

【研究简报】

$G@C_{60}$ ($G = \text{He, Ne, Ar}$) 分子晶体晶胞参数、结合能及压缩系数的计算

刘奉岭 王泽新 姜云生

(山东师范大学化学系, 济南 250014)

关键词 $G@C_{60}$ ($G = \text{He, Ne, Ar}$) 笼内包合物分子 分子晶体 晶胞参数 结合能 压缩系数

自从 Fullerenes 被发现并能常量制备以来, 由于其特殊的结构及潜在广阔的应用前景, 实验和理论工作者对其进行了大量研究. Fullerenes 分子是空心的笼状分子, 许多原子和分子可以处于其笼中形成 Fullerene 笼内包合物. 在笼内包合物中, 由 He, Ne, Ar 这三种惰性气体原

说明偶氮苯基团在此扫描电位范围内没有发生氧化还原反应; 而进行紫外光照射后, 第一圈扫描观察到明显的法拉第电流(曲线 2), 进行第二圈扫描则又恢复到曲线 1 的情况. 整个过程和偶氮苯 LB 膜的响应一致^[4]. 这种特征的电化学响应对应于反式体偶氮苯基团和顺式体偶氮苯基团不同的氧化还原性质, 顺式体较反式体更容易被电化学还原, 而还原产物氢化偶氮苯则被氧化为反式的偶氮苯, 从而形成一个“光电化学耦合的单向循环”^[2]. 为了进一步证实曲线 2 的法拉第响应是顺式体产生的. 我们在紫外光照后用可见光照, 循环伏安曲线相同于曲线 1 的情况, 无任何法拉第电流, 说明生成的顺式体重新变成了反式体, 在我们的电位扫描范围内是非活性的. 多次的电位扫描对于图 3 所示的循环伏安曲线没有任何影响, 证明这种偶氮苯自组装膜相对于 LB 膜来讲是相当稳定的. 遗憾的是, 从氧化还原峰面积估算, 偶氮苯分子的表面浓度较低, 可能是由于 ITO 表面羟基密度低, 导致组装的偶氮苯衍生物分子的数量较少所致. 提高有机分子在 ITO 表面的组装密度正在进一步研究中.

致谢 本工作为国家“攀登”计划资助项目.

参 考 文 献

- 1 Sekkat Z, Wood J, Knoll W, et al. A "smart" ultrathin photochromic layer. *Langmuir*, 1995, 11: 2 856~2 959
- 2 Liu Z F, Hashimoto K, Fijishima A, et al. A novel photoelectrochemical hybrid "one-way" process observed in the azobenzene system. *J Electroanal Chem*, 1991, 297: 133~144
- 3 Liu Z F, Hashimoto K, Fijishima A. Photoelectrochemical information storage using an azobenzene derivative. *Nature*, 1990, 347: 658~659
- 4 Liu Z F, Baba R, Fijishima A, et al. Excellent reversible photochromic behavior of 4-octyl-4'-(5-carboxyl-pentamethyleneoxy)-azobenzene in organized monolayer assemblies. *Chem Lett*, 1990, 1 023~1 026
- 5 Wang Y Q, Yu H Z, Liu Z F, et al. Highly efficient photochromism of a crown ether derived azobenzene in Langmuir-Blodgett films. *Chem J Chin Univ*, 1995, 11: 107~110
- 6 Ulman A. *An Introduction to Ultrathin Organic Films From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*. Boston: Academic Press, 1991

(1996-01-15 收稿, 1996-11-07 收修改稿)

子处于 C_{60} 笼中所形成的 $G@C_{60}$ ($G = \text{He, Ne, Ar}$) 就是比较典型的代表. 实验上已发现了这些包合物. 但是要得到高纯度的常量笼内包合物目前尚有较大困难. 由于样品数量和纯度的限制, 到目前为止尚未见由 $G@C_{60}$ ($G = \text{He, Ne, Ar}$) 形成的分子晶体性质的实验报道. 就我们所知, 对 C_{60} 笼内包合物的理论研究^[1,2]主要集中在分子本身的性质上, 对其所形成的晶体性质的研究尚未见报道. 为此, 我们采用分子之间相互作用势模型, 对由分子 $G@C_{60}$ ($G = \text{He, Ne, Ar}$) 所形成晶体的性质进行了研究, 求得了晶胞参数、晶体结合能及压缩系数的具体数值.

