

文章编号: 1007-4627(2007)01-0160-04

Ar 原子内嵌对 C₆₀ 富勒烯碰撞的影响^{*}

赵 强^{1,2}, 张丰收^{1,2,3, #}, 周宏余^{1,2}

(1 北京师范大学射线束技术与材料改性教育部重点实验室,
北京师范大学低能核物理研究所和材料科学与工程系, 北京 100875;
2 北京市辐射中心, 北京 100875;
3 兰州重离子加速器国家实验室原子核理论中心, 甘肃 兰州 730000)

摘 要: 基于半经验势的分子动力学模型, 研究了相同能量下 C₆₀+C₆₀ 与 Ar@C₆₀+Ar@C₆₀ 的对心碰撞后形成的富勒烯结构的不同。发现在相同的能量下, Ar@C₆₀+Ar@C₆₀ 形成的碰撞产物的结构相比 C₆₀+C₆₀ 碰撞产物的结构有着明显的不同: 前者形成“花生”状的新富勒烯结构, 后者形成“哑铃”状的双富勒烯结构。

关键词: Ar 内嵌富勒烯; 碰撞; 双富勒烯; 分子动力学

中图分类号: O571.33 **文献标识码:** A

1 引言

自 1985 年发现富勒烯以来, 人们眼前展现出一个新的物质世界, 其代表是 C₆₀ 和 C₈₂ 等, 它们都具有独特的笼形结构^[1-5]。D_{5h} 点群对称性的分子立体构型, 赋予了它们特殊的物理和化学性质。富勒烯物质以其独特笼型结构和众多的双键为富勒烯科学的发展提供了广阔的空间, 许多新性质和新功能吸引了材料科学家、化学家、核物理学家、理论物理学家, 甚至还有天文学家和生物学家等的兴趣。它们的奇特性质也为材料科学、核科学、药物科学及电子学等的发展开辟了广阔的前景。

到 1991 年, Hebard 等人首次报道了 K₃C₆₀ 具有超导性, 超导临界温度 T_c=18 K^[6], 使富勒烯内嵌物迅速成为研究的热点课题之一。稀有气体 Ne 和 He 通过加热或高能碰撞引入到 C_n 笼中, 亦可生成 He@C₅₆ 和 Ne@C₆₀ 等^[7]。许多笼内富勒烯及其同分异构体已经被分离纯化出来, 使得对它们的结构性质和物化性质研究成为可能。例如, 人们利用同步 X 射线粉末衍射实验成功地研究了 Sc@C₈₂, Sc₂@C₈₂ 和 Y@C₈₂ 的笼内本质^[8]。但人们研究的多为笼内金属富勒烯, 对笼内惰性气体富勒烯研究得

不多。而且, 在过去很长的一段时间内, 人们多是对单独富勒烯的结构和稳定性进行研究。近年来, 随着科技的进步和实验水平的提高, 人们可以进行一些富勒烯碰撞的实验^[9-14], 为研究富勒烯及其衍生物开辟了一个新的途径。所以现在越来越多的科学家关注于富勒烯碰撞及其碰撞产物的结构与其稳定性的研究。

本工作中, 对 C₆₀+C₆₀, Ar@C₆₀+Ar@C₆₀ 在相同入射能量下的对心碰撞进行了研究。发现在单个碳原子入射动能为 0.012 5 eV 时, 两种碰撞产物的结构明显不同; Ar 原子的存在使 Ar@C₆₀+Ar@C₆₀ 碰撞产物结合得更加紧凑, 形成“花生”状的新富勒烯结构, 不同于 C₆₀+C₆₀ 碰撞后形成的“哑铃”状双富勒烯结构。

2 理论模型与计算方法

进行动力学计算时采用了半经验的模型势——TLHT 势^[15]和人们所熟悉的 Lennard-Jones(L-J) 势。TLHT 势考虑了碳原子之间的两体和三体相互作用, 而且原子间的相互作用力程较长, 类似于 Brenner^[16]和 Tersoff^[17] 势模型, 它们都能够得到

* 收稿日期: 2007-01-08; 修改日期: 2007-03-12

* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(10575012, 10435020); 北京市教育委员会共建项目建设计划资助项目(XK100270454)

