

高压低温下固体 C_{60} 中的取向有序态 及再取向的弛豫行为

陈小华 彭景翠 陈克求

(湖南大学应用物理系, 长沙 410082)

陈宗璋

(湖南大学化学化工学院, 长沙 410082)

(1997 年 8 月 11 日收到)

通过构造 C_{60} 分子间的相互作用, 研究了高压下及玻璃化转变温度附近固体 C_{60} 的取向状态占有概率分布及再取向的弛豫行为, 所得结论均能较好地解释热导率实验中的异常现象.

PACC: 6470K; 6470P; 3520J

1 引 言

C_{60} 的取向一直是人们感兴趣的问题之一. 实验已证实^[1,2], 在环境压力下, 高温时 C_{60} 晶体由于 C_{60} 分子取向无序呈面心立方(fcc)结构, 而在 260 K 以下时, 由于取向有序而呈简单立方(sc)结构. 进一步的研究表明^[3], sc 相时取向是部分有序, 存在两个近似简并的取向, 其一是一个 C_{60} 分子的五边形(pentagon)刚好面对最近邻分子的双键(称 P 取向); 其二是一个 C_{60} 分子的六边形(hexagon)面对最近邻分子的双键(称 H 取向). 两个取向之间通过热激活达到平衡. 随着温度的降低, 两个取向之间的跃迁速率足够慢, 以至于在实验尺度内, 跃迁没有发生, 即发生玻璃化转变, 此时两个取向占有率之比 P/H 约为 5/1^[4].

实验上对固体 C_{60} 高压下的性质进行了一些研究^[5]. 实验表明, 6 GPa 压力内不会改变晶体结构, 17 GPa 压力内 C_{60} 笼是稳定的. 近来 Andersson 等^[6]测量了外加压力从 0.1—0.7 GPa 内固体 C_{60} 的热导率, 发现较之环境压力下的情形出现了反常现象, 并且与时间及热历史有关. 热导率的大小反映了固体的散射机制. 在固体 C_{60} 中, 目前主要提出了三种散射机制: 来自于反过程的声子-声子散射; 由于缺陷而引起的散射; 由于 C_{60} 的取向无序而引起的散射. 对于第一种散射, 其散射速率与温度是成正比关系. 对于第二种散射, 其散射速率一般可看作常量项. 因此加压下固体 C_{60} 的热导率所表现出来的反常特性主要归于 C_{60} 取向无序程度的变化所致. 本文通过计算 C_{60} 分子间的各向异性相互作用, 基于二能级模型, 研究了低温时在各种压力下(0.7 GPa 以内)平衡态时取向占有概率分布, 以及非平衡过程中的再取向弛豫行为, 较好地解释了热导率中的反常现象.

2 理论模型

理论上研究固体 C₆₀基态取向构型的方法之一是,构造 C₆₀分子间的各向异性相互作用势模型.我们将利用较为成功的键-键电荷相互作用模型^[7]

$$V(I, J) = \sum_{i,j=1}^{60} 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}^U} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}^U} \right)^6 \right] + \sum_{m,n}^{90} \frac{q_m q_n}{R_{mn}^U}, \quad (1)$$

式中 $\epsilon = 2.964 \text{ meV}$, $\sigma = 0.3407 \text{ nm}$; r_{ij}^U 是分子 I 中的第 i 个原子与分子 J 中的第 j 个原子间的距离; R_{mn}^U 是分子 I 中第 m 个键中心与分子 J 中第 n 个键中心间的距离; q_m, q_n 是键中心电荷.若单键上的有效电荷为 q ,那么双键上的有效电荷为 $-2q$.Lu 等^[7]取 $q = 0.27e$ 计算得到的取向构型和 260 K 相变点的一些物理性质,均与实验结果符合,但计算得到的两个取向状态之间的能量差约为 100 meV ,比实验结果^[8](约为 12 meV)大了将近 1 个数量级.我们通过计算发现能量差对键长、晶格常量和 q 值十分敏感,因此,在允许范围内优化参数得到 $a = 1.4041 \text{ nm}$, $q = 0.237e$, 长键长 $d_1 = 0.1446 \text{ nm}$, 短键长 $d_2 = 0.1405 \text{ nm}$, 分别与实验结果和第一性原理计算结果^[9,10] $a = 1.404 \text{ nm}$, $d_1 = (0.145 \pm 0.001) \text{ nm}$, $d_2 = (0.14 \pm 0.001) \text{ nm}$ 是基本符合的.此外,计算时考虑到 C₆₀晶体的晶格常量较大,加上来自 C₆₀球上电子的屏蔽,相互作用属于短程性质,因此,对于每个 C₆₀分子,只涉及与它最近邻和次近邻的分子.

