

前者与位错的刚度有关;而后者与位错弯结的动性有关.当前的工作是把描述位错的刚度和动性的非线性表达式分别代入应力-应变方程和运动方程,并把所推导出的结果与实验的结

果作定量的比较,从而系统地建立和发展了非线性滞弹性的统一理论,取得突破性的成果.

[1] 葛庭燧,物理,16,(1987),547.

[2] 葛庭燧,物理,17(1988),1.

全碳分子固体研究进展

解思深 李荫远

(中国科学院物理研究所,北京 100080)

简要地评述了 C_{60} 和相关的全碳分子固体的实验研究现状和进展,介绍了它们的结构、相变、能带结构和物理性质,同时还叙述了它们的衍生物及掺杂全碳分子固体的能带结构和物理性质.

Abstract

The status and progress of studies on C_{60} and other all-carbon molecular (Fullerene) solids are reviewed. The structure, phase transitions energy band structure and physical properties of C_{60} and related fullerenes are described, as well as those of the derivations and doped fullerenes.

全碳分子固体是由碳原子单一元素组成的、不同于石墨和金刚石结构的另一种同素异构体.全碳分子固体的基本组成单元是由60个或更多的碳原子组成的球形或椭球形分子.它可溶于甲苯、苯等有机溶剂,而保持这些球形分子的基本特性.因此,可以认为它是一种有机分子固体.全碳分子固体包括由60个碳原子组成的 C_{60} 球状分子所组成的 C_{60} 固体,或70个碳原子组成的 C_{70} 椭球分子所组成的 C_{70} 固体,同样也包括 C_{74} , C_{86} 固体.本文将集中介绍 C_{60} 和 C_{70} 固体的发现、发展和重要的物理、化学性质.

一、研究原子团簇(cluster)却意外地发现了崭新的有机分子

80年代初期,人们为了更好地理解来自宇宙中星际物质的某些辐射,开始在地面上人工地合成一些原子团簇,并从碱金属、贵金属等一价元素的团簇(如Na簇)开始进行研究,接着又研究了二价、三价、四价元素的团簇.团簇的物理

研究告诉人们,团簇中所能包含的原子数目应满足一定的规则——幻数规则,而这些团簇的尺寸一般都很小,约为1nm到几nm左右.原子团簇一般是很不稳定的,多数只存在于飞行时间质谱之中.开始阶段合成的原子团簇的幻数一般都小于30,即组成原子团簇的原子数目(n)小于30;而从已有的原子团簇的研究中也无法直接解释来自星际物质的辐射.但是这一阶段的研究却给了人们十分重要的启迪.作为由微观的原子向宏观的固体过渡的重要环节中,团簇起什么作用?是否存在具有更大幻数的团簇?如果存在具有更大幻数的团簇,那么是否可由它们的存在来解释来自宇宙的神秘辐射.因此,经过一段时间的研究之后,人们开始注意合成和发现中簇或大簇.1984年,Rohlfing等人用短脉冲、高功率的激光束(波长为530nm)蒸发石墨时,在飞行时间质谱上发现在幻数 $n > 30$ 处,存在着 $n=60$ 和70的峰,换句话说存在 $n=60$ 和70的C原子团簇.第二年,Kroto等人仔细地调整了实验条件,证实了在幻数(n)处于40和120

