

C₆₀分子 Raman 活性振动模态的计算分析*

曾攀, 杨学贵, 杜婧

(清华大学机械工程系, 北京 100084)

摘要: 分子的振动特征是标定微观物质结构的重要手段, Raman 光谱可以准确地测定分子振动的具有极化率的特征频率, 而相应的振动模态则需要采用理论分析或计算来得到, 群论方法是计算分子振动特征的主要方法, 但它的分析过程非常复杂, 在应用中具有较大的难度。本文在分子力学原理的基础上, 针对碳-碳共价键给出相应的能量描述关系, 建立了完整的碳-碳键合单元, 并应用于 C₆₀ 分子的振动分析和计算, 给出了 C₆₀ 分子 Raman 活性振动模态的计算结果, 与相应的实验结果进行了比较, 验证了本文所提出建模方法的正确性和实用性, 基于实验数据还得到碳纳米材料中的碳-碳共价键的力常数, 为分析具有共价键的纳米分子的振动性能提供一种简洁、高效的计算分析方法。

关键词: 分子振动; 拉曼光谱; C₆₀分子; 碳-碳键合单元

中图分类号: O 561. 3; O 321 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4523(2007)02-0185-04

引言

目前光谱方法已广泛应用于测定分子的微观结构, 成为研究分子结构的重要手段^[1~4]。众所周知, 分子轨道能级是量子化的, 在一定的条件下, 电子在这些轨道之间跃迁; 实际上, 另外还有两种重要的运动: 分子振动和转动, 也有各自的量子化能级; 光谱学测试的原理就是将电磁辐射作用于分子, 激发能级之间的跃迁, 测量跃迁时吸收或发射的能量, 以获取分子结构的重要信息, 一般将振动、转动、电子光谱统称为分子光谱, 将核磁共振谱、顺磁共振谱称为波谱, 另外还有特殊的电子能谱等。振动、转动、电子跃迁各有一定的能量, 在一般近似的情况下可以忽略其相互影响, 将整个分子的能量视为振动能量、转动能量、电子能量这三部分能量之和^[1]。分子振动能级间隔较大, 约为 0.05~1 eV, 可能会引起分子偶极矩的变化, 也可能引起分子极化率的变化, 这两种变化可以分别产生红外光谱和 Raman 光谱。

因此, 从分析和计算的角度, 得到分子振动的特征, 可以与测得的 Raman 光谱一起, 来准确定量研究分子的微观结构, 如何计算分析分子的振动特征一直是分子微观结构研究领域的重点^[5~11], 过去都是基于分子力学的原理, 采用群论的方法或量子理论来进行计算^[5,6], 分析过程非常复杂。本文将构建

用于计算具有碳-碳共价键特征的分子振动的计算方法, 建立相应的碳-碳键合单元, 使得分子振动计算成为一种简洁的动力学矩阵分析过程。并将该方法应用于 C₆₀ 分子 Raman 活性振动模态的计算。

1 C₆₀分子振动的计算模型

下面基于 Born-Oppenheimer 假设, 采用分子力学方法 (Molecular Mechanics, MM)^[12,13], 将原子之间相互作用的能量仅考虑为两个原子核之间位置的函数, 因此, 将键能表示为^[1,12]

$$U_{\text{total}} = U_x + U_\sigma + U_\pi + U_t + U_{\text{vdw}} + U_{\text{es}} \quad (1)$$

式中 U_x 为沿键轴的伸缩能; U_σ 为 σ 平面上的旋转能; U_π 为 π 平面上的旋转能, U_t 为绕键轴的扭转能, U_{vdw} 为因 van der Waals 力引起的能量, U_{es} 为静电引起的能量。对于共价键而言, 式(1)中的后三项影响较小^[1,12], 一般情况下, 可以只考虑式(1)中的前三项, 即

$$U_{\text{total}} = U_x + U_\sigma + U_\pi \quad (2)$$

由分子力学中的基本假设, 在原子的平衡位置附近, 可以将由于力的作用所产生的键能表示为位移的二次函数关系^[1,2,12]。即有

$$U_{\text{total}} = \frac{1}{2} k_x \Delta_x^2 + \frac{1}{2} k_{\sigma\theta} \Delta_{\sigma\theta}^2 + \frac{1}{2} k_{\pi\theta} \Delta_{\pi\theta}^2 \quad (3)$$

