. 结构优化过程采用了 Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS)<sup>[12]</sup>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. 自洽场过程是在能量和电子密度的收敛标准为  $10^{-6}$  a.u. 下完成.

## 3. 结果与分析

### 3.1. 几何结构

图 1 分别给出了一种  $C_{60}(CF_3)_2$  结构、三种

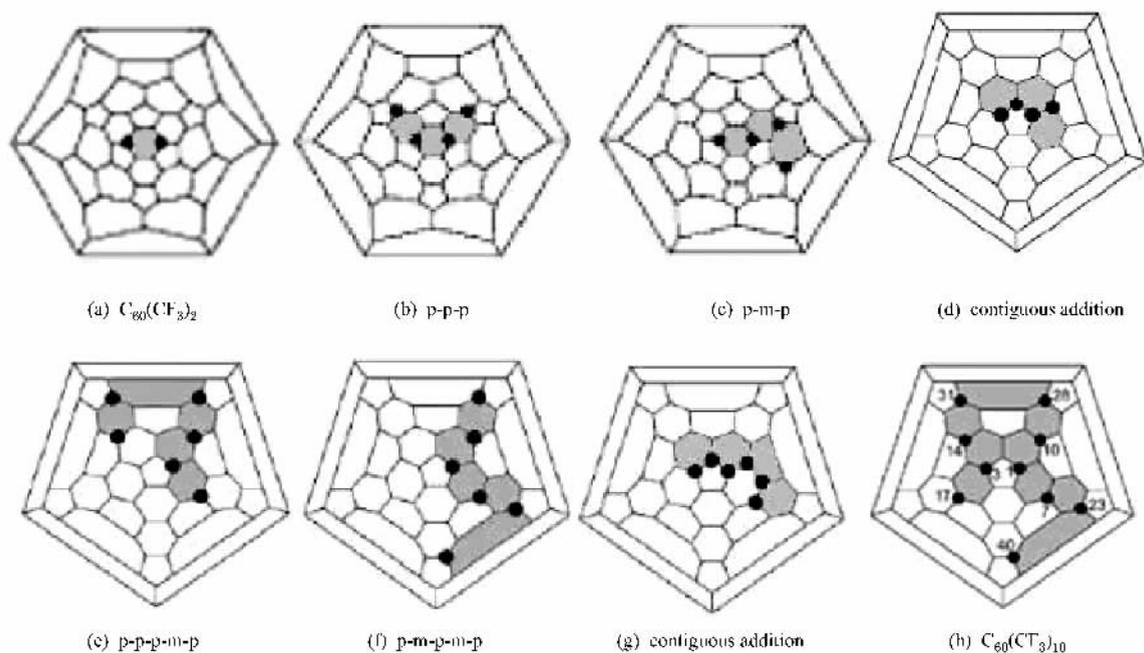


图 1 各种结构的平面加成位置 (a)  $C_{60}(CF_3)_2$  (b)  $C_{60}(CF_3)_4$ :  $p-p-p$  (c)  $C_{60}(CF_3)_4$ :  $p-m-p$  (d)  $C_{60}(CF_3)_4$ : 邻接对 (e)  $C_{60}(CF_3)_6$ :  $p-p-p-m-p$  (f)  $C_{60}(CF_3)_6$ :  $p-m-p-m-p$  (g)  $C_{60}(CF_3)_6$ : 邻接对 (h)  $C_{60}(CF_3)_{10}$

$C_{60}(CF_3)_4$  结构、三种  $C_{60}(CF_3)_6$  结构和一种  $C_{60}(CF_3)_{10}$  结构的平面加成位置. 我们将图 1 中的 (b)–(g) 所示结构分别命名为  $C_{60}(CF_3)_{4-1}$ ,  $C_{60}(CF_3)_{4-2}$ ,  $C_{60}(CF_3)_{4-3}$ ,  $C_{60}(CF_3)_{6-1}$ ,  $C_{60}(CF_3)_{6-2}$  和  $C_{60}(CF_3)_{6-3}$ . 本文首先确定三种  $C_{60}(CF_3)_4$  结构和三种  $C_{60}(CF_3)_6$  结构中最为稳定的结构, 然后再对  $C_{60}(CF_3)_n$  ( $n = 2, 4, 6, 10$ ) 几何结构和电子结构随加成  $CF_3$  数目变化规律进行深入探讨.

