

C₆₀晶体在有序相的分子取向结构^{*}

曹万强^{**}

(湖北大学物理学与电子技术学院, 武汉 430062)

刘俊刁

李景德

(惠州学院物理系, 惠州 516015; 中山大学物理系, 广州 510275)

摘要: 以 C₆₀晶体中分子两种取向排列形成的双能级系统为基础, 通过探讨 C₆₀晶体在有序相的热力学性质, 得到了 38° 和 98° 两种取向排列的分子在晶体中均匀分布的结构稳定性结论. 根据已报道的 C₆₀晶体在有序相两端点温度 85 K 和 260 K 取向分布的实验结果, 将较高的分子取向(38°)能级的概率转化成分数值 1/6 和 3/8, 得到了有序相两种取向分子在两温度端点的分布规律. 当概率的分数值为 1/4 和 1/3 时, C₆₀晶体将具有较大的结构稳定性和较小的介电损耗及内耗值, 对应的温度分别为 122.6 和 194.3 K. 因而解释了介电实验结果出现异常的现象是由 38° 取向分子均匀分布的“规则-无规-规则”变化所造成的.

关键词: C₆₀; 双能级系统; 分子取向结构

中图分类号: O414.13, O414.21 文献标识码: A

1 引言

自从 Alers 等人测量了具有高度对称性的 C₆₀单晶的介电常数和电导率, 发现了存在着意想不到的电偶极矩之后^[1], 引起了国内外学者们的广泛关注. 20 世纪 90 年代初, 大量的 NMR、X 射线衍射、准弹性中子散射和 DSC 等实验^[2,3]对 C₆₀晶体的分子结构、分子取向排列、介电^[4]和热学性质^[5]等进行了相当深入的研究. 掺杂的 C₆₀晶体中高超导温度的发现, 更激起了人们对其电子结构、电子态、输运性质、超导电性和许多应用领域的深入研究^[6,7]. 介电性对局域电场分布十分敏感, 其实验结果可提供结构改变的有用信息和缺陷行为, 对理解 C₆₀固体的物理性质极有价值^[8]. 在这方面, 已经获得了大量的实验结果, 证实了 C₆₀单晶和薄膜在 90260 K 的介电异常行为^[1,4,9]. 然而对比热^[5,9]和晶格常数^[2]的测量却未显示出任何异常, 仅从 C₆₀晶体的对称的原子排列结构出发已很难解释新的实验现象. C₆₀晶体中原子排列的结构往往决定了其主要的力学和化学性质, 而分子间弱键联系的排列结构会影响到它的热学、电学和光学性质^[8], 其分子间双取向能级的实验结果和已获得的理论结果^[10,11]提供了从分子取向结构

出发分析 C₆₀晶体热学和电学性质的基础.

众所周知, 富勒烯 C₆₀的分子结构是由 60 个碳原子组成的足球状的笼式结构. C₆₀晶体由大量的这种分子按一定规则排列构成, 排列规则与温度有关. 在室温, 一个个笼式结构的分子由范德瓦尔斯键^[2]作用形成稳定的面心立方晶体(fcc 相). 每个分子可绕格点近自由旋转且具有时间平均的球对称^[1]. 在 260 K 左右, C₆₀分子沿结晶方向取向, 形成了四个互相渗透的简立方子晶^[1](sc 相), 发生了无序-有序的一级相变. 从紧密排列的结构转变为较松散的结构, 晶格常数从 14.1501 Å 突变到 14.1015 Å^[2], 同时伴随着相变潜热产生. 在 260 K 以下至 85 K 的有序相, C₆₀分子有两个能量相差不大的低能取向态, 绕 <111> 方向三重旋转轴的 98° 最低能级的取向和 38° 次低能级的取向. 98° 取向的分子被认为是“有序的”; 38° 取向的分子被认为是“无序的”. C₆₀分子在两个取向能态间发生跳跃转变, 两种取向分子的概率表现为温度相关性. 温度下降, 38° 取向的分子概率下降, 有序性增加. 从 260 K 的 0.374 降到 85 K 的最低值 0.167. 因而在 85260 K, C₆₀晶体的结构主要表现为两个分子取向态构成的双能级系统, 温度为其控制参量. 在 260 K 以上的 fcc 相, 两种取向的分子数

