

面心立方 C_{60} 表面过程的计算机模拟*

李思殿 王双河

(山西运城高等专科学校, 山西运城 044000)

关键词: Lenard-Jones 6-12 势能函数, 蒙特卡罗模拟, fcc C_{60} , 迁移, 熔化

近年来发现的 C_{60} 及其金属掺杂化合物形成一个新的材料族, 其半导体性质、超导性质及非线性光学性质已受到广泛注意, 但目前对这类材料的表面性质尚缺乏研究. 我们曾采用参数化的 Lenard-Jones 6-12 模型函数比较不同晶型 C_{60} 的相对稳定性^[1], 预测面心立方 C_{60} (fcc C_{60}) 的声子散射频率和态密度^[2], 并计算其表面能^[3], 取得有意义的结果, 表明这一简单模型势能函数是 C_{60} 分子间有效范德华作用的一种合理抽提. 本工作进一步将该势能函数应用于研究 fcc C_{60} 表面吸附分子的迁移机理, 并用蒙特卡罗方法模拟 fcc(110) 及 (100) 晶面的熔化过程, 估算其熔化温度范围.

势能函数的参数值取自文献 [1], 沿 fcc(110) 及 (100) 二晶面法线方向所截取的长方体拟合结构单元, 分别含有 13 和 11 个分子层, 每层相应包括 42 和 50 个 C_{60} 分子, 其尺寸分别为 $7.0 \times 8.5 \times 6.0 \text{ nm}^3$ 及 $7.1 \times 7.1 \times 7.1 \text{ nm}^3$, 均为纳米级晶体. 根据 fcc C_{60} 晶面的稳定性次序 $(110) < (100) < (111)$ ^[1,3]. 本文选择 (110) 和 (100) 面研究 fcc C_{60} 的熔化过程. 模拟过程中, 在与晶面平行的 (x, y) 方向采用周期性边界条件^[4,5], z 方向无约束. 本工作采用我们在铅表面模拟中建立的蒙特卡罗模拟程序 Monte-For^[5], 在 MITAC 486 计算机上完成, 该程序可以选择使用 Murrell 多体展开函数或 Lenard-Jones 6-12 函数.

保持基体不动, 通过改变吸附 C_{60} 分子沿模拟结构单元的表面在 (x, y) 二维方向的位置, 并优化其坐标 z , 容易确定 C_{60} 分子沿 fcc(110), (100) 及 (111) 三晶面迁移时的等势面分布. 据此可以判断迁移的途径和难易程序. 例如, 本文发现吸附 C_{60} 分子沿 (100) 面存在两种迁移机理 (M_1 和 M_2 , 参见图 1). 在 M_1 机理中, 吸附分子沿基体表层分子的间隙运动, 形成一个能垒高度约为 $0.15 \text{ eV} \cdot \text{molecule}^{-1}$ 的二配位单分子桥状过渡态; 而 M_2 机理则是通过吸附分子与基体表层分子的协同交换实现的, 该过程形成一个三配位的双分子桥状过渡态, 其能垒高度约为 $0.13 \text{ eV} \cdot \text{molecule}^{-1}$. 显然, 后者是能量上更为有利的迁移机理, 激发这一协同交换的温度约为 1500K.

1994-04-29 收到初稿, 1994-06-29 收到修改稿. 联系人: 李思殿. * 山西省回国留学人员基金资助项目

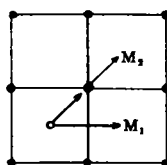


图 1 吸附分子沿 fcc(100) 面的两种迁移机理
Fig.1 Two migration mechanisms proposed for a C₆₀ molecule adsorbed on an fcc (100) surface
The transition states are indicated with open circles.

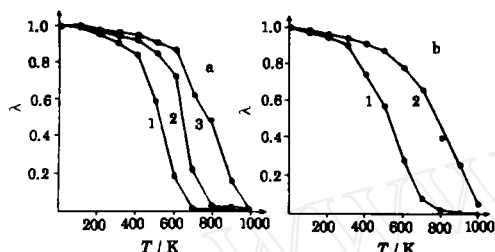


图 2 fcc (110) 表面三层 (a) 和 fcc (100) 表面两层 (b) 的有序性常数 λ 随温度 T 的变化趋势
Fig.2 Variation of the order parameter λ with temperature T for the top three layers of fcc (110) surface (a) and that for the top two layers of fcc (100) surface (b)

我们选用以下三种量度描述体系的混乱度^[5-7]:

(1) 基于平面内最小布拉格矢量的有序性常数

$$\lambda = \frac{1}{N^2} \sum_{ij}^N \exp[-i\vec{k} \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_i)] \quad (1)$$

其中, $\vec{k} = (2\pi/a, 0, 0)$, a 为完美晶格中 x 方向基矢量的长度. 模拟中, 分层计算 λ , 以监控各层的混乱度. 对完美晶体, $\lambda = 1$; 当体系完全无序时 $\lambda \rightarrow 1/N$.

