

1003-7713/2005/03-351-6

电场作用下 C_{60} 富勒烯二聚体分子的几何构型与失效

沈海军*, 史友进

(南京航空航天大学航空宇航学院, 南京 210016)

摘要: 采用分子力学与量子力学相结合的方法,模拟了电场作用下 C_{60} 富勒烯二聚体($2C_{60}$)分子的几何构型与失效行为,讨论了三种不同方向外加电场对 $2C_{60}$ 分子几何变形、构型失效、电荷分布与极化偶极矩的影响,并与电场作用下 C_{60} 富勒烯分子的几何变形与失效行为进行了对比. 研究表明, $2C_{60}$ 分子的几何变形与失效行为与外加电场的方向密切相关. 当外加电场与 $2C_{60}$ 分子的桥接 C-C 键平行时, $2C_{60}$ 分子很容易发生失效,且失效形式也十分独特.

关键词: C_{60} 二聚体; C_{60} 富勒烯; 几何构型; 失效; 外加电场

中图分类号: TB383 O343 **文献标识码:** A

Geometry Configuration and Invalidity of Dimer C_{60}

Fullerene Molecule in Applied External Electric Field

Shen Haijun*, Shi Youjin

(School of Aeronautics and Astronautics, Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, Nanjing 210016)

Abstract By the molecular mechanics/quantum mechanics method, the geometry distortion and configuration invalidity of dimer C_{60} fullerene ($2C_{60}$) molecule in external electric field are simulated. The effect of the electric field, with three different directions, on geometry distortion, configuration invalidity, polarization charge distribution and dipole moment for $2C_{60}$ molecule is discussed systemically. Further the geometry distortion and invalidity of $2C_{60}$ molecule are respectively compared with those of C_{60} fullerene molecule in electric field. By comparison, it is shown that geometry distortion and configuration invalidity behavior of $2C_{60}$ molecule are sensitive to the direction of electric field, when the directions of the applied electric field are parallel to the bridged C-C bonds. For $2C_{60}$ molecule it is very easy for the configuration of $2C_{60}$ molecule to be invalidated and the invalidity mode is very particular as well.

Key words Dimer C_{60} , C_{60} fullerene, Geometry configuration, Invalidity, External electric field

1 引言

以 C_{60} 为代表的富勒烯(Fullerene)分子家族,由于其在光学、半导体科学、非线性光学、抗辐射以及润滑等方面具有重要的科学价值和巨大的应用前景,长期以来成为人们研究的热点^[1-4]. 1994 年,

Pekker 等人采用金属钾与 C_{60} 高温蒸气的反应,在特定的温区再次获得了一种新型的“珍珠项链”式的 C_{60} 线性聚合物^[5]. 在这些 C_{60} 线性聚合物中,由两个 C_{60} 富勒烯聚合而成的二聚体分子(简称“ $2C_{60}$ 分子”)具有优良的导电性和非线性光学性能,因此,倍受人们关注^[6,7].

* Corresponding author, Email: shj@nuaa.edu.cn Received 2 April 2004; in final form 30 December 2004.

目前,关于 C_{60} 、 $2C_{60}$ 分子的光学、电学、力学特性的研究工作已有很多,但尚未见有关 C_{60} 、 $2C_{60}$ 分子在外加电场作用下的几何构型与失效行为方面的研究. 鉴于这种原因,本工作采用分子力学与半经验量子力学相结合的方法,来模拟、研究电场作用下 C_{60} 富勒烯分子以及 $2C_{60}$ 分子的几何构型与失效行为. 本研究工作对人们进一步认识 C_{60} 富勒烯分子与 $2C_{60}$ 分子的力电学特性具有重要的参考价值.

2 研究对象与理论方法

2.1 研究对象

本研究对象为一电场作用下的 $2C_{60}$ 分子,如图 1 所示,该 $2C_{60}$ 分子由两个球形的 C_{60} 富勒烯聚合而成, C_{60} 富勒烯之间通过两个 C-C 键桥接. 每个 C_{60} 富勒烯的表面由 20 个碳原子组成的正六边形和 12 个正五边形构成. 外加电场的方向分别选取图 1 所示的 x 轴、 y 轴和 z 轴三个方向. 其场强 e 在 $0 \sim 0.13$ a. u 选取. 另外,为了便于对比,还模拟了 C_{60} 富勒烯分子在电场作用下的几何构型与失效行为. 在未加外电场时, C_{60} 分子以及 $2C_{60}$ 分子中的富勒烯球的直径 $r_0 \approx 0.712$ nm. $2C_{60}$ 分子桥接处的 C-C 键键长 $l_0 \approx 0.150$ nm.

