

K₃C₆₀晶体中的电子屏蔽效应*

刘 红¹⁾ 陈宗璋¹⁾ 彭景翠²⁾

¹⁾ 湖南大学化学化工学院,长沙 410082)

²⁾ 湖南大学应用物理系,长沙 410082)

白晓军

(广东工业大学材料系,广州 510090)

(1999 年 5 月 23 日收到)

用屏蔽的静电库仑相互作用势,引入各离子的屏蔽参数,并考虑离子间的短程相互作用,计算了 K₃C₆₀ 晶体中各离子和原胞的结合能随屏蔽参数的变化. 分析计算表明 K₃C₆₀ 晶体中电子的屏蔽主要是指对钾离子势能的屏蔽,特别是对四面体空隙中的钾离子 K_T⁺,虽然屏蔽参数很小,但对晶体结构的稳定极为重要.

PACC: 0561; 0414; 0481; 0572

1 引 言

K₃C₆₀晶体的晶格常数虽然较大,但是由于 C₆₀³⁻是半径为 0.355 nm 的中空笼式结构,并且在笼的外表面上仅 π 电子就有 60 个,所以在实际晶体的间隙中电子浓度很高. 根据王一波的计算结果^[1],在 K₃C₆₀晶体中钾离子处于球外的负电势区,由于 C₆₀³⁻离子的半径远大于钾离子的半径,使得 C₆₀³⁻离子相对于钾离子而言,成为一个大的屏障,并且 C₆₀³⁻上的 π 电子对钾离子库仑静电势产生的屏蔽影响很显著,会使钾离子与其他离子(次近邻或更远的)间的长程库仑相互作用,随距离的增大而骤减. 对于 A₃C₆₀晶体中屏蔽相互作用, Lammert 等人^[2]曾做过研究,他讨论晶体中碱金属对 C₆₀³⁻离子势能产生的屏蔽,而没有考虑电子屏蔽.

2 理论模型

采用离子间屏蔽静电库仑相互作用势:

$$V_{\text{屏蔽}}(r) = \frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \exp(-\mu r), \quad (1)$$

其中 μ 为屏蔽因子,其量纲为长度的倒数, $1/\mu$ 称为屏蔽长度. 可将 K₃C₆₀ 晶体中每一类离子的静电

库仑相互作用势^[3]改写为

$$\begin{aligned} V_{C_{60}^{3-}}^{\text{scr}} &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a} \sum_{n_1 n_2 n_3} \left[\frac{9(1+(-1)^n)}{2R_{n\rho}} \exp(-2x_1 R_{n\rho}) \right. \\ &\quad \left. - \frac{3(1-(-1)^n)}{2R_{n\rho}} \exp(-(x_1+x_2)R_{n\rho}) \right] \\ &\quad - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a} \sum_{n_1 n_2 n_3} \frac{3}{R_{n\rho}'} \exp(-(x_1+x_3)R_{n\rho}'), \\ V_{K_O^+}^{\text{scr}} &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a} \sum_{n_1 n_2 n_3} \left[\frac{(1+(-1)^n)}{2R_{n\rho}} \exp(-2x_2 R_{n\rho}) \right. \\ &\quad \left. - \frac{3(1-(-1)^n)}{2R_{n\rho}} \exp(-(x_1+x_2)R_{n\rho}) \right] \\ &\quad + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a} \sum_{n_1 n_2 n_3} \frac{1}{R_{n\rho}'} \exp(-(x_2+x_3)R_{n\rho}'), \\ V_{K_T^+}^{\text{scr}} &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a} \sum_{n_1 n_2 n_3} \left[\frac{(1-(-1)^n)}{2R_{n\rho}'} \exp(-(x_2+x_3) \right. \\ &\quad \left. \cdot R_{n\rho}') - \frac{3(1+(-1)^n)}{2R_{n\rho}'} \exp(-(x_1+x_3)R_{n\rho}') \right] \\ &\quad + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a} \sum_{n_1 n_2 n_3} \frac{1}{R_{n\rho}} \exp(-2x_3 R_{n\rho}), \end{aligned}$$

