

C₆₀分子在有序-无序和玻璃态相变间的 取向概率与弛豫行为*

曹万强 成元发

(湖北大学物理学与电子技术学院, 武汉 430062)

刘俊刁 幸国坤

(惠州大学物理系, 惠州 516015)

(2000年2月26日收到, 2000年4月29日收到修改稿)

用极限动力学模型研究了 C₆₀分子在有序-无序相变和玻璃态相变温度区间取向角为 98°和 38°的取向概率与温度的关系. 计算结果在玻璃态相变点附近的 85 K, 90 K 和有序-无序相变点的 260 K 分别与实验值相吻合. 取向概率对实验值更精确的拟合及其对温度的二阶导数预言玻璃态相变点在 84 K. 导出了弛豫规律. 其结果表明: 双能级的 C₆₀分子从非平衡态到平衡态的弛豫行为与非指数因子 β 有关. 其总的弛豫时间决定于其中一个较短的弛豫时间. 展宽指数形式保持不变. 讨论了 KWW 方程的非指数因子 β 与分子间协同作用的关系. 发现与双取向态间的能级差有关. 计算值与实验结果相同.

关键词: C₆₀, 取向概率, 非平衡态弛豫

PACC: 6150, 6470

1 引 言

表征材料的结构-性能关系尤其是普适关系一直是人们所关注的焦点之一^[1]. 模型材料理想的结构成为性能研究的理想对象, 它的每个分子与其他分子完全相同, 具有分子中变量反应的特定性, 可精确地测试和诠释结构-性能关系^[2]. 然而, 在诸多性能测试的方法中, 即使是模型材料, 测试结果也往往会受到各种因素的影响. 例如, 介电测量中包含了微量杂质、电子和结构变化等因素的影响, 而单独测量结构变化可避开各种影响因素. 因此, 研究模型材料结构变化的规律就成为解决结构-性能关系的最基本的出发点, 其规律将有助于解决复杂物质如聚合物的结构-性能的本质. 在材料的结构-性能关系中, KWW 方程的非指数因子 β 在 150 年来始终保持其神秘的色彩^[3], 对其解释的所有模型大多包含与结构相关的协同作用或暗示有协同作用^[2]. 可见, 非指数的弛豫过程应与材料分子的协同作用密切相关.

C₆₀晶体具备理想模型材料的特点, 提供了诠释结构-性能关系的基础, 其结构变化表现为取向弛豫

的温度谱, 而结构-能量关系为理解 β 的含义提供了一个新的思路. 众所周知, 当温度高于 260 K 时, C₆₀分子表现为取向无序; 低于 260 K 时, 发生了取向的有序化^[4,5], 表现为两个绕 111 方向三重旋转轴的取向, 其取向角为 $\phi = 98^\circ$ 和 $\phi = 38^\circ$. 这时 C₆₀分子在两个取向角构成的取向态之间作热激跳跃; 在 260 K 附近一个有序-无序相变的发生意味着晶体经历了一阶相变^[6,7]. 玻璃态的相变发生在大约 87.8 K, 对应着分子在两个取向态间热激跳跃的冻结. 当温度高于玻璃相变至 260 K, 38°取向的概率随着温度的上升而增加; 低于玻璃相变温度至 5 K, 晶体中 $83.3\% \pm 0.3\%$ 的分子处于具有最低能级的 98°的取向, 而其余的 $16.7\% \pm 0.3\%$ 的分子处于能级略高的 38°的取向. 两个取向角对应着 C₆₀分子的最优取向能态^[5], 两个取向态的能量差为 $1.12 \pm 0.01 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[8]. 这样, C₆₀分子在有序-无序相变和玻璃态相变的温度间形成了由取向态构成的双能级系统. 设取向角 98°和 38°的双势垒能级分别用 E_1 和 E_2 表示, 一个双能级的物理系统形成了一种整体结构, 结构的变化表现为两种取向态的分子密度随温度而改变. Matsuda^[8]测量了 C₆₀在 13 至 300 K

* 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.