作者简介: 赵 强 (1982-), 男(汉族), 山东青岛人, 硕士研究生, 从事团簇物理的理论研究。

通讯联系人: 张丰收, E-mail: fszhang@bnu.edu.cn

金刚石、石墨及一些碳富勒烯如 C₆₀ 的正确结构和结合能,在有关碳物质的模拟研究中得到广泛的使用^[18-20],所以我们利用它来描述富勒烯 C₆₀ 以及形成的双富勒烯结构 (C₆₀)₂。采用的另一个势模型是 L-J 势,它成功地描述了包括惰性气体分子间的作用力在内的 Van der Waals 作用力^[21]。我们用它来描述 Ar 原子与 Ar 原子之间以及 Ar 原子与 C 原子之间的作用力。所以总势能可以表示为

$$E = E_{\text{TLHT}} + E_{\text{L-J}}.$$

在本文的模拟中,富勒烯中的每一个原子都遵守牛顿运动方程,采用了速度 Verlet 算法。模拟的步长为 1 fs,以保证总动量和能量的守恒。碰撞之前,两个富勒烯相距 40 Å,以保证弹靶原子之间没有相互作用(碳原子之间作用的截断半径为 7 Å)。对每一次计算,碰撞参数均为 0 Å。模拟的总时间均为 20 ps。

3 结果和讨论

本工作研究了相同能量下,两个 C₆₀ 富勒烯的对心碰撞以及两个中心内嵌 Ar 原子 C₆₀ 富勒烯的对心碰撞。

图 1 给出了两种不同碰撞在不同时刻时的原子快照。

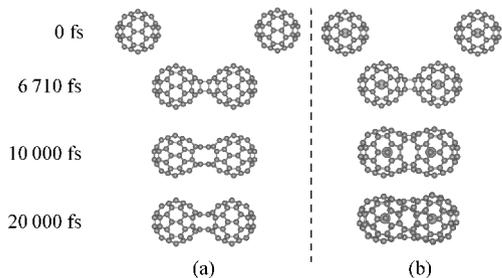


图 1 $E_{\text{cm}}/u=0.0125$ eV 时不同时刻的模拟快照

(a) C₆₀ + C₆₀, (b) Ar@C₆₀ + Ar@C₆₀。

从图中可以发现,由于碰撞时两个富勒烯的 (6:6) 键最先接触,而 (6:6) 键又是 C₆₀ 的活性位,所以两种碰撞总是先形成如图中 6710 fs 时所示的结构。C₆₀ + C₆₀ 碰撞后形成的结构为“哑铃”状的双富勒烯结构,两个富勒烯之间由 4 个碳原子形成两个碳碳键相连(见图 1(a)),而 Ar@C₆₀ + Ar@C₆₀ 碰撞后形成的结构为“花生”状,可以视为新的富勒烯结构,原来的两个富勒烯之间的结构由 4 个六边

形环和 2 个八边形环组成(见图 1(b))。由此可见,尽管两种碰撞的入射能量相同,但形成的碰撞产物的结构迥异,可见 Ar 原子内嵌后对碰撞产物的结构有重要影响。

内嵌原子富勒烯和替代掺杂富勒烯存在显著不同,Ar@C₆₀ 是 C₆₀ 笼内装有 Ar 原子,Ar 原子处于 C₆₀ 的中心位置,而 C₆₀ 的笼直径为 7.1 Å,Ar 原子半径仅为 1.54 Å,富勒烯笼所起的作用更像一个 Ar 原子捕获阱,所以在未发生碰撞时 Ar 原子与富勒烯笼之间的相互作用较小^[22]。而当碰撞发生时,Ar 原子在富勒烯笼中心附近振荡,即使碰撞能量较小,由于 Ar 原子的尺寸效应,相比没有内嵌 Ar 原子的双富勒烯碰撞,更倾向于形成如图 2 中 10 000 fs 时的结构的碰撞产物。根据图 2,通过对势能 E_p 的分析,我们发现 Ar 原子内嵌使整个系

