

Thermodynamic Properties of Rb_xC_{60} ($x = 3,4,6$) at Wide Temperature and Pressure

Wei Yang*, Hong Liu, Songhui Dai

School of Information Science and Engineering, Chengdu University, Chengdu Sichuan
Email: yangweicdu@163.com

Received: Oct. 29th, 2017; accepted: Nov. 10th, 2017; published: Nov. 20th, 2017

Abstract

Based on the free volume theory (FVT), the thermodynamic properties of Rb_xC_{60} ($x = 3,4,6$) are studied by means of analytic mean field approximation. According to the double exponential potential model and the compression experimental data in the literature, three sets of potential parameters are obtained, and the corresponding potential function curves are compared and analyzed. The thermodynamic properties of three alkali metal doped fullerene Rb_xC_{60} ($x = 3,4,6$), including thermal expansion, bulk modulus, constant volume heat capacity and Helmholtz free energy, were calculated and analyzed under wide temperature and pressure. Our method is not only simple in calculation, but also in good agreement with the experimental data in the literature.

Keywords

Free Volume Theory, Rb_xC_{60} ($x = 3,4,6$), Exponential Potential, Thermodynamic Properties

宽广温度压强下 Rb_xC_{60} ($x = 3,4,6$) 的热力学性质

杨 维*, 刘 鸿, 戴松晖

成都大学信息科学与工程学院, 四川 成都
Email: yangweicdu@163.com

收稿日期: 2017年10月29日; 录用日期: 2017年11月10日; 发布日期: 2017年11月20日

摘 要

本文基于自由体积理论(FVT)应用解析平均场近似的方法对 Rb_xC_{60} ($x = 3,4,6$) 的热力学性质进行研究。根据双指数势模型和文献中的压缩实验数据, 拟合得到三套势参数, 并对相应的势函数曲线进行了比较分

*通讯作者。

析。在宽广温度和压强下对三种碱金属掺杂富勒烯 Rb_xC_{60} ($x = 3,4,6$)的热力学量,包括热膨胀、体积模量、等容热容量、亥姆霍兹自由能进行了计算和分析。我们采用的方法不仅计算简单而且结果与文献中实验数据非常一致。

关键词

自由体积理论, Rb_xC_{60} ($x = 3,4,6$), 指数势, 热力学性质

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

近二十年来,富勒烯 C_{60} 及其衍生物得到了人们的广泛关注。这是因为它们不仅具有奇妙的分子结构,而且其固相还具有迷人的晶体结构、力学和电学等性质。 C_{60} 分子呈球笼状,60 个碳原子对称等价地分布其上[1]。在高温下, C_{60} 以面心立方(fcc)结构呈现,分子自由高速转动。在温度低于 260 K,晶格转化为简单立方(sc)结构,低于 90 K 时冻结为玻璃相[2]。富勒烯 C_{60} 及其衍生物发现和制备不仅在理论上取得了巨大进展,而且在实践上也开拓了很多新的领域,从而导致新的产业和产品的出现。特别是最近几年来,人们对碱金属掺杂富勒烯进行了大量的研究工作,在实验和理论上取得了重大的成果。在研究中,人们主要集中于对其结构和电磁性质的研究[3]。三种碱金属掺杂富勒烯 Rb_3C_{60} , Rb_4C_{60} 和 Rb_6C_{60} 表现出不同的性质,面心立方结构 Rb_3C_{60} 具有金属和超导体的性质,体心正方结构 Rb_4C_{60} 具有绝缘性能,体心立方结构 Rb_6C_{60} 是绝缘体[4]。目前,只有几项关于 Rb_xC_{60} ($x = 3,4,6$)的热力学性质的报道[5] [6] [7] [8]。研究小组测得了 Rb_3C_{60} 的实验状态方程,并采用通用状态方程对热物性进行了研究,但这些方程适用的温度压强范围有限,不能很好考虑温度效应。虽然 Rb_4C_{60} 在 0.8 GPa 时发生 Mott 相变引起人们的极大兴趣,但迄今为止还没有更多压缩实验数据的最新报道。Poloni 小组[9]对 Rb_6C_{60} 和 Cs_6C_{60} 体系性质在实验和理论方面进行了研究,得到了一些有用的结论。Sabouri-Dodaran 等[10]利用 x-ray 射线衍射实验得到了 Rb_xC_{60} ($x = 3,4,6$)的实验状态方程,并用 *ab initio* 对其热力学性质进行计算。但人们对 Rb_xC_{60} ($x = 3,4,6$)高温高压下的热力学性质研究相对较少。在理论方面人们大多基于在谐性或准谐性近似下进行计算,不能很好地考虑材料在高温下的非简谐效应。本文基于自由体积模型并应用解析平均场方法可以方便地导出 Rb_xC_{60} ($x = 3,4,6$)的解析状态方程和能量的表达式,该方法不仅物理意义清晰,而且便于计算,可以对材料在超出实验条件的温度压力下的性质做出合理预测。

