

富勒烯 C_{60} 的固态聚合

宁 东 楼祺洪

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

(1997 年 8 月 11 日收到; 1997 年 10 月 9 日收到修改稿)

综述了近年来固体 C_{60} 聚合理论和实验研究的最新结果, 分析几种聚合途径各自的特点和共同之处. 重点讨论了聚合的物理机制, 指出由于聚合反应需要 C_{60} 分子处于特定的相对位置, 自旋指向无序是发生聚合过程的重要前提.

PACC: 6146; 8235

1 引 言

富勒烯的发现源自于对星际空间存在的碳原子簇的光谱研究, 并依据实验室中得到的以 C_{60}/C_{70} 为主的碳原子簇质谱图提出了富勒烯分子的笼状分子结构^[1,2]. 1990 年, Krättschmer 等^[3]采用电弧法成功地制备了毫克量级的 C_{60} 粉末, 推动了富勒烯研究工作的

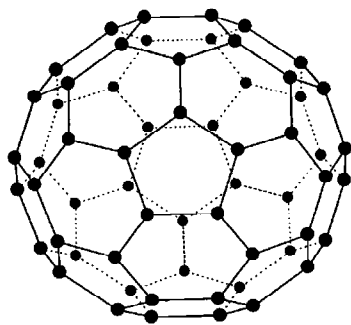


图 1 C_{60} 的球壳分子结构

飞速发展. 早期的工作主要集中于对富勒烯 C_{60} 分子物理特性、能级结构的理论和实验研究. 随着制备技术的发展, 克量级 C_{60} 材料的合成, 对固体状态下的 C_{60} 晶体及薄膜的宏观物理特性的研究已成为近年来 C_{60} 研究的重要发展方向. C_{60} 分子结构如图 1 所示, 60 个碳原子组成 20 个六元环和 12 个五元环, 形成了封闭的球壳分子构形, 分子半径约为 0.355 nm ^[4]. 在球状分子的内外表面上有 60 个 π 键电子, 形成单分子的三维 π 电子共轭体系或称扩展价电子系统^[5]. 这种共轭价电子体系使得 C_{60} 分子具有独特的电子激发特性和三阶非线性光学性质. 根据能带理论的计算结果, C_{60} 晶体应当

为典型的直接能隙半导体, 其能隙宽度约为 1.5 eV ^[6]. 实际上固体 C_{60} 是良好的绝缘体, 本征电导率低于 $10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ^[7,8], 导致这一分歧的主要原因在于固体 C_{60} 是典型的分子晶体. 常温下, C_{60} 晶体为面心立方结构 (fcc), 晶格常量 $a = 1.417 \text{ nm}$ ^[9]. 核磁共振 (NMR) 的研究还表明, 球状的 C_{60} 分子在其晶格位置上高速自转^[10]. 分子自转再加上非同寻常的分子间距 ($a/\sqrt{2} - 2R \approx 0.3 \text{ nm}$) 表明维系 C_{60} 晶体结构的是较弱的范德瓦耳斯力. C_{60} 分子之间的相互作用很弱, 每个分子几乎是独立的. 正是这种分子晶体的结构特性使固体 C_{60} 成为良好的绝缘体, 而不是理论计算的半导体. 根据上述结论, 可以很自然地想到, 如果我们使 fcc 结构中的孤立的 C_{60} 分子以某种方式连接起来 (成键), 形成如图 2 的聚合 C_{60} 分

子链或网络,将会产生许多有趣的电学与光学特性和应用可能性.这也是近阶段 C_{60} 研究的一个热点.本文将综述近年来固体 C_{60} 聚合理论和实验研究的最新结果,分析几种聚合途径各自的特点和共同之处,并讨论聚合对固体 C_{60} 的物理化学特性的影响以及氧对光致聚合过程的影响.

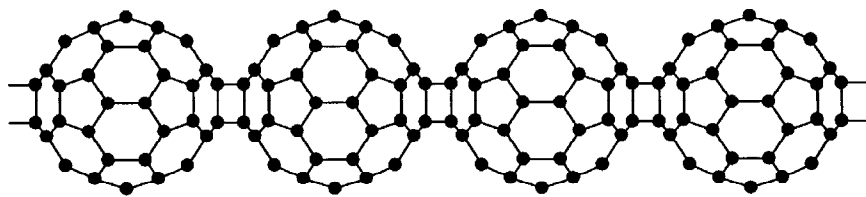


图2 C_{60} 分子的链状聚合结构

2 固体 C_{60} 薄膜的光致聚合

2.1 聚合实验及光谱分析

光致聚合(photoinduced polymerization)是最早实现的固体状态下的 C_{60} 分子聚合途径.1992年,Zhou等^[11]测量了 C_{60} 薄膜的一阶喇曼散射谱.抽运光(氩离子,波长为 514 或 488 nm)功率低于 5 W/cm^2 时,获得的喇曼谱有 10 条特征谱线,与针对单个 C_{60} 分子的理论所预测的振动模数目一致^[12],表明固体中 C_{60} 分子的相互作用是非常弱的.最强的特征线(A_g 模)位于 1469 cm^{-1} 处,被确认为 C_{60} 分子的“五边收缩模”(pentagonal pinch mode, 缩写为 pp 模)^[13-15].上述结果已为其它一些文献中采用不同抽运波长的喇曼散射实验所证实^[16-18].抽运功率提高到 75 W/cm^2 后,在氦气环境中测得的喇曼谱表现出完全不同的特征:特征谱线更加丰富,从 10 多条增加到 21 条.最强的 pp 模特征谱线从 1469 cm^{-1} 处移至 $1458-1460 \text{ cm}^{-1}$ ^[19,20],且谱线极化率从 100% 下降为 80%^[21].而在氧气环境中测得的喇曼谱几乎没有发生变化(见文献[11]的图 1 和图 2).Rao 等^[22]认为出现这一差异的原因是由于在较强的光照作用下, C_{60} 薄膜的结构发生了变化,而氧的存在正好阻碍了这一过程的发生.为了证实这一观点,并研究薄膜结构的变化,他们进行了以下的实验.