在玻璃化转变和取向有序-无序相变之间,C₆₀分子快速再取向,达到热力学平衡.两种取向的占有概率分布,可通过 Boltzmann 统计确定

$$P/H = \exp(-E_d/k_B T), \quad (2)$$

E_d 是两个取向之间的能量差.

压力对固体 C₆₀的影响主要是改变 C₆₀的晶胞参数,变化大小可根据 sc 相的体积压缩率^[11]确定.晶胞参数的变化,引起分子间距离变化,因此(1)式的分子间相互作用将随压力变化.

3 结果与讨论

3.1 热平衡时 C₆₀取向分布

利用(1)式计算了外加压力从 0 到 0.7 GPa 内的分子间相互作用势,得到两个能量最低时所对应的转动角 ϕ (每个晶胞的四个分子绕各自的 $\langle 111 \rangle$ 方向所转动的相同角度)分别为 23° — 25° 和 71° — 73° ,与实验值^[8]符合得很好,它们分别对应着 P 取向和 H 取向两个取向状态.由此计算出来的两个取向之间的能量差 E_d 及相隔势垒 E_b 列于表 1 中.

从表 1 可知,环境压力下(外加压力为 0), E_d 值与实验值(约为 12 meV)^[8]符合得很好, E_b 值接近于实验结果(220 — 290 meV)^[12],这说明参数的选择是合理的.从表 1 中还注意到,当压力在 0.21 GPa 内时, P 取向能量低于 H 取向能量;大于 0.21 GPa 时,正好相

反;而在 0.21 GPa 左右时,能量差最小,表明两个取向状态几乎简并.利用表 1 中的 E_d 值,代入(2)式可得到在玻璃化转变与取向相变之间,处于平衡态时取向占有概率分布,如图 1 和图 2 所示.

表 1 不同外加压力下的 E_d 和 E_b 值

压力/GPa	0	0.1	0.21	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7
E_d/meV	12.55	7.60	0.61	-2.52	-5.43	-9.39	-17.71	-27.30
E_b/meV	214.1	231.2	246.2	262.2	281.3	298.8	310.8	330.7

注: E_d 为正,表示 P 取向能量低于 H 取向能量; E_d 为负,则反之.

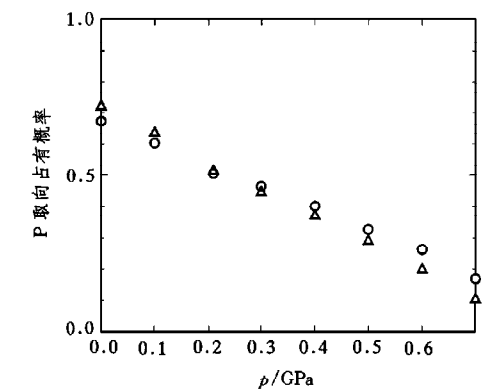


图 1 P 取向占有概率在 150 K($\triangle$)和 200 K($\circ$)时与外加压力的关系

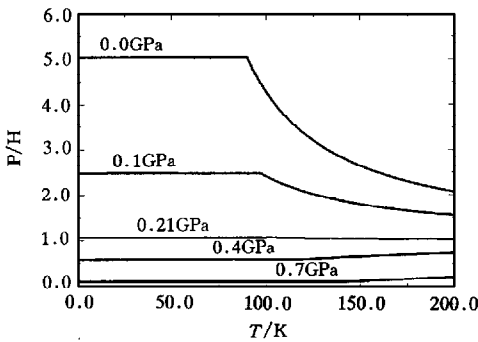


图 2 不同压力下两种取向占有概率之比 P/H 与温度的关系

图 1 中表示出 P 取向占有概率在 150 和 200 K 时与压力呈近似线性关系.随着压力的增加, P 取向占有概率逐渐减小至 0.5 以下,这表明由 P 取向为主过渡到以 H 取向为主,说明压力对 H 取向有利.这一结论从结构上可以理解,因为 C_{60} 分子并非严格球体,五边形向外凸出,六边形向内凹进,面中心离球心的距离分别为 $1.078 R_0$ 和 $0.962 R_0$ ^[13] (R_0 为球的平均半径),故当晶体收缩时,必须以六边形面对才能较容易地容纳最近邻分子.因此在环境压力下,基态时五边形取向在能量上有利,而六边形取向则在体积上有利.