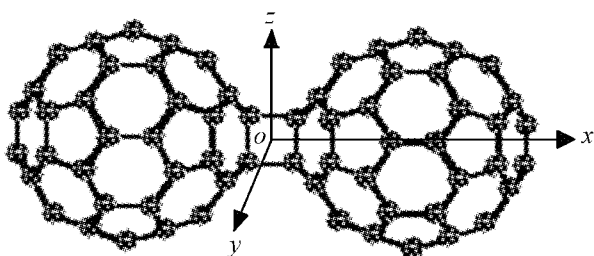


图 1 C_{60} 二聚体分子

Fig. 1 Dimer C_{60} molecule

2.2 研究的理论方法

$2C_{60}$ 分子及 C_{60} 分子在外加电场作用下的几何构型的确定采用分子力学 (MM) 和量子力学 (QM) 相结合的方法. 其中,分子系统的能量最小化几何构型,即几何优化构型 (Geometry Optimization Configuration) 采用 MM 的 Polak-Ribiere 共轭梯度法 (Conjugate Gradient Algorithm) 来确定,而碳原子之间的相互作用通过薛定鄂方程来获得:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1)$$

式中, $\hat{H} = \hat{H}_0 + V(r)$, \hat{H}_0 为未考虑外加电场的哈密顿算子; $V(r)$ 为外加电场的势能项; E 为系统总能

量; Ψ 为系统波函数.

对于多原子系统, (1) 式的薛定鄂方程通常是难以精确求解的. 但通过 Born-Oppenheimer 假设,即忽略电子运动与核运动之间的耦合,以及 Hartree-Fock 假设,可以将多电子体系问题转换成单电子问题. 系统单电子问题的 Hartree-Fock 方程为:

$$\hat{H}_i \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i \quad (2)$$

式中, \hat{H}_i 为考虑外加电场的有效单电子哈密顿算子; Ψ_i 为第 i 个分子轨道; ε_i 为 Ψ_i 分子轨道电子的能量. 根据线性原子轨道组合假设 (LCAO),

$$\Psi_i = \sum_{\mu} C_{\mu i} \Phi_{\mu} \quad (3)$$

其中, Φ_{μ} 为第 i 个原子轨道; $C_{\mu i}$ 为轨道系数.

采用闭壳 (RHF) 模型,并结合 (3) 式, (2) 式的 Hartree-Fock 方程可写成如下的矩阵形式:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SCE} \quad (4)$$

式中, \mathbf{F} 为 Fock 矩阵; \mathbf{S} 为重叠积分矩阵; \mathbf{C} 为系数矩阵; \mathbf{E} 为轨道能量对角矩阵.

采用自恰方法 (SCF) 求解 (4) 式,便可获得系统电子的总能量. 同时,系统的总能量 E 也可以通过电子的能量加上原子核之间的相互作用能获得.

在采用共轭梯度法求解分子几何优化构型的每一步中,先采用 (1) ~ (4) 式的量子力学方法求得系统的总能量,然后根据系统总能量对每个原子的空间坐标求偏导,即能量梯度 (Energy gradient),调整系统中各个原子在三维空间中的位置,使整个分子系统趋于能量最小. 重复上述步骤,最终便可得到某一特定电场强度 e 下 C_{60} 分子和 $2C_{60}$ 分子的能量最小化几何构型.

考虑到计算效率,本工作采用的量子力学方法为半经验的 AM1 法,该方法仅考虑了系统的价电子,并在求解 Fock 矩阵时忽略了电子的三中心积分和四中心积分.

本工作 C_{60} 分子与 $2C_{60}$ 分子结构建模、电场施加、分子力学与量子力学模拟,以及相关分子几何构型、电荷分布、偶极矩等参量的获取均在 Hyperchem 7 软件上完成. 量子力学 SCF 的能量收敛准则取 42 J/mol; 分子系统的几何优化判据为能量梯度均方根 $\text{RMS} \leq 84$ J/mol.