之间时只存在 C_{60}^+ 和 C_{70}^+ 的信号,也就是说 C_{60} 和 C_{70} 远比其他原子团簇具有更大的丰度或更加稳定. C_{60} 这一“大簇”,是如何由 60 个原子堆积而成的呢?人们借助于建筑师布基敏斯特·富勒的球形薄壳的建筑模型,提出了 C_{60} 是由 20 个六圆环和 12 个五圆环组成的截角 32 面体,这一截角 32 面体近似为球形,它的 60 个顶点上各有一个 C 原子,相邻的 C 原子之间以 sp^2 轨道杂化形成共轭双键,而球内和球外则围绕着 π 电子云. C_{60} 的结构模型在当时还只是作为一种假说提出的.以此为基础,人们在理论上对 C_{60} 的电子结构和各种物理、化学性质进行了预测.当时的 C_{60} 只不过是原子团簇中的一普通成员,并没有引起科学界的普遍注意.真可谓藏在深闺人未识.如果没有电弧法的出现(Kratschmer 等人,1990年), C_{60} 恐怕还是默默无闻的普通发现,而不会像今天一样出尽了风头.1990 年用石墨棒在氦气中放电制备出大量烟灰,从烟灰中提取出了可供实验研究的 C_{60} 的固体粉末,不仅从实验上证实了 C_{60} 具有足球形状的结构,而且证实了它是稳定存在的分子.这里要提一下证实 C_{60} 球状结构三个关键实验分别为 ^{13}C 的核磁共振、红外吸收谱和拉曼散射谱.球状 C_{60} 分子是具有三维苯环结构的芳香族化合物,它为有机化学、凝聚态物理开拓了全新的天地.更值得一提的是,用碱金属(K,Rb)掺杂 C_{60} 固体,可使它在 20—30K 表现超导电性.这更使 C_{60} 固体的身价倍增.由于 C_{60} 固体表现出的种种独特的物理、化学行为和潜在的应用,吸引了许多科学家从事 C_{60} 的研究.据说每月都有 50 余篇科学论文发表在各种科学杂志上.1991 年 C_{60} 分子又被科学家评选为当年的明星分子,真可谓独领风骚.它的雅号布基球、足球烯、富氏烯也变成世人皆知了.

从 1990 年到今天, C_{60} , C_{70} , C_{76} 和 C_{84} 的固体粉末或薄膜都已制出,并在此基础上进行了大量的研究. C_{60} , C_{70} , C_{76} 和 C_{84} 的分子几何构型、电子结构和有关的基本参数均已由实验测定出来; C_{60} 和 C_{70} 固体的晶体结构、电子结构和有关的物理化学性质已有较明确的结论.下面将首

先讨论 C_{60} 和 C_{70} 的分子的结构和性质,然后再讨论有关的固体结构和物性.

二、 C_{60} 分子的结构和性质

C_{60} 分子是由包含六圆环的石墨碎片卷联而成的.它是一个具有 I_h 对称性的平截 20 面体. 20 面体群包含表 1 所示的对称操作,使这一 20 面体保持不变,作为截角 20 面体的 C_{60} 分子还具有反演不变性,所以完全对称群 $I_h = I \times i$.

表 1

级	旋 转 操 作	操作数目
C_1	单位元素	1
C_2	20 面体棱边中点转 π	15
C_3	20 面体面心转 $2\pi/3$	20
C_4	20 面体角转 $2\pi/5$	12
C_5	20 面体角转 $4\pi/5$	12

在 C_{60} 的分子结构中包含两种不同长度的 C—C 键. 双键长度为 1.391 Å, 而单键长度为 1.455 Å, 均比石墨中的 C—C 键长(1.54 Å)要短.

由对称性可知, C_{60} 分子中 60 个 C 原子处于等价位置,所以 ^{13}C 的核磁共振谱中只有一条谱线,其化学位移为 143ppm. 这一点已为实验所证实.

由 C_{60} 分子的对称性还可推演出它的红外活性模只有四个: 527, 577, 1183, 1428 cm^{-1} . C_{60} 分子的拉曼活性模有 10 个,它们分别为: 1562, 1458, 1430, 1315, 1140, 776, 708, 496, 433, 274 cm^{-1} , 其中 496 cm^{-1} 对应于 C_{60} 分子中 C 原子沿径向的振动模式,而 433 cm^{-1} 对应于 C 原子沿球表面的切向振动模式.

目前,红外吸收谱和拉曼散射谱的实验研究完全证实了上述推理.

非弹性中子散射(14 条谱线)和高分辨率电子能量损失谱(11 条谱线)也有力地支持 C_{60} 分子的结构模型(见图 1).