将真空蒸镀 C_{60} 薄膜样品在 $133.322 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ 的真空环境中加热 3—6 h (300°C),除去薄膜所吸附的氧气和残留的溶剂杂质.处理后的无氧 C_{60} 薄膜被放入带有石英窗口的气密室内,用 300 W 汞弧灯或氩离子激光连续照射样品,直至样品的 pp 模特征线完全下移至 $1460, 1469 \text{ cm}^{-1}$ 峰消失.照射后,样品的物理化学性质发生了较大的变化.原始 C_{60} 薄膜在室温下的甲苯中只需几秒钟就会完全溶解,而照射后的薄膜能够在沸腾(111°C)的甲苯中坚持好几个小时,表明照射后薄膜中 C_{60} 分子的相互作用增强了.

原始薄膜中的 C_{60} 分子的相互作用很弱,由于 C_{60} 分子的高度对称性(二十面体对称)^[23],在喇曼散射谱和红外透射谱中只表现出少量的喇曼和红外激活模式,对应于 C_{60}

的分子内振动模.在光照作用下, C_{60} 分子的相互作用被增强,球形分子发生畸变导致对称性下降,在喇曼和红外谱中激发了更多的分子间振动模,并使原来的分子内振动模位置发生变化.最明显的特征是喇曼谱中 pp 模位置从 1469 cm^{-1} 移至 1460 cm^{-1} , 以及傅里叶变换红外透射谱(FTIR)中 $C=C$ 拉伸振动模位置从 1428 cm^{-1} 下移至 1424 cm^{-1} (见文献[22]的图3).在第4节中还将分析移动量与聚合强度的关系.增强的相互作用意味着 C_{60} 分子之间形成了共价键的联系.证实 C_{60} 分子间成键更直接的证据来自于激光脱附质谱(LDMS)的实验.在 LDMS 实验中,使用 337 nm 的氮分子激光(10 ns , 10 mJ/cm^2)作为脱附光源.光照后薄膜样品和原始样品的 LDMS 谱表现出不同的特征.前者的 LDMS 谱中出现了一系列对应于不同质量聚合团簇(C_{60}) $_N$ 的尖锐的质量峰, N 值最高可达 21; 原始样品的 LDMS 谱中只能观察到 $N \leq 5$ 的质量峰, 而且这些峰值可以认为是在激光脱附时形成的较小的 C_{60} 聚合团簇(见文献[22]的图2). C_{60} 薄膜的这种光致结构变化是可逆的, 将光照后的薄膜样品在无氧条件下加热至 $200\text{ }^\circ\text{C}$, 薄膜又可回复到原始状态^[24].

2.2 聚合机制和氧对光致聚合过程的影响

图3为 C_{60} 分子的能级分布示意图^[25,26]. 图3中 $|1\rangle$ 为基态电子能级; $|2\rangle$ 为第一激发

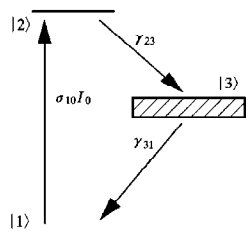


图3 C_{60} 分子的能级分布示意图

单重态.由于 C_{60} 分子的高度对称性,能级 $|2\rangle$ 和 $|1\rangle$ 之间的光学跃迁是禁戒的; $|3\rangle$ 为第一激发三重态.基态 C_{60} 分子吸收可见或紫外光子后,激发跃迁到第一激发单重态.基态吸收截面在激发波长为 514 nm 时约等于 $2.5 \times 10^{-8}\text{ cm}^2$ ^[27]. 由于 $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$ 为光学禁戒跃迁,处于激发态的 C_{60} 分子以很快的速率通过系际交叉转移至激发三重态,跃迁速率 $\gamma_{23} \sim 3 \times 10^{10}\text{ s}^{-1}$ ^[28]. 由于缺乏从激发三态回到基态的有效弛豫途径^[25],能级 $|3\rangle$ 的 C_{60} 分子处于亚稳态,具有相当长的寿命.据实验测量,在无氧条件下,无辐射跃迁速率 $\gamma_{31} \ll 2.5 \times 10^3\text{ s}^{-1}$, 满足

$\gamma_{23} \gg \gamma_{31}$. 对三重态寿命的测量,目前有许多差异较大的实验结果($40\text{--}400\text{ }\mu\text{s}$)^[28-33]. 造成这一差异的主要原因是样品状态(气体,溶液,固体)以及环境因素,尤其是氧的影响.在无氧条件下,固体状态 C_{60} 薄膜或晶体样品三重态寿命的测量值为 $330\text{--}400\text{ }\mu\text{s}$ ^[5,34]. 长寿命的激发三重态是 C_{60} 分子聚合反应的关键^[22].

对 C_{60} 掺杂玻璃(C_{60} : 甲苯/聚苯乙烯, C_{60} : T/PS)和薄膜的光探测磁共振(ODMR)和光致电子自旋共振(LESr)研究的结果表明:光激发 C_{60} 分子的三重态激子是非定域的^[35], 在 C_{60} 分子表面扩展,使分子的电子分布直径增大 $0.5\text{--}0.6\text{ nm}$ ^[28], 且分子结构发生明显的畸变.这种非定域倾向在薄膜样品中表现得更为明显,分子畸变也更加显著.考虑到正常 C_{60} 面心立方晶体结构中的分子间距约为 0.3 nm , 很明显正是非定域扩展的三重态激子使 C_{60} 分子之间的相互作用增强,分子发生畸变.这一增强的相互作用意味着在相邻 C_{60} 分子间发生了聚合反应,形成共价键联系.在薄膜样品的 ODMR 谱中还出现了在 C_{60} :T/PS 玻璃中观察不到的两个特征峰:较窄的峰对应于分子间极化子复合形成的单重态激子,较宽的产率较低的特征峰对应于局域性三重态激子(见文献[35]的图4).由于在

C₆₀:T/PS 玻璃样品中观察不到这两个特征,因此两者均与 C₆₀ 分子间的相互作用有关.有趣的是,在 π 键共轭聚合物的 ODMR 谱中可以观察到非常相似的特征^[36,37],这种相似性暗示光致聚合的 C₆₀ 薄膜具有与这类聚合物,如 poly(3-alkylthiophene), poly(2,5-dialkoxyparaphenyl-enevinylene) 等相似的 π 键共轭聚合结构.

