

面心立方 C₆₀ 的声子散射频率及态密度*

李思殿

(山西运城高等专科学校化学系, 044000)

自从电弧法制备 C₆₀ 及 C₇₀ 的方法^[1]建立以来, C₆₀ 的粉末衍射及波谱测定已经完成^[1-3]。但由于难以制备长程有序的 C₆₀ 单晶, 人们至今未能从实验上研究 C₆₀ 晶体的晶格动力学; 理论方面则由于计算量太大, 严格的量子力学计算难以施行。前文^[4]中, 我们建立了 C₆₀ 分子间的 Lennard-Jones 6-12 经验型势能函数, 并以此研究了不同晶型 C₆₀ 的相对稳定性。发现面心立方 (fcc) 和六方密堆积 (hcp) 是 C₆₀ 的两种最稳定结构, 取得与实验事实一致的结论。本文拟将这一势能函数进一步应用于研究 fcc C₆₀ 的晶格动力学, 预测其声子散射频率、弹性常数及态密度, 以期为进一步的理论和实验研究提供参考。

6-12 中心势场模型^[4]实际上已经假定 C₆₀ 呈球形对称性。为了简化 C₆₀ 晶体的晶格动力学处理而不丧失其基本特征, 本文进一步假定: (1) C₆₀ 晶体的晶格振动与 C₆₀ 分子自身的内振动分离^[5]; (2) 晶体中 C₆₀ 分子质心的振动与球形分子自身的转动相分离。假设 (1) 是分子晶体晶格动力学计算中普遍采用的近似方案^[5]; 假设 (2) 则基于 C₆₀ 分子特殊的球形对称结构, 在这样一种结构中分子球壳的转动不会改变其质心的晶格振动, 因而在近似计算中可以将二者分离。在以上近似假设条件下, C₆₀ 分子在晶体中的行为类似于质量为 M = 720 (集中于 C₆₀ 球心) 的惰性刚性圆球的密堆积。因为只含有一种结构单元 (C₆₀), fcc C₆₀ 晶格振动动力学矩阵的矩阵元由下式确定:

$$D_{\alpha\beta}(\vec{q}) = -2M^{-1} \sum_{l \neq 0} \Phi_{\alpha\beta}(ol) \sin^2(\vec{q} \cdot \vec{r}_n/2) \quad (1)$$

其中, $\Phi_{\alpha\beta}(ol) = \partial^2 v / \partial u_\alpha(o) \partial u_\beta(l)$ 是分属单胞 o 和单胞 l 的结构单元间相互作用的力常数, 由所采用的势能函数模型来确定; $\alpha, \beta = x, y, z$ 为笛卡尔坐标分量; $(\vec{q}) = \frac{2\pi}{a} [q_1, q_2, q_3]$ 是倒易点阵矢量 (波矢); $\vec{r}_n = \frac{a}{2} [n_1, n_2, n_3]$ 为 fcc 正常点阵矢量 (满足 $n_1 + n_2 + n_3 = \text{偶数}$)。基于上文所确定的 6-12 中心势场模型^[4], 式 (1) 进一步展开为

$$D_{\alpha\beta}(\vec{q}) = 32\epsilon/a^2M \sum_N [6b^2/|\vec{n}|^8 - 6b^{12}/|\vec{n}|^{14}] \delta_{\alpha\beta} - (48b^6/|\vec{n}|^{10} - 168b^{12}/|\vec{n}|^{16}) n_\alpha n_\beta \sin^2(\vec{q} \cdot \vec{r}_n/2) \quad (2)$$

(2) 式中, $b = 2\sigma/a = 1.297$, $\vec{n} = [n_1, n_2, n_3]$, $\delta_{\alpha\beta}$ 为 Kronecker δ 。由于 fcc 素晶胞中只含有 1 个结构单元, 晶格振动声子频率的平方 $\omega^2(\vec{q})$ 是一 3×3 矩阵的本征值:

$$|D_{\alpha\beta}(\vec{q}) - \delta_{\alpha\beta}\omega^2(\vec{q})| = 0 \quad (3)$$

引入下列简约量:

$$|\bar{D}_{\alpha\beta}(\vec{q}) = D_{\alpha\beta}(\vec{q})a^2M/32\epsilon$$

及 $\tilde{\omega}(\vec{q}) = \omega(\vec{q})a(M/32\epsilon)^{1/2}$

(3) 式的简约形式为

$$|\bar{D}_{\alpha\beta}(\vec{q}) - \delta_{\alpha\beta}\tilde{\omega}^2(\vec{q})| = 0 \quad (4)$$

(4) 式中不含参数 ϵ 及 σ 。

(2) 式中的求和收敛很快, (4) 式的求解采用标准 QR 对简化方法进行。图 1 是由 (4) 式所确定的 fcc C₆₀ 沿 [111], [110] 及 [100] 三个方向的简约声子频率 $\tilde{\omega}(\vec{q})$ 与波矢 \vec{q} 的关系曲线 ($v = 9.99 \times 10^{10} \tilde{\omega} \text{HZ}$)。图 1 中, 纵向振动 (T_1, T_2) 仅在 [110] 方向去简并。

