

C₆₀ 分子间相互作用的 Morse 势函数及应用*

刘奉岭

(山东师范大学化学系, 济南 250014)

摘要 利用 C₆₀ 晶体的升华焓、晶胞参数等性质, 得到 C₆₀ 分子间相互作用的 Morse 势函数, 其解析表达式为

$$u(r) = 30.05 \exp[-24.96(r-1.005)] - 60.10 \exp[-12.48(r-1.005)]$$

采用该作用势研究了 C₆₀ 及其晶体的一些性质, 如计算得到 C₆₀ 晶体 (100) 面的表面能为 $7.46 \times 10^{-2} \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$, 在 650 ~ 4500 K 温度范围内计算了 C₆₀ 分子的第二维里系数, 研究了 C₆₀ 面心立方晶体的晶格振动, 并计算得到了晶格振动的态密度分布, 还利用该作用势研究了不同晶型时 C₆₀ 晶体的稳定性.

关键词: C₆₀, Morse 势函数, 晶体稳定性, 第二维里系数, 晶格振动的态密度分布

中图分类号: O641

C₆₀ 分子是目前发现的对称性最高的分子, 属于球状结构 I_h 对称群. 对该分子间相互作用势的研究, 有助于了解分子间相互作用势的本质, 找到描述 C₆₀ 分子间相互作用势合适的解析形式. 对于 C₆₀ 分子间的相互作用势, 最早 Girifalco^[1] 提出了一个解析表达式, 其具体形式为

$$u(r) = -\alpha \left[\frac{1}{s(s-1)^\beta} + \frac{1}{s(s+1)^\beta} - \frac{2}{s^4} \right] + \beta \left[\frac{1}{s(s-1)^p} + \frac{1}{s(s+1)^p} - \frac{2}{s^{10}} \right]$$

式中, $u(r)$ 是两个 C₆₀ 分子之间的作用势能; α 、 β 是常数, 分别为 $\alpha = 74.94 \times 10^{-22} \text{ J}$, $\beta = 135.95 \times 10^{-25} \text{ J}$; $s = r/2a$, r 是两个 C₆₀ 球心之间的距离, 单位是 nm, a 是 C₆₀ 分子的半径, 数值为 0.355 nm. 该势函数的图形如图 1 所示.

从图 1 可以看出, 当两个 C₆₀ 分子间的距离很小时, 如 $r \leq 2a$, 该势函数是不正确的, 因此在 r 较小时该势函数不能正确描述 C₆₀ 分子之间的相互作用. 我们也曾经提出过 C₆₀ 分子间相互作用的 Kihara 势函数^[2], 但在该势函数中, 理论上 C₆₀ 分子可以接近到小于其硬球直径的距离 (0.71 nm), 这与实际情况不完全符合. 能否找到一个既能较好

地描述 C₆₀ 分子间的相互作用, 又比较简单的势函数形式呢? 由于 C₆₀ 晶体的升华焓约为 $180 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 与某些化学键的键能大小相当, 因此我们认为可以用 Morse 势函数来描述 C₆₀ 分子之间的相互作用.

1 分子间相互作用势的得出原理

若晶体中两个质点 i 和 j 中心之间的距离为

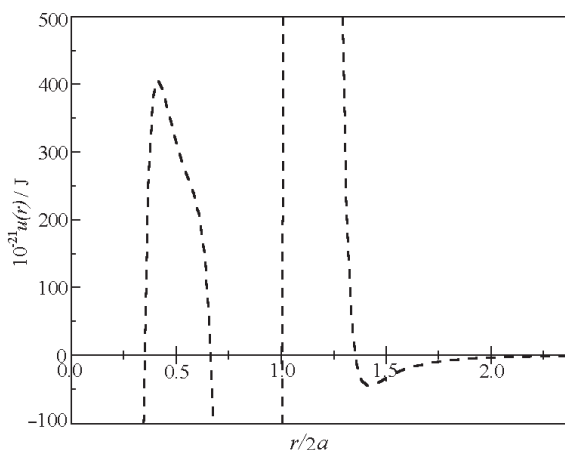


图 1 C₆₀ 分子间相互作用 Girifalco 势函数图
Fig. 1 Figure of Girifalco potential function for C₆₀ - C₆₀

r_{ij} 时, 其相互作用势 u 的形式为

$$u = u(r_{ij}) \quad (1)$$

根据式 (1) 可以计算出晶体中所有质点之间相互作用的能量 $U(r_0)$

$$U(r_0) = \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} u(r_{ij}) \quad (2)$$

式 (2) 中, r_0 是晶体中两最近邻质点中心之间的距离, r_{ij} 可以表示为 $r_{ij} = a_{ij} \cdot r_0$. 当晶型一定时, a_{ij} 是一具体常数. 式 (2) 中的求和遍及晶体中相互作用的所有质点.