把 C_{60} 分子的振动模式和石墨的振动模式(55meV, 90—100meV, 155meV, 180—

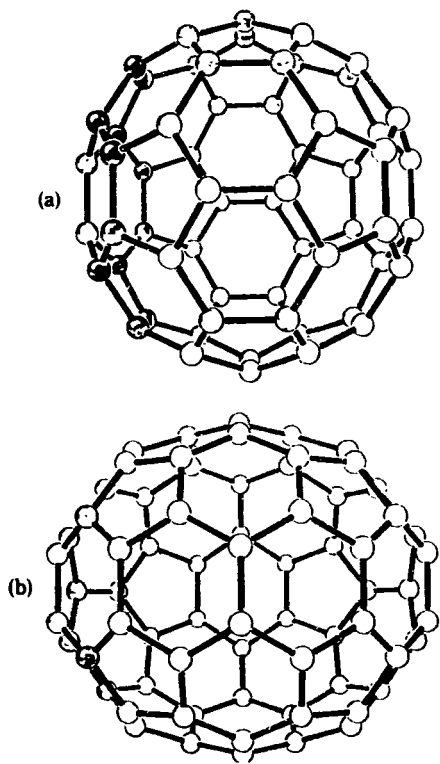


图1

(a) C_{60} 分子结构
(b) C_{70} 分子结构

200meV)相比,发现两者有相近的数值,证实了 C_{60} 分子中保留了石墨结构的碎片.同样,把 C_{60} 的振动模式与已知的聚苯环化合物的相比,也可以发现 C_{60} 分子中保留了这些聚苯环化合物的结构.这样一来,分析 C_{60} 分子中是否存在与某种聚苯环化合物结构相类似的亚结构,就可能预测 C_{60} 分子的某些性质.

要更好地理解 C_{60} 分子的物理、化学性质,就必须知道 C_{60} 分子的电子结构.实验研究和理论计算表明,气相 C_{60} 分子的光电子谱和逆光电子谱揭示出具有和固态 C_{60} 薄膜十分相近的电子结构,说明 C_{60} 分子的电子结构一直保留到由 C_{60} 分子组成的固体中.光电子谱的测量表明,在满态和空态之间存在一能隙(1.5—1.7eV).

C_{60} 分子的电子结构主要是由相邻的C原子的 sp^2 轨道杂化的结果.它与石墨的电子结构的差别主要来自两个方面: C_{60} 球状表面的弯曲

效应和五圆环的存在.球形表面引起轨道杂化的改变, π 电子轨道不再为纯的p轨道电子,而是含有一定成分的s态电子.可以认为, C_{60} 分子的杂化轨道处于石墨的 sp^2 杂化和金刚石的 sp^3 的中间态;而12个五圆环的存在导致了电子能级分裂成为两组三重简并的轨道,可容纳12个电子.实验表明,气相 C_{60} 分子可接受两个电子变成 C_{60}^{2-} ,而在甲苯溶液中可接纳五个电子而变成 C_{60}^{5-} . C_{60} 分子的第一电子亲和能为2.65eV,比石墨的相应值要高,导致 C_{60}^- (负一价离子)相当稳定;而 C_{60} 分子的第二电子亲和能仅为0.1eV,这就是说, C_{60}^{2-} 离子的寿命很短,仅为 10^{-13} s. C_{60} 分子也可以电离成带正电的离子 C_{60}^+ 和 C_{60}^{2+} ,第一电离能为7.4eV. C_{60} 分子相当稳定,在饱和的甲苯或苯溶液中,在紫外辐射下有轻微的光致氧化. C_{60} 分子在空气中于450℃时开始燃烧.如果加速 C_{60} 的分子,使之高速度地碰撞在金属表面上,球状 C_{60} 分子也不会破碎,这说明 C_{60} 分子相当坚固.

三、 C_{70} 分子和其他高碳分子 (C_{76} , C_{78} 和 C_{84})的结构和性质

1. C_{70} 分子的结构和性质

C_{70} 分子具有 D_{5h} 的对称性,它具有橄榄球形状见图1(b). C_{70} 分子是由25个六圆环和12个五圆环组成的.由于对称性较低,70个C原子被分为五组等价的原子.核磁共振的谱线给出130.8, 147.8, 148.3, 150.8和144.4ppm的化学位移.当然它的红外吸收和拉曼散射谱线的数目也相应地增加.

