

## 常温下 $C_{60}$ 晶体中分子旋转势垒的研究\*

刘奉岭

(山东师范大学化学系, 济南 250014)

**摘要** 采用 L-J 加和势对晶体中  $C_{60}$  分子的旋转进行了研究, 求得了对六种不同旋转轴的旋转势垒. 由于常温下  $C_{60}$  晶体中分子在高速旋转, 计算过程中除所研究的旋转分子按实际结构处理外, 其它分子对旋转分子的相互作用按原子均匀分布在  $C_{60}$  球面上处理. 计算过程中除了考虑晶体中最近邻分子之间的相互作用外, 对次近邻分子之间的相互作用本文也进行了考虑. 次近邻分子之间的相互作用对旋转势垒影响很小.

**关键词:**  $C_{60}$  晶体, 旋转势垒, Lennard-Jones 势

自从 Fullerenes 被发现并能常量制备以来, 由于其特殊的结构和性质及潜在广阔的应用前景, 在世界范围内已形成了研究 Fullerenes 的热潮. 在 Fullerenes 分子中研究最多的是  $C_{60}$ . 常温下  $C_{60}$  以固体形式存在, 其结构是面心立方即 FCC 结构. 室温下, 晶格质点上的  $C_{60}$  分子已在作高速旋转. 到目前为止, 对晶体中  $C_{60}$  分子旋转运动研究的却不多<sup>[1]</sup>. 文献<sup>[1]</sup>从理论上研究了晶体中  $C_{60}$  的高速旋转, 计算了对不同旋转轴的旋转势垒, 所用势函数是 exp-6-1 型势函数. 可能由于势函数中的常数选取不当, 该势函数对  $C_{70}$  晶体性质的研究与实验结果相差较大<sup>[2]</sup>; 由于常温下晶格质点上的  $C_{60}$  分子已在作高速旋转, 文献<sup>[1]</sup>在计算过程中, 除旋转分子外其它分子假设固定不动与实际情况不相符合. 另外文献<sup>[1]</sup>只考虑了晶体中最近邻分子之间的相互作用, 次近邻相互作用对旋转势垒究竟有无影响及影响大小未曾考虑. 由于精心选取常数的 L-J 加和势对  $C_{60}$  晶体<sup>[3]</sup>和  $C_{70}$  晶体<sup>[2]</sup>性质的研究与实验符合较好, 对此本文采用该 L-J 加和势对晶体中  $C_{60}$  分子的高速旋转势垒进行了计算. 因常温下  $C_{60}$  晶体中分子在高速旋转, 计算过程中除所研究的旋转分子按实际结构处理外, 其它分子对旋转分子的相互作用按原子均匀分布在  $C_{60}$  球面上处理, 这一模型与常温下  $C_{60}$  晶体中分子在高速旋转的情况是相符合的. 在计算过程中我们除了考虑晶体中最近邻分子之间的相互作用外, 对次近邻分子之间的相互作用也进行了考虑.

### 1 计算方法及所用参数

单晶 X-射线衍射<sup>[4]</sup>表明, 室温下  $C_{60}$  晶体呈面心立方结构, 晶格常数为 1.42nm, 最近邻分子之间的距离约为 1.00nm. 这是一典型的分子晶体, 分子之间的相互作用可用 L-J 加和势进行描述. 由于常温下  $C_{60}$  晶体中分子在高速旋转, 旋转势垒计算过程中除所研究的旋转分子按实际结构处理外, 其它分子对旋转分子的相互作用按原子均匀分布在  $C_{60}$  球面上处理, 即考虑旋转分子

中的原子与其它  $C_{60}$  分子的相互作用时, 其它  $C_{60}$  分子看成是原子在半径为  $0.353\text{nm}$  的  $C_{60}$  球面上均匀分布的. 依据这一模型及 Lennard-Jones(12-6) 势的形式, 一个原子与球面的相互作用可由积分求得具体解析式, 对  $C_{60}$  分子表达式为:

$$W(R) = 3C_{12}/bR \cdot \{1/(R-b)^{10} - 1/(R+b)^{10}\} - 15C_6/2bR \cdot \{1/(R-b)^4 - 1/(R+b)^4\} \quad (1)$$

(1) 式中,  $b$  是  $C_{60}$  分子的球半径,  $R$  是相互作用原子到  $C_{60}$  球心的距离.  $C_{12}$  和  $C_6$  分别为 L-J 势中的常数, 文献<sup>[3]</sup> 根据  $C_{60}$  的晶胞参数和升华焓求得了具体数值, 但计算中所用升华焓数值较低. 对此我们根据文献<sup>[5]</sup> 最近报导的升华焓数值 ( $181.4\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) 重新求得了  $C_{12}$  和  $C_6$  的数值, 分别为  $C_{12}=3.6679 \times 10^{-6}\text{kJ}\cdot\text{nm}^{12}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $C_6=2.0475 \times 10^{-3}\text{kJ}\cdot\text{nm}^6\cdot\text{mol}^{-1}$ . 计算过程中我们取用以上数值.