^{*} 广东省高教厅自然科学基金和湖北大学人才基金资助的课题. ^{**} 通讯联系人, Email: caowanq@public.wh.hb.cn

相同^[2,1],取向概率均为 1/2,被认为是无序相.在 85 K 附近,发生了 C₆₀的二阶“玻璃态”相变,弛豫时间骤增.从实验角度测量,分子的取向概率变化不大,晶格常数随温度的下降收缩略为加快^[2].

曹万强等用极限动力学模型讨论了概率的温度关系以及因取向而导致的结构上的弛豫规律^[10].所导出的取向概率温度谱满足玻耳兹曼分布,并在 85-260 K 均与实验结果吻合;弛豫谱中与 Arrhenius 关系偏差的展宽因子 β 在数值上表现为与两个取向态的平均能级及能级差有关.本工作以此为基础,从分子取向能的热力学函数出发,探讨取向结构的稳定性关系,特别是 38° 和 98° 两种取向角的分子在 C₆₀ 晶体中分布的情况,在进一步探讨 38° 取向的分子占有率为简单整数分数时, C₆₀ 晶体内的 38° 取向分子形成均匀的规则排列具有某种超结构特征.这种超结构引起了 38° 取向分子的规则排列,使无序性的分子有序排列,导致了介电常数的下降,用这种分子的“规则-无规-规则”排列随温度的变化规律合理地解释了 C₆₀ 晶体介电损耗和内耗实验结果的异常.

2 C₆₀晶体的热力学描述

C₆₀晶体在 85260 K 时, 38° 和 98° 分子取向的能级分别是 $-E_2$ 和 $-E_1$, 取向能隙 $\Delta E = E_1 - E_2 = 1.12$ kJ/Kmol, 基本不随温度而变, 分子成为 38° 和 98° 取向的概率与温度相关, 分别用 $B(T)$ 和 $C(T)$ 表示它们的取向概率随温度的变化规律^[10,11]

$$B(T) = \frac{1}{1 + \exp(\Delta E/kT)} \quad (1)$$

$$C(T) = \frac{1}{1 + \exp(-\Delta E/kT)} \quad (2)$$

其中, $B(T) + C(T) = 1$. 根据统计力学理论, 已知能级分布, 原则上可以导出大部分热力学函数. 在此双能级系统中, 熵与结构相关. 根据朗道提出的熵与占有率的关系^[12], 由分子占据取向态的概率 $B(T)$ 和 $C(T)$ 可以确定分子的取向熵为

$$S = -k [B(T) \ln B(T) + C(T) \ln C(T)] \quad (3)$$

在 fcc 相,

$$B(T) = C(T) = 1/2, S = -k \ln 1/2 = k \ln 2$$

在 sc 相, 根据 $B(T)$ 和 $C(T)$ 之间的关系可以导出:

$$S = \frac{\Delta E}{T} B(T) - k \ln C(T)$$

并由此得出内能的变化

$$\begin{aligned} dU &= TdS - pdV \\ &= \Delta E dB(T) - pdV(T) \end{aligned} \quad (4)$$

在等压过程中内能可表述为

$$U = U_0 + \Delta EB(T) - pV \quad (5)$$

内能是势函数, U_0 为相对值. 考虑分子结构对内能的影响, 取 $U_0 = -E_1$, 则内能为

$$U = -E_1 + \Delta EB(T) - pV \quad (6)$$

自由能为

$$A = U - ST \quad (7)$$

$$A = -E_1 + kT \ln C(T) - pV \quad (8)$$

C₆₀ 双能级系统的分子取向概率的温度关系为 $B(T)$ 和 $C(T)$, 若 $B(T)$ 或 $C(T)$ 发生偏差, $B(T)$ 变为 $B(T) + \Delta B$ 和 $C(T)$ 变为 $C(T) + \Delta C$, 且 $\Delta B = -\Delta C$. 自由能的变化为

$$\Delta A = \frac{kT \Delta B^2}{B(T)C(T)} > 0 \quad (9)$$

式(9)表示在一定温度下, 当 $B(T)$ 偏离平衡值时, 自由能增大. 其含义是所导出的自由能满足平衡状态下最小值的原理, 温度关系如图 1 所示.

