

固体 C_{60} 在高压下的状态方程与相变

鲍忠兴 柳翠霞

(中国科学院物理研究所, 北京 100080)

李玉良 朱道本

(中国科学院化学研究所, 北京 100080)

关键词 固体 C_{60} 状态方程 相变

自从固体 C_{60} 被发现以来, 人们已对固体 C_{60} 在常压下的性质进行了广泛的研究. 近几年来, 人们对固体 C_{60} 在高压下的晶体结构^[1]、电学性质^[2, 3] 与光学性质等^[4, 5] 进行了一些研究, 观测到一些新的和有趣的现象. 高压 X 光衍射测量^[1] 和电阻测量^[2, 3] 表明固体 C_{60} 在大约 15~22 GPa 范围内有一个相变. 最近的研究还表明固体 C_{60} 在 249K 时也有一个相变, 是从高温 fcc 结构变成低温 sc 结构^[6], 而且这个有序-无序转变温度随着压力增加而增加, 所以在室温下, 这个相变发生在 0.3~0.45 GPa 以上的压力下^[5, 7]. 我们曾在金刚石压砧装置上采用电容测量方法在 1.6~4.2 GPa 的压力范围内观测到了这个相变^[8]. 本工作又采用 P - V 关系测量方法研究了固体 C_{60} 在 4.5 GPa 内 P - V 关系, 在所研究的压力范围内, 也观测到了这个相变, 而且还给出了它在相变前后的状态方程.

1 实验

本工作采用的实验装置为活塞-圆筒式 P - V 关系测量装置^[9]. 样品在高压下的变形和它所受的外力分别通过位移传感器和压力传感器转换成电讯号输入到数字式位移计和测力计进行测量^[10]. 数据处理与压力校正等与文献[9]相同.

固体 C_{60} 样品的原始状态为粉末, 其纯度为 99.5%, 密度为 1 650 kg/m³. 被测量的固体 C_{60} 样品是经过一定压力压制成的圆柱体.

2 结果与讨论

工作中测量了两个固体 C_{60} 样品在室温下的 P - V 关系, 测量结果见图 1. 实验表明, 由于被测量样品是由粉末压制而成的, 颗粒之间的孔隙需要经过两次压缩后孔隙才能被消除掉. 本工作给出的 P - V 数据是样品压密实后的数据.

从图 1 可以看到, 固体 C_{60} 样品在升压过程中, 当压力 P 为 2.16 GPa 左右时, $\Delta V/V_0$ 随 P 变化的速率突然增大, 一直延续到 P 为 2.30 GPa 左右; 而在降压过程中, $\Delta V/V_0$ 随 P 变化的速率在 P 为 2.22 GPa 左右突然增大, 一直延续到 P 为 2.08 GPa 左右, 有压力滞后. 这种现象在

每个样品的几次测量中都能观测到. 这说明固体 C_{60} 样品在压力为 2.2 GPa 左右时发生了相变, 由半导体的 fcc 结构变成了 sc 结构^[6], 而且这个相变是可逆的. 这个结果与我们在金刚石压砧装置上采用电容测量方法所得到的结果^[9]是一致的, 只是相变的压力有些差别. 我们认为, 在本工作中所采用的活塞-圆筒式高压装置里压力的分布是比较均匀的, 所以固体 C_{60} 样品的相变是发生在一个确定的压力 (2.2 GPa 左右) 下. 然而, 这个相变在 X 光衍射测量^[1] 和电阻测量^[2,3] 中并没有被观测到. 通过本工作再一次表明, 固体 C_{60} 在室温、较低压力下也有一个相变.

在本工作中, 我们用 Bridgman 方程

$$-\Delta V/V_0 = aP + bP^2 + cP^3$$

拟合了样品在相变前的 $\Delta V/V_0$ - P 实验数据, 采用最小

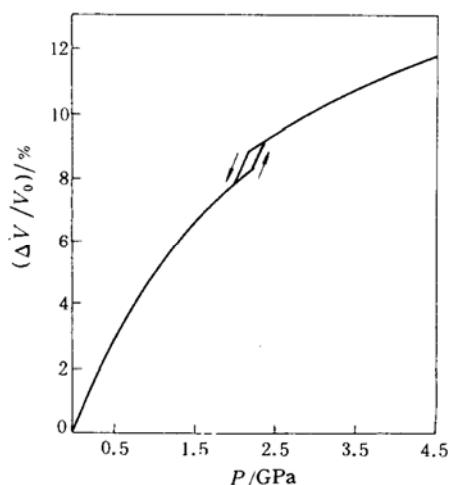


图1 固体 C_{60} 在 4.5 GPa 内的 P - V 关系

表1 固体 C_{60} 相变前的 Bridgman 方程的系数 a , b 和 c

$a \times 10^{-6}/\text{MPa}^{-1}$	$-b \times 10^{-10}/\text{MPa}^{-2}$	$c \times 10^{-13}/\text{MPa}^{-3}$	压力范围/GPa
64.792	166.56	21.555	0 ~ 2.16