式中 k_x 为对应于沿键轴伸缩的力常数; Δ_x 为共价

* 收稿日期: 2005-10-08; 修订日期: 2006-07-25
基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (10172054)

键沿键轴的伸缩位移; $k_{\sigma 0}$ 为对应于在 σ 平面上旋转的力常数; $\Delta_{\sigma 0}$ 为在 σ 平面上的共价键旋转的角度, $k_{\pi 0}$ 为对应于在 π 平面上旋转的力常数, $\Delta_{\pi 0}$ 为在 π 平面上的共价键旋转的角度。

下面构造一种能够描述碳-碳共价键力能关系的计算单元, 称为碳-碳键合单元; 在局部坐标系 $(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$ 中, 一个碳-碳键合单元的原子坐标和位移自由度如图 1 所示, 其中原子 C_i 的位移为 $(\bar{u}_{xi}, \bar{u}_{yi}, \bar{u}_{zi})$, 所受的力为 $(\bar{P}_{xi}, \bar{P}_{yi}, \bar{P}_{zi})$; 原子 C_j 的位移为 $(\bar{u}_{xj}, \bar{u}_{yj}, \bar{u}_{zj})$, 所受的力为 $(\bar{P}_{xj}, \bar{P}_{yj}, \bar{P}_{zj})$, 键长为 $a_{cc} = c_0$ 。

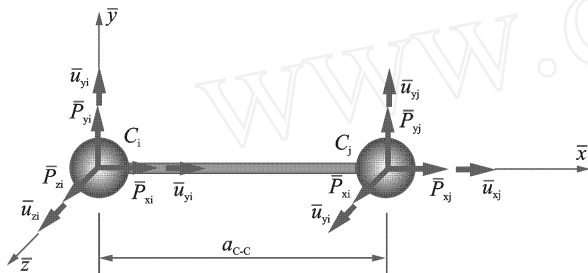


图 1 一个碳-碳键合单元

基于图 1 所定义的坐标自由度, 可以将碳-碳键的伸缩平衡关系、在 σ 平面内的旋转平衡关系、在 π 平面内的旋转平衡关系集成为以下的整体平衡关系

$$\bar{K}_{c-c}^e \bar{u}^e = \bar{P}^e \quad (4)$$

式中 \bar{K}_{c-c}^e 为碳-碳键合单元的刚度矩阵, 即

$$\bar{K}_{c-c}^e = \begin{bmatrix} k_x & 0 & 0 & -k_x & 0 & 0 \\ 0 & \frac{k_{\sigma 0}}{a_{cc}^2} & 0 & 0 & -\frac{k_{\sigma 0}}{a_{cc}^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{k_{\pi 0}}{a_{cc}^2} & 0 & 0 & -\frac{k_{\pi 0}}{a_{cc}^2} \\ -k_x & 0 & 0 & k_x & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{k_{\sigma 0}}{a_{cc}^2} & 0 & 0 & \frac{k_{\sigma 0}}{a_{cc}^2} & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{k_{\pi 0}}{a_{cc}^2} & 0 & 0 & \frac{k_{\pi 0}}{a_{cc}^2} \end{bmatrix} \quad (5)$$

对于一个碳-碳共价键, 由于它由两个碳原子组成, 基于图 1 所描述的碳-碳键合单元, 可以构造出它的质量矩阵 \bar{M}_{c-c}^e

$$\bar{M}_{c-c}^e = \begin{bmatrix} m_c & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & m_c & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & m_c & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & m_c & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & m_c & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & m_c \end{bmatrix} \quad (6)$$

