

# 碳同素异形体中的正电子理论\*

陈祥磊† 孔 伟 翁惠民 叶邦角

(中国科学技术大学近代物理系, 合肥 230026)

(2007 年 9 月 13 日收到, 2007 年 9 月 27 日收到修改稿)

在密度函数理论的基础上, 采用中性原子叠加模型和有限差分方法(SNA-FD)计算了石墨、金刚石和 C60 这三种碳的同素异形体中的正电子分布和湮没情况. 计算表明, 在片层结构的石墨晶体中, 正电子主要在石墨层间的空隙中湮没, 计算出的石墨中的正电子寿命为 208 ps, 与文献中的实验结果 210 ps 符合很好. 在金刚石单晶中, 正电子主要在碳原子之间的空隙中存在并发生湮没, 计算出的金刚石中的正电子寿命为 115.9 ps, 与文献中的实验结果 110 ps 相符合. 在面心立方结构的 C60 晶体中, 正电子主要在 C60 分子球壳内外侧及分子之间存在, C60 球形分子中心正电子分布很少, 正电子的湮没区域集中在 C60 分子之间的空隙区域, 计算出的 C60 中的正电子寿命为 352 ps, 与文献中的实验结果 350 ps—400 ps 相符合.

关键词: 石墨, 金刚石, C60, 正电子寿命

PACC: 7870B, 6100, 6148

## 1. 引 言

石墨、金刚石和 C60 是碳的三种同素异形体, 它们虽然都属于同一种元素, 但结构和碳原子成键方式的不同使得它们的性质迥异, 各自有着自己独特的用途. 石墨是碳的一种结晶形态, 具有六方晶格, 原子呈层状排列, 同一层晶面上碳原子间的距离为 0.142 nm, 相互之间是共价键结合; 层与层之间的距离为 0.34 nm, 原子间呈分子键结合. 层与层之间的作用力很小故很容易在层间发生相对滑动. 由于石墨具有耐高温、导电、导热、润滑、化学稳定、可塑等特殊性能, 所以在冶金、机械、石油、化工、核工业、国防等领域得到广泛的应用; 金刚石是天然存在的最硬的物质, 在金刚石的晶体中, 每个碳原子都被相邻的 4 个碳原子包围, 处于 4 个碳原子的中心, 以共价键与这 4 个碳原子结合, 成为正四面体结构, 这些正四面体向空间发展, 构成彼此联结的立体网状晶体, 在工业上, 金刚石主要用于制造钻探用的探头和磨削工具, 形状完整的金刚石还用于制造手饰等高档装饰品, 价格十分昂贵; C60 分子具有 20 个六元环和 12 个五元环组成的球壳分子结构, 在室温下为面心立方结构(fcc), 一个球状的 C60 分子占据结构的

一个晶格位置, 在 C60 被发现的短短的二十多年中, 富勒烯已经广泛地影响到物理、化学、材料学、电子学、生物学、医药学等各个领域, 极大地丰富和提高了科学理论, 同时也显示出巨大的潜在应用前景.

正电子湮没技术由于其对固体材料内部的结构缺陷、电子结构以及相变的敏感性, 在固体材料研究中发挥越来越重要的作用. 正电子是电子的反粒子, 射入到介质中的正电子经热化、扩散一段时间后, 最终与周围的电子发生湮没, 正电子在介质中分布密度的变化可以直观地反映介质中的电子分布. 计算或测量不同材料的正电子的寿命谱和动量谱, 可以得到不同材料的电子密度分布, 电子动量分布和材料空间结构的不同<sup>[1-3]</sup>. 正电子主要在物质内部空隙中湮没, 对于各种碳的同素异形体而言, 通过理论计算去研究正电子主要在材料内部的哪种空隙类型中湮没, 有助于更好的理解碳物质内电子的分布状态和能带结构, 对于碳的各种同素异形体的性质的研究和应用的拓展有一定的意义.