2. 自由体积模型

自由体积模型[11](亦称胞腔模型)是一种平均场近似,通常是考虑原子对晶相的亥姆赫兹自由能的热贡献。该模型认为每一个原子被限制在由它周围最近邻原子形成的 Wigner-Seitz (WS)元胞中心。研究表明虽然这种元胞模型忽略了原子间的相互关联,但它包含了高温下重要的非简谐项。它可对硬球型固体、方井固体、面心立方 LJ 晶系、六指数势模型固体和氯化钠等的热力学性质进行很好的描述。十年前,王义等[12]提出了解析平均场方法并成功应用于许多的物质。孙等[13]证明了这种方法是 FVT 的一种解析近似,它与 FVT 是等效的。在根据 FVT 不能导出解析状态方程或者进行平均场积分太复杂的情况下,采用解析平均场方法就非常方便。根据解析平均场近似模型和元胞理论,将粒子热运动的自由能表示为

$$F = F(V, T) = -NkT \left[\frac{3}{2} \ln(2\pi\mu kT/h^2) + \ln v_f \right] \quad (1)$$

胞中心粒子是在周围粒子作用形成的平均场中运动, 其自由运动的有效体积(即自由容积)可表示为

$$v_f = v_f(V, T) = 4\pi \int_0^r \exp[-g(r, V)/kT] r^2 dr \quad (2)$$

$g(r, V)$ 表示某一分子漂移距中心分子为 r 时的势能。基于物理意义上的考虑, 用这种近似方法将平均势能用冷能来表示, 可以很方便地建立 Rb_xC_{60} ($x = 3, 4, 6$) 的解析状态方程并对其热力学性质研究。

3. 势函数的选取

研究表明, 指数势能很好的描述固态富勒烯、金刚石、立方氮化硼等材料在宽广温度和压力下的热力学性质[14]。由于 Rb_xC_{60} ($x = 3, 4, 6$) 分子内的振动对状态方程和热力学性质(热容量除外)影响很小, 所以我们也只考虑分子之间相互作用对状态方程和热力学性质的贡献。因此, 本文采用双指数势描述 Rb_xC_{60} ($x = 3, 4, 6$) 分子间的相互作用。该势函数的表达式如下

$$\varepsilon(s) = \varepsilon_0 \cdot [C_1 e^{\lambda_1(1-s)} + C_2 e^{\lambda_2(1-s)}], s = r/r_0 \quad (3)$$

$$\begin{cases} C_1 = \lambda_2 / (\lambda_1 - \lambda_2) \\ C_2 = -\lambda_1 / (\lambda_1 - \lambda_2) \end{cases} \quad (4)$$