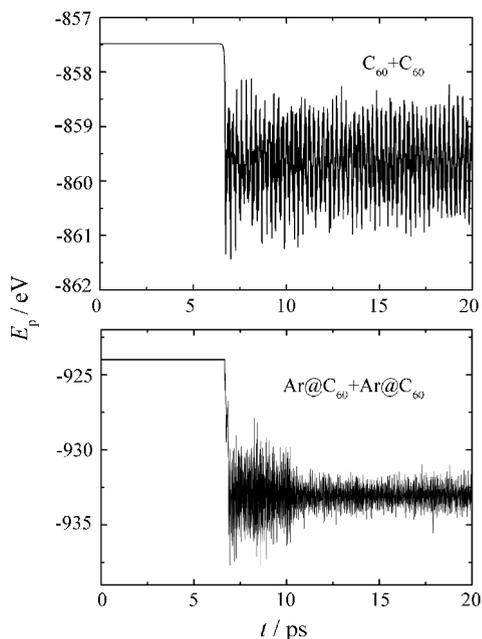


图 2 在 $E_{\text{cm}}/u=0.0125$ eV 时 C₆₀ + C₆₀ 与 Ar@C₆₀ + Ar@C₆₀ 势能 E_p 随时间 t 的变化

统的势能更低一些;当两个富勒烯开始接触以后,Ar@C₆₀ + Ar@C₆₀ 的碰撞过程相比 C₆₀ + C₆₀ 碰撞势能有一个较为明显的降低,而且从两个富勒烯开始接触成键一直到 11 ps 左右时,势能变化比较大,反映出碰撞产物内部有较大的弛豫。结合图 3,通过对物理量 D_{cm} 的分析,在 Ar@C₆₀ + Ar@C₆₀ 碰撞中,从两个富勒烯开始接触成键一直到 11 ps 左右时,可以看出碰撞产物质心距的振荡相比,没有内

嵌 Ar 原子的富勒烯的碰撞要不规则, 质心距变化成纺锤状, 这是由于富勒烯与富勒烯之间、富勒烯与 Ar 原子之间、Ar 原子与 Ar 原子之间 3 种相对运动叠加造成的。Ar@C₆₀ + Ar@C₆₀ 碰撞产物质心距 D_{cm} 约为 7.69 Å, 而 C₆₀ + C₆₀ 碰撞产物的质心距 D_{cm} 约为 9.31 Å, 两者相差 1.62 Å 左右。而当 11 ps 以后, 随着碰撞产物的弛豫, 结构逐渐稳定, 势能 E_p 振荡幅度变小, 而两个富勒烯的质心距变化也变得规则起来。从图 4 可以看出, 由于 Ar 原子的内嵌, 温度振荡幅度较大, 在 11 ps 以后, 随着碰撞产物的弛豫, 温度的涨落变小, 最终稳定在 630 K 左右, 而 C₆₀ + C₆₀ 碰撞后的温度稳定在 150 K 左右, 相差了 480 K 左右。可见由于 Ar 原子的内嵌, 碰撞后体系内部的温度很高, 相比没有内嵌 Ar 原子的碰撞产物稳定性要差一些。

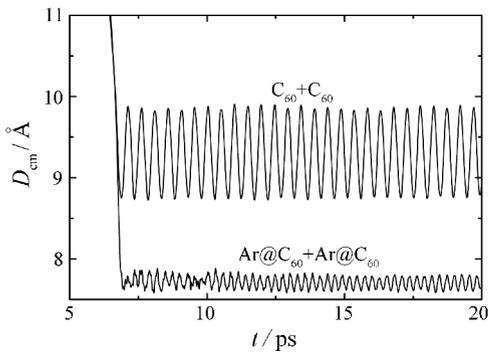


图 3 在 $E_{cm}/u = 0.0125$ eV 时 C₆₀ + C₆₀ 与 Ar@C₆₀ + Ar@C₆₀ 团簇质心距离 D_{cm} 随时间 t 的变化

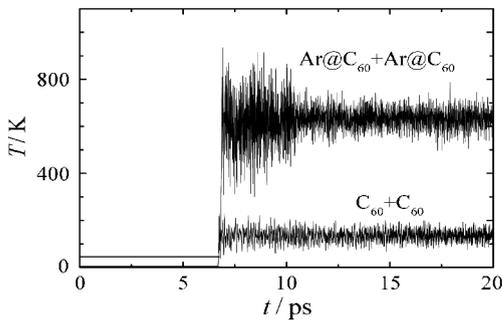


图 4 在 $E_{cm}/u = 0.0125$ eV 时 C₆₀ + C₆₀ 与 Ar@C₆₀ + Ar@C₆₀ 系统温度 T 随时间 t 的变化

4 结论

本文采用经典分子动力学模型, 在单个碳原子质心动能为 0.0125 eV 的情况下, 对 C₆₀ + C₆₀ 与 Ar@C₆₀ + Ar@C₆₀ 两种对心碰撞进行了研究。通过

对碰撞过程中相关物理量变化的分析, 发现 Ar 原子内嵌后对碰撞过程和碰撞产物结构有重要影响: Ar@C₆₀ + Ar@C₆₀ 碰撞中, 在 7—11 ps, 富勒烯与富勒烯之间、富勒烯与 Ar 原子之间、Ar 原子与 Ar 原子之间 3 种运动存在明显的耦合, 表现为两个富勒烯质心距振荡的不规则, 在 11 ps 后趋于稳定, 而 C₆₀ + C₆₀ 碰撞中没有运动耦合现象; C₆₀ 富勒烯碰撞后可以形成“哑铃”状双富勒烯结构, 而内嵌 Ar 原子的富勒烯形成“花生”状的新富勒烯结构。这种新富勒烯结构与“哑铃”状的双富勒烯结构相比, 质心距要小 1.62 Å 左右, 体系的温度要高 480 K 左右。

