

碱金属低掺杂 C_{60} 化合物中碱金属离子 平衡位置的研究*

陈小华 彭景翠

(湖南大学应用物理系,长沙 410082)

李文铸

(浙江大学物理系,杭州 310027)

(1999 年 3 月 3 日收到,1999 年 6 月 3 日收到修改稿)

以 Na_2RbC_{60} 为例,在分析了现有模型的局限性后,考虑 C_{60} 分子的取向,重新构造了碱金属离子与 C_{60} 之间相互作用模型,并由此研究了碱金属离子在 C_{60} 晶体中的平衡位置,确定了八面体位置的离子偏离中心,四面体位置的离子保留在中心,结果更符合实验事实.同时指出,由于取向有序,晶体内位于不同坐标的八面体间隙离子与四面体间隙离子体现出明显的两类.

PACC: 6146; 6470K; 3420

1 引 言

碱金属掺杂 C_{60} 化合物以其较高的超导转变温度引起极大关注^[1-6]. 纯 C_{60} 晶体常温下由于 C_{60} 分子取向无序呈面心立方(fcc)结构,而在 260 K 以下时,由于取向有序而呈简单立方(sc)结构.当碱金属作为杂质进入 C_{60} 晶体后,其晶体结构与杂质的种类和数目有关.已经表明 K_3C_{60} 中 K^+ 离子占据四面体间隙位置和八面体间隙位置, C_{60} 分子选择两种标准取向的其中之一^[7].在这两种标准取向中, C_{60} 分子的 8 个六边形面对 111 方向^[7].对于双掺杂和三掺杂的化合物,理论和实验^[8,9]均表明杂质离子遵循选择定律,即大半径的离子优先占据八面体间隙位置,小半径的离子占据四面体间隙位置.

一般认为在轻掺杂化合物 M_xC_{60} ($x=1,2,3$) 或 $M_xM'_yC_{60}$ ($x+y=3$) 中,碱金属离子将占据八面体间隙的中心位置^[8,9].然而近年的 X 射线和中子衍射数据表明^[10,11],占据八面体间隙位置的碱金属离子可偏离中心.对 $Rb_xK_{3-x}C_{60}$ 的核磁共振(NMR)测试也表明^[12],碱金属离子并不在八面体间隙的中心位置. Hirose^[13]通过对 Na_2RbC_{60} 和

K_2RbC_{60} 的扩展 X 射线吸收谱精细结构的分析指出, Rb^+ 离子并不位于八面体间隙中心.

理论计算也表明碱金属离子不在八面体间隙中心^[13,17].文献[17]利用一个有效的原子间势模型——Lennard-Jones 势(L-J 势)并将 C_{60} 分子作为一个均匀的球壳处理,研究了碱金属离子在八面体间隙中的平衡位置.碱金属离子所受到的作用主要来自于与最近邻的 C_{60} 分子表面上碳原子之间的相互作用.利用上面的模型对 M_xC_{60} ($x=1-3$) 进行计算,虽然可以得到碱金属离子偏离八面体间隙中心的结果,但在相互作用势与沿 111 方向偏离中心距离关系的曲线上,存在两个极小值,表明存在两个相对于八面体中心对称的平衡位置,这与实验结果是矛盾的^[13].此外,对 Na_2RbC_{60} 和 K_2RbC_{60} 化合物的计算,并没有得到碱金属离子偏离八面体间隙中心的结果,这更符合实验结果^[13].因此该模型并不合适.对于掺杂 C_{60} 化合物, M^+ 与 C_{60} 间的相互作用与 C_{60} 与 C_{60} 间的相互作用的竞争决定 C_{60} 的取向. M_3C_{60} ($M=K, Rb$) 中, M^+ 与 C_{60} 间的短程相对作用对 C_{60} 的取向起主导作用;而在掺 Na 或掺 Li 的 C_{60} 化合物,对 C_{60} 的取向起主导作用的是 M^+ 与 C_{60} 间的长程库仑相互作用,因而与掺 K 和掺 Rb 化合物不同,存在与纯 C_{60} 晶体相似的取向相变,基态时

* 国家自然科学基金(批准号:59972031)资助的课题.