氧对光致聚合的影响主要是三重态猝灭.暴露于空气的 C₆₀ 薄膜具有氧吸附特性,在无光照条件下这种氧吸附过程是可逆的,适当的加热(300 ℃)可以除去吸附的氧^[7,8,22,38].后向 α 散射谱的实验结果表明:此时吸附的氧被限制在薄膜表面 20 nm 或更薄的区域区,吸氧层内的化学配比约为 C₆₀O₅^[11].在光照条件下(氩离子激光,488 nm,约为 3 W/cm²^[11];白光,60 mW/cm²^[8]),氧向膜层深处扩散,薄膜的体化学配比(bulkstoichiometry)为 C₆₀O_{2.6}^[11].这一光致氧扩散过程是不可逆的^[8].但并未破坏 C₆₀ 的球形分子结构,仅部分(约为 5%)的 C₆₀ 被氧化在分子表面形成 C=O 悬键^[39].吸附的氧对薄膜 C₆₀ 的能带结构和电子输运特征产生了重要的影响,最明显的现象是无氧 C₆₀ 薄膜或晶体的电导率在吸氧后大幅度下降^[7,8].由于 O₂ 是良好的电子受主,被吸附的氧分子很容易被薄膜中由于施主杂质、加热或光照产生的低能电子所激发,形成激发态负氧离子 O₂⁻^[7].这一电子俘获过程的反应截面约为 10⁻¹⁶ cm²^[38].在 C₆₀ 薄膜的光致聚合实验中,发生聚合的前提是 C₆₀ 分子被激发到长寿命的亚稳三重态.在光照作用下扩散到整个 C₆₀ 薄膜的 O₂ 对低能电子有很大的吸附截面(电荷转移截面),可以有效地使光激发 C₆₀ 分子发生三重态猝灭.文献[38]测量了有氧条件下 C₆₀ 分子的亚稳三重态寿命,其弛豫速率 γ_{31} 增大了几个数量级.这种 O₂ 对 C₆₀ 分子强烈的三重态猝灭效应阻碍了薄膜中的光致聚合反应.长寿命亚稳三重态在 C₆₀ 聚合反应中所起关键性作用与常温下 fcc 晶格中 C₆₀ 分子的旋转指向无序特征有关,第 4 节将对此作进一步的分析.

2.3 聚合反应方式

由于缺乏足够的 X 射线衍射实验数据,目前对光致聚合 C₆₀ 薄膜结构和 C₆₀ 分子的聚合成键方式还不是很清楚.现有的实验结果只能证实发生了少量的晶格收缩(约为 0.01 nm)和聚合薄膜的无序程序有所增大(X 射线衍射峰展宽约为 20%),而原来的面心立方结构没有发生变化^[22].

Rao 等提出了两种可能的聚合方式:1)[2+2] 环加合反应,即相邻 C₆₀ 分子两个平行的碳碳双键(两个六元环的邻边)被打开,在分子间形成碳碳单键的四元环结构.如图 4. 2)一个 C₆₀ 分子被打开,在两个分子间形成 C=C 的双键联系.由于碳碳单键键长约 0.15 nm,而原始 C₆₀ 薄膜中分子间距(范德瓦耳斯键)约为 0.3 nm,因此聚合方式 1 将造成很大的晶格收缩,与 X 射线实验结果不符.方式 2 可以解释较小的晶格收缩,但困难在于要打开 C₆₀ 分子,需要相当高的光子能量(同步辐射实验,

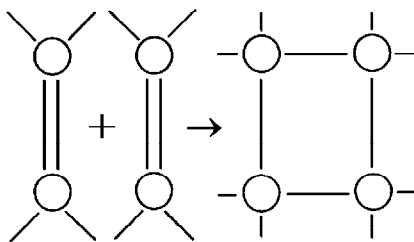


图 4 C₆₀ 分子的环加合反应 ○, = 和 — 分别代表碳原子、碳碳双键和单键.

$h\nu > 65\text{ eV}$ ^[38,40], 因此可见或紫外光子能量是远远不够的.

最近的一些理论计算结果倾向于支持前一种, 即环加合反应的聚合方式. Strout^[41]和 Menon^[42]等计算了多种 C_{60} 二聚物的稳定性和聚合后的分子中心距. 可能的二聚物结构包括: 1) 两个 C_{60} 分子各自的一个六元环-六元环邻边相互平行, 即聚合方式 1; 2) 两个 6-6 边相互垂直; 3) 5-6 边和 6-6 边相互平行; 4) 5-6 边和 5-6 边相互平行; 5) 五元环或六元环相互平行以及 6) $\text{C}_{58}\text{-C}_2\text{-C}_{60}$ 方式, 即聚合方式 2. 表 1 为文献[41, 42]根据紧束缚方法分别得到的采取不同成键方式的 C_{60} 二聚物的相对能量(相对于两个未成键的 C_{60} 分子).

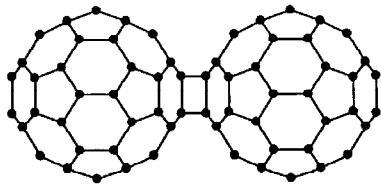


图 5 “哑铃”聚合结构

文献[42]的理论结果比文献[41]大约 50%, 这种差异是由于采用的具体计算方法不一致造成的, 但总的趋势是一致的. 由两个平行的六元环-六元环双键变形形成的单键四元环聚合结构(聚合方式 1)在所有可能的结构中是最稳定的. 这种结构在文献中又被形象地称为“哑铃”结构, 如图 5. Strout 等用 MNDO 方法计算得到该结构中两个 C_{60} 分子的中心间距为 0.92 nm, 对应面心立方晶格常量 $a = 1.301\text{ nm}$.