从图 1 还可看出,150 和 200 K 温度下在 0.21 GPa 时 P 取向占有概率几乎均等于 0.5,这种情况在图 2 中更为清楚.图 2 中在 0.21 GPa 时两个取向的占有概率之比 P/H 接近于 1,且几乎不随温度变化,这一特性明确表明在此压力下 C_{60} 晶体不会发生玻璃化转变.从热导率与温度关系的实验结果看^[6,14],无外加压力时,在 90 K 附近有一个突变点,这是玻璃化转变的特征^[14];当施加外压力时,仍存在突变点,但压力为 0.2 GPa 左右时,曲线没有明显的突变点,这意味着没有明显的相变特征.这就从实验上完全证实了计算结果.

从图 2 中还可看到,随着压力的增加,两种取向的占有概率比逐渐接近于 0/100,且与温度的关系愈来愈小.计算得到,当压力大于 0.7 GPa 时, $P/H \approx 0/100$,表明 C_{60} 分子的取

向几乎全部为 H 取向,且几乎与温度无关,这自然不能观察到由于温度降低而出现的玻璃化转变行为.因此这一现象完全是由于压力而引起的取向冻结.

3.2 C₆₀分子再取向的弛豫

对于相隔势垒为 E_b 的两个取向状态,它们之间的跃迁速率为

$$t_r^{-1} = \nu \exp(-E_b/k_B T), \quad (3)$$

ν 是 C₆₀ 分子的振动频率,为 1.86×10^{12} Hz^[7].

当温度较高时,跃迁速率很大,分子快速再取向而达到热平衡;温度较低时,跃迁速率较小,分子再取向需经过较长的时间,此时在一定的实验时间尺度上,跃迁可认为没有发生,即冻结为玻璃态.然而尽管跃迁缓慢,但跃迁仍在发生,对于 t 时刻 H 取向的占有概率,按照指数弛豫行为可写为

$$H(T, t) = [H(T, 0) - H(T, \infty)]e^{-t/t_r} + H(T, \infty), \quad (4)$$

其中 $H(T, \infty) = 1/[1 + \exp(E_d/k_B T)]$ 为时间无限长时即处于平衡态时的占有概率.考虑热循环过程压力相同和不相同两种情况.图 3 列出了外加压力为零(实线)和 0.1 GPa(虚线)时在 60 K 的两种取向占有概率之比 P/H 随时间的变化.显然,随着时间的增加, P/H 逐渐增大,有序度增加,并逐渐趋于饱和,热导率也会以相同的趋势变化,这与热导率实验结果^[14]是一致的.

图 4 显示了热循环中压力不相同的情况.样品在 0.1 GPa 压力时冷却至 95 K,然后压力增至 0.7 GPa.压力为 0.1 GPa,温度为 95 K 时的跃迁速率是较大的(约为 1 Hz),C₆₀ 分