2. 高碳分子 C_{76} , C_{78} 和 C_{84} 的几何结构和电子结构

随着全碳分子中所含的C原子的数目增加,六圆环和五圆环的比例相应地增加,同时全碳分子的尺寸也相应地增加.这就是高的全碳分子可能具有更窄的能隙和较大的非线性光学系数的原因.

高全碳分子中的 C_{84} 是继 C_{60} 和 C_{70} 之后丰度最高的全碳分子. C_{76} 的丰度比 C_{84} 的丰度小

一些. C_{78} 的丰度就更低了. 在甲苯溶液中, C_{84} 呈橄榄绿色, C_{76} 呈浅黄绿色, 而 C_{78} 为金黄色.

各种高碳分子的对称性、尺寸、束缚能和能隙见表2.

表 2

名称	对称性	尺寸(Å)			束缚能(eV)	能隙(eV)
		d_x	d_y	d_z		
C_{84} (四方)	T_d	8.42	8.42	8.42	6.83	1.86
C_{84} (六方)	D_{6h}	8.26	8.14	6.92	6.87	1.35
C_{84} (平型)	D_2	9.66	8.56	5.97	6.86	1.62
C_{84} (圆型)	D_2	9.38	8.53	6.53	6.88	0.67
C_{76}	D_2	8.75	7.50	6.54	6.83	0.95
C_{78} (钢盔型)	C_{2v}					
C_{78}	D_{3h}					

C_{84} , C_{76} 分子的几何构型如图2所示.

电子吸收谱的实验表明, 高碳分子在可见光部分的吸收比 C_{60} 和 C_{70} 分子的相应值要弱,

而在紫外光部分(波长 $<300\text{nm}$)却有强吸收峰存在.

四、 C_{60} 分子笼内掺杂和衍生物

C_{60} 分子为典型的笼形分子, 在放电过程中可将各种稀土原子放入笼内, 形成 RC_{60}^+ 离子($R=Y, \text{La}$ 系元素), 也可形成 UC_{60}^+ 离子. 这已被飞行时间质谱所证实.

C_{60} 分子外部的 π 键也可参与得失电子的过程. 它可被氢化, 生成 $C_{60}H_{36}$, $C_{60}H_{60}$ 分子; 也可被氧化, 形成 $C_{60}O$ 和 $C_{60}O_2$ 分子. 现在的实验证实, 过渡族元素、镧系元素、铜系元素、主族元素(H, O, F, Br)、有机分子(如苯)和金属络合物都可与 C_{60} 相结合而形成各种分子或衍生物.

C_{60} 分子球面上的 C 原子也可被某些元素所取代, BC_{59} 是一个典型的例子.