* 山西省回国留学基金资助项目, 1992 年 11 月 04 日收稿, 1993 年 05 月 14 日修回。

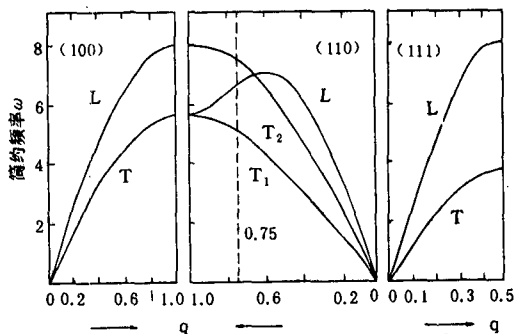


图 1 fcc C₆₀的质心振动沿 (111), (110) 及 (100) 方向的声子散射频率分布

6-12 势能函数所确定的立方晶体的弹性常数由图 1 所示声子散射频率曲线当 $q \rightarrow 0$ 时的斜率确定^[6], 可以导出:

$$C_{11} = 105.3\epsilon/\sigma^3 \text{ 及 } C_{12} \approx C_{44} = 60.18\epsilon/\sigma^3$$

对 fcc C₆₀, $C_{11} = 6.09 \times 10^9 \text{ Hz/nm}^3$ ($520.6 \times 10^8 \text{ dynes/cm}^2$), $C_{12} \approx C_{44} = 3.84 \times 10^9 \text{ Hz/nm}^3$ ($298.3 \times 10^8 \text{ dynes/cm}^2$). 由于采用中心势场模型, C_{12} 与 C_{44} 近似满足 Cauchy 关系 ($C_{12} \approx C_{44}$). fcc 晶体的晶格振动态密度(振动模式数随声子频率的分布)示于图 2^[6], 它近似表示 fcc C₆₀ 晶体中 C₆₀ 分子质心振动声子频谱的直方图.

C₆₀ 的晶体结构 (fcc 及 hcp)、声子散射频率曲线及态密度分布与惰性气体固体 (Ar, Ne 等) 类似. 这一结果源于 C₆₀ 自身的特殊性质. C₆₀ 分子具有满壳层电子结构, 分子结构近似球形对称, 且化学上较为惰性, 分子球之间的范德华力近似体现为 Lennard-Jones 6-12 势能函数, 因而其晶格动力学与惰性原子晶体 (fcc) 相类似. 低温下, C₆₀ 分子旋转速度减慢, fcc C₆₀ 发生取向相变 (fcc \rightarrow sc)^[7], 这一效应已

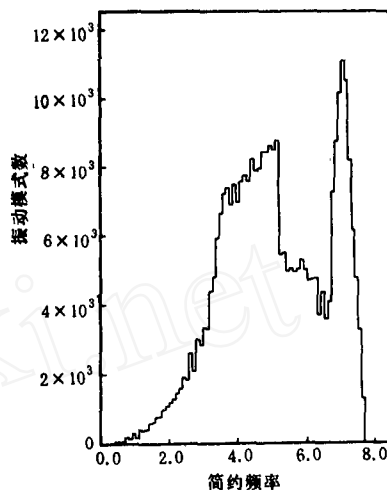


图 2 fcc 晶格振动的态密度分布

超出本文势能函数模型所讨论的范围; 但在室温下, 晶体中的 C₆₀ 分子取向无序, 且高速旋转, 其稳定存在形式只有 fcc 和 hcp, 以上近似模型和粗略处理过程至少定性上是合理的. 本工作有关晶体 C₆₀ 相对稳定性的结论与实验事实相一致, 对 fcc C₆₀ 晶格动力学的预测则有待实验验证.

参 考 文 献

[1] W. Kratschmer, L. D. Lamb, et al, *Nature* (London), **347**, 354 (1990).
 [2] K. Prassides, J. Tomkinson, et al, *Nature* (London), **354**, 462 (1991).
 [3] 李思殿, 杨频, 应用化学, **9** (3), 1 (1992).
 [4] 李思殿, 化学通报, (5), 25 (1993).
 [5] B. T. M. Willis, A. W. Pryor, "Thermal Vibrations in Crystallography", Cambridge University Press, P. 67 (1975).
 [6] J. Grindlay, R. Harward, "Lattice Dynamics", ed. by R. F. Willis, Pergamon, New York, P. 129 (1965).
 [7] W. I. F. David, R. M. Ibberson, et al, *Nature* (London), **353**, 147 (1991).

(上接第 51 页)

光等离子体反应产生多元簇离子的方法是我们实验中首创的^[9]. 可以看出, 硫与钼并不能以任意比例结合, 具有特定组成的簇离子如 Ta₃S₆⁻ 的信号强度就特别突出.

参 考 文 献

[1] 黄荣彬、李文莹等, 化学物理学报, **3** (6), 409 (1990).
 [2] 黄荣彬、苏朝晖等, 化学通报, (9), 33 (1992).
 [3] 黄荣彬、刘朝阳等, 化学通报, 已送审.

[4] 黄荣彬、李文莹等, 化学研究与应用, **4** (3), 93 (1992).
 [5] 黄荣彬、张鹏等, 物理化学学报, 待发表.
 [6] 黄荣彬、刘朝阳等, 物理化学学报, **8** (6), 721 (1992).
 [7] H. W. Kroto, R. E. Smalley, et al., *Nature*, **318**, 6042 (1985).
 [8] 刘朝阳、黄荣彬等, 科学通报, 待发表.
 [9] 黄荣彬、张鹏等, 科学通报, **37** (2), 140 (1992).