式中 r 是径向坐标, r_0 是分子间平衡距离, ε_0 是势阱深度, 两个势参数 λ_1 , λ_2 描述势能随径向坐标 r 的变化。

4. 计算结果分析

运用解析平均场方法得到的解析状态方程和热力学量的表达式, 我们对 Rb_xC_{60} ($x = 3, 4, 6$) 的热力学性质进行了计算和分析。美国学者 Girifalco [15] 指出, 在 C_{60} 分子中原子间是强烈的共价键相互作用构成高度对称的球笼状分子, 而分子间是较弱的范德瓦尔斯相互作用。因此固态 C_{60} 的热物理性质可以视为分子内和分子间的振动贡献之和, 而分子内振动对状态方程和热物理量(热容量除外)的贡献可以忽略, 所以没有把这部分贡献考虑在状态方程和热力学性质中。因此, 在本文中我们也仅仅考虑 Rb_xC_{60} ($x = 3, 4, 6$) 分子之间相互作用对状态方程和热力学性质的贡献。Sabouri-Dodaran 等[10]在室温(取为 296 K)不同压强范围分别测得了这三种材料的压缩数据。考虑到 Rb_3C_{60} 是 fcc 结构、 Rb_4C_{60} 是 bct 结构和 Rb_6C_{60} 是 bcc 结构的特点, 我们拟合实验数据得到三套势参数。在图 1 中给出了实验数据和拟合曲线, 从该图可以看出对三种材料的压缩实验数据拟合的效果很好, 这说明解析平均场方法对于研究 Rb_xC_{60} ($x = 3, 4, 6$) 的热力学性质是一种很适用的方法。本文还分别给出了它们在温度为 2800 K 时的密度随压强的变化趋势, 由图 1 可以看出三种材料的密度随压强的增大而增大, 随温度升高而减小。

根据 Rb_xC_{60} ($x = 3, 4, 6$) 的压缩实验数据, 通过拟合得到三组势参数。在图 2 中, 给出了 Rb_3C_{60} 、 Rb_4C_{60} 和 Rb_6C_{60} 的所对应的三条势函数曲线。从图 2 可以看出它们对应的势阱深度分别约为 3630 K、12850 K 和 36000 K, 这说明 Rb_6C_{60} 分子间的相互作用强于 Rb_3C_{60} 分子间和 Rb_4C_{60} 分子间的相互作用, 该结果与实验结论一致。同时从图 2 还可以发现, 三条势函数曲线间的变化趋势的差异在高压下很小但在低压下明显一些, 在双指数势的吸引部分 Rb_6C_{60} 比 Rb_3C_{60} 和 Rb_4C_{60} 的势函数曲线的斜率更大, 表明 Rb_6C_{60} 的势阱深度随 r 变化很快。Sabouri-Dodaran 等[10]利用第一性原理计算出的状态方程与 Rb_xC_{60} ($x = 3, 4$) 的实验测量数据符合很好, 同时他们还根据实验数据分别利用不同的通用状态方程得到了 Rb_xC_{60} ($x = 3, 4, 6$) 的体积模量及对压强的变化率, 但结果稍有差异。对于 fcc Rb_3C_{60} , 考虑到室温下元胞参数为 1.442 ± 0.002 nm [10], 我们得到的体积模量 13.7 GPa 与 Sabouri-Dodaran 分别采用的线性拟合 (15.0 ± 2 GPa)、Murnaghan

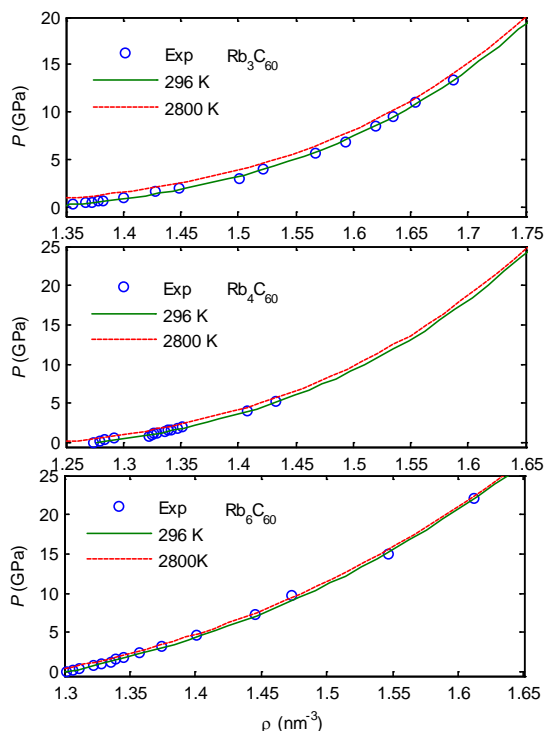


Figure 1. Compression curves at 296 K and 2800 K, experimental data [10] (small circle)

图 1. 在 296 K 和 2800 K 的压缩曲线，实验数据[10] (小圆圈)