相比原始的 C_{60} 晶体, 晶格收缩约为 0.1 nm. 尽管这一理论结果与光致聚合薄膜样品的 X 射线衍射实验不符, 但与最近一系列高温下 C_{60} 粉末的压力聚合实验结果却相当一致^[43,44]. 在压力聚合实验中还发现, 在不同的温度和压力条件下, 形成的 C_{60} 聚合团簇具有不同的晶体结构, 但基本的聚合方式仍为[2 + 2]环加合反应. 晶格常量的不同与原始 fcc 晶体结构和 C_{60} 球形分子发生不同程度的畸变和变形有关. 因此, 分子动力学理论正确地预言了两个 C_{60} 分子之间最可能发生的聚合反应方式和形成的“哑铃”二聚物结构.

表 1 C_{60} 二聚物相对能量¹⁾的理论值(TB method)

二聚物结构	相对能量/ $\text{eV}^{2)}$	相对能量/ $\text{eV}^{3)}$
1	0.4	0.6
2	—	不能成键
3	1.0	1.56
4	1.8	2.76
5	—	2.76
6	4.0	5.4

¹⁾相对于两个未成键 C_{60} 分子. ²⁾引自文献[41]的表 1. ³⁾引自文献[42]的表 1.

3 其它聚合途径

3.1 电子激发聚合

与光致聚合类似, 在电子束的激发下也能发生 C_{60} 分子的聚合反应^[45]. 形成的聚合薄膜性质与光致聚合薄膜基本一致, 特别是扫描隧道显微镜(STM)拍到的聚合区原子图象

显示 C₆₀分子的中心间距约 1 nm,证实了在光致聚合实验中仅约 0.01 nm 的晶格收缩.在 STM 图象中还可以观察到聚合后 C₆₀分子中止了自旋运动,在聚合区形成随机的分子指向分布(单分子层聚合时形成的单一指向分布与 C₆₀分子和基片的相互作用有关).这是分子间成键最有力的证明.另一个重要的结论是 C₆₀分子的聚合是一种典型的成核-生长过程.即刚开始激发时,C₆₀分子的聚合是随机的,形成分散的核,随后的聚合过程主要是核的生长,形成较大的聚合区.这种成核-生长过程意味着聚合核中自旋停止的 C₆₀分子和另一个自旋分子的聚合反应比两个自旋分子要容易得多.即两个 C₆₀分子发生聚合反应对两个分子的相对位置有一定的要求,这与 2.3 小节中的理论结果是一致的.在电子激发的聚合实验中,还直接观察到三维聚合团簇的存在.

3.2 压力聚合

固体 C₆₀(粉末或晶体)在高压下分解,可以形成无定形碳^[46,47],多晶立方金刚石颗粒^[48]或微晶石墨.在最近的一些实验中,C₆₀粉末在一定温度(300—800 ℃)和中等压力(3—8 GPa)的作用下,分子结构并未被破坏,而是形成了几种具有不同晶格类型(六方、四方和正交)的聚合 C₆₀结构^[43,44].其物理化学性质与光致聚合产物非常相似(如高温下的可逆变化,不溶于甲苯).光谱和核磁共振的研究也证实在压力聚合产物中 C₆₀分子之间形成了共价键联系^[43].文献[44]中指出压力分解实验与压力聚合实验最重要的区别在于前者在常温下进行,高压“冻结”了 C₆₀分子的自旋运动,造成静态的分子指向无序^[49,50].在这种情况下,两个相分子正好处于发生[2+2]环加合反应所要求的两个六元环双键平行靠近的相对位置的概率非常小^[51],因此阻碍了聚合反应过程.在压力聚合实验中,一定的温度保持了 C₆₀分子的自旋指向无序特征.

X 射线衍射谱的实验结果表明:在不同的温度和压力条件下处理过的样品具有不同的晶格结构和晶格常量.根据可能的晶格形式得到的理论计算结果与实验符合得很好(见文献[44]的图 2 和文献[43]的图 1).表 2 中列出了在不同温度和压力下得到的聚合产物的晶格结构和晶格常量以及 C₆₀分子体积和中心间距.表 2 中加下划线的数据为晶格中分子间距的最小值.样品编号按最小分子中心距从小到大排列,样品 1,2,3 和 4 中在不同方向上不同的分子中心距表明原始 C₆₀晶格在压力的作用下仅某一个晶面内的分子中心间距减小,处于不同晶面的 C₆₀分子基本上仍保持了原来的分子中心间距.即晶面内的 C₆₀分子发生了聚合反应形成共价键,而不同晶面之间的结合力仍为范德瓦耳斯力.在六方晶相 2 和 3 中,收缩晶面为(111),最后形成的结构类似石墨.在四方晶相 1 中,分子中心距最小,收缩晶面为(110).对正交晶相 4 的理论模拟结果指出此时形成的聚合结构具有一维特征,与碱金属掺杂 C₆₀晶格低温相变形成的准一维 C₆₀聚合结构相似,此时的收缩方向为<110>^[51].目前,对这种由于压力和温度等外界条件不同造成聚合反应或成键晶格收缩对方向的选择性之物理机制,还有待进一步的研究工作去揭示.样品 5 的晶格是面心立方晶格均匀整体收缩形成的.与其它样品相比,收缩程度较小(约为 0.057 nm),分子中心距最大(约为 0.962 nm),与光致聚合产物比较接近.