其中 $x_1 = \mu_1 a_0$ 为 C₆₀³⁻离子的屏蔽参数, $x_2 = \mu_2 a_0$ 为 K_O⁺离子的屏蔽参数, $x_3 = \mu_3 a_0$ 为 K_T⁺离子的屏蔽参数, x_1, x_2, x_3 和 $\rho = a/a_0$ 均为无量纲参数, a

* 高等学校博士学科点专项科研基金(批准号: 9453201)资助项目.

[†] 现在工作单位: 南京大学物理系, 南京 210093.

为待定晶格常数 $a_0 = 0.71 \text{ nm}$, $n = n_1 + n_2 + n_3$,

$$R_n = \sqrt{n_1^2 + n_2^2 + n_3^2},$$

$$R'_n = \sqrt{(n_1 + 0.5)^2 + (n_2 + 0.5)^2 + (n_3 + 0.5)^2},$$

$\sum_{n_1 n_2 n_3}$ 表示对不包括 $n_1 = n_2 = n_3 = 0$ 的求和. 对于晶

体中各离子间的短程相互作用, 采用如下的 Lennard-Jones 势形式:

$$V_{\text{LJ}}(r) = 4\epsilon \left(\frac{\sigma^{12}}{r^{12}} - \frac{\sigma^6}{r^6} \right),$$

描述碱金属与 C_{60} 上 C 原子的短程相互作用势, 其中 $\epsilon = 28.00 \text{ meV}$, $\sigma = 0.293 \text{ nm}$ 为势参数^[41], 如假设 C 原子均匀分布在球面上, 将求和改为对球面的积分, 得到碱金属与 C_{60} 的短程相互作用势为

$$V_{\text{M-C}_{60}}(r) = \frac{12\epsilon\sigma^{12}}{rR} \left[\frac{1}{(r-R)^0} - \frac{1}{(r+R)^0} \right] - \frac{30\epsilon\sigma^6}{rR} \left[\frac{1}{(r-R)^4} - \frac{1}{(r+R)^4} \right],$$

其中 r 为碱金属与 C_{60} 球心的距离, $R = 0.355 \text{ nm}$ 为 C_{60}^{3-} 离子的半径.

对于两个 C_{60} 之间的短程相互作用势则采用文献 5 的结果:

$$V_{\text{C}_{60}-\text{C}_{60}}(r) = A \left[\frac{1}{(r+2R)^0} + \frac{1}{(r-2R)^0} - \frac{2}{r^{10}} \right] - B \left[\frac{1}{(r+2R)^4} + \frac{1}{(r-2R)^4} - \frac{2}{r^4} \right],$$

其中 $A = 135.95 \times 10^{-25} \text{ J}$, $B = 74.94 \times 10^{-22} \text{ J}$, r 为两个 C_{60} 之间的距离.

3 计算结果与讨论

将晶体中各离子的屏蔽参数 x_1, x_2, x_3 分别取不同值时, 计算晶体原胞的结合能和晶格常数随屏蔽参数变化的情况. 发现屏蔽效应的考虑并没有改变平衡态晶格常数的计算值, 即对于不同屏蔽参数, 晶体原胞结合能计算值总是在 $a = 1.42994 \text{ nm}$ 处为最小值, 因此在计算和附图中, 将晶格常数取为固定值 $a = 1.42994 \text{ nm}$, 考虑此处晶体原胞的结合能随屏蔽参数的变化. 另外对于 C_{60}^{3-} 离子的屏蔽参数 x_1 , 发现当 x_2 和 x_3 分别取一固定值, 而增大 x_1 的值时, 晶体原胞的结合能总是随 x_1 的增大而升高, 说明对 C_{60}^{3-} 离子的电子屏蔽不利于晶体结构的稳定, 因此在下述计算中将 x_1 取为几个固定值进行计算, 计算结果见图 1, 将这几组数据进行比较可见

x_1 的影响.