的热容量,并用 KWW 方程拟合结果得到 $\beta = 0.94 \pm 0.02$. 基于上述结果,本文用极限动力学模型研究了两种取向态的分子密度随温度的变化关系,探讨了双能级封闭系统的时域弛豫行为.

2 极限动力学模型

极限动力学模型基于一个包含有可激活单元数目为 N 的独立的物理系统^[9]. 在给定的系统中,每个单元均经历一系列的事件,每个事件有一个参量其值用 δ 标记,在连续发生的这些事件中,一旦参量 δ 的最大值超过了与单元相关的某个临界值 Δ ,其单元将离开系统. 临界值 Δ 构成了一个分布函数,可用密度函数 $n(\Delta)$ 描述.

物理系统中,一个单元的 m 个相继事件发生后, δ 的最大值 δ_m 小于临界值 Δ 的概率可表示为

$$P(\Delta, \delta_m) = \exp\left[-\exp\left(-\frac{\Delta - \delta_m}{A}\right)\right], \quad (1)$$

A 是待定的参量. 对应的与时间相关的密度为

$$n(\Delta, m) = n_0(\Delta)P(\Delta, \delta_m), \quad (2)$$

$n_0(\Delta)$ 是临界值为 Δ 的单元的初始密度. 如果所有事件均以同一频率 γ 发生,则在观察时间 t 内发生的事件为 $m = \gamma t$. 方程(2)变为

$$n(\Delta, t) = n_0(\Delta) \exp\left[-\exp\left(-\frac{\Delta - \delta_m}{A}\right)\right]. \quad (3)$$

在实际系统中,引入一个温度相关的参量 $A = \xi T$ 表示 m 个事件中 δ 的极大值 δ_m .

$$\delta_m(t) = \xi T \ln(\gamma t). \quad (4)$$

方程(3)可写为

$$n(\Delta, t) = n_0(\Delta) \exp\left[-\gamma t \exp\left(-\frac{\Delta}{\xi T}\right)\right]. \quad (5)$$

$\delta_m(t)$ 表示与 T 和 γ 相关的一个“特征极大”值. 这种特征值在不同的物理系统中应有所差别,即不同材料分子结构的构型和弛豫单元在局域环境中受到的束缚作用均会影响到 $\delta_m(t)$. 比较实际的情况是引入一个因子 β 到 $\delta_m(t)$ 中以表达材料中的协同作用,

$$\delta_m(t) = \beta \xi T \ln(\gamma t), \quad (6)$$

其中 $0 < \beta \leq 1$. Δ 代之以能量势垒 E , 因子 ξ 为玻耳兹曼常数 k . 方程(1)的形式为

$$n(E, t) = n_0(E) \exp\left[-(\gamma t)^\beta \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)\right], \quad (7)$$

此方程导致了两个参量 t 和 T 的结合,可分解为

Arrhenius 关系和 Debye 定律

$$n(E, t) = n_0(E) \exp\left[-(t/\tau_\beta)^\beta\right], \quad (8a)$$

$$\tau_\beta = \tau_0 \exp(E_\beta/kT), \tau_0 = 1/\gamma, E_\beta = E/\beta. \quad (8b)$$

晶体中近邻原子的相互作用或聚合物中链节运动对弛豫单元的束缚作用使势垒从 E 增大为 E/β .

3 C₆₀ 分子的双能级极限动力学模型

对于在 90 至 260 K 之间的双能级 C₆₀ 分子,绕三重旋转轴取向为 98° 和 38° 的分子密度分别表示为 n_1 和 n_2 . 总密度保持恒定,

$$n = n_1 + n_2. \quad (9)$$

实验结果^[10]证实,比值 n_1/n_2 随温度的降低而增加. 在固定温度下,分子在取向角 98° 和 38° 间的相互转变在两个态之间保持交换的动态平衡. 38° 取向态被认为是一类缺陷并能诱导 C₆₀ 中的电偶极子,其密度 n_2 对 C₆₀ 分子的性质有重要的影响^[10], 在此重点关注比值 n_2/n_1 .