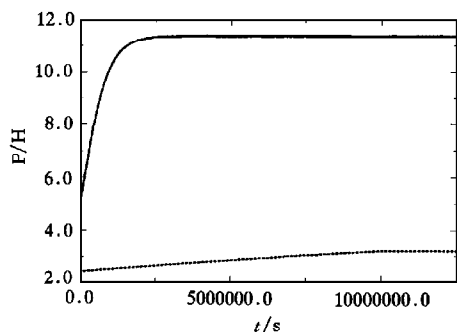


图 3 两种取向的占有概率之比 P/H 在环境压力下(实线)和外加压力为 0.1 GPa 时(虚线)随时间的变化 $T=60$ K

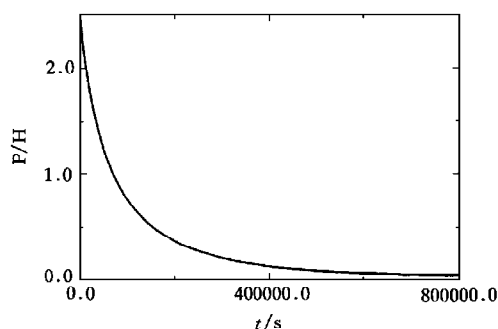


图 4 在 0.1 GPa 下冷却至 95 K,然后压力增至 0.7 GPa 时, P/H 随时间的变化

子能快速再取向而达到平衡,因此 $t=0$ 时的取向占有概率分布即为平衡时的值,即 $P/H = 72/28$.当压力增至 0.7 GPa、温度仍为 95 K 时的跃迁速率很小,约为 5×10^{-6} Hz,取向概率分布将随时间变化.从图 4 可看出,随着时间的增加, P/H 值从 72/28 经过 50/50,达到长时间后的平衡值 3.52/100. P/H 为 50/50 时意味着达到最大的无序度,对热导率的影响是产生一个最小值,实验结果完全证实了这一点^[6].

由于 P/H 值与时间有关,那么在变温过程中,升温(或降温)速率的大小将影响 P/H

值. 对于变温过程, P 取向占有概率的大小将满足下面的微分方程^[15]:

$$\frac{dP(T)}{dT} = -\frac{1}{qt_r}[P(T) - P_{\infty}(T)], \quad (5)$$

式中 $q = \Delta T / \Delta t$ 是升温(或降温)速率, $P_{\infty}(T)$ 是平衡时的取向占有概率.

为了解方程(5), 可采用叠代法. 设从 150 K [此时在 0.7 GPa 内热平衡 $P(T) = P_{\infty}(T)$] 开始冷却, 直到 50 K, 间隔 0.5 K, 升温过程中则以 $P(T=50 \text{ K})$ 作为初始值. 计算仍分热循环中压力相同和不相同两种情况. 图 5 表示了压力均为 0.1 GPa 时的情形. 随着温度的降低, P/H 值逐渐增加, 然后趋向于饱和, 即发生取向冻结, 达到饱和时的温度显然是玻璃化转变温度 T_g . 从图 5 中注意到, T_g 与 q 值有关, q 值小时, T_g 也小. 那么什么条件下发生玻璃化转变呢? 我们知道, 随着温度的降低, 两个取向之间的跃迁时间延长. 当跃迁时间大于所处温度 T 降至为零所需时间时, 跃迁冻结, 此时的温度为玻璃化转变温度, 即 $T/q|_{T=T_g} = t_r|_{T=T_g}$. 显然, 这种情况下的取向冻结才是真正意义上的冻结. 然而实验上所测玻璃化转变温度^[2], 是在一定实验时间尺度内, 分子来不及再取向而被认为取向冻结, 并没有涉及升温或降温速率的因素.

图 6 显示了热循环中压力不相同的情况. 从表 1 可知, 外加压力为 0.21 GPa 时, C_{60} 以

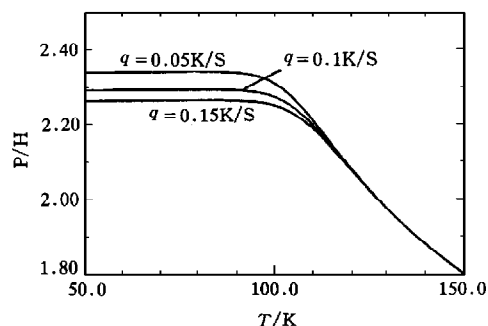


图 5 0.1 GPa 压力下在不同升温(降温)速率时, P/H 随温度的变化

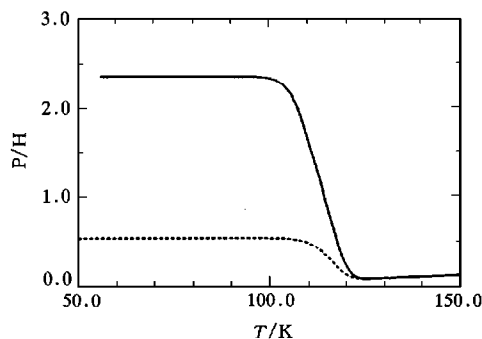


图 6 0.1 GPa(实线)和 0.4 GPa(虚线)下冷却至 50 K, 然后压力增至 0.7 GPa 时, P/H 值与温度的关系 $q = 0.05 \text{ K/s}$

