

立方面心 C_{60} 晶体晶格振动的研究*

刘奉岭**

(山东师范大学化学系, 济南 250014)

摘要: 采用 C_{60} 分子之间相互作用势的 Kihara 形式, 研究了立方面心 C_{60} 晶体的晶格振动问题, 得到了质心振动沿 $[111]$ 、 $[110]$ 及 $[100]$ 方向的声子散射圆频率分布曲线及 C_{60} 晶格振动频率的态密度分布. 采用所得到的 C_{60} 晶格振动频率的态密度分布, 计算了晶体 C_{60} 在 298 K 时的等压热容, 所得数值与实验值相符.

关键词: 立方面心 C_{60} 晶体; 声子散射频率; 晶格振动; 态密度分布; 热容

中图分类号: O64 文献标识码: A

Studies on the Lattice Vibrations of fcc C_{60} Crystal*

Liu Fengling**

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

Abstract The simplest intermolecular potential for C_{60} is Lennard-Jones 6-12 type potential, but the L-J potential couldn't consider the volume of C_{60} molecules, so the potential is not correct in most cases. Kihara type interaction potential between two C_{60} molecules has been proposed recently. This intermolecular potential for C_{60} includes the volume of C_{60} molecules, so it is better than L-J potential. According to the Kihara type interaction potential for C_{60} molecules, lattice vibrations of fcc C_{60} crystal have been studied. Distribution of phonon dispersion frequencies of fcc C_{60} crystal along $[111]$, $[110]$ and $[100]$ directions has been obtained. Distribution of state-density of fcc C_{60} crystal has been gained too. The Debye temperature Θ_D of fcc C_{60} crystal has been calculated, because the fcc C_{60} crystal is molecular crystal and the Θ_D is 75.5 K lower than that of common metal crystals. According to the distribution of state-density of fcc C_{60} crystal, heat capacity at 298 K and 101 kPa has been obtained here, its value is 526.23 J/Kmol and the result accords with the experimental value.

Key words fcc C_{60} crystal, Phonon dispersion frequency, Lattice vibration, Distribution of state-density, Heat capacity

1 引言

自从常量制备 C_{60} 以来^[1], 科学家对 C_{60} 进行了各种各样的研究^[2-4]. 人们发现, 由于 C_{60} 近似球形, 在通常条件下以最密堆积形式存在, 最稳定的是立方面心 fcc 晶系, 在晶体中质点之间的作用力是范德华力. 研究 C_{60} 晶体的性质, 如晶格动力学性质等,

需要了解 C_{60} 分子之间的相互作用. 虽然采用 LDA-DFT 方法研究过 C_{60} 之间的相互作用^[5], 但 Andreoni 认为^[6], 在 LDA 方法中, 势函数的长程部分是不正确的, 更没有考虑范德华相互作用, 这样的缺陷必然影响与分子之间相互作用有关性质的研究. 因此, Andreoni 认为经典势函数仍然是研究 C_{60} 分子之间相互作用的惟一工具^[6]. 在 C_{60} 之间相互作用的经

* 山东省自然科学基金资助课题 (Y2000B05). ** 通讯联系人, E-mail: L2981735@Sina.com

收稿日期: 2002-01-15; 修回日期: 2002-12-28.

典势函数中, Lennard-Jones 6-12 经验势函数是最简单的, 曾采用该势函数计算得到了立方面心 C_{60} 晶体的声子散射频率及态密度^[7], 但由于 C_{60} 分子体积很大, 不考虑分子体积大小的 Lennard-Jones 6-12 经验势能函数不能正确描述 C_{60} 分子之间的相互作用^[8], 因此, 该计算的可靠性值得探讨. 我们曾提出过描述 C_{60} 分子间相互作用势的 Kihara 形式^[8], 由于该相互作用势考虑了 C_{60} 分子的大小, 较好地描述了 C_{60} 分子间的相互作用. 为此, 我们采用 C_{60} 分子间相互作用势的 Kihara 形式, 研究了 C_{60} 的晶格动力学, 计算得到了立方面心 C_{60} 晶体的声子散射频率及态密度, 这对进一步研究 C_{60} 晶体性质具有一定的实际意义.

2 声子散射曲线及晶格振动态密度的计算

若已知 C_{60} 分子间相互作用势的形式, 就可以来计算 C_{60} 晶体的声子散射曲线及态密度. 为保持 C_{60} 晶体晶格动力学的基本特征且使问题得到简化, 我们采取以下假设: ① 晶体中 C_{60} 分子自身的转动与分子质心的振动可以分离; ② C_{60} 晶体的晶格振动与 C_{60} 分子的内部振动可以分离^[9]. 对于近似球形的 C_{60} 分子来说, 以上的假设是合理的.