在正电子理论计算中, 中性原子叠加模型和有限差分方法(SNA-FD)模型简单, 方法成熟, 计算速度相对较快, 计算结果与实验值符合得很好, 在材料的正电子理论研究中被广泛采用<sup>[4-6]</sup>. 本文在密度函数近似理论的基础上, 采用中性原子叠加模型和

\* 国家自然科学基金(批准号: 30475072, 10675115, 10675114)资助的课题.

† E-mail: xlchen5@mail.ustc.edu.cn

有限差分方法计算了石墨,金刚石和 C60 中的正电子分布,正电子的湮没对象和正电子寿命.

## 2. 计 算

利用密度函数理论计算交换关联能,可以求解如下的正电子和电子的广义 Kohn-Sham 方程<sup>[7]</sup>:

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 \varphi_i(r) + [V_-(r)]\varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r), \quad (1)$$

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 \varphi_i^+(r) + [V_+(r)]\varphi_i^+(r) = \varepsilon_i^+ \varphi_i^+(r) \quad (2)$$

在完美晶格中的孤立正电子,应用中性原子叠加模型,上述的公式都被简化,正电子感受到的势能可直接表示为总的库仑势能和关联能之和,即

$$V_+(r) = \phi(r) + V_{\text{corr}}, \quad (3)$$

其中  $\phi(r)$  是正电子感受到的总的库仑势能,

$$\phi(r) = \int dr' \frac{-n_-(r') + n_+(r') + n_0(r')}{|r - r'|}, \quad (4)$$

是总的库仑势能,  $n_0(r')$  表示提供背景正势  $V_{\text{ext}}(r)$  的电荷密度,电子和正电子的密度分别通过对所有占据态求和来表示<sup>[8]</sup>,

$$n_-(r) = \sum_{\varepsilon_i \leq \varepsilon_F} |\varphi_i(r)|^2, \\ n_+(r) = \sum_i^{N_+} |\varphi_i^+(r)|^2. \quad (5)$$

$V_{\text{corr}}$  表示正电子与电子间的关联能,在局域密度理论(LDA)基础上, $V_{\text{corr}}^{\text{LDA}}$  是电子密度  $n_-(r)$  的函数.

对于高的电子密度  $r_s \leq 0.302 \left( n_- = \frac{3}{4\pi r_s^3} \right)$ , 可得

$$V_{\text{corr}}^{\text{LDA}}(r_s) [Ry] \\ = -1.56/\sqrt{r_s} + (0.051 \ln r_s - 0.081) \ln r_s + 1.14. \quad (6)$$

如果  $0.302 \leq r_s \leq 0.56$  则有

$$V_{\text{corr}}^{\text{LDA}}(r_s) [Ry] = -0.92305 - \frac{0.05459}{r_s^2}. \quad (7)$$

对于  $0.56 \leq r_s \leq 8.0$  则有

$$V_{\text{corr}}^{\text{LDA}}(r_s) [Ry] = -0.6298 - \frac{13.15111}{(r_s + 2.5)^2} \\ + \frac{2.8655}{(r_s + 2.5)}, \quad (8)$$

而对于低的电子密度  $r_s \geq 8.0$ ,

$$V_{\text{corr}}^{\text{LDA}}(n_-) = [Ry] = -0.524 - 179856.2768 n_-^2 \\ + 186.4207 n_-. \quad (9)$$

在广义梯度近似理论(GGA)基础上, $V_{\text{corr}}^{\text{GGA}}$  不仅是密度的函数,还是密度梯度的函数<sup>[9]</sup>:

$$V_{\text{corr}}^{\text{GGA}} = V_{\text{corr}}^{\text{LDA}}(n_-(r)) e^{-\alpha \varepsilon / 3}, \quad (10)$$

其中  $\alpha$  一般取为  $0.22$ ,  $\varepsilon = |\nabla n|^2 / (n q_{\text{TF}})^2 = |\nabla \ln n|^2 / q_{\text{TF}}^2$ , 在原子制单位下,  $q_{\text{TF}} = \sqrt{(4/\pi) p_F}$ ,  $p_F$  是电子的费米动量.

