



# 行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

計畫名稱：壓力下分子晶體動態特性之最初原理研究

*Ab-initio* study of dynamical properties of molecular crystals under pressure

計畫編號：NSC 87-2112-M-032-013

執行期限：86年12月01日至87年07月31日

主持人：薛宏中 淡江大學物理系

E-mail: hchsueh@polaron.phys.tku.edu.tw

## 一、中文摘要

本計畫中，我們利用第一原理之密度泛函計算法，研究類層狀分子晶體  $AsI_3$  與  $SbI_3$  在壓力下其晶體結構、晶格振動及電子結構之特性。我們發現所使用之量子力學模擬，可以清楚地描述此分子晶體之壓力機制(包括結構之各向異性與對應電子轉移之非線性聲子行為)。另外，我們也討論不同電子交換相干能，對分子晶體之適用性。

**關鍵詞：** 分子晶體、靜水壓、第一原理密度泛函計算、電子轉移

## Abstract

In this report, we explore the structural, vibrational, and electronic properties of prototypical quasi-molecular layered solids  $AsI_3$  and  $SbI_3$  under hydrostatic pressure by means of first principles density functional calculation. We find that compression mechanisms of these compounds including the anisotropic structural response to pressure and a pressure-induced unusual non-monotonic variation of the zone-center phonon corresponding to the pressure-enhanced charge transfer can be described appropriately by our quantum mechanical simulations. We also examine the accuracy of different approximations of the electron exchange-correlation interactions.

**Keywords:** Quasi-molecular Crystal, Hydrostatic Pressure, First Principles Density Functional Calculation, Charge Transfer

## 二、緣由與目的

為了瞭解物質結構中各種鍵結作用，各向異性(anisotropic)物質(包括層狀結構、線狀材料、分子晶體、液晶、高分子材料等等)之高壓研究已受廣泛矚目[1,2]。常壓下V族金屬碘化物( $AsI_3$ 與 $SbI_3$ )為一近似層狀結構之分子晶體(如圖一)。最近，由高壓X光繞射實驗[3]發現，該分子結構會受壓力影響而發生分子結構—層狀結構之相變；而高壓拉曼(Raman)實驗[3,4]更顯示 $AsI_3$ 與 $SbI_3$ 之分子軸向對稱振動頻率，會隨壓力而表現異常之非線性變化。本計畫之動機，即使用最初原理(*ab-initio*)模擬法，來研究上述壓力所導致之複雜現象，並找尋其機制。另一方面，為確保所進行之多電子最初原理電子結構計算之準確性，本計畫亦比較兩種常用之近似電子—電子交換相干能(局部密度近似(LDA)及廣義斜率近似(GGA))應用於此類高度各向異性分子晶體之正確性。

## 三、結果與討論

### 晶體結構

對於常壓下之 $AsI_3$ ，使用GGA計算之晶格常數為 $a=7.248$  Å,  $c=21.547$  Å；與實驗值( $a=7.208$  Å,  $c=21.415$  Å)比較，相當符合。而此計算所得之鍵長(2.57 Å)與鍵角( $99^\circ$ )

亦與實驗結果(2.57 Å 及 100°)吻合;因此 GGA 計算可以相當正確地描述 AsI<sub>3</sub> 于常壓下之分子性質。另一方面,我們也用 LDA 近似法進行 AsI<sub>3</sub> 之常壓計算;結果發現雖然晶格常數(a=7.031 Å, c=20.223 Å)接近實驗數據,然而由 LDA 計算之鍵長與鍵角(2.77 Å 及 90°)推算,卻得出 AsI<sub>3</sub> 之常壓結構為二維層狀。同樣地,在 SbI<sub>3</sub> 常壓結構參數(晶格常數 a、晶格常數 c、鍵長、鍵角)計算中,GGA 結果(7.780 Å、21.854 Å、2.70 Å、95.2°)較 LDA 計算(7.401 Å、21.367 Å、2.98 Å、90°)更接近實驗值(7.505 Å、20.996 Å、2.83 Å、96°)。由此觀之,LDA 近似無法反映分子晶體之結構特性。所以接續的高壓計算,都採用 GGA 計算。

以 AsI<sub>3</sub> 為例,其晶體結構對應於壓力之狀態方程(Equations of State),可藉由不同壓力之 GGA 計算得到。如圖二所示,實驗所觀察之高壓結構特性,皆如 GGA 計算結果一般;而由計算值導出的 Bulk Modulus(55.2 GPa)及其一次微分質(9.14)與實驗數據(62 GPa、9.55)比較,也相當正確。因此証明了在 GGA 近似下之最初原理計算,能完整的表現在壓力改變下,分子晶體 AsI<sub>3</sub> 之結構變化。當觀察計算與實驗所得 AsI<sub>3</sub> 之狀態方程,可以發現加壓至 65 GPa 的過程中,AsI<sub>3</sub> 持續保持相同之空間對稱性,未經歷任何一階晶體結構相變,但 AsI<sub>3</sub> 分子間距離卻隨壓力增加而縮短。當分子間距與分子內鍵長相當時,每個分子中之 As 原子有機會與鄰近分子之 I 原子鍵結,而形成層狀結構。分析壓力變化下分子間距與分子內鍵長之比率,可間接推測此一分子—層狀相變大約發生在外加壓力達到 50 GPa 左右。