对于 C_{60}^{3-} 离子的屏蔽参数 x_1 取 0.00003 和 0.00001 时, 晶体钾离子和原胞的结合能随其他两个屏蔽参数 x_2, x_3 的变化见图 1 中第一和第二个曲面(位于最上面的两个曲面). 由此可见 x_1 的增大, 虽然使 C_{60}^{3-} 离子的结合能(位于最下面的两个曲面)降低, 但是却使钾离子的结合能升高较大, 致使原胞的结合能也大幅度升高, 因此屏蔽参数 x_1 的增大对系统的稳定不利. 下面只对 x_1 取零时, 考虑钾离子 K_O^+ 和 K_T^+ 的屏蔽参数 x_2 和 x_3 逐渐增大时, 计算晶体中各离子和原胞的结合能的变化, 其结果见图 1 中第三个曲面(位于最下面), 由图 1 可见 C_{60}^{3-} 离子的结合能随屏蔽参数 x_2 和 x_3 的增大而升高, K_O^+ 和 K_T^+ 离子的结合能却随屏蔽参数 x_2 和 x_3 的增大而降低, 晶体原胞的结合能因两类钾离子的结合能降低较多, 而最终也随屏蔽参数 x_2 和 x_3 的增大而降低. 但是作者发现, 当 x_2 和 x_3 分别约大于 0.00004 和 0.00007 时, C_{60}^{3-} 离子的结合能开始大于零, 由晶体结构的稳定性理论可知, 各离子的结合能不能大于零, 否则离子不稳定, 会造成晶体结构的解体, 因此 K_O^+ 和 K_T^+ 的屏蔽参数 x_2 和 x_3 并不能无限制地增大下去. 晶体中电子屏蔽效应的大小还有待于实验验证.

图 2 示出只有一个屏蔽参数变化, 其他两个屏蔽参数取几个固定值时, 晶体中各离子和原胞的结合能随此屏蔽参数的变化曲线. 由图 2 可见, 各离子和原胞的结合能随屏蔽参数的变化曲线近于直线, 即各结合能与屏蔽参数 x_2 或 x_3 近乎成正比关系. 很显然还可以看到晶体中各离子和原胞的结合能分别随屏蔽参数 x_2, x_3 变化的曲线的斜率并不相同, 发现对于两类钾离子和原胞的结合能, 随屏蔽参数 x_2 的增大, 结合能减小的幅度较之随屏蔽参数 x_3 增大而减小的幅度要大, 对于 C_{60}^{3-} 离子的结合能, 随屏蔽参数 x_2 的增大, 结合能升高的幅度也较之随屏蔽参数 x_3 增大而升高的幅度要大, 这说明 K_T^+ 离子的屏蔽参数 x_2 对各离子和原胞的结合能的影响程度要比 K_O^+ 离子的屏蔽参数 x_3 所造成的影响程度深. 由上述计算结果和分析表明晶体中电子对钾离子的屏蔽降低了晶体的原胞结合能, 有利于晶体结构的稳定, 所以作者认为在 K_3C_{60} 晶体中应该考虑电子对两类钾离子的屏蔽效应, 特别是对四面体空隙中的钾离子 K_T^+ .

