

# 利用光吸收方法研究 $C_{60}$ 分子 热力学性质\*

孙宇星 龚旗煌

(北京大学物理系, 北京 100871)

周锡煌 顾振南 羌笛

(北京大学化学系, 北京 100871)

(1994年5月12日收到)

描述了利用光吸收研究  $C_{60}$  分子热力学性质的方法. 通过对气态  $C_{60}$  分子的研究, 得到了气态  $C_{60}$  分子从 410 至 850°C 的气压与温度的关系, 同时给出在此温度范围内  $C_{60}$  分子的热力学升华热为  $175\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 并给出  $C_{60}$  分子笼型结构的破坏温度为 850°C.

PACC: 5130; 3690; 5170; 3320L

## 1 引言

富勒烯电弧法合成以及它们的分离的成功<sup>[1]</sup>至今已有近三年的历史. 有关这些分子, 特别是  $C_{60}$  分子的各种物理化学等性质的研究已有大量的报道<sup>[2]</sup>. 但是, 这些工作绝大多数是在凝聚态形式即固态或液态下进行的. 有关其气态各种特性的研究报道为数并不多<sup>[3]</sup>. Abrefah 等<sup>[4]</sup>利用热天平方法研究了气态  $C_{60}$  分子在 470—700°C 之间的蒸汽压和温度的关系. Mathews 等<sup>[5]</sup>也采用 Knudsen cell 质谱的方法研究并得到了  $C_{60}$  分子的热力学熵为  $181.4 \pm 2.3\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . 我们<sup>[6]</sup>和 Brady 等<sup>[7]</sup>也分别研究了气态  $C_{60}$  分子在紫外光波段的吸收情况. 然而至今, 有关温度高于 700°C 的气态  $C_{60}$  分子的气压等热力学性质的研究还未见报道. 本文将报道采用光吸收方法研究气态  $C_{60}$  分子从 410 至 850°C 的气压与温度的关系, 同时给出在此温度范围内  $C_{60}$  分子的热力学升华热, 并给出  $C_{60}$  分子笼型结构的破坏温度.

## 2 实验装置和样品

$C_{60}$  分子的吸收峰位于近紫外波段, 因此本测量采用 YAG 光抽运的 DCM 染料激光的倍频光作为光源, 实验装置如图 1 所示. 采用  $\beta$ -BBO 晶体将 DCM 染料激光的输

\* 国家高技术研究发展计划材料领域青年基金、国家教育委员会优秀青年教师基金和北京市自然科学基金资助的课题.

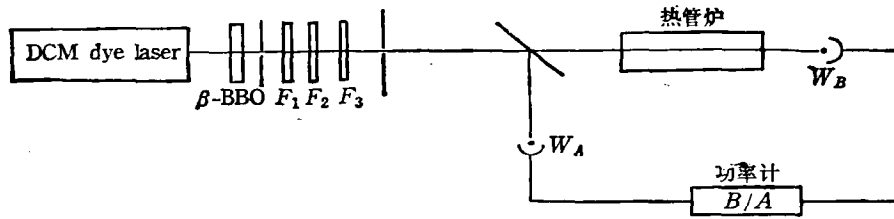


图1 光吸收方法的实验装置

出倍频后获得紫外激光的光源。  $F_1, F_2$  和  $F_3$  为紫外滤光片, 它们用来滤去基频光, 从而保证测试光仅为紫外光。为了避免激光功率的波动对测试的影响, 我们采用了参比法, 用一石英片  $P_1$  将紫外光分为两束, 一束(约占 5% 的能量)直接反射至功率探头  $W_A$  作为参考光, 另一束作为探测光, 通过装有  $C_{60}$  的热管炉 HP 中心线后由另一功率探头  $W_B$  测量。功率探头  $W_A$  和  $W_B$  测得的信号由功率计 Rj-7200 100 次平均后给出  $I_B/I_A$ ,  $I_B$  和  $I_A$  的值。不同的温度由加热热管炉来获得。由高压液相摄谱方法分离的 99.9% 纯 100mg  $C_{60}$  粉末装在一长度约为 3cm 的石英器皿中并放置在长度为 300mm, 直径为 20mm 的不锈钢管中心。不锈钢管外部由电炉丝加热, 其温度由放置于管子外部中心的 Ni/Cr-Ni/Al 热电偶和一温控仪进行控制, 温控仪的误差为  $\pm 3^\circ\text{C}$ 。不锈钢管上连接有充 Ar 气和真空泵抽气系统, 并用橡胶“O”圈密封两石英窗片。热管炉先在室温下抽真空并充入 Ar 气, 然后加热至  $300^\circ\text{C}$ , 并维持此温度约 48h。为了除去  $C_{60}$  粉末中可能和有的杂质, 如甲苯, 水分等, 在加热的同时保持有 10mTorr 的 Ar 气通入和排出。