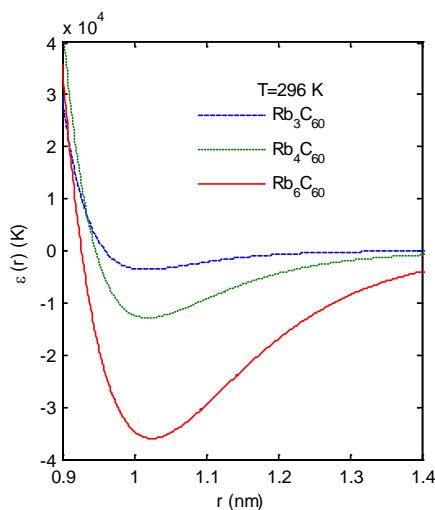


Figure 2. Potential function curves of Rb_xC_{60} ($x = 3, 4, 6$)

图 2. Rb_xC_{60} ($x = 3, 4, 6$)的势函数曲线

方程(13.65 ± 1.2 GPa)以及 Vinet 方程(11.7 ± 1.5 GPa)符合很好。从我们的计算结果可以看出在低压下三种掺杂物中 Rb_3C_{60} 最软而 Rb_6C_{60} 最硬。尽管 Rb_4C_{60} 具有很大的自由体积(元胞体积减去分子体积)，但它比 Rb_3C_{60} 更硬(分别为 24.8 GPa 和 13.7 GPa)比 Rb_6C_{60} (44.9 GPa)软。图 3 表示温度分别为 296 K 和 2800 K 时 Rb_xC_{60} ($x = 3, 4, 6$)的等温体积模量 B_T 相对于压强 P 的变化。当温度一定时 B_T 随压强的增大而增大，当

压强一定时 B_T 随温度的升高而减小, 这表明增大压强和降低温度对体积模量有着相同的效果。三种掺杂物的体积模量在低压差异较小, 但在高压差距较为明显。

自由能 F 是重要的热力学量, 根据自由能很容易得到其它的热力学量的表达式。因此, 在图 4 中我们给出了在四个温度(296 K、600 K、1000 K、1500 K)下自由能相对于密度 ρ 的变化。图 4 表明在四个不同的温度下 Rb_xC_{60} ($x = 3, 4, 6$) 的自由能是密度的增函数, 具有相同的变化趋势, 在低温时比在高温时变化更快。