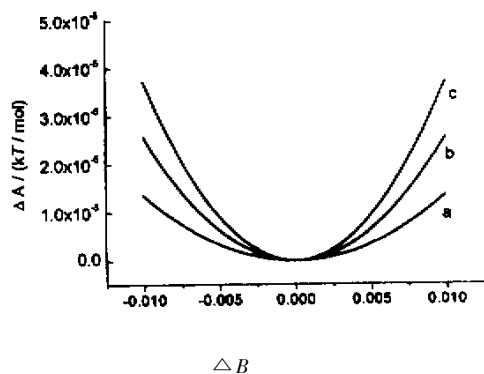


图 1 $B(T)$ 偏离平衡点对自由能的影响

a. $T = 100$ K; b. $T = 150$ K; c. $T = 200$ K

Fig. 1 The influence of deviation of $B(T)$ from equilibrium point on free energy

由图 1 显示, 温度越高, 相同 $B(T)$ 的变化所引起的自由能的变化越大, 因此, 相对变化会更大. 由此看出, 在较高温度自由能对结构的稳定性约束较强, 约束系统使其具有最小的自由能.

需要说明的是, 由式(3)得到的摩尔熵在 240、254 和 258 K 分别是 5.33、5.48 和 5.64 J/K, 而实验结果是 3.5、9.9 和 30.0 J/K. 两者差异一方面实验结果受实验条件的影响较大^[5]; 另一方面, 在相变点, C₆₀ 分子及原子转动能的增大和自由度的增加均使熵迅速增大, 而在式(3)中难以顾及. 式(8)得到的自由能的表达式仅由分子间的取向能级所决定, 不同于由张力和位矢得到的自由能^[6].

根据一个系综熵的定义, 熵是一个状态量. 系综

可以分为若干个系统之和. 在热平衡稳定的条件下, 各系统的温度均为相同的 T . 假设所有 38° 取向的分子相聚成为一个系统, 分子占有率为 $B(T)$; 98° 取向的分子聚在一起成为另一个系统, 系综和两个系统的温度 T 、 T_1 和 T_2 分别为

$$\frac{1}{T} = \frac{dS}{dU} = \frac{\alpha(S_1 + S_2)}{\alpha(U_1 + U_2)} \quad (10a)$$

$$\frac{1}{T_1} = \frac{dS_1}{dU_1} = \frac{k[1 + \ln\alpha(T)]}{E_1} \quad (10b)$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{dS_2}{dU_2} = \frac{k[1 + \ln B(T)]}{E_2} \quad (10c)$$

其关系为：

$$\frac{E_1}{kT_1} - \frac{E_2}{kT_2} = \frac{\Delta E}{kT}$$

此结论导致 $T_2 > T > T_1$. 显然, 这一结果不满足热平衡的稳定条件. 在热平衡的条件下, 38° 取向的分子应均匀分布在 98° 取向的分子中, 而不能在空间单独地形成聚集的子系统.