在以上假设条件下, 对属于立方面心晶系 (fcc) 的 C_{60} 晶体来说, 由于只有一种结构单元 (即 C_{60} 分子) 并具有中心对称性, 晶格振动的运动方程为:

$$M\omega^2[\varepsilon] = \sum_{\vec{r} \neq 0} 2D \sin^2\left(\frac{\vec{q}\vec{r}}{2}\right)[\varepsilon] \quad (1)$$

式中, M 为 C_{60} 分子的质量; ω 为晶格振动的圆频率; $[\varepsilon]$ 为晶格振动的本征矢 (是一个含 3 个元素的列矩阵); D 为一个 3 阶方阵, 其矩阵元为:

$$[D]_{\alpha\beta} = \frac{\partial^2 u(r)}{\partial r_\alpha \partial r_\beta}$$

$u(r)$ 为两个距离为 r 的 C_{60} 分子之间的作用势, 如当 $\alpha = x$ 、 $\beta = y$ 时,

$$[D]_{xy} = \frac{\partial^2 u(r)}{\partial r_x \partial r_y}$$

若求出了矩阵元 $[D]_{\alpha\beta}$, 将其代入 (1) 式就可求出晶格振动的圆频率 ω 及晶格振动的本征矢 $[\varepsilon]$. 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:

$$[D]_{\alpha\beta} = \frac{\partial^2 u(r)}{\partial r_\alpha \partial r_\beta}$$

$$= \frac{1}{r} \frac{\partial u(r)}{\partial r} \delta_{\alpha\beta} + \frac{r_\alpha r_\beta}{r^2} \frac{\partial^2 u(r)}{\partial r^2} - \frac{r_\alpha r_\beta}{r^3} \frac{\partial u(r)}{\partial r} \quad (2)$$

将 C_{60} 分子间相互作用势的具体形式代入 (2) 式, 可以得到矩阵元 $[D]_{\alpha\beta}$.

C_{60} 分子间相互作用势的 Kihara 形式为:

$$u(r) = \begin{cases} \frac{4.4977}{(r - 0.5224)^{12}} - \frac{718.53}{(r - 0.5224)^6} & (r > 0.5224 \text{ nm}) \\ \infty & (r \leq 0.5224 \text{ nm}) \end{cases} \quad (3)$$

式中, $u(r)$ 的单位是 J/mol, r 的单位是 nm.

根据 (3) 式, 得到:

$$\frac{\partial u(r)}{\partial r} = -\frac{12 \times 4.4977}{(r - 0.5224)^{13}} + \frac{6 \times 718.53}{(r - 0.5224)^7} \quad (4)$$

$$\frac{\partial^2 u(r)}{\partial r^2} = \frac{156 \times 4.4977}{(r - 0.5224)^{14}} - \frac{42 \times 718.53}{(r - 0.5224)^8} \quad (5)$$

将 (4)、(5) 两式代入 (2) 式, 可求得矩阵元 $[D]_{\alpha\beta}$ 的具体形式, 如:

$$\begin{aligned} [D]_{xx} &= \frac{\partial^2 u(r)}{\partial r_x \partial r_x} \\ &= \frac{1}{r} \frac{\partial u(r)}{\partial r} + \frac{r_x r_x}{r^2} \frac{\partial^2 u(r)}{\partial r^2} - \frac{r_x r_x}{r^3} \frac{\partial u(r)}{\partial r} \\ &= -\frac{12 \times 4.4977}{(r - 0.5224)^{13}} + \frac{6 \times 718.53}{(r - 0.5224)^7} + \\ &\quad \frac{156 \times 4.4977 r_x^2}{r^2 (r - 0.5224)^{14}} - \frac{42 \times 718.53 r_x^2}{r^2 (r - 0.5224)^8} + \\ &\quad \frac{12 \times 4.4977 r_x^2}{r^3 (r - 0.5224)^{13}} - \frac{6 \times 718.53 r_x^2}{r^3 (r - 0.5224)^7} \quad (6) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [D]_{xy} &= \frac{\partial^2 u(r)}{\partial r_x \partial r_y} \\ &= \frac{r_x r_y}{r^2} \frac{\partial^2 u(r)}{\partial r^2} - \frac{r_x r_y}{r^3} \frac{\partial u(r)}{\partial r} \\ &= \frac{156 \times 4.4977 r_x r_y}{r^2 (r - 0.5224)^{14}} - \frac{42 \times 718.53 r_x r_y}{r^2 (r - 0.5224)^8} + \\ &\quad \frac{12 \times 4.4977 r_x r_y}{r^3 (r - 0.5224)^{13}} - \frac{6 \times 718.53 r_x r_y}{r^3 (r - 0.5224)^7} \quad (7) \end{aligned}$$