对稳定晶体, 质点处于平衡位置时, 式 (2) 应满足

$$\frac{dU(r_0)}{dr_0} = \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \frac{\partial u(r_{ij})}{\partial r_{ij}} = 0 \quad (3)$$

根据热力学公式, 晶体的弹性模量 B 可表示为

$$B = -V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \quad (4)$$

式 (4) 中, V 是体积, p 是压力. 由于 $p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$,

因此晶体的弹性模量 B 成为

$$B = V \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_T \quad (5)$$

对于上式中的体积 V , 可以用 $V = L \cdot r_0^3$ 表示, L 是与晶体结构有关的常数, 面心立方晶体的

$L = \frac{\sqrt{2}}{2}$. 将式 (5) 转化成对 r_0 求导, 得 (6) 式

$$B = \frac{1}{9Lr_0} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial r^2} \right)_{r=r_0} \quad (6)$$

在热力学中, 晶体的压缩系数 κ 表示为

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (7)$$

比较 (4) 式和 (7) 式, 可以得到 $\kappa = 1/B$, 即晶体弹性模量的倒数就是晶体的压缩系数 κ . 这样求得晶体的弹性模量就可得到晶体的压缩系数 κ .

由于 (2) 式求得的能量近似等于晶体的升华焓 ΔH_{sub} , 因此若知道晶体的升华焓 ΔH_{sub} 、晶胞参数、压缩系数以及晶体中质点之间相互作用势的形式, 根据 (2) ~ (7) 式就可以求出相互作用势中的具体常数, 得到相互作用势的具体解析形式.

2 C₆₀ 分子间相互作用的 Morse 型势函数

常温下 C₆₀ 以固体形式存在. 单晶 X 射线^[3]表

明, 室温下 C₆₀ 晶体呈面心立方结构, 晶格常数为 1.42 nm, 最近邻分子之间的距离约为 1.005 nm, 是典型的分子晶体, 分子间的作用力是范德华力. 温度高于 250 K 时, C₆₀ 分子在晶格质点上高速运转, 因此 C₆₀ 分子之间的相互作用, 类似于惰性气体原子之间的相互作用, 可按原子均匀分布在 C₆₀ 球面上处理. 根据 C₆₀ 晶体的升华焓^[4] $\Delta H_{\text{sub}} = 181.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、晶胞参数和压缩系数^[5] $\kappa = 6.9 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{N}^{-1}$, 可以求出 C₆₀ 分子间相互作用势的具体形式.

Morse 型势函数的表达式是

$$u(r) = D \exp[-2\beta(r-1.005)] - 2D \exp[-\beta(r-1.005)] \quad (8)$$

上式中 D 、 β 是待求常数, 数值 1.005 是晶体中两个最近邻 C₆₀ 分子中心间的平衡距离, 单位是 nm. 将 (8) 式代入 (2) 式, 可得

$$U(r_0) = \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \{ D \exp[-2\beta(r_{ij}-1.005)] - 2D \exp[-\beta(r_{ij}-1.005)] \} \quad (9)$$

由于 $r_{ij} = a_{ij} \cdot r_0$, 将上式对 r_0 求一阶导数, 得到

$$\frac{dU(r_0)}{dr_0} = \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \{ -2\beta a_{ij} D \exp[-2\beta(r_{ij}-1.005)] + 2\beta a_{ij} D \exp[-\beta(r_{ij}-1.005)] \} = 0 \quad (10)$$

将 (10) 式再对 r_0 求一阶导数, 有

$$\frac{d^2U(r_0)}{dr_0^2} = \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \{ 4\beta^2 a_{ij}^2 D \exp[-2\beta(r_{ij}-1.005)] - 2\beta^2 a_{ij}^2 D \exp[-\beta(r_{ij}-1.005)] \} \quad (11)$$