3 C₆₀晶体在有序相的取向结构

当 C₆₀ 的温度在 85 K 附近时, 实验测量得到的 38° 的分子取向几率是 16.7%^[5] 和 0.16^[2], 认为此值在分数值 1/6 的误差范围内, 而在 260 K 附近简立方(sc)相得到的相应实验值分别是 0.37^[5] (给出的是 98° 取向值 0.63) 和 0.374^[2]. 由于在 260 K 附近发生的是一阶相变, 一旦达到分子取向的临界值, 在极微弱的扰动下, 将会诱发相变, 使其值突变. 因此, 实验很难精确测量临界值. 从实验值估算, 38° 取向在 sc 相 260 K 的临界值可用分数 3/8 表示. 根据上述的两个分数值和 C₆₀ 分子的 sc 结构, 考虑 38° 取向均匀分布的特点, 可以判断其结构特征. 在 85 K 附近, 1/6 的分子选择 38° 取向. 即在二维平面, 6 个分子中的 1 个是 38° 取向且均匀分布, 可能的情况如图 2a 所示.

图 2a 为 C₆₀ 的 sc 相结构的一个二维(111)平面图, 一个黑点表示平面内一个 98° 取向的分子, 分子间距为 a , 带圆圈的黑点表示此平面内 38° 取向的分子, 它们形成了均匀的六角形的排列. 38° 取向的分子几率刚好为 1/6. 带方框的黑点表示该点为一个 98° 取向的分子, 而上一个平面内该点的位置为 38° 取向的分子, 相当于每个 38° 取向分子沿(aaa)的平移. 此平移如果在所有平面成立, 则将形成 ABCABC 形式的面心立方结构, 如果仅在两个平面有效, 则将形成 ABAB 形式的六角密堆积结构. 两者密度相等,

分子均匀排列.

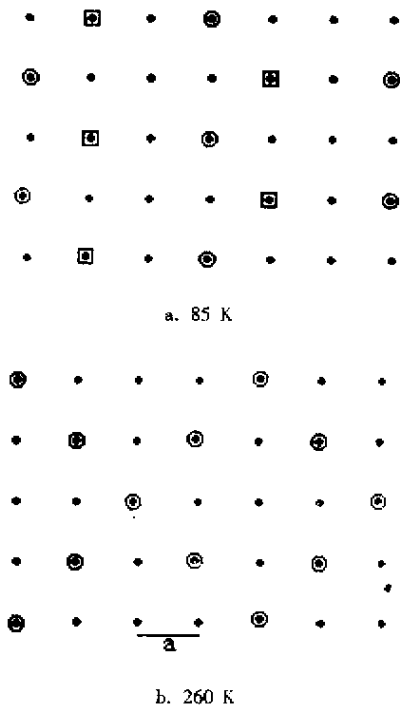


图 2 C₆₀分子在 85 和 260 K 时的排列结构图

Fig. 2 The arrangement of C₆₀ molecular at 85 K and 260 K

在 260 K 取向为 38° 的分子占 3/8, 可认为由占 1/4 和 1/8 的两种结构套构而成, 二维(100)平面图的结果如图 2b 所示. 图中带圆圈的黑点表示 38° 取向的分子, 其中下面用小黑点标记的是占 1/8 的分子均匀分布的情况, 未标记的是占 1/4 的分子分布, 它们在一个平面内形成了大方格分布, 对角线长为 $4a$. 由于整体是 sc 相结构, 为保证均匀性, 上一层平面内 38° 取向的分子为下层分子平移($a, 0, a$)使得没有任意两个 38° 取向的分子相邻. 其基本结构由边心立方组成, 立方边长为 $2a$, 两个相邻的边心立方相互间沿两个立方中心点联成的轴线旋转 90° 而成, 其结构如图 3 所示.

图 3 中每个黑点代表一个 38° 取向的分子. 所显示的结构为其中两个相邻的边心立方, 左边的立方前后面心无分子, 右边的上下面心无分子. 这种结构反映了较高能量的分子排列的均匀性. 这种结构是极不稳定的, 当温度略有提高, 取向为 38° 的分子所占比例将由 3/8 突变为 1/2, 整体分子结构也将由 sc 相变为 fcc 相, 即发生一阶相变, 同时各种热力学函数的规律也将发生相应变化.