将矩阵元 $[D]_{\alpha\beta}$ 求出后, 再代入 (1) 式, 然后考虑到 fcc C_{60} 晶体的具体结构, 对矢量 \vec{r} 求和, 就可得到 C_{60} 晶格振动方程的具体形式. 在 (1) 式中的求和应该求遍晶体中所有 C_{60} 分子, 但由于 C_{60} 分子很大, 该求和收敛很快, 考虑最近邻和次近邻相互作用就能满足频率 $\omega(\vec{q})$ 的 5 位有效数字的精度. 得到 C_{60} 晶格振动方程的具体形式后, 采用标准的 Jacobi 方法数值求解所对应的本征方程, 可得到 fcc C_{60} 晶体在不同波矢 \vec{q} 时的圆频率 $\omega(\vec{q})$, 图 1 给出了沿

[111]

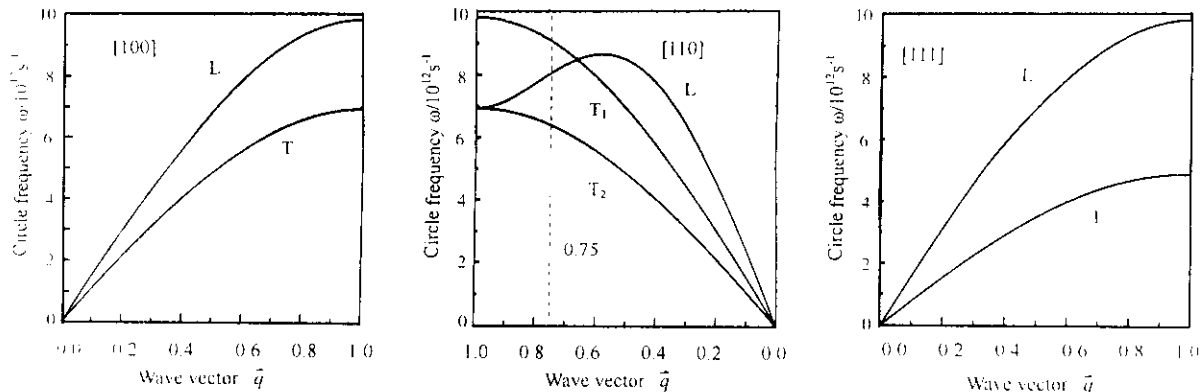


图 1 fcc C_{60} 的质心振动沿 [111]、[110] 及 [100] 方向的声子散射频率分布

Fig. 1 Distribution of phonon dispersion frequencies of fcc C_{60} along [111], [110] and [100] directions

[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。

对于沿 [100] 方向的声子散射频率 $\omega(\vec{q})$,对应 1 个纵波 ,在图 1 中用 L 表示 , 2 个简并的横波 ,在图中用 T 表示 ,纵波散射频率 $\omega(\vec{q})$ 的最大数值是 9.82×10^{12} Hz ,横波散射频率 $\omega(\vec{q})$ 的最大数值是 6.94×10^{12} Hz。

对于沿 [110] 方向的声子散射频率 $\omega(\vec{q})$,对应 1 个纵波 , 2 个去简并的横波 ,在图 1 中用 T_1 、 T_2 表示 ,因此 ,横波仅在 [110] 方向上是去简并的。

对于沿 [111] 方向的声子散射频率 $\omega(\vec{q})$,对应 1 个纵波 , 2 个简并的横波 ,因此 ,横波在 [111] 方向上也是简并的。纵波和横波散射频率 $\omega(\vec{q})$ 在波矢 $\vec{q} = 0.5$ 时达到最大 ,数值分别是 9.78×10^{12} Hz ,散射频率 $\omega(\vec{q})$ 的最大数值是 4.88×10^{12} Hz。

本工作根据 (1) 式及求晶格振动态密度的方法^[10] ,得到了 fcc C_{60} 晶体的晶格振动态密度分布 ,

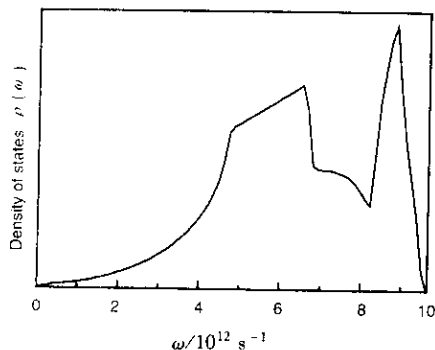


图 2 fcc C_{60} 晶体的晶格振动态密度分布

Fig. 2 Distribution of density of states of fcc C_{60}

见图 2。如果以图 2 中的最大圆频率作为 fcc C_{60} 晶体的德拜温度 Θ_D ,可以求出 $\Theta_D = 75.5$ K ,比常见金属的 $\Theta_D^{[11]}$ 要低 ,这是由于 fcc C_{60} 晶体属于分子晶体的缘故。

