

C₆₀晶体中分子取向性的研究

沈震宇 叶 令

复旦大学物理系, 上海 200433

1992 年 5 月 28 日收到

本文用集团模型计算 C₆₀晶体的结合能, 考察晶体原胞中四个不等价分子之间的相对取向变化时晶体结合能的相应变化. 认为低温下 C₆₀晶体的有序化结构在能量上是不简并的, 存在一个使能量最低的分子相对取向.

PACC: 6150J; 6150E; 6150L

一、引 言

C₆₀的发现已经引起了物理、化学和材料等学科中许多研究者的兴趣. 根据¹³C 的核磁共振研究^[1,2], C₆₀晶体在室温下分子各向同性地旋转着. 接着, 高分辨率的同步辐射 X 射线粉末衍射实验^[3]等又发现, 在 249 ± 1K 下, C₆₀分子取向变得有序化. 晶体从室温的面心立方(fcc)相到低温的简单立方(sc)相之间有一个相变存在. 所谓 sc 相, 是指在原来一个 fcc 晶胞格点上的 C₆₀分子现在有四种不同的确定取向. 每一种取向的 C₆₀分子构成一个 sc 子晶格, 而整个晶体则是由四个子晶格套构而成的. 目前 C₆₀分子在晶体中的取向问题是大家感兴趣的焦点之一.

本工作从理论上探讨在基态情况下, 晶体的稳定性和 C₆₀分子之间的相对取向究竟有何关系.

二、分子相互作用势的选取

根据定域密度泛函第一性原理的计算^[4]得知, C₆₀分子之间的相互作用势在平衡位置附近有类似于 Lennard-Jones 势的形式, 所以将 *a, b* 两分子间的相互作用势写为

$$V_{ab}(\mathbf{r}) = \sum_i \sum_j \left\{ -\frac{A}{d_{ij}(\mathbf{r})^6} + \frac{B}{d_{ij}(\mathbf{r})^{12}} \right\}, \quad (1)$$

其中 *i, j* 分别为 *a, b* 分子中的 C 原子, *r* 为两分子中心的距离, *d_{ij}(r)* 为 *i, j* 原子间的距离. *A, B* 为常数. 计算表明分子势(1)式也有类似于 Lennard-Jones 势的形式. 由此可计算晶体的总能为

$$U = \frac{1}{2} \sum_a \sum_{b(b \neq a)}^{N-1} V_{ab} = \frac{N}{2} \sum_{b(b \neq a)}^{N-1} V_{ab}. \quad (2)$$

由于 C₆₀分子是一个截顶的正二十面体, 60 个 C 原子位于顶点上(见图 1). 因此分子势(1)式体现出了方向上的差别, 可以用来研究相邻分子间作用势随分子取向的变化关

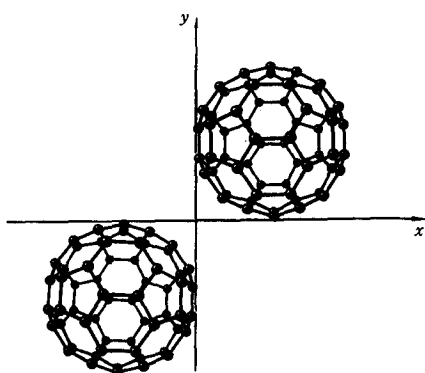


图1 面心立方结构(fcc相)中,位于(0,0,0)和(1/2,1/2,0)的两个C₆₀分子的取向关系

系. 如果近似C₆₀分子为球状,设60个C原子在球面上均匀分布,根据这种分子势,计算得到的晶体弹性模量^[5]与实验值符合得很好,这是在极限情况下对(1)式的验证.

三、晶体模型的建立

考虑到晶体在 x, y, z 方向上的对称性,以及分子的实际形状,如果fcc格点上每个C₆₀分子的三个相互垂直的二度轴分别沿三个 $\langle 100 \rangle$ 方向,这就形成了分子取向有序化的面心立方结构(fcc相). 图1显示了(0,0,0)和(1/2,1/2,0)两个分子的取向关系.

现在让位于(0,0,0), (1/2,1/2,0), (1/2,0,1/2)和(0,1/2,1/2)的分子分别绕 $\langle 1,1,1 \rangle$, $\langle 1, \bar{1}, \bar{1} \rangle$, $\langle \bar{1}, \bar{1}, 1 \rangle$ 和 $\langle \bar{1}, 1, \bar{1} \rangle$ 轴旋转相同的角度 $\Phi \neq 0$,就形成了一种由四个简单立方结构套构而成的晶体结构(sc相)^[7].