通常认为, KWW 方程 $\phi(t) = \exp[-(t/\tau)^\beta]$ 中的非指数因子 β 被认为与分布的弛豫时间有关. 从上述极限动力学模型中对 $\delta_m(t)$ 的探讨,认为 β 联系着双能级 E_1 和 E_2 共同确定的系统的整体弛豫,并影响了两态间取向的弛豫过程,而与分布的弛豫时间无关. 考虑

$$\beta = (E - \Delta E)/E, \quad (10)$$

E 是取向势垒 E_1 和 E_2 之间的平均能量势垒, $\Delta E = E_1 - E_2$. $E - \Delta E$ 是与近邻分子无关的能量势垒. 若将 $E = 22.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ 和 $\Delta E = 1.12 \text{ kJ mol}^{-1}$ ^[8] 代入(9)式, β 的计算值是 0.9495 与实验拟合值 0.94 ± 0.02 ^[8] 恰好一致. 若非巧合,则其结果意味着多能级的弛豫过程为与能级差相关的非指数形式,其意义有待于进一步探讨.

设 C₆₀ 分子在温度 T 保持为平衡态,即 n_1 和 n_2 达到了长时间的动态平衡,因而在动态平衡的一段时间 Δt 内 $\Delta n_2(0) = 0$, 其中 98° 取向的分子密度为 $n_1(0)P(\Delta t)$, 并有 $n_1(0)[1 - P(\Delta t)]$ 跃过势垒跳变到 38° 取向态. 由平衡条件给出

$$n_1(\Delta t) = n_1(0)P_1(\Delta t) + n_2(0)[1 - P_2(\Delta t)]. \quad (11)$$

从(11)式可导出

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{1 - \exp\{-(\gamma \Delta t)^\beta \exp[-E_2/kT]\}}{1 - \exp\{-(\gamma \Delta t)^\beta \exp[-E_1/kT]\}} \quad (12)$$

在稳态下考虑极短时间 $\Delta t \ll \tau$, 由(12)式导出

$$\frac{n_1}{n_2} = \exp\left(\frac{E_1 - E_2}{kT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right), \quad (13a)$$

$$\frac{n_2}{n} = B(T) = \frac{1}{1 + \exp(\Delta E/kT)}. \quad (13b)$$

$B(T)$ 表示仅依赖于 T 而不随时间 t 变化的分子取向为 38° 的稳定的取向概率. 在玻璃态相变温度 $\Delta E = 1.12 \pm 0.01 \text{ kJmol}^{-1}$. 由(13b)式计算的 n_2/n 在 $T = 85 \text{ K}$ 和 98 K 分别是 $16.99\% \pm 0.20\%$ 和 0.1828 , 非常接近实验值 $16.7\% \pm 0.3\%$ ^[8] 和 0.18 ^[10]. 令人吃惊的是, 在一阶相变温度 260 K 计算的 n_2/n 是 0.3732 而实验值是 0.374 ^[5].

图1是在热平衡条件下根据(13b)式得到的参量 n_2/n 和 T 的关系. 随着温度的增加, 被看成是取向缺陷的成分 n_2 增大^[10], n_2 的取向概率 $B(T)$ 对温度的二次微分可表示为

$$\frac{d^2 B(T)}{dT^2} = \frac{\Delta E \exp(\Delta E/kT)}{[1 + \exp(\Delta E/kT)]^2 kT^3} \cdot \left\{ \frac{\Delta E [\exp(\Delta E/kT) - 1]}{[1 + \exp(\Delta E/kT)] kT} - 2 \right\}. \quad (14)$$