为简单立方结构, M^+ 与 C_{60} 间的库仑相互作用势最低^[14-16]. 此外 Rb 和 Cs 占据八面体间隙位置与 Na 或 Li 形成稳定化合物, 而不像 Na_3C_{60} 那样出现歧解现象^[20]. 这表明八面体间隙离子为稳定晶体结构起了重要作用, 因而也影响 C_{60} 的取向. 因此我们认为, 简单立方相时 C_{60} 的取向问题不能忽略; 同时仅考虑 L-J 势是不够的, 还应该考虑 M^+ 与 C_{60} 间的库仑相互作用. 为此重新构造了碱金属离子与 C_{60} 间的相互作用模型, 确定了碱金属离子在 C_{60} 晶体中的平衡位置, 与实验结果符合得更好.

2 计算模型

C_{60} 与 M^+ 间相互作用的第一项是由排斥作用和色散作用组成, 可用 12-6 L-J 势模型描述:

$$V_{LJ} = \sum 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{i,j}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{i,j}} \right)^6 \right], \quad (1)$$

式中 $i \in I$ 表示求和遍及第 I 个分子的所有 C 原子, $r_{i,j}$ 表示 M^+ 与第 I 个分子中第 i 个 C 原子间的距离, 势参数 $\sigma = r_C + r_M$, 对应于 $V_{LJ} = 0$, 其中 $r_C = 0.17$ nm 表示 C 原子的范德瓦耳斯半径, r_M 表示碱金属离子的半径, 分别为 $r_{Li} = 0.063$ nm, $r_{Na} = 0.098$ nm, $r_K = 0.133$ nm, $r_{Rb} = 0.148$ nm, $r_{Cs} = 0.169$ nm^[18]. $M = K$ 和 Rb 时参数 ϵ 采用文献^[19] 的值. 可用的参数值如表 1 所示.

表 1 碱金属离子 M^+ 与 C 间 L-J 势的参数 σ 和 ϵ

M	Li	Na	K	Rb	Cs
σ/nm	0.233	0.268	0.303	0.318	0.339
ϵ/eV	-	-	0.025	0.02	-

为了计算 C_{60} 与 M^+ 间的库仑作用, 将 M^+ 作为点电荷处理, 而对于 C_{60} 分子, 采用局域密度计算的结果^[21]. 在这个模型中, C_{60} 被分别位于 C 原子位置、双键中心、单键中心、六边形中心、五边形中心和 C_{60} 分子中心的 6 类点电荷 q_C, q_D, q_S, q_H, q_P 和 q_O 所模拟, 其值由表 2 列出. 至于从 M 原子转移给 C_{60} 分子的电子, 将平均分配给 C_{60} 分子中的 60 个 C 原子.

表 2 6 类点电荷值(单位: $|e|$)^[21]

q_C	q_D	q_S	q_H	q_P	q_O
0.435	-0.648	-0.294	0.739	0.237	-6.644

计算时, 以位于八面体间隙位置的碱金属离子

为中心, 考虑最近邻的 6 个 C_{60} 分子和 8 个次近邻的 C_{60} 分子, 这种近似基于下面的考虑: (1) 由于晶格常数较大, 来自最近邻的相互作用占绝对优势; (2) 在固体 C_{60} 中存在屏蔽作用^[22], M^+ 与 C_{60} 间的相互作用具有短程性质.

实验和理论均对碱金属掺杂 C_{60} 化合物中 C_{60} 的取向问题进行了研究^[14-16]. C_{60} 与 C_{60} 和 M^+ 与 C_{60} 间相互作用的竞争结果决定化合物的结构性质. 计算表明^[15], 位于四面体间隙中的碱金属离子与 C_{60} 之间的相互作用决定 C_{60} 分子的取向. 在低掺杂时, 含钠化合物中发生与纯 C_{60} 晶体相似的取向有序和无序相变, 每个立方晶胞中的 4 个相关的 C_{60} 分子绕各自的 111 晶轴方向转动一个相同角 $\phi = 22^\circ - 26^\circ$ ^[23]. 而在 M_3C_{60} ($M = K, Rb$) 中, 上面旋转的角度 $\phi = 0^\circ$ 或 44.5° ^[15], 恰好对应两个标准取向. 因此, 由于取向的不同, C_{60} 分子上 C 原子的分布状况有明显的差异.

