

学校的理想装备

电子图书·学校专集

校园网上的最佳资源

《科学家谈物理》第三辑

——一个新的足球烯家族



## 内容简介

以  $C_{60}$  为代表的全碳分子是近年来发现的碳的一种新形态，全碳分子及其固态构成了石墨和金刚石之外的纯碳的第三种稳定的同素异构体，被人们通俗地称为足球烯。本书扼要介绍了它及它的家族的发现过程、结构和对称性、新颖奇特的物理、化学性质以及潜在的应用前景。

## 前 言

我们生活的自然界丰富多彩而又神秘莫测.富于探索和进取精神的人类总是力图揭开笼罩在科学之上的神秘外衣,探索自然的真谛.人类正是在不断认识自然并改造自然的过程中一步步向前发展的.科学技术的进步,推动了人类文明的进程.回顾人类历史的足迹,每一次重大的发现和突破无不带来人类文明的一次飞跃,导致一场巨大的科学革命和技术革新.燧石取火和制造工具开始了人类文明的起点;轮子的发明导致方便快捷的交通工具的出现;蒸汽机和内燃机的发明将人类带到机械化时代;电的出现从根本上改变了我们整个地球的面貌,人们从此和电结下了不解之缘;而半导体的出现和晶体管的发明则带来了 20 世纪的科学曙光,以电子计算机为代表的一批高新技术领域的出现标志着我们进入了人工智能和高速信息化时代.人类在漫长的生产实践和科学实验的过程中,积累了丰富的科学知识,创造了灿烂的现代文明.人们的认识活动由宏观到微观,由低速到高速,从陆地到天空,人类正是在不断认识自然并利用科学知识改造客观世界的过程中逐渐向前发展的,并最终成为地球的主宰.

自然的奥秘是无穷的.由于客观条件的限制,人类认识自然的过程是曲折的.人类文明发展的历程,呈现一种跳跃式的变加速运动.重大的发明或发现,往往是科学进步的催化剂.回顾人类文明的历史,人们的认识经历了一个由浅入深、由低到高的发展过程.在某种程度上说,科学只具有某一特定范围和一定认识水平上的相对性.随着认识的深入,新事物向旧事物提出挑战,科学也不断发展和完善.19 世纪末,当英国勋爵开尔文自豪地宣称物理学大厦的基石已基本建成的时候,由于“晴朗天空中两朵小小的乌云”导致了相对论和量子力学的诞生,经典物理学的大厦被动摇了.过去人们一直按结构将固体分为晶体和非晶体两大类,1984 年人们从实验上发现一种介于晶态与非晶态之间的物质新凝聚态——准晶,改变了人们的传统观念.而在 1985 年以前,人们一直相信自然界中的碳存在两种同素异形体:金刚石和石墨,这两种物质都是三维无限的网状固体,不存在单个的碳分子.然而英国物理学家克罗托(H. W. Kroto)和美国科学家斯莫利(R. E. Smalley)等人具有划时代意义的发现宣告了碳的第三种稳定的同素异型结构的诞生,从此所有教科书的提法都得改变.

20 世纪 80 年代中期,是科学发展史上一个不平常的时代,一系列重大的发现和突破预示着科学技术的一场巨大变革.人们不会忘记那个激动人心的年代.准晶的发现,纳米材料的认识和利用以及高温超导体和  $C_{60}$  领域的蓬勃兴起,开辟了物理学发展的新时代.1986 年贝德诺尔茨(J. G. Bednorz)和米勒(K. A. Müller)发现的高临界温度氧化物超导体是超导研究史上一个划时代的突破,并由此导致一场规模空前、席卷全球的高温超导热.然而在此之前的 1985 年,克罗托等人已经从实验上发现一种呈足球结构的全碳分子—— $C_{60}$ ,这个注定要脱颖而出的漂亮“足球”,当时并没有引起人们的关注和重视.这一方面可能是空前的高温超导研究竞赛的硝烟多少掩盖了  $C_{60}$  的光芒,而主要原因是因为人们尚不能获得足够数量的  $C_{60}$  来研究其物理化学性质.1990 年克拉茨奇默(W. Krätschmer)等人首先发现有效较大量制备  $C_{60}$  的方法以后,立即揭示出  $C_{60}$  具有一系列新颖而奇特的物理化学性质,显示

广泛的潜在应用前景.特别是 1991 年赫巴德 (A. F. Hebard) 等人在碱金属掺杂的  $C_{60}$  化合物中发现较高转变温度的超导电性,引起了人们的极大关注和兴趣,一场空前的  $C_{60}$  研究竞赛开始展开. $C_{60}$  也因此被美国《Science》杂志评为 1991 年年度分子,同时  $C_{60}$  化合物超导体被评为 1991 年世界十大科技发现之一,一个宽广的研究领域向物理学家、化学家和材料科学家敞开.研究揭示出,以  $C_{60}$  为代表的富勒烯家族包含了众多的成员,并且一直在发展壮大,它们由于具有一系列异乎寻常的物理化学性质而倍受人们青睐,明星分子  $C_{60}$  更为世人所瞩目,一个基于  $C_{60}$  的全新而独具魅力的研究方向已经形成.

$C_{60}$  的出现是时代的产物,同时又是时代的需要.当今社会,能源、信息和新材料是构成现代文明的三大支柱.勿庸置疑,性能优异的新材料是科学发展的关键,是技术革命的先导.可以说,没有半导体材料的出现,便没有今天蓬勃发展的高速信息和电子计算机技术.在交通、通信、航空航天等高技术领域,性能优越的新材料一直是人们孜孜以求的目标,而  $C_{60}$  及其他富勒烯首先是作为一种可实用化的新材料而出现的,它们的一系列独特性质表明这类全新的物质极有可能走在实用化的前列,尤其是在光学、半导体、超导及微电子领域.它们的出现很可能带来科学技术的一场革命,并为人类带来大量价廉物美的新产品.

在 19 世纪,英国人发明了现代足球,至今已成为世界第一运动,多少人为之疯狂,为之陶醉.100 多年后的今天,英国人克罗托和他的美国同行发现了足球状分子—— $C_{60}$ ,又一次为世人所瞩目. $C_{60}$  及其家族以它们无与伦比的结构和独特新颖的性质开辟了一个全新的天地,一片广阔的研究领域已经敞开.然而巴基球及富勒烯家族诞生的意义也许远不止此,其中蕴藏的思想是深远的.天地方圆,自然界的规律是和谐而统一的,简单、和谐、对称是科学美的体现,是自然的本质.在广袤的天空中,几乎所有的星球都是圆形的, $C_{60}$  及富勒烯家族则是球形对称在微观世界的体现,从而使整个世界达到高度统一,因此  $C_{60}$  家族的出现为人们深入认识客观世界打开了新的大门.欢跳着的巴基球吸引了越来越多的人纵横驰骋,让我们一起来揭开笼罩在美丽“足球”之上的神秘外衣,来到这宽广的赛场上一试身手吧.

## 序二

柳斌

自然科学是生产实践和科学实验经验的总结，是人类征服自然、改造社会的有力武器。物理学则是自然科学中一门重要的基础学科。

十七世纪前后物理学发生了一次巨大的飞跃。以牛顿为代表的一批科学家用观察和实验的方法研究自然现象，他们建立了以经典力学、热力学、统计物理学、经典电动力学为基础的一个完整、严密的经典物理学的理论体系。这个理论体系的建立，大大扩展了人类对客观世界物质结构及其运动规律的认识，在科学技术领域和哲学领域均产生了划时代的影响，推动了自然科学和工业革命的迅猛前进。

十九世纪末二十世纪初，物理学再一次发生巨大飞跃。以爱因斯坦为首的一批卓越的物理学家创立了相对论、量子力学，为现代物理学奠定了坚实的理论基础。现代物理学克服了经典物理学形而上学的局限。相对论揭示了物体在高速（接近光速）运动状态下的各种规律；量子力学打开了微观世界的大门，发现了微观物质运动的规律。现代物理学在更深的物质结构层次和更广阔的时空领域内扩展了人类对自然界的认识，揭开了伟大的现代自然科学革命的序幕。

在现代物理学的基础上，原子能、电子计算机、新型材料、空间技术、海洋开发等新技术相继产生，新技术革命蓬勃兴起。

现代科学技术的发展是现代经济发展的基础和前提条件。当前世界各国为了争夺二十一世纪在世界上的有利地位，无不把发展现代科学技术作为战略重点。我国人民长期以来遭受帝国主义的侵略和剥削，近百年来沦于贫穷落后的殖民地半殖民地地位。为了迅速缩小我国与发达国家在经济上的差距，为了把我国建设成为一个社会主义的现代化强国，中国人民在中国共产党的领导下，奋斗了七十多年。积正反两个方面的经验，我们深知，人民大众在取得政权以后，必须大力改革各种束缚生产发展的政策、法令、规章、条例以及各种不合理的管理制度，以更大解放生产力；必须高度重视科学技术工作和教育工作，尊重知识、尊重人才，以更快地发展生产力。1983年，邓小平同志为北京景山学校题词：“面向现代化，面向世界，面向未来”，高瞻远瞩地指出了教育工作、实际上也包括科学技术工作的奋斗方向。老一辈科学家艰苦奋斗，为祖国的现代化事业立下了汗马功劳。现在的中学生是跨世纪的一代，是二十一世纪我国各项事业的生力军，肩负着人民的重托和历史的重任。当代中学生要有志气，继承老一辈科学家们的未竟事业，从小热爱包括物理学在内的各门自然科学，做到爱科学、学科学，用现代科学技术装备我国的工业、农业和国防，加速四个现代化的历史进程，使我们的祖国尽快繁荣昌盛起来。

《科学家谈物理》丛书的出版，对当代中学生来说是件喜事，年轻的朋友们不仅可以从中学习许多宝贵的知识，进一步掌握打开科学殿堂的钥匙，而且可以从中学学习科学家们那种为科学事业而执著探索的精神，那种自觉献身的精神，以及那种实事求是的宝贵品质。我相信，这套丛书的出版，必将受

到读者的欢迎.

1992 年 7 月 30 日

## 序一

朱光亚

中国物理学会主编、湖南教育出版社出版《科学家谈物理》丛书，是一件很有意义的工作。半个世纪、特别是近二、三十年来，物理学从亚核世界到整个宇宙广阔领域的探索研究，又取得了惊人的进展和成就。物理学在理论方法和实验技术上的新突破，使它同数学、生物学、化学、材料科学等邻近学科的结合与相互作用更密切了，促进了许多边缘、交叉学科以及高、新技术与产业的诞生及迅速发展，出现了步伐越来越快的新的技术革命。这一切不仅广泛而深刻地丰富了人们对自然界规律的认识，并预示下世纪将会出现新的重大突破，而且已使人们的社会生活在短短的几十年间发生了从前难以想象的变化。

当然也应当看到，这种变化还只限于一部分发达国家和地区，而且变化的程度是很不平衡的。全人类的社会进步并不是仅由科学技术的进步所能决定的。我们面对的仍是一个充满矛盾和激烈竞争的世界。即使是自然科学基础之一的物理学的重大发现，例如 20 世纪 30 年代关于铀核裂变现象的发现，揭示了人类有可能从自然界获取一种巨大新能源的美好前景，然而它却不幸地被首先用于军事和争霸，带来了危及人类生存安全的严重威胁。

由我国一批著名科学家撰写专文，向广大读者介绍物理学思想、物理学发展，特别是近代和现代物理学发展，让大家获得新知识，增加对物理学各分支学科的主要内容及其作用和影响的认识和理解，激励大家为追求美好未来而努力奋斗，无疑是非常有益的。

《科学家谈物理》丛书侧重以广大青少年读者为对象，这又有特殊意义。人类社会正在动荡和不安中准备迎接世纪之交。国际上的种种竞争，关键是科学技术的竞争，进一步说又在于培养科技人才上的竞争。“科技增强国力，青年开创未来”，下一世纪在我国科技领域承担开拓前进重任的，只能是当前正在学习的青少年一代。种种事实表明，包括近年来我国中学生参加国际数学、物理学、化学、信息学奥林匹克竞赛不断取得优异成绩在内，我国青少年聪明勤奋，是大有希望的一代。青少年处在长知识、增才干的时期，既要努力学习，又要善于学习，勤于思考，重视实践，勇于探索，并注意拓宽知识面。希望《科学家谈物理》丛书能对献身科学、立志攀登高峰、振兴中华、实现祖国四化的青少年朋友们茁壮成长有所帮助。

1992 年 7 月 27 日

## 编者的话

科学技术的发展，改变着人们的意识，改变着国家的战略，更加速了世界各国综合国力的激烈竞争。

全球性科学技术的竞争，实质上是人才的竞争。我们的国家，学校每年在校人数逾两亿，他们都是 21 世纪的主人，这些人的文化科学素养，标志着国家未来的盛衰强弱，标志着我国在世界之林的竞争能力，尽多尽快地培养科技人才，是时代的当务之急。自 17 世纪以来，物理学一直为自然科学的领头学科，推动着各学科的发展，诱发出许多交叉分支学科和技术领域。物理学作为一门基础学科，又总是向人类智慧提出一些最深刻的挑战。因此，向青少年介绍一些现代物理前沿科学、物理学思想，将有利于青少年开阔眼界、诱发思维、启迪心智，有利于吸引和培养优秀的青少年从了解科学到热爱科学，早日选定自己的志向从而献身科学。有鉴于此，在 1991 年中国物理学会第五次全国会员代表大会期间，由中国物理学会和湖南教育出版社共同主持，正式成立了《科学家谈物理》编委会，讨论并制定了丛书宗旨、编写目的、编写原则和编写计划。