1 模型及计算方法

单晶 X 射线衍射表明, 室温下 C_{60} 固体呈面心立方结构, 即 fcc 晶体结构. 最近邻分子之间的距离约为 1.005 nm, 是典型的分子晶体. 同样, 分子 $G@C_{60}$ ($G = \text{He, Ne, Ar}$) 的外部形状和性质与 C_{60} 完全一样, 因而其所形成的晶体的结构及作用力类型也应与 C_{60} 晶体一样. 对 C_{60} 晶体中分子之间的相互作用力来说, 只存在不同分子中碳-碳原子之间的相互作用. 而在 $G@C_{60}$ ($G = \text{He, Ne, Ar}$) 所形成的晶体中, 两个分子之间的相互作用有三项: (i) 不同分子中 C_{60} 球面上碳-碳原子之间的相互作用; (ii) 一个分子中心的惰性气体原子与另一个分子中碳原子之间的相互作用及另一个分子中心的惰性气体原子与该分子中碳原子之间的相互作用; (iii) 两个分子中惰性气体原子之间的相互作用. 由于室温下, 晶体中的 C_{60} 分子已在作高速旋转且形状是球形, 文献[3]对两个 C_{60} 分子之间的相互作用考虑成两个球面的相互作用, 采用 L-J 作用势得到了一个解析式. 惰性气体原子 G 与 C_{60} 中碳原子的相互作用也可以用 G 原子与 C_{60} 球面的相互作用代替, 用 L-J 势时求和可用积分代替, 这时可得到一个解析式. 不同分子中, 惰性气体原子 G 之间的相互作用可直接用 L-J 势表示. 由于 G 原子处于 C_{60} 分子中心是最稳定的结构, 计算中我们假定 G 原子处于 C_{60} 分子中心. 这样, 两个 $G@C_{60}$ ($G = \text{He, Ne, Ar}$) 分子之间的相互作用可用下式表示:

$$V_{ij}(r) = \left\{ -A1 \left[\frac{1}{r(r-2a)^3} + \frac{1}{r(r+2a)^3} - \frac{2}{r^4} \right] + B1 \left[\frac{1}{r(r-2a)^9} + \frac{1}{r(r+2a)^9} - \frac{2}{r^{10}} \right] \right\} + \frac{2}{r} \cdot \left\{ -A2 \left[\frac{1}{(r-a)^4} - \frac{1}{(r+a)^4} \right] + B2 \left[\frac{1}{(r-a)^{10}} - \frac{1}{(r+a)^{10}} \right] \right\} + \left\{ -A3/r^6 + B3/r^{12} \right\}. \quad (1)$$

(1) 式中第一大项是两个 C_{60} 球面的相互作用, 第二大项是 G 原子与 C_{60} 的相互作用, 第三大项是两个 $G@C_{60}$ ($G = \text{He, Ne, Ar}$) 分子中 G 原子之间的相互作用. (1) 式中的 r 是两个 $G@C_{60}$ ($G = \text{He, Ne, Ar}$) 分子之间的球心距离, a 是 $G@C_{60}$ ($G = \text{He, Ne, Ar}$) 分子的球半径, 我们取与 C_{60} 分子一样的数值 0.3531 nm ^[4]. (1) 式中的 $A1, B1, A2, B2, A3, B3$ 均是常数. 文献[3]根据 C_{60} fcc 晶体的升华焓、晶胞参数和分子半径求得了 $A1, B1$ 的具体数值, 但其所用升华焓的数值较低. 对此, 我们采用 C_{60} 晶体升华焓的最近文献值^[5]及考虑晶体中第一至第十层相邻分子之间的相互作用, 重新求得 $A1$ 和 $B1$ 的具体数值为: $A1 = 201.407 \times 10^{-59} \text{ J} \cdot \text{m}^4$, $B1 = 4.85496 \times 10^{-115} \text{ J} \cdot \text{m}^{10}$. 常数 $A2, B2$ 根据文献[6]所给出的碳原子和惰性气体原子之间相互作用势常数求得, 常数 $A3, B3$ 根据最近文献[7]给出的惰性气体原子间的作用势数值求得, 具体数值列于表 1 中.