若旋转的  $C_{60}$  分子中第  $i$  个碳原子到晶体中第  $j$  个  $C_{60}$  球心的距离为  $R_{ij}$ , 则旋转分子与晶体中其它  $C_{60}$  分子之间的相互作用势可用下式表示:

$$V = \sum_i \sum_j W(R_{ij}) \quad (2)$$

将 (1) 式代入 (2) 式, 就可求得相互作用势的具体数值, 进而求得  $C_{60}$  分子的旋转势垒.

计算所用晶胞参数及  $C_{60}$  的几何结构参数等与文献<sup>[1]</sup> 完全相同. 旋转势垒采用以下步骤进行计算: (1) 计算出旋转的  $C_{60}$  分子中每个原子的原始坐标; (2) 求出每个原子与第  $j$  个  $C_{60}$  分子球心之间的距离; (3) 计算对六个代表性旋转轴的旋转势垒. 计算旋转势垒时, 相互作用势采用下式:

$$V = \sum_i \sum_j W(R_{ij}(\varphi, \theta)) \quad (3)$$

(3) 式中,  $R_{ij}(\varphi, \theta)$  表示旋转  $C_{60}$  分子的旋转轴向角度为  $\varphi$  时, 绕旋转轴转动  $\theta$  角度后旋转分子中的第  $i$  个碳原子与晶体中第  $j$  个  $C_{60}$  分子球心之间的距离. 求得不同  $\theta$  时的相互作用势, 可得到对不同旋转轴的旋转势垒. 根据以上步骤, 我们在 486 微机上自编了程序, 计算了晶体中  $C_{60}$  分子对不同旋转轴的旋转势垒. 计算过程中, 除了最近邻分子之间的相互作用外, 次近邻相互作用对旋转势垒的影响也进行了考虑.

## 2 计算结果

只考虑最近邻相互作用时, 计算的晶体中  $C_{60}$  分子沿六个代表性旋转轴的旋转势垒列于表 1 中. 本文中六个有代表性的轴向分别是: 轴向 (1) 绕从  $C_{60}$  分子中心到五元环中心连线的轴; 轴向 (2) 绕从  $C_{60}$  分子中心到六元环中心连线的轴; 轴向 (3) 绕从  $C_{60}$  分子中心到  $C_{60}$  球上碳原子 C 所在位置连线的轴; 轴向 (4) 绕从  $C_{60}$  分子中心到长键长中点连线的轴; 轴向 (5) 绕从  $C_{60}$  分子中心到短键长中点连线的轴; 轴向 (6) 绕垂直于轴向 (1) 通过  $C_{60}$  分子中心的轴.

由表 1 可见, 本文所计算的各轴向势能最大与最小之差  $\Delta V_b$  (即势垒) 都比文献<sup>[1]</sup> 的值小, 与文献<sup>[6]</sup> 实验值更接近, 符合更好. 常温下如  $300\text{K}$ , 由于热运动的能量  $3/2RT=3.74\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

(三个自由度) 大于某些旋转轴的旋转势垒 (如本文轴向 1、2、6), 晶体中  $C_{60}$  分子沿这些轴向的旋转是完全自由的; 但对其它一些旋转轴 (如 3、4、5), 晶体中  $C_{60}$  分子沿这些轴向的旋转不是完全自由的. 这可能是变温 X-射线衍射测量<sup>[7]</sup> 中出现二次相变点的原因.

为了研究次近邻相互作用对旋转势垒的影响,我们计算了考虑次近邻相互作用的情况下,晶体中  $C_{60}$  分子沿不同轴向旋转时分子间的相互作用能,结果列于表 2 中.由表 2 可见,考虑次近邻相互作用后,晶体中  $C_{60}$  分子沿不同轴向旋转时分子间的相互作用能比只考虑最近邻相互作用时大约降低  $11\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,各轴向势能最大点和最小点的位置与只考虑最近邻相互作用时完全一致,但对不同轴向的旋转势垒几乎没有影响,这是因为  $C_{60}$  是一个较大的球形分子,次近邻相互作用相对较弱.由此可知,计算晶体中  $C_{60}$  分子的旋转势垒时可以只考虑最近邻分子之间的相互作用.