式中 m_c 为碳原子的质量, 即 $m_c = 19.94475 \times 10^{-27} \text{ kg}$

在自由振动状态下, 所构建的振动方程为

$$\bar{M}_{c-c} \ddot{\bar{u}} + \bar{K}_{c-c} \bar{u} = 0 \quad (7)$$

2 C₆₀ 分子的 Raman 活性的振型及实验比较

对于具有 N 个原子的分子, 它有 $3N$ 个自由度, 其中有 3 个属于刚体平动, 3 个属于刚体转动, 其余的 $(3N - 6)$ 个为分子振动, 每一种振动模式都是以正则振动或简正振动的方式运动^[1, 2, 5]: 即所有的原子以同频率、同位相振动, 同时通过平衡点, 同时达到极大值。分子振动也可能引起分子极化率的变化, 产生 Raman 光谱^[2, 4]; Raman 光谱不是观察光的吸收, 而是观测光的非弹性散射, 因此光源的频率不必与振动跃迁对应频率相一致, 由于非弹性散射光的强度很弱, 过去 Raman 光谱较难观测, 激光 Raman 光谱的出现使灵敏度和分辨力大大提高, Raman 光谱已成为表征物质微观结构的最重要手段。

C₆₀ 晶体在室温下具有面心立方结构, 其空间群为 $Fm\bar{3}m (O_h^5)$ 。在每个初基晶胞中只含一个 C₆₀ 分子, 是一个典型的分子晶体。由于 C₆₀ 分子在其平衡位置高速旋转, 取向恢复失效, 分子间的转动模 (即天平动) 从声子谱中消失, 因此在布里渊区 Γ 点, 除了三个声学模以外, 其余的晶格振动模都属于内振动模, 不存在任何反映晶体结构的外振动模, 所以只能记录到内振动模的 Raman 散射峰。从这个意义上讲, 实际上只能将 C₆₀ 固体作为 C₆₀ 分子来进行 Raman 光谱研究。因而在对 C₆₀ 固体 Raman 谱线的认定中, 沿用 C₆₀ 分子振动模的对称性分类, 即按 C₆₀ 分子的 I_h 点群而不是按 C₆₀ 固体的 O_h 点群的不可约表示来指认, 一个 C₆₀ 分子有 60 个原子, 它的振动模按 I_h 点群的不可约表示进行对称性分类的结构为^[3]

$$2A_g + 3F_{1g} + 4F_{2g} + 6G_g + 8H_g + A_u + 4F_{1u} + 5F_{2u} + 6G_u + 7H_u \quad (8)$$

由 Raman 光谱的选择性原理可知, 从振型模式上来看: 它必须是跃迁矩算符为 g 宇称的极化率算符; 对于符合 I_h 点群的对称分子 C₆₀, 在这 46 个内振动模中仅 10 个 ($2A_g + 8H_g$) 是 Raman 活性的, 4 个 ($4F_{1u}$) 是红外活性的。在两个 Raman 活性的 A_g 模中, 其中一个为径向位移的呼吸模 (breathing mode) $A_g(1)$, 另一个为切向位移的五边形收缩模 (pentagonal pinch mode) $A_g(2)$; 对于 8 个 Raman 活性的 5 重简并中第一个 H_g 模的频率, 它具有较高的峰值。在这些振动模中存在着如下特点, 频率越低的

振动模越具有径向位移的特征,频率越高的越具有切向位移的特征。

由于振动模态对于确定分子结构和确定 Raman 光谱活性具有重要的作用,而 Raman 光谱实验是不能直接测出分子振动的振型模态的,只能测出 Raman 活性的频率;因此,必须通过计算的手段来对分子振动的频率和模态进行分析,目前都采用量子化学的方法来完成这一项工作,计算过程非常复杂。下面基于本文所构建的碳-碳键合单元计算模型和 C₆₀ 分子坐标转换方法,对 C₆₀ 分子的振动模态进行分析,给出 C₆₀ 分子所有 Raman 活性振动频率和模态,并与实验值

和群论的计算结果进行比较,见表 1。在光谱分析中,一般都采用频率的波数来表达频率,即 cm^{-1} ,其换算关系为: $f = c \cdot \sigma$,其中, f 为频率(Hz), σ 为频率波数(cm^{-1}), c 为光速($3 \times 10^{10} \text{ cm/s}$)。