### 3 测量方法

对于一种气态吸收介质, 光束通过后的光强  $I$  与入射光强  $I_0$  的关系为

$$I = I_0 e^{-N\sigma L}, \quad (1)$$

其中  $\sigma$  为分子的吸收截面,  $N$  为分子密度,  $L$  为作用长度。对于我们的实验安排, 由功率探头  $W_B$  所测量的光强

$$I_B = I_i e^{-N\sigma L}, \quad (2)$$

式中  $I_i$  为入射光光强, 它与功率探头  $W_A$  所测得的光强  $I_A$  成正比。因此由(1)式有

$$N\sigma L \propto \ln(I_A/I_B). \quad (3)$$

根据有关热管炉产生金属蒸汽的结果<sup>[6]</sup>可知, 对于所用的热管炉, 在管子中央约 3cm 的长度范围内有一基本均匀的温度过热区域(此温度为热电偶所测得)。所以光吸收大都由此区域的气态  $C_{60}$  分子参与。可以认为(3)式中的作用长度  $L$  为常数。又由于对于一定的光波长, 分子的吸收截面  $\sigma$  也是常数。因此, 可以得出分子密度  $N$  正比于  $\ln(I_A/I_B)$ , 而对应不同的温度,  $I_A/I_B$  的值可由实验测得。这样就可以得出  $N$  与温度的关系。又由热力学第二定律, 知道在一定体积和温度下, 气体的压力  $P$  与其分子的密度  $N$  成正比, 因此得到

$$P \propto \ln(I_A/I_B). \quad (4)$$

## 4 测量结果

由对气态  $C_{60}$  分子吸收截面的研究可以知道, 气态  $C_{60}$  分子在紫外有吸收峰, 所以实验中选择染料 DCM 激光的输出波长为 650nm, 经  $\beta$ -BBO 倍频后紫外光输出波长为 325nm. 缓慢加热热管炉使炉温逐渐升高, 加热速度约为  $1^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ . 从  $400^\circ\text{C}$  起开始每隔  $2^\circ\text{C}$  测量  $I_A/I_B$  值. 图 2 给出  $\ln(I_A/I_B)$  与温度  $T$  的实验结果.

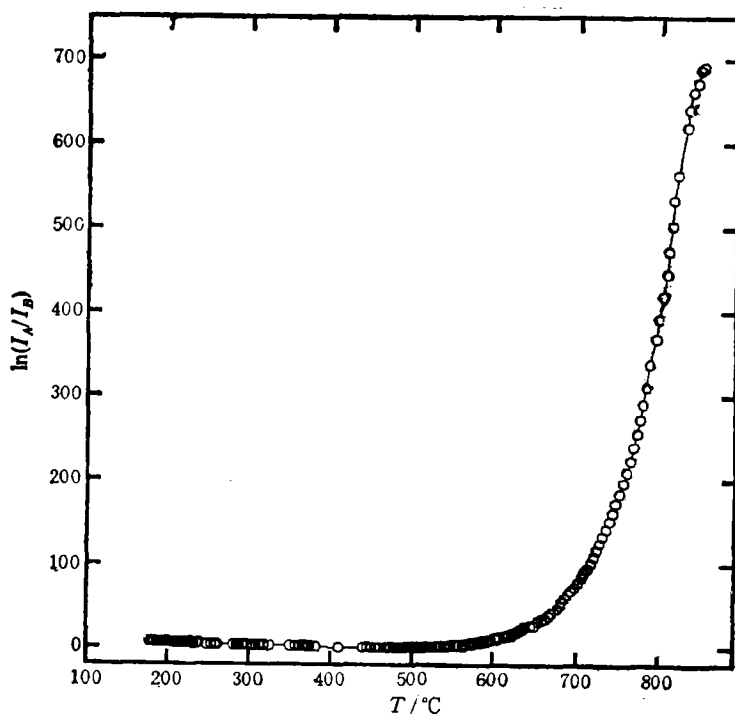


图 2  $\ln(I_A/I_B)$  与温度  $T$  的实验结果

## 5 讨 论

从上面所测得的气态  $C_{60}$  吸收与温度的关系图(图 2)可以看出: 在温度  $T \approx 450^\circ\text{C}$  时样品开始吸收. 这说明  $C_{60}$  分子在此温度时开始升华, 这与已有的报道相同<sup>[4,7]</sup>; 随着温度的升高, 光吸收也逐渐增大, 直至温度达到  $850^\circ\text{C}$ . 当温度达到或超过  $850^\circ\text{C}$  时, 光吸收不再增加, 而且经过一段时间后, 吸收逐渐减弱. 很明显这是由于已升华的气态  $C_{60}$  分子在高温下笼型结构已不能保持, 破裂成碳粉, 从而不再在紫外区域有吸收峰的缘故. 由于热管炉内放置了较多的  $C_{60}$  粉末 ( $\sim 100\text{mg}$ ), 所以必须经过较长的一段时间炉子内的  $C_{60}$  样品才会全部气化而后破损, 这一推测也被实验后检测热管炉中的残余物为碳粉所证实. 因此, 通过光吸收过程, 很准确地确定了三维笼型结构的  $C_{60}$  分子的破坏温