在晶体内部选取某一分子为中心,在 $\sqrt{3}a_0$ 为半径的范围内(a_0 为C₆₀晶体结构的晶胞边长;对fcc和sc而言, a_0 相同),它包含了87个C₆₀分子,其中27个分子(包括中心分子(0,0,0))同样沿 $\langle 111 \rangle$ 方向旋转. 考虑到选取的体系处于晶体内部,体系周围情况具有平移不变性,在计算中心分子与周围的86个近邻分子间的相互作用能时,这27个分子被认为是完全等价的. 然后分别以(1/2,1/2,0), (1/2,0,1/2), (0,1/2,1/2)分子为中心,依次计算各自与其86个近邻分子间的相互作用. 在所选取的87个分子的集团中,与(1/2,1/2,0), (1/2,0,1/2), (0,1/2,1/2)分子等价的各有20个分子,这样得到体系的总能为

$$U = \frac{1}{2} (27 \sum_{b \neq 1}^{87} V_{1b} + 20 \sum_{b \neq 2}^{87} V_{2b} + 20 \sum_{b \neq 3}^{87} V_{3b} + 20 \sum_{b \neq 4}^{87} V_{4b}). \quad (3)$$

将分子势(1)式代入(3)式

$$U = \frac{1}{2} (-Ad_6 + Bd_{12}) \quad (4)$$

其中

$$\begin{aligned} d_6 &= 27 \sum_{b \neq 1}^{87} \sum_i^{60} \sum_j^{60} \frac{1}{d_{ij}(\mathbf{r})^6} + 20 \sum_{b \neq 2}^{87} \sum_i^{60} \sum_j^{60} \frac{1}{d_{ij}(\mathbf{r})^6} + 20 \sum_{b \neq 3}^{87} \sum_i^{60} \sum_j^{60} \frac{1}{d_{ij}(\mathbf{r})^6} \\ &+ 20 \sum_{b \neq 4}^{87} \sum_i^{60} \sum_j^{60} \frac{1}{d_{ij}(\mathbf{r})^6}, \\ d_{12} &= 27 \sum_{b \neq 1}^{87} \sum_i^{60} \sum_j^{60} \frac{1}{d_{ij}(\mathbf{r})^{12}} + 20 \sum_{b \neq 2}^{87} \sum_i^{60} \sum_j^{60} \frac{1}{d_{ij}(\mathbf{r})^{12}} + 20 \sum_{b \neq 3}^{87} \sum_i^{60} \sum_j^{60} \frac{1}{d_{ij}(\mathbf{r})^{12}} \\ &+ 20 \sum_{b \neq 4}^{87} \sum_i^{60} \sum_j^{60} \frac{1}{d_{ij}(\mathbf{r})^{12}}. \end{aligned}$$

分子的平均结合能为

$$\bar{u} = \frac{U}{87}. \quad (5)$$

对于 fcc 相

$$d_6 = 87 \sum_{b \neq 1}^{87} \sum_i^{60} \sum_j^{60} \frac{1}{d_{ij}(\mathbf{r})^6},$$

$$d_{12} = 87 \sum_{b \neq 1}^{87} \sum_i^{60} \sum_j^{60} \frac{1}{d_{ij}(\mathbf{r})^{12}}.$$

(4)式与(2)式等价

四、结果与讨论

选取不同的 φ 值, 计算在平衡位置附近, 分子的平均结合能和晶格常数间的关系. 结果列于图 2 中, 其中系数 $A=29.42 \times 10^{-60} \text{erg} \cdot \text{cm}^6$, $B=54.37 \times 10^{-105} \text{erg} \cdot \text{cm}^{12[5]}$, 因为分子绕三度轴旋转, $\bar{u}(\varphi) = \bar{u}(-\varphi) = \bar{u}(\varphi + \frac{2\pi}{3})$, 所以 φ 的取值范围从 0° 到 60° .

表 1

$\varphi(^{\circ})$	26	28	29	30	32
$d_6(\text{\AA}^{-6})$	23.2144	23.1952	23.1882	23.1830	23.1787
$10^3 \times d_{12}(\text{\AA}^{-12})$	4.5533	4.5284	4.5232	4.5231	4.5380
$\bar{u}_{\text{min}}(\text{eV})$	-1.5640	-1.5667	-1.5670	-1.5665	-1.5632

图 2 表明 $\varphi \neq 0$ 时, 分子的平均结合能比 $\varphi = 0^\circ$ 时小, 平衡时体系的晶格常数也比 $\varphi = 0^\circ$ 时小, 这意味着 C₆₀ 分子取向有序的时候, 其 sc 相比 fcc 相更稳定, 熵更小.