将上式代入求晶体压缩系数 κ 的计算公式 (式 (7)), 然后联立 (9)、(10) 两式, 结合 C₆₀ 晶体的升华焓 ΔH_{sub} 、晶胞参数、压缩系数 κ 的实验值, 可以求出常数 D 、 β 的具体数值. 由于 C₆₀ 分子较大, 两个分子之间的距离很大时, 相互作用已经很弱, 可以忽略不计, 在计算中, 我们只考虑 1~10 层 C₆₀ 分子之间的相互作用. 这样, 得到 $D = 30.05 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\beta = 12.48 \text{ nm}^{-1}$, C₆₀ 分子间相互作用的 Morse 型势函数为

$$u(r) = 30.05 \exp[-24.96(r-1.005)] - 60.10 \exp[-12.48(r-1.005)] \quad (12)$$

式 (12) 中, 能量 $u(r)$ 的单位是 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, r 的单位是 nm.

表 1 不同晶型时 C₆₀ 晶体的升华焓 ΔH_{sub} 、压缩系数 κ 及晶体密度 D Table 1 Calculated sublimation enthalpies ΔH_{sub} , compressibilities κ and densities D of different style of C₆₀ crystals

Style	$\Delta H_{\text{sub}}/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$10^{11} \kappa/\text{m}^2 \cdot \text{N}^{-1}$	$D/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
FCC	181.14	6.90(6.32 ^a)	1.678
HCP	181.12	6.90	1.677
BCC	144.38	11.52	1.541
SCC	92.17	14.04	1.186
Diamond structure	60.23	20.61	1.156

a) Data from ref. [1] calculated using the Girifalco's potential function

3 势函数的某些应用

3.1 晶体表面能的估算

根据文献 [6] 计算表面能的方法, 结合本文得到的 C₆₀ 分子间相互作用势的解析表达式, 可以计算出 C₆₀ 晶体中某个晶面的表面能. 如在忽略表面层分子重排的情况下, 考虑 5 层分子之间的相互作用, 求出面心立方结构时 C₆₀ 晶体 (100) 面的表面能为 $7.46 \times 10^{-2} \text{J} \cdot \text{m}^{-2}$. 该表面能比稀有气体晶体的表面能要大.

3.2 预测不同晶型时 C₆₀ 晶体的性质

根据本文所得 C₆₀ 分子间相互作用势的解析表达式, 考虑第 1 至第 10 层分子之间的相互作用, 计算得到 C₆₀ 晶体几种不同晶型时的升华焓 ΔH_{sub} 、压缩系数 κ 及晶体密度 D , 结果见表 1.

由表 1 数据可以看出, C₆₀ 晶体的稳定性次序为: 面心立方 \approx 六方晶系 \gg 体心立方 \gg 简单立方 \gg

金刚石结构, 这就是为什么 C₆₀ 晶体一般以面心立方晶系存在, 偶尔以六方晶系存在, 但尚未见其它晶体型式存在的原因.

3.3 第二维里系数的计算

若分子间的相互作用势只与两个分子间的距离有关, 则第二维里系数可以根据下式计算

$$B(T) = -2\pi N_a \int_0^{\infty} [\exp(-u(r)/RT) - 1] \cdot r^2 dr \quad (13)$$

式中, N_a 是阿佛加德罗常数, R 是气体常数, T 是绝对温度, r 是两个分子间的距离. 将 (12) 式代入 (13) 式, 可以得到求算 C₆₀ 第二维里系数的公式

$$B(T) = -2\pi N_a \int_0^{\infty} \{ \exp\{ -[30.05 \exp(-24.96(r-1.005)) - 60.10 \exp(-12.48 \cdot (r-1.005))] / RT \} - 1 \} \cdot r^2 dr \quad (14)$$

根据 (14) 式, 采用数值积分方法, 计算了在不同温

表 2 不同温度下 C₆₀ 的第二维里系数 $B(T)$ Table 2 Second virial coefficient $B(T)$ of C₆₀ at different temperatures