在图 4 中, 各种点所代表的含义同图 2a. 在图 4a 中, 38° 取向分子的占有率为 1/4 的分子在三维空

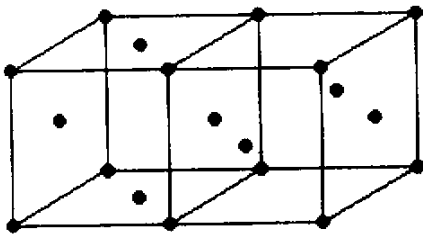


图 3 C_{60} 在 260 K sc 相按 38° 取向的分子三维排列图

Fig.3 The three-dimensional arrangement of 38° orientational molecular in sc phase at 260 K for C_{60} crystal

间形成了体心立方结构;占有率为 $1/3$ 的分子在三维空间的(111)平面形成了六角排列,两者均为规则结构,而在两者之间占有率随温度的变化不对应确定的规则结构.因此,在占有率从 $1/4$ 变化到 $1/3$ 的温度区域, 38° 取向分子的排列结构表现为“规则-无

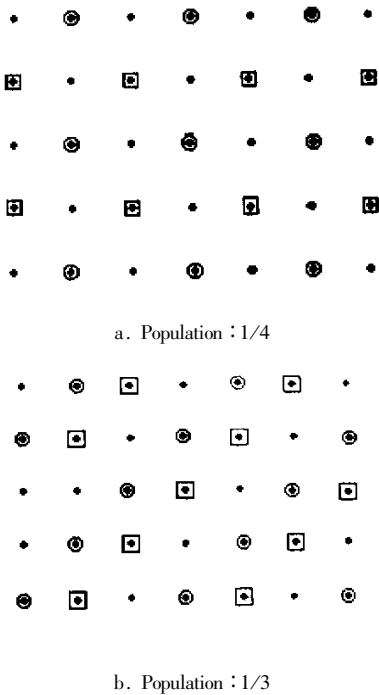


图 4 C_{60} 晶体 38° 取向分子的排列图

Fig.4 38° orientational arrangement of C_{60} crystal

规-规则”的变化规律.

在有序相,在 85260 K 上升的过程中,取向为 38° 的分子占有率从 $1/6$ 增加到 $3/8$.其间,占有率经历了 3 个整分数值 $1/5$, $1/4$ 和 $1/3$ 的变化过程.当占有率为 $1/4$ 和 $1/3$ 时, C_{60} 晶体中 38° 取向的分子为有规则的均匀排列,由 sc 相的分子排列可以得到二维排列结构图,对应的温度由 $B(T) = 1/4$ 和 $1/3$, 根据式 (1) 计算分别为 122.6 和 194.3 K. C_{60} 晶体内的

38° 取向分子形成均匀的规则排列导致了某种超结构特征.这种超结构引起了 38° 取向分子的规则排列,使无序性的分子有序排列.

比较图 2 和图 4 可以发现:当温度上升时, 38° 取向分子数目的增加并不是简单地在原有结构上使其其他的 98° 取向的分子跳跃式地变为 38° 的取向,而是整体结构均发生变化,部分 38° 取向的分子变为 98° 取向,而更多的 98° 取向的分子变为 38° 取向,以保证整体分布的均匀性.从宏观上分析,这是热稳定性的基本要求,要求调整结构以适应相对应的温度,结构上任何微小的偏差均将导致自由能的不稳定的增大.从微观上分析,在接近球对称的 C_{60} 分子中存在着不均匀的电荷分布,出现了富电子 (electron-rich) 区域和贫电子 (electron-pool) 区域^[13],由此产生了电偶极矩.