表 2 固体 C₆₀粉末压力聚合产物的结构参数¹⁾

样品 编号	实验 条件	晶格 结构	立方晶格 常量/nm	六方晶格 常量/nm	分子中心距/nm	分子体积/nm ³
1	3GPa 600℃	四方	$a = b = 0.909$ $c = 1.495$		0.909(层内) 0.986(层间)	0.618
2	4GPa 700℃	六方		$a = 0.919$ $c = 2.45$	0.920(层内) 0.974(层间)	0.597
3	5GPa 800℃	六方		$a = 0.922$ $c = 2.46$	0.922(层内) 0.976(层间)	0.603
4	8GPa 300℃	体心 正交	$a = 0.926$ $b = 0.988$ $c = 1.422$		0.926 0.988 0.982	0.65
5	5GPa 300℃	面心 立方	$a = 1.36$	$a = 0.962$ $c = 2.36$	0.962	0.629
	原始 C ₆₀	面心 立方	$a = 1.417$	$a = 1.002$ $c = 2.454$	1.002	0.711

¹⁾编号 1,2,4 引自文献[44]的表 1;编号 3,5 引自文献[43]的表 1.

文献[43,44]在对上述压力聚合样品的 X 射线衍射谱进行理论模拟时发现:为使理论结果更好地与实验相符,在处理样品 1,2,3,5 时,必须引入 C₆₀球壳分子结构的变形因子.根据紧束缚模型,对六方晶相中 C₆₀分子中心距的理论计算值为 0.917 nm,与实验得到 0.920 和 0.922 nm 相当一致.值得提出的是这里的理论计算考虑了晶格对 C₆₀聚合反应的影响,与 2.3 小节中对两个孤立 C₆₀分子的理论模拟有所不同.对正交晶相样品 4 的理论模拟发现,只有假设均匀的球壳分子结构才能使理论与实验达到最佳符合,这从另一个侧面证实了此时聚合物的一维结构特征.因为在一维聚合链(如图 2)中,C₆₀分子的振动自由度仅在链轴方向受到限制,在垂直链轴方向具有较高的振动自由度,导致一种伪球形表观原子分布(pseudouniform spherical atomic distribution)形式.

3.3 碱金属掺杂 C₆₀化合物的晶格相变聚合

将 C₆₀多晶粉末或薄膜与碱金属 M(K, Cs, Rb 等)放在真空环境中加热至 300—400 ℃,可以形成碱金属掺杂 C₆₀化合物 M_nC₆₀($n = 1—6$)^[52,53].早期的相关研究工作主要着眼于这类化合物所具有的低温超导特性^[54],而近年来发现的单掺杂 MC₆₀非常独特的低温相变特性又开辟了一个崭新的研究领域,加深了人们对固体状态 C₆₀聚合过程的认识.

在高温(大于 350 K)下,MC₆₀具有与 C₆₀类似的面心立方晶格形式.接受一个电子的 C₆₀⁻离子占据了晶格节点位置,而碱金属离子则被增入到面心立方晶格的八面体空位(octahedral site)^[52].库仑引力使面心立方晶格略有收缩,晶格常量 $a = 1.4072 \text{ nm}$ ^[55].1994 年,Chauvet 等在研究 RbC₆₀的晶格相变时发现,将 RbC₆₀粉末样品从 500 K 分别快

速(quick)和缓慢地冷却至 300 K 以下,所得到的亚稳态产物具有完全不同的晶格结构和物理化学性质.迅速冷却的样品保持了高温下的面心立方晶格,晶格常量略有下降.在 269 K 时 $a=1.3975\text{ nm}$.样品在空气中迅速溶解于甲苯等有机溶剂,形成的粉红色溶液表明晶格已经分解为纯 C_{60} 和 Rb,高温样品也有相同的特性.较高的溶解度以及化合物的分解与 C_{60} 分子间相互作用较弱有关.缓慢冷却的样品在 350 K 处发生了明显的晶格相变.样品的 X 射线衍射中出现了一系列新的特征峰,原先 RbC_{60} 晶格的特征峰消失.新的 X 射线衍射模式表明在 350 K 以下, RbC_{60} 具有体心正交的晶格结构,晶格常量 a, b, c 分别为 0.912, 1.01, 1.426 nm.高温下 RbC_{60} 的面心立方晶格可以看作一种体心四方晶格,晶格常量 $a=b=0.995\text{ nm}$ (对应于 fcc 晶格的两个 $\langle 110 \rangle$ 方向).对比相变后正交 RbC_{60} 的体心正交晶格参量,可以认为最可能的相变方式是 fcc 晶格的低温畸变;在晶格的某一个 $\langle 110 \rangle$ 晶向上发生了强烈的晶格收缩,在另一个 $\langle 110 \rangle$ (b)和 $\langle 001 \rangle$ (c)方向上发生晶格膨胀^[56].收缩后 a 方向的分子中心间距为 0.912 nm,表明在 a 轴上相邻的 C_{60}^- 离子之间发生了很强的相互作用,形成共价键联系.这种强烈的相互作用源于转移到两个 C_{60} 分子的碱金属电子的轨道重叠,而主要的驱动力则是碱金属离子 M^+ 与 C_{60}^- 离子之间的库仑引力^[51,56].正交 RbC_{60} 在相当宽的温度范围(50—350 K)内是稳定的,加热后可以回复到原来的 fcc 晶相.这种可逆相变过程具有滞洄性,冷却和加热相变的相变点分别为 350 和 360K.