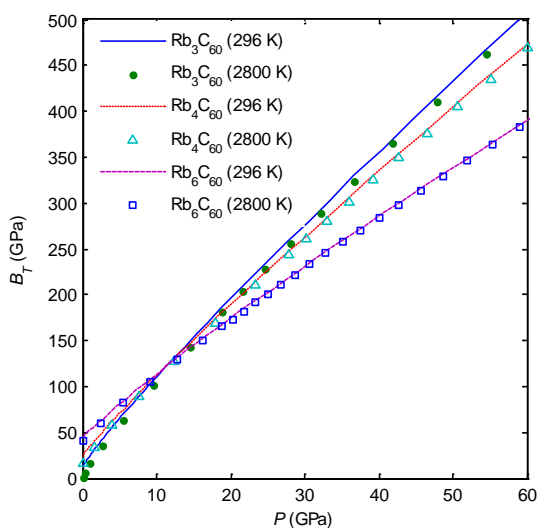


Figure 3. Variations of bulk modulus versus pressure
图 3. 体积模量随压强的变化

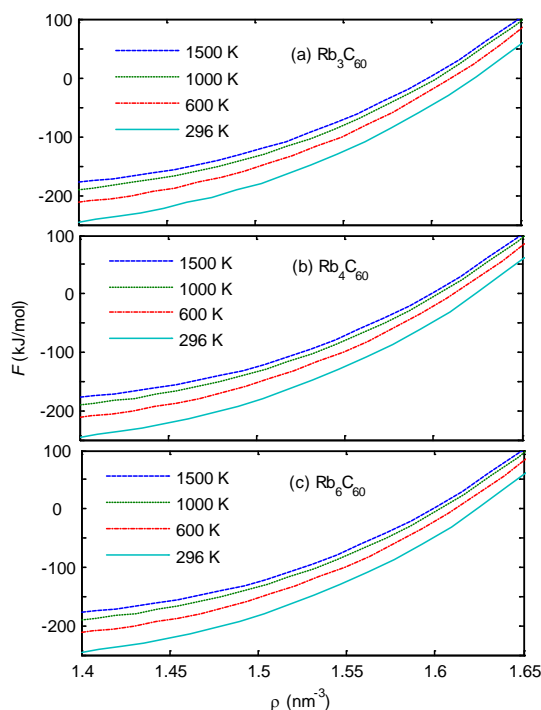


Figure 4. Variations of free energy versus density
图 4. 自由能随密度的变化

Table 1. The nearest-neighbor distance a in nm, linear thermal expansion coefficient α in 10^{-5} K^{-1} , the bulk modulus B_T in GPa, the heat capacity C_V in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ **表 1.** 在零压下的热力学性质: 最近紧邻距离 a (nm), 线性热膨胀系数 α (10^{-5} K^{-1}), 体积模量 B_T (kbar), 热容量 C_V ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

T	Rb_3C_{60}				Rb_4C_{60}				Rb_6C_{60}			
	a	α	B_T	C_V	a	α	B_T	C_V	a	α	B_T	C_V
200	1.4412	0.8003	12.796	24.673	1.3601	0.3269	24.305	24.825	1.2982	0.1272	44.630	24.833
300	1.4424	0.8215	12.345	24.545	1.3065	0.3295	24.027	24.789	1.2983	0.1275	44.484	24.851
400	1.4436	0.8441	11.896	24.414	1.3070	0.3321	23.749	24.749	1.2985	0.1278	44.337	24.854
500	1.4448	0.8683	11.449	24.282	1.3074	0.3349	23.471	24.706	1.2987	0.1281	44.191	24.851
600	1.4461	0.8943	11.004	24.148	1.3078	0.3376	23.195	24.663	1.2988	0.1284	44.044	24.845
800	1.4489	0.9524	10.1192	23.874	1.3087	0.3433	22.644	24.575	1.2992	0.1290	43.752	24.829
1200	1.4547	1.1017	8.3669	23.300	1.3106	0.3555	21.551	24.396	1.2998	0.1302	43.168	24.790
1600	1.4617	1.3236	6.6232	22.670	1.3125	0.3688	20.469	24.214	1.3005	0.1315	42.585	24.747
2000	1.4705	1.6978	4.8632	21.944	1.3144	0.3833	19.396	24.030	1.3012	0.1328	42.004	24.703
2400	1.4825	2.5191	3.0274	21.026	1.3165	0.3992	18.332	23.843	1.3019	0.1341	41.423	24.658
2860	1.5218	287.89	0.02604	18.523	1.3186	0.4169	17.277	23.653	1.3026	0.1355	40.844	24.612
3200					1.3209	0.4366	16.230	23.460	1.3033	0.1369	40.266	24.566
3600					1.3233	0.4586	15.190	23.262	1.3040	0.1383	39.689	24.519
4000					1.3257	0.4834	14.157	23.059	1.3048	0.1398	39.113	24.472

虽然在零压下没有关于 Rb_xC_{60} ($x = 3,4,6$) 热力学性质随温度变化的实验数据, 但根据平均场近似方法仍能对三类掺杂材料性质的变化趋势进行合理的预测。表 1 中给出了在零压下的最近邻距离、线性热膨胀系数、体积模量以及等容热容量随温度的变化。计算得到 Rb_3C_{60} 的螺旋温度约为 2860 K, 而 Rb_4C_{60} 和 Rb_6C_6 的螺旋温度都高于 4000 K。这表明后两者在高温下比 Rb_3C_{60} 更稳定。另外, 从表 1 可以得到晶格常数和热膨胀系数都是温度的增函数, 而体积模量和等容热容量都随温度的升高而减小。在接近螺旋温度时, Rb_3C_{60} 热膨胀系数变得发散而体积模量趋于零。

5. 结论

基于自由体积理论和解析平均场方法对 Rb_xC_{60} ($x = 3,4,6$) 的热力学性质进行了研究。通过拟合实验数据优化获得了双指数势函数的三组势参量, 作出了 Rb_xC_{60} ($x = 3,4,6$) 的三条势函数曲线。对 Rb_xC_{60} ($x = 3,4,6$) 的热力学性质进行了计算和分析, 结果表明运用该方法得到的结果与实验以及其它文献结论符合很好。本文所采用的方法不但物理意义清晰、计算方便, 而且还能对 Rb_xC_{60} ($x = 3,4,6$) 在高温和高压下的热力学性质的变化趋势进行合理预测。

