

## 研究快报

晶体 C<sub>60</sub> 的相对稳定性\*

李思殿

(山西运城高等专科学校化学系, 044000)

C<sub>60</sub> 分子的空心球状结构假设<sup>[1]</sup> 已为各种光谱手段<sup>[2-5]</sup> 及扫描电镜技术<sup>[6]</sup> 所证实。但是, 由于难以制备长程有序的 C<sub>60</sub> 单晶, 人们至今未能测得其键长、键角等结构参数。C<sub>60</sub> 单晶制备技术上的巨大困难显然与 C<sub>60</sub> 分子间微弱的范德华力及其自身的高速旋转和空间阻碍有关。本工作旨在建立 C<sub>60</sub> 分子间相互作用的势能函数, 并以此比较不同晶型 C<sub>60</sub> 的相对稳定性, 预测晶体 C<sub>60</sub> 的声子散射频率和态密度, 模拟表面及缺陷性质, 为材料研究提供依据<sup>[7-9]</sup>。本文简单报道有关势能函数的参数化及晶体 C<sub>60</sub> 的相对稳定性的结果, 关于声子散射频率的计算正在程序化过程中。

注意到: (1) C<sub>60</sub> 分子几何上呈高度球形对称结构 (I<sub>h</sub>), 且自身高速旋转; (2) C<sub>60</sub> 具有满壳层电子结构; (3) 由于离域于碳球表面的大 π 键电子互相排斥, 晶体中 C<sub>60</sub> 分子球面间距约为一般 C-C 键的两倍之多 (≈ 0.3nm)<sup>[1,2]</sup>, 因而晶体中相邻 C<sub>60</sub> 分子间的作用为微弱的范德华力<sup>[1,2,7]</sup>, 而非化学键。据此判断, C<sub>60</sub> 分子在晶体中的行为类似于惰性刚性圆球的密堆积, 可以选取 Lennard-Jones 6-12 函数描述 C<sub>60</sub> 分子间的双体作用势能  $\psi(r_{ij})$ :

$$\psi(r_{ij}) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (1)$$

该函数形式简单, 仅有两个拟合参数 ( $\epsilon, \sigma$ ), 在目前缺乏实验数据的条件下较为适用。

晶体的结合能  $\Phi_{coh}$  是分子 i 与其周围所有分子 j (j≠i) 的作用的加和:

$$\Phi_{coh} = \frac{1}{2} \sum_j \psi(r_{ij}) = 2\epsilon \sum_j \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2)$$

令  $r_{ij} = P_j r$ ,  $S_{12} = \sum_j p_j^{-12}$ ,  $S_6 = \sum_j p_j^{-6}$ , 其中  $r$  是最邻近分子间的距离,  $S_{12}$  和  $S_6$  为点阵和, 则:

$$\Phi_{coh} = 2\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} S_{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 S_6 \right] \quad (3)$$

容易确定各种晶型的  $S_{12}$  和  $S_6$  (见表 1), 进而求得平衡分子间距  $r_e$  和结合能  $\Phi_{min}$ :

$$\begin{cases} r_e = \left( \frac{2S_{12}}{S_6} \right)^{\frac{1}{6}} \sigma \\ \Phi_{min} = -\frac{S_6^2}{2S_{12}} \epsilon \end{cases} \quad (4)$$

对面心立方 C<sub>60</sub> 晶体, 实测晶格常数  $a = \sqrt{2}\gamma_e = 1.4198$  nm, 结合能  $\Phi_{min}$  的密度函数理论计算值为 1.6eV/C<sub>60</sub><sup>[7]</sup>。据此确定的参数  $\epsilon$  和  $\sigma$  为:

$$\epsilon = 0.186 \text{ eV/C}_{60} \quad \text{及} \quad \sigma = 0.920 \text{ nm}$$

表 1 是根据 (4) 式确定的常见晶体结构的  $\gamma_e$  及  $\Phi_{min}$  值, 图 1 则是由 (3) 式所建立的相应势能函数曲线。计算中假设每一个 C<sub>60</sub> 占据一个点阵点。表 1 对六方密堆积和面心立方的结合能列至第五位, 以比较其微小差别。

从所列图表容易看出: (1) 晶体 C<sub>60</sub> 的稳定性随 C<sub>60</sub> 分子在晶体中配位数的减小而降低, 即: 六方密堆积 (hcp) ≈ 面心立方 (fcc) > 体心立方 (bcc) > 简单立方 (sc) > 平面六方密堆积 (hcp) > 金刚石 (diamond) > 石墨 (graphite), 其中 C<sub>60</sub> 的配位数由 12 减少到 3。(2) 六方密堆积和面心立方是 C<sub>60</sub> 最稳定的异构晶体 (其结合能分别为 1.60166 eV/C<sub>60</sub> 和 1.60150 eV/C<sub>60</sub>), 二者实为等能量异构体, 很可能形成混晶。它们是迄今为止实验室已制备出的仅