表 1 晶体中  $C_{60}$  分子旋转时与最近邻分子间的相互作用能\*

Table 1 The energy of nearest-neighbor molecular interactions among  $C_{60}$  rotates in crystal

axis(1)		axis(2)		axis(3)		axis(4)		axis(5)		axis(6)	
$\theta$	$-V$	$\theta$	$-V$	$\theta$	$-V$	$\theta$	$-V$	$\theta$	$-V$	$\theta$	$-V$
( $^{\circ}$ )	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	( $^{\circ}$ )	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	( $^{\circ}$ )	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	( $^{\circ}$ )	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	( $^{\circ}$ )	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	( $^{\circ}$ )	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
0	339.84 <sup>b)</sup>	0	336.15 <sup>b)</sup>	0	334.43 <sup>b)</sup>	0	342.86 <sup>a)</sup>	0	333.41 <sup>b)</sup>	0	339.84 <sup>a)</sup>
4	339.85	8	337.00	20	337.22	20	338.34	10	334.25	10	338.99
8	339.87 <sup>a)</sup>	16	337.69 <sup>a)</sup>	40	342.91 <sup>a)</sup>	40	337.75	20	335.96	20	337.13
12	339.86	24	336.72	60	339.71	60	336.75 <sup>b)</sup>	30	339.16	30	336.32 <sup>b)</sup>
16	339.85	32	336.26	80	335.78	80	341.14	40	342.58 <sup>a)</sup>	40	338.15
20	339.85	40	337.33	100	335.78	100	341.14	50	342.58	50	338.15
24	339.86	48	337.58	120	339.71	120	336.75	60	339.16	60	336.32
28	339.87	56	336.44	140	342.91	140	337.75	70	335.96	70	337.13
32	339.85	64	336.44	160	337.22	160	338.34	80	334.25	80	338.99
36	339.84	72	337.58	180	334.43	180	342.86	90	333.41	90	339.84
40	339.85	80	337.33	200	337.22	200	338.34	100	334.25	100	338.99
44	339.87	88	336.26	220	342.91	220	337.75	110	335.96	110	337.13
48	339.86	96	336.72	240	339.71	240	336.75	120	339.16	120	336.32
52	339.85	104	337.69	260	335.78	260	341.14	130	342.58	130	338.14
56	339.85	112	337.00	280	335.78	280	341.14	140	342.58	140	338.14
60	339.86	120	336.15	300	339.71	300	336.75	150	339.16	150	336.32
64	339.87			320	342.91	320	337.75	160	335.96	160	337.13
68	339.85			340	337.22	340	338.34	170	334.25	170	338.99
72	339.84			360	334.43	360	342.86	180	333.41	180	339.84
The rotational barriers of $C_{60}$ in crystal $\Delta V_b/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$											
0.03	1.54	8.48	6.11	9.17	3.52						

\* a)The lowest energy, b)the maximum energy

### 3 结论

(1) 用 L-J 势计算了常温下晶体中  $C_{60}$  分子的旋转势垒,所得结果与实验值符合.根据计算结果,解释了变温 X-射线衍射测量<sup>[7]</sup>中出现二次相变点的原因.

(2) 文献<sup>[1]</sup>在计算晶体中  $C_{60}$  分子的旋转势垒时,除旋转分子外其它分子假设固定不动,这与低温时晶体中  $C_{60}$  分子不能自由旋转的情况相符合,因而可以用于计算低温时晶体中  $C_{60}$  分子

的旋转势垒. 本文的方法考虑了晶体中  $C_{60}$  分子的旋转, 可用于计算常温及温度高时晶体中  $C_{60}$  分子的旋转势垒.