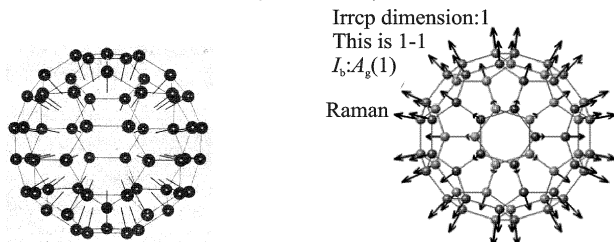
为得到式(5)中的力常数 $k_x, k_{\theta\theta}, k_{\tau\theta}$,从 C₆₀ 分子的 10 个具有 Raman 活性的振型中取出其中的 5 个振型来进行参数反求,用实验数据得到的力常数为 $k_x = 560.17 \text{ nN/nm}$, $k_{\theta\theta} = 2.621 \text{ nN} \cdot \text{nm}$, $k_{\tau\theta} = 1.815 \text{ nN} \cdot \text{nm}$,然后再对其他的 Raman 活性的振型进行计算,其结果见表 1。

表 1 C₆₀ 分子的 Raman 活性振动模态

振型	简并阶次	Raman 实验的波数 ^[6] / cm^{-1}	量子化学得到的波数 ^[8] / cm^{-1}	基于碳-碳键合单元的计算结果	
				波数/ cm^{-1}	与实验结果的相对误差/%
A _g (1)	1	491	510	442.855 13	- 9.81
A _g (2)	1	1 469	1 830	1 599.221 84	8.86
H _g (1)	5	265	274	218.893 06	- 17.40
H _g (2)	5	434	413	429.180 16	- 1.11
H _g (3)	5	711	526	642.034 56	- 9.70
H _g (4)	5	773	828	740.430 15	- 4.21
H _g (5)	5	1 100	1 292	1 096.777 09	- 0.29
H _g (6)	5	1 255	1 575	1 375.760 51	9.62
H _g (7)	5	1 427	1 910	1 616.136 07	13.25
H _g (8)	5	1 575	2 085	1 661.833 23	5.51

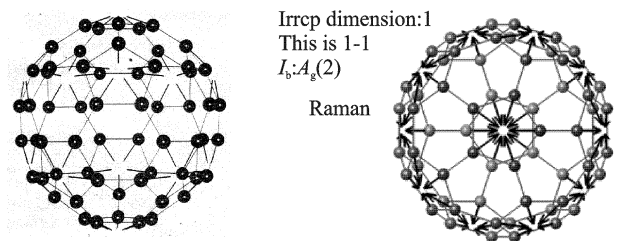
从计算结果可以看出,基于碳-碳键合单元的结果得到各个振型的简并阶次与群论分析出的结果完全一致,各阶的频率值也与实验结果符合较好,一般的误差都在 3% ~ 8%,个别误差在 10% 左右,量子化学的计算结果得到的误差一般在 6% ~ 12%,最大的达到 30% 多;仅有少数文献给出基于群论方法得到的振型模态,而且只是其中的几阶,并不完整,如文献[6]给出了径向位移的呼吸模 A_g(1) 和切向位移的五边形收缩模 A_g(2) 的振型,将本文基于碳-碳键合单元得到的这两个模态与其进行比较,见图 2 和图 3,可以看出其对应的模态形状完全一致。

有的学者采用等效梁单元或等效连续体的方法来对碳-碳共价键进行建模和分析^[14,15],并应用于碳纳米管的静力分析中。实际上,碳-碳共价键的力能



(a) 基于量子化学^[6] (b) 基于碳-碳键合单元方法

图 2 沿径向位移的呼吸模 A_g(1)



(a) 基于量子化学^[6] (b) 基于碳-碳键合单元方法

图 3 切向位移的 5 边形收缩模 A_g(2)

关系是不能用梁单元来进行描述的,若采用梁单元则必然带来较大的误差,甚至还有可能得到错误的结果,在纳米分子的振动分析中尤其如此,作为一个对照,作者也使用等效的梁单元对 C₆₀ 纳米分子的振动模态进行了计算,得到的模态简并阶次与群论的结果不能对应,并且频率的误差值也较大,达到 36% 以上,这主要是由于等效梁单元不能正确地描述碳-碳共价键的力能关系。