图 2 中各曲线的平衡位置位于 $14.4 \text{\AA}$ 附近, 比实验 $14.2 \text{\AA}$ 略大一点; 能量最小值在 1.5eV 附近, 比实验值 $1.7 \text{eV}^{[6]}$ 稍小些. 这些偏差和我们所取的分子集团大小有限也有关系.

在 $\varphi = 30^\circ$ 附近, 我们进一步寻求使分子平均结合能 $\bar{u}$ 极小的取向, 计算结果列于表 1 中. 结果表明, 当 $\varphi = 29^\circ$ 时, $\bar{u}$ 最小. Sachidanandam 等人计算了衍射强度和取向夹角 φ 间的关系^[7], 得到晶格常数 $a_0 = 14.05 \text{\AA}$, $\varphi = 26^\circ$ 时, 与 Heiney 等人的实验结果^[3]相符很好. $\varphi = 26^\circ$ 与我们计算所得的 29° 相近. 当然, 在我们的计算中, A, B 系数的选取, 体系尺寸的有限性都会带来一定的误差, 但基本结果是与实验相符的, 即低温下 C₆₀ 晶体的结构在能量上是不简并的, 晶体结构的稳定性与 C₆₀ 分子之间的相对取向有关.

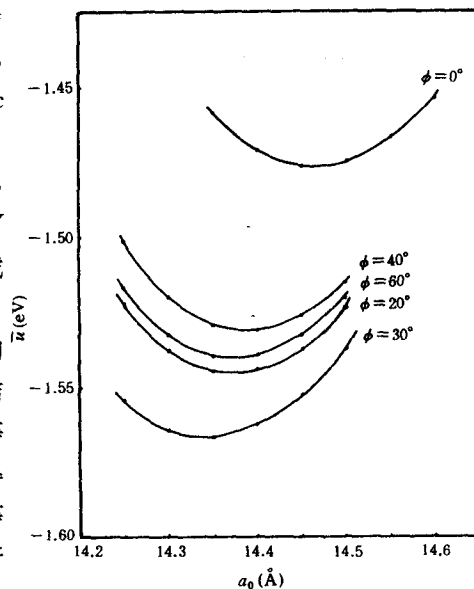


图 2 fcc 相原胞中的四个 C₆₀ 分子各沿不同的 $\langle 111 \rangle$ 轴旋转相同的 φ 角, 形成 sc 相. 对于 87 个分子集团的晶体模型, 取不同的 φ 值, 在平衡位置附近计算得到分子的平均结合能 $\bar{u}$. 结果表明 C₆₀ 的 sc 相比 fcc 相更稳定

- [1] C. S. Yannoni, R. D. Johnson, G. Meijer, D. S. Bethune and J. R. Salem, *J. Phys. Chem.*, **95**(1991), 9.
- [2] R. Tycko, R. C. Haddon, G. Dabbagh, S. H. Glarum, D. C. Douglass and A. M. Muzsca, *J. Phys. Chem.*, **95**(1991), 518; R. Tycko, G. Dabbagh, R. M. Fleming, R. C. Haddon, A. V. Makhija and S. M. Zahurak, *Phys. Rev. Lett.*, **67**, (1991), 1886.
- [3] P. A. Heiney, J. E. Fischer, A. R. McGhie, W. J. Romanow, A. M. Denenstein, J. P. McCauley, Jr. and A. B. Smith, *Phys. Rev. Lett.*, **66**(1991), 2911.
- [4] L. Ye, A. J. Freeman and B. Delley, *Bull. APS*, 024 10, p. 664, (1992).
- [5] L. A. Girifalco, *J. Phys. Chem.*, **95**(1991), 5370.
- [6] C. Pan, M. P. Sampson, Y. Chai, R. H. Hauge and J. L. Margrave, *J. Phys. Chem.*, **96**(1991), 2944.
- [7] R. Sachidanandam and A. B. Harris, *Phys. Rev. Lett.*, **67**(1991), 1467.

A PRELIMINARY STUDY ON THE ORIENTATION OF C₆₀ CLUSTERS IN CRYSTAL

SHEN ZHEN-YU YE LING

Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433

(Received 28 May 1992)

ABSTRACT

An eighty-seven molecule system is used to simulate the C₆₀ crystal. The binding energy of the system is calculated for various relative orientations of the C₆₀ molecules. It is found that the ground state is not a degenerate state with respect to the orientations between molecules. There is an energy minimum when the relative orientation of nearest neighbor C₆₀ molecules take an angle of 29°, which may refer to the ordered state of simple cubic phase at very low temperatures.

PACC:6150J;6150E;6150L