正因为 C_{60} 分子可以参与得到或失去电子

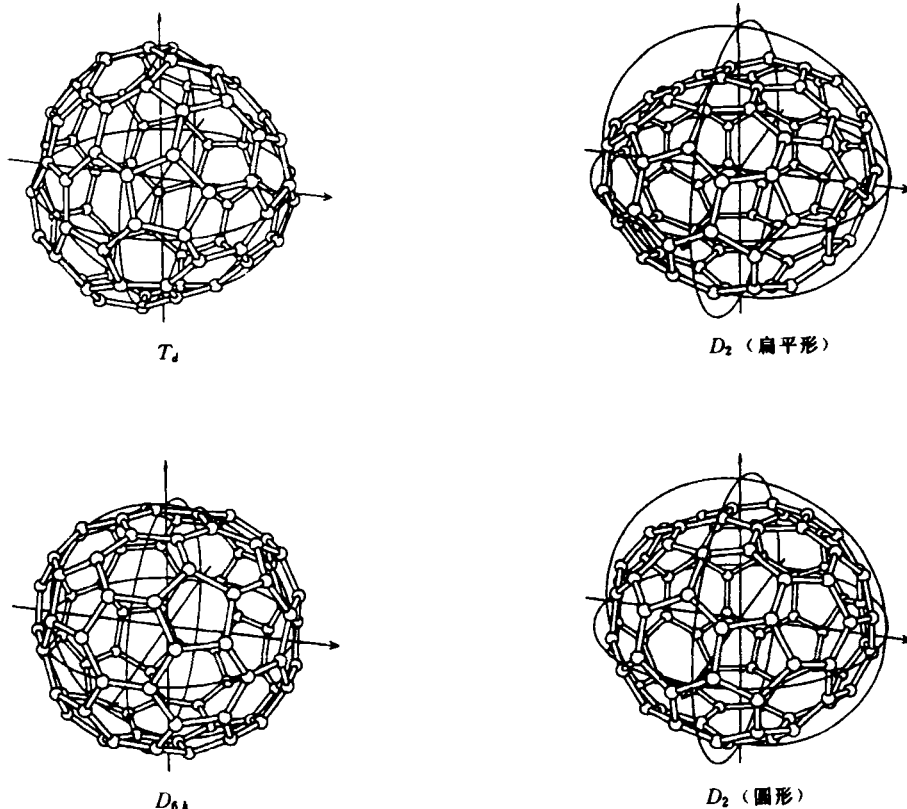


图2(a) C_{84} 分子的四种同质异构体

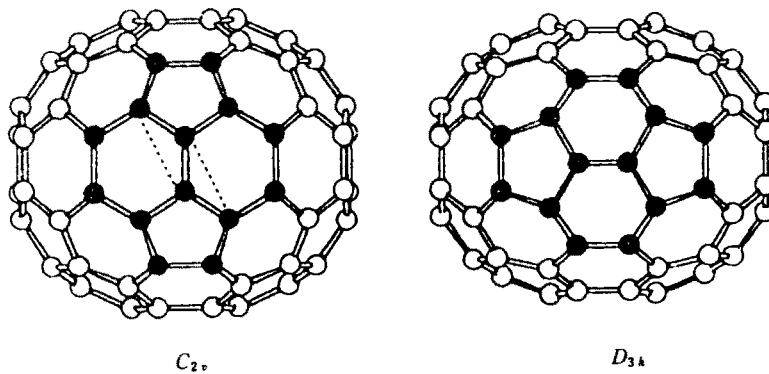


图2(b) C_{78} 分子的两同质异构体

的过程,所以它必然为固体物理和材料科学提供形形色色的新材料.

五、 C_{60} 固体的结构和性质

1. C_{60} 固体的晶体结构和相变

C_{60} 的固体结构取决于制备 C_{60} 固体的工艺. 直接在有机溶剂中生长出的 C_{60} 单晶的结构可能为具有六方、正交或面心立方对称性的晶体. 这不仅是因为结构中存在层错,而且还由于溶剂分子有时也参与了结晶过程,即在晶体结构中包含溶剂分子. 用气相方法生长的单晶和薄膜显示出 C_{60} 具有 $F_m \bar{3}$ 对称性. 它有面心立方的晶胞,点阵常数 $a = 14.198 \text{ \AA}$. 在这样的面心立方结构中,直径为 7.1 \AA 的球形分子分别占据晶胞的面心和顶角的位置,它们之间以范德瓦耳斯力相结合.

在一般分子固体中,除了分子所占据的空间位置以外,还要研究分子的取向,研究分子在晶体场中的形变或分子内部各原子的相互作用以及各个分子之间的相互作用. 对 C_{60} 固体而言,由于组成固体的球形分子只具有 I_h 对称性,而不是球对称,所以 C_{60} 分子的取向也就成为十分重要的问题. 实验表明,在温度高于 249K 时, C_{60} 固体中分子作无序的转动. 进一步地研究表明, C_{60} 分子的转动不是在 12 个等效的晶体学取向之间跳跃,而是连续地转动. 在温度低于 249K 时, C_{60} 分子的取向变成有序状态. 这一相变的性质为一级相变,它的对称性由 $F_m \bar{3}$

转变成 $P_6 3$. 它由如下的实验所证实:

- (1) 低温 X 射线衍射的强度变化和体积突变 ($\Delta V/V$);
- (2) 扫描量热实验 (DSC) 发现相变潜热为 6.7J/g ;
- (3) 比热的突变 (λ 型转变);
- (4) ^{13}C 的核磁共振实验, $T_1 \rho$ 随温度的变化;
- (5) 拉曼散射的谱线随温度的变化.