正交 RbC_{60} 的晶格常量与表 2 中压力聚合产生的正交晶相 4 很接近.ESR 特征和自旋磁化率的测量结果证实在 50—350 K 的温度范围内,样品具有准一维金属的典型电子分布特征^[56].碱金属掺杂 C_{60} 化合物正交相的一维聚合特征在单晶 KC_{60} 的相变聚合实验中得到了更有力的证明.实验所采用的样品为在 300 °C 蒸发温度下形成的嵌在微晶 KC_{60} 薄膜中的大尺度立方相单晶颗粒,典型的尺度为 $200\text{ }\mu\text{m} \times 100\text{ }\mu\text{m} \times 100\text{ }\mu\text{m}$.将样品冷却至 350K 以下,晶格收缩相变形成的正交相 KC_{60} 单晶具有与正交相聚合 RbC_{60} 相同 ESR 和自旋磁化率特征,证明在正交相单晶中发生了聚合反应.这一过程也具有相同的滞洄性质,相变点为 350 和 360K(见文献[57]的图 3).在研究正交相单晶的稳定性时发现:在空气中,晶粒被甲苯部分溶解,分解为集束状的单晶纤维物质(bundle of fibers).纤维的典型厚度为 2—5 μm ,长度超过 125 μm .单晶纤维的自旋磁化率和 ESR 特征与单晶颗粒相同,但 ESR 信号强度有所下降.溶解的部分物质使甲苯溶液变为粉红色,色谱层析实验确定溶解物为纯 C_{60} .根据上述实验结果,可以确定在正交相 KC_{60} 单晶中由于发生一维的相变聚合反应,形成了具有很高聚合度的单晶纤维.根据纤维的长度,沿轴向的聚合分子数超过 10^5 ^[57].单晶在溶剂中分解,说明在纤维之间没有发生聚合反应,相互作用力很弱.这是对上文提出的一维聚合结构最有力的直接实验证据.单晶聚合纤维的 ESR 信号强度下降,与 O_2 对聚合键中 C_{60}^- 离子的电荷中和作用有关.即氧夺取了离子的多余电荷,形成了中性的聚合链,而这种结构与纯 C_{60} 一样都不能有效地激发 ESR 信号^[57].必须指出的是,这种中和作用只发生在溶液中,在空气中正交相 KC_{60} 单晶的 ESR 信号是稳定的.另外,自旋磁化率的温度变化特征和微波电导率测量均表明单晶纤维 $(KC_{60})_n$ 是典型的准一维金属.这种碱金属掺杂形成的准一维导电聚合物的导电机理与掺杂的一维高分子共轭聚合物^[58]应当是非常相似的,即掺杂原子位于共聚链之间(相似碱金属在 C_{60} 的 fcc 晶格中

的位置和相变聚合的收缩方向 $\langle 110 \rangle$),以共聚链与掺杂原子之间的电荷转移的形式进行导电.

4 有关聚合特征的讨论

前面我们分别讨论了在固体状态下使 C_{60} 分子发生聚合反应形成 $(C_{60})_n$ 共价聚合物的三种主要途径:光致聚合或电子束激发聚合、高温下的压力聚合以及碱金属掺杂 C_{60} 化合物的晶格相变聚合.

三种聚合过程都是可逆的,聚合物质具有相近的物理化学性质和光谱特征.聚合反应方式均为 $[2+2]$ 环加合反应.共价键的形成增强了分子的相互作用, C_{60} 分子结构发生畸变,对称性下降.在喇曼谱和红外透射谱中出现了更加丰富的与分子间振动模相关的特征谱线,并使某些与分子内振动模有关的特征线位置发生变化.由于聚合导致的晶格收缩畸变,在聚合样品中的无序程度有所增大,表现为光谱特征峰以及 X 射线衍射峰的强度下降和加宽.增大的无序度对应于小尺度的聚合晶粒,晶粒尺度从 5 到 50 nm^[22,49,50],但在单晶 KC_{60} 的相变聚合实验中,生成的准一维单晶具有较大的尺度(大于 100 μm).

三种聚合途径均要求聚合前的 C_{60} 分子或离子具有一定程度的自旋指向无序和外界提供的克服反应势垒的驱动力^[51].对自旋指向无序的要求是因为相邻 C_{60} 分子之间存在一个发生聚合反应的最佳相对位置.

光致聚合实验是在室温和常压下进行的,保证了分子的自旋指向无序,由于光激发三重态的非定域特征, C_{60} 分子的相互作用增强,发生聚合反应. C_{60} 分子通过系际交叉从激发单重态转移到三重态的过程具有很高的量子效率(约为 1),同时亚稳态三重态的长寿命(约为 0.4 ms)特性使得处于激发三重态的相邻 C_{60} 分子转动到最佳相对位置的概率较高.氧对 C_{60} 激发三重态的猝灭作用使这一聚合反应必须在无氧环境中进行.由于在压力作用下,分子的自旋指向无序会被“冻结”,压力聚合实验必须在高温下进行.此时聚合反应的驱动力为外界高压对 C_{60} 晶格的压缩作用.在不同温度和压力条件下,由于自旋指向无序程度不同,可以形成不同晶格结构的聚合产物.表 2 中,样品 1,2,3 具有较高度度的自旋指向无序(温度较高),最终产物的分子中心距较小;样品 4,5 的自旋指向无序程度下降(温度较低,压力较高),最终产物的分子中心距就比较大.这表明自旋指向无序在聚合反应中起到了相当重要的作用,这种作用要比外界驱动力更加重要.因为外界驱动力只能使 C_{60} 分子的距离减小到一定程度,随后主要的反应驱动力是相邻分子之间的电荷转移过程(电子云重叠).碱金属掺杂 C_{60} 化合物在高温面心立方晶格时,晶格中的 C_{60} 离子也是自旋指向无序的.如果快速冷却至 270 K 以下,由于自旋指向无序被快速“冻结”,只能形成非聚合的低温面心立方晶相.在缓慢冷却过程中,自旋指向无序程度也在缓慢下降,在相变点 350 K 仍然可以保证一定程度的自旋指向无序.这种晶格相变聚合的主要驱动力是增入面心立方晶格八面体空位的碱金属离子 M^+ 与 C_{60}^- 离子之间的库仑引力.这种库仑引力等效于一种晶格内部压力.随温度降低,晶格对库仑引力的抗力也随之下.350 K 时,相邻 C_{60}^- 离子间的成键聚合反应使面心立方晶格发生收缩相变.

