第 45 卷 第 8 期 1996 年 8 月
1000-3290/96/45(08)/1287-05

物 理 学 报
ACTA PHYSICA SINICA

Vol. 45, No. 8, August, 1996
©1996 Chin. Phys. Soc.

Fullerenes 磁化率的各向异性特性研究*

姜宗福 杨丽佳

(国防科技大学应用物理系,长沙 410073)

(1995 年 3 月 25 日收到;1995 年 11 月 15 日收到修改稿)

采用规范不变分子轨道理论给出磁化率的计算公式,对 C_{60}, C_{70}, C_{76}, C_{78}, C_{82} 和 C_{84} 等 π 电子的磁化率进行了计算.计算结果显示出富勒烯(Fullerene)有较大的抗磁磁化率,并且具有椭球形状的富勒烯,如 C_{70}, C_{76} 等的抗磁磁化率表现出明显的各向异性特性.

PACC: 3640; 7530G

1 引 言

纯碳原子团簇(Fullerenes),特别是其典型代表 C_{60},自从被发现以来就受到了广泛的关注.理论计算表明[1],C_{60} 的 HOMO(h_u)和 LUMO(t_u)的能隙为 0.757β,平均每个碳原子的共振能为 0.553β,这显示出 C_{60} 具有很好的芳香性质,平面芳香分子一般都具有显著的抗磁磁化率特性.直观上看,C_{60} 有 60 个 π 电子形成一个大共轭 π 键,它们在 C_{60} 的笼子内外形成较为自由运动的电子气海洋,因此 C_{60} 的 π 电子应表现出非寻常的磁学特性[2].从而引起了人们对 C_{60} 等 Fullerenes 的磁化率的研究[3—7].最初 Elser 等[3] 和 Pasquarelle 等[4] 在 London 环流理论的基础上,分别对 C_{60} 和 C_{70} 的磁化率和化学位移进行了计算.他们的计算结果显示,C_{60} 中的五边形中的环流是顺磁环流,六边形中的是抗磁环流,由于这两种环流相互削弱的效果,C_{60} 总的抗磁磁化率比较小.这里,London 理论只包含了键之间的环流即键级对磁化率的贡献.

我们曾采用规范不变分子轨道方法给出了磁化率的计算公式,该公式中包括了电荷级和键级对磁化率的贡献,并对 C_{60} 和 C_{70} 的磁化率进行计算,计算结果与实验比较符合[5].文中还将应用该方法对 C_{76}, C_{78}, C_{82}, C_{84} 等 Fullerenes 的磁化率进行计算,并研究在外磁场取不同方向时这些分子的磁化率特性.首先将就规范不变分子轨道方法作简单的描述,然后给出计算结果.

2 规范不变分子轨道理论

由 n 个原子和 N 个电子组成的分子系统,在恒定外磁场中单电子运动方程为

$$\left[\frac{1}{2m}\left(-\mathrm{i}\hbar\nabla+\frac{e}{c}\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r})\right)^2+V(\boldsymbol{r})\right]\psi_n=E_n\psi_n, \tag{1}$$

* 国家自然科学基金资助的课题.

式中 m 和 e 分别为电子质量和电量，c 为光速，$V(\boldsymbol{r})$ 为分子中所有原子核和其余 N－1 个电子对该电子的相互作用势，ψ_n 为分子轨道波函数，E_n 为轨道能量，$\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r})=(1/2)\boldsymbol{H}\times\boldsymbol{r}$ 为磁矢势. 在规范变换下，Schrödinger 方程的形式不变. 为了满足这个条件，分子轨道可用规范不变原子轨道线性组合来表示[5]，

$$\psi_n = \sum_i c_i^n \Phi_i, \tag{2}$$

式中

$$\Phi_i = \exp\left(-\frac{\mathrm{i}e}{\hbar c}\boldsymbol{A}_i\cdot\boldsymbol{r}_i\right)\varphi_i. \tag{3}$$