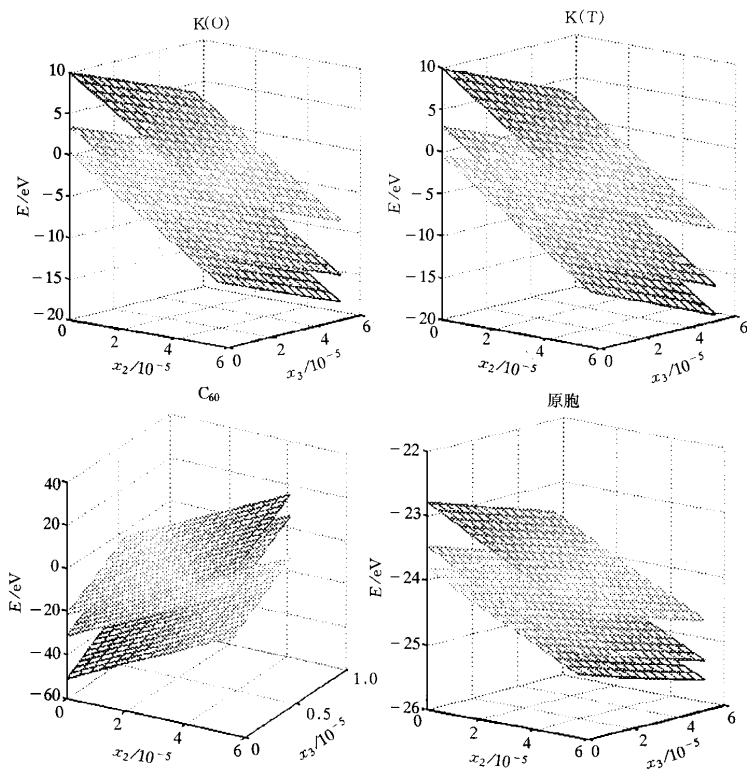


图1 K_3C_{60} 晶体中各离子和原胞的结合能随屏蔽参数 x_1, x_2, x_3 变化示意图 自上而下的曲面分别为 x_1 取 0.00003 0.00001 和 0.0000 时,各离子和原胞的结合能随屏蔽参数 x_2, x_3 变化的曲面

由于有三个屏蔽参数,计算数据较多,表1至表4只列出一部分数据,以资比较各屏蔽参数不同时,晶体中各离子和原胞的 Madelung 能量和结合能的计算数值之间的差别.对表1和表2或表3和表4进行比较可见,当 x_2 和 x_3 分别增大相同的幅度时, x_2 对应的各结合能变化幅度都要比 x_3 的大.当只有钾离子 K_T^+ 的屏蔽参数 x_2 增大到 0.00004,而其他两个屏蔽参数为零时, C_{60}^{3-} 离子的 Madelung 能量和结合能都成为正值,而对于钾离子 K_O^+ 的屏蔽参数 x_3 ,则要增大到 0.00007 时, C_{60}^{3-} 离子的 Madelung 能量和结合能才升高变号成为正值.

由上述比较,可见屏蔽参数 x_2 和 x_3 对晶体稳定性影响的差别很显著,由于 C_{60}^{3-} 是一个直径为 0.71 nm 球型结构的离子,结构极为稳定且质量很大,具有较小的正值结合能对其平衡位置的影响很

小,也不会使得整个离子发生较大的移动,这使得晶体中钾离子屏蔽参数 x_2 和 x_3 的取值可以偏大一些,但是这两个参数增大到多少,以及两个参数之间的关系都无法确定,因此晶体中各离子和原胞的结合能在此尚不能确定,有待于来自实验方面的证据.

表3和表4中虽然 C_{60}^{3-} 离子的屏蔽参数 x_1 只增加了 0.00001,但是晶体原胞的结合能却升高了 0.4 eV,而且钾离子的结合能都为正值,比原来升高了近 3 eV,在此屏蔽参数下,两个钾离子都不稳定,将造成晶体结构不稳定,因此 K_3C_{60} 晶体中电子的屏蔽主要是对钾离子的屏蔽, C_{60}^{3-} 离子的屏蔽参数 x_1 应取零值.