3 模拟结果与分析

经过模拟,图 2 给出了不同场强 e 外加图 1 所示 x 轴方向电场时 $2C_{60}$ 分子的几何构型,为了便于

讨论,图2中还标出了各C原子上的电荷分布,电荷单位为电子电荷.图3以及图4分别给出了不同场强 e 外加于 y 轴及 z 轴方向电场时 $2C_{60}$ 分子的几何构型.图5给出了不同场强 e 从下到上方向电场作用下 C_{60} 分子的几何构型.图6给出了不同场强 e 外加 z 轴电场作用下 $2C_{60}$ 分子的电荷分布与电子密度的模拟结果. y 轴外加电场作用下的 $2C_{60}$ 分子以及电场作用下 C_{60} 分子的电荷分布、电子密度分布与

图6 z 轴电场的情形相似,鉴于篇幅,这里不再给出.图7给出了 C_{60} 及 $2C_{60}$ 分子中 C_{60} 球沿电场方向的直径 r 随 e 的变化.此外,图7中还给出了外加 x 轴、 y 轴及 z 轴方向电场作用下, $2C_{60}$ 中桥接 C-C 键键长 l 随 e 的变化曲线.

从图2~图7可以看出, y 轴、 z 轴外加电场作用下, $2C_{60}$ 分子中的 C_{60} 富勒烯几何构型的变化与电场作用下单个 C_{60} 分子的构型变化极为相似,即:

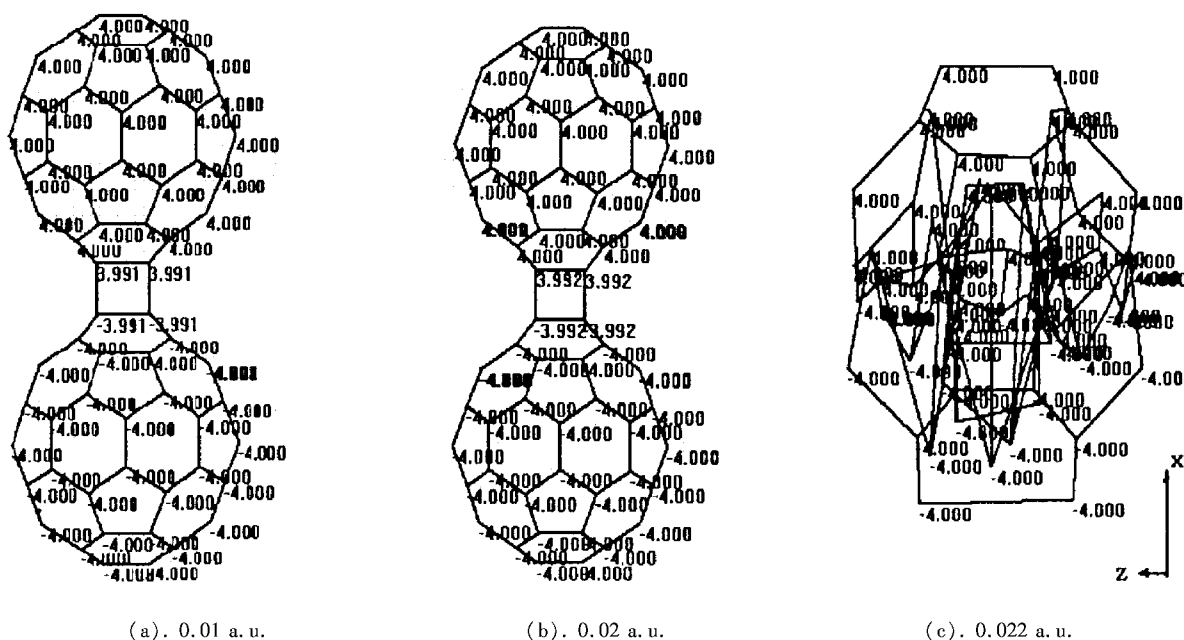


图2 x 轴在不同电场下的 $2C_{60}$ 分子

Fig.2 $2C_{60}$ molecule under x axis electric field with different intensities

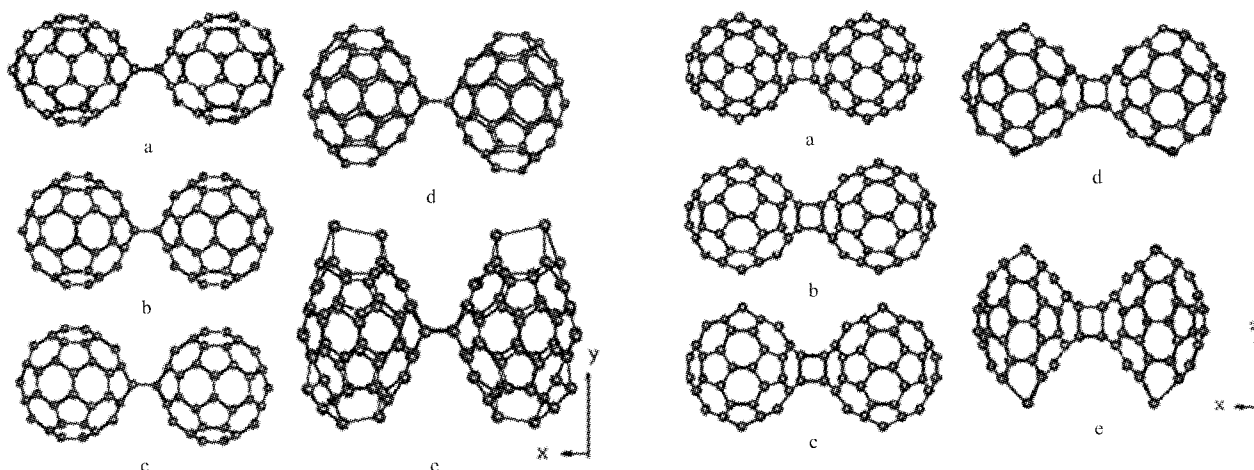


图3 y 轴在不同电场下的 $2C_{60}$ 分子

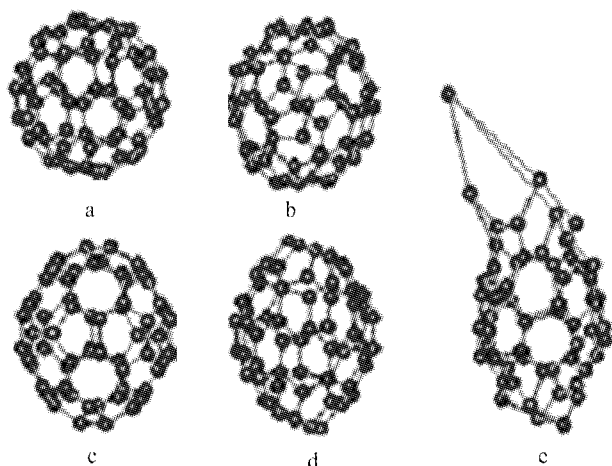
Fig.3 $2C_{60}$ molecule under y axis electric field with intensities

- (a). 0 a. u, (b). 0.05 a. u, (c). 0.075 a. u,
- (d). 0.10a. u, (e). 0.125 a. u.