正电子在材料中的寿命  $\tau = \frac{1}{\lambda}$ ,  $\lambda$  表示正电子在材料中的湮没率,包含正电子与价电子的湮没率  $\lambda_v$  和正电子与核心电子的湮没率  $\lambda_c$ ,

$$\lambda = \lambda_v + \lambda_c. \quad (11)$$

它们都可简化为

$$\lambda = \pi r_0^2 c \int dr_+ (r) n_-(r) \chi(n_-) \\ = \int dr_+ (r) \Gamma, \quad (12)$$

$\chi(n_-)$  是表示正电子所在位置由于正电子对电子的库仑吸引,电子密度增大程度的增强因子.  $\Gamma$  表示密度为  $n_-(r)$  的均匀电子气中的正电子湮没率,对于正电子与核心电子的湮没率  $\lambda_c$ ,一般取  $\gamma = 1.5$  而对于正电子与价电子的湮没率  $\lambda_v$ ,  $\Gamma$  可用公式表示.

在局域密度近似理论基础上,对于绝缘体来说, $\Gamma^{\text{LDA}}$  可用下面的公式表示<sup>[8]</sup>:

$$\Gamma^{\text{LDA}} = \pi r_0^2 c n \left( 1 + A + B \Omega \frac{\varepsilon_\infty - 1}{\varepsilon_\infty + 2} \right), \quad (13)$$

其中  $r_0$  是电子的经典半径,  $c$  是光速,  $n$  是电子密度,  $A = 0.684$ ,  $B = 0.024 a_0^3$ ,  $a_0$  是晶格常数,  $\varepsilon_\infty$  是物质的高频介电常数.

在广义梯度近似理论基础上,对于导体来说, $\Gamma^{\text{GGA}}$  可用下式表示<sup>[9]</sup>:

$$\Gamma^{\text{GGA}} = 1 + (\Gamma^{\text{LDA}} - 1) \cdot \exp(-\alpha \varepsilon), \quad (14) \\ \Gamma^{\text{LDA}}(n) = \pi r_0^2 c n \left( 1 + 1.23 r_s + 0.8295 r_s^{3/2} \right. \\ \left. - 1.26 r_s^2 + 0.3286 r_s^{5/2} + \frac{1}{6} r_s^3 \right) \quad (15)$$

广义梯度理论(GGA)广泛的应用于导体和半导体的正电子理论计算中,所以对石墨的正电子理论计算采用了广义梯度近似,而对于单晶属于绝缘体的金刚石和 C60,相对精确的 GGA 没有相应的公式来求解,因此我们仍沿用局域密度近似(LDA)下关于绝缘体的正电子理论计算方法和公式.

由 Puska 和 Nieminen 发展的中性原子叠加模型和有限差分方法(SNA-FD)<sup>[5]</sup>,这种方法已经广泛的应用于金属和半导体的正电子寿命研究中,中性原子叠加模型是指电子的价密度和静电势能用中性原子的电子价密度和静电势叠加来描述,有限差分方法(FDM)是计算机数值模拟最早采用的方法,至今仍被广泛运用.该方法将求解域划分为差分网格,用有限个网格节点代替连续的求解域.有限差分法以 Taylor 级数展开等方法,把控制方程中的导数用网格节点上的函数值的差商代替进行离散,从而建立以网格节点上的值为未知数的代数方程组.该方法是一种直接将微分问题变为代数问题的近似数值解法,数学概念直观,表达简单,是发展较早且比较成熟的数值方法,正电子的 Schrödinger 方程在三维空间的网格点中迭代求解.

### 3. 结果与分析

#### 3.1. 石墨的计算结果与分析

根据广义梯度近似理论(GGA),由(3)(6),(7)(8)(9)(10)式求解正电子在石墨内部的三维势能分布后求解正电子的 Schrödinger 方程,把求得的正电子三维波函数分布平方后在石墨层的二维平面上积分,得到正电子在石墨平面法线方向上的一维密度分布,再根据(11)(12)(14)(15)式求解正电子三维空间的湮没率分布并同样在石墨层的二维平面上积分,得到正电子在石墨平面法线方向上的一维湮没率分布,如图 1 所示.