由 $A1, B1$ 及表 1 中的常数值, 结合(1)式可得计算 $G@C_{60}$ ($G = \text{He, Ne, Ar}$) 分子晶体结合能的表达式:

表 1 常数 A_2, B_2, A_3, B_3 的具体数值

常数	$A_2/\text{J}\cdot\text{m}^5$	$B_2/\text{J}\cdot\text{m}^{11}$	$A_3/\text{J}\cdot\text{m}^6$	$B_3/\text{J}\cdot\text{m}^{12}$
He@C ₆₀	147.475×10^{-70}	0.4565×10^{-125}	78.805×10^{-80}	1.0767×10^{-135}
Ne@C ₆₀	309.684×10^{-70}	1.2810×10^{-125}	401.157×10^{-80}	6.9752×10^{-135}
Ar@C ₆₀	$1\,097.712 \times 10^{-70}$	7.5336×10^{-125}	442.581×10^{-79}	2.4849×10^{-133}

$$U(r) = 1/2 \cdot \sum V_{ij}(r) \quad (i \neq j), \quad (2)$$

对稳定晶体, 分子处于平衡位置时应满足下式:

$$\mathrm{d}U(r)/\mathrm{d}r = 0. \quad (3)$$

将(1)~(3)式结合可求出该类晶体的晶胞参数, 进而求得分子晶体结合能的具体数值. 对于分子晶体, 其结合能近似等于升华焓 ΔH_{sub} 的负值, 即

$$U \approx -\Delta H_{\text{sub}}, \quad (4)$$

这样就可近似求得升华焓 ΔH_{sub} 的具体数值.

在(2)式的基础上还可得到计算 $G@C_{60}$ ($G = \text{He, Ne, Ar}$) 分子晶体压缩系数 K 的具体形式, 对 fcc 结构的晶体, 表达式为

$$K = 9\sqrt{2}/2 \cdot r_0 (\mathrm{d}^2 r / \mathrm{d}U^2)_{r=r_0}, \quad (5)$$

其中 r_0 是平衡时两最邻近分子的中心距离. 根据(1)~(5)式, 就可计算出由分子 $G@C_{60}$ ($G = \text{He, Ne, Ar}$) 所形成晶体的性质, 如晶胞参数、晶体结合能(升华焓)及压缩系数等. 我们自己设计了程序并对此进行了计算, 计算中考虑第一至第十层近邻分子的相互作用. 由于 C_{60} 分子体积较大, 忽略第十层以后分子的相互作用几乎不会引入误差.

2 结果及讨论

为了验证(1)式的可靠性, 我们假定 A_2, B_2, A_3, B_3 为零, 计算了 C_{60} fcc 晶体的性质, 结果见表 2. 由表 2 可见, 计算值与实验值符合较好, 说明(1)式是可靠的. 现将计算得到的 $G@C_{60}$ ($G = \text{He, Ne, Ar}$) 面心立方结构的分子晶体的性质列于表 3 中.

表 2 计算的 C_{60} fcc 晶体性质及实验值

	$\Delta H_{\text{sub}}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	晶胞参数/nm	压缩系数/ $\text{m}^2\cdot\text{N}^{-1}$
计算值	180.0	1.4213	6.893×10^{-11}
实验值	180.0	1.421	6.900×10^{-11}

表 3

分子	结合能/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	晶胞参数/nm	压缩系数/ $\text{m}^2\cdot\text{N}^{-1}$
He@C ₆₀	-180.91	1.4170	5.87
Ne@C ₆₀	-181.62	1.4169	5.86
Ar@C ₆₀	-185.18	1.4163	5.80

由表 3 可见, fcc 结构晶体的结合能顺序为: $C_{60} < \text{He}@C_{60} < \text{Ne}@C_{60} < \text{Ar}@C_{60}$, 晶体硬度的大小顺序为: $C_{60} > \text{He}@C_{60} > \text{Ne}@C_{60} > \text{Ar}@C_{60}$. 这些结果说明 $G@C_{60}$ ($G = \text{He, Ne, Ar}$) fcc 分子晶体比 C_{60} fcc 分子晶体稳定, 不过由于 $G@C_{60}$ ($G = \text{He, Ne, Ar}$) 分子之间的作用势比 C_{60} 变化不大, 故晶体稳定性增加不多. 压缩系数的大小顺序为: $C_{60} > \text{He}@C_{60} > \text{Ne}@C_{60} > \text{Ar}@C_{60}$. 晶胞硬度大小顺序为: $C_{60} < \text{He}@C_{60} < \text{Ne}@C_{60} < \text{Ar}@C_{60}$. 以上这些结果从作用力大小很容易解释.