表 2 晶体中  $C_{60}$  分子旋转时与最近邻和次邻近分子间的相互作用能\*

Table 2 The interactions of rotating  $C_{60}$  energy with the nearest-neighbor and second-neighbor in crystal

axis(1)		axis(2)		axis(3)		axis(4)		axis(5)		axis(6)	
$\theta$	$-V$	$\theta$	$-V$	$\theta$	$-V$	$\theta$	$-V$	$\theta$	$-V$	$\theta$	$-V$
( $^{\circ}$ )	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	( $^{\circ}$ )	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	( $^{\circ}$ )	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	( $^{\circ}$ )	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	( $^{\circ}$ )	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	( $^{\circ}$ )	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
0	351.08 <sup>b)</sup>	0	347.39 <sup>b)</sup>	0	345.67 <sup>b)</sup>	0	354.10 <sup>a)</sup>	0	344.64 <sup>b)</sup>	0	351.08 <sup>a)</sup>
4	351.09	8	348.24	20	348.46	20	349.58	10	345.48	10	350.23
8	351.11 <sup>a)</sup>	16	348.93 <sup>a)</sup>	40	354.15 <sup>a)</sup>	40	348.99	20	347.20	20	348.37
12	351.10	24	347.96	60	350.95	60	347.99 <sup>b)</sup>	30	350.39	30	347.56 <sup>b)</sup>
16	351.09	32	347.50	80	347.01	80	352.38	40	353.82 <sup>a)</sup>	40	349.38
20	351.09	40	348.58	100	347.01	100	352.38	50	353.82	50	349.38
24	351.10	48	348.81	120	350.95	120	347.99	60	350.39	60	347.56
28	351.11	56	347.68	140	354.15	140	348.99	70	347.20	70	348.37
32	351.09	64	347.68	160	348.46	160	349.58	80	345.48	80	350.23
36	351.08	72	348.81	180	345.67	180	354.10	90	344.64	90	351.08
40	351.09	80	348.58	200	348.46	200	349.58	100	345.48	100	350.23
44	351.11	88	347.50	220	354.15	220	348.99	110	347.20	110	348.37
48	351.10	96	347.96	240	350.95	240	347.99	120	350.39	120	347.56
52	351.09	104	348.93	260	347.01	260	352.38	130	353.82	130	349.38
56	351.09	112	348.24	280	347.01	280	352.38	140	353.82	140	349.38
60	351.10	120	347.39	300	350.95	300	347.99	150	350.39	150	347.56
64	351.11			320	354.15	320	348.99	160	347.20	160	348.37
68	351.09			340	348.46	340	349.58	170	345.48	170	350.23
72	351.08			360	345.67	360	354.10	180	344.64	180	351.08
The rotational barriers of $C_{60}$ in crystal $\Delta V_b/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$											
0.03		1.54		8.48		6.11		9.18		3.52	

\* see the note of Table 1

(3) 考虑次近邻相互作用后, 晶体中  $C_{60}$  分子沿不同轴向旋转时分子间的相互作用能比只考虑最近邻相互作用时大约降低  $11\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 但对不同轴向的旋转势垒几乎没有影响. 由此可见, 计算晶体中  $C_{60}$  分子的旋转势垒时可以只考虑最近邻分子之间的相互作用.

### 参 考 文 献

- 1 徐志瑾, 严继民. 科学通报, 1994, 39(22):2063
- 2 Nelissen B J, Loosdrecht P H M van, Verheijen M A, et al. Chem. Phys. Lett., 1993, 207(5,6): 343
- 3 Girifalco L A. J. Phys. Chem., 1992, 96(3): 858

- 4 Fischer J E, Heiney P A, Smith III A B. *Acc. Chem. Res.*, 1992, 25(3): 112
- 5 Baba M Sai, Narasimhan T S L, Balasubramanian R, et al. *J. Phys. Chem.*, 1994, 98(4): 1333
- 6 Chow P C, Jing X, Peiter G, et al. *Phys. Rev. Lett.*, 1992, 69:2943
- 7 余朝文, 何丕模, 徐亚伯等. *科学通报*, 1995, 40(5): 410

## Study on the Rotational Barriers of $C_{60}$ Molecule in Crystal at Room Temperature

Liu Fengling

(Department of Chemistry, Shandong Normal University, Jinan 250014)

**Abstract** Rotation of  $C_{60}$  molecule in  $C_{60}$  crystal was studied by using the L-J potential, the rotational barriers on six different rotational axes have been obtained. Since  $C_{60}$  molecule in the crystal rotates with a high speed, the interaction potential of the rotational molecule with other  $C_{60}$  molecules was considered as the average of the latter being distribute on the sphere of the rotating molecule. In the computational process, the nearest -neighbor interactions and the second nearest-neighbor interactions have been considered. The results show that the second nearest -neighbor interactions have neglected influence on the rotational barriers.

**Keywords:** The crystal of  $C_{60}$ , Rotational barrier, L-J potential