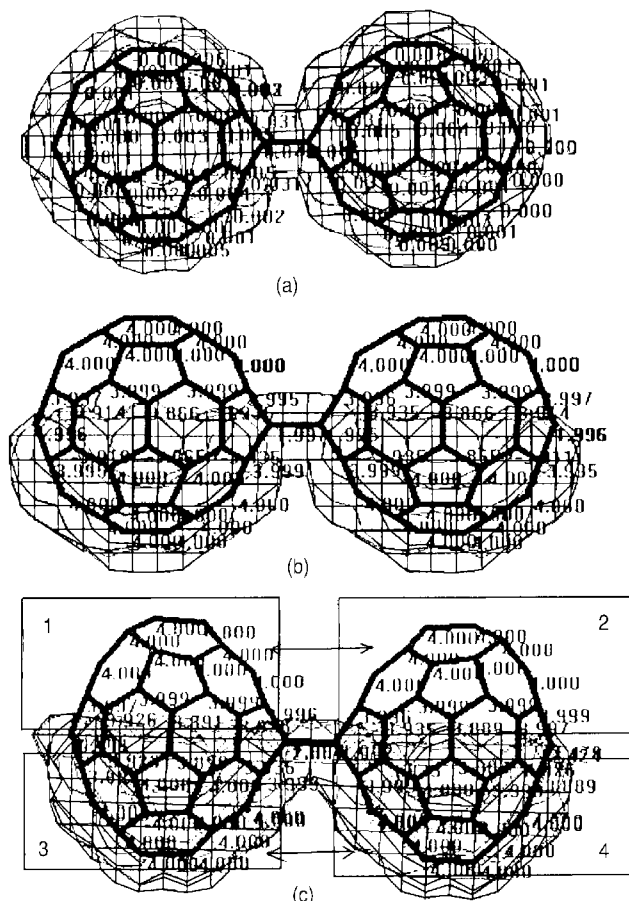
图4 z 轴在不同电场下的 $2C_{60}$ 分子

Fig.4 $2C_{60}$ molecule under z axis electric field with intensities

- (a). 0 a. u, (b). 0.05 a. u, (c). 0.075 a. u,
- (d). 0.10 a. u, (e). 0.125a. u.

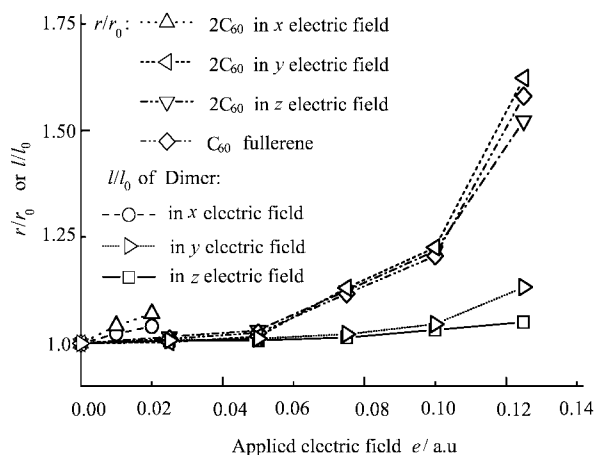
图5 在不同外加电场作用下的 C_{60} 分子Fig. 5 C_{60} molecule under electric field with intensities

a. 0.0 a.u., b. 0.025 a.u., c. 0.05 a.u.,
d. 0.075 a.u., e. 0.125 a.u.

图6 y 轴在不同电场下 $2C_{60}$ 分子的电荷分布Fig. 6 $2C_{60}$ molecule under y axis electric field with intensities

(a). 0.025 a.u., (b). 0.05 a.u., (c). 0.1 a.u.

当 $e < 0.05$ a.u. 时, C_{60} 分子、 $2C_{60}$ 分子中的 C_{60} 富勒烯球均沿电场方向被拉长, 但这些变化十分微弱; 当

图7 y 轴电场作用下 C_{60} 及 $2C_{60}$ 分子的几何变形Fig. 7 Deformation of C_{60} and $2C_{60}$ under y axis electric field

$e > 0.05$ a.u. 时, C_{60} 分子、 $2C_{60}$ 分子中的 C_{60} 富勒烯球沿电场方向显著伸长, C_{60} 富勒烯球直径沿电场方向的伸长量 r/r_0 在不破坏 C_{60} 分子和 $2C_{60}$ 分子结构的情况下最高可达 52% ~ 62%, 该变形量 $(r/r_0)_{\max}$ 数值分别列于表 1; 当 e 大于某临界电压值 e_c 时, C_{60} 分子、 $2C_{60}$ 分子中 C_{60} 富勒烯球沿电场方向迅速伸长, C_{60} 分子及 $2C_{60}$ 分子内的 C-C 键发生断裂, 分子构型遭到破坏, 如图 3 ~ 图 5 中的 e 图所示. 这种临界的分子失效的外加电场强度 e_c 列于表 1.

x 轴在外加电场作用下 $2C_{60}$ 分子几何构型的变化与失效同 C_{60} 分子以及 y 轴、 z 轴外加电场作用下的 $2C_{60}$ 分子的几何构型变化与失效形式有着巨大的差异, 这主要表现为以下几个方面: ① 在很小强度的 x 轴外加电场作用下 $2C_{60}$ 分子几何构型便可发生失效. 该失效时的 e_c 仅为 0.021 a.u. ② x 轴外加电场作用下 $2C_{60}$ 分子几何构型的失效形式也与众不同. 它并不像我们想象的那样——桥接两个 C_{60} 富勒烯球之间的 C-C 键会被拉断, 而是当 $e_c \approx 0.021$ a.u. 时, 两个桥接的 C_{60} 富勒烯彼此“冲向”对方, 最终形成一个像图 4c 所示的“茧状”的不规则 C_{120} 团簇. ③ x 轴外加电场作用下, $2C_{60}$ 分子失效前的两个 C_{60} 富勒烯球直径沿电场方向的最大伸长量 $(r/r_0)_{\max}$ (见表 1), 仅为 8% 左右, 远小于 y 轴、 z 轴方向外加电场作用下 $2C_{60}$ 分子失效前的最大几何构型变形量为 52% 和 58%. 在 y 轴、 z 轴方向外加电场作用下, $2C_{60}$ 分子中的两个 C_{60} 富勒烯球正对电场正极的一面带上了负电荷, 而面向电场负极的一面带上了正电荷 (如图 6); 而在 x 轴外加电场作用下, $2C_{60}$ 分子