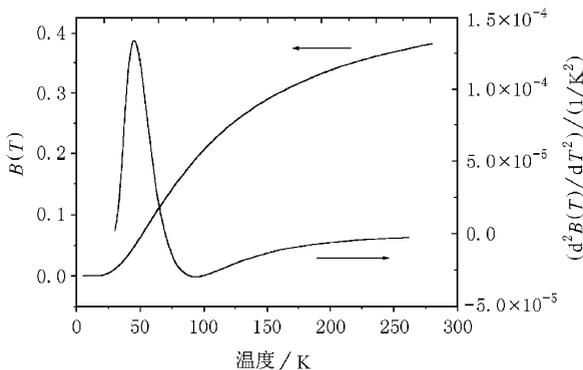


图1 $B(T)$ 和 $d^2 B(T)/dT^2$ 的温度关系

从图1可以看出, $d^2 B(T)/dT^2$ 在 84 K 有极小值 -2.954×10^{-5} , 其范围涉及 $81-87 \text{ K}$, 刚好落在玻璃态相变区域, 在 27 K 的极大峰, 意味着 $B(T)$ 会在此温度区域急速变化. 然而, 实验表明, 玻璃态区域 $B(T)$ 保持不变, 晶胞常数会随温度的下降更快减小^[5]. 由(13b)式可算出 $B(T)$ 值为 16.73% , 更接近实验值 $16.7\% \pm 0.3\%$ ^[8]. 因此, 根据(13b)式与实验值的符合及(14)式的结果可以预言玻璃态相变点可能在 84 K .

为了描述双能级的 C_{60} 晶体在温度 T_0 从一个非平衡的初值 $n_2(0)/n$ 趋向平衡的过程, 设弛豫过程从 $t=0$ 时刻发生, 直到平衡值 $B(T_0)$. 运用极限

动力学方法, 在弛豫过程中, 某一时刻 t 取向态的密度分别是 $n_1(t)$ 和 $n_2(t)$. 经过极短时间 Δt 仅有极少的跳跃发生, 取向态的密度变为 $n_1(t + \Delta t)$ 和 $n_2(t + \Delta t)$. 随着 C_{60} 分子在两个取向态之间取向密度的不断改变, n_2 在时间 Δt 内的剩余成分仅依赖于 $n_2(t)P_2(\Delta t)$ 和 $n_1(t) \gamma n$, 并具有方程(11)的形式.

$$n_2(t + \Delta t) = n_2(t)P_2(\Delta t) + n_1(t)[1 - P_1(\Delta t)], \quad (15)$$

考虑到 $\Delta t \rightarrow 0$ 及 $1 - P_1(\Delta t) \rightarrow (\gamma \Delta t)^2 \exp[-E_1/(kT_0)]$, 由方程(15)可逐步导出

$$\Delta n_2(t) = n_1(t)[1 - P_1(\Delta t)] - n_2(t)[1 - P_2(\Delta t)], \quad (16)$$

$$\Delta \ln \left[\frac{n_2(t)}{n} - B(T_0) \right] = - \left[1 + \exp\left(\frac{\Delta E}{kT_0}\right) \right] \cdot (\Delta t / \tau_2)^2. \quad (17)$$

由此得到

$$\frac{n_2(t)}{n} = B(T_0) + \left[\frac{n_2(0)}{n} - B(T_0) \right] \cdot \exp[-(t/\tau')^2], \quad (18a)$$

$$(1/\tau')^2 = (1/\tau_1')^2 + (1/\tau_2)^2 = \gamma^2 \exp(-E_1/kT) + \exp(-E_2/kT). \quad (18b)$$

(18a)式给出了 $T = T_0$ 时从 $n_2(0)/n$ 到 $B(T_0)$ 系统的等温弛豫过程, 式中 $n_2(0)/n - B(T_0)$ 值表示初始值与平衡值的差异, 即弛豫的幅度, 而 τ' 为整体的弛豫时间. (18b)式给出了 $\tau' < \tau_1$ 和 $\tau' < \tau_2$, 即双能级封闭系统的整体弛豫快于单个能级的弛豫, 且弛豫的非指数形式均保持为具有相同的因子 β . 然而, β 是由(6)式考虑分子间的相互作用引入的. 若无相互作用, 则 $\beta = 1$. (18b)式将变为 $1/\tau' = 1/\tau_1 + 1/\tau_2$, 即弛豫时间的分布函数在一个封闭系统中不可能对时间 t 产生类似于 β 的作用, 从而不会导致弛豫谱线的展宽. (18b)式可简化为

$$\tau'(T) = \tau_1(T) B(T)^{\frac{1}{\beta}}. \quad (19)$$

$n_1(t)/n$ 的弛豫具有与(18a)式相同的形式.

$$\frac{n_1(t)}{n} = \alpha(T_0) + \left[\frac{n_1(0)}{n} - \alpha(T_0) \right] \cdot \exp[-(t/\tau')^2] \quad n_1(0) = n - n_2(0) \quad (20)$$

$$\alpha(T_0) = 1 - B(T_0) = \frac{\exp(\Delta E/kT_0)}{1 + \exp(\Delta E/kT_0)}. \quad (21)$$

方程(18a)和方程(20)具有相同的形式和弛豫时间. 因此, τ' 不仅属于 n_2/n , 也属于双能级系统.