屏蔽因子 μ 是量度电子对离子势能的屏蔽程度的常数,可由上述计算的屏蔽参数估计各离子的屏蔽长度.对 C_{60}^{3-} 离子,屏蔽参数 x_1 为零,及其屏蔽长度也为无穷;对于钾离子 K_O^+ 和 K_T^+ ,屏蔽参数

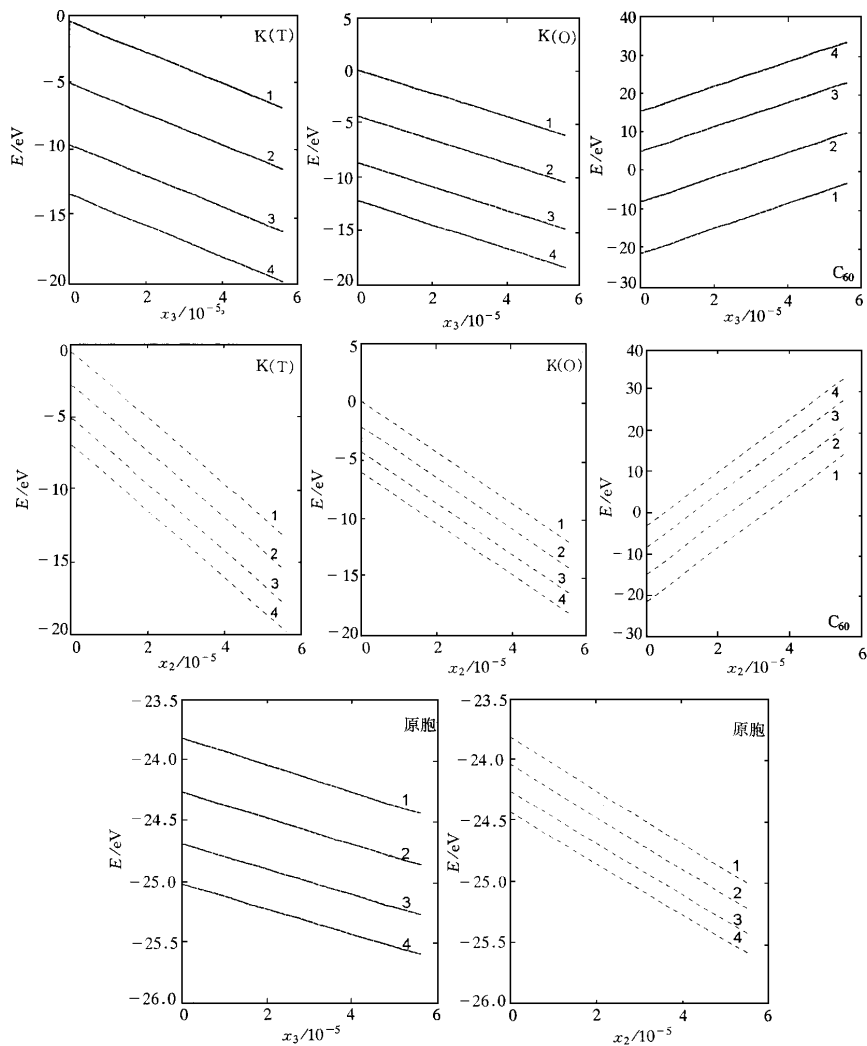


图2 当 $x_1=0.0000$ 时,各离子和原胞的结合能分别随屏蔽参数 x_2 x_3 变化的曲线 ——为结合能随 x_3 变化的曲线:1 为 x_2 屏蔽参数 0.0000 2 为 x_2 屏蔽参数 0.00002 3 为 x_2 屏蔽参数 0.00004 4 为 x_2 屏蔽参数 0.000058 ;-----为结合能随 x_2 变化的曲线:1 为 x_3 屏蔽参数 0.0000 2 为 x_3 屏蔽参数 0.00002 3 为 x_3 屏蔽参数 0.00004 4 为 x_3 屏蔽参数 0.000058

x_3 和 x_2 都在 10^{-5} 数量级,由屏蔽长度的定义 $\lambda = 1/\mu = a_0/x$ 可知,钾离子的屏蔽长度为 10^5 数量级.而屏蔽因子 $\mu = x/a_0$ (其中 $a_0=0.71 \text{ nm}$) 可达到 10^{-6} 数量级,单从这个数量级来看,晶体中电子

对钾离子势能的屏蔽程度并不是很大,但是它将使晶体原胞结合能降低约 2 eV,对晶体结构的稳定极为重要.