3 结 论

本文针对 C₆₀ 的分子结构、共价键性能,建立了用于 C₆₀ 振动模态分析的碳-碳键合单元计算模型,该模型具有非常简洁的矩阵表达式;采用所构建的

计算模型,研究了C₆₀分子振动的所有振动频率和模态,各个振型的简并阶次与群论的分析结果完全一致,各阶的频率值也与Raman光谱实验结果符合较好,同时基于Raman光谱实验,得到了C₆₀分子共价键的力常数为 $k_{\sigma} = 560.17 \text{ nN/nm}$, $k_{\sigma\theta} = 2.621 \text{ nN} \cdot \text{nm}$, $k_{\tau\theta} = 1.815 \text{ nN} \cdot \text{nm}$ 。本文所建立的碳-碳键合单元、C₆₀计算模型,所得到的力常数将对进一步分析和研究纳米碳具有重要的意义,如可用于研究带断键C₆₀分子和其他碳纳米材料的振动性能、Raman光谱等问题。

参考文献:

- [1] 李柄瑞 结构化学[M] 北京: 高等教育出版社, 2004
- [2] 吴国祯 分子振动光谱学: 原理与研究[M] 北京: 清华大学出版社, 2001
- [3] 张光寅, 蓝国祥, 王玉芳 晶格振动光谱学[M] 北京: 高等教育出版社, 2001
- [4] 程光熙 拉曼, 布里渊散射[M] 北京: 科学出版社, 2003
- [5] Koruga D, Hameroff S, et al Fullerene C₆₀, Amsterdam [M]: North-Holland, 1993
- [6] Adams G B, Page J B, Sankey O F, et al First-principle quantum molecular-dynamics study of the vibrations of icosahedral C₆₀[J] Physical Review B, 1991, 44(8): 4 052—4 055
- [7] Tolbert S H, Alivisatos A P, et al Raman studies on C₆₀ at high pressures and low temperature [J] Chemical Physics Letters, 1992, 188: 163
- [8] Wu Z C, Jelski D A, George T F. Vibrational motions of buckminsterfullerene [J] Chemical Physics Letters, 1987, 137: 291
- [9] Jiang Q, Xia H, Zhang Z, et al Vibrational spectrum of C₆₀[J] Chemical Physics Letters, 1992, 192: 93
- [10] Bethune D S, Meijer G, Tang W C, et al The vibrational Raman spectra of purified solid films of C₆₀ and C₇₀[J] Chemical Physics Letters, 1990, 174: 219
- [11] Iijima S. Helical microtubes of graphitic carbon [J] Nature, 1991, 354: 56—58
- [12] Chang T, Gao H. Size-dependent elastic properties of a single-walled carbon nanotube via a molecular mechanics model [J] Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 2003, 51: 1 059—1 074
- [13] Stephen L M, Barry D O, William A G. Dreiding: a generic force field for molecular simulations [J] The Journal of Physical Chemistry, 1990, 94: 8 897—8 909
- [14] Li C, Chou T W. A structural mechanics approach for the analysis of carbon nanotubes [J] International Journal of Solids and Structure, 2003, 40: 2 487—2 499
- [15] Odegard G M, Gates T S, Nicholson L M, et al Quivalent-continuum modeling of nano-structured materials [J] Composites Science and Technology, 2002, 62: 1 869—1 880

Computational investigation for Raman vibration modes of C₆₀ molecule

ZEN G Pan, YANG Xue-gui, DU Jing

(Department of Mechanical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Vibrational property of a molecule is of importance to identify the micro-structure of a matter. Raman spectra can correctly indicate the resonance frequencies of molecular vibration with polarized characters. Although the experiments can provide the resonance frequencies, the modes of molecular vibration can not be measured by experiment. Only theoretical or computational analyses can be used to investigate the vibrational modes. Group theory is a common tool to deal with this issue, but with very complicated procedure and more skills. Based upon the principle of molecular mechanics, the paper develops a computational element to describe the force-energy relation of a C-C covalent bond, called Carbon-Carbon Bonding Element (CCBE). This element is used to model the C₆₀ molecule and compute its vibrational modes. The total modes corresponding to Raman spectra are presented. The resulting resonance frequencies are compared to experiments with a good agreement. The reasonable force constants of C-C bond are given. The research results show that the CCBE is an effective and practical method.

Key words: molecular vibration; Raman spectra; C₆₀ molecule; carbon-carbon bonding element

作者简介: 曾攀(1963—),男,教授,电话:(010)62782694;E-mail: zengp@tsinghua.edu.cn