

一类高对称结构碳布基球的 键长和结合能^{*}

刘 磊 林心皓 李郁芬

(复旦大学李政道物理学综合实验室, 复旦大学物理系, 上海 200433)

张建国 崔云龙 朱志远

(中国科学院原子核物理研究所, 上海 201800)

(1995 年 10 月 24 日收到; 1996 年 3 月 19 日收到修改稿)

根据经验性模型势描述碳原子的相互作用, 计算了一类高对称结构碳布基球键长和结合能, 并初步分析了键长和结合能随布基球半径变化的规律。

PACC: 3640

1 引 言

随着 C_{60} 分子(亦称为布基球)稳定而奇异的足球结构的发现^[1], 以及大量合成 C_{60} 技术的发展^[2], 人们对于 C_{60} 各种物理性质进行了大量的研究. 目前, 人们研究的重点逐步扩展到其它更大的布基球和布基洋葱^[3-5]. 由于碳原子系统具有各种奇异的物理化学性质, 对其进行深入的研究, 不仅有助于深入理解有关的物理化学实验现象, 而且也有助于开发各种新型的功能材料. 本文将采用经验性模型势来描述布基球中原子之间的相互作用. 通过优化布基球的总能量, 即通过寻找布基球总能量的极小值来得到布基球的稳定结构. 所得结果与已有的实验值符合得很好.

2 模型势与计算方法

对于我们所考虑的碳原子系统, 首先将其结合能写成两体势和三体势的迭加形式(将碳原子彼此分离到无穷远时的结合能定义为能量零点)

$$E = \sum_{i < j} V^{(2)}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_{i < j < k} V^{(3)}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k), \quad (1)$$

其中 $\mathbf{r}_i$ 表示系统中第 i 个碳原子的位置, $V^{(2)}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ 表示系统中第 i 个碳原子与第 j 个碳原子之间的两体相互作用势, $V^{(3)}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k)$ 则表示系统中第 i 个碳原子、第 j 个碳原子与第 k 个碳原子之间的三体相互作用势. $V^{(2)}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ 和 $V^{(3)}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k)$ 则具体地采用 TLHT^[6] 形式

^{*} 国家自然科学基金资助的课题.

$$V^{(2)}(\boldsymbol{r}_i, \boldsymbol{r}_j) = \exp(q_1 - q_2 r_{ij}) - q_3 \{1/2 - \arctan[q_4(r_{ij} - q_5)]/\pi\}^{12}, \quad (2)$$

$$V^{(3)}(\boldsymbol{r}_i, \boldsymbol{r}_j, \boldsymbol{r}_k) = Z \exp\{-b^2(r_{ij}^2 + r_{jk}^2 + r_{ki}^2)\} \\ \times \{p + (\cos \theta_{i,jk} + h)(\cos \theta_{j,ki} + h)(\cos \theta_{k,ij} + h)\}, \quad (3)$$

其中 r_{ij} 表示系统中第 i 个原子与第 j 个原子之间的距离, $\theta_{i,jk}$ 表示第 i 个原子对第 j 和第 k 个原子所张成的夹角. 式中 $q_1, q_2, q_3, q_4, q_5, Z, h, p, b$ 等系数可通过拟合表 1 中的实验值^[7-10]而得到. 本文所采用的参数值列于表 2.

表 1 用于确定模型势参数的实验值及其相应的模拟值

物理量		实验值	模拟计算值
C ₂	键长/nm	0.12425 ^[7]	0.12907
	结合能/eV	-6.21 ^[7]	-6.214
	力常数/eV·nm ⁻²	7598 ^[7]	7041
石墨	结合能/eV	-7.427 ^[8]	-7.597
	元胞尺寸/nm		
	<i>a</i>	0.24508 ^[9]	0.24508
	<i>c</i>	0.67076 ^[9]	0.69744
金刚石	结合能/eV	-7.408 ^[8]	-7.126
	元胞尺寸/nm		
	<i>a</i>	0.35668 ^[10]	0.37577

表 2 两体部分和三体部分相互作用参数

两体部分	三体部分
$q_1 = 10.149804$	$Z = 20.0 \text{ eV}$
$q_2 = 79.36986/\text{nm}$	$h = 0.205$
$q_3 = 261.527033 \text{ eV}$	$p = 1.304$
$q_4 = 5.27263/\text{nm}$	$b = 5.88/\text{nm}$
$q_5 = 0.3071221$	

这样,对于一给定的碳原子系统,(1)–(3)式可方便地给出其总能量.改变碳原子系统中各碳原子的位置,则系统总能量随之改变.显然,系统的稳定结构对应于系统总能量的极小值,因此可通过优化系统的总能量,即通过寻找系统总能量的极小值来得到系统的稳定结构.本文采用 Powell 方法来优化碳原子系统的总能量,从而得到其稳定结构.在优化其总能量的过程中,允许单键(长键)和双键(短键)的键长各自独立自由地变化.值得指出的是,较大的布基球的单键(或双键)并不都是完全等价的.不等价的单键(或双键)的键长之间可能会有微小的差别.但进一步考虑这种微小的修正,不会影响本文的定性结论.