丛书内容包括物理学新知识博采、物理学新领域探奇、物理学重大发现觅踪、物理学佯谬的启示，著名物理学家成才轨迹等。作者将以严谨的科学内容、活泼的物理思想、通俗流畅的文字表述，为广大青少年提供一套优秀的科普读物。

经过四年的努力，作者和编者，殚精竭虑，丛书终于与广大读者见面了。本丛书的编辑出版，得到“国家杰出贡献科学家”钱学森的关怀和指导；中国科协主席、中国工程院院长朱光亚和国家教委副主任柳斌在百忙中为丛书作序；中国老一辈著名科学家、中国科学院院士严济慈、谢希德、王淦昌、钱三强，中国科学院院长周光召，中国物理学会理事长、中国科学院院士冯端为丛书题词，寄托了他们对新一代科技人才成长的殷切希望；中国物理学会、中国科学院物理研究所给予了大力支持，中国物理学会副秘书长程义慧做了大量工作，在此一并表示衷心感谢。本丛书作者都是卓有成就的学者，对他们从繁忙的教学、科研和社会工作中挤出时间，花费大量精力，满腔热情来撰写这套科普读物的精神表示敬佩。

古今中外有不少的名人、专家、学者，就是因为青少年时代受过一些优秀科普读物的熏陶、感染，从而早日选定了自己的志向，终生为之奋斗，终于功成名就，为后世留下可歌业迹。倘若读者能从这套丛书得到启示，在若干年后出现这样的成果，我们将感到无限欣慰。

《科学家谈物理》编委会

1992 年 9 月

一个新的足球烯家族  
A NEW FAMILY OF FULLERENES

## 第一章 $C_{60}$ 及富勒烯家族的历史——从预言到发现

自然界中的物质形形色色、丰富多彩.由人类已知有限的 100 多种元素形成如此五彩斑斓、变化万千的世界,人们惊叹自然的鬼斧神工,其中也有人类的杰作.各种不同元素通过化学作用相互结合形成种类繁多的物质,即使同一种元素也可以形成不同的物质形态.不同物质,同一物质的不同结构和形态会相应表现出不同性质.在不同条件下,一般物质还存在固、液、气三种状态.我们看到,物质的不同化学成分和形态以及相应的外部条件是构成自然界多姿多彩的原因.

在与人们关系密切的几十种化学元素中,碳是一种十分重要的元素,也是有机化合物的基本组成部分.过去人们一直认为自然界中的纯碳存在两种同素异形体——金刚石和石墨,这两种物质都是由原子堆积构成的网状固体,不存在单个的碳分子.然而在 1985 年,克罗托等人一项具有划时代意义的发现,改变了人们的传统观念.以  $C_{60}$  为代表的全碳分子系固体的出现宣告了碳的第三种稳定的同素异型结构的诞生,实验和理论研究揭示出纯碳存在多种形式,包括球形、管状、洋葱状等结构,构成一个全碳分子家族,而且有迹象表明这类全碳分子在自然界中早已存在,只不过以前未被人们所认识.早在 20 世纪 70 年代初,日本科学家就从理论上预言有由 60 个碳原子组成的分子存在,另外还有不少科学家进行过有关  $C_{60}$  的实验和理论研究,遗憾的是,由于科学预见和敏感不够,有的人甚至临近  $C_{60}$  发现的边缘而失之交臂.而克罗托等人在一项研究星际空间中长链碳分子形成机制实验中的一次意外收获导致了  $C_{60}$  分子的诞生,正是“踏破铁鞋无觅处,得来全不费工夫”.

### § 1 富勒烯——名不虚传

1985 年,克罗托和斯莫利等人从实验上发现由 60 个碳原子组成的分子之后,为了解释这种分子的特殊稳定性,他们设想这种分子应具有类似于足球的结构,即这种分子的 60 个碳原子形成一个中空的球形 32 面体(又称截角二十面体),其表面包含了二十个六边形和十二个五边形,并将这种分子命名为富勒烯(fullerene),由于其外形酷似足球,又称之为巴基球(buckyball)或足球烯(footballene).fullerene 这一名称中的 Fuller 是美国著名工程师和建筑设计师巴克明斯特·富勒(Buckminster Fuller)的姓,ene 则是有机化学中烯类的词尾,因此 fullerene 翻译为富勒烯.在科学的历史上,重大科学成就往往以其发明或发现者的名字来命名,以示对科学先驱和开拓者的尊敬.而克罗托等人将这一重大发现用别人的名字命名,这在科学上恐怕并不多见. $C_{60}$  之所以得到富勒烯这一名字还要追溯到巴克明斯特·富勒对二十面体的研究和他所发明的著名的短程线圆顶结构的建筑原理.

理查德·巴克明斯特·富勒(Richard Buckminster Fuller)(1895~1983)是美国著名的建筑力学家和工程师,1895 年出生于美国的马萨诸塞.小时候人们都叫他“巴克(Bucky)”.值得一提的是,富勒从小十分喜爱体育运动,他家乡所在的密尔顿(Milton)镇上有一支出色的足球队,当富勒 18 岁时,尽管他身材不高,体质较弱,他加入了球队并于后来成为大学美式足球队的一名后卫.1913 年,富勒带着良好的学习和体育成绩进入哈佛.第一

次世界大战期间他在海军服役，后来他获得多项专利并开始经商。1965 至 1967 年期间，富勒在 67' 加拿大蒙特利尔万国博览会的美国馆中工作，设计了著名的美国展馆圆顶建筑（图 1-1）。

富勒早在 1948 年就对二十面体作过认真研究，他将二十面体描绘成由 31 个大圆交错排列形成的球面三角形网络。他发现二十面体可以分解为八面体并进而分解为四面体，这意味着所有的多面体都可以分解为基本的结构单元——四面体。富勒由此找到了三角形与球体之间的联系，并意识到可以用 31 个大圆纵横交错形成的三角形网络来做成一个半球形结构或圆屋顶，球体上的三角形表面正好是四面体露在外的一面，这些四面体均过球的中心且不可分离。我们知道球面上任意两点当它们是大圆弧的一段时距离最短，富勒的短程线圆屋顶结构的建筑原理体现了他的

(a) 1967 年加拿大蒙特利尔万国博览会美国展馆的圆顶建筑

(b) 青年时代的富勒

协同作用思想，所有这样的圆屋顶都可以看作一些五边形和六边形结构的网络。富勒在 1967 年为美国在蒙特利尔万国博览会展馆设计的圆顶建筑的构架就是一个三十二面体（即截角二十面体，由五边形和六边形构成， $C_{60}$  即具有这样的结构）的上半部，这样一种建筑设计不仅具有稳定性，而且体现了对称美。

有趣的是， $C_{60}$  的发现者之一克罗托对富勒的作品非常着迷，尤其是 1967 年加拿大蒙特利尔万国博览会上的短程线圆顶建筑给他留下了深刻印象。因此当克罗托等人分析出  $C_{60}$  分子的理论模型后，他们便提出用富勒烯来命名，后来又将包括  $C_{60}$  在内的全碳分子统称富勒烯（fullerenes）。由于富勒烯家族中所有分子的稳定性都可以采用短程线圆顶结构予以解释，加之富勒对足球（美式足球，富勒烯家族中的  $C_{70}$  具有与之相似的形状）的热爱，可以说，将  $C_{60}$  及其家族得到富勒烯这一名字是实至名归的。

## § 2 $C_{60}$ 的预言及理论研究

### 足球形分子

$C_{60}$  虽然在 1985 年才为克罗托等人所发现,但这种美丽的分子在此之前十几年就已经开始孕育.根据文献记载,第一个预言  $C_{60}$  分子存在的科学家是日本人大泽 (Eiji Osawa) .

大泽在前人工作的基础上并结合自己的理论研究于 1970 年和 1971 年用日文发表了两篇关于超芳香碳氢化合物的文章.在他 1970 年的论文中,大泽描述了二十面体和截角二十面体分子,但他并没有特别指出是  $C_{60}$ , 因为他的主要目的是解释超芳香碳氢化合物.1971 年大泽和别人合写了一本名为“芳香性 (Aromaticity)”的书,对这种分子作了更为详细的描述.1971 年 4 月,巴斯 (W. E. Barth) 和劳顿 (R. G. Lawton) 在《美国化学学会杂志》上发表了一篇文章,提出合成一种心形环状分子 (corannulene) 的方法,这种分子在当时引起了人们的注意,因为它由中间一个五边形环和周围一些六边形构成,具有非平面的碗形结构 (图 1-2 所示).大泽于是想到是否能将这种结构加以扩展形成球状,实现三维芳香性.当他正在思考这种分子的结构时,碰巧他的小儿子正在玩足球,他立即意识到足球上就包含了这种碗形分子.他开始研究这种球状分子,不久他得出这种结构可以由截去一个二十面体的顶角得到,并称之为截角二十面体,其外形正好是足球拼皮的花样 (图 1-3).在原来日文版的书中,大泽还预言了  $C_{60}H_{60}$  分子的存在.我们今天知道,这是完全氢化的  $C_{60}$ ,这种化合物中由于储存了大量的氢因而在富勒烯化学中具有重要的应用.

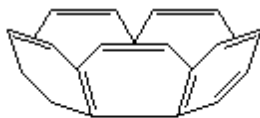


图1-2 巴斯和劳顿合成的非平面碗形分子

大泽虽然在 1970 年就预言了  $C_{60}$  分子的存在,但遗憾的是,由于语言障碍,他的两篇用日文发表的文章并没有引起人们的普遍重视,而大泽本人也没有继续对这种分子的研究,因而使得  $C_{60}$  的发现已经是 15 年以后的事了.

### 截角碳二十面体

二十面体、五边形以及球体这些概念最初体现在巴克明斯特·富勒的协同作用原理中,当初富勒是从建筑学的角度考虑这样一些空间结构的,但这种观点同样可以用来解释一些分子的稳定性及预言某些分子的存在.1972 年,在美国科学家易顿 (P. E. Eaton) 和穆勒 (R. H. Mueller) 实验工作的基础上,两名俄罗斯科学家布赫瓦 (D. A. Bochvar) 和盖尔蓬 (E. G. Gal'pern) 发表了一篇题为“假想系统:碳十二面体, S-二十面体和碳-S-二十面体”的论文.易顿和穆勒试图合成一种十二面体分子,并且,他们从实验上得到了由六个五边形环连接构成的十二面体碎片.在这些工作的启发下

并结合他们自己的研究，布赫瓦和盖尔蓬提出了假想的截角二十面体分子，即他们所谓的 S-二十面体，这种分子包含了十二个五边形、二十个六边形，有 60 个顶角，90 条边。他们还采用休克尔（Hückel）分子轨道方法首次对这些分子进行了理论计算，由能态计算结果得出碳-S-二十面体比碳十二面体要稳定得多。

我们今天知道，这种碳-S-二十面体实际上就是  $C_{60}$  分子，而易顿和穆勒所设想的十二面体分子在富勒烯家族中即为全部由 12 个五边形构成的最小球形分子  $C_{20}$ ，这种分子由于化学成键的要求影响了其稳定性，因而在实验上没有被发现。以后我们会看到，这种全部由五边形构成的球状结构可以在富勒烯的近亲——以金属原子部分取代碳原子的金属—碳原子团簇分子中找到。

### “ 石墨汽球 ”

1966 年，正当富勒在蒙特利尔万国博览会美国馆工作的时候，戴维·琼斯（David Jones）在英国用笔名“Deadalus”在《新科学家》杂志上发表了一篇文章，提出了由石墨合成球形分子的可能性。他设想由石墨片卷曲形成一个形似足球的空心笼状分子，如同“石墨汽球”。他由计算指出，这种分子的直径可能达到 100 纳米<sup>1</sup>，这比  $C_{60}$  分子大 100 倍，这些“石墨汽球”实际上就是我们今天所知的巨型富勒烯。值得注意的是，琼斯这种由平面层状结构的石墨合成类似足球的球形分子的直观想象具有重要意义，这对  $C_{60}$  的发现及后来人们采用石墨放电方法生产  $C_{60}$  均产生了重大影响。正如爱因斯坦所指出，对于人类的进步，直觉有时比知识更为重要，因为知识是有限的，而正确的直觉却是永恒的。

进入 80 年代以后，关于  $C_{60}$  方面的理论研究继续取得进展。1980 年戴维逊（R. A. Davidson）采用群论技术对一系列高对称分子进行了研究，其中就包括  $C_{60}$ 。在此之后，由于技术的发展及人们对原子团簇研究的兴趣，实验扮演了十分重要的角色，不少人在实验中都合成出  $C_{60}$  并探测到  $C_{60}$  分子的存在只是没有意识到，而克罗托等人凭借科学的敏锐和大胆的想法终于捕捉到了这种神秘的分子。

---

<sup>1</sup> 1 纳米=10<sup>-9</sup> 米。

### § 3 C<sub>60</sub> 及富勒烯家族的诞生

虽然人们普遍认为 C<sub>60</sub> 是克罗托等人在研究星际空间中长链碳分子形成机制的实验中作为副产品而偶然发现的,这一意外的收获也同时说明 C<sub>60</sub> 的诞生是科学技术发展到一定阶段和人们的认识水平达到一定程度的结果.随着技术的发展特别是实验条件的改善,人们在研究物质宏观和微观性质的同时,对原子集团这一新的物质形态产生了浓厚兴趣.原子团簇(cluster)是指由一定数目粒子(从双原子分子直到数百万个原子)组成的体系,是介于原子与大块材料之间物质的一种新形态.在原子集团中,绝大多数原子都处于表面,因此表现出与大块材料不同的结构和性质.对原子集团的研究有助于了解介于宏观尺度和微观粒子之间物质的性质,特别是近年来介观物理的出现及纳米材料的认识和利用,更引起了人们对原子集团研究的兴趣,并推动了表面物理、化学催化、微电子结构及晶体生长等领域的发展.原子集团的研究无论在理论和实用上都具有重要意义,它对许多新兴学科的发展都起着巨大的推动作用,至今已形成物理学中一个十分活跃的分支——原子团簇物理(Cluster Physics),其中一个重大成就就是导致了 C<sub>60</sub> 及全碳分子家族的发现.

