

C₆₀ 分子晶体中的类非晶散射研究

石 磊 黄云松 周贵恩 张裕恒

(中国科学技术大学结构分析开放研究实验室, 合肥 230026)

(1995 年 2 月 10 日收到; 1996 年 5 月 30 日收到修改稿)

根据 X 射线衍射基本理论, 计算了 C₆₀ 分子晶体中的各种堆积方式下的 X 射线衍射花样, 对 C₆₀ 分子晶体中的类非晶散射产生的原因进行了探讨, 指出在 C₆₀ 分子晶体中, C₆₀ 分子有两种运动方式. 非晶散射是 C₆₀ 分子晶体固有结构特征所造成的.

PACC: 3390; 6110D

1 引 言

C₆₀ 分子的发现已经引起了物理、化学和材料等学科中许多研究者的兴趣. 单晶 X 射线衍射表明^[1], 在室温下纯 C₆₀ 晶体是面心立方 (fcc) 布喇菲格子. C₆₀ 分子之间的间距为 1.002 nm, 彼此以范德瓦耳斯力相结合. C₆₀ 分子在 fcc 格点上作高速无规旋转, 彼此等效. ¹³C 核磁共振 (NMR) 研究揭示出 C₆₀ 分子在固体中处于一种热力学无序态并是各向异性的^[2,3]. 随着温度的降低, 这种旋转逐渐慢下来. Heiney 等^[4] 用高分辨同步 X 射线粉末衍射方法, 发现 300 K 时的衍射峰可用面心立方结构指标化, 而在 11 K 时, 出现了原来面心立方禁戒的简单立方结构衍射峰, 揭示出 C₆₀ 分子晶体在 T_c = 249 K 时经历了一级相变, 从无序旋转的 fcc 结构转变为取向有序的简单立方 (sc) 结构. 差热分析结果显示^[4], 在 249 K 处确有一锐峰, 并有延伸到低温侧的展宽. 因此, 在温度为 249 K 时, C₆₀ 晶体发生了无序到有序的结构相变, 对称性由 $Fm\bar{3}m$ 转变成 $Pa\bar{3}$.

目前对 C₆₀ 固体中取向相变问题已有了大量的研究. 但对 C₆₀ 分子晶体中存在的非晶散射问题却研究很少. 大量 X 射线衍射结果表明 (如图 1 所示), 无论是室温 (300 K) 还是低温 (11 K) 下, 在 $2\theta = 46^\circ$ 处都出现了明显的类似非晶散射的鼓包, 且在相变点 T_c = 249 K 前后没有发生明显的变化. 这一“类非晶”散射是由于样品不纯或有缺陷造成的, 还是 C₆₀ 本身的结构特征, 尚不清楚. Heiney 等^[4] 曾采用球谐贝塞耳函数对峰形进行了拟合计算, 未能获得物理上特别有意义的结果. 本文从 X 射线衍射的基本理论出发, 对 C₆₀ 分子晶体的 X 射线衍射花样进行计算, 研究发现这一类非晶散射是由于 C₆₀ 分子晶体的固有结构特征造成的.

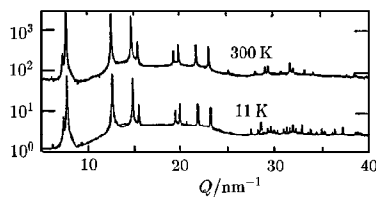


图 1 纯 C₆₀ 固体在不同温度下的 X 射线衍射花样^[4] (a) 为 300 K; (b) 为 11 K

2 C₆₀分子晶体的 X 射线衍射强度

根据 X 射线衍射基本理论^[5], 当一束 X 射线射入一块凝聚态物质时, 整块物质对 X 射线散射的合振幅为

$$S(\mathbf{Q}) = \sum_j f_j \exp(i\mathbf{r}_j \cdot \mathbf{Q}), \quad (1)$$

其中 $\mathbf{Q}$ 是出射波矢与入射波矢之差; $\mathbf{r}_j$ 是第 j 个原子的位矢; f_j 为常数, 与 $\mathbf{Q}$ 无关. 当散射元是原子时, 则 f_j 代表第 j 个原子的散射因子, 求和遍及整个物质. 散射光的强度为

$$I(\mathbf{Q}) \propto |S(\mathbf{Q})|^2. \quad (2)$$

对于一块完整的晶体, 基矢为 $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ 晶面指数为 (hkl) , 衍射矢量为 $\mathbf{Q} = \mathbf{H} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$. 因此, 结构因子表达为

$$\begin{aligned} F_{hkl} &= S(\mathbf{H}) = \sum_j f_j \exp(i\mathbf{r}_j \cdot \mathbf{H}) \\ &= \sum_j f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)], \end{aligned} \quad (3)$$