文献^[7]采用 L-J 势计算过 fcc C_{60} 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 C_{60} 分子之间的相互作用^[8] ,用该作用势求力的数值时所得结果较小之故。因此 ,对 C_{60} 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。

3 晶体 C_{60} 等压热容的计算

由于采用了晶体中 C_{60} 分子自身的转动与分子质心的振动可以分离和 C_{60} 晶体的晶格振动与 C_{60} 分子的内部振动可以分离的假设 ,晶体 C_{60} 的等压热容可以表示成三部分的热容之和 ,即

$$C_{p,m} = C_{R,p,m} + C_{V,p,m} + C_{I,p,m} \quad (8)$$

式中 , $C_{R,p,m}$ 为晶体中分子转动对热容的贡献 ; $C_{V,p,m}$ 为晶体中 C_{60} 分子质心的振动对热容的贡献 ; $C_{I,p,m}$ 为分子内部振动对热容的贡献。在室温下 ,晶体中的 C_{60} 分子已在做高速旋转 ,因此 ,在 298 K 时 , $C_{R,p,m} = 3R$, $C_{V,p,m}$ 可根据下式求出 :

$$C_{V,p,m} = R \int_0^{\omega_m} \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) \rho(\omega)}{\left[\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1 \right]^2} d\omega \quad (9)$$

其中 , $\rho(\omega)$ 为质点振动的态密度分布 ,已在图 2 中给出。对于 $\rho(\omega)$ 应满足下式 :

$$\int_0^{\omega_h} \rho(\omega) d\omega = 3N \quad (10)$$

这里, N 为阿佛加德罗常数. 由于 C_{60} 分子有 174 个振动自由度, 对应 174 个振动频率, 因此, $C_{V,p,m}$ 是 174 项之和, 即:

$$C_{V,p,m} = R \sum_{i=1}^{174} \left\{ \left(\frac{\Theta_{v,i}}{T} \right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\Theta_{v,i}}{T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\Theta_{v,i}}{T}\right) - 1 \right]^2} \right\} \quad (11)$$

式中, $\Theta_{v,i}$ 为第 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, 计算中采用文献^[12]得到的振动频率.

本工作根据以上思路, 求出了 298 K 时晶体 C_{60} 的等压热容. 计算中, (9) 式的积分采用数值计算得到. 298 K 时, 晶体 C_{60} 的热容为 526.23 J/Kmol, 比文献^[13]的实验值 536.9 J/Kmol 稍低, 但比文献^[14]的实验值 516.5 J/Kmol 稍高.

参 考 文 献

- [1] Krätshmer W, Lamb L D, Fostiropoulos K, Huffman D R. *Nature*, 1990, **347**: 354
- [2] Zhao Mingshan (赵明山), Dai Zuoxiao (代作晓), Zhou Jun (周军), Li Guohua (李国华). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1999, **12**: 87
- [3] Liu Hong (刘红), Chen Zongzhang (陈宗璋), Peng Jingcui (彭景翠). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1999, **12**: 401
- [4] Segura J L, Martín N. *Chem. Soc. Rev.*, 2000, **29**: 13
- [5] Troullier N, Martins J L. *Phys. Rev.*, 1992, **B46**: 1754
- [6] Andreoni W. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 1998, **49**: 405
- [7] Li Sidian (李思殿). *Chemistry* (化学通报), 1993, (12): 46
- [8] Liu Fengling (刘奉岭), Ning Shiguang (宁世光). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1998, **11**: 101
- [9] Willis B T M, Pryor A W. *Thermal Vibrations in Crystallography*, Cambridge University Press, Cambridge, 1975. 67
- [10] Zou Xianwu (邹宪武), Jin Zhunzhi (金准智). *Computational Solid Physics* (计算固体物理), Wuhan (武汉): Wuhan University Press (武汉大学出版社), 1993. 239
- [11] Huang Kun (黄昆), Han Ruqi (韩汝琦). *Solid Physics* (固体物理), Beijing (北京): High Education Press (高等教育出版社), 1994. 132
- [12] Wang C Z, Xu C H. *J. Chem. Phys.*, 1992, **96**: 3564
- [13] Jin Y, Cheng J, Varma-Nair M, Liang G, Fu Y, Wunderlich B. *J. Chem. Phys.*, 1992, **96**: 5151
- [14] Korobov M V, Sidorov L N. *J. Chem. Thermodynamics.*, 1994, **26**: 61