表 1 列出了三种  $C_{60}(CF_3)_4$  结构和三种  $C_{60}(CF_3)_6$  结构的结合能. 一般而言, 富勒烯热力学稳定性取决于它的结合能<sup>[13]</sup>. 结合能被定义为组成分子的所有自由原子的能量和减去分子的总能量所得到的差值. 结合能越大, 热力学性质就越稳定. 就  $C_{60}(CF_3)_4$  而言, 由表 1 发现:  $C_{60}(CF_3)_{4-1}$  结构的结合能比  $C_{60}(CF_3)_{4-2}$  结构要大 0.08 eV,  $C_{60}(CF_3)_{4-2}$

结构的结合能比  $C_{60}(CF_3)_{4-3}$  结构要大 1.92 eV, 所以它们的稳定性顺序依次为  $C_{60}(CF_3)_{4-1}$ ,  $C_{60}(CF_3)_{4-2}$ ,  $C_{60}(CF_3)_{4-3}$ . 类似地, 对于  $C_{60}(CF_3)_6$  而言,  $C_{60}(CF_3)_{6-1}$  结构的结合能比  $C_{60}(CF_3)_{6-2}$  结构要大 0.08 eV,  $C_{60}(CF_3)_{6-2}$  结构的结合能比  $C_{60}(CF_3)_{6-3}$  结构要大 3.18 eV, 所以它们的稳定性顺序依次为  $C_{60}(CF_3)_{6-1}$ ,  $C_{60}(CF_3)_{6-2}$ ,  $C_{60}(CF_3)_{6-3}$ . 即具有  $p-p-p$  加成方式的  $C_{60}(CF_3)_{4-1}$  和  $p-p-p-m-p$  加成方式的  $C_{60}(CF_3)_{6-1}$  分别是各自三种同分异构体中热力学最稳定的结构. 显然, 我们的结论与 Darwish 等<sup>[4]</sup> 使用 AM1 和 DFT 对  $C_{60}(CF_3)_4$  和  $C_{60}(CF_3)_6$  计算所得到的结果一致. 此外, Darwish 等<sup>[4]</sup> 认为  $p-p-p-m-p$  和  $p-m-p-m-p$  加成的  $C_{60}(CF_3)_6$  结构几乎是等能量的, 我们的计算表明,  $p-m-p-m-p$  加成的  $C_{60}(CF_3)_{6-1}$  结构应该比  $p-m-p-m-p$  加成的  $C_{60}(CF_3)_{6-2}$  结构更稳定.

表 1 三种  $C_{60}(CF_3)_4$  和三种  $C_{60}(CF_3)_6$  结构的结合能  $E_b$

	$C_{60}(CF_3)_{4-1}$	$C_{60}(CF_3)_{4-2}$	$C_{60}(CF_3)_{4-3}$	$C_{60}(CF_3)_{6-1}$	$C_{60}(CF_3)_{6-2}$	$C_{60}(CF_3)_{6-3}$
$E_b/\text{eV}$	493.54	493.46	491.54	528.63	528.55	525.37

表 2 列出了  $C_{60}(CF_3)_2$ ,  $C_{60}(CF_3)_{4-1}$ ,  $C_{60}(CF_3)_{6-1}$  和  $C_{60}(CF_3)_{10}$  中 C—C 键(含 6.5 单键和 6.6 双键)的平均键长和  $C_{C_{60}}-C_{CF_3}$  键( $C_{60}$  上的 C 原子与  $CF_3$  成键)的平均键长. 由表 2 可知: 笼子上 C—C 键的平均键长逐渐变大, 分别拉伸了 0.28%, 0.56%, 0.90% 和 1.53%. 这说明加成  $CF_3$  的数目越多, 对

$C_{60}$  笼的拉伸作用也就越大,  $C_{60}$  笼的整体膨胀也就越明显; 此外,  $C_{C_{60}}-C_{CF_3}$  键长逐渐变大, 这是由于  $C_{60}$  笼上的 C 原子得到电子, 而  $CF_3$  失去电子, 因此整体带正电的  $CF_3$  与  $CF_3$  之间必然存在着强烈的排斥作用, 所以  $CF_3$  的个数越多, 这种排斥作用就会越强烈,  $C_{C_{60}}-C_{CF_3}$  键长也就变得越长.