在 C_{60} 分子内存在两种键长,短键(六方-六方)的键长为 1.391 \AA ,而长键(六方-五角)键长为 1.455 \AA . 将这些数据与金刚石(C-C 键为 1.54 \AA)和石墨(C-C 键 1.42 \AA)相比,可知 C_{60} 分子中的键合既不同于金刚石又不同于石墨,而与一般芳香族化合物中的 C-C 键长 (1.395 \AA) 接近.

C_{60} 分子之间的间距为 3.182 \AA ,这一数值小于石墨的 C 原子层间距 (3.45 \AA),也就是说它们之间的范德瓦耳斯力比石墨的层间相互作用要强. 实验表明,每一 C_{60} 分子的结合能为 1.6eV .

2. C_{60} 固体的能带结构和态密度

C_{60} 固体的光电子谱 (PES)、反光电谱 (IPES)、高分辨率电子能量损失谱 (HREELS)、光电导等测量已经给出了 C_{60} 固体的能带结构(见图3).

由图3可知, C_{60} 固体的能带结构中有如下特点:

- (1) 在满态和空态之间存在一能隙为

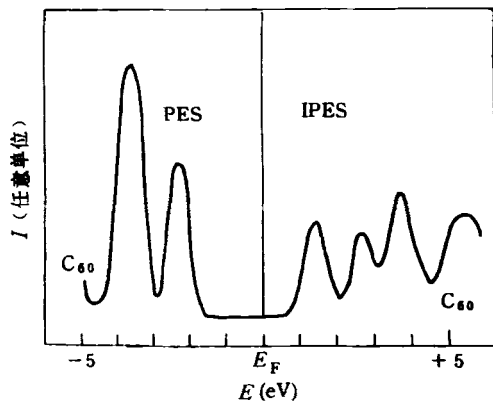


图3 C₆₀固体的能带结构

1.5eV;

(2)在能隙之间存在局域态;

(3)价带(满态)态密度与导带(空态)态密度之比为10:6;

(4) $E=1.5\text{eV}$ 的辐射对应于单电子跃迁,而 6.3eV 和 28eV 的峰对应于电子集体激发.

3. C₆₀固体的物理特性

C₆₀固体的物理特性见表3.

表 3

物理特性	测量值
密度	1.7g/cm ³
晶体结构	f. c. c. $a=14.198\text{\AA}$
折射率	
红外活性模	1429, 1183, 577, 528cm ⁻¹
体弹性模量	18GPa
第一电离能	7.6eV
结合能	1.5eV/mol 7.4eV/C atom
电导	$10^{-5}-10^{-7}\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$
能隙	1.5eV
磁导率	$-0.6\times 10^{-6}\text{emu}$
升华热	$181.4\pm 2.3\text{kJ/mol}$ (700K)
氧化热	$\sim 53\text{kcal/mol}$

在C₆₀固体的物理特性测度时,要特别注意气氛对C₆₀固体的影响.在纯氧气氛中,在200℃

时,C₆₀固体开始变为碳氧化物;而在400℃开始变成CO和CO₂.在大气气氛中,C₆₀固体的许多性质也会改变.

4. M_xC₆₀的超导电性

用碱金属(K, Pb, Cs)掺杂C₆₀固体时,碱金属占据了面心立方结构中四个八面体和八个四面体的间隙,形成了M₃C₆₀化合物. M₃C₆₀化合物中几乎不存在对M的固溶区,所以在用碱金属掺杂C₆₀固体时,发现掺杂金属(M),M₃C₆₀和M₆C₆₀各相分离.

在合成的大量M₃C₆₀化合物中,只有碱金属或它们的二元合金才明确地显示出超导电性,它们的超导转变温度见表4.

表 4

M _x C ₆₀ 化合物	超导转变温度
K ₃ C ₆₀	19K
Rb ₃ C ₆₀	29K
Cs ₂ RbC ₆₀	33K
Rb _{2.7} Tl _{2.2} C ₆₀	42.5K*(有待证实)
Ca ₅ C ₆₀	8.4K

对M₃C₆₀超导体的完全抗磁性的研究表明, M₃C₆₀的超导相的成分已高达90%.在M₃C₆₀型超导体中, K₃C₆₀的超导电性被研究得最充分. K₃C₆₀的基本参数见表5.