本工作对于通过人为控制富勒烯的生长制备新型富勒烯, 研究富勒烯及其衍生物的性质有指导意义。在以后的工作中将进一步对 He, Ne 和 Ar 内嵌其它富勒烯的碰撞进行研究, 以期发现更多有意义的物理信息。

参考文献 (References):

- [1] Kroto H W, Heath J R, O'Brien S C, *et al.* Nature, 1985, **318**: 162.
- [2] Iijima. Nature, 1991, **354**: 56.
- [3] Dillon A C, Jones K M, Bekkedahl T A, *et al.* Nature, 1997, **386**(6 623): 377.
- [4] Calvert P. Nature, 1999, **399**(6 733): 210.
- [5] Ebbesen T W. Rev Mater Sci, 1994, **24**: 235.
- [6] Hebard A F, Rosseinsky M J, Haddon R C, *et al.* Nature, 1991, **350**: 600.
- [7] Christian J F, Wan Z, Anderson S L. J Chem Phys, 1993, **99**: 3 468.
- [8] Gillan E G, Yeretian C, Min K S, *et al.* J Phys Chem, 1992, **96**: 6 869.
- [9] Heer W De. Rev Mod Phys, 1993, **65**(3): 611.
- [10] Campbell E E B, Schyja V, Ehlich R, *et al.* Phys Rev Lett, 1993, **70**(3): 263.
- [11] Schmidt R, Seifert G, Lutz H O. Phys Lett, 1991, **A158** (5): 237.
- [12] Wang G H, Zhang H Q, Han M. Phys Lett, 1994, **A189** (3): 218.
- [13] Zhang F S, Spiegelmann F, Surraud E, *et al.* Phys Lett, 1994, **A193**: 75.
- [14] Zhang F S, Surraud E, Spiegelmann F, *et al.* Z Phys, 1995, **D35**: 131.
- [15] Takai T, Lee C, Halicioglu T, *et al.* J Phys Chem, 1990,

- 94**: 4 480. **313**: 40.
- [16] Brenner D W. Phys Rev, 1990, **B42**(15): 9 458. [20] Zhang W, Xu Z J, Zhu Z Y. Int J Mod Phys, 2005, **B19**: 2 892.
- [17] Tersoff J. Phys Rev Lett, 1988, **61**(25): 2 879. [21] Amos A T, Palmer T F, Walters A, *et al.* Chem Phys Lett, 1990, **172**(6): 503.
- [18] Ke X Z, Zhu Z Y, Wang F, *et al.* Phys Lett, 1999, **A255**: 294.
- [19] Ke X Z, Zhu Z Y, Zhang F S, *et al.* Chem Phys Lett, 1990,

Influences of Atom Ar on Ar@C₆₀ + Ar@C₆₀ Collisions^{*}

ZHAO Qiang^{1, 2}, ZHANG Feng-shou^{1, 2, 3, #}, ZHOU Hong-yu^{1, 2}

(1 Key Laboratory of Beam Technology and Material Modification of Ministry of Education, Institute of Low Energy Nuclear Physics, Beijing Normal University, Beijing 100875, China;

2 Beijing Radiation Center, Beijing 100875, China;

3 Center of Theoretical Nuclear Physics, National Laboratory of Heavy Ion Accelerator of Lanzhou, Lanzhou 730000, China)

Abstract: A semi-empirical molecular dynamics model was developed. The central collisions of C₆₀ + C₆₀ and Ar@C₆₀ + Ar@C₆₀ at the same incident energy were investigated within this model. The fullerene dimers could be formed by a self-assembly of C₆₀ fullerene, and the new fullerene structure like “peanut” could be formed by a self-assembly of Ar@C₆₀. It was found that atom Ar had a great effect on the collision of Ar@C₆₀ + Ar@C₆₀.

Key words: embedded Ar fullerene; collision; dimer; molecule dynamics

* Received date: 8 Jan. 2007; Revised date: 12 Mar. 2007

* Foundation item: National Natural Science Foundation of China (10575012, 10435020); Joint Science Foundation of Education Committee of Beijing City(XK100270454)

Corresponding author: Zhang Fengshou, E-mail: fszhang@bnu.edu.cn