表 2  $C_{60}$ ,  $C_{60}(CF_3)_2$ ,  $C_{60}(CF_3)_{4-1}$ ,  $C_{60}(CF_3)_{6-1}$  和  $C_{60}(CF_3)_{10}$  的 C—C 及  $C_{C_{60}}-C_{CF_3}$  的平均键长

	$C_{60}$	$C_{60}(CF_3)_2$	$C_{60}(CF_3)_{4-1}$	$C_{60}(CF_3)_{6-1}$	$C_{60}(CF_3)_{10}$
C—C 键长/nm	0.1441	0.1445	0.1449	0.1454	0.1463
$C_{C_{60}}-C_{CF_3}$ 键长/nm	—	0.1560	0.1565	0.1568	0.1573

### 3.2. 电子结构

表 3 列出了  $C_{60}(CF_3)_2$ ,  $C_{60}(CF_3)_{4-1}$ ,  $C_{60}(CF_3)_{6-1}$  和  $C_{60}(CF_3)_{10}$  的反应热  $\Delta E$ 、平均反应热  $\Delta E/n$ 、HOMO 和 LUMO 之间的能隙  $E_g$ 、总 Mulliken 电荷和平均 Mulliken 电荷. 能隙定义为分子的 HOMO 与 LUMO 之间的能量差. 反应热  $\Delta E$  定义为<sup>[14]</sup>

$$\Delta E = E_b(C_{60}(CF_3)_n) - (E_b(C_{60}) + nE_b(CF_3)). \quad (1)$$

一般而言, 反应热为正值, 有利于反应的进行, 反应热越大, 体系的热力学稳定性就越好<sup>[15]</sup>, 平均

反应热  $\Delta E/n$  为吸附一个  $CF_3$  所放出的热量. 总 Mulliken 电荷 (TMC) 定义为分子中所有的  $CF_3$  转移给  $C_{60}$  笼子的电荷之和, 平均 Mulliken 电荷 (AMC) 定义为总 Mulliken 电荷除以分子中  $CF_3$  的个数.

首先比较反应热. 由表 3 可知, 反应热都为正值, 从能量的角度来看, 说明  $C_{60}(CF_3)_n$  ( $n = 2, 4, 6, 10$ ) 分子应该在实验上易于合成. 从反应热的大小看, 随  $CF_3$  的数目从 2 增加到 10, 反应热几乎是线性增加. 接着再比较一下平均反应热. 由表 3 不难发现: 当  $CF_3$  的数目从 2 增加到 6 时,  $C_{60}(CF_3)_n$  ( $n = 2,$

4, 6, 10) 分子的平均反应热逐渐增加, 随后, 当  $\text{CF}_3$  的数目增加到 10 时又有所降低. 从能量的角度出发, 说明  $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_6$  应该是最容易得到的加成产物. 下面我们分析它们的能隙, 因为能隙决定了富勒烯笼子的运动学稳定性<sup>[16]</sup>. 由表 3 可知, 能隙随着  $\text{CF}_3$  加成个数的增加先略有变小然后在  $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_{4-1}$  处开始依次增大. 这说明随着  $\text{CF}_3$  加成数目的增多, 体

系的运动学稳定性开始略有减弱然后又逐渐增强. 其中  $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_2$ ,  $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_{4-1}$  和  $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_{6-1}$  的能隙都小于  $\text{C}_{60}$ , 说明它们的运动学稳定性与  $\text{C}_{60}$  相比, 略有降低, 但是  $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_{10}$  的能隙大于  $\text{C}_{60}$ , 说明  $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_{10}$  的运动学稳定性高于  $\text{C}_{60}$ .

由表 3 同样可知:  $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_2$ ,  $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_{4-1}$ ,

表 3 不同结构的  $\Delta E$ 、能隙、转移电荷总数和平均数以及净自旋

	$\text{C}_{60}$	$\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_2$	$\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_{4-1}$	$\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_{6-1}$	$\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_{10}$
$\Delta E/\text{eV}$	—	9.204	18.724	28.380	46.560
$\frac{\Delta E}{n}/\text{eV}$	—	4.602	4.681	4.730	4.656
$E_g$	1.656	1.454	1.389	1.474	1.678
总 Mulliken 电荷/e	—	0.158	0.324	0.528	1.010
平均 Mulliken 电荷/e	—	0.079	0.081	0.088	0.101
自旋/ $\mu_B$	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