本文所提出的 C_{60} 笼内包合物分子 $G@C_{60}$ ($G = \text{He, Ne, Ar}$) 的相互作用势, 不仅可以用于计算晶体的结合能、晶胞参数和压缩系数等性质, 还可用于计算气相分子维理系数, 晶体振动

【研究简报】

古湖泊资料与古气候模拟的对比研究
——以 NCAR CCM 6 kaBP 的古气候试验为例

秦伯强

(中国科学院南京地理与湖泊研究所, 南京 210008)

关键词 古湖水位 全球湖泊数据库 NCAR CCM0 与 CCM1 6 kaBP 古气候试验 模拟与资料的比较

无论是吞吐湖还是内陆湖,在排除了构造活动、冰川消融补给和人类活动等因子之后,湖泊水位变化反映的是该地区湿润状况的变化,特别是有效降水(降水减蒸发)的变化。大气环流模型的模拟研究是从动力成因的角度研究古气候,为过去地质时期可能发生的气候变化提供尽可能正确的成因解释。因此把模型模拟与地质观测资料结合起来进行对比研究正成为古气候学研究的一个重要途径。目前基本上已经结束工作的国际合作项目 COHMAP (The Co-operative Holocene Mapping Project)及正在进行的更为广泛的国际间合作项目 PMIP (Paleoclimate Modeling Intercomparison Project),都是旨在通过模型模拟与地质资料相比较,从而检验模拟试验的合理性及对古气候变化提供物理解释。

1 古湖泊水位变化资料

这里所用的古湖泊水位资料是由若干个地区性的湖泊数据库提供的,其中包括最为丰富的且基本上以干旱与半干旱地区内陆湖泊为主的牛津湖泊数据库(Oxford Lake Level Data Base)^[1]、欧洲湖泊数据库(European Lake Status Data Base)^[2]以及前苏联及蒙古湖泊数据库

的态密度分布等性质。关于这些方面的工作,我们正在进行中。

致谢 本工作为国家自然科学基金(批准号:29473103)和山东省自然科学基金(批准号:94B0715)资助项目。

参 考 文 献

- 1 Pang L, Brisse F. Endohedral energies and translation of fullerene-noble gas cluster $G@C_n$ ($G = \text{He, Ne, Ar, Kr, and Xe}$; $n = 60 \text{ and } 70$). *J Phys Chem*, 1993, 97: 8 562
- 2 Goslowski J. Endohedral chemistry: electronic structures of molecules trapped inside the C_{60} cage. *J Am Chem Soc*, 1991, 113: 4 139
- 3 Girifalco L A. Molecular properties of C_{60} in the gas and solid phases. *J Phys Chem*, 1992, 96: 858
- 4 Dunlap B I. Octahedral C_{48} and uniform strain. *J Phys Chem*, 1994, 98: 11 018
- 5 Dai S, MacToth L, DelCul G D, et al. Ultraviolet-visible absorption spectrum of C_{60} vapor and determination of the C_{60} vaporization enthalpy. *J Chem Phys*, 1994, 101: 4 470
- 6 Breton J, Gonzalez-Platas J, Girardet C. Endohedral and exohedral adsorption in C_{60} : an analytical model. *J Chem Phys*, 1993, 99: 4 036
- 7 Perez-Jorda J M, Becke A D. A density-functional study of Van der Waals forces: rare gas diatoms. *Chem Phys Lett*, 1995, 233: 134
- 8 Fisher J E, Heiney P A, McGhie A R, et al. Compressibility of solid C_{60} . *Science*, 1991, 252: 1 288

(1996-07-01 收稿)