正对电场正极的整个 C_{60} 富勒烯球带上了负电荷, 而面向电场负极的整个 C_{60} 富勒烯球带上了正电荷 (如图 2). 笔者认为, 这种电场作用下的分子“极化现象”是各 C_{60} 富勒烯球沿电场方向上直径被“拉长”的主要原因. 当外加电场强度大于某特定值 e_c 时, 上述的“极化现象”达到饱和, 即继续增加 e 时, C_{60} 分子、 $2C_{60}$ 分子体系中偏向电场正极的一半 C 原子, 以及偏向电场负极的半数 C 原子上的带电量不再增加, 趋于“饱和”. 偏向电场正极的每个 C 原子的这种“饱和”电量约为 $-4e$, 而偏向电场负极的每个 C 原子的“饱和”电量约为 $+4e$ (如图 2、图 6). 这种 $2C_{60}$ 分子和 C_{60} 分子“极化饱和”时的外场强度 e_s 列于表 1. 在 x 轴、 y 轴与 z 轴外加电场作用下, $2C_{60}$ 分子中的桥接 C-C 键均被拉长, 见图 7 的 $l/l_0 \sim e$ 曲线. 但 x 轴外加电场作用下 $2C_{60}$ 分子桥接 C-C 键被拉长的机理与 y 轴、 z 轴外加电场作用下 $2C_{60}$ 分子桥接 C-C 键伸长的机理有所不同. x 轴外加电场作用下 $2C_{60}$ 分子桥接 C-C 键的伸长方向与外加电场方向平行 (如图 2), 其伸长原因可归结于整个分子在电场作用下的极化作用. 而 y 轴、 z 轴外加电场作用下图 6c $2C_{60}$ 分子桥接 C-C 键的伸长主要是由于 $2C_{60}$ 分子的 1 区和 2 区带了正电荷, 3 区和 4 区带了负电荷, 1 区和 2 区、3 区和 4 区之间的库仑斥力所致. y 轴与 z 轴外加电场作用下, $2C_{60}$ 分子桥接 C-C 键的伸长方向与外加电场方向垂直.

表 1 $2C_{60}$ 分子与 C_{60} 富勒烯分子的最大变形、失效场强与极化饱和场强
Table 1 Maximal deformation, critical and polarization saturation field-intensity of C_{60} and $2C_{60}$ molecules

	$2C_{60}$ molecule			C_{60} molecule
	x -axis	y -axis	z -axis	
$(r/r_0)_{\max}$	8%	52%	58%	62%
$e_c/a.u.$	0.021	0.124	0.122	0.123
$e_s/a.u.$	0.01	0.025	0.024	0.025

另外, 从图 2 ~ 图 7 以及表 1 可以发现, x 轴外加电场作用下 $2C_{60}$ 分子几何变化、失效行为、 $(r/r_0)_{\max}$ 、 e_c 与 e_s 或是在分子构型变化形式上、或是数值大小上都和 C_{60} 分子及 y 轴、 z 轴外加电场作用下 $2C_{60}$ 分子的相差甚远, 而相比之下, C_{60} 分子与 y 轴、 z 轴外加电场作用下 $2C_{60}$ 分子的几何变形、失效行为、 $(r/r_0)_{\max}$ 、 e_c 与 e_s 则极为相似或相近.