C_{60} 分子在 38° 取向态的概率 $n_2(t)/n$ 遵从方程 (18a), 如图 2 所示. 此过程可被看作 C_{60} 首先在 100 K 保持恒温, 即 $n_2(0)/n = B(100\text{ K})$, 然后系统分别快速降温到 85 K, 86 K 及 87.5 K. 图 2 相当于忽略了降温且仅考虑了 T_0 温度的等温弛豫. 可以发现, 温度越高, 系统趋向平衡就越快. 在模型中, 因子 β 在 (18a) 式中始终有效. 弛豫时间 τ' 分别是 $1.40 \times 10^3\text{ s}$, $9.51 \times 10^2\text{ s}$ 和 $5.06 \times 10^2\text{ s}$.

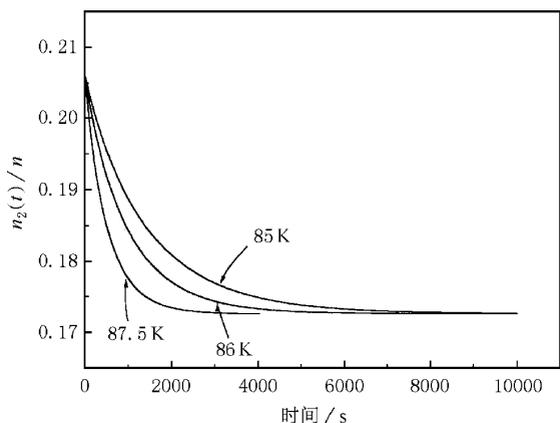


图 2 C_{60} 分子中 38° 取向概率的弛豫

$E_1 = 22.71\text{ kJ mol}^{-1}$, $E_2 = 21.79\text{ kJ mol}^{-1}$, $\gamma = 1 \times 10^{11}$,
 $n_2(0)/n = B(100\text{ K})$, $\beta = 0.94$, $T_0 = 85\text{ K}$, 86 K , 87.5 K

图 3 进一步分析了弛豫时间的温度关系. 曲线 b 几乎与曲线 c 重合, 曲线 a 与曲线 c 相差较远. 98° 与 38° 取向态相比, 由曲线 b 表示的 38° 取向态的快速弛豫决定了 C_{60} 分子的弛豫过程. 曲线 c 和曲线 d 清楚地说明了单能级 $\beta = 1$ 的 τ' 远小于双能级的 τ' , 双能级的能级差使 β 减小, τ' 增大. 另外, $\log(\tau')$ 对

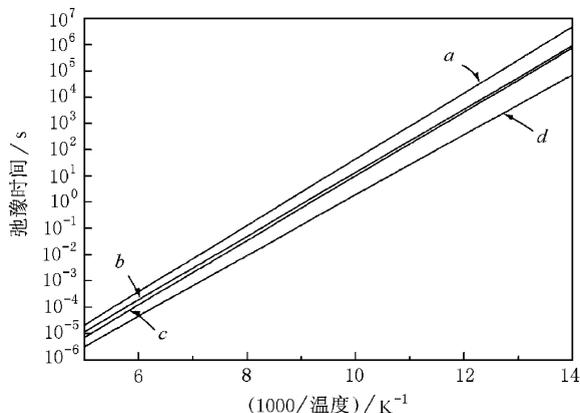


图 3 弛豫时间的温度关系

曲线 a 为 τ_1 , $\beta = 0.94$; 曲线 b 为 τ_2 , $\beta = 0.94$; 曲线 c 为 τ' , $\beta = 0.94$; 曲线 d 为 τ' , $\beta = 1$

$1/T$ 的线性关系使 τ' 在 80 K 达到 10^4 s , 低于 80 K 温度, 实际测量将难以观察到 n_2/n 的变化. 由此可以认为, 较小的 n_2/n 的改变是由较小的 $(n_2/n)/dT$ 和较大的 τ' 引起的.