相应的 X 射线衍射光强度为

$$I(h) \propto |F_{hkl}|^2. \quad (4)$$

对于完全无序的非晶态物质, 则由(2)式可得

$$\begin{aligned} I(\mathbf{Q}) &= S(\mathbf{Q}) S(\mathbf{Q})^* \\ &= \sum_{i,j} f_i f_j \exp(i\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{Q}), \end{aligned}$$

其中 $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$. 这个式子形式与(3)式相同, 只是原子散射因子已被它们的乘积替代, 位矢已被位矢差代替. 这个位矢差 $\mathbf{r}_{ij}$ 代表了原子间距离, 因此只要知道原子间距离就可以计算散射强度.

对粉末状样品, $\mathbf{r}_{ij}$ 的取值有各种可能性, 所以需对 $\mathbf{r}_{ij}$ 作平均

$$\begin{aligned} &\frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-1}^1 d(\cos \theta) \exp(i\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{Q}) \\ &= \sin(\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{Q}) / (\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{Q}), \end{aligned}$$

所以

$$I(\mathbf{Q}) = \sum_{i,j} f_i f_j \sin(\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{Q}) / (\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{Q}). \quad (5)$$

(2), (4)和(5)式分别是计算凝聚态物质散射强度的普适公式和晶态、非晶态 X 射线衍射表达式, 本文将以此为基础对 C₆₀ 固体结构进行研究.

3 多种堆积方式下的 X 射线衍射花样

C₆₀ 分子球具有笼形、足球状的截角二十面体结构^[6], 球半径为 0.352 nm^[4], 它是由 12 个 C₅-五边形环和 20 个 C₆-六边形环, 共 60 个顶点构成, 属于 $m\bar{3}5(I_h)$ 点群. 所有碳原子是等价的. 由于 C₆₀ 分子球具有的特殊几何构造, 因而在研究 C₆₀ 固体结构时, 可以将

散射元看成是 C_{60} 分子, 首先计算 C_{60} 分子球的散射因子 $S_{C_{60}}$, 然后按 C_{60} 分子的不同堆积方式再计算整个固体 X 射线衍射花样.

对一个 C_{60} 球, 根据(1)式其散射因子为

$$S_{C_{60}} = \sum_{j=1}^{60} f_j \exp(i \mathbf{r}_j \cdot \mathbf{Q}), \quad (6)$$

C_{60} 是中心对称的, 所以(6)式的虚部抵消, 有

$$S_{C_{60}} = 2 \sum_{j=1}^{30} f_j \cos(\mathbf{r}_j \cdot \mathbf{Q}). \quad (7)$$

这是散射矢量 $\mathbf{Q}$ 的函数, 它不仅与 $\mathbf{Q}$ 的大小有关, 而且与 $\mathbf{Q}$ 的方向有关. 它是随 $\sin(\theta)/\lambda$ 的增加而振荡衰减的^[7].

对 C_{60} 分子球各种取向概率相同的情况, C_{60} 固体结构计算应采用 C_{60} 分子球的平均散射因子, 这时相当于 60 个碳原子均匀分布在半径为 $R = 0.352 \text{ nm}$ 的球壳上(我们称之为球壳模型):

$$\begin{aligned} S(\mathbf{Q}) &= \frac{60 f_C}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-1}^1 d(\cos \theta) \exp(i R Q \cos(\theta)) \\ &= 60 f_C \sin(RQ)/(RQ). \end{aligned} \quad (8)$$

这也是一个随 $\sin(\theta)/\lambda$ 振荡衰减的函数.

在进行 X 射线衍射花样计算时, 我们将根据不同 C_{60} 排列方式选择不同的 $S_{C_{60}}$ 表达式进行计算.