图 1 表示在垂直于石墨平面方向上的正电子密度分布和正电子湮没率分布,两个分布曲线面积进行了归一化.从图 1 中可以看出:正电子主要分布在石墨平面之间的中空区域并在这个区域湮没,越靠近中间地带,正电子的密度越大.在石墨平面附近正电子的密度和湮没率都很小.

把正电子的三维湮没率分布在石墨内部结构的一个周期内积分,取倒数后得到单晶石墨中的正电子寿命为 208.264 ps,与文献中其他理论计算或实验测得的石墨正电子体寿命 210 ps 符合得很好<sup>[7,10]</sup>,其中正电子与碳原子的价电子的总湮没率为 4.7866/ns,正电子与碳原子的内层核心电子的总湮没率为 .01497/ns,可见在石墨中,正电子与碳原子的价电子发生湮没的概率要比正电子与碳原子的内层核心电子发生湮没的概率大 300 多倍.

#### 3.2. 金刚石的计算结果与分析

根据局域密度函数理论(LDA),由(3)(6),(7)(8)(9)式求解正电子在金刚石内部的三维势能分布后求解正电子的 Schrödinger 方程,得到正电子在金刚石内部的三维波函数分布,再根据(11),(12)(13)式求出正电子在金刚石内部的三维湮没率分布.从金刚石内部的一个碳原子位置处开始,把到碳原子距离相等的点(即以碳原子为球心,半径依次变大的球面)上的正电子密度和湮没率分别积分,得到正电子密度和湮没率随着到中心碳原子距离变化的一维趋势图.