T K	$-B(T)^a$ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$-B(T)^b$ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	T K	$-B(T)^a$ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$-B(T)^b$ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
650	68120	17095	1250	5716	3001
700	47665	13160	1300	5084	2760
750	34979	10530	1400	4092	2400
800	26662	8674	1500	3353	
850	20995	7309	2000	1441	
900	16887	6276	2500	660	
950	13894	5473	3000	248	
1000	11630	4835	3491	0.06	
1050	9877	4319	3492	-0.35	
1100	8492	3894	3500	-3.59	
1150	7379	3539	4000	-171.6	
1200	6469	3239	4500	-291.1	

a) Data calculated in this paper using Morse's potential function, b) Data from ref. [1] calculated using Girifalco's potential function

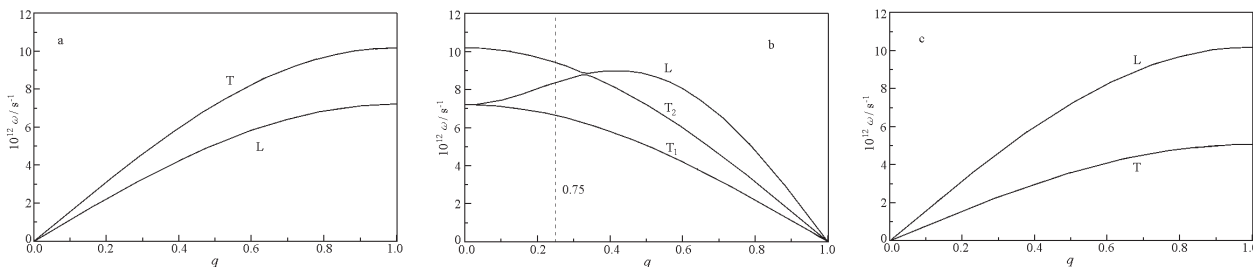


图2 FCC C₆₀ 的质心振动沿 a(100)、b(110)及 c(111)方向的声子散射频率分布

Fig. 2 Distribution of phonon dispersion frequencies of FCC C₆₀ along a(100), b(110) and c(111) directions

T: transverse wave; L: longitudinal wave; T₁, T₂: different transverse waves

度下 C₆₀ 的第二维里系数, 结果见表 2.

从表 2 可以看出, 计算得到的第二维里系数的绝对值比文献 [1] 的数值大, 特别是温度较低时更是如此, 这可能与文献 [1] 的势函数在 *r* 较小时不正确有关. 由表 2 数值可以看出, 在温度较低时, C₆₀ 第二维里系数的绝对值很大, 这时 C₆₀ 气体与理想气体偏离较大. 单纯从第二维里系数可以看出, 在 3491 ~ 3492 K 之间是“玻意尔点”, 该数值比稀有气体要高得多.

3.4 声子散射曲线及晶格振动态密度的计算

若已知 C₆₀ 分子间相互作用势的形式, 就可以来计算 C₆₀ 晶体的声子散射曲线及态密度. 为保持 C₆₀ 晶体晶格动力学的基本特征且使问题得到简化, 本文采取以下假设: (1) 晶体中 C₆₀ 分子自身的转动与分子质心的振动可以分离; (2) C₆₀ 晶体的晶格振动与 C₆₀ 分子的内部振动可以分离^[7]. 对于近似球形的 C₆₀ 分子来说, 以上的假设是合理的.

在以上假设条件下, 对属于面心立方晶系(FCC)的 C₆₀ 晶体来说, 由于只有一种结构单元(即 C₆₀ 分子), 晶格振动的运动方程为

$$M\omega^2 [\varepsilon] = \sum_{r \neq 0} 2D \sin^2 \left(\frac{\vec{q} \cdot \vec{r}}{2} \right) [\varepsilon] \quad (15)$$

(15)式中, *M* 是 C₆₀ 分子的质量, ω 是晶格振动的圆频率, $[\varepsilon]$ 是晶格振动的本征矢(是一个含 3 个元素的列矩阵), *D* 是一个 3 阶方阵, 其矩阵元为:

$$[D]_{\alpha\beta} = \frac{\partial^2 u(r)}{\partial r_\alpha \partial r_\beta}, \quad u(r) \text{ 是两个距离为 } r \text{ 的 C}_{60} \text{ 分子之间的作用势.}$$