3.1 理想完整的 C_{60} 晶体的 X 射线衍射花样

在室温下, C_{60} 固体具有面心立方结构, 晶胞参数为 $a = 1.417 \text{ nm}$ ^[4], 在每个格点上的 C_{60} 分子都作高速无规自由转动($\sim 10^9 \text{ s}^{-1}$)^[8], 因此, 每个格点上的 C_{60} 分子都是等价的, 其散射因子可用均匀球壳来代替(球壳模型). 对于理想完整的 C_{60} 晶体, 根据(1)和(2)式, 某一晶面(hkl)的衍射强度表示为

$$\begin{aligned} I_{hkl} &= K |F_{hkl}|^2 LP \\ &= K \left| \sum_{j=1}^4 S_{C_{60}}(\theta) \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \right|^2 LP, \end{aligned} \quad (9)$$

其中求和对面心晶胞中的四个 C_{60} 球进行, 其坐标分别为 $(0, 0, 0)$; $(0, 1/2, 1/2)$; $(1/2, 0, 1/2)$; $(1/2, 1/2, 0)$; $S_{C_{60}}(\theta)$ 是 C_{60} 球的散射因子,

$$S_{C_{60}}(\theta) = 60 f_C \sin(RQ)/(RQ);$$

$$Q = 4\pi \sin(\theta)/\lambda;$$

R 是 C_{60} 球半径, 取 0.352 nm , λ 是 Cu 靶波长, 取 $K\alpha$ 为 0.15418 nm , f_C 是碳原子散射因子,

$$f_C(\sin(\theta)/\lambda) = \sum_{i=1}^4 a_i \exp[-b_i(\sin(\theta)/\lambda)^2] + c,$$

其中 a_i , b_i 和 c 取自文献[9]; L 是洛伦兹因子, 对粉末样品, $L = 1/(2\sin^2 \theta \cos \theta)$; P 是

偏极化因子, $P = (1 + \cos^2 \theta)/2$; K 是常数, 与仪器、样品等有关.

在计算中, 考虑到实验中由于仪器引起的峰形展宽, 利用经验公式^[10]

$$\beta(\theta) = 6.56 \times 10^{-5} \times \theta^2 - 3.15 \times 10^{-3} \times \theta + 0.128,$$

单位取度, 并且峰形采用 Lorentz 线形.

由(9)式得到理想完整的面心立方结构的 C₆₀晶体的 X 射线衍射花样如图 2(a)所示. 采用同样的计算方法获得理想完整的简单立方结构和六方结构的 C₆₀晶体的 X 射线衍射花样如图 2(b)和(c)所示.