$\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_{6-1}$  和  $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_{10}$  上的  $\text{CF}_3$  总共转移给  $\text{C}_{60}$  笼子的电荷数分别为  $0.158e$ ,  $0.324e$ ,  $0.528e$  和  $1.010e$ , 每个  $\text{CF}_3$  平均转移电荷数随着  $\text{CF}_3$  个数的增多而增加, 说明加成的  $\text{CF}_3$  个数越多,  $\text{CF}_3$  与笼子的相互作用也就越强, 每个  $\text{CF}_3$  转移电荷数也就越多. 最后来看  $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_2$ ,  $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_{4-1}$ ,  $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_{6-1}$  和  $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_{10}$  各自的分子总自旋布居数. 由表 3 可知它们均为零, 说明皆为闭壳层结构.

表 4 以百分比的形式列出了  $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_2$ ,  $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_{4-1}$ ,  $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_{6-1}$  和  $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_{10}$  中  $\text{CF}_3$  对分子的 HOMO 和 LUMO 的贡献. 由表 4 可知,  $\text{CF}_3$  对 HOMO 和 LUMO 的贡献虽然随着个数的增加呈现略微增加的趋势, 但是贡献都非常小. 因此,  $\text{CF}_3$  对分子的前线轨道的贡献可以忽略不计. 以上结果说明, 分子的得电子情况和失电子情况应发生在碳笼本身, 并不会随着  $\text{CF}_3$  个数的增加而发生很大的改变.

表 4  $\text{CF}_3$  对分子的 HOMO 和 LUMO 的贡献

	$\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_2$	$\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_{4-1}$	$\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_{6-1}$	$\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_{10}$
LUMO/%	2	3	5	6
HOMO/%	1	1	2	3

## 4. 结 论

采用密度泛函理论中的广义梯度近似对  $\text{C}_{60}$

( $\text{CF}_3$ )<sub>n</sub> ( $n = 2, 4, 6, 10$ ) 笼子的几何结构和电子性质的变化规律进行计算研究, 主要有以下五点结论: (1) 在  $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_4$  和  $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_6$  各自可能稳定存在的三种同分异构体中, 分别具有  $p-p-p$  加成和  $p-p-p-m-p$  加成的衍生物热力学性质最稳定. (2) 对  $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_2$ ,  $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_{4-1}$ ,  $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_{6-1}$  和  $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_{10}$  的几何结构分析可知, 随着  $\text{CF}_3$  加成个数的增加,  $\text{C}_{60}$  中的 C—C 平均键长逐渐变大, 笼子和  $\text{CF}_3$  之间的连接键长  $\text{C}_{\text{C}_{60}}-\text{C}_{\text{CF}_3}$  逐渐变大. (3) 对  $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_2$ ,  $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_{4-1}$ ,  $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_{6-1}$  和  $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_{10}$  的电子结构分析可知, 随着加成  $\text{CF}_3$  数目的增多, 反应热几乎是线性增加. 然而,  $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_6$  应该是最容易得到的加成产物. (4) 由  $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_2$ ,  $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_{4-1}$ ,  $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_{6-1}$  和  $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_{10}$  的 Mulliken 电荷可知, 随着加成  $\text{CF}_3$  数目的增多, 发现  $\text{CF}_3$  与笼子的相互作用逐渐增强,  $\text{CF}_3$  转移的电子数逐渐增多.  $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_n$  自旋布居数表明, 分子总自旋聚居数均为零, 因此它们均为闭壳层结构. (5) 由  $\text{CF}_3$  对  $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_2$ ,  $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_{4-1}$ ,  $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_{6-1}$  和  $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_{10}$  的前线轨道贡献分析可知, 四种分子的得电子情况和失电子情况完全发生在碳笼本身, 并不会随着  $\text{CF}_3$  个数的增加而发生显著地改变.