二乘法定出方程中的系数 a , b 和 c , 它们的计算结果见表 1. 我们还根据以下方程:

$$\gamma_0 = -\frac{b}{a^2} - \frac{2}{3},$$

$$B_0 = \frac{1}{a},$$

$$B'_0 = -\frac{2b}{a^2} - 1,$$

表2 固体 C_{60} 的 γ_0 , B_0 和 B'_0

γ_0	B_0/GPa	B'_0
3.30	15.434	6.935 2

计算了样品的格临爱森参数 γ_0 、体积模量 B_0 和 B_0 的压力导数 B'_0 , 它们的结果见表 2. 从表 2 可以看到, 我们所得到的固体 C_{60} 样品的 B_0 和 B'_0 与 Duclos 等^[1] 所得到的 $B_0 = (18.1 \pm 1.8) \text{ GPa}$ 和 $B'_0 = (5.7 \pm 0.6) \text{ GPa}$ 是比较接近的.

工作中, 我们还用多项式方程

$$-\Delta V/V_0 = a_0 + aP + bP^2 + cP^3,$$

拟合了样品在相变后的 $\Delta V/V_0$ - P 实验数据, 采用最小二乘法定出方程中的系数 a_0 , a , b 和 c , 它们的计算结果见表 3. 根据表 3 中列出的系数, 我们可以得到样品在 4.5 GPa 时的 $\Delta V/V_0 =$

表3 固体 C_{60} 相变后的多项式方程的系数 a_0 , a , b 和 c

$a_0 \times 10^{-2}$	$a \times 10^{-6}/\text{MPa}^{-1}$	$-b \times 10^{-10}/\text{MPa}^{-2}$	$c \times 10^{-13}/\text{MPa}^{-3}$	压力范围/GPa
2.617 8	40.066	65.374	4.963 6	2.22 ~ 4.50

0.119 3, 这个数值与 Duclos 等^[1]所得到的在 4.5 GPa 时的 $\Delta V/V_0 \approx 0.147$ (根据 Duclos 等给出的 P - V 曲线所得到的数值) 有些差别。

参 考 文 献

- 1 Duclos S J, Brister K, Haddon R C *et al.* Effects of pressure and stress on C_{60} fullerite to 20 GPa. *Nature*, 1991, 351 (6 325): 380
- 2 Núñez Regueiro M, Monceau P, Rassat A *et al.* Absence of a metallic phase at high pressure in C_{60} . *Nature*, 1991, 354(6 551): 289
- 3 鲍忠兴, 顾惠成, 王积方等. 固体 C_{60} 电阻的压力效应. *科学通报*, 1993, 38(3): 219
- 4 Klug D D, Howard J A, Wilkinson D A. The pressure dependence of the infrared active vibrations in C_{60} . *Chem Phys Lett*, 1992, 188(3, 4): 168
- 5 Chandrabhas N, Shashikala M N, Muthu D V S *et al.* Pressure-induced orientational ordering in C_{60} crystals as revealed by Raman spectroscopy. *Chem Phys Lett*, 1992, 197(3): 319
- 6 Heiney P A, Fischer J E, McGhie A R *et al.* Orientational ordering transition in solid C_{60} . *Phys Rev Lett*, 1991, 66(22): 2 911
- 7 Samara G A, Schirber J E, Morosin B *et al.* Pressure dependence of the orientational ordering in solid C_{60} . *Phys Rev Lett*, 1991, 67(22): 3 136
- 8 Bao Z X, Dalal N S, Schmidt V H *et al.* Phase transition in solid C_{60} to 16 GPa. *Bull Am Phys Soc*, 1993, 38(1): 151
- 9 鲍忠兴, 顾惠成, 张芝婷. 两种不锈钢在高压下的状态方程. *高压物理学报*, 1987, 1(2): 188
- 10 鲍忠兴, 张芝婷. 一种新的 P - V 关系测量技术. *高压物理学报*, 1990, 4(2): 157