上二式中 i 表示第 i 个原子，φ_i 为该原子的原子轨道(一般为 p 轨道)，$\boldsymbol{A}_i=\boldsymbol{A}(\boldsymbol{R}_i)$，$\boldsymbol{r}_i=\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_i$，$\boldsymbol{R}_i$ 为第 i 个原子核的坐标. 将(1)式等号两边乘上 ψ_n^* 并对空间积分，得到分子轨道能量表达式

$$E_n = \sum_{ij}(c_i^n)^* c_j^n\left[\mathscr{H}_{ij}^0 + \frac{e^2}{2mc^2}\langle\varphi_i|\boldsymbol{A}^2(\boldsymbol{r}_i)|\varphi_j\rangle\right] \times\exp\left[\frac{\mathrm{i}e}{\hbar c}(\boldsymbol{A}_i-\boldsymbol{A}_j)\cdot\bar{\boldsymbol{r}}\right], \tag{4}$$

式中 $\mathscr{H}_{ij}^0=\langle\varphi_i|\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\boldsymbol{r})\right]|\varphi_j\rangle$，$\bar{\boldsymbol{r}}=\frac{1}{2}(\boldsymbol{R}_i+\boldsymbol{R}_j)$. 在推导上式中，还利用了如下近似

$$\int\varphi_i^*\hat{\boldsymbol{F}}\varphi_j\exp\left[\frac{\mathrm{i}e}{\hbar c}(\boldsymbol{A}_i-\boldsymbol{A}_j)\cdot\boldsymbol{r}\right]\mathrm{d}\boldsymbol{r} \approx\exp\left[\frac{\mathrm{i}e}{\hbar c}(\boldsymbol{A}_i-\boldsymbol{A}_j)\cdot\bar{\boldsymbol{r}}\right]\int\varphi_i^*\hat{F}\varphi_j\mathrm{d}\boldsymbol{r}. \tag{5}$$

这是因为只有在两个原子 i 和 j 连线的中点附近，原子轨道波函数 φ_i 和 φ_j 才有较大的重叠，所以可将(5)式等号左边积分中的相因子近似地取 $\boldsymbol{r}=\bar{\boldsymbol{r}}$ 处的值.

为了运算方便，定义

$$\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}) = \frac{H}{2}\hat{\boldsymbol{H}}\times\boldsymbol{r} = \frac{H}{2}\hat{\boldsymbol{A}}, \tag{6}$$

式中 H 为磁场的大小，$\hat{\boldsymbol{A}}=\hat{\boldsymbol{H}}\times\boldsymbol{r}$ 为磁场单位矢量 $\hat{\boldsymbol{H}}$ 与位置矢量 $\boldsymbol{r}$ 的叉乘. 简单的运算可以证明

$$(\boldsymbol{A}_i-\boldsymbol{A}_j)\cdot\bar{\boldsymbol{r}} = \frac{H}{2}S_{ij}, \tag{7}$$

式中 S_{ij} 为原子 i，j 和坐标原点所构成的三角形面积矢量在磁场方向上的投影. 它为一代数量，当键 $i\to j$ 为右手螺旋绕磁场矢量时，S_{ij} 为正；反之为负. 利用(6)和(7)式，轨道能量表达式(4)可写成

$$E_n = \sum_{ij}(c_i^n)^* c_j^n\left[\mathscr{H}_{ij}^0 + \frac{e^2H^2}{8mc^2}\langle\varphi_i|\hat{A}^2(\boldsymbol{r}_i)|\varphi_j\rangle\right] \times\exp\left[\mathrm{i}eHS_{ij}/2\hbar c\right]. \tag{8}$$

一般实验室磁场小于 10T，富勒烯(对 $n<90$)的平均半径小于 1nm，所以有 $\left|eHS_{ij}/\hbar c\right|<$

10^{-2}. 可以将(8)式中的相因子按幂级数展开,再代入(8)式,只保留到 H 的二次项,并注意到 $S_{ij}=-S_{ji}$,含有 S_{ij}的一次项对 i 和 j 求和时将为零. 最后求得分子的感生磁矩 $\mu_n=-\frac{\partial E_n}{\partial H}$所产生的总的磁化率为

$$\chi=\sum_n\frac{\mu_n}{H}=\sum_{ij}P_{ij}\left[\frac{e^2\mathscr{H}_{ij}^0S_{ij}^2}{4\hbar^2c^2}-\frac{e^2}{4mc^2}\langle\varphi_i|\hat{A}^2(\boldsymbol{r}_i)|\varphi_j\rangle\right]. \tag{9}$$