\* 山西省政府资助项目。

1992 年 6 月 2 日收稿, 同年 10 月 28 日收到修改稿。

有的两种  $C_{60}$  的粉末晶体。根据本文所确定的势能函数, 六方密堆积  $C_{60}$  的晶格常数为  $a = 1.003 \text{ nm}$ ,  $c = 1.6379 \text{ nm}$ ; 面方立方的晶格常数为  $a = 1.419 \text{ nm}$ ; 在这两种密堆积结构中, 最邻近  $C_{60}$  分子的球心间距均为  $1.003 \text{ nm}$ 。这些结果与文献 [2] 对 hcp  $C_{60}$  的实测值  $a = 1.002 \text{ nm}$ ,

$c = 1.636 \text{ nm}$  及文献 [7] 所提供的 fcc  $C_{60}$  实测结果  $a = 1.4198 \text{ nm}$  极为接近。(3) 平面六方密堆积 (hcp) 是  $C_{60}$  最稳定的平面结构。(甚至比立体的金刚石结构更稳定, 因为前者的配位数为 6, 而后者仅为 4), 因而可能形成  $C_{60}$  的平面六方密堆积单分子层 [6]。

表 1 各种晶型  $C_{60}$  的相对稳定性

| 结构      | 符号       | $S_{12}$ | $S_6$    | $r_e/\text{nm}$ | $\Phi_{\min}/\text{eV}$ | 配位数 |
|---------|----------|----------|----------|-----------------|-------------------------|-----|
| 六方密堆积   | hcp      | 12.13229 | 14.45489 | 1.003           | -1.60166                | 12  |
| 面心立方    | fcc      | 12.13188 | 14.45392 | 1.003           | -1.60150                | 12  |
| 体心立方    | bcc      | 9.11     | 12.25    | 0.984           | -1.53                   | 8   |
| 简单立方    | SC       | 6.20     | 8.40     | 0.984           | -1.06                   | 6   |
| 平面六方密堆积 | hcp      | 6.01     | 6.37     | 1.021           | -0.63                   | 6   |
| 金刚石结构   | diamond  | 4.01     | 4.65     | 1.012           | -0.50                   | 4   |
| 石墨结构    | graphite | 3.01     | 3.31     | 1.012           | -0.34                   | 3   |

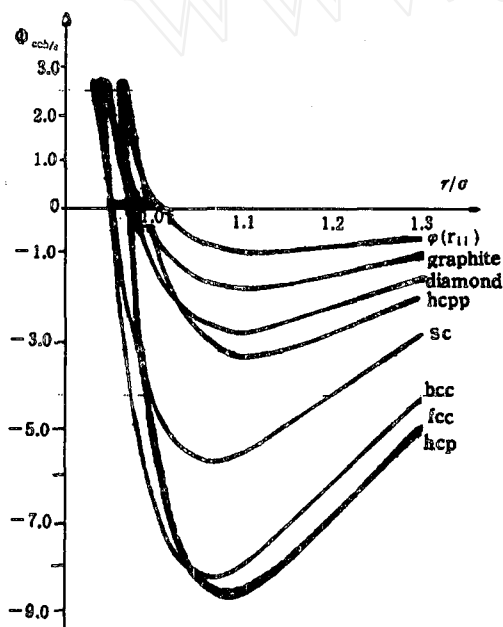


图 1 不同晶型  $C_{60}$  晶体的结合能  $\Phi_{\text{coh}}/e$  随最邻近  $C_{60}$  分子间距  $r/\sigma$  的变化曲线。符号说明见表 1。

利用表 1 的结果还可以估算密堆积结构的表面吸附能及嵌入能。设想一个  $C_{60}$  分子在理想的 hcp  $C_{60}$  的表面四面

体空隙处被吸附, 则其吸附能为  $(\Phi_{\text{hcp}} - \Phi_{\text{hcp}})/2 = 0.49 \text{ eV}/C_{60}$ ; 而嵌入  $C_{60}$  分子的结合能为  $(\Phi_{\text{hcp}} + \Phi_{\text{hcp}})/2 = 1.1 \text{ eV}/C_{60}$ 。

在孤立  $C_{60}$  分子中, 单原子结合能为  $7.4 \text{ eV}/C$  [7]。与此相比,  $C_{60}$  晶体中及晶体表面分子间的作用是非常微弱的范德华力 (分别为  $1.6 \text{ eV}/C_{60}$  及  $1.1 \text{ eV}/C_{60}$ ); 加之  $C_{60}$  分子是直径较大的圆球 ( $R \approx 0.71 \text{ nm}$ ) [1], 空间阻碍大且易于旋转, 制备长程有序的  $C_{60}$  单晶的困难性是显而易见的, 而通过  $C_{60}$  衍生物的单晶数据估算  $C_{60}$  分子本身的结构参数则只能是近似的方法。