原子团簇的研究始于 20 世纪 50 年代,当时采用的是超声喷注加冷凝产生微团的方法,稍后出现了用惰性气体离子束轰击并溅射二次离子产生团簇的方法.到 60 年代末,由于激光技术的普及和应用,对原子集团的研究得到进一步发展.人们对各种金属原子、惰性气体及一些合金团簇等都获得了丰富的实验结果,理论研究也取得很大进展.原子团簇一般很不稳定,只能用飞行时间质谱仪观察到.实验结果发现,原子集团中的原子数目不是随意的,只有包含一定数目原子的团簇保持稳定,并在质谱上产生特征峰,这一定数目的原子称为“幻数(magic number)”.例如对于一价碱金属,当团簇中的原子数目为 2, 8, 18, 20, 34, ... 时较为稳定,并在质谱上产生显著的峰.对其他元素的原子团簇人们也发现了一定的幻数规则,并提出一些理论模型予以解释.对一些简单金属(如碱金属)和贵金属,原子团簇的稳定性就可以采用简单的电子壳层模型予以解释.但更多的问题仍然有待研究.如各种原子团簇何以保持自身稳定,多大的原子集团开始具有大块材料的性质等,都是十分重要但仍然没有研究清楚的问题.

与其他原子团簇研究的蓬勃发展相比较,碳原子团簇的研究直到 80 年代才取得令人注意的进展.最初的研究始于天体物理学家对宇宙尘埃形成的兴趣.长期以来人们对来自星际空间的某种神秘辐射一直感到困惑不解,后来人们认识到这些星际尘埃主要是由碳元素组成的,并开始在实验室模拟星际空间以及恒星附近链状碳原子簇的形成过程,采用各种方法试图产生碳原子簇. C<sub>60</sub> 的发现者克罗托和斯莫利以及首先发现较大量制备 C<sub>60</sub> 方法的霍夫曼(D. R. Huffman)和克拉茨奇默(Wolfgang Krätschmer)等人长期以来就一直从事原子团簇和星际尘埃的研究.早在 70 年代,克罗托就对分子辐射天文学产生了浓厚兴趣,长链碳分子及其振动-转动动力学一直吸引着他.后来他推断出这些长碳链或碳球是了解红巨星外层空间所发生化学反应的关键,并且可能是天文学家观测到的红外吸收带的根源.1985 年克罗托利用斯莫利教授设计的实验装置——激光超声团簇束流发生器开展了一项星际空间中长

链碳分子形成机制的合作研究，从而导致了  $C_{60}$  这一具有划时代意义的发现。其实在此之前就已经有人探测到  $C_{60}$  等球状分子的存在，但由于没有敏锐地意识到而失之交臂。这些不太幸运的科学家就是霍夫曼以及罗尔芬（E.A.Rohlfing）等人。

### 神秘的“骆驼样品”

美国亚利桑那大学的物理学家霍夫曼及德国海德堡的马克斯·普朗克、核物理所的研究人员克拉茨奇默等人他们的学生几十年来一直从事星际尘埃的研究，他们假定这些尘埃主要是由一些碳粒子组成的，并在实验室采用各种方法对碳进行汽化和冷凝来模拟这一现象。霍夫曼本人在 70 年代就曾提出在氦气气氛中使石墨电极间放电产生碳原子簇的方法。1983 年，他和克拉茨奇默等人合作，仍然采用电弧法，通过适当改变实验条件，测量不同形式碳烟的远紫外光谱及拉曼谱。他们发现，这种碳灰样品在远紫外区有强烈的吸收带，产生形似骆驼的独特双峰（图 1-4）。霍夫曼等人形象地称之为“骆驼样品（the Camel Sample）”。霍夫曼和克拉茨奇默等人当时注意到了这两个尖峰信号，但并不清楚它们意味着什么。大约三年之后当霍夫

图 1-4 电弧法蒸发石墨产生的烟灰的双峰吸收信号  
（实线和虚线表示不同的氦气压）

曼在英国《自然》杂志上看到克罗托等人关于  $C_{60}$  的文章时，开始考虑这种空心足球状分子是不是与他们的“骆驼样品”有关。然而他们不相信具有如此完美对称结构的碳分子能在石墨蒸发过程中作为主要产物存在，加之重复这一实验存在一定困难，因此并未给予足够重视。直到 1989 年，他们重新对“骆驼试样”感兴趣了，并很快重复了 1983 年的实验结果，这一次他们测量了这种试样的红外线吸收谱带，得到四条尖锐的谱线（图 1-5），与根据  $C_{60}$  分子结构计算得到的谱带完全一致。骆驼试样红外光谱中的 4 条谱线正是由  $C_{60}$  产生的，从而证实了  $C_{60}$  大量存在于他们用电弧法产生的碳尘中，神秘的“骆驼样品”之谜终于解开。霍夫曼和克拉茨奇默等人的这一研究工作在  $C_{60}$  历史上具有

图 1-5 “骆驼试样”的远红外吸收谱

不寻常的意义，首先他们在实验上间接证实了  $C_{60}$  分子的足球结构，尤其重要的是，在人们无法获得足够数量的  $C_{60}$  来研究其物理化学性质的时候，他们由此首先发现了较大量制备  $C_{60}$  的方法，使  $C_{60}$  的研究得以广泛展开并形成持续不断的研究热潮。耐人寻味的是，假如霍夫曼等人在 1985 年  $C_{60}$  被发现时对他们的驼峰样品采取足够的重视，也许  $C_{60}$  不至于在最初几年中默默无闻，那么打破  $Nb_3Ge$  保持 13 年之久超导电性临界温度记录的是氧化物陶瓷超导体还是掺杂  $C_{60}$  化合物超导体，也就未可知了。科学就这样跟人们开了个不大不小的玩笑，它值得我们思考。

### 未识真面目

虽然人们为解释星际尘埃的主要成分,在 70 年代就开始长碳链的模拟实验研究,但对碳原子簇的研究却直到 1984 年罗尔芬等人的实验工作才取得令人注意的进展.起先人们合成的原子团簇的幻数一般都较小(不超过 30),而从这些小的原子团簇的研究中无法解释来自星际空间的辐射,于是人们开始合成包含较多原子数目的中簇或大簇.1984 年,罗尔芬领导的埃克森(Exxon)石油公司的一个研究小组使用类似赖斯大学研制的团簇发生器,采用高功率、短脉冲激光使石墨蒸发,用飞行时间质谱仪观察到幻数从 1 到 200 的碳原子团簇的质谱.他们发现,当原子幻数小于 30 时,同时存在奇数和偶数的团簇;而当幻数大于 30 时,只有偶数数目的原子团簇,并且在原子数  $n=60$  和 70 处存在明显的特征峰(图 1-6),即产生了包含 60 和 70 个原子的碳团簇,实际上这些团簇就是我们今天所知的  $C_{60}$  和  $C_{70}$ .然而不幸的是,埃克森小组将这一现象简单地归结为碳原子团簇的线性链结构而没有对大的碳团簇(特别是  $C_{60}$  和  $C_{70}$ )的结构进行认真研究,因而失去了发现  $C_{60}$  的机会.这事实同时也告诉人们,实验必须与理论相结合,由于过分注重实验结果和经验而缺乏理论与大胆想象,埃克森研究小组与  $C_{60}$  这一重大发现失之交臂而将这一荣誉戴到了克罗托和斯莫利等人头上.

### 意外的发现

1984 年,克罗托访问了他在美国德克萨斯州赖斯大学的同事鲍勃·柯尔(Bob Curl).克罗托是英国布赖顿的苏塞克斯大学的波谱学家,长期以来一直从事星际尘埃的模拟研究.在这次访问中,克罗托结识了斯莫利.斯莫利是休斯敦赖斯大学的一名化学家,当时他正用自己建造的一台仪器和柯尔等人对较小的原子团簇进行研究.在斯莫利的实验室里,克罗托看到了他们的实验装置——激光汽化团簇束流发生器,马上意识到 he 可以利用这台仪器来产生长碳链,和柯尔一道开展一项工作,研究由巨碳星产生的浓密的富碳风中长链碳分子的形成机制.

1985 年 8 月,柯尔打电话告诉克罗托实验工作已准备就绪,克罗托立即收拾行装到了美国.实验从 9 月 1 日开始,在克罗托的指导下,斯莫利的两个研究生希思(Jim Heath)和奥布赖恩(Sean O'Brien)帮助操作仪器.他们重复了罗尔芬等人的实验,用大功率的激光蒸发石墨,细心调节从超声喷嘴中吹出的氦气压力,并让团簇之间发生相互碰撞使之更为接近平衡状态,然后用飞行时间质谱仪测定其质谱.通过精心控制实验条件,到 9 月 4 日,关键的事情发生了,在质谱上原子质量为 720amu(amu 为原子质量单位)的地方,出现一个强烈的特征峰,其强度约是邻近信号的 30 倍,同时在 840amu 质量数的地方也存在一个清晰的信号(图 1-7).这清楚地表明应有包含 60 个碳原

图 1-7 克罗托研究小组获得的碳原子团簇的质谱其中 a, b, c 对应不同实验条件下的情况.从图中可以清楚地看到  $C_{60}$  和  $C_{70}$  的特征峰.子的分子存在,同时也有  $C_{70}$  分子存在,只不过其稳定性不如  $C_{60}$ .克罗托等人的实验结果和埃克森小组相差不多,但他们更加注意原子数大于 40 的团簇的相对丰度,并使  $C_{60}$  信号更加明

显和突出，而只有微弱的背景信号。尤为重要的是，克罗托等人充分注意到了这个特征峰，对这个由 60 个碳原子组成的分子到底形成何种结构以至于如此稳定产生了极大兴趣，并立即致力于探讨这个问题。他们没有像埃克森小组那样将其归结为链状分子，而是考虑了更为广泛的空间结构，终于导致了“足球分子”的诞生。克罗托等人本来想研究长链碳分子的形成机制，却得到一个意外的收获，他们发现了一种迄今为止最圆的分子。

### 漂亮的“足球”

现在摆在克罗托等人面前的问题是，这个由 60 个碳原子组成的分子何以能稳定存在，即  $C_{60}$  具有怎样的分子结构以保持其特殊稳定性。由于碳一般显示 4 价，每个碳原子须与周围原子形成 4 个共价键。 $C_{60}$  不与其他分子反应，意味着它不存在悬挂键，于是他们推测这种分子可能具有某种球体结构。对此克罗托和斯莫利研究小组展开了热烈的讨论，最后提出了封闭笼形结构的设想。据克罗托回忆说，他对富勒的作品非常着迷，因此提到了富勒的短程线圆顶建筑，他本人曾在家中为他的孩子们制作过短程线圆球形玩具，那是一个由硬纸板做成的多面体球，上面绘制了一张星空图，他将这个玩具称为“星穹”，上面既有五边形也有六边形。那是 9 月 9 日星期一中午，克罗托还向柯尔详细地描述了这个东西，并说它可能有 60 个顶角。然后在星期二，克罗托返回英国。第二天早上，柯尔打电话告诉克罗托，说斯莫利根据“星穹”性质用纸模型解决了这个问题。据斯莫利回忆说，那是 9 月 9 日星期一，当时已经是深夜，他到厨房拿了一瓶啤酒，想起克罗托说的五边形是孩子们短程线圆形玩具的一部分，那么也有可能五边形是碳分子的一部分，并且很多碳的化合物都包含了五边形和六边形环。于是他返回书房，用纸剪出一些五边形和六边形，先做成一个碗的形状，然后一步步做成一个半球，这时他的心情十分激动，因为这种结构看起来既漂亮对称又十分稳固。最后他拼成了一个球形模型，它有 60 个顶角，具有短程线圆顶结构。这样就诞生了  $C_{60}$  分子结构的理论模型。历史往往重复着自己，当初瓦森和克里克用纸模型找到了著名的 DNA 双螺旋结构，今天斯莫利又用同样的方法找到了  $C_{60}$  分子结构的答案。

$C_{60}$  的这种结构虽然既对称又漂亮，那么其化学性质如何呢，每个碳原子周围只有三个近邻，其双键如何分布？对于  $C_{60}$  的这个结构，斯莫利打电话请教了赖斯大学数学系主任维奇（W. A. Veech）教授。不久维奇告诉他能够解释这种结构，并说他得到的  $C_{60}$  分子模型正好是一个足球。这种具有足球形状的  $C_{60}$  分子表面由 12 个五边形和 20 个六边形组成，其稳定性可采用巴克明斯特·富勒发明的短程线圆顶结构予以解释，因此克罗托建议将这种分子命名为巴克明斯特·富勒烯（Buckminster fullerene），简称富勒烯或巴基球，由于其外形酷似足球，因而也称之为足球烯（图 1-8）。

图 1-8  $C_{60}$  分子结构模型

1985 年 11 月，克罗托、希思、奥布赖恩、柯尔和斯莫利联名在英国《自然》杂志上发表了一篇文章，题目为“ $C_{60}$ ：巴克明斯特富勒烯”。这篇文章堪称  $C_{60}$  领域的传世之作，其意义可与氧化物高温超导体的发现者贝德诺尔茨和米勒于 1986 年发表的那篇经典之作相比拟。尽管从我们今天看来，克罗