上式中取和号$\sum_n$表示对所有占据态求和,$P_{ij}=\sum_n(c_i^n)^*c_j^n$,当 $i=j$ 时,$P_{ii}=\sum_n|c_i^n|^2$ 表示分子中每个轨道的电子在原子 i 处的概率之和,即电荷级;当 $i\neq j$ 时,P_{ij}表示分子中每个轨道的电子在原子 i 与 j 之间的概率之和,即键级. 所以(9)式所给出的磁化率是来自两个方面的贡献,一个方面是来自局域在分子中各原子附近的电荷级对磁化率的贡献;另一个方面是来自在各原子之间的键级对磁化率的贡献,它反映了分子中电子环流对磁化率的贡献.

当只有一个原子情况时,(9)式退化为

$$\chi=-\frac{e^2}{4mc^2}\sum_i\langle\varphi_i|\hat{A}^2(\boldsymbol{r}_i)|\varphi_i\rangle=-\frac{e^2}{4mc^2}\sum_i\langle x_i^2+y_i^2\rangle. \tag{10}$$

上式就是原子的抗磁磁化率公式,这里我们假设磁场沿 z 轴.

3　Fullerenes 的 π 电子的磁化率

将上节中给出的规范不变分子轨道理论应用于某些 Fullerenes 的 π 电子磁化率的计算. 这些 Fullerenes 分子是 C_{60}, C_{70}, D_2-C_{76}, C_{2v}-和 D_3-C_{78}, C_2-C_{82}以及 D_2-和 D_{2d}-C_{84}. 这些富勒烯已在实验中分离出来了,其结构也已被核磁共振等实验所证实[8—10]. 为了计算方便,对每一个富勒烯分子的键积分 $\mathscr{H}_{ij}^0$视为相同的 β 值. β 与分子的构形有关. 我们采用由第一性原理计算给出的能隙值[11]来拟合 β 值. 取磁场 $H=0$ 时求得的线性组合系数 $\{c_i^n\}$ 作为零级近似解,用作(2)式中的线性组合系数. 原子轨道取为 p 轨道 $\varphi_i=\pi^{-1/2}\xi^{5/2}(z_i/a_0)\exp(-\xi r_i/a_0)$. 一般情况下,当原子 i 与 j 非键连时,φ_i 与 φ_j 只有很小的重叠,所以在计算中将原子 i 与 j 非键连的贡献忽略. 最后得到计算结果如表 1 所示,表 1 中的磁化率单位 cgs ppm 为一无量纲单位,它表示 10^{-6}/克分子. 表 1 中平行符号// 表示磁场方向沿这些分子的长轴方向. 表 1 中第 2 列给出的是拟合键积分 β 值;第 3 列是电荷级($i=j$)对磁化率的贡献;第 4 列是键级($i\neq j$, i 与 j 键连)对磁化率的贡献;第 5 列是第 3 与 4 列之和,即 π 电子的总的磁化率. 从表 1 的第 3 列可看出,电荷级对磁化率的贡献随着碳原子数基本上是线性变化的. 这是由于电荷级的磁化率是局域在各原子处的电子密度的贡献. 显然它应表现出加和性. 从表 1 的第 4 列可看到,键级对磁化率的贡献随碳原子数增加而比较快的增大. 这是由于键级反映了 π 电子的共有化运动性质. 对不同数目和不同构形的富勒烯,π 电子的共有化运动程度不同. 这种差异应该是由于 σ 键与 π 键相互作用的不同而产生的. 关于富勒烯不同构形中的 σ 电子与 π 电子之间的相互作用性质还有待进一步的研究[12].

表1 富勒烯π电子的抗磁磁化率 平行符号//表示磁场方向沿分子的长轴方向，χ_1 和 χ_2 分别表示电荷级和键级对磁化率的贡献；χ 为 χ_1 和 χ_2 之和，$\Delta\chi$ 表示外磁场平行长轴和垂直长轴时π电子磁化率的差值；表中磁化率单位为 cgs ppm.