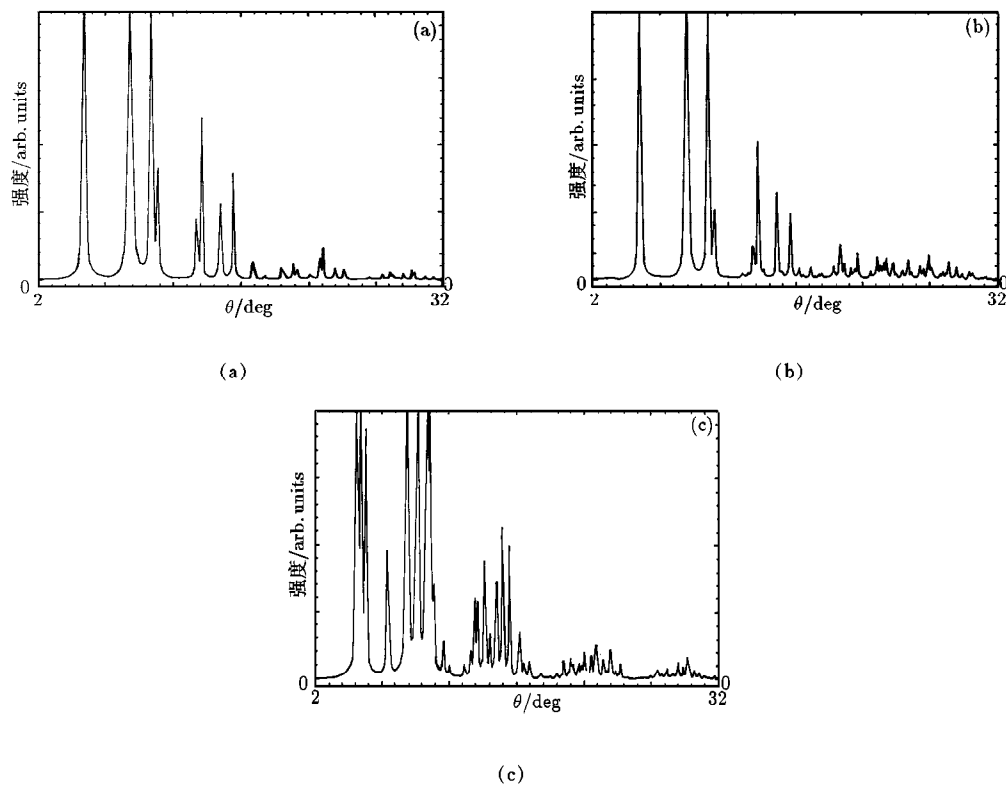


图2 理想完整 C₆₀晶体的 X 射线衍射花样 (a)为面心立方; (b)为简单立方; (c)为六方

3.2 非完整的 C₆₀晶体的 X 射线衍射花样

对非完整 C₆₀晶体的 X 射线衍射花样, 我们考虑面心立方结构情况, 每个格点上的 C₆₀球的取向静态无序, 因而 C₆₀球的散射因子与取向有关, 不能用平均球壳模型替代, 但在不考虑取向情况下, C₆₀球排列位置满足平移对称性, 按面心立方结构堆积.

按(5)式, 有

$$I(Q) = K \sum_{i,j} f_i f_j \sin(r_{ij}Q) / (r_{ij}Q) LP,$$

其中 f_i, f_j 为不同取向的 C₆₀球的散射因子, 求和遍及所有原子, C₆₀球的取向是随机的^[7].

由此式计算得到的 C_{60} 晶体的 X 射线衍射花样如图 3 所示. 由图 3 中可以看出, 除峰形宽化以外, 还存在一些“类非晶”散射的“鼓包”. 峰形宽化是计算中采用有限大小晶粒引起的尺寸效应.

当 C_{60} 固体中 C_{60} 球是层间无序堆积密堆结构时, C_{60} 球的散射因子分别采用取向静态无序和均匀球壳, 计算衍射花样如图 4 所示. 由图 4 中可以看出, 采用均匀球壳的层间无序堆积模型计算, 衍射花样中不含有“类非晶”散射的“鼓包”, 表明“类非晶”散射“鼓包”是与 C_{60} 球取向静态无序有关.

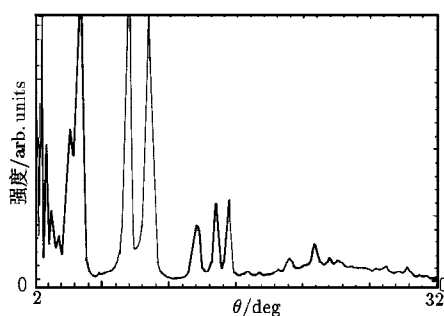


图 3 C_{60} 晶体的 X 射线衍射花样, C_{60} 分子静态取向无序, 面心立方结构

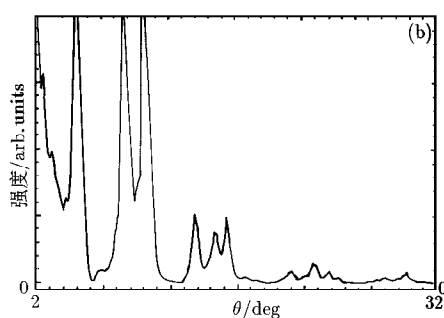
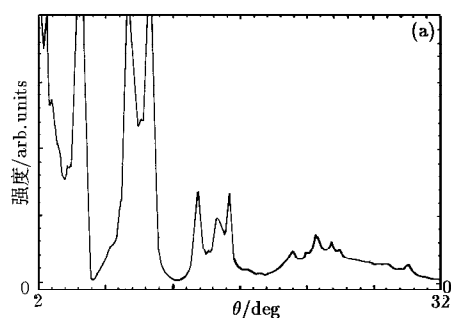


图 4 层间无序密堆积 C_{60} 固体的 X 射线衍射花样 (a) 为 C_{60} 分子静态取向无序; (b) 为 C_{60} 分子高速旋转, 采用均匀球壳模型