- [ 1 ] Ray C , Pellarin M , Lermé J L , Vialle J L , Broyer M , Blase X , Mélinon P , Kéghélian P , Perez A 1998 *Phys. Rev. Lett.* **80** 5365
- [ 2 ] Clare B W , Kepert D L 2003 *J. Mol. Struct.* **621** 211
- [ 3 ] Goryunkov A A , Kuvychko I V , Ioffe I N , Dick D L , Sidorov L N , Strauss S H , Boltalina O V 2003 *J. Fluor. Chem.* **124** 61
- [ 4 ] Darwish A D , Sada A A , Avent A G , Lyakhovetsky Y , Shilova E A , Taylor R 2003 *Org. Biomol. Chem.* **1** 3102
- [ 5 ] Kareev I E , Kuvychko I V , Lebedkin S F , Miller S M , Anderson O P , Seppelt K , Strauss S H , Boltalina O V 2005 *J. Am. Chem. Soc.* **127** 8362
- [ 6 ] Dmol version 960 , Biosym Technologies , San Diego , CA , 1996
- [ 7 ] Kohn W , Becke A D , Parr R G 1996 *J. Phys. Chem.* **100** 12974
- [ 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 ] Becke A D 1988 *Phys. Rev. A* **38** 3098
- [ 10 ] Hohenberg P , Kohn W 1964 *Phys. Rev. B* **136** 864
- [ 11 ] Perdew J P , Wang Y 1992 *Phys. Rev. B* **45** 13244
- [ 12 ] Fletcher R 1980 *Practical Methods of Optimization* ( New York : Wiley ) Vol. 1
- [ 13 ] Sun G Y , Nicklaus M C , Xie R H 2005 *J. Phys. Chem. A* **109** 4617
- [ 14 ] Lu L H , Sun K C , Chen C 1998 *Int. J. Quantum Chem.* **67** 187
- [ 15 ] Xu W G , Wang Y , Li Q S 2000 *J. Mol. Struct.* **531** 119
- [ 16 ] Aihara J I 2001 *Chem. Phys. Lett.* **343** 465

## The evolution of the structure and electronic properties of the fullerene derivatives $C_{60}(CF_3)_n$ ( $n = 2, 4, 6, 10$ ): A density functional calculation \*

Tang Chun-Mei<sup>1)</sup> Xia Hai-Yan<sup>1)2)</sup> Deng Kai-Ming<sup>1)†</sup> Chen Xuan<sup>1)</sup> Hu Feng-Lan<sup>1)</sup> Huang De-Cai<sup>1)✉</sup>

<sup>1)</sup> Department of Applied Physics , Nanjing University of Science and Technology , Nanjing 210094 , China )

<sup>2)</sup> Department of Physics , Jinin College , Jining 273155 , China )

( Received 2 February 2008 ; revised manuscript received 29 June 2008 )

### Abstract

The generalized gradient approximation ( GGA ) based on density functional theory ( DFT ) is used to analyze the evolution of the structure and electronic properties of the fullerene derivatives  $C_{60}(CF_3)_n$  ( $n = 2, 4, 6, 10$ ). It is found that among the three respective possible stable isomers of  $C_{60}(CF_3)_4$  and  $C_{60}(CF_3)_6$ , the structure  $C_{60}(CF_3)_4$  with *p-p-p* addition and  $C_{60}(CF_3)_6$  with *p-p-p-m-p* addition are the most stable structures, respectively. By analyzing the structures of  $C_{60}(CF_3)_2$ ,  $C_{60}(CF_3)_4-1$ ,  $C_{60}(CF_3)_6-1$ , and  $C_{60}(CF_3)_{10}$ , it was found that both the average C—C bond length and the  $C_{C_{60}}—C_{CF_3}$  bond length increase with the increase of the  $CF_3$  number. It was found from the electronic properties of four compounds that the heat of reaction of the compounds almost linearly increases with the number of the  $CF_3$ , and its maximum appears at  $n = 6$ , thus,  $C_{60}(CF_3)_6$  should be the most easily synthesized derivative. It is known from the Mulliken charge that the interaction between  $CF_3$  and the cage and the electron transference from  $CF_3$  to the cage increase with the number of the  $CF_3$ . However, the net spins of the compounds are all zero, indicative of their closed-shell electronic structures. Finally, the frontier orbital analysis shows that the electron detaching and attaching both occur at carbon sites of the cage.

**Keywords :**  $C_{60}(CF_3)_n$  ( $n = 2, 4, 6, 10$ ), structure and electronic properties, density functional theory

**PACC :** 7125X, 7115M, 8100

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant Nos. 10174039, 10747139 ), the Natural Science Foundation of Jiangsu Province, China ( Grant No. BK2002099 ) and the Young Scholar Foundation of Nanjing University of Science and Technology, China ( Grant No. 200705 ).

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

✉ Corresponding author. E-mail : hdc@mail.njust.edu.cn