	β/eV	$-\chi_1$	$-\chi_2$	$-\chi$	$\Delta\chi$
I_h-C_{60}	2.07	41	45	86	0.2
D_{5h}-C_{70}(//)	2.7	49	167	216	15.4
D_2-C_{76}(//)	2.6	57	262	319	32.4
D_{2v}-C_{78}(//)	2.5	65	248	313	13.5
D_3-C_{78}(//)	2.46	65	242	316	38.8
C_2-C_{82}(//)	2.24	68	302	370	11.2
D_{2d}-C_{84}(//)	2.7	76	350	426	14.8
D_{2d}-C_{84}(//)	2.71	76	360	437	18.7

表1中最后一列给出了一些富勒烯的磁化率的两个方向的差值. 对于 C_{60}，它的几何形状接近于球形，它的磁化率与外磁场的取向基本无关. 对于 D_{5h}-C_{70}，D_2-C_{76}，C_{2v}-和 D_3-C_{78}，C_2-C_{82}，以及 D_2-和 D_{2d}-C_{84}[6—9]这些分子，它们的几何形状明显地偏离球状，近似于椭球形. 计算结果表明，当外磁场分别平行长轴和垂直长轴时，π电子的磁化率有明显的差异，表1中最后一列给出了这些富勒烯的π电子磁化率的差值. 从这一列可看出这些富勒烯的磁化率有明显的各向异性特性.

4 结 论

我们应用规范不变原子轨道线性组合理论，通过求出在外磁场中分子轨道的能量表示式，给出了计算富勒烯的π电子磁化率的一般公式. 对 C_{60}，C_{70}，D_2-C_{76}，C_{2v}-和 D_3-C_{78}，C_2-C_{82}以及 D_2-和 D_{2d}-C_{84}的π电子磁化率进行了计算. 计算结果表明，这些分子中键级对磁化率的贡献随碳原子数增加并非线性的增大. 计算结果还显示，对于一些具有椭球形的富勒烯如 C_{70}，C_{76}等等，它们的磁化率表现出明显的各向异性特性.

[1] W. Weltner *et al.*, *Chem. Rev.*, **89**(1989), 1713.
[2] H. W. Kroto *et al.*, *Nature*, **318**(1985), 162.
[3] V. Elser and R. C. Haddon, *Nature*, **325**(1987), 792; *Phys. Rev.*, **A36**(1987), 4579.
[4] A. Pasquarelle, M. Schlüter and R. C. Haddon, *Science*, **257**(1992), 1660; *Phys. Rev.*, **A47**(1993), 1783.
[5] Jiang Zongfu, *Chinese Science Bullutin*, **39**(1994), 989; 科学通报, **38**(1993), 1465.
[6] R. C. Haddon *et al.*, *Nature*, **350**(1991), 46.
[7] R. S. Ruoff, D. Beach, J. Cuomo and T. McGuire, *J. Phys. Chem.*, **95**(1991), 3457.
[8] R. Ettl *et al.*, *Nature*, **353**(1991), 149.
[9] F. Diederich *et al.*, *Science*, **254**(1991), 1768.
[10] K. Kickucki *et al.*, *Nature*, **357**(1992), 142.
[11] B. L. Zhang, C. E. Wang and K. M. Ho, *Chem. Phys. Lett.*, **193**(1992), 225.
[12] R. C. Haddon, *Science*, **261**(1993), 1545.

THE DIAMAGNETIC ANISOTROPY OF FULLERENES

JIANG ZONG-FU　YANG LI-JIA

(*Department of Applied Physics, National University of Defence Technology, Changsha* 410073)

(Received 25 March 1995; revised manuscript received 15 November 1995)

ABSTRACT

The expression for the diamagnetic susceptibility derived using gauge invariant molecule orbital is applied to the calculation of π eletcrons of C_{60}, C_{70}, C_{76}, C_{78}, C_{82} and C_{84}. The numerical results show that the fullerenes have large diamagnetic susceptibility, and that the diamagnetic susceptibility of some fullerenes, such as C_{70} and C_{76} etc., has remarkable anisotropy.

PACC: 3640; 7530G