在三种聚合实验中,使用的初始样品(多晶或单晶, C_{60} 或 MC_{60})都具有面心立方晶

格,而各种聚合过程均导致晶格收缩.在不同的实验条件下,晶格收缩方向和收缩程度是非常不同的,聚合产物中 C₆₀ 分子/离子的最小中心距也各不相同.根据对各种聚合产物的 X 射线衍射谱的分析,晶格收缩可以分别发生在(111)(表 2 样品 2 和 3)、(110)(表 2 样品 1)晶面内和<110>(表 2 样品 4, MC₆₀)晶向上.这种各向异性的晶格收缩使本征面心立方晶格发生畸变,聚合产物可以具有六方、体心四方式体心正交等不同的晶格结构和准二维和一维特征的聚合结构.各向异性晶格收缩的收缩程度较大, C₆₀ 分子/离子中心距大大减小(压力聚合 0.909—0.926 nm; MC₆₀ 0.912 nm; 本征 C₆₀/ MC₆₀ fcc 晶格 1.002/0.995 nm).

光致聚合产物和表 2 样品 5 的晶格收缩是各向同性的.聚合产物仍为面心立方晶格,只发生晶格收缩而没有晶格畸变,收缩程度相对要小得多(光致聚合约为 0.01 nm, 压力聚合样品 5 为 0.057 nm).尽管晶格结构和常量存在较大的差异, [2 + 2] 环加合反应仍被多数实验和理论证实为这些聚合产物共同的聚合反应方式.目前有待解决的问题包括各向异性晶格收缩对方向的选择性机制,以及如何解释通过相同的成键反应方式生成的聚合产物中 C₆₀ 分子/离子中心距的差异.

聚合产物中 C₆₀ 分子/离子中心间距反映了成键强度.表 3 中列出了原始 C₆₀ 和几种聚合产物的喇曼和红外特征谱线位置、相对位移量和最小分子中心间距.特征谱线的位移量和最小分子中心距的变化趋势是一致的,在碱金属掺杂 C₆₀ 实验中,随掺杂浓度增大,喇曼特征谱线位置也表现出相同的变化趋势^[52],最高掺杂浓度的 M₆C₆₀ 喇曼特征谱线位于 1430—1433cm⁻¹^[21, 52, 55].根据这种相同的谱线位移特征,可以认为 C₆₀ 分子的聚合成键和碱金属掺杂引起的电荷转移过程以相同内在机制(球壳分子变形)影响 C₆₀ 的分子内振动模,变形程度决定了位移量的大小.

表 3 非掺杂聚合产物的分子中心距与谱线位移

聚合产物	晶相	最小分子 中心距/nm	喇曼特征谱线 位置/cm ⁻¹	相对位移/cm ⁻¹	红外特征谱线 位置/cm ⁻¹	相对位移/cm ⁻¹
原始 C ₆₀	面心立方	1.002	1467—1469	—	1428	—
光致聚合	面心立方	0.995	1458—1460	~9	1424	~4
压力聚合 样品(5)	面心立方	0.962	1457	~10	1422	~6
压力聚合 样品(2)	六方	0.922	1447	~20	1383	~45

5 结 论

根据上述分析,可以得到以下结论:
1) 固体 C₆₀ 可以在多种实验条件下发生可逆聚合反应,在分子间形成价键联系.

2) 聚合 C_{60} 的物理化学性质和光谱特征发生明显变化.

3) 聚合反应方式为 $[2+2]$ 环加合反应, 存在反应的最佳分子相对位置.

4) 发生聚合反应要求一定的分子自旋指向无序和外界驱动力.

5) 聚合产物具有多种晶格形式和不同的成键强度.

C_{60} 分子形成的丰富多样的聚合结构为 C_{60} 材料研究开辟了全新的研究领域. 这种聚合结构的诱人之处不仅在于其美观而雅致的结构形式(图 2), 更重要的是它所具备的独特的电学特性和非线性光学特性以及由此产生的应用前景. 目前, 对 C_{60} 聚合的研究还处在材料合成的初始阶段, 对聚合材料的表面形态、导电性质以及非线性光学特性的研究还有待进一步开展. 与之在结构和性质上相似的另一类聚合物, 有机高分子共轭聚合物已经引起了广泛的重视, 并显示出作为低维有机导电材料和光子学材料的一系列优点和应用潜力^[58]. C_{60} 聚合物不仅具有有机高分子共轭聚合物的主要特性(低维特性、掺杂特性、共轭非定域电子、电荷转移作用), 还由于聚合结构中的球壳分子而拥有自己的独特之处. 另一个应用发展方向是形成全碳结构的功能材料, 将导电特性和非线性光学特性组合可以产生更多的应用可能性. Pekker 等在研究 $(KC_{60})_n$ 单晶纤维时发现这种大尺度聚合结构是一种典型的准一维金属, 奇特之处在于这种“金属”对可见光透明, 这种光学特性是一般的一维金属材料所不具备的^[57]. 这一发现已经预示了富勒烯聚合材料巨大的应用潜力.