托他们的那篇文章包含了一些错误之处，但毫无疑义，这一发现宣告了一类新物质的诞生（尽管它们可能早已存在！）和一个全新研究领域的开始。

应该说， $C_{60}$  的发现是克罗托和斯莫利等人进行科学合作的结果。克罗托利用斯莫利制作的团簇发生器装置研究星际空间中长碳链的形成机制，偶然发现了包含 60 个碳原子的分子。比埃克森小组幸运的是，他们敏锐地意识到  $C_{60}$  分子的存在，并一同解决了  $C_{60}$  分子的结构问题，这是科学合作成功的典范。

## § 4 并非不速之客

1985 年, 克罗托和斯莫利等人采用在氦脉冲气流中将石墨进行激光汽化的方法制得了异常稳定的  $C_{60}$ , 但其数量极其有限, 用这种方法尚不能获得足够数量的  $C_{60}$  来研究其性质, 因而致使这种美丽的球形分子在发现后最初几年一直默默无闻. 直到 1989 年, 霍夫曼和克拉茨奇默等人重新对他们的“骆驼样品”感兴趣, 首次合成宏观数量的  $C_{60}$  并得到结晶状态的  $C_{60}$  固体 (fullerite) 以后, 对  $C_{60}$  的研究才真正开始. 此后人们发现了多种制备  $C_{60}$  的方法. 1991 年 7 月, 美国麻省理工学院的霍华德 (J. B. Howard) 在苯燃烧后的烟灰中发现了较大量的  $C_{60}$ , 人们开始猜测这种球状碳分子能否在富含碳的自然界中自发形成. 起初人们认为这些对称结构的  $C_{60}$  及其他富勒烯分子只能在实验室那样的激烈环境中产生或者存在于星际尘埃中. 1992 年, 美国科学家布塞克 (P. R. Buseck) 等人在俄罗斯地区一个数亿年前的地层中发现了  $C_{60}$  分子, 他们通过高分辨透射电子显微镜, 分析俄罗斯圣彼得堡附近一处富含碳的前寒武纪 (Pre-cambrian) 时代的岩石, 发现了  $C_{60}$  和  $C_{70}$  富勒烯 (图 1-9), 并称之为“地质富勒烯” (geological Fullerenes). 1993 年, 美国科学家又在美国科罗拉多州的一处闪电熔岩中发现了  $C_{60}$  和  $C_{70}$  等富勒烯, 在这些样品的正离子飞行时间质谱上存在质量数为 720amu 的信号及其他质谱峰 (图 1-10). 对

图 1-9 俄罗斯一处富含碳的岩石样品的激光解吸收谱

图 1-10 美国科罗拉多州雪峰岩石样品的正离子飞行时间质谱于这些闪电熔岩中富勒烯的成因目前并不十分清楚, 但一般认为自然界中的闪电可能起着重要作用. 闪电撞击含有机化石的地面, 使土壤熔化, 可以在地面某一局部达到富勒烯形成的条件. 而对于俄罗斯地区地层中  $C_{60}$  形成的原因, 目前还无法解释. 这些类似煤的岩石中, 富勒烯的形成可能有其地质原因或与宇宙作用有关. 同时人们发现一些富勒烯的光谱与来自星际空间的某种神秘辐射相吻合, 表明富勒烯可能存在于星际尘埃中. 这些自然界中的富勒烯说明这种碳的第三种物质形态在自然界早已存在, 只不过以前未被人们所认识; 同时还说明  $C_{60}$  及其他富勒烯在一定条件下是十分稳定的, 因为地球上的岩石已有数亿年历史, 历经沧桑. 岩石和星际空间的富勒烯可能还预示着, 富勒烯也许不必在像实验室中那样的激烈环境下形成, 从而为人们探索制备富勒烯开辟了新的途径. 同时, 这些发现还有助于科学家研究星际空间的物质环境及反应机制, 为人类了解宇宙的奥秘提供了重要的科学依据.

## 第二章 $C_{60}$ 的分子结构及对称性

1985 年，克罗托和斯莫利等人从实验上发现由 60 个碳原子组成的分子以后，为了解释这种分子的特殊稳定性，他们设想这种分子的 60 个碳原子形成 1 个球形三十二面体，其表面包含了 12 个五边形和 20 个六边形，与足球表面的拼皮花样完全相似。由于这一结构构成了巴克明斯特·富勒发明的短程线圆屋顶结构原理的基础，因而被命名为富勒烯，也称巴基球或足球烯。当初得出  $C_{60}$  的这种结构完全是一种基于建筑学原理的理论上的解释，后来的一系列实验证实了克罗托和斯莫利等人的理论设想。这个被认为是迄今为止最圆的分子由于其漂亮的形状和完美的对称性引起了人们的极大兴趣。 $C_{60}$  分子的这一结构不仅具有对称性方面的意义，而且包含了丰富的物理、化学内涵，因而使得  $C_{60}$  领域的研究异军突起，并对物理学、化学和材料科学的发展都产生了极大的推动作用。

### § 1 确实是一个足球

#### 振动光谱研究

$C_{60}$  的分子结构模型确定以后，就可以根据其对称性所作的理论预测用实验进行检验。1989 年，霍夫曼和克拉茨奇默等人重新研究他们的驼峰样品时，他们将注意力转向测量这种试样的红外线吸收光谱，以便根据当时对  $C_{60}$  足球结构所作的理论预测来检验所得结果。因为我们知道，红外吸收光谱与分子的振动状况相关，根据  $C_{60}$  的分子结构，理论计算可以证明，在  $C_{60}$  分子的 174 ( $60 \times 3 - 6$ ) 个振动模式中，只有 46 个可分辨的振动频率，其中 4 个是红外激活的，10 个是拉曼激活的。4 个红外活性模的振动频率分别为 527、577、1183、1428  $\text{cm}^{-1}$ ，10 个拉曼活性模是 1562、1458、1430、1315、1140、776、708、496、437、274  $\text{cm}^{-1}$ ，其中 496  $\text{cm}^{-1}$  的模式对应于 C 原子的径向振动，而 437  $\text{cm}^{-1}$  模对应于 C 原子沿球表面的切向振动。当初霍夫曼等人在骆驼试样的红外吸收谱中观察到 4 条明显的谱线，与根据  $C_{60}$  分子结构所作的理论计算完全符合。这不仅从实验上证实了克罗托和斯莫利等人所作的预测，同时表明这种足球状分子大量存在于他们的骆驼样品中。后来，贝休恩 (D. S. Bethune) 等人也用拉曼谱和红外吸收谱证实了

对  $C_{60}$  分子所作的最初结构设想。在  $C_{60}$  的拉曼谱中，可以明显看到 10 条尖锐的吸收谱线 (图 2-1)。另外，卡佩拉蒂 (R. L. Cappelletti) 等人的非弹性中子散射实验 (14 条谱线) 以及高分辨电子能量损失谱也有力地支持  $C_{60}$  的分子结构模型。

根据对称性可知， $C_{60}$  分子中的 60 个碳原子位置完全等价，即只有一种

---

普通足球一般将五边形涂成黑色，与白色的六边形相比可以明显地看到足球是由五边形和六边形拼接而成的。通常我们在电视中看到比赛用的足球的表面绘制了各式各样的花纹，但其表面拼皮仍然是由 12 个五边形和 20 个六边形组成。足球的这一结构不仅外形美观，而且还有助于运动员在踢球时增加摩擦力。

不等价原子，因此在  $^{13}\text{C}$  的核磁共振（NMR）谱中只有一条谱线，其化学位移为 143PPM，这也为实验所证实。

### “小兔子球”——X 射线衍射实验

$\text{C}_{60}$  分子的振动谱和核磁共振谱都用实验方法间接证实了  $\text{C}_{60}$  分子的足球结构，开始人们也试图用 X 射线衍射方法直接测定其结构，然而遇到了困难，原因是室温下  $\text{C}_{60}$  分子在其格点位置附近作高速无序自由转动，无法测定其结构。1991 年，美国加利福尼亚大学伯克莱分校的霍金斯（J. M. Hawkins）教授采用四氧化锇加成物的 X 射线衍射实验第一次测定了  $\text{C}_{60}$  的分子结构。他巧妙地给  $\text{C}_{60}$  球接上了一个锇的配合物，得到一种  $\text{C}_{60}$  的复合物——形似小兔子的  $\text{C}_{60}(\text{OSO}_4)_2(4\text{-特丁基吡啶})_2$  分子（图 2-2），有效地阻止了  $\text{C}_{60}$  分子的转动，从而固定了  $\text{C}_{60}$  分子。然后他用单晶 X 射线衍射方法准确地测定了  $\text{C}_{60}$  分子的结构，证实了克罗托和斯莫利当初所作的足球分子的设想。

图 2-2 “小兔子球”的分子结构  
—— $\text{C}_{60}(\text{OSO}_4)_2(4\text{-特丁基吡啶})_2$

另外，有人用扫描隧道显微镜（STM）也观察到  $\text{C}_{60}$  球形分子的环状结构，证明  $\text{C}_{60}$  分子确实是一个足球。

## § 2 C<sub>60</sub> 的分子结构与成键特征

碳是自然界中一种十分重要的元素，是有机化合物的基本组成部分，长期以来人们认为单质碳存在两种同素异形体：金刚石和石墨，这两种物质都是由碳原子堆积形成的三维无限网状结构的固体，不存在单个的碳分子。金刚石中的碳原子形成所谓金刚石结构，相当于在面心立方晶体结构中加上体对角线上 1/4 处互不相邻的 4 个碳原子，如图 2-3(a)所示。在金刚石中，每个碳原子有 4 个近邻，由于碳原子通常表现为 4 价，每个碳原子通过与邻近原子形成 4 个共价键达到稳定结构；石墨则形成层状结构，在每一层内碳原子形成六角蜂窝状，每个碳原子与周围三个近邻形成共价键，层与层之间结合较松，是弱的范德瓦尔斯相互作用，层间距约为 3.35 埃（图 2-3(b)）。金刚石的结构异常稳固，在物理性质上表现为质地坚硬，是典型的绝缘体；而石墨结构疏松，有良好的导电性能。由 C<sub>60</sub> 的分子结构我们可以看到，每个碳原子只有 3 个近邻，那么碳原子之间是如何通过相互作用而形成如此稳定的结构的呢？与金刚石和石墨相比，C<sub>60</sub> 具有怎样的成键特征呢？将 C<sub>60</sub> 分子按面心立方结构堆砌而成的固体（fullerite）构成了纯碳的第三种形式，由金刚石与石墨的对比可以看出，同一种物质由于其结构不同，性质也表现出很大差别。C<sub>60</sub> 分子的

图 2 - 3

(a) 金刚石的结构      (b) 石墨的结构

一系列独特性质也是由其结构决定的，因而 C<sub>60</sub> 分子的结构和成键特征是了解这种分子及其形成的同体的稳定性及其物理化学性质的基础，这还要追溯到化学键与轨道杂化等重要概念。

### 化学键与轨道杂化

物质是由大量原子或分子组成的，原子结合成分子或由原子形成固体都是通过原子间的相互作用而发生的。根据相互作用的不同，一般物质的结合可以概括为离子性结合、共价结合、金属性结合和范德瓦尔斯结合四种相互作用。离子性结合靠的是正、负离子之间的相互吸引作用，典型的离子晶体如 NaCl 就是以 Na<sup>+</sup>和 Cl<sup>-</sup>离子为单元结合成的；共价结合是靠两个原子各贡献一个电子，形成所谓共价键，通过共用电子对达到闭壳层的电子结构；而金属性结合和范德瓦尔斯结合则是分别靠了价电子的共有化和所谓范德瓦尔斯相互作用而形成的。离子性结合通常发生在金属性较强的元素（如碱金属）与氧化性较强的元素（如卤素）之间。从Ⅰ族到Ⅶ族元素，随着原子最外层价电子数目的增加，金属性逐渐减弱，氧化性逐渐增强，到Ⅷ族惰性气体原子由于具有稳固的满壳层结构，而形成典型的范德瓦尔斯晶体。值得注意的是，Ⅳ族元素碳(c)、硅(Si)、锗(Ge)、锡(Sn)、铅(Pb)等，它们得失电子的倾向都不明显，这类元素形成固体或与其他元素发生相互作用时表现为典型的共价性结合。

碳是一种典型的共价键结合的元素，石墨和金刚石都是典型的共价晶体，碳原子在形成固体及与其他原子组成有机分子时总是表现为 4 价。但由碳

原子的电子组态可以看到，碳原子最外层只有两个未配对电子，碳原子核外一共有 6 个电子，其基态电子构型为  $1s^2 2s^2 2p^2$ ，其中 1s 和 2s 轨道都是填满的，剩下的 2 个电子在 2p 壳层，因此只有 2 个电子是未配对的，这样碳原子似应表现为 2 价。事实上在金刚石和石墨中，以及大量的有机分子中，碳原子总是表现为 4 价。为了解决碳原子的 4 价及其他一些问题，在量子力学中引入了轨道杂化的概念。

按照量子力学的解释，电子运动方程的解——波函数表示在空间某处发现电子的几率，通常借用经典物理的概念，将波函数称为轨道。所谓轨道杂化，是指当碳原子在形成分子时，在基态电子构型  $(1s^2) 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$  中将 2s 轨道上的一个电子激发到  $2p_z$  轨道使碳原子具有新的电子构型  $(1s^2) 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ ，由这 4 个轨道之间重新混合组成新的轨道去形成化学键，这就是轨道杂化。在金刚石中发生  $sp^3$  杂化，即由一个 2s 轨道与三个 2p 轨道  $(2p_x, 2p_y, 2p_z)$  混合形成 4 个新的杂化轨道

$$\begin{aligned}\psi_1 &= 1/2(\psi_{2s} + \psi_{2p_x} + \psi_{2p_y} + \psi_{2p_z}) \\ \psi_2 &= 1/2(\psi_{2s} + \psi_{2p_x} - \psi_{2p_y} - \psi_{2p_z}) \\ \psi_3 &= 1/2(\psi_{2s} - \psi_{2p_x} + \psi_{2p_y} - \psi_{2p_z}) \\ \psi_4 &= 1/2(\psi_{2s} - \psi_{2p_x} - \psi_{2p_y} + \psi_{2p_z})\end{aligned}$$