C_{60} 分子的几何结构是一个截角二十面体, 三个相互正交的二度轴分别沿三个晶轴方向 100, 它的 12 个顶点的坐标分别为 $\pm(\tau, 1, 0)a_r, \pm(1.0, \tau)a_r, \pm(0, \tau, 1)a_r, \pm(\tau, -1, 0)a_r, \pm(1, 0, -\tau)a_r$ 和 $\pm(0, \tau, -1)a_r$, 式中 $\tau = (\sqrt{5} + 1)/2, a_r = (2d_1 + d_2)/2, d_1$ 和 d_2 分别表示长键和短键的长度. 根据这些坐标可推导出 C 原子和键中心的坐标.

3 结果与讨论

首先在考虑了 C_{60} 取向的情况下, 计算了掺 Rb 化合物中位于八面体间隙的 Rb^+ 与 C_{60} 间的 L-J 势. 结果发现 L-J 势与晶格常数和取向状况密切相关.

为了讨论方便, 设八面体间隙中心与最近的 C 原子间的距离为 R_n . 图 1 示出八面体间隙处的 Rb^+ 沿 111 方向移动时所受到的相互作用的变化. 从图 1 可看出, 当 $R_n < 1.2\sigma$ 时, 势能极小值位于八面体间隙中心; 当 $R_n > 1.2\sigma$ 时, 势能极小值偏离中心; 至于 $R_n = 1.2\sigma$ 时, 势能无明显的极小值. $R_n = 1.2\sigma$ 时, 若决定取向的转动角 $\phi = 0^\circ$, 对应着晶格常数为 1.442 nm, 若 $\phi = 23^\circ$, 则对应着晶格常数为 1.432 nm. 对于 Li_2RbC_{60} 和 Na_2RbC_{60} 两个化合物, 存在与取向有关的结构相变^[16]. 室温以下两个化合物呈简单立方结构, 即对应于 $\phi = 23^\circ$, 它们的晶格常数分别为 1.3889 和 1.4028 nm, 均对应 $R_n < 1.2\sigma$, 显然 Rb^+ 的平衡位置位于八面体中心位置, 这明显不符

合实验结果. 因此仅考虑 L-J 势不足以描述 C₆₀ 与 M⁺ 间的相互作用, 还应该加上库仑作用.

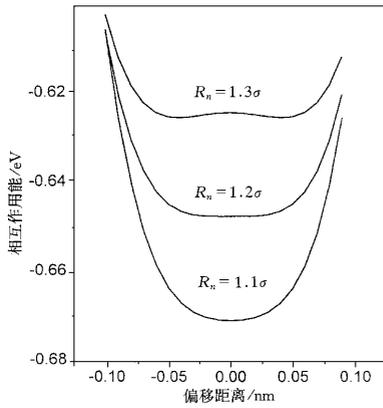


图1 Rb⁺ 处于八面体间隙时与周围 C₆₀ 分子间的 L-J 势随沿 111 方向移动距离的变化

由于考虑了 C₆₀ 的取向问题, 因此处于八面体间隙的碱金属离子不同方向的 C₆₀ 分子的电荷分布既不均匀也不相同, 结果库仑作用对相互作用势的贡献不会是常数. 图 2 示出 Na₂RbC₆₀ 中 Rb⁺ 沿三个对称方向移动时, 相互作用势能与移动距离的关系.