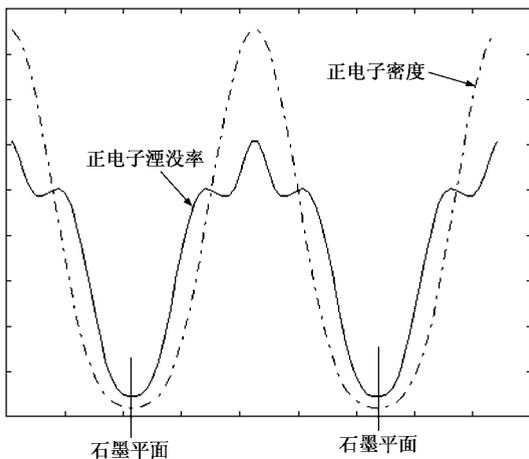


图 1 石墨平面法线方向的正电子密度分布和湮没率分布

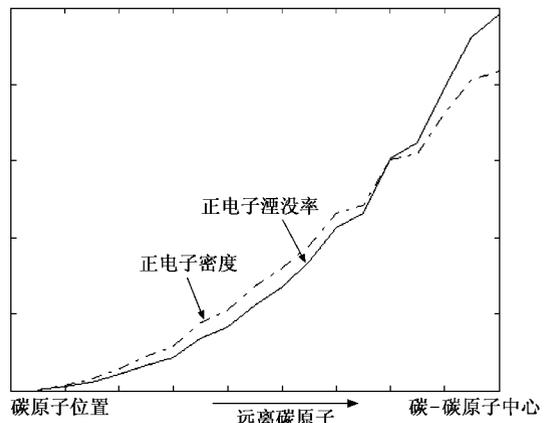


图 2 金刚石中正电子密度,湮没率随到碳原子距离变化趋势

图 2 给出了正电子密度,湮没率随到碳原子距离变化的趋势,两个分布曲线面积进行了归一化.可以看出,离碳原子越近,正电子密度和湮没率越

小,越远离碳原子,正电子密度越大,越容易与电子发生湮没。正电子主要分布在碳原子之间的区域并在这个区域内发生湮没。

把正电子的三维湮没率分布在金刚石内部结构的一个周期内积分,取倒数后得到单晶石墨中的正电子寿命。由(13)式来计算金刚石的电子寿命时,纯净的金刚石是绝缘体,其正电子寿命值与金刚石的高频介电常数有关。选取金刚石的高频介电常数不同时,得到的正电子寿命值随之变化。金刚石的高频介电常数是 5.7,计算得到的金刚石中的正电子寿命为 115.9 ps,与文献中实验测得的金刚石中的正电子寿命 110 ps 左右符合得较好<sup>[11]</sup>。计算得到金刚石中正电子与碳原子的价电子的湮没率为 8.49/ns,正电子与碳原子的核心电子的湮没率为 0.134/ns,得到金刚石中正电子与碳原子的价电子湮没的概率比正电子与碳原子的内层核心电子湮没的概率大 60 多倍。

### 3.3. C60 的计算结果与分析

根据局域密度函数理论(LDA),由(3)(6),(7)(8)(9)式求解正电子在面心立方结构的 C60 晶体内部的三维势能分布后求解正电子的 Schrödinger 方程,得到正电子在 C60 晶体内部的三维波函数分布,再根据(11)(12)(13)式求出正电子在 C60 内部的三维湮没率分布。从 C60 球形分子的中心位置处开始,把到 C60 分子球中心距离相等的点(即以 C60 分子中心为球心,半径依次变大的球面)上的正电子密度和湮没率分别积分,得到正电子密度和湮没率随着到 C60 分子中心距离变化的一维趋势图。

图 3 给出了 C60 晶体中,正电子密度和湮没率随到 C60 分子中心距离变化的趋势图,可以看出,正电子主要集中在 C60 分子球壳内外侧以及分子与分子之间的空隙区域。C60 球形分子中心几乎没有正电子分布,正电子主要在 C60 球形分子的球壳外侧区域湮没。

把正电子的三维湮没率分布在 C60 内部结构的一个周期内积分,取倒数后得到单晶 C60 中的正电子寿命。由(13)式来计算 C60 的正电子寿命时,纯净的 C60 是绝缘体,其正电子寿命值也与本身的高频介电常数有关。C60 的高频介电常数是 3 左右,计算得到的 C60 中的正电子寿命为 352 ps,与文献中

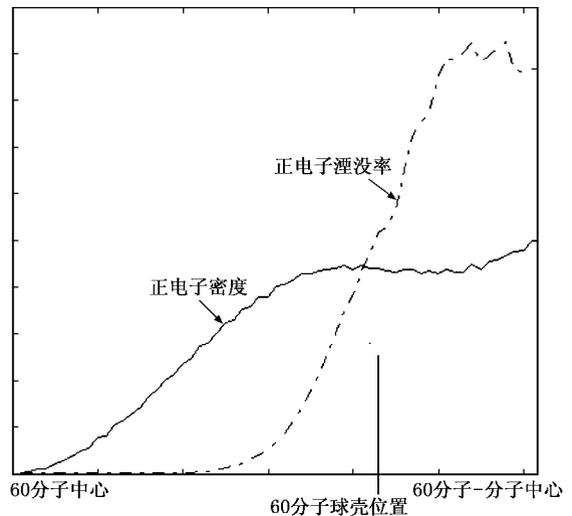


图 3 正电子密度和湮没率随到 C60 分子中心距离的变化趋势

实验测得的 C60 中的正电子寿命 350—400 ps<sup>[12-14]</sup>符合得较好。计算得到 C60 中正电子与碳原子的价电子的湮没率为 2.62/ns,正电子与碳原子的核心电子的湮没率为 0.216/ns,得到 C60 中正电子与碳原子的价电子湮没的概率是正电子与碳原子的核心电子湮没的概率的 12 倍。

## 4. 结 论

在密度函数理论(GGA, LDA)的基础上,采用中性原子叠加模型和有限差分方法计算了石墨,金刚石和 C60 这三种碳的同素异形体中的正电子分布和湮没情况。计算结果表明:

在片层结构的石墨晶体中,正电子主要在石墨层间的空隙中湮没,计算出的石墨中的正电子寿命为 208 ps,与文献中的实验结果 210 ps 符合很好;