由于 $r = \sqrt{r_x^2 + r_y^2 + r_z^2}$, 根据多元函数的微分法则可以求得:

$$[D]_{\alpha\beta} = \frac{\partial^2 u(r)}{\partial r_\alpha \partial r_\beta} = \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial u(r)}{\partial r} \cdot \delta_{\alpha\beta} + \frac{r_\alpha r_\beta}{r^2} \cdot \frac{\partial^2 u(r)}{\partial r^2} - \frac{r_\alpha r_\beta}{r^3} \cdot \frac{\partial u(r)}{\partial r} \quad (16)$$

将(12)式代入(16)式, 求得矩阵元 $[D]_{\alpha\beta}$ 后, 再代入(15)式, 然后考虑到 FCC C₆₀ 晶体的具体结构, 就可得到 C₆₀ 晶格振动方程的具体形式. (15)式中的求和应该求遍晶体中所有 C₆₀ 分子, 但由于 C₆₀ 分子很大, 该求和收敛很快. 得到 C₆₀ 晶格振动方程的具体形式后, 采用标准的 Jacobi 方法求解所对应的本征方程, 得到 FCC C₆₀ 晶体沿 (111)、(110) 及 (100) 三个方向的声子散射频率 $\omega(\vec{q})$ 与波矢 \vec{q} 关系曲线, 见图 2.

本文根据(15)式及求晶格振动态密度的方法, 得到了 FCC C₆₀ 晶体的晶格振动态密度分布, 见图 3.

如果以图 3 中的最大圆频率 ω 作为 FCC C₆₀ 晶体的德拜温度 Θ_D , 可以求出 $\Theta_D = 77.3 \text{ K}$, 比常

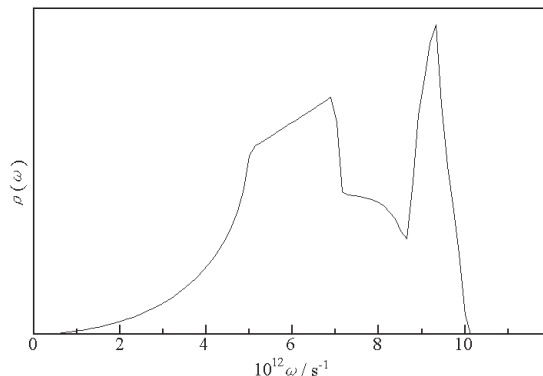


图3 FCC C₆₀ 晶格振动的态密度分布

Fig. 3 Distribution of state-density of FCC C₆₀

见金属的德拜温度 Θ_D ^[8] 要低, 这是由于 FCC C₆₀ 晶体属于分子晶体的缘故.

文献[9]采用 L-J(Lennard-Jones)势计算过 FCC C₆₀ 晶体的声子散射频率及晶格振动的态密度分布, 所得结果定性上与本文结果一致, 但定量上振动频率的数值要小一些. 我们认为, 这是由于 L-J 势不能正确描述 C₆₀ 分子之间的相互作用^[2], 用该作用势求力的数值时所得结果较小之故. 因此, 对 C₆₀ 这样体积较大的分子, 应用 L-J 势研究问题时应该特别谨慎.

根据图 3 的态密度分布, 可以用来研究 C₆₀ 晶体的许多性质, 如晶体的热容等. 本文计算了 298 K 时晶体 C₆₀ 的等压热容. 晶体 C₆₀ 的等压热容可以表示成三部分的热容之和, 即

$$C_{p,m} = C_{R,p,m} + C_{V,p,m} + C_{I,p,m} \quad (17)$$

(17)式中, $C_{R,p,m}$ 是晶体中分子转动对热容的贡献, $C_{V,p,m}$ 是晶体中 C₆₀ 分子质心的振动对热容的贡献, $C_{I,p,m}$ 是分子内部振动对热容的贡献. 在室温下, 晶体中的 C₆₀ 分子已在做高速旋转, 因此 298 K 时 $C_{R,p,m} = 3R/2$ ^[1]. $C_{V,p,m}$ 可根据下式求出

$$C_{V,p,m} = R \int_0^{\omega_m} \left[\frac{\hbar\omega / (k_B T)}{\exp[\hbar\omega / (k_B T)] - 1} \right]^2 \rho(\omega) d\omega \quad (18)$$