由表 1 可见,对于各种具有不同杂化特征的碳原子系统,根据本文模型势所得到的结果在总体上与相应的实验值符合得很好.根据本文模型势,预期 C_{*n*} ($n=2, 3, \cdots, 5$) 为线性结构, C_{*n*} ($n=6, 7, \cdots, 22$) 为环形结构,与文献报道的结果是一致的.对于 C₆₀, 本文所得到的长键和短键的键长分别为 0.1467, 0.1404 nm, 与相应的实验值^[11] 0.1458, 0.1401 nm 比较, 两者符合在千分之几的精度内. 这些结果在一定程度上保证了本文计算数据的可靠性.

3 布基球的键长与结合能

本文所考虑的一类高对称结构的碳布基球, 它的各原子的位置, 可通过如下构成方法确定^[5]: 如图 1 所示, 在一个单层的蜂窝状石墨上, 选一正六边形中心为 (0, 0), 它的一个近邻的六边形中心为 (1, 0), 而与 (0, 0), (1, 0) 都相邻的六边形中心为 (0, 1). 定义从 (0, 0) 到 (1, 0) 的矢量为 **a**, 从 (0, 0) 到 (0, 1) 的矢量为 **b**, 则从 (0, 0) 到任一六边形中心点的矢量可以表示为 *m***a** + *n***b** (*m, n* 为整数). 以 *m***a** + *n***b** 为边做一正三角形 Δ(*m, n*), 将该三角形 Δ(*m, n*) 贴到正 20 面体的每一个面上(正 20 面体的大小可调整以使其每个面的大小

与 $\Delta(m, n)$ 相同), 就得到了一个布基球, 其结构由 m, n 决定并满足 I 对称性(如 $m = n$, 或 $n = 0$, 则满足 I_h 对称性), 所含原子数为 $20(m^2 + mn + n^2)$. 这样得到的布基球的键长都是相等的, 但一般地说, 布基球中单键和双键的键长是不等的. 为了得到有长短键区别的布基球, 可将蜂窝状网格画成由单双键相间的六边形组成, 其中与每个碳原子相连的为两个单键一个双键. 于是存在三种不同的六边形, 如图 1 所示. 取一全部由单键组成的六边形中心为 $(0, 0)$ (这是由于在构成布基球时, $(0, 0)$ 点为正 20 面体的顶点, 它周围的键对应于布基球的五边环的键, 应为单键), 然后采用与上述单一键长相同方法, 则可构成相应的有单双键区别的布基球.

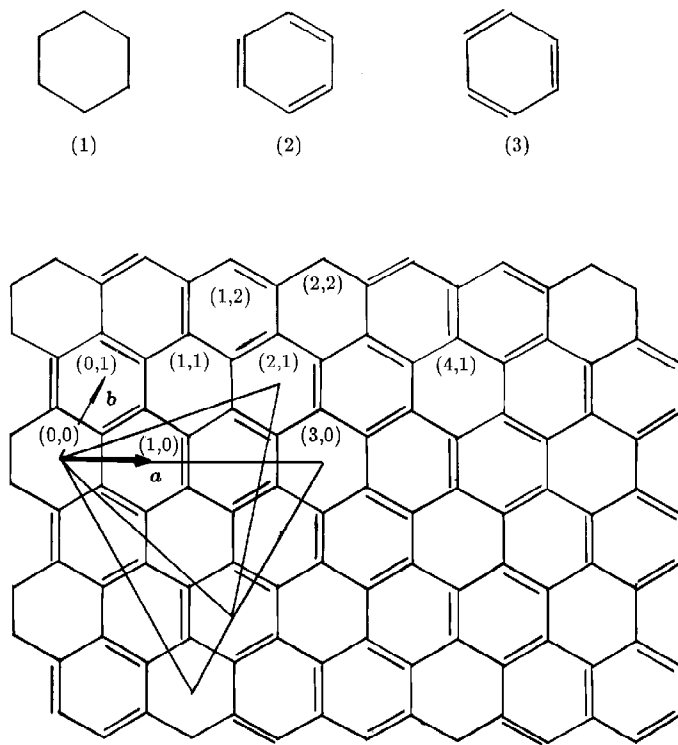


图 1 含单双键布基球的构成示意图

对于用上述方法构成的布基球, 给定参数 m, n 以及单键长 R_t 和双键长 R_s , 则其结构唯一确定. 将 R_t, R_s 作为参数, 对能量进行优化, 就得到相应的稳态结构的 R_t, R_s , 以及相应的结合能. 本文对于 $n = 0$ 系列和 $n = m$ 系列, 进行了系统的计算, 所得结果列于表 3 和表 4. 其中结合能 ϵ 与参数 m 之间近似存在如下经验关系:

$$\epsilon = a + b/m + c/m^2, \quad (4)$$

式中 $a = 7.397 \text{ eV}$ 为单层石墨的结合能, b, c 为参数, 可通过拟合表 3 或表 4 中的计算结果而得. 拟合结果列于表 5. 图 2 展示了结合能 ϵ 随参数 m 的变化规律, 其中三角形的点为计算值, 曲线由本文所得到的经验公式(4)所决定.

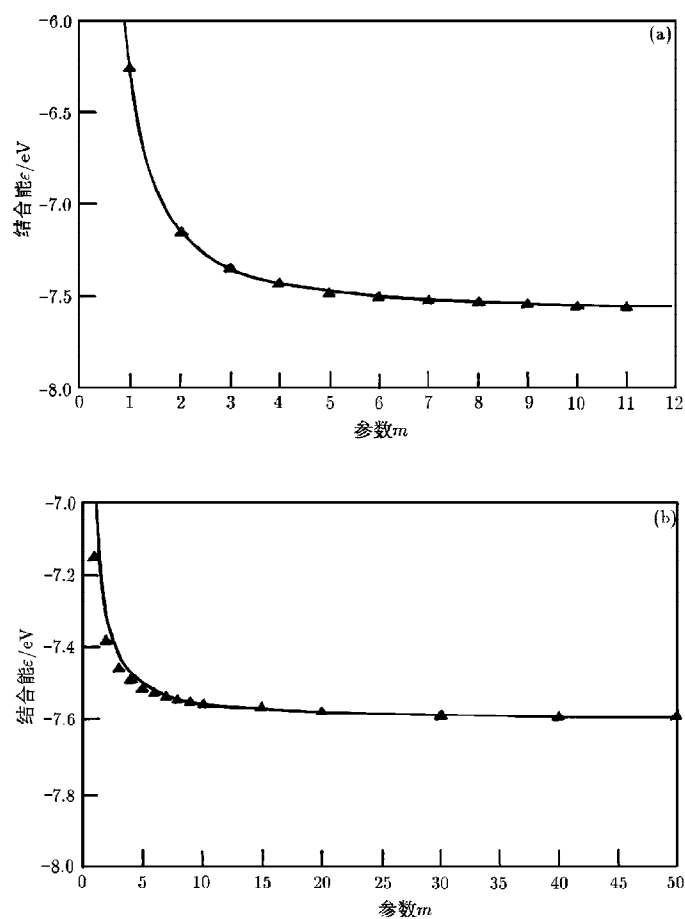


图2 结合能随参数 m 的变化 (a) $n=0$; (b) $m=n$

表3 $n=0$ 系列布基球的键长和结合能

m	原子数	R_t/nm	R_s/nm	ϵ/eV
1	20	0.15180	0.15180	-6.2629
2	80	0.14460	0.14430	-7.1532
3	180	0.14365	0.14219	-7.3479
4	320	0.14266	0.14252	-7.4278
5	500	0.14235	0.14225	-7.4702
6	720	0.14226	0.14190	-7.4960
7	980	0.14205	0.14195	-7.5130
8	1280	0.14195	0.14190	-7.5251
9	1620	0.14193	0.14178	-7.5340
10	2000	0.14183	0.14180	-7.5409
11	2420	0.14179	0.14176	-7.5463

表4 $m=n$ 系列布基球的键长和结合能

m	原子数	R_t/nm	R_s/nm	ϵ/eV
1	60	0.14674	0.14035	-7.1456
2	240	0.14412	0.14091	-7.3768
3	540	0.14325	0.14110	-7.4498
4	960	0.14281	0.14117	-7.4856
5	1500	0.14255	0.14122	-7.5069
6	2160	0.14237	0.14126	-7.5210
7	2940	0.14224	0.14129	-7.5311
8	3840	0.14214	0.14130	-7.5386
9	4860	0.14207	0.14132	-7.5444
10	6000	0.14201	0.14133	-7.5491
15	13500	0.14182	0.14137	-7.5630
20	24000	0.14173	0.14139	-7.5700
30	54000	0.14164	0.14141	-7.5770
40	96000	0.14159	0.14142	-7.5804
50	150000	0.14156	0.14142	-7.5825