P 取向为主; 大于 0.21 GPa 时, 以 H 取向为主. 因此, 当压力从小于(或大于)0.21 GPa 变为大于(小于) 0.21 GPa 时, P/H 值将从大于 1(小于 1)变为小于 1(大于 1). 而压力在 0.21 GPa 以上范围内变化时, P/H 值始终小于 1; 压力在 0.21 GPa 以下范围内变化时, P/H 值始终大于 1. 图 6 表示了在 0.1 GPa(实线)和 0.4 GPa(虚线)的压力下冷却至 50 K, 然后压力增至 0.7 GPa, 温度上升. 对于实线, P/H 值由 70/30 变化为 3.52/100, 其间通过 50/50 的值, 这是一个最大无序度值, 在热导率实验中将出现一个最小值, 实际上实验确实存在^[6]. 对于虚线, P/H 值从 35/65 变化为 3.52/100, 有序度增加, 导致热导率增大, 这也与实验结果^[6]符合.

需要指出的是, 由于固体 C_{60} 中还有一些散射机制不清楚, 特别是热导率实验中 170 K 附近的突变点^[16], 究竟是什么机制, 至今尚未确定, 因此还无法做定量的热导率计

算. 本文仅在玻璃化转变温度附近, 在平衡态和非平衡态中, 研究了外加压力对 C_{60} 取向状态概率分布的影响, 并较好地解释了热导率实验中的异常现象^[6].

- [1] P. A. Heiney, J. E. Fisher, A. R. McGie *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **66**(1991), 1992.
- [2] R. Moret, S. Ravy, J. M. Godard, *J. Phys.*, **2**(1992), 1699.
- [3] W. I. F. David, R. M. Ibberson, *J. Phys.: Condens. Matter*, **5**(1993), 7923.
- [4] W. I. F. David, R. M. Ibberson, T. J. S. Dennis, J. P. Hare, *Europhys. Lett.*, **18**(1992), 219.
- [5] Yu. Jin, Bi. Lingsong, K. Rajiv *et al.*, *Phys. Rev.*, **B49**(1994), 5008.
- [6] O. Andersson, A. Soldatov, B. Sundqvist, *Phys. Lett.*, **A206**(1995), 260.
- [7] J. P. Lu, X. -P. Li, R. M. Martin, *Phys. Rev. Lett.*, **68**(1992), 1551.
- [8] R. C. Yu, N. Tea, M. B. Salamon, D. Lorents, R. Malhotra, *Phys. Rev. Lett.*, **68**(1992), 2050.
- [9] C. S. Yannoni, R. D. Johnson, G. Meijer, D. S. Bethune *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **98**(1991), 9.
- [10] Q. Zhang, J. Yi, J. Bernholc, *Phys. Rev. Lett.*, **66**(1991), 2633.
- [11] J. E. Fisher, P. A. Heiney, A. R. McGhie *et al.*, *Science*, **252**(1991), 1288.
- [12] X. D. Shi, A. R. Kortan, J. M. Williams, A. M. Kini *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **68**(1992), 827.
- [13] T. Yildirim, A. B. Harris, S. C. Erwin, *Phys. Rev.*, **B48**(1993), 1888.
- [14] N. H. Tee, R. -C. Yu, M. B. Salamon *et al.*, *Appl. Phys.*, **A56**(1993), 219.
- [15] F. Gugenberger, R. Heid, C. Meingast *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **28**(1992), 3774.
- [16] O. Andersson, A. Soldatov, B. Sundqvist, *Phys. Rev.*, **B54**(1996), 3093.

ORIENTATIONALLY ORDERED STATE AND REORIENTATION RELAXATION IN SOLID C_{60} AT HIGH PRESSURE AND LOW TEMPERATURE

CHEN XIAO-HUA PENG JING-CUI CHEN KE-QIU

(Department of Applied Physics, Hunan University, Changsha 410082)

CHEN ZONG-ZHANG

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, Changsha 410082)

(Received 11 August 1997)

ABSTRACT

The distribution of the orientationally ordered structure and reorientation relaxation behavior in solid C_{60} at high pressure and low temperature have been investigated by using a model of the classical molecular interaction between C_{60} molecules. The anomalous behavior in thermal conductivity experiment can be well explained theoretically.

PACC: 6470K; 6470P; 3520J