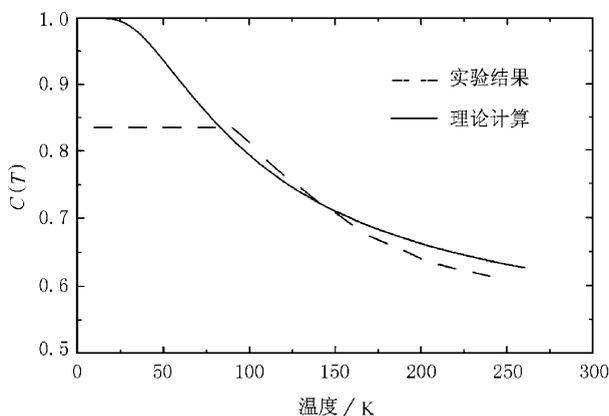


图 4 C_{60} 分子在 98° 取向概率的温度关系

实线为 (21) 式计算结果, 虚线为实验拟合结果^[5]

图 4 比较了由 (21) 式导出的计算结果与实验的拟合曲线^[5], 计算结果在实验给出的误差范围之内.

4 能级差变化的影响

在实际的 C_{60} 晶体中, 各能级和能级差应该随温度而变化. 这种变化将引起取向密度和弛豫时间的改变, 只是在理想的模型材料中计算结果显示其变化极其微小. 考虑能级差在固定温度下的变化. 设在 100 K, 能级差 ΔE 在 0 至 1.2 kJ mol^{-1} 之间变化. 图 5 和图 6 给出了这种变化. 在图 5 中, 随着能级差的增大, 取向间的密度差异增大. 图 6 分别给出了 τ_1 , τ_2 和 τ' 的相对变化, τ_1 将随 ΔE 剧烈增加, 而 τ_2 将更接近 τ' , 即能级差增大时, 低能级的分子密度增大且将支配系统的整体弛豫行为.