这 4 个轨道的电子云分别集中在四面体的 4 个顶角方向，轨道之间的夹角（键角）为  $109^\circ 28'$ （图 2-4）。这样原来在 2s 和 2p 轨道上的 4 个电子，分别处于  $\psi_1$ 、 $\psi_2$ 、 $\psi_3$ 、 $\psi_4$  杂化轨道上，都成为未配对电子，可以在四面体顶角方向形成 4 个共价键，这正是金刚石中碳原子共价结合的情形。具有层状结构的石墨为  $sp^2$  杂化，即由一个 s 轨道（2s）和两个 p 轨道（ $2p_x, 2p_y$ ）形成三个共价键，键角为  $120^\circ$ ；金刚石中的 4 个共价键及石墨层内每个碳原子周围的 3 个共价键分别由  $sp^3$  和  $sp^2$  杂化轨道的电子云相互重叠形成的

图 2 - 4 金刚石的  $sp^3$  杂化轨道

较强的  $\sigma$  键，石墨中未参与杂化的  $2p_z$  轨道则形成  $\pi$  电子，将石墨的层与层之间连接起来。因此金刚石具有异常稳固的结构，物理性质上也表现为各向同性；而石墨各层内部的相互作用较强，而层与层之间的相互作用则较弱，在物理性质上也反映出明显的各向异性，是一种典型的层状材料。

## 芳香球分子

理论和实验均已证明， $C_{60}$  分子结构是一个包含了 12 个五边形环和 20 个六边形环的球形三十二面体（又称截角 20 面体），其分子点群为  $I_h$ ，所有 60 个碳原子全部等价。 $C_{60}$  是三维欧几里得空间可能存在的最对称和最圆的分子。 $C_{60}$  的高度对称性使得球面上的碳原子能分摊外部压力，因此  $C_{60}$  分子不仅十分“稳定”，而且异常坚固，如果将它们以每小时 2.7 万多公里的速度（该速度与美国航天飞机的轨道速度大致相当）抛掷到钢板上时，它们会沿直线弹回而不会破裂。 $C_{60}$  的这一性质是由于它的截角二十面体结构使原子高度对称排列的结果。 $C_{60}$  的结构可以看作在正二十面体每条边的约  $1/3$  处平截 12 个顶角后在新的顶角位置放上 60 个碳原子形成的球形 32 面体（图 2-5），顶

角截去后得到 12 个五边形，原来的 20 个面则形成六边形。 $C_{60}$  是所有由五边形和六边形形成的球形网络中五边形互不相邻的最小的分子。 $C_{60}$  的分子直径约 7.1 埃，是一个中空的笼式结构，这使得  $C_{60}$  笼内可以填入其他原子，形成各种包合物。

$C_{60}$  的成键特征比金刚石和石墨复杂。由于球状表面的弯曲效应和五圆环的存在，引起轨道杂化的改变。与石墨相比， $\pi$  电子轨道不再为纯的 P 轨道电子，而是含有一定

图 2-5 正二十面体截去顶角后在每个顶点位置放入一个碳原子即形成  $C_{60}$  结构

的 s 成分，因此  $C_{60}$  分子的杂化轨道处于石墨的  $sp^2$  杂化和金刚石的  $sp^3$  杂化之间。 $C_{60}$  分子中每个碳原子和周围 3 个碳原子以  $sp^{2.28}$  杂化形成 3 个  $\sigma$  键，再以  $s^{0.09}p$  杂化形成一个  $\pi$  键， $\sigma$  键沿球面方向，而  $\pi$  电子云分布在球的内外表面（ $\sigma$  键和  $\pi$  键的夹角为  $101.64^\circ$ ），形成球状芳香族分子。

$C_{60}$  是一种有机分子，与平面共轭分子不同， $C_{60}$  是一球形结构，由于表面弯曲，影响到杂化轨道的性质，但其上的化学键仍可表示为两类——单键和双键。所有形成五边形环的键为单键，亦为长键，其长度为 1.46 埃，由于有 12 个五边形，因此单键一共有 60 个；其余相邻两个六边形环之间的键为双键，亦为短键，其长度为 1.39 埃，双键一共有 30 个（图 2-6），因此每个碳原子均与邻近原子形成 4 个共价键，达到稳定结构。每个双键与其相邻五边形面之间的夹角为

图 2-6  $C_{60}$  分子上交迭排列的单键和双键

$$\phi = \cos^{-1} \left[ \frac{1}{2} \cos\left(\frac{3}{5}\pi\right) \right]$$

两个相邻六边形所成的夹角为

$$\phi = \cos^{-1} \left[ \frac{8}{3} \left( \sin\left(\frac{3}{10}\pi\right) \right)^2 - 1 \right]$$

相邻五边形和六边形面所成的夹角则为

$$\theta = \frac{1}{2}(\pi - \phi) - \phi$$

由于  $C_{60}$  不是碳氢化合物，即它不属于有机化学的烃类，因此当初人们将  $C_{60}$  的名字用 fullerene（富勒烯）来命名时存在一定的争议。从  $C_{60}$  的成分上看它不属于烯烃，但由于其上含有大量的双键，这种由单、双键交替排列的结构正好体现了烯类的特征，所以人们还是习惯地称之为富勒烯，因为这不仅反映了  $C_{60}$  结构上的原理，而且体现了其化学上的本质。

### § 3 对称性与黄金分割

#### 五重对称性

正二十面体具有五度对称轴，因而具有截角二十面体结构的  $C_{60}$  分子有着显著的对称特征. 正五边形的存在使得  $C_{60}$  具有五重对称性，这在晶体学中有着十分重要的意义. 我们知道，对称性在自然界中普遍存在，晶体具有规则的几何外形，是晶体中原子、分子规则排列的结果. 晶体是由原子按一定的对称性周期性排列形成的，晶体中原子的规则排列，使得晶体具有各种宏观对称性，但晶体宏观对称所具有的对称操作又受到一定的限制. 我们知道，长方形、正三角形、正方形以及正六边形都可以在平面内作周期性的重复排列，但五边形却不可能互相贴紧在平面内作周期性重复排列而不留空隙，如图 2-7 所示. 因此在晶体中不存在五重轴，同样也不存在七重以上的对称性，晶体中只存在 1, 2, 3, 4, 6 度对称轴.

1984 年，美国国家标准局 (NBS) 的夏切曼 (D. Shechtman) 等人在对用快速冷却方法制备的  $Al_6Mn$  合金作电子衍射分析时，发现除了二次及三次对称花样外，还包含了五重对称的斑点分布，引起了人们的极大关注，并使人们意识到固体材料除了晶态和长程无序的非晶态外，还存在一种介于晶态和非晶态之间的物质新凝聚态，因而导致了准晶的发现，向经典晶体学提出了挑战.

图 2-7 正五边形不能周期性地布满空间而不留间隙

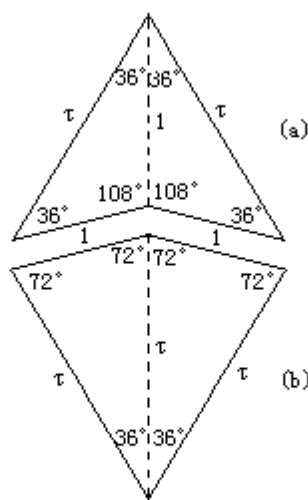


图2-8 彭若斯拼接图形的“箭头”(a)和“风筝”(b)，相当于将一个菱形切开而得。

准晶态的发现与著名数学家彭若斯 (R. Penrose) 于 1974 年提出的著名的拼接游戏有关. 虽然正五边形不能周期性地重复排列而充满一个平面, 但彭若斯发现如果用两种具有  $\pi/5$  整数倍角度的四边形 (图 2-8) 按一定的拼接规则去铺砌，则可以充满整个平面而不留空隙 (图 2-9). 从

这个拼接图我们可以看出，虽然它不具有周期性，但五重对称的图形处处存在. 仔细分析图 2-8 中的两个四边形可以发现，它们相当于将一个菱形切开而得，这两个四边形的内角均为  $\pi/5$  的整数倍，而边长只有两个取值，它们的

长度比  $\tau = (1 + \sqrt{5}) / 2 = 1.61803\dots$  恰好是著名的黄金分割无理数. 这两种四边形可以有不同的拼接方法, 所得的 Penrose 拼接图案虽然不具有周期性, 但也呈现出某种长程序. 1981 年, 马克 (Marckay) 将 Penrose 的想法推广应用到三维. 1984 年, 当夏切曼等人在铝锰合金中发现五重对称的衍射花样以后, 引起美国宾夕法尼亚州立大学列维 (D. Levine) 和斯坦哈德 (P. J. Steinhardt) 等人的注意, 因为他们一直在对凝聚态中的二十面体结构进行理论研究. 他们发现一种由铝和锰形成的正二十面体结构能够在一定的成分与范围内存在, 基于 Penrose 三维拼接图案, 他们提出了准晶的概念, 揭示出固态物质除了晶态与玻璃态 (非晶) 以外, 还存在另外一种新凝聚态——准晶.

$C_{60}$  分子的五重对称性使其具有特殊的重要性, 这种意义体现在  $C_{60}$  的各种不同寻常的性质之中, 是人们对这种球状分子感兴趣的一个重要方面.

### 黄金分割律

五重对称性是  $C_{60}$  分子结构的重要本质特征, 正二十面体是五重对称在三维空间的表现. 五重对称之所以重要, 还因为五边形体现了黄金分割律. 黄金分割由著名的菲波那契 (Fibonacci) 级数得出, 菲波那契级数由 0, 0!, 1 开始, 以后各数均为其前面相邻两个数之和, 即为 0, 0!, 1, 2, 3, 5, 8, 13, 21, 34, 55, 89, ..... 从 1 开始, 每一个数与其相邻的前一个数之比逐渐趋于一个极限值  $\tau$ ,  $\tau = (\sqrt{5} + 1) / 2 = 1.61803\dots$ , 是一个无理数. 如果我们将一个正五边形的对角线连起来 (图 2-10 所示), 并与图 2-8 拼接四边形中的“箭头”和“风筝”作一比较, 便可发现正五边形对角线与其边长之比正好是  $\tau = 1.61803\dots$  即黄金分割无理数. 因此黄金分割是正五边形的主要性质, 二十面体具有空间五度轴, 是黄金分割在三维空间的体现.  $C_{60}$  分子是截角二十面体的球形结构, 具有二十面体性质和五重对称性, 因而体现了黄金分割的特征.

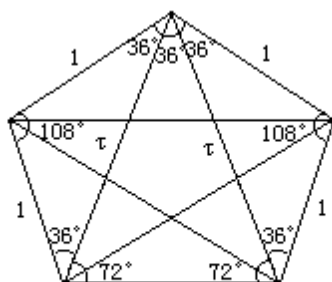


图2-10 正五边形的对角线与其边长之比为黄金分割

五重对称和黄金分割在自然界中是普遍存在的. 五重对称体现了黄金分割律, 这种性质不仅在无机世界存在, 在植物和动物世界中也能到处找到. 黄金分割在人的身上也体现出来, 人体的总高度与从肚脐到脚的长度之比大约为 1.62, 据说印度妇女额上的朱砂也体现了黄金分割分布律. 埃及大金字塔底边长大约 230.5 米, 高 146.8 米, 侧面的倾角为  $51^\circ 50'$ , 由简单的计算即可发现, 每个侧面与其在底面上投影的面积之比为黄金分割, 因而其总的表面积与底面积之比为黄金分割. 这说明古埃及人的智慧已经达到相当高的水平. 在生物世界, 作为生物体基本遗传物质的 DNA 也具有五重对称和黄金

分割性质.

$C_{60}$  作为一种具有完美足球对称性的分子,它的一系列结构特点都给人们提出了新的课题. $C_{60}$  的出现开辟了一个新的研究领域,研究  $C_{60}$  分子的结构特征,分析这种结构与其物理化学性质的关系,是了解及认识这种漂亮分子的基础,这方面的研究无论在理论和实用上都有着十分重要的意义.

### 第三章 富勒烯新家族

$C_{60}$  的发现揭示了碳的第三种稳定的新形态,表明以典型共价键结合的碳原子可以以某种特殊的结构和形状形成稳定的单个分子.进一步的研究发现,除了最圆的球分子  $C_{60}$  以外,还存在其他一系列中空全碳分子,此后富勒烯家族又增加了巴基管及巴基葱等新成员.除了这些全碳分子外,以金属原子部分取代碳原子的团簇分子也已经发现.更为引人注目的是,这种以短程线圆顶结构原理形成球形或管状分子的性质并非碳原子所独有,有迹象表明不含碳的富勒烯甚至金属原子团簇都可能存在.因此,富勒烯是一个庞大的家族,并且还在不断发展壮大.这些球形或管状分子形成了一个独具魅力的研究方向,开辟了物理学、化学和材料科学研究的新领域.