为了进一步了解 x 轴外加电场作用下 $2C_{60}$ 分子几何构型的变化与失效行为的独特性, 图 8 还给出了电场作用下各 $2C_{60}$ 分子与 C_{60} 分子电偶极矩随 e 变化的情况. 从图 8 可以明显看出, 当 e 大于各电场一分子系统的 e_s 后, 各分子的极化偶极距都达到“饱和”. x 轴外加电场的 $2C_{60}$ 分子“饱和”偶极距远大于 y 轴、 z 轴外加电场作用下 $2C_{60}$ 分子的偶极距, 前者的偶极距大约是后两者偶极距的 2.5 ~ 3 倍. 笔者认为, 这种极化偶极距上的巨大差异正是导致它们几何构型变化与失效形式上出现巨大差异的主要原因. y 轴、 z 轴外加电场作用下 $2C_{60}$ 分子的偶极距随 e 变化的曲线十分相吻合. 因此, 结合图 3、图 4、图 6、图 7 以及表 1, 我们有理由认为 y 轴、 z 轴外加电场作用下的 $2C_{60}$ 分子具有近似相同的电场—几何变形机制. 在相同外场强度下, y 轴、 z 轴外加电场的 $2C_{60}$ 分子的偶极距等于单 C_{60} 富勒烯分子偶极距的两倍. 结合图 3 ~ 图 7, 可以认为, y 轴、 z 轴外加电场中的 $2C_{60}$ 分子等同于两个并排的 C_{60} 富勒烯分子在外场中作用的情形.

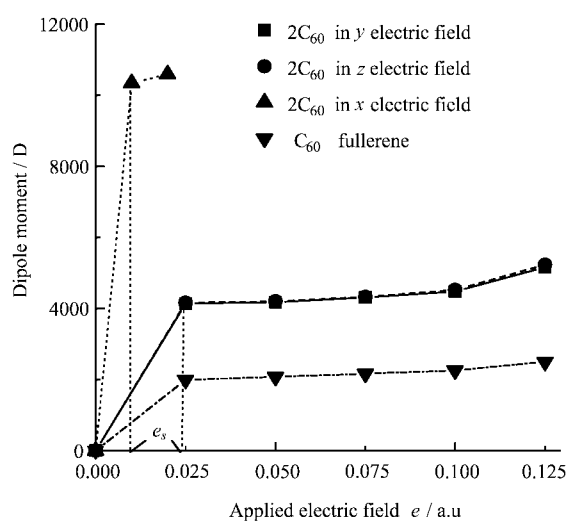


图 8 $2C_{60}$ 、 C_{60} 分子偶极矩随 e 的变化

Fig. 8 The change of dipole moment for C_{60} and $2C_{60}$ molecules with electric field intensity

4 结 论

本工作采用分子力学与量子力学相结合的方法, 对三种不同方向电场作用下的 $2C_{60}$ 分子以及电场作用下的 C_{60} 富勒烯分子的几何变形、失效行为进行了系统的模拟与对比研究. 通过对比, 可得出如下结论: ① $2C_{60}$ 分子的几何变形与失效行为与外加电

场的方向密切相关. 当外加电场与 $2C_{60}$ 分子的桥接 C-C 键平行时, 即施加本工作的 x 轴方向电场时, $2C_{60}$ 分子结构在很小的电场强度情况下就发生失效, 且失效形式也很独特. ② 当外加电场与 $2C_{60}$ 分子的桥接 C-C 键垂直时, 即施加 y 、 z 轴方向电场时, 电场中的 $2C_{60}$ 分子可等同于两个并排的 C_{60} 富勒烯分子在外场中作用的情形. 它们同电场作用下的 C_{60} 富勒烯分子具有相同的电场—几何变形机制.

参 考 文 献

- [1] Kroto H W, Heath J R. *Nature*, 1985, **318**: 162
- [2] Cai Z S (蔡振时), Zhu G T (朱果通). *Analytical Chemistry* (分析化学), 1993, **21**: 721
- [3] Sachidanandam R, Harris A B. *Phys. Rev. Lett.*, 1991, **7**: 1467
- [4] Shen H J (沈海军). *J. At. Mol. Phys.* (原子与分子物理学报), 2004, **17**: 178
- [5] Pekker S, Oszlanyi G, Forro L. *Nature*, 1994, **370**: 636
- [6] Bortel G. *J. Phys. Chem. Solids*, 1997, **58**: 1893
- [7] Sun D Y (孙大勇), Liu Z Y (刘子阳), Guo X H (郭兴华). *Sci. Bull.* (科学通报), 1996, **41**: 1151
- [8] Yang Y L (杨艳丽), Chen J C (陈京才), Zeng H P (曾和平), Xu X (许旋). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2003, **16**: 185