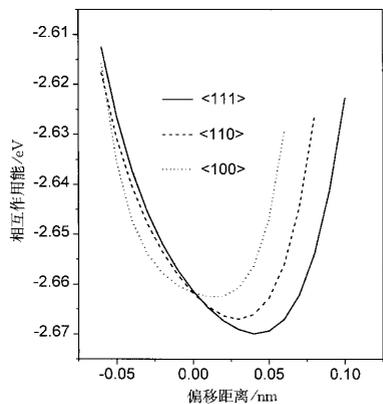


图2 Na₂RbC₆₀ 中 Rb⁺ 与周围 C₆₀ 的总相互作用势随三个方向移动距离的变化 a = 1.4028 nm

从图 2 可看出, 总势能极小值偏离八面体中心, 沿 111 方向偏离距离最大为 0.046 nm; 而库仑作用的极小值沿 111 方向偏离中心的距离为 0.36 nm (图中未示出), L-J 势与库仑相互作用共同作用的

结果, 使 Rb⁺ 离子偏离八面体中心. 在总的相互作用势中, 来自最近邻的排斥作用占有主要地位, 在三个对称方向中来自 C₆₀ 的排斥作用在 111 方向上最弱, 因为这个方向上 M⁺ 与 C₆₀ 的距离最大. 因此, 111 方向是八面体间隙离子最可能偏离的方向. 计算结果与实验结果(沿 111 方向偏离 0.068 nm)基本符合.

利用这个模型, 对其他碱金属掺杂 C₆₀ 化合物进行计算, 得到相似的结果. 与前面仅考虑 L-J 势的情形相反, M⁺ 离子沿 111 方向的平衡位置相对于八面体中心并不对称, 而是在中心位置的附近. 若选取立方晶胞顶点上的 C₆₀ 分子中心为坐标原点, 对 Na₂RbC₆₀ 计算得到的 Rb⁺ 离子的平衡位置的坐标为 (0.519, 0.519, 0.519), (0.481, 0.481, 0.519), (0.481, 0.519, 0.481) 和 (0.519, 0.481, 0.481). 这个结果也表明在八面体间隙有形成离子簇的可能性. 离子簇的形成和平衡位置的全面研究须考虑簇成员之间的相互作用.

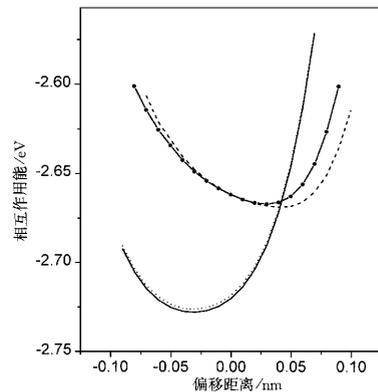


图3 Na₂RbC₆₀ 中分别位于 (1/2, 1/2, 1/2) (· · ·), (1/2, 0, 0) (—), (0, 1/2, 0) (· · · ·) 和 (0, 0, 1/2) (— · —) 四个八面体间隙处的 Rb⁺ 与周围 C₆₀ 间总相互作用沿各自的 111 方向的变化

对于面心立方相的 C₆₀ 晶体, 所有八面体周围情况是相同的. 而 C₆₀ 取向从无序到有序发生的相变将打破这个对称性, 结果得到 4 个不相同的八面体位置. 本文计算结果表明, 八面体位置附近的势能极小值并不相同. 从图 3 观察到八面体位置可分为低能和高能两类, 低能位置有利于碱金属离子含量高时体心结构的形成.

对于位于四面体间隙的碱金属离子,计算表明其平衡位置就在四面体中心.与八面体位置相似,当晶体处于简单立方相时,四面体位置并不都相同,也可分为高能和低能两类.图4示出碱金属掺杂 C_{60} 化合物的晶体结构,并标明高低能的八面体位置和四面体位置,可更为清楚地说明上面的结果.

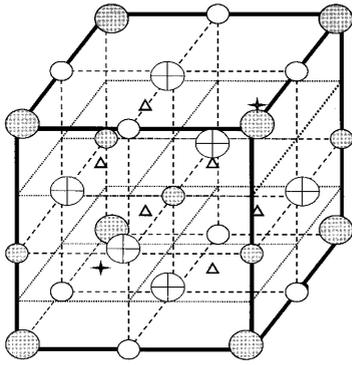


图4 处于简单立方相的 Na_2RbC_{60} 晶体结构示意图

○表示 C_{60} , 不同的阴影表示取向的不同, ○和●表示低能和高能的八面体位置, + 和 Δ 表示低能和高能的四面体位置

4 结 论

本文给出对碱金属掺杂 C_{60} 化合物中碱金属离子平衡位置的计算结果,证明了八面体位置离子偏离中心和四面体位置离子不偏离中心的实验事实.计算结果同时表明,在取向有序时,八面体位置和四面体位置并不全都相同,八面体低能位置的分布有利于碱金属离子形成体心立方(bcc)结构.八面体位置离子偏离中心的原因,也许是 C_{60} 分子上存在各

向异性的电子密度分布,这个问题还有待深入地研究.