#### § 1 全碳分子家族

##### 中空球状全碳分子

在早期研究碳原子团簇的实验中人们就注意到,通过改变实验条件,除了异常稳定的  $C_{60}$  分子外在质谱上还可以观察到其他偶数个碳原子的团簇分子的特征峰,只不过它们的丰度比不上  $C_{60}$ ,表明它们不如  $C_{60}$  稳定.后来的理论和实验均揭示出,具有与  $C_{60}$  结构类似的中空笼状全碳分子是一个富勒烯分子系列,它们的稳定性都可以采用富勒的短程线圆顶结构予以解释.正如富勒指出,所有这样的圆屋顶球形结构都可以看成由一些五边形和六边形网络所形成.18 世纪出生于瑞士的俄国数学家莱昂哈德·欧拉 (Leonhard Euler) 曾计算出,任何一个这样的物体都必须恰好具有 12 个五边形方能闭合成为一个多面体,而对六边形的数目则没有限制.根据拓扑学中的欧拉定理,对于这样一个由五边形和六边形组成的多面体,其顶点数  $n$ ,面数  $f$  和边数  $s$  存在如下关系

$$n+f-s=2 \quad (\text{欧拉定理}) \quad (1)$$

$$3n=2s \quad (2)$$

$$\sum_m mf(m) = 2s \quad (3)$$

其中  $f(m)$  是  $m$  边形的个数.显然  $\sum f(m)=f$ , 对于由五边形和六边形构成的闭合球体,  $m=5$  或  $6$ .由上述方程可得出  $f(5)=12$ , 这样可将(3)式改写为

$$5 \times 12 + 6 \times f(6) = 2s$$

即

$$s=30+3f(6)$$

那么由(2)式得

$$n=2s/3=20+2f(6) \quad (4)$$

当  $f(6)=0$  时,即不包含六边形,这时  $n=20$ ,这是理论上存在的由 12 个五边形构成的最小的笼形分子  $C_{20}$ .改变六边形的个数,可以构造出许多笼状球分子,但由(4)式可以看到,由于  $n$  是 2 的整数倍,所有这样的分子都必须包含偶数个碳原子,如表 3.1 所示.

表 3.1 由五边形和六边形形成的球形笼状分子系列

| f(5) | f(6) | n   | C <sub>n</sub>   |         |
|------|------|-----|------------------|---------|
| 12   | 0    | 20  | C <sub>20</sub>  | } 巴基小球  |
| 12   | 1    | 22  | C <sub>022</sub> |         |
| 12   | 4    | 28  | C <sub>28</sub>  |         |
| 12   | 6    | 32  | C <sub>32</sub>  |         |
| 12   | 12   | 44  | C <sub>44</sub>  |         |
| 12   | 15   | 50  | C <sub>50</sub>  |         |
| 12   | 19   | 58  | C <sub>58</sub>  | } 巴基球   |
| 12   | 20   | 60  | C <sub>60</sub>  |         |
| 12   | 25   | 70  | C <sub>70</sub>  | 橄榄球     |
| 12   | 28   | 76  | C <sub>76</sub>  |         |
| 12   | 31   | 82  | C <sub>82</sub>  |         |
| 12   | 32   | 84  | C <sub>84</sub>  |         |
| 12   | 37   | 94  | C <sub>94</sub>  |         |
| 12   | 110  | 240 | C <sub>240</sub> | } 巨型富勒烯 |
| 12   | 260  | 540 | C <sub>540</sub> |         |
| ...  | ...  | ... | ...              |         |

因此,这种中空笼状碳分子是一个富勒烯分子系列,其分子式可一般地表示为  $C_{2p+20}$ , 其中每种分子的表面包含了 12 个五边形环和  $p$  个六边形环.从理论上说,这些球状分子都是可能存在的,但在实验上能否观测到则取决于它们的稳定性.实验已经发现从 32 左右至 100 以内的碳原子簇都是相当稳定的,这些分子都采用短程线圆顶结构的形式,而对于原子数在 30 以下的巴基小球以及巨型富勒烯(包含数百个以上的原子)的存在及稳定性尚待进一步研究.除了人们熟悉的  $C_{60}$  以外,  $C_{70}$ ,  $C_{76}$ ,  $C_{84}$ ,  $C_{90}$  以及  $C_{94}$  等都被分离并得到研究,并初步测定了它们的分子几何构型、电子结构和有关的基本参数,对这些分子的物理化学性质也有了一个基本的了解.

$C_{70}$  是除  $C_{60}$  以外另一种稳定的分子,它经常与  $C_{60}$  同时产生,在质谱上有较高的丰度.这种分子的结构包含了 12 个五边形和 25 个六边形,由于六边形数目增加,其结构偏离圆球状,形成比  $C_{60}$  略扁的橄榄球形状,其分子对称性为  $D_{5h}$  (图 3-1).与  $C_{60}$  相比,  $C_{70}$  的对称性降低,70 个碳原子可分为不等价的 5 组,其核磁共振谱线分别给出 130.8, 147.8, 148.3, 150.8 和 154.4ppm 的化学位移.在霍夫曼和克拉茨奇默等人的骆驼样品中,以及克罗托等人在激光蒸发石墨棒研究长碳链的实验中,除了主要产物是  $C_{60}$  以外,还有相当数量的  $C_{70}$  产生.在实验制备  $C_{60}$  的过程中,  $C_{70}$  也总是伴随着  $C_{60}$  大量产生,这两种产率最大的分子之间的兄弟般的关系使人想起一个有趣的故事:从前在现代足球发源地的英格兰,两支球队正在进行一场紧张激烈的比赛,临近结束时,其中一队仍然领先.这时比分落后的球队的一名队员求胜心切,竟然忘了足球是用脚踢这一规则,抱起足球直闯对方禁区.后来人们从他这一严重犯规的事实中得到启发,从而发明了美式足球,即橄榄球,至今已风靡全美国.由此可见橄榄球是源于足球的一项运动,它与足球是一对同胞兄弟,这与富勒烯家族中的“足球”  $C_{60}$  和“橄榄球”  $C_{70}$  相比

使人不能不惊叹它们神奇的相似之处；而这类分子用酷爱橄榄球运动的富勒的名字来命名实在是恰当不过了。

美国洛杉矶加州大学的惠顿(R. Whetten)发现了富勒烯家族的第三位成员—— $C_{76}$ 。这种分子的对称性进一步降低，而且稍稍有些扭曲。惠顿在 $C_{76}$ 的核磁共振(NMR)谱上，发现有19个强度相等的峰，表明在 $C_{76}$ 分子上每4个原子分为一组，共有19组不等价原子，属 $D_2$ 分子点群的对称性。 $C_{76}$ 是由一排边界共用的五边形和六边形螺旋形绕成的一个球形分子， $C_{76}$ 的这一复杂结构使得它具有一些比较独特的性质，如手征性以及光偏振性等。

随着全碳分子中碳原子数目增加，六圆环和五圆环的比例相应增加，分子的结构也渐趋复杂。 $C_{84}$ 是除了 $C_{60}$ 和 $C_{70}$ 以外丰度最高的全碳分子。研究指出，这种分子可能具有4种不同的结构，即存在4种同质异构体，它们的外形分别为四方( $T_d$ )，六方( $D_{6h}$ )，扁平状( $D_2$ )以及圆形( $D_2$ )，如图3-2所示。 $C_{78}$ 丰度更低，存在两种同质异构体，分子点群对称性分别为 $C_{2v}$ 和 $D_{3h}$ 。

这种中空笼状球分子构成了富勒烯家族的一个重要分支。除 $C_{60}$ 和 $C_{70}$ 以外，其他分子因受产率的限制没有进行广泛深入的研究，但初步分析表明，它们同样具有一些独特的性质，如 $C_{76}$ 的光偏振性和 $C_{82}$ 的非线性光学性质等。而包含数百个碳原子的巴基大球——巨型富勒烯是人们一直研究和探索的目标，以 $C_{60}$ 为代表的这类笼状球分子给人们展示了一个十分广阔的研究领域，而一种管状结构的全碳分子的出现则形成了富勒烯研究的另一大热点，并促使巴基热再度升温。

### 神奇的巴基管

1991年，日本电气公司基础研究室的饭岛(S. Iijima)在研究巴基球分子的过程中发现了一种管状结构，并命名为巴基管(buckytube)。他用类似产生球状富勒烯分子的电弧放电技术，在石墨电极的负极上收集到这种全碳分子微管。用高分辨电子显微镜可以观察到这种巴基管是由一些同轴的圆柱形管状碳原子层叠套而成，原子层的数目从二到几十不等；碳原子在管壁上形成六边形结构并沿管壁方向呈螺旋状，不同巴基管以及同一巴基管的不同原子层其螺旋度都有所不同，并且这种螺旋结构有助于巴基管的生长。巴基管的直径在几纳米到几十纳米之间，因而又被称为碳纳米管(Carbonnanotube)。饭岛等人进一步发现，如果这种管状分子上全部都是六边形的碳环，管子不会封闭，并可向两边继续生长；如果在管子两端包含有五边形环，将产生 $60^\circ$ 的倾斜，并且只需5个五边形即可将最小的纳米管封闭起来(图3-3)。如果存在七边形环，则向相反方向弯曲(负曲率)；如果五边形和六边形同时存在，则可形成同心的巴基套管。预计由五边形和七边形的不同组合可以形成更为复杂的结构。一旦巴基管两端用“帽子”封闭起来以后，巴基管便不能继续生长。巴基套管的不同直径的管壁间隔的大小与石墨的层间距相差不多，因而巴基管是一种类石墨的微管。其实碳纳米管早在70年代就在碳纤维的研究中被观察到，不过囿于人们的认识水平没有受到应有的重视。

巴基管具有一些十分奇特的性质，它具有优异的机械性能，这种纳米微管的高抗张强度和高度热稳定性的潜在应用价值已为科学家所预见。理论研究指出，巴基管可以吸附适合其内径大小的任意分子，并对其性质起调制作用，因而被称为“分子吸管（molecular straw）”（图 3-4）。更奇妙的是这种碳微管显示神奇的电子性质，这种物质的导电性质取决于其分子结构的几何性质，它的电学性能会随着巴基管的长度、直径、卷绕的螺旋度以及是否吸附其他分子等因素而发生有规则的、奇妙的变化。例如它可以是一种半导体，也可以成为很好的金属，类似于一个准一维的导体。巴基管的这些性质使得人们可以通过改变巴基管的分子结构及使其吸附其他物质以控制其电学性质，因而具有重大的实用价值。

日本电气公司的艾贾安（D.M. Ajayan）和饭岛还采用化学方法打开巴基管两端的碳原子封口，依靠巴基管自身的毛细吸收作用，将液态铅填入巴基管中（图 3-5），从而制成了世界上最细的丝。这种巴基细丝的直径有些甚至不超过 2 个纳米，由于巴基管本身独特的机械和电学性能，这种巴基细丝将在电子元器件和空间技术领域具有巨大的应用价值。英国科学家还发现，采用在二氧化碳气氛中加热巴基管的方法可以有效地打开巴基管两端的封口，并剥落巴基套管的碳原子层，直至得到单层巴基管，这使得巴基管可以作为纳米尺度的试管，并可以研究单层巴基管的性质。后来发现氧化反应也能打开并剥落一个巴基管。因此人们可以通过在中空的巴基管中填入各种物质改善其性能，达到应用目的，如制成高强度的纤维，用作催化剂，并可作为物理化学中一种重要的低维系统。随着巴基管较大量制备方法的发现，这是一片有着广阔前景的领域。由于巴基管的奇特性质使得“富勒烯热”有很大一部分从巴基球转移到巴基管上来，富勒烯家族也因此增加了重要的成员，并启发人们去思考碳是否还以其他的形式和结构存在。

### 洋葱状富勒烯

在  $C_{60}$  及其他中空球形分子发现之后不久，斯莫利就预测一种称为“俄罗斯套偶”（这是一种俄罗斯传统玩具，由一系列娃娃形的小木盒套在一起构成，大套小，最后都套在一个大娃娃里面）的超富勒烯（hyperfullerene）结构，能够与通常的富勒烯分子一道在激光汽化石墨的过程中形成。这种超富勒烯的中心是  $C_{60}$  分子，其外围由具有 240 ~ 540 和 960 个原子的富勒烯原子层封闭叠套起来，并且这种过程可无限继续下去，直到产生一个宏观粒子。斯莫利的这一设想于 1992 年由瑞士洛桑联邦综合工科大学的电子显微学家丹尼尔·乌加特（Daniel Ugarte）等人所实现。他们在研究管状碳分子结构的过程中意外地发现了一种洋葱状富勒烯，并称之为巴基葱（Bucky-Onion）（图 3-6）。他们采用高强度的电子束对碳棒进行长时间的照射，并仔细调节高分辨率电子显微镜电子束的强度，观察电子束照射对碳粒子的影响。他们发现电子束引起碳原子移动，管状分子结构发生分裂并重新组合成同心球面结构，最后形成一层套一层的洋葱状的巴基球，其中有的巴基葱可包含多达 70

层球面，分子直径达 47 纳米。中心的巴基球常常十分接近于  $C_{60}$ ，巴基葱正是以  $C_{60}$  为核心生成的同心多层球面套叠结构的分子，在层与层之间存在范德瓦尔斯力，层间距约为 3.34 埃，与石墨的层间距十分接近。

乌加特等人的发现导致了全碳分子家族中一种重要结构形式的出现并初步解开了来自星际尘埃的神秘辐射之谜。理论研究可以证明，包含较大碳原子数目的巴基球转化为巴基葱时在能量上更有利。因此这种多层球面结构的洋葱状分子可能代表了巨大数目的碳原子形成的富勒烯分子中的最稳定形态，同时也对石墨代表着碳的最稳定形态这种观念提出了挑战。