在金刚石单晶中,正电子主要在碳原子之间的空隙中存在并发生湮没,计算出的金刚石中的正电子寿命为 115.9 ps,与文献中的实验结果 110 ps 符合较好;

在面心立方结构的 C60 晶体中,正电子主要在 C60 分子球壳内外侧及分子之间存在,C60 球形分子中心正电子分布很少,正电子的湮没区域集中在 C60 分子之间的空隙区域,计算出的 C60 中的正电子寿命为 352 ps,与文献中的实验结果相符合。



- [ 1 ] Plazaolat F , de Diegot N 1994 *J. Phys. : Condens. Matter* **6** 447
- [ 2 ] Falub C V , Mijnaerends P E , Eijt S W H , van Huis M A , van Veen A , Schut H 2002 *Phys. Rev. B* **66** 75426
- [ 3 ] Lin D , Wang S J 1997 *Acta Phys. Sin.* **46** 1517 ( in Chinese ) [ 林东、王少介 1997 *物理学报* **46** 1517 ]
- [ 4 ] Jensen K O 1989 *J. Phys. : Condens. Matter* **1** 10595
- [ 5 ] Puska M J , Nieminen R M 1983 *J. Phys. F : Met. Phys.* **13** 333
- [ 6 ] Plazaolat F , Seitsonen A P , Puska M J 1994 *J. Phys. : Condens. Matter* **6** 8809
- [ 7 ] Shimotomai M , Iwata T , Takahashi T , Doyama M 1983 *J. Phys. Soc. Jpn* **52** 694
- [ 8 ] Puska M J , Nieminen R M 1994 *Rev. Mod. Phys.* **66** 3
- [ 9 ] Barbiellini B , Puska M J , Korhonen T , Harju A , Torsti T , Nieminen R M 1995 *Phys. Rev. B* **53** 16201
- [ 10 ] Onitsuka T , Ohkubo H , Takenaka M , Tsukuda N , Kuramoto E , J 2000 *Nucl. Mater* **283** 922
- [ 11 ] Dannefaer S , Zhu W , Bretagnon T , Kerr D 1996 *Phys. Rev. B* **53** 1979
- [ 12 ] Jean Y C , Lu X , Lou Y , Bharathi A , Sundar C S , Lyu Y 1992 *Phys. Rev. B* **45** 12126
- [ 13 ] Kristiak J , Kristiaková K , Sausa O 1994 *Phys. Rev. B* **50** 2792
- [ 14 ] Ito Y , Suzuki T 1999 *Phys. Rev. B* **60** 15636

## Analysis of positron annihilation in carbon allotropes<sup>\*</sup>

Chen Xiang-Lei<sup>†</sup> Kong Wei Weng Hui-Min Ye Bang-Jiao

( Department of Modern Physics , University of Science and Technology of China , Hefei 230026 , China )

( Received 13 September 2007 ; revised manuscript received 27 September 2007 )

### Abstract

Superposed-neutral-atom model and the finite-difference method ( SNA-FD ) are used to calculate the positron annihilation lifetime in graphite , diamond and C60. We find that in graphite with laminar structure , the main place where the positron exists and annihilation takes place is the space between graphite layers. Positron lifetime of graphite is calculated to be 208 ps , which agrees with the published experimental result. In diamond , the main place where positron exists and annihilation takes place is the space between carbon atoms. Positron lifetime of diamond is calculated to be 115.0 ps , which agrees with the published experimental result. In C60 with a fcc structure , the main area where positron exists is the space near the spherical molecule shell of C60 and the space between molecules. The main area where positron annihilation takes place is the space between molecules. Positron lifetime of C60 is calculated to be 352 ps , which falls in the range of positron lifetime of C60 published in literature.

**Keywords** : graphite , diamond , C60 , positron lifetime

**PACC** : 7870B , 6100 , 6148

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant Nos. 10475072 , 10675115 , 10675114 ).

<sup>†</sup> E-mail : xlchen5@mail.ustc.edu.cn