基金项目

成都大学 1315 人才工程项目(2081915041)。

参考文献 (References)

- [1] Stetzer, M.R., Heiney, P.A. and Stephens, P.W. *et al.* (2000) Structure and Phase Transitions of the 6,6-Cyclopropane Isomer of C_{61}H_2 . *Physical Review B*, **62**, 9305-9316. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.9305>

- [2] Sundqvist, B. (1995) Phase Diagram, Structure, and Disorder in C_{60} below 300 K. *Solid State Communications*, **93**, 109-112. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(94\)00750-0](https://doi.org/10.1016/0038-1098(94)00750-0)
- [3] Yao, M.G., Sundqvist, B. and Wagberg, T. (2009) Reversible Pressure-Driven Nanoscale Phase Separation in Rb_4C_{60} . *Physical Review B*, **79**, 081403-081406. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.081403>
- [4] Kuntscher, C.A. and Bendele, G.M. (1997) Alkali-Metal Stoichiometry and Structure of K_4C_{60} and Rb_4C_{60} . *Physical Review B*, **55**, 3366-3369. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.55.R3366>
- [5] Zhou, O., Vaughan, G.B.M., Zhu, Q. *et al.* (1992) Compressibility of M_3C_{60} Fullerene Superconductors: Relation between T_c and Lattice Parameter. *Science*, **255**, 833-835. <https://doi.org/10.1126/science.255.5046.833>
- [6] Diederichs, J., Schilling, J.S., Herwig, K.W., *et al.* (1997) Dependence of the Superconducting Transition Temperature and Lattice Parameter on Hydrostatic Pressure for Rb_3C_{60} . *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **58**, 123-132.
- [7] Fietz, W.H., Ludwigand, H.A., Hornung, F.W., *et al.* (1994) The Compressibility of Rb_3C_{60} Derived by X-Ray Experiments under High Pressure. *Physica C*, **234**, 45-48. [https://doi.org/10.1016/0921-4534\(94\)90052-3](https://doi.org/10.1016/0921-4534(94)90052-3)
- [8] Kerkoud, R. Auban-Senzier, P., Jérôme, D., *et al.* (1996) Insulator-Metal Transition in Rb_4C_{60} under Pressure from ^{13}C -NMR. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **57**, 143-152. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(95\)00113-1](https://doi.org/10.1016/0022-3697(95)00113-1)
- [9] Poloni, R., Fernandez-Serra, M.V., Le Floch, S., *et al.* (2008) Pressure-Induced Deformation of the C_{60} Fullerene in Rb_6C_{60} and Cs_6C_{60} . *Physical Review B*, **77**, 035429. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.035429>
- [10] Sabouri-Dodaran, A.A., Marangolo, M., Bellin, C. *et al.* (2004) Equations of state of Rb_xC_{60} ($x=3, 4$, and 6). *Physical Review B*, **70**, 174114. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.174114>
- [11] 金家骏. 分子热力学[M]. 北京: 科学出版社, 1990: 255-264.
- [12] Wang, Y., Chen, D. and Zhang, X. (2000) Calculated Equation of State of Al, Cu, Ta, Mo, and W to 1000 GPa. *Physical Review Letter*, **84**, 3220-3223. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.84.3220>
- [13] Sun, J.X., Caiand, L.C., Wu, Q. *et al.* (2005) Equivalence of the Analytic Mean-Field Potential Approach with Free-Volume Theory and Verification of Its Applicability Based on the Vinet Equation of State. *Physical Review B*, **71**, 024107. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.024107>
- [14] Yang, W., Sun, J. and Yu, X.F. (2009) Thermodynamic Properties of Cubic Boron Nitride Based on an Analytic Mean Field Approach. *The European Physical Journal B*, **71**, 211-217. <https://doi.org/10.1140/epjb/e2009-00300-7>
- [15] Girifalco, L.A. (1992) Molecular Properties of C_{60} in the Gas and Solid Phases. *Journal of Physical Chemistry*, **96**, 858-861. <https://doi.org/10.1021/j100181a061>

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2160-7567, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>
期刊邮箱: app@hanspub.org