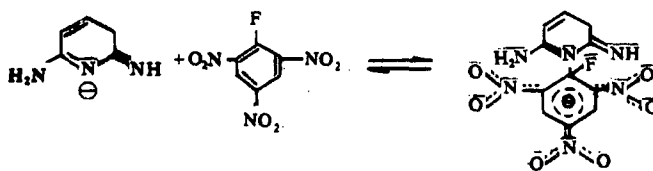
本文采用简单的势能函数描述了  $C_{60}$  晶体的相对稳定性、晶格常数及表面吸附能。 $C_{60}$  分子高度的球形对称结构及满壳层电子结构是其相互作用可以简化处理的本质原因。采用将分子的内振动与晶格动力学相分离的近似处理方案, 该势能函数将进一步用于  $C_{60}$  的晶格动力学研究。

致谢 本文在构思和整理过程中得益于郭巧凌同志的大力帮助。

(下转第 35 页)

氨基吡啶缩合, 分别得到了产率较高的一缩合和二缩合产物。这充分证明了 Meisenheimer 络

合物的存在和 F 原子较好的分散过渡态负电荷的能力。



### 3. 与二硝基二氯苯的缩合

在 2,6-二氨基吡啶与二硝基二氯苯的缩合过程中, 我们以 1 摩尔二氨基吡啶与 2 摩尔的二硝基二氯苯反应, 并加  $\text{NaHCO}_3$  以除去缩合副产物  $\text{HCl}$ , 反应分别在  $80^\circ\text{C}$ 、 $90^\circ\text{C}$ 、 $103^\circ\text{C}$ 、3h、8h、16h 进行, 实验证明, 不论采用那个温度, 多长时间, 缩合反应只发生在第一步, 第二步缩合不上去。这充分证实二氨基吡啶的两个氨基是分两步进行反应, 第一步空间位阻小且两个氨基都可以作为反应中心, 因而在动力学因素上有利, 第二步因能垒较高而难以进行; 同时也说明了二硝基二氯苯较苦基氯难以形成络合过渡态, 在第二步缩合中则不可能。

我们曾在 2,6-二氨基吡啶与苦基氯按 1:2 摩尔比的反应体系中, 在反应开始半小时后, 取少量发红色的反应混合液, 用薄层色谱分离, 得到最先生成的缩一边的 N-苦基-2,6-二氨基吡啶。仔细观察二氨基吡啶与苦基氯缩合反应的全过程的现象, 看出在最先半小时以后, 反应

物逐渐变为血红色 (一边缩合产物的颜色), 一个小时以后变为米黄色, 两个小时以后变为棕黄色, 继而变为柑肉色 (两边缩合产物的颜色), 反应结束时, 两个氨基全部发生缩合反应的产物外观为柑肉色。

致谢 感谢西安近代化学研究所姚国伟、潘洪发老师的亲切关怀和指导, 感谢该所分析测试人员的大力支持。

### 参 考 文 献

- [1] 袁开基、夏鹏, 《有机杂环化学》, 人民卫生出版社, 129(1984)。
- [2] Couburn M. D., Singleton J. L., *J. Heterocyclic Chem.*, **9**, 1039(1972)。
- [3] Richard A. Y. Jones, "Physical and Mechanistic Organic Chemistry", Cambridge: Cambridge University Press, 247 - 248(1979)。
- [4] Richard A. Y. Jones, "Physical and Mechanistic Organic Chemistry", Cambridge: Cambridge University press, 89(1979)。
- [5] 邢其毅, 《有机化学》(下), 高等教育出版社, 932(1980)。

(上接第 26 页)

### 参 考 文 献

- [1] H W Kroto, J R Heath, et al., *Nature*, **318**, 162(1985)。
- [2] W Kratschmer, L D Lamb, et al., *Nature*, **347**, 354(1990)。
- [3] R Taylor, J P Hare, et al., *J Chem. Soc., Chem. Commun.*, (20), 1423 (1991)。
- [4] I P Hare, H W Kroto, et al., *Chem. Phys. Lett.*, **177**, 394(1991)。
- [5] J P Hare, J J Dennis, et al., *J Chem. Soc., Chem. Commun.*, (22), 413(1991)。
- [6] R J Wilson, et al., *Nature*, **348**, 621 (1990)。
- [7] Susumu Saito, Atsushi Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.*, **66**, 2637(1991)。
- [8] 陈接胜, 化学通报, (1), 1 (1992)。
- [9] 李思殿, 杨 颖, 应用化学, **9**(3), 1(1992)。
- [10] W I F David, R M Ibberson et al., *Nature*, **353**, 147(1991)。