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O' Brien *et al.*, *Nature*, **318**(1985), 162.
- [2] H. W. Kroto, *Science*, **242**(1988), 1139.
- [3] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos *et al.*, *Nature*, **347**(1990), 354.
- [4] R. C. Haddon, L. E. Brus, E. Raghgarachari, *Chem. Phys. Lett.*, **131**(1986), 165.
- [5] K. Pichler, S. Graham, O. M. Gelsen *et al.*, *J. Phys.: Condensed Matter*, **3**(1991), 9259.
- [6] S. Satio, A. Oshiyarne, *Phys. Rev. Lett.*, **66**(1991), 2637.
- [7] A. Takeshi, M. Youichi, S. Hiroyoshi *et al.*, *Solid State Commun.*, **84**(1992), 827.
- [8] A. Hamed, Y. Y. Sun, Y. K. Tao *et al.*, *Phys. Rev.*, **B47**(1993), 10873.
- [9] P. A. Heiney, J. E. Fischer, A. R. McGhie *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **66**(1991), 2911.
- [10] R. D. Johnson, C. S. Yannoni, H. C. Dorn *et al.*, *Science*, **255**(1992), 1235.
- [11] P. Zhou, A. M. Rao, K. A. Wang *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **60**(1992), 2871.
- [12] S. Satpathy, *Chem. Phys. Lett.*, **130**(1986), 545.
- [13] D. E. Weeks, W. G. Harter, *J. Chem. Phys.*, **90**(1989), 4744.
- [14] F. Negri, G. Qrlandi, F. Zerbetto, *Chem. Phys. Lett.*, **144**(1988), 31.
- [15] R. E. Stanton, M. D. Newton, *J. Phys. Chem.*, **92**(1988), 2141.
- [16] D. S. Bethune, G. Meijer, W. C. Tong *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **174**(1990), 219.
- [17] K. A. Wang, Y. Wang, P. Zhou *et al.*, *Phys. Rev.*, **B45**(1992), 1955.
- [18] B. Chase, N. Herron, E. Holler *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **96**(1992), 4262.
- [19] S. J. Duclos, R. C. Haddon, S. H. Glarum *et al.*, *Solid State Commun.*, **80**(1991), 481.
- [20] S. J. Duclos, R. C. Haddon, S. H. Glarum *et al.*, *Science*, **254**(1991), 1625.
- [21] P. C. Eklund, P. Zhou, K. A. Wang *et al.*, *J. Phys. Chem. Solids*, **53**(1992), 1391.
- [22] A. M. Rao, P. Zhou, K. A. Wang *et al.*, *Science*, **259**(1993), 955.
- [23] K. A. Wang, A. M. Rao, P. C. Eklund *et al.*, *Phys. Rev.*, **B48**(1993), 11375.
- [24] D. S. Cornett, I. J. Amster, M. A. Duncan *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **97**(1993), 5036.
- [25] P. H. M. van Loosdrecht, P. J. M. van Beatum, G. Meijer, *Chem. Phys. Lett.*, **205**(1993), 191.

- [26] C. F. Li, Y. X. Wang, F. Y. Guo *et al.*, *Acta Physica Sinica*, **42**(1993), 1236(in Chinese).
- [27] S. Leach, M. Vervloet, A. Despres *et al.*, *Chem. Phys.*, **160**(1992), 451.
- [28] M. R. Wasielewski, M. P. Oneil, K. R. Lykke *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**(1991), 2774.
- [29] T. W. Ebbesen, K. Tanigaki, S. Kuroshima, *Chem. Phys. Lett.*, **181**(1991), 501.
- [30] R. E. Haufler, L. S. Wang, L. P. F. Cibbante *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **179**(1991), 449.
- [31] J. W. Arbogast, A. P. Darmany, C. S. Foote *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **95**(1991), 11.
- [32] P. J. Krusic, E. Wasserman, B. A. Parkinson *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**(1991), 6274.
- [33] R. J. Sension, C. M. Phillips, A. Z. Szarka *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **95**(1991), 6075.
- [34] E. J. Gronen, O. G. Poluektov, M. Matsushita *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **197**(1992), 314.
- [35] P. A. Lane, L. S. Swanson, Q. X. Ni *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **68**(1992), 887.
- [36] L. S. Swanson, J. Shinar, K. Yoshino, *Phys. Rev. Lett.*, **65**(1990), 1140.
- [37] L. S. Swanson, P. A. Lane, J. Shinar *et al.*, *Phys. Rev.*, **B44**(1991), 10617.
- [38] G. H. Kroll, P. J. Benning, Y. Chen *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **181**(1991), 112.
- [39] A. F. Hebard, C. B. Eom, R. M. Fleming *et al.*, *Appl. Phys.*, **A57**(1993), 299.
- [40] S. C. O' Brien, J. R. Heath, R. F. Curl *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **88**(1988), 220.
- [41] D. L. Strout, R. L. Murry, C. H. Xu *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **214**(1993), 576.
- [42] M. Menon, K. R. Subbaswamy, *Phys. Rev.*, **B49**(1994), 13966.
- [43] Y. Iwasa, T. Arima, R. M. Fleming *et al.*, *Science*, **264**(1994), 1570.
- [44] M. Núñez-Regueiro, L. Marques, J. L. Hodeau *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **74**(1995), 278.
- [45] Y. B. Zhao, D. M. Poirier, R. J. Pechman *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **64**(1994), 577.
- [46] C. S. Yoo, W. J. Nellis, *Science*, **254**(1991), 1489.
- [47] J. L. Hodeau, J. M. Tonnerre, B. Bouchet-Fabre *et al.*, *Phys. Rev.*, **B50**(1994), 10311.
- [48] M. Núñez-Regueiro, P. Monceau, J. L. Hodeau, *Nature*, **355**(1992), 237.
- [49] S. H. Tolbert, A. P. Alivisatos, H. E. Lorenzana *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **188**(1992), 163.
- [50] G. A. Samara, L. V. Hansen, P. A. Assink *et al.*, *Phys. Rev.*, **B47**(1993), 4756.
- [51] J. E. Fischer, *Science*, **264**(1994), 1548.
- [52] R. C. Haddon, A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky *et al.*, *Nature*, **350**(1991), 320.
- [53] S. P. Kelty, C. C. Chen, C. M. Lieber, *Nature*, **352**(1991), 223.
- [54] S. Chakravaty, M. P. Gelfand, S. Kivelson, *Science*, **254**(1991), 970.
- [55] P. Zhou, K. A. Wang, Y. Wang *et al.*, *Phys. Rev.*, **B46**(1992), 2595.
- [56] O. Chauvet, G. Oszlanyi, L. Forro, *Phys. Rev. Lett.*, **72**(1994), 2721.
- [57] S. Pekker, A. Janossy, L. Mihaly *et al.*, *Science*, **265**(1994), 107.
- [58] J. C. Peng, *Wuli*, **23**(1994), 467(in Chinese).

POLYMERIZATION OF SOLID C₆₀

NING DONG LOU QI-HONG

(*Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica, Shanghai 201800*)

(Received 11 August 1997; revised manuscript received 9 October 1997)

ABSTRACT

We reviewed recent theoretical and experimental results on the polymerization of solid C₆₀. The characteristics in common of several methods and the difference between each other are analyzed. Orientational disorder always plays an important role in polymerization, because two C₆₀ molecules must be located at a specified relative position before cycloaddition reaction.

PACC: 6146; 8235