表 5

基本参数	测量值
超导转变温度 T_c	19.3K
超导相干长度	26-30Å
磁场穿透深度	2400Å
上临界场	$4.9\times 10^4\text{Oe}$ (4.2K)
下临界场	132Oe(4.2K)
$2\Delta/KT_c$	3.5-4
Δ	17meV
$N(E_F)$	24/eV, spin
$1/ne$	$\approx -1.5\times 10^{-9}\text{m}^3/\text{C}$
ω_{ph}	133.3cm ⁻¹

以上的实验数据表明, K_3C_{60} 是典型的第 I 类超导体, 它具有近似球状的费米面, S 波为超导的主要波函数.

K_3C_{60} 是一典型的 BCS 型超导体. 超导电性来自电-声子耦合. 在 K_3C_{60} 型超导体中, 存在各种形式的声子: C_{60} 分子旋转的声子, C_{60} 分子的声学声子, C_{60} 分子中 C 原子沿球形表面的切向振动声子, C_{60} 分子中 C 原子的径向振动声子和掺杂金属的声子. 当用不同的碱金属或其合金掺杂 C_{60} 固体来实现超导电性时, 发现 T_c 仅与掺杂后化合物的点阵常数 a 有关, 而与碱金属合金中的元素性质无关. 另外, 不同掺杂的能带结构几乎相同, 因此可以消除碱金属声子的作用. 研究表明, C 原子在 C_{60} 分子表面的切向振动的声子是引起超导转变的声子.

应该提一下, K_6C_{60} 是一绝缘体, 不具有超导电性.

5. 碱土金属掺杂 C_{60} 固体

用碱土金属掺杂 C_{60} 固体的现象比较多. Mg_xC_{60} 是一绝缘体; Ca_xC_{60} 是金属性导体, 在大约 10K 时, 呈现超导性; Sr_xC_{60} 和 Ba_xC_{60} 都是金属性导体, 而不具有超导电性. 这是由于在这些化合物中, 能隙随不同的掺杂可在 1.1—1.9eV 之间变化, 而费米能级 E_F 被钉扎在导带中(如 Sr 和 Ba 的情形), 故呈现为金属性导体; 而对于 Mg_xC_{60} , 其 E_F 能级被钉扎在价带顶, 故呈现为绝缘体. 以上的论述都已为光电子谱的实验

所证实.

6. 掺杂 C_{60} 固体的软铁磁性

$C_{60}(TDAE)_{0.86}$ 在 16.1K 显示出软铁磁性. 当温度低于 16.1K 时, 磁矩 M 随温度下降而迅速增长, 在 M 与外磁场 H 的关系曲线上, 磁滞回线窄到变成一个 S 型曲线. 由实验结果推算出, 每一个 $C_{60}(TDAE)_{0.86}$ 分子的磁矩为 $0.11\mu_B$.

六、 C_{60} 固体和高碳分子固体的应用

人们本来对 C_{60} 固体等的应用寄以厚望. 原先预计 1992 年 C_{60} 的应用会在全方位起飞. 然而实际上至今尚未实现这一突破. 但是, 人们仍然坚信, C_{60} 固体会在半导体、超导体、有机导体、非线性光学、金刚石薄膜的合成、有机化学、医药、润滑剂等方面得到广泛的应用.

- [1] H. W. Kroto et al., *Nature*, **318**, (1985), 162.
- [2] W. Krätschmer et al., *Nature*, **347**(1990), 354.
- [3] P. A. Heiney et al., *Phys. Rev. Lett.*, **66**(1991), 2911.
- [4] J. H. Weaver et al., *Phys. Rev. Lett.*, **66**(1991), 1711.
- [5] T. Takahashi et al., *Phys. Rev. Lett.*, **68**(1992), 1232.
- [6] K. Hölzer et al., *Science*, **252**(1991), 1154.
- [7] I. I. Mazin et al., *Phys. Rev. B*, **45**(1992), 5114.