$C_{60}$  的高度稳定性来源于它的完美对称性， $C_{60}$  是所有由五边形和六边形网络形成的中空球状结构中五边形互不相连的最小的分子，其 60 个碳原子全部等价，这样使得弯曲的应力均匀分布在所有原子之上，因此以  $C_{60}$  为核心的多层球面套叠结构的洋葱状富勒烯代表了碳的稳定形态之一。科学家早就预见到，星际尘埃的主要成分为碳原子束，但这些尘埃的光谱与已知的碳化合物，甚至早期发现的巴基球都不相符合。而测量巴基葱的光谱，发现它们和星际尘埃光谱相符甚好，因此长期困扰人们的星际辐射之谜初步有了答案，看来巴基葱才是星际尘埃的主要成分。科学家还希望通过控制巴基套球层间的距离以及在层与层之间插入其他原子的方法获得具有新性能的材料。

随着巴基管和巴基葱的发现，全碳分子家族在不断扩大，以单个分子形式存在的碳的第三种形态显示丰富多彩的结构特征，为物理化学研究开辟了一个崭新的领域。中空球状分子，巴基管和巴基葱一般被统称为富勒烯，然而人们发现，富勒烯独特的分子结构却并非碳原子所独有，其他原子（或部分包含碳原子）也能形成这种球形或管状结构，从而为富勒烯家族增添了新的“外籍”成员。

## § 2 金属——碳原子团簇

除了碳原子能形成笼形球状分子外,实验上还发现了以金属原子部分取代碳原子的金属-碳原子团簇分子——金属-碳烯(Metallo-carbohedrenes).1992年,美国宾夕法尼亚州立大学的化学家卡斯尔曼(A. Welford Castleman)等人采用激光蒸发金属钛,使带少量烃(如乙烯)的高速氦气流与金属蒸汽发生相互作用,这时在质谱上可观测到一种由8个钛原子和12个碳原子形成的分子 $\text{Ti}_8\text{C}_{12}$ .分析表明,这种金属-碳原子团簇也形成一个球形笼式结构,其表面由12个五边形构成,每个五边形包含了3个碳原子和2个钛原子,每个钛原子与3个碳原子相连,每个碳原子则与2个碳原子及1个钛原子相连,其分子点群属 $T_h$ ,如图3-7所示.研究表明,这种分子的异常稳定性来源于碳原子之间以及金属原子与碳原子之间的共价型相互作用.对于 $\text{Ti}_8\text{C}_{12}$ ,Ti-Ti的距离比C-C和C-Ti的都长,Ti与Ti之间没有成键.后来发现其他金属如锆(Zr)、铪(Hf)和钒(V)等也能与碳原子形成类似于 $\text{Ti}_8\text{C}_{12}$ 的团簇分子 $\text{A}_8\text{C}_{12}$ ( $\text{A}=\text{Zr}, \text{Hf}, \text{V}$ 等),这是一种镶嵌金属原子的富勒烯.

由于大量金属原子的存在,这种金属-碳烯将具有一些不同于巴基球的电子性质.理论计算表明,金属-碳烯显示金属性质并有弱磁性. $\text{Ti}_8\text{C}_{12}$ 具有单一的传导性能,可用于制造微型信息储存仪器.同时由于分子中的钛原子易与其他物质化合,它还可以加上各种侧链或其他原子来产生具有特殊性质的新物质.科学家还认为,金属-碳烯很有可能成为一种有前途的催化剂.

人们采用电弧放电技术合成了宏观数量的 $\text{Ti}_8\text{C}_{12}$ 和 $\text{V}_8\text{C}_{12}$ ,这些金属-碳烯在空气中都保持稳定.理论计算表明, $\text{Ti}_8\text{C}_{12}$ 的结合能以及C-C键长与 $\text{C}_{60}$ 的结合能和C-C键长相比都相差不多,因此有理由相信这种金属-碳烯是属于富勒烯一类的稳定分子团簇.替代碳原子的金属原子的作用是保证这个全由五边形构成的分子团簇的结构稳定.从理论上说,由碳原子组成的最小笼形球状富勒烯分子是 $\text{C}_{20}$ ,其分子球面由12个五边形构成,但从化学键方面考虑则很难满足其稳定要求.在 $\text{Ti}_8\text{C}_{12}$ 中,Ti-C键比C-C键长,说明 $\text{Ti}_8\text{C}_{12}$ 与 $\text{C}_{20}$ 相比有所扩张,其半径增大,而金属原子的存在满足了其化学键的要求,因此 $\text{A}_8\text{C}_{12}$ 是一类非常稳定的、包含金属原子的类富勒烯团簇分子.

### § 3 不含碳富勒烯

具有球形或管状结构的富勒烯以及金属-碳烯的出现导致人们对这类特殊结构分子的浓厚研究兴趣，但这种特殊的结构和形状并非是全碳分子或碳原子被部分替代的分子团簇所独有，科学家发现，其他元素的原子也能形成类似富勒烯分子的球形或管状物。1991年7月，以色列魏茨曼科学研究所的科学家特纳（Reshef Tenne）等人首次合成了一种不含碳的笼形管状分子。当他们在制备用于高性能太阳能电池的二硫化钨时，在电子显微镜下发现二硫化钨分子显示出某种特殊形状，与当时饭岛等人报道的富勒烯巴基套管的图象非常相似，同时电子衍射实验和晶格成像技术也证明了这种分子的封闭笼形管状结构（图3-8）。类似巴基管，这种二硫化钨分子的管状物也是由一些同心层叠套形成的，类似一个两端封闭的圆柱体。至于这种无机半导体分子为什么能形成巴基套管的结构，一般认为加热可使二硫化钨薄层中排列成六边形蜂窝状结构的原子层发生卷曲，使六边形变为五边形或其他结构，从而使二硫化钨薄层向内弯曲并封闭成为笼形管状物。

由于二硫化钨是一种无机分子，其笼形物可能具有与巴基管不同的性质。科学家认为这种不含碳的富勒烯管可以在航天应用上用作润滑剂，或者给它添加锂做成可再充电电池，并期望它在光学方面具有重要应用。这种“名不副实”的巴基管的发现还将推动纳米管新材料的研究，开辟一个新的领域。

另外，美国衣阿华州立大学的塞沃夫（S. C. Sevov）等人还发现，在一种由金属元素（包括铟、钠、镍等）形成的六面体相中存在由金属原子形成的球形笼状物，其中包括  $D_{3h}$  对称的  $In_{74}$  以及  $D_{3d}$  对称的  $M_{60}$  ( $=In_{48}Na_{12}$ ) 团簇（图3-9）。这些金属笼子内部被其他金属原子团簇所填充，类似洋葱状富勒烯，然后通过共用五边形面形成密堆结构，成为一种合金相。另外内斯帕（R. Nesper）也在一种合金中发现具有  $C_{3v}$  对称性的  $Al_{76}$  球状物存在。这些金属笼状物虽然不是以自由状态存在，但说明金属原子也能在一定的条件下形成球形网络结构，这些发现有助于推动人们深入探讨大量其他元素是否能形成类似富勒烯分子的结构，使富勒烯科学向更宽的广度和更高的深度发展。

## § 4 富勒烯工厂

### $C_{60}$ 的制备与分离

1985 年, 克罗托和斯莫利等人发现了  $C_{60}$  分子, 他们当时用激光蒸发石墨的方法产生的  $C_{60}$  数量极微, 仅能用飞行时间质谱仪检测到, 尚不能获得宏观数量的  $C_{60}$  以进一步研究其性质. 最初人们采用传统的有机合成方法制备  $C_{60}$ , 但没有成功. 直到 1989 年霍夫曼和克拉茨奇默等人从他们研究“骆驼样品”的经历中找到有效较大量制备  $C_{60}$  的方法, 并首次制成  $C_{60}$  晶体以后, 人们发现了多种实验制备  $C_{60}$  的方法,  $C_{60}$  的研究才真正全面展开,  $C_{60}$  这种美丽而神奇的分子, 从此不再是可望而不可及了. 由于较大量制备  $C_{60}$  方法的发现以及人们对这种分子的逐渐认识和了解, 这种足球状分子开始引起人们的关注和兴趣, 从而掀起一股  $C_{60}$  研究热潮.

克罗托等人的激光蒸发石墨方法虽然不能获得可用于实验研究的  $C_{60}$  样品, 但他们用此方法第一次检测到  $C_{60}$  分子的存在. 他们所用的激光汽化团簇束发生装置如图 3-10 所示, 一股脉冲激光束照射到旋转的石墨圆盘上使其蒸发, 从超声喷嘴进入的氦气流使石墨蒸汽冷却, 发生相互作用和反应并聚集成原子簇, 然后在氦气流的作用下喷出, 这些碳原子团簇用质谱仪进行分析即检测到  $C_{60}$  和其他团簇分子的存在. 由于这种产生  $C_{60}$  的方法产率极小, 人们开始寻找有效制备宏观量  $C_{60}$  的方法.

1989 年, 克拉茨奇默和霍夫曼等人重新用他们的石墨电极放电方法制得了较大量的  $C_{60}$  和  $C_{70}$  混合物并首次制成了  $C_{60}$  薄膜. 1990 年他们宣布这一研究成果以后,  $C_{60}$  的研究和生产便如雨后春笋般地开展起来, 人们对这一方法加以改进, 使电弧法成为制备  $C_{60}$  广泛采用的方法. 碳电弧法的实验装置如图 3-11 所示, 用机械泵将电弧室抽真空, 然后充入 100 ~ 200mmHg 氦气, 使两根长约 15cm, 直径约 6mm 的高纯石墨棒之间放电, 电流强度约 150 埃, 有效电压约 27V. 保持电弧稳定与炽热, 电弧放电时产生大量的颗粒状烟灰, 在气流作用下沉积在水冷铜套管的内壁, 将此烟灰收集起来即得到  $C_{60}$  和  $C_{70}$  的混合物, 其中  $C_{60}/C_{70}$  混合物的含量约为 15 ~ 20%. 电弧的稳定性与温度、惰性气体的种类 (以氦气为最佳) 和压力均对  $C_{60}/C_{70}$  的产率有重大影响. 采取优化工艺条件, 可使  $C_{60}/C_{70}$  产率达到 44%.

碳弧烟灰中  $C_{60}/C_{70}$  混合物的提纯通常有两种方法: 萃取法和升华法. 萃取法是利用  $C_{60}$  和  $C_{70}$  可溶于苯和甲苯等有机溶剂和其他非极性溶剂 (如  $CS_2$ 、 $CCl_4$  等), 而烟灰中其他成分则不溶的特点, 将  $C_{60}/C_{70}$  从烟灰中提取出来. 溶于苯或甲苯的  $C_{60}/C_{70}$  混合物溶液呈红褐色, 颜色深浅与  $C_{60}/C_{70}$  含量有关. 将溶液中的溶剂蒸发后, 即可得到棕黑色粉末状的  $C_{60}/C_{70}$  晶状固体, 其中约含 7 ~ 13% 左右的  $C_{70}$ . 升华法是将烟灰在真空或惰性气体气氛中加热到 400 ~ 500 , 使  $C_{60}$  和  $C_{70}$  从烟灰中升华出来, 凝聚到衬底上, 形成褐色或灰色颗

粒状膜，膜的颜色与其厚度有关，在此种膜中约含 10% 的  $C_{70}$ 。

由于富勒烯分子（尤其是  $C_{60}$  和  $C_{70}$ ）在结构上相似，在有机溶剂中的溶解度又比较小，因而分离就较为困难。 $C_{60}$  和  $C_{70}$  混合物从烟灰中提取出来以后，一般采用液相色谱和高压液相色谱法进行分离，从而得到高纯度的  $C_{60}$  和  $C_{70}$  样品（纯度可达 99.9% 以上）。纯  $C_{60}$  甲苯溶液呈绛紫色，纯  $C_{70}$  甲苯溶液呈橙黄色。液相色谱法虽然纯度较高，但效率很低。根据  $C_{60}$  和  $C_{70}$  的蒸汽压不同，用高温真空蒸发法也可部分提纯  $C_{60}$  和  $C_{70}$ ，但纯度不高。

电弧放电蒸发石墨棒产生较大量的  $C_{60}$  以后，人们在此基础上又进行改进，采用各种方法蒸发石墨，以进一步提高  $C_{60}$  的产量。泰勒（R. Taylor）等采用电阻加热方法蒸发石墨，皮特（G. Peters）和詹森（M. Jansen）采用高频感应加热方法。人们还采用其他一些方法在氦气气氛中蒸发石墨，这些方法与电弧法相比富勒烯的组成、含量及产率都有所不同。

1991 年 7 月，美国麻省理工学院的霍华德教授等发明了一种苯的火焰燃烧法。他们将苯的蒸汽和氧气混合，在惰性气体环境下引入液压燃烧室燃烧，在苯不完全燃烧后产生的黑烟中就含有  $C_{60}$  和  $C_{70}$ ，其实验装置如图 3-12 所示。这种方法比较简单，具有较高的产率，每燃烧 1 千克苯可获得 3 克  $C_{60}$  和  $C_{70}$  的混合物，为人们大规模合成  $C_{60}$  开辟了新的途径。这是首先发现的不用石墨来制备  $C_{60}$  的方法，启发人们探索用其他碳的初级物来大量合成  $C_{60}$ 。

## 巨型富勒烯

$C_{60}$  的发现者之一斯莫利关于巨型富勒烯分子（碳原子数在 100 以上）的设想已经在实验上实现。1992 年美国加利福尼亚州立大学的物理化学家叶利兹安（Chahan Yeretzian）等人成功地制得了稳定的大富勒烯分子。他们用激光轰击富勒烯薄膜，使其内部的  $C_{60}$  和  $C_{70}$  蒸发，然后通入氦气将蒸发出来的巴基球分子带入一个比针尖还小的空间，使之发生相互碰撞，然后重新结合成从  $C_{70}$  到  $C_{40}$  的新富勒烯分子系列，分子的大小可由实验条件加以控制。叶利兹安等人的这一发现为人们制备研究特大型富勒烯分子提供了一种有效方法。并且还表明，富勒烯不仅可由碳原子结合而形成，而且可由大量含碳的初级物来合成，特别是小的富勒烯分子的分解组合可能成为获得人们孜孜以求的巨型富勒烯的极有效途径。