表 5 $n=0$ 和 $m=n$ 系列布基球结合能经验公式参数值

	a/eV	b/eV	c/eV
$n=0$	-7.597	0.467	0.859
$m=n$	-7.597	0.160	0.359

4 讨 论

从图 1 中看出,存在三种构形的六边形.其中(2),(3)从本质上说都是由单双键相间构成并且是镜像对称的,(1)是由单键构成(原点(0,0)处的六边形即是这种).从图 1 中可以看出,这类由单键构成的六边形的 m, n 满足 $m-n=3k(k=0, \pm 1, \pm 2, \dots)$ 的规律.因此,对于 $m-n=3k$ 的三角形(m, n),如(3,0),由于其三个顶点所处六边形相同,所构成的布基球符合 I 对称性,所以相对稳定一些.而对于 $m-n \neq 3k$,如(2,1),其三个顶点所处六边形不相同,显然所构成的布基球不符合 I 对称性,不利于单双键的形成,而处于角上的原子由于五边环的影响,要求有单双键的区别,由此产生矛盾,所以相对不稳定.因此对应于 $m-n=3k$ 的布基球应较稳定些.有趣的是,这里所说的单键和双键在本质上是由布基球中价电子的状态所决定的,因此 $m-n=3k$ 和 $m-n \neq 3k$ 这两类结构的本质区别,必然会反映到它们的电子结构上.事实上, $m-n=3k$ 时,其布基球电子结构为宽带隙半导体型,而 $m-n \neq 3k$ 时,其布基球电子结构为金属或准金属型^[5].根据最近的飞行时间质谱结果, C_{80} (对应于 $m=2, n=0$)不易形成,而 C_{180} (对应于 $m=3, n=0$)较容易形成^[12].与上述分析是一致的.

从表 4 中可以看出,随原子数目增大, R_t 与 R_s 之间的区别越来越小,并都向石墨的键长靠近.同时,能量也愈发趋近于石墨.这是由于随着原子数目的增大,处于五边环的 60 个原子占总原子数的比例越来越小,正 20 面体各面中间的原子就起了主导作用.由于正 20 面体不断扩大,处于面中间的原子数目增大,且受角上原子影响减小,这些原子构成趋近于大平面上的石墨,于是长短键区别减小,且能量也趋近石墨.

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl and R. E. Smalley, *Nature*, **318**(1985), 162.
- [2] W. Kratschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos and D. Huffman, *Nature*, **347**(1990), 354.
- [3] H. W. Kroto and K. McKay, *Nature*, **331**(1988), 328.
- [4] L. D. Lamb *et al.*, *Science*, **255**(1992), 1413.
- [5] 王志坚、韩汝珊、曹志良、李文铸, *中国科学(A 辑)*, **24**(1994), 1177.
- [6] T. Takai, C. Lee, T. Halicioglu and W. A. Tiller, *J. Phys. Chem.*, **94**(1990), 4480.
- [7] K. P. Huber, G. Herzberg, *Constants of Diatomic Molecules*(Van Nostrand Reinhold, New York, 1979).
- [8] R. Hultgren, P. D. Desai, D. T. Hawkins, M. Gleiser, K. K. Kelly and D. D. Wagman, *Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Elements* (American Society for Metals, Metals Park OH, 1973).
- [9] N. B. Brand, S. M. Chudinov, Y. G. Ponomarev, *Semimetals: Graphite and its Compounds*(North-Holland, New York, 1988).
- [10] R. W. Wyckoff, *Crystal Structures*, Vol. 1(Wiley, New York, 1963).
- [11] K. Hedberg, *et al.*, *Science*, **254**(1991), 410.
- [12] 吕建中等, *物理化学学报*, **10**(1994), 9.

BOND LENGTHS OF BUCKY-BALLS WITH HIGH SYMMETRY

LIU LEI LIN XIN-HAO LI YU-FEN

(*Fudan-T. D. Lee Physics Laboratory, Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433*)

ZHANG JIAN-GUO CUI YUN-LONG ZHU ZHI-YUAN

(*Institute of Nuclear Research, Academia Sinica, Shanghai 201800*)

(Received 24 October 1995; revised manuscript received 19 March 1996)

ABSTRACT

Based on an empirical potential, we have performed calculations of bond lengths of carbon bucky-balls with high symmetry. Bond length of a monolayer graphite, considered as an extremely large bucky-ball, has also been calculated. The calculated bond lengths of single bonds and double bonds decrease and increase with increasing bucky-ball size, respectively, and both smoothly connects with the corresponding value of the monolayer graphite.

PACC: 3640