表 1 屏蔽参数 $x_1=0$, $x_2=0$ 时 ,计算的晶格常数以及各离子和原胞的 Madelung 能量和结合能

屏蔽参数 x_3 ($x_1=0$ $x_2=0$)		0.0000	0.00001	0.00002	0.00003	0.00004	0.00005	0.00006
晶格常数/nm		1.4285	1.4285	1.4285	1.4285	1.4285	1.4285	1.4285
Madelung 能量/eV	C_{60}^{3-}	-21.474	-18.168	-14.884	-11.601	-8.318	-5.037	-1.757
	K_O^+	0.112	-0.983	-2.077	-3.170	-4.261	-5.352	-6.442
	K_T^+	-0.468	-1.619	-2.769	-3.919	-5.069	-6.218	-7.367
	原胞	-20.443	-20.534	-20.644	-20.754	-20.863	-20.971	-21.079
结合能 /eV	C_{60}^{3-}	-24.126	-20.829	-17.545	-14.262	-10.979	-7.698	-4.418
	K_O^+	-0.229	-1.322	-2.415	-3.508	-4.600	-5.691	-6.781
	K_T^+	-0.728	-1.886	-3.037	-4.187	-5.336	-6.486	-7.635
	原胞	-23.814	-23.925	-24.036	-24.145	-24.254	-24.363	-24.470

表 2 屏蔽参数 $x_1=0$, $x_3=0$ 时 ,计算的晶格常数以及各离子和原胞的 Madelung 能量和结合能

屏蔽参数 x_2 ($x_1=0$ $x_3=0$)		0.0000	0.00001	0.00002	0.00003	0.00004	0.00005	0.00006
晶格常数/nm		1.4285	1.4285	1.4285	1.4285	1.4285	1.4285	1.4285
Madelung 能量/eV	C_{60}^{3-}	-21.474	-14.883	-8.315	-1.748	4.816	11.379	-17.940
	K_O^+	0.112	-2.078	-4.268	-6.457	-8.645	-10.832	-13.019
	K_T^+	-0.468	-2.769	-5.067	-7.364	-9.659	-11.951	-14.242
	原胞	-20.443	-20.644	-20.862	-21.078	-21.291	-21.501	-21.709
结合能 /eV	C_{60}^{3-}	-24.126	-17.538	-10.976	-4.409	2.155	8.718	15.279
	K_O^+	-0.229	-2.417	-4.606	-6.795	-8.983	-11.171	-13.358
	K_T^+	-0.728	-3.036	-5.335	-7.632	-9.926	-12.219	-14.509
	原胞	-23.814	-24.036	-24.254	-24.470	-24.683	-24.893	-25.100

表 3 屏蔽参数 $x_1=0.00001$, $x_2=0$ 时 ,计算的晶格常数以及各离子和原胞的 Madelung 能量和结合能

屏蔽参数 x_3 ($x_1=0.00001$ $x_2=0$)		0.0000	0.00001	0.00002	0.00003	0.00004	0.00005	0.00006
晶格常数/nm		1.4285	1.4285	1.4285	1.4285	1.4285	1.4285	1.4285
Madelung 能量/eV	C_{60}^{3-}	-31.305	-28.021	-24.738	-21.456	-18.174	-14.894	-11.615
	K_O^+	3.397	2.361	1.206	0.113	-0.980	-2.072	-3.163
	K_T^+	2.984	1.833	0.683	-0.467	-1.617	-2.766	-3.915
	原胞	-20.086	-20.199	-20.311	-20.422	-20.533	-20.643	-20.753
结合能 /eV	C_{60}^{3-}	-33.966	-30.682	-27.399	-24.117	-20.835	-17.555	-14.276
	K_O^+	3.058	1.906	0.868	-0.226	-1.319	-2.411	-3.501
	K_T^+	2.717	1.566	0.415	-0.735	-1.884	-3.034	-4.183
	原胞	-23.477	-23.590	-23.702	-23.814	-23.925	-24.035	-24.145