4 结构与性能关系

在 sc 相,电偶极矩一方面随无序度或 $B(T)$ 而增大,表现为介电常数的增大^[8],即 38° 取向的分子越多,电偶极矩越大;另一方面,因每个分子均存在富电子区域和贫电子区域, C_{60} 分子从 98° 取向变为 38° 取向后改变了局域的电荷均匀分布,并且在 90-260 K 的区间内仅有个别温度点存在 38° 取向分子均匀分布的对称性,如图 4 所示.这些特殊对称性的分子排列在介电测量中会有特殊的作用.众所周知,在材料的介电性能测量中,晶体材料在经历相变以及非晶材料在经历 α 转变的过程中,损耗因子均会出现极大峰,峰值对应于转变温度.其原理是原子的排列结构发生了变动,变动的形式表现为有序-无序-有序,在变动的过程中,原子间的束缚力减弱,在周期性外场的作用下,原子易产生较大位移,因而表现出介电的损耗峰和力学的内耗峰.

图 5 为 Alers 给出的损耗因子的温度谱,在 100-260 K 测量点显示为鞍形,两个极小值所对应的温度分别约为 145 和 210 K,实验结果另外还给出了随测量频率的增加而向高温方向移动的规律.因 5 kHz 是实验结果给出的最小测量频率,对于 C_{60} 大分子来说,此频率仍太高.根据上面分析, 38° 取向分子的占有率为 $1/4$ 和 $1/3$ 对应着无序分子的规则排列,表现为介电损耗因子的两个极小值.计算结果与实验值相差约 25 K,为测量频率太高所致.而实验点鞍形的变化规律基本上反映了理论推导的“规则-无规则”的静态结构特征.

另外, C_{60} 单晶的介电损耗测量结果显示^[8]: 频

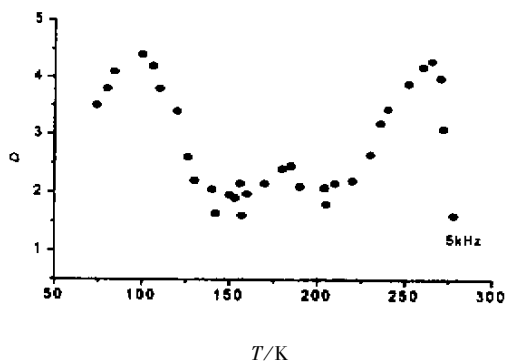


图 5 C_{60} 薄膜中损耗因子 D 的温度关系

Fig.5 The temperature dependence of the dissipation factor D for C_{60} film

率在 10 kHz 以下测量时,一阶和二阶相变点均出现了较大的损耗峰.在 140 K 和接近 220 K 时出现了损耗极小,在 180 K 为损耗极大.内耗的测量结果显示了同样的规律^[14],极大峰出现在 143 K;对 C_{60} 单晶的相对介电常数的测量发现在 150 K 附近出现奇异^[1].实验结果的差别往往与实验方法和实验条件有关,在介电测量过程中,较大的升温速率和较高的频率均会使峰向高温侧偏移^[15].

5 结 论

针对 C_{60} 晶体在有序相介电损耗和内耗的实验结果出现异常的问题,在已获得的分子双取向能级的占有率与温度关系的基础上,导出了以温度为变量的部分热力学函数,并以此得出结论:具有较高取向能级的分子应均匀分布在整个晶体中.其次,根据实验得到的 38° 取向排列的分子在两个相变点的密度,将其值转化为极为接近的分数值 $1/6$ 和 $3/8$,提出了在两个相变点分子均匀排列的结构模式.进一步分析分数值在有序相温区的变化,认为 $1/4$ 和 $1/3$ 是两个特殊点,由此得到了 C_{60} 晶体在有序相中两种取向排列的分子均匀且有规则排列的两种结构,它们对应的温度分别是 122.6 和 194.3K.