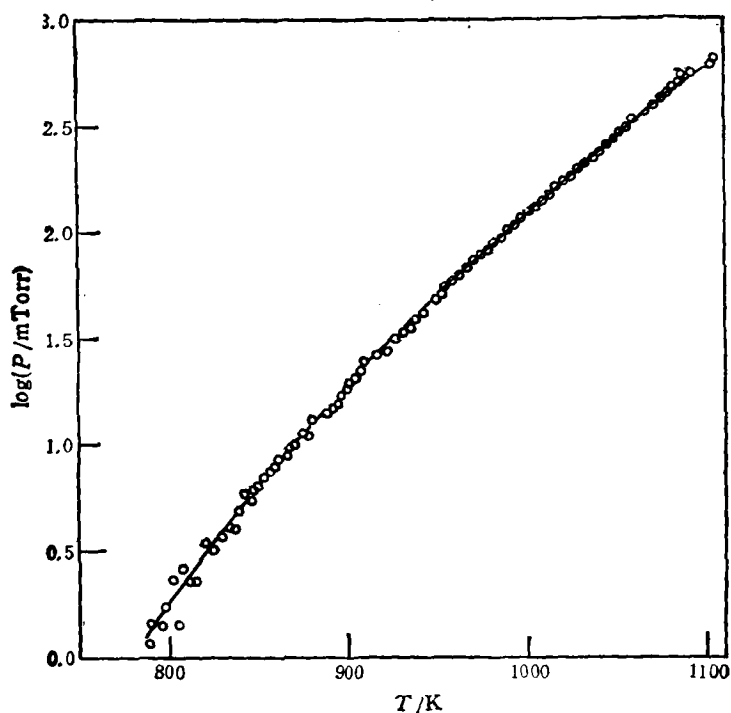


图3 气态足球烯  $C_{60}$  分子的饱和蒸汽压及拟合结果

度为  $850^{\circ}\text{C}$ , 该值处于已报道的  $700$  与  $950^{\circ}\text{C}$  之间。

由(4)式并采用已报道<sup>[1]</sup>的在  $600^{\circ}\text{C}$  时  $C_{60}$  分子蒸汽压为  $P = 11.6 \pm 0.2\text{mTorr}$  的结果, 以及由图 2 的测量值, 可以得出气态  $C_{60}$  分子在温度范围  $450\text{--}850^{\circ}\text{C}$  的蒸汽压, 图 3 为计算结果。可以看出气态足球烯  $C_{60}$  分子的最高饱和蒸汽压仅为  $710\text{mTorr}$ , 而不是所报道的可达一个大气压。图 3 中的实线是用气态介质饱和蒸汽压与温度的关系式  $P = A/T + B$  来拟合气态  $C_{60}$  分子的结果。其中  $A = -9136$ ,  $B = 11.44$ 。系数  $A$  对应与热力学常数升华热, 可以得到升华热为  $175\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

## 6 结 语

本文报道了利用足球烯  $C_{60}$  分子在紫外的光吸收过程研究气态  $C_{60}$  分子的热力学性质。首先得出了足球烯分子在气体状态整个温度范围内的饱和蒸汽压, 并给出了最高饱和蒸汽压以及破坏温度  $850^{\circ}\text{C}$ 。同时还给出了升华热为  $175\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

- [1] W. Kratschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos and D. R. Huffman, *Nature*, **347** (1990), 354.  
 [2] H. W. Kroto, A. W. Allaf and S. P. Balm, *Chem. Rev.*, **91** (1991), 1213.  
 [3] C. Pan, M. S. Chandrasekharaiah, D. Agtan, R. H. Hauge and J. L. Margrave, *J. Phys. Chem.*, **96** (1992), 6752.

- [4] J. Abrefah, D. R. Olander, M. Balooch and W. J. Siekhaus, *Appl. Phys. Lett.*, **60** (1992), 1313.  
[5] C. K. Mathews, M. Sai Baba, T. S. Lakshmi Nar asimhan, R. Balasubramanian, N. Sivaraman, T. G. Srinivasan and P. R. Vasude va Rao, *J. Phys. Chem.*, **96** (1992), 3566.  
[6] Qihuang Gong, Yuxing Sun, Ziwen Huang, Xihuang Zhu, Z. N. Gu and D. Qiang. *J. Phys. B*, **27**(1994) L199—201.  
[7] Brian B. Brady, E. J. Beiting, *J. Chem. Phys.*, **97**(1992), 3855.  
[8] 龚旗煌, 博士论文(北京: 北京大学, 1989).

## STUDIES ON THE THERMODYNAMIC PROPERTIES OF $C_{60}$ BY OPTICAL ABSORPTION METHOD

SUN YU-XING GONG QI-HUANG

(Department of Physics, Peking University, Beijing 100871)

ZHOU XI-HUANG GU ZHEN-NAN QIANG DI

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing 100871)

(Received 12 May 1994)

### ABSTRACT

Optical absorption method has been employed to study the thermodynamic properties of  $C_{60}$  molecules. By measuring the transmissivity of  $C_{60}$  vapor, we obtained the dependence of vapor pressure on temperature, ranging from 410°C to 850°C. In addition, the sublimation heat of  $C_{60}$  was deduced to be 175kJ/mol, and the corruption temperature of  $C_{60}$  cage structure to be 850°C.

**PACC:** 5130; 3690; 5170; 3320L