- [1] A. F. Hebard *et al.*, *Nature* **350**(1991) 600.
- [2] K. Tanigaki *et al.*, *Nature* **352**(1992) 222.
- [3] P. W. Stephens *et al.*, *Nature* **351**(1992) 632.
- [4] K. Tanigaki *et al.*, *Nature* **356**(1992) 419.
- [5] G. Spam, J. D. Thompson, S. M. Huang *et al.*, *Science*, **252**(1991), 1892.
- [6] R. C. Haddon, A. F. Hebard, M. J. Rossensky *et al.*, *Nature*, **350**(1991) 320.
- [7] W. Peter, M. Laszlo *et al.*, *Nature* **351**(1991) 632.
- [8] I. Hiroswawa *et al.*, *Solid State Commun.* **82**(1992) 979.
- [9] I. Hiroswawa *et al.*, *Solid State Commun.* **89**(1994) 55.
- [10] D. W. Murphys *et al.*, *J. Phys. Chem. Solid* **53**(1992) 132.
- [11] Q. Zhu *et al.*, *Phys. Rev.* **B47**(1993) 13948.
- [12] R. E. Walstedt *et al.*, *Nature* **362**(1993) 611.
- [13] I. Hiroswawa, H. Kimura, J. Mizuki *et al.*, *Phy. Rev.*, **B51**(1995) 3038.
- [14] T. Yildirim, S. Hong, A. B. Harries *et al.*, *Phys. Rev.*, **B48**(1993) 12262.
- [15] T. Yildirim, J. E. Fischer, A. B. Harries *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **71**(1993) 1383.
- [16] K. Kniaz, J. E. Fischer, Q. Zhu, *Solid State Commun.* **83**(1993) 47.
- [17] C. Goze, M. Apostol, F. Rachdi, *Phys. Rev.*, **B52**(1995), 15031.
- [18] A. Bondi *J. Phys. Chem.* **68**(1964) 441.
- [19] E. J. Mele, in *Chemical Physics of Intercalation II*, edited by Berniter *et al.*, Vol. 35 of NATO Advanced Study Institute Series B: Physics (Plenum, New York, 1993), p. 93.
- [20] M. I. Rossensky, D. W. Murphy, R. M. Fleming *et al.*, *Nature*, **356**(1992) 416.
- [21] T. Yildirim, A. B. Harris, S. C. Erwin, *Phys. Rev.* **B48**(1993), 1888.
- [22] Y. Wang, D. Tomanek, G. F. Bertsch, *Phys. Rev.* **B44**(1991), 6562.
- [23] J. P. Lu, X. P. Li *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **68**(1992) 1551.

THE EQUILIBRIUM SITES OF ALKALI CATIONS IN LIGHT ALKALI-DOPED C_{60} *

CHEN XIAO-HUA PENG JING-CUI

(*Department of Applied Physics, Hunan University, Changsha 410082*)

LI WEN-ZHU

(*Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou 310027*)

(Received 3 March 1999 ; revised manuscript received 3 June 1999)

ABSTRACT

By the analysis of limitations of the model proposed by Goze *et al.*, the equilibrium sites of alkali cations in Na_2RbC_{60} have been investigated using the potential model consisting of short-range interatomic (ionic) potentials and long-range Coulomb interaction. It is shown that the cations in the octahedral coordination shift away from the center of the octahedral sites, while those in the tetrahedral coordination remain in the central positions. The result also shows the octahedral sites as well as the tetrahedral sites are not all equivalent and can be divided into two distinct sets in orientationally ordered phase.

PACC : 6146 ; 6470K ; 3420

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 59972031).