其中, $\rho(\omega)$ 是质点振动的态密度分布, 已在图 3 中给出. 对于 $\rho(\omega)$ 应满足下式:

$$\int_0^{\omega_m} \rho(\omega) d\omega = 3N \quad (19)$$

这里, N 是阿佛加德罗常数. 由于 C₆₀ 分子有 174 个振动自由度, 对应 174 个振动频率, 因此 $C_{I,p,m}$ 是 174 项之和, 即:

$$C_{I,p,m} = R \cdot \sum_{i=1}^{174} \left\{ \left(\frac{\Theta_{v,i}}{T} \right)^2 \frac{\exp(\Theta_{v,i}/T)}{\exp(\Theta_{v,i}/T) - 1} \right\} \quad (20)$$

(20) 式中, $\Theta_{v,i}$ 是第 i 个内部特征振动温度, 它可以根据第 i 个内部特征振动频率求出. 本文采用文献[10]得到的振动频率来计算.

根据以上思路, 求出了 298 K 时晶体 C₆₀ 的等压热容. 计算中, (19) 式的积分采用数值计算得到. 晶体 C₆₀ 的热容为 $526.23 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 介于文献[11]和文献[12]的实验值之间.

References

- 1 Girifalco L A. *J. Phys. Chem.*, **1992**, **96**: 858
- 2 Liu FL, Ning SG. *Chin. J. Chem. Phys.*, **1998**, **11**: 101 [刘奉岭, 宁世光. 化学物理学报 (*Huaxue Wuli Xuebao*), **1998**, **11**: 101]
- 3 Fischer J E, Heiney P A, Smith A B III. *Acc. Chem. Res.*, **1992**, **25**: 112
- 4 Baba M S, Narasimhan T S L, Balasubramanian R. *J. Phys. Chem.*, **1994**, **98**: 1333
- 5 Fischer J E, Heiney P A, McGhie A R. *Science*, **1991**, **252**: 1288
- 6 Liu FL, Jiang YS. *Chin. J. Struct. Chem.*, **1996**, **15**: 478 [刘奉岭, 姜云生. 结构化学 (*Jiegou Huaxue*), **1996**, **15**: 478]
- 7 Willis B T M, Pryor A W. *Thermal Vibrations in Crystallography*. Cambridge: Cambridge University Press, 1975: 67
- 8 Huang K, Han RQ. *Solid Physics*. Beijing: Higher Education Publishing House, 1994: 132 [黄昆, 韩汝琦. 固体物理. 北京: 高等教育出版社, 1994: 132]
- 9 Li SD. *Chemistry*, **1993**, (12): 46 [李思殿. 化学通报 (*Huaxue Tongbao*), **1993**, (12): 46]
- 10 Wang C Z, Xu C H. *J. Chem. Phys.*, **1992**, **96**: 3564
- 11 Jin Y, Cheng J, Varma-Nair M, Liang G, Fu Y, Wunderlich B. *J. Chem. Phys.*, **1992**, **96**: 5151
- 12 Korobov M V, Sidorov L N. *J. Chem. Thermodynamics*, **1994**, **26**: 61

The Morse's Type Potential Function for C₆₀ – C₆₀ Interactions and Its Applications*

Liu Feng-Ling

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

Abstract The Morse's type interaction potential between two C₆₀ molecules has been obtained according to the properties of FCC C₆₀ crystal, such as heat of sublimation, lattice constants, and so on. The expression is as follows:

$$u(r) = 30.05 \exp[-24.96(r - 1.005)] - 60.10 \exp[-12.48(r - 1.005)]$$

Using the Morse's type interaction potential, energy of surface of (100)plane has been calculated, the value is $7.46 \times 10^{-2} \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$. The second virial coefficients have been obtained from the potential in the range of 650 to 4500 K (Table 2). Lattice vibration has been studied (Fig. 2), distribution of state-densities of FCC C₆₀ lattice vibrations has been gained (Fig. 3) based on the potential. Stability of C₆₀ crystal at different crystal structures has also discussed here.

Keywords: C₆₀, Morse's type interaction potential, Stability of C₆₀ crystal, The second virial coefficient, Distribution of state-densities of lattice vibrations