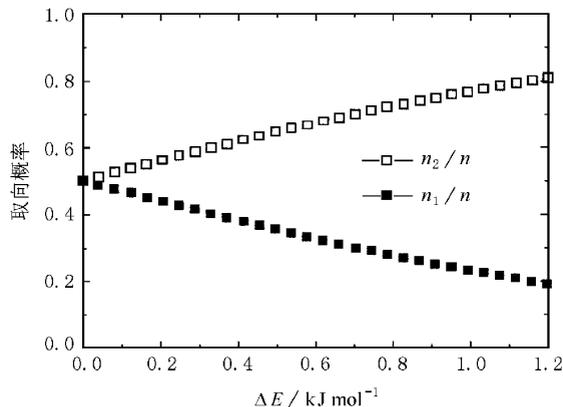


图 5 取向态概率随能级差的变化

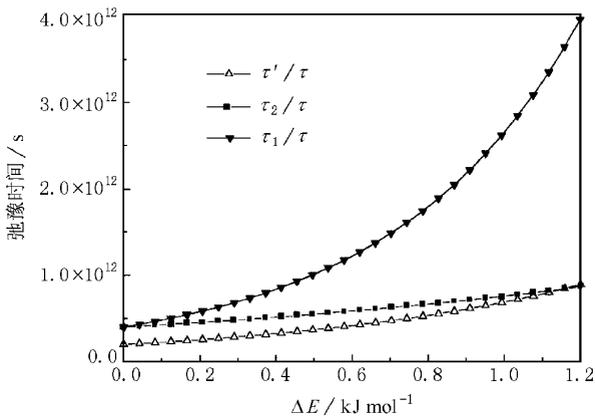


图 6 弛豫时间随能级差的变化

5 结 论

在理解 C_{60} 在 87 K 附近的“玻璃”相变中,描述聚合物弛豫的方法提供了有帮助的信息. Matsuoka^[11]使用了旋转单元“conformer”以解释一个 conformer 和邻近 conformers 间的相互作用. 在高温限 T^* 以下, conformers 相互远离且独立发生弛豫. 在低温限 T_0 附近, 每个 conformer 相互绞合. C_{60} 晶体在 260 K 以下, 分子处于两个取向态的概率仅仅是温度的函数, 分别满足(13b)式和(21)式; 从非平衡态到平衡态的弛豫过程中, 两个取向态的分子跳跃受相邻分子的制约, 取向态概率的变化过程与 β 相关, 其规律分别满足(18a)和(20)式. 然而, 低于 87 K 的相变温度, 分子间制约的增大应导致 β 值增大, 实验在 84 K 测量的 β 值却达到 0.94^[8]. 因此,

很难用协同作用解释 C_{60} 在玻璃态以下温度两个取向态比例基本保持不变的现象.

很显然, 在多能级系统中, 弛豫过程主要取决于势垒较高的能级; 取向态分子数间的比例和因子 β 的减小依赖于能级的势垒差 ΔE . 因子 β 的减小将减慢弛豫过程.

计算中忽略了能级 E 和势垒差 ΔE 随温度 T 的变化, 理论模型得到的结果在 C_{60} 晶体的两个相变温区内基本与实验结果相符, 预言玻璃态相变点在 84 K.

作者感谢中山大学物理系李景德教授的指导和帮助.

- [1] A. K. Jonscher, *Nature*, **267**(1977) 673.
- [2] E. L. Thomas, Structure and properties of polymers (VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, 1993), 3 480. E. L. 托马斯主编, 施良和, 沈静妹等译. 聚合物的结构与性能. 科学出版社, 北京, 1999), 3 430.
- [3] W. Gotze, L. Sjogren, *Rep. Prog. Phys.*, **55**(1992) 241.
- [4] P. A. Heiney, J. E. Fischer *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **66**(1991), 2911.
- [5] W. I. F. David, R. M. Ibberson *et al.*, *Europhys. Lett.*, **18**(1992) 219.
- [6] G. B. Alers, Brage Golding, A. R. Kortan *et al.*, *Science*, **257**(1992) 511.
- [7] F. Yan, Y. N. Wang, M. Gu, *Phys. Rev.*, **B55**(1997) R4918.
- [8] T. Matsuoka, H. Suga, W. I. F. David *et al.*, *Solid State Commun.*, **83**(1992) 711.
- [9] S. L. Miller, W. M. Miller, P. J. McWhorter *J. Appl. Phys.*, **73**(1993) 2617.
- [10] F. Yan, Y. N. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, **72**(1998) 3446.
- [11] S. Matsuoka, X. Quan, *J. non-Cryst. Solids*, **131-133**(1991), 293.

ORIENTATIONAL POPULATION AND RELAXATION BEHAVIOR OF C₆₀ MOLECULES BETWEEN ORDER-DISORDER PHASE TRANSITION AND GLASSY TRANSITION*

CAO WAN-QIANG CHENG YUAN-FA

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

LIU JUN-DIAO XING GUO-KUEN

(*Physics Department, Huizhou University, Huizhou 516015, China*)

(Received 26 February 2000; revised manuscript received 29 April 2000)

ABSTRACT

The site occupancies of orientational angle 98° and 38° of C₆₀ molecules versus temperature is investigated by extremal dynamic model in the temperature range between order-disorder phase transition and glassy transition. The occupancy of orientational angle 38° calculated by the model are precisely coincident with reported experimental values at $T = 85$ K, 90 K and 260 K, respectively. The more precise agreement and second-order differential to temperature of site occupancy predict that the glassy transition point is at 84 K. The relaxation process of two orientational states from non-equilibrium deduced by the new model is related to the non-exponent factor β in KWW equation, and overall relaxation of C₆₀ crystal is mainly attributed to the relaxation of the lowest energy level. Considering two energy levels and their energy difference, the calculated β value 0.9495 is near the experimental value 0.94 ± 0.02 .

Keywords : C₆₀, orientational occupancy, non-equilibrium relaxation

PACC : 6150, 6470

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