### 振動性質

GGA 與 LDA 之比較,也可由晶格振動頻率之計算來區分其優劣。利用最初原理晶格振動計算法[5],我們可以得到 Brillouin-zone 中心全部之晶格振動頻率及振動形態;接著經過對稱性的分析,可區別出所有 Raman-active 晶格振動,以供與

Raman 散射實驗比較。例如 AsI<sub>3</sub> 在常壓低溫(12K)下,由 Raman 散射測知四個對應於分子內部作用之高頻振動( $\Gamma_g$ 、 $A_g$ 、 $A_g$ 、 $\Gamma_g$ )其頻率分別為 206.9、180、83.8 及 76.6 cm<sup>-1</sup>。而由 GGA 計算(209.0、177.7、83.6、74.9 cm<sup>-1</sup>)與 LDA 計算(167.1、125.1、69.9、85.5 cm<sup>-1</sup>)相較,亦發現在此一系統中 GGA 確實優於 LDA。

除了常壓下振動性質外,Raman 實驗所觀察到其振動頻率對壓力之非線性變化,也和 GGA 計算結果相同。例如當壓力低於 50 GPa 時,AsI<sub>3</sub> 中描述分子內對稱 As—I 鍵伸縮之高頻  $A_g$  振動頻率(206.9 cm<sup>-1</sup>)會隨壓力增加而降低(其壓力系數 mode-Gruneisen parameter 為-3.9);當加壓超過 50 GPa 後,振動頻率卻隨壓力增加而上升。類似之非線性行為,亦發生在冰之受壓過程[6]。如圖三所示,GGA 計算亦能得到如此複雜之壓力行為。此振動頻率隨壓力之非線性變化,可視為分子晶體發生分子—層狀相變之證據;然而詳細之機制,可由分析壓力對其電子結構之影響而得到。

### 電子結構

由常壓下電子結構計算結果,更直接顯示 GGA 較 LDA 適合於分子晶體計算(如圖四)。當更進一步,分析壓力下電子結構之變化時,我們發現原本被局限在分子中鍵結之電子,會隨壓力升高所引起之分子間距縮短,逐漸由各分子內部轉移出,而形成連接鄰近分子之分子鍵。如圖五所示,若比較分子內與分子間電子密度隨壓力之變化,可瞭解壓力效應會導致電子重新分佈,使二者電子密度逐漸相同而形成層狀鍵結。除了解釋壓力造成結構之分子—層狀相變之外,此一壓力所引起之電子轉移更可說明上述複雜之振動頻率—壓力行為:當低壓時(< 50 GPa),因電子隨加壓而重新分佈,致使分子內部之電子密度降低,造成對應之振動頻率不升反降;然而當分子一旦形成層狀結構(壓力 > 50 GPa)之後,電子再度被局限於層狀鍵結中,無法轉移至他處;因此,繼續加壓造成層狀鍵結中電子密

度上升，導致振動頻率開始隨壓力升高而增加。

#### 四、計畫成果自評

本計畫成果，不僅按原進度，完成計算分子晶體在壓力下之結構變化、振動性質之異常壓力行為及 GGA 近似與 LDA 近似之優劣比較；更超越原進度，完成電子結構之部分計算與分析，並成功地解釋分子晶體的複雜壓力機制。經由本計畫之研究，我們瞭解分子晶體如此高度各向異性 (anisotropic) 材料之壓力行為，較各向同性 (isotropic) 物質 (例如：Si、Ge 等等) 更為豐富，而其可應用之範圍也更廣泛。因此，不論是想明瞭物質材料中各種作用力之基本原理，亦或是想藉由控制物質特性而發展新材料，各向異性物質之高壓力研究都能提供直接而完整之資訊。另外，本計畫之計算成果，已被期刊 *Physical Review B* 接受，而將刊載于該期刊十二月份 Vol.58 No.22 pp. 14812-14822 (參考附件一)。

#### 五、參考文獻

- [1] B. A. Weinstein and R. Zallen, *Light Scattering in Solids IV*, edited by M. Cardona and G. Guntherodt (Springer-Verlag, Berlin), 463 (1984)
- [2] J. M. Besson, J. Cernogorn, and R. Zallen, *Phys. Rev. B*, **22**, 3836 (1980)
- [3] H. C. Hsueh, W. C. K. Poon, H. Vass, and J. Crain, *Europhys. Lett.*, **35**, 689 (1996)
- [4] T. Komatsu, T. Karasawa, T. Iida, K. Miyata, and Y. Kaifu, *J. Lumin.*, **24/25**, 679 (1981)
- [5] H. C. Hsueh, M. C. Warren, H. Vass, G. J. Ackland, S. J. Clark, and J. Crain, *Phys. Rev. B*, **53**, 14806 (1996)
- [6] A. F. Goncharov, V. V. Struzhkin, M. S. Somayazulu, R. J. Hemley, and H. K. Mao, *Science*, **273**, 218 (1996)