(2) 三维有序性常数

$$\lambda = \frac{1}{3}(\lambda_x + \lambda_y + \lambda_z) \quad (2)$$

其中, $\lambda_x = \frac{1}{N} \sum_i^n \cos(4\pi x_i/a)$. λ 描述整个自由运动层的混乱度.

(3) 自由运动层分子沿晶面法线方向 (z 轴) 的密度分布

$$d_z = \sum_i \delta(z_i - z) \quad (3)$$

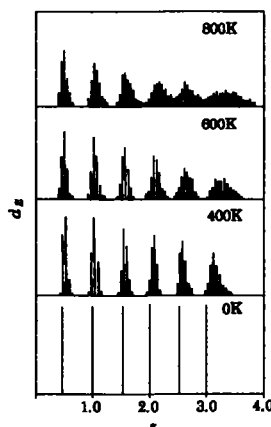


图 3 fcc (110) 面在 0K(完美晶体), 400K, 600K 及 800K 表面 6 个自由运动层在 z 方向的密度分布 (d_z)
Fig.3 Density profile (d_z) of fcc (110) surface in z direction at 0K, 400K, 600K, and 800K

模拟表面熔化过程时, 在 (110) 及 (100) 晶面拟合结构单元中分别选取 6 个和 5 个自由运动分子层, 其余部分为固定基体. 在确定温度 T , 本文采取标准 Metropolis 蒙特卡罗模拟方案^[4,5], 此处不再详述.

在一定温度下体系达到热平衡状态以后, 即其统计分布只在很小范围内波动时,

以上过程已程序化, 模拟过程从完美晶体开始逐渐升温 (间隔为 100K), 直至熔化. 各统计量均取体系达平衡以后 50 次采样结果的平均值.

模拟结果表明, 随温度升高, 整个自由运动层的有序性 λ 依次降低. 当 $T > 500\text{K}$ 时, $\lambda < 0.5$; T 为 900K 以上时, $\lambda < 0.1$. 图 2 表示 (110) 方向表面三个运动层和 (100) 方向表面两个运动层的有序性常数 λ 随温度的变化趋势 (更深三个运动内层受不动基体的强烈影响, 为固液两相结构过渡区, 此处略去). 容易看出, 随温度升高, fcc C_{60} 由表及里分层熔化. 例如, (110) 面最外层的预熔化从 400K 开始 ($\lambda=0.849$), 700K 时已完全无序 ($\lambda=0.034$); 次外层在 500K 时预熔化开始 ($\lambda=0.846$), 800K 时趋于无序 ($\lambda=0.049$); 第三层的预熔化从 700K 开始 ($\lambda=0.632$), 1000K 时亦呈液体的无序分布 ($\lambda=0.013$); 此温度下第四层的有序性约为 40%. (100) 面有类似行为. 图 3 进一步表明 fcc (110) 面 6 个自由运动层的密度分布 d_z . 在 0K, 完美晶体的密度分布是位于 $z=0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5$, 及 3.0 的分立线. 当温度逐渐升至 400K 甚至 600K 时, 各层虽已劈裂为许多密度很低的亚层, 且其重心上移, 但仍可分辨出 6 个独立的密度峰. 进一步升温至 800K, C_{60} 分子在各表面层之间相互穿越, 表面四层实际已形成连续分布. 如果以表面三层的有序性常数 λ 低于 0.05 作晶体熔化的判据, 本文模拟结果表明, fcc C_{60} 的熔点介于 700–1000K.

参 考 文 献

- 1 李思殿. 化学通报, 1993 (5):25
- 2 李思殿. 化学通报, 1993 (12):46
- 3 李思殿. 化学通报, 1995, 待发表
- 4 Allen M P, Tildesley D J. Computer Simulation of Liquids, London Press, Oxford Science Publication, Oxford, 1987
- 5 Li Sidian, Johnston R, Murrell J. Surf. Sci., to be Published, 1995
- 6 Lynden-Bell R M. Surf. Sci., 1990, 230:311
- 7 Todd B D, Lynden-Bell R M. Surf. Sci., 1993, 281:191

Computer Simulation of the Surface Processes of fcc C_{60}

Li Sidian Wang Shuanghe

(Yuncheng Advanced Training College, Shanxi Yuncheng 044000)

Abstract Lenard-Jones 6-12 potential has been used to simulate the surface processes of face-centered cubic C_{60} . A concerted exchange mechanism was found most favorable for the migration of a C_{60} molecule absorbed on fcc (100) surface. A Monte Carlo simulation has shown that slabs in fcc (110) and (100) surface melt in layers in the temperature range of 700K-1000K.

Keywords: Lenard-Jones 6-12 potential, Monte-Carlo simulation, fcc C_{60} , Migration, Melting