表 4 屏蔽参数 $x_1=0.0001$, $x_3=0$ 时 ,计算的晶格常数以及各离子和原胞的 Madelung 能量和结合能

屏蔽参数 x_2 ($x_1=0.0001$ $x_3=0$)		0.0000	0.00001	0.00002	0.00003	0.00004	0.00005	0.00006
晶格常数/nm		1.4285	1.4285	1.4285	1.4285	1.4285	1.4285	1.4285
Madelung 能量/eV	C_{60}^{3-}	-31.305	-24.737	-18.171	-11.606	-5.044	-1.517	8.076
	K_O^+	3.397	1.207	-0.983	-3.172	-5.360	-7.547	-9.734
	K_T^+	2.984	0.682	-1.617	-3.915	-6.210	-8.504	-10.796
	原胞	-20.086	-20.311	-20.533	-20.753	-20.970	-21.184	-21.395
结合能 /eV	C_{60}^{3-}	-33.966	-27.398	-20.832	-14.267	-7.705	-1.144	5.415
	K_O^+	3.058	0.868	-1.321	-3.510	-5.698	-7.886	-10.073
	K_T^+	2.717	0.415	-1.885	-4.183	-6.478	-8.772	-11.063
	原胞	-23.477	-23.702	-23.925	-24.145	-24.361	-24.575	-24.787

4 结 论

K_3C_{60} 晶体中电子的屏蔽主要是对钾离子势能的屏蔽 ,特别是对四面体空隙中的钾离子 K_T^+ ,而 C_{60}^{3-} 离子的屏蔽参数 x_1 取为零值. 在 K_3C_{60} 晶体中电子对两类钾离子的屏蔽效应 ,虽然屏蔽因子很小 ,但对晶体结构的稳定极为重要.

[1] 王一波 ,科学通报 ,**40**(1995) ,131 [Wang Yi-bo ,*Chinese Science Bulletin* ,**40**(1995) ,131 (in Chinese)].
[2] P. E. Lammert , D. S. Rokhsar , S. Chakravarty *et al.* ,*Phys. Rev. Lett.* , **74**(1995) ,996.
[3] 刘 红、陈宗璋、彭景翠等 ,化学物理学报 ,**12**(1999) ,401 [Liu Hong , Chen Zong-zhang , Peng Jing-cui *et al.* ,*Chin. J. Chem. Phys.* ,**12**(1999) ,401 (in Chinese)].
[4] P. J. Gonzales , J. Breton ,*J. Chem. Phys.* , **98**(1993) ,3389.
[5] L. A. Girifacol ,*J. Phys. Chem.* , **96**(1992) ,858.

ELECTRONIC SCREENING EFFECT IN K_3C_{60} CRYSTAL

LIU HONG¹⁾ CHEN ZONG-ZHANG¹⁾ PENG JING-CUI²⁾

¹⁾ College of Chemistry and Chemical Engineering , Hunan University , Changsha 410082)

²⁾ Department of Applied Physics , Hunan University , Changsha 410082)

BAI XIAO-JUN

(Department of Materials , College of Guangdong Technology ,Guangzhou 510090)

(Received 23 May 1999)

ABSTRACT

By using the electrostatic screening Coulomb interaction , introducing screening parameters , and taking account of the short-range interaction between ions , the authors calculated the variation of the cohesive energies of all kinds of ion and cell in K_3C_{60} crystal with the change of screening parameters. The results show that the electronic screening is the screening to the potassium ion , especially to the one on the tetrahedral center sites. Although the screening parameters are very small , it is very important for the stability of the crystal.

PACC : 0561 ; 0414 ; 0481 ; 0572

* Project supported by the Doctoral Program Foundation of Institution of Higher Education China (Grant No. 9453201).