4 讨 论

由图 2, 图 3 和图 4 可以看出, 无论采用何种模型, 衍射峰都受到了一个强度调制, 这正是 C_{60} 的散射因子 $S_{C_{60}}$ 随 $\sin(\theta)/\lambda$ 振荡衰减的特征所造成的. 其次, 在理想完整 C_{60} 晶体和层间无序堆积、均匀球壳模型情况下, 衍射花样中都不出现“类非晶”散射“鼓包”, 而一旦采用 C_{60} 球取向静态无序条件时, 衍射花样中将包含有“类非晶”散射“鼓包”, “鼓包”出现的位置与实验结果相符合, 表明“类非晶”散射“鼓包”是由 C_{60} 球取向静态无序造成的.

现在我们来考虑图 1 中的“类非晶”散射“鼓包”. 由图 1 中可以看出, 从室温到低温后, 虽然 C_{60} 固体经历了一级相变, 即由室温下的 fcc 结构转变为低温下的 sc 结构, C_{60} 分子由旋转无序转变为取向有序, 但“类非晶”散射“鼓包”的强度和峰形并没有发生明显的变化. 根据我们前面对 C_{60} 固体衍射花样的计算分析, 表明图 1 的衍射花样可能主要是由两部分 C_{60} 球散射的贡献. 一部分 C_{60} 作高速无规自由旋转, 其散射强度可按均匀球壳模型计算, 它对“类非晶”散射“鼓包”没有贡献; 另一部分 C_{60} 是静态取向无序的, 或在一些

等价的方向作跳转(jump rotation), 根据 NMR 的实验结果, 前者可能性不大^[8], 即 C₆₀ 是在一些等价的方向作跳转, 跳转的方向的集合之间是随机的, “类非晶”散射“鼓包”正是来源于它们的贡献. 当温度下降到相变温度 249 K 以下时, 原先作高速旋转的 C₆₀ 变成取向有序, 引起结构由 fcc 到 sc 的转变, 但对“类非晶”散射“鼓包”仍没有贡献; 而那些在一些等价的方向作跳转的 C₆₀ 分子就被冻结成随机取向, 它们对“类非晶”散射“鼓包”的贡献并没有改变, 所以到低温下 C₆₀ 固体的 X 射线衍射图的“类非晶”散射“鼓包”没有发生明显变化. 非晶散射是 C₆₀ 分子固体结构固有特征所造成的.

- [1] R. M. Fleming *et al.*, Clusters and Cluster-Assembled Materials, MRS Symposia Proceeding No. 206 (Materials Research Society, Pittsburgh, 1991).
- [2] C. S. Yannoni *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **95**(1991), 9.
- [3] R. Tycko *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **95**(1991), 518.
- [4] P. A. Heiney *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **66**(1991), 2911.
- [5] B. K. 伐因斯坦著, 吴自勤译, 现代晶体学(第一卷)(中国科学技术大学出版社出版, 合肥, 1990), 第 219—271 页.
- [6] K. W. Kroto, *Science*, **242**(1988), 1139.
- [7] L. Shi, Y. S. Huang, Y. Feng, G. E. Zhou, Y. H. Zhang, *Phys. Stat. Sol. (b)*, to be published.
- [8] A. B. Harris. *et al.*, *Phys. Rev.*, **B46**(1992), 4944.
- [9] J. A. Ibers, W. C. Hamilton (ed.), International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. IV (Kynoch, 1974), pp. 99—101.
- [10] 刘存业, KSTFH II 理学 X 射线衍射用户协会论文选集, **4**(1)(1991), p. 110.

A PRELIMINARY STUDY ON THE AMORPHOUS SCATTERING OF CLUSTERS IN C₆₀ CRYSTAL

SHI LEI HUANG YUN-SONG ZHOU GUI-EN ZHANG YU-HENG

(Structure Research Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

(Received 10 February 1995; revised manuscript received 30 May 1996)

ABSTRACT

Based on the X-ray diffraction theory, the X-ray diffraction patterns of C₆₀ crystals with various stacking patterns have been simulated. The origin of amorphous scattering in C₆₀ crystals has been discussed. It is suggested that there are two kinds of movements for a C₆₀ molecule. The amorphous scattering of the crystals displays an intrinsic structural characteristic of C₆₀ crystals.

PACC: 3390; 6110D