参 考 文 献

- [1] Alers G B, Golding B, Kortan A R, et al. *Science*, 1992, **257**: 511
- [2] David W I F, Ibberson R M, Dennis T J S, et al. *Europhys Lett.*, 1992, **18**: 219
- [3] Heiney P A, Fischer J E, McGhie A R, et al. *Phys. Rev. Lett.*, 1991, **66**: 2911
- [4] Yan F, Wang Y N. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **72**: 3446
- [5] Matsuo F, Suga H, David W I F, et al. *Solid State Commun.*, 1992, **83**: 711
- [6] Wang H M, Gan Z Z. *Chin. Phys. Lett.*, 1999, **16**: 205
- [7] Zhao Minshan (赵明山), Dai Zuoxiao (代作晓), Zhou Jun (周军), et al. *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1999, **12**: 87
- [8] Su J S, Chen Y F, Chiu K C. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **74**: 439
- [9] Li X P, Lu J P, Martin R M. *Phys. Rev. B*, 1992, **97**: 4301
- [10] Cao Wanqiang (曹万强), Cheng Yuanfa (成元发), Liu Jundiao (刘俊刁), et al. *Acta Physica Sinica* (物理学报), 2000, **49**: 2001
- [11] Liu Jundiao (刘俊刁), Cao Wanqiang (曹万强), Li Jingde (李景德). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2001, **14**: 694
- [12] Landau (朗道著), Translated by Yong S Y (杨训恺). *Statistic Physics* (统计物理学), Beijing (北京), People's Education Press (人民教育出版社), 1964. 84
- [13] David W I F, Ibberson R M, Matthewman J C, et al. *Nature*, 1991, **353**: 147
- [14] Yan F, Wang Y N, Proc. of IUMRS-ICAM '99, Beijing, 1999. 128
- [15] Cao Wanqiang (曹万强), Wang Yong (王勇), Liu Jundiao (刘俊刁), et al. *Acta Physico-Chimica Sinica* (物理化学学报), 1997, **13**: 921

Molecular Orientational Structure of C_{60} Crystal in Ordered Phase*

Cao Wanqiang**

(Physics and Electronic Technology School , Hubei University , Wuhan 430062)

Liu Jundiao

(Physics Department , Huizhou Institute , Huizhou 516015)

Li Jingde

(Physics Department , Zhongshan University , Guangzhou 510275)

Abstract Conclusion of structural stability requesting uniform distributions of molecular 38° and 98° orientational states is obtained by investigating the thermodynamic properties of C_{60} crystal in ordered phase , based on a two-level energetic system formed by molecular rotations . At any temperature , the structural equilibrium is restricted by the minimum of free energy , which requests the 38° orientational molecules should distribute among the 38° orientational molecules equably and could not accumulate in the space to form a single sub-system in thermo-equilibrium . According to the reported experimental results of orientational occupancies at two edges of ordered phase 85 and 260 K of C_{60} crystal , which can be accurately expressed as $1/6$ and $3/8$, the cubic molecular orientational distributions at two temperatures are acquired .

When temperature rises , the increase of 38° orientational molecules is not simply the change from 98° orientational molecules to 38° orientational molecules , but a change in the whole structure to ensure the uniformity of 38° orientational molecules among the majority of 98° orientational molecules . In a single C_{60} -molecule , there exist electron-rich regions and electron-pool regions . Two kinds of regions influence the interaction of two molecules and produce electric dipoles . In sc phase , the magnitude of electric dipole will increase with the rise of $B(T)$, and will express as the increase of dielectric constants , i. e. the more 38° orientational molecules , the larger the dielectric constant . The uniform distribution of local electric charges varies with the orientational change among molecules . So , there are several regular systematic uniform distributions for 38° orientational molecules in the whole crystal over the 90260 K temperature range . Orientational occupancies of $1/4$ and $1/3$ are the special points like two transition points , orientational occupancies of $1/6$ and $3/8$. Orientational occupancies of $1/4$ and $1/3$ in C_{60} crystal have more structural stability and less dielectric dissipation at correspondent temperatures of 122.6 and 194.3 K , which can explain the anomalous behavior in dielectric dissipation and can be described as the uniform distribution of "symmetry-asymmetry-symmetry" .

Key words C_{60} , Two-level system , Molecular orientational structure

* Project supported by the Natural Science Foundation of Higher Educational Bureau of Guangdong Province and the Talent Foundation of Hubei University .

** To whom correspondence should be addressed , Email : caowanq@public.wh.hb.cn