## 巴基管与金属——碳烯

$C_{60}$  从发现到较大量制备经历了 5 年时间，比  $C_{60}$  幸运的是，在巴基管发现之后仅隔一年，科学家就能得到宏观数量的这种神奇微管。1992 年日本电气公司基础研究所的埃比森（T. W. Ebbesen）和艾贾安采用电弧放电技术在氦气气氛中成功地合成了数量达若干克的巴基管。与产生  $C_{60}$  的方法相比，合成巴基管要求有更高的氦气气压，埃比森等发现 66650 帕的氦气压为最佳。在合适的条件下，一种含碳的沉积物在石墨棒上形成，其中含有大量纯净的

巴基管和具有纳米尺度的粒子，巴基管的纯度和产率灵敏地依赖于惰性气体的压力。将巴基管与纳米粒子分离是不十分容易的，尽管它们的大小和形状都有很大差别。巴基管的较大量制备方法对于人们深入了解这种神奇微管的性质并研制新型富勒烯材料奠定了基础。

在通常电弧法基础上加以改进，美国宾夕法尼亚州立大学的卡迪尔(S. F. Cartter)等人合成了宏观数量的金属-碳原子团簇  $\text{Ti}_8\text{C}_{12}$  和  $\text{V}_8\text{C}_{12}$ 。他们在氦气气氛中使金属石墨复合物电极之间放电，在沉积下来的黑色烟灰中就含有大量的这种金属-碳烯以及一些全碳分子富勒烯(如  $\text{C}_{60}$ )。用这种方法可以产生宏观数量的固态  $\text{Ti}_8\text{C}_{12}$  和  $\text{V}_8\text{C}_{12}$ ，这些物质在空气中均保持稳定。

由此可见，电弧法是富勒烯工厂采用的基本技术手段，通过适当改变条件，如改变放电电极及惰性气体压力等，几乎可以生产所有富勒烯。虽然富勒烯分子的形成机制还不是十分清楚，但这些球形或管状结构的分子都是通过放电的激烈环境下使石墨蒸发然后在合适的条件下使碳原子或石墨碎后相互结合并发生封闭形成的。人们可从生产富勒烯的方法获得这类分子形成机制方面的信息并有助于研究制备具有其他结构和形状的富勒烯或类富勒烯分子。

既然电弧法可以产生各种富勒烯分子，并且巴基球和巴基管都可由石墨电极放电来产生，那么这些球形和管状分子的产生过程是否存在某种相互联系呢？叶利兹安等人提出了巨型富勒烯也可以通过较小的富勒烯分子(如  $\text{C}_{60}$  和  $\text{C}_{70}$ )来合成。对于巴基球的形成过程，美国西北大学的狄拉维(V. P. Dravid)等人设想也可通过巴基管形成巴基球，这种设想的原理如图 3-13 所示。在放电条件下，石墨层发生破裂并弯曲形成巴基管，然后在电弧附近的巴基管发生断裂，在碳蒸汽中通过添加碳原子或本身弯曲而封闭，形成球形富勒烯分子，没有闭合的巴基管碎块形成残余物。可以看到，富勒烯分子在形成过程中各种结构和形式之间存在着联系和转化，认识这一点不仅有利于研究富勒烯分子的形成过程，而且可为大量制备各种富勒烯提供行之有效的方法。

随着研究的深入，富勒烯家族也在不断发展壮大，碳的其他结构的团簇形式是否存在以及其他各种元素的原子能否形成类似富勒烯的结构都是人们关心的问题。据理论预言，可能还存在一种负曲率的碳分子结构。其他分子团簇甚至金属原子的球状物也开始被认识。这说明，以  $\text{C}_{60}$  为代表的富勒烯包含了丰富多彩的内容，除这些分子本身具有引人入胜的结构和性质外，对富勒烯进行化学修饰还可得到各种各样有趣的物质，加之富勒烯家族及其衍生物所具有的独特的物理化学性质，使它成为物理学、化学和材料科学中一个充满活力的、有前途的研究方向。

## 第四章 $C_{60}$ 及富勒烯的性质

以  $C_{60}$  为代表的富勒烯构成了碳的第三种稳定的新形态,  $C_{60}$  漂亮的足球形状和完美的对称性从一出世就注定要引起人们的关注和兴趣. 尤为重要的是, 这些富勒烯几乎无一例外地表现出十分独特的物理化学性质, 显示广阔的潜在应用前景. 具有稳定结构的富勒烯分子 (如  $C_{60}$  球等) 具有丰富的物理化学内涵, 对富勒烯进行化学修饰可以得到种类繁多的各种化合物, 特别是掺杂  $C_{60}$  化合物中较高转变温度超导电性的发现, 更引起人们极大的兴趣. 富勒烯及其化合物的奇特性质为物理学、化学, 特别是材料科学的发展及富勒烯材料的应用开辟了广阔的前景.

### § 1 富勒烯的物理性质

#### 真正的纯碳

现在我们知道, 单质形式的纯碳除了金刚石和石墨外, 又增加了由富勒烯分子堆砌形成的固体. 金刚石和石墨都是三维无限的网状结构, 不是由单个分子组成的, 因此从理论上说只有无限大的金刚石和石墨才是相对较纯的. 实际上人们日常生活接触到的都是块状金刚石和有限大小的石墨, 它们都是从更大的晶体上切割下来的. 在一般情况下, 所切割下来的这种晶体表面立即被氢所覆盖, 将表面切割形成的悬挂键束缚起来. 因而在一般情况下从来没有一块金刚石或一片石墨是真正纯净的. 相反, 富勒烯晶体 (如  $C_{60}$  固体) 由于是由一个个分子堆砌形成的, 分子本身的化学键已达到饱和和封闭, 不需要其他原子来满足其表面化学键的要求. 因此从这种意义上说, 富勒烯是今天已知有限大小的唯一稳定形式的纯碳.

#### 旋转的巴基球

$C_{60}$  是三维欧几里得空间中可能存在的最对称的分子, 所以它称得上是圆形分子中最圆的分子. 由于它的圆球形状和特殊稳定性, 一出世就有人提议用它来作分子滚珠, 制成润滑剂. X 射线衍射实验证明, 常温下  $C_{60}$  固体 (fullerite) 形成面心立方 (fcc) 的晶体结构, 如图 4-1 所示, 室温下点阵常数  $a=14.20\text{\AA}$ . 由于  $C_{60}$  分子直径为  $7.1\text{\AA}$ , 因此对应分子间最近 C-C 距离为  $2.9\text{\AA}$ , 小于石墨的层间距  $3.35\text{\AA}$ , 分子间作用力为弱的范德瓦尔斯 (VanderWaals) 相互作用. 由于  $C_{60}$  的圆球形状, 不带电及处于游离态, 所以这种分子可以高速无规地自由旋转. 核磁共振 (NMR) 实验证明, 室温下  $C_{60}$  分子可以在其面心立方点阵格点处以每秒达 10 亿次的转速高速旋转, 随着温度降低转动减弱甚至冻结, 并发生取向变化. 在  $249\text{K}$  以下时,  $C_{60}$  分子的转动由取向无序变为有序, 同时  $C_{60}$  固体由面心立方结构变成简单立方结构, 发生结构相变, 在相变点自由能改变约  $6.7\text{J/g}$ , 这种取向有序相变属一级相变. 当温度继续降低到  $90\text{K}$  以下时,  $C_{60}$  分子不再转动. 这种转动对于  $C_{70}$  分子同样存在, 不过由于  $C_{70}$  具有橄榄球形状, 它仅仅围绕其长轴快速旋转, 并在液

态空气温度以下时停止这种转动。

纯净的  $C_{60}$  晶体不导电，理论计算表明， $C_{60}$  是一种类似于 GaAs 的直接能隙半导体。与 GaAs 不同的是， $C_{60}$  分子在格点位置高速无序地自由转动。因此  $C_{60}$  固体成为继 Si、Ge 和 GaAs 等之后的又一种新型半导体材料。1992 年，日本三菱电气公司的矶田 (Satoru Isoda) 领导的一个研究小组首次用  $C_{60}$  制成了富勒烯半导体材料。他们通过掺入含量不同的硼和磷，改变富勒烯薄膜的导电率，获得一种富勒烯分子基半导体。

### 异质结与磁性

研究表明， $C_{60}$  薄膜能在晶体基质上迅速生长。美国明尼苏达大学的帕里尔 (D. M. Poirier) 等人在 GaAs 的基片上成功地制备了  $C_{60}$ - $K_3C_{60}$  异质结膜，由于  $K_3C_{60}$  为一稳定相，因此在  $C_{60}$  与  $K_3C_{60}$  膜之间存在非常稳定和清晰的界面。这种异质结膜可能成为适宜于微电子加工的材料。另外，富勒烯络合物可以在不含金属的条件下表现出铁磁性特征。 $C_{60}$  分子上存在环电流，但由于  $C_{60}$  分子的无序转动，使得  $C_{60}$  分子产生的磁性相互抵消，因此  $C_{60}$  固体对外宏观上不显示磁性。美国加州大学洛杉矶分校的阿莱芒 (P. M. Alle-mand) 等人采用有机强还原剂 TDAE [四(二甲氨基)乙烯] 对  $C_{60}$  进行还原反应，得到了对空气极为敏感的  $C_{60}(TDAE)_{0.85}$  黑色微晶。该化合物具有软铁磁性，其居里温度  $T_c=16.1K$ ，是所有有机分子铁磁体中最高的。人们希望从这里研究和开发更高居里温度的  $C_{60}$  有机铁磁体材料。

### 光学及压缩性质

$C_{60}$  和  $C_{70}$  都是深色晶状固体，微溶于通常的有机溶剂，如苯、甲苯、 $CS_2$  等，其溶液呈粉红到红色，纯  $C_{60}$  甲苯溶液呈绛紫色，纯  $C_{70}$  甲苯溶液呈橙黄色。 $C_{60}$  除了具有一系列独特的物理化学性质外， $C_{60}$  和  $C_{70}$  本身又是一种良好的非线性光学材料。 $C_{60}/C_{70}$  混合物 ( $C_{70}$  约占 10%) 的非线性光学系数约为  $1.1 \times 10^{-9} \text{esu}$ 。 $C_{60}$  和  $C_{70}$  溶液具有光饱和性，当光流量较小时，溶液是透明的，当光的强度超过某一阈值后立即变成不透明。中心对称的  $C_{60}$  具有良好的三阶非线性光学特性。另外， $D_2$  对称的手征分子  $C_{76}$  具有良好的二阶非线性光学性质以及光偏振性。更为重要的是，由于富勒烯分子中不存在对非线性光学性能有干扰作用的碳-氢键和碳-氧键，因此它们具有比其他有机非线性光学材料更为优异的性质，显示良好的应用前景。

在一个大气压下， $C_{60}$  固体在 400 °C 时开始升华，到 450 °C 时开始燃烧，实验发现， $C_{60}$  固体可以承受 20 万个大气压的各向同性静压强，同时其晶格常数从常压下的 14.20Å 减小到 20 万个大气压下的 12.45Å。

法国格雷诺布尔低温研究中心的科学家雷古埃罗 (M.N.Regueiro) 等人发现，虽然  $C_{60}$  能承受 20GPa 的各向同性静压，但如果施以非静压， $C_{60}$  固体将产生结构相变，当非静压达到约 15GPa 时，产生低对称的相；如果在室温

下施以压强达 20GPa 的快速非静压，可将  $C_{60}$  瞬间转化为人造金刚石。尽管这一工作还有待于进一步证实，但是这一发现不仅有助于揭示  $C_{60}$  固体与金刚石这两种碳的不同形态在结构上的联系，而且为人工合成金刚石开辟了新的方法。

### 全明星家族

以  $C_{60}$  为代表的富勒烯家族具有的一系列新颖而奇特的物理化学性质，是这类球形或管状分子的一个显著特征。除  $C_{60}$  和巴基管外，其他富勒烯分子虽然受产率的限制没有进行深入细致的研究，但初步分析表明，它们同样具有一些独特的性质，显示广泛的用途。富勒烯家族仍在发展壮大之中，人们有望发现更多具有独特性质的富勒烯分子及其衍生物，并使其走入实用化行列。

巴基管是除  $C_{60}$  以外另一种十分奇特的富勒烯，这种具有纳米尺度的全碳分子微管具有可与金属相媲美的导电性能，而且其电学性质随着其结构的不同而变化。这类分子还具有神奇的高强度和热稳定性。理论家预言，用巴基管制成的新型碳纤维其强度将胜于目前世界上最强的石墨纤维，可用作分子水平的导线或催化剂。将其他元素填入巴基管中可得到具有纳米尺度的细丝，这种巴基细丝的直径只有两三个原子大小，这种世界上最细、最坚韧的纤维是迄今为止最好的导线，由于其具有耐高温和耐化学腐蚀特性，可用于航空航天等高新技术领域。可以预计巴基管等富勒烯的应用将带来材料技术的一场革新。

在金属-碳烯中，由于用金属原子部分替代碳原子，这种分子将具有比较独特的电子性质。研究表明，这种金属-碳烯显示金属性质并有弱磁性，同时有望成为一种有前途的催化剂。

具有多层碳原子球面套叠结构的洋葱状富勒烯被认为代表了碳的最稳定形态，这种巴基套球的特殊性质和应用潜力也已经被预见到。科学家希望通过控制同心套层间的距离以及在层与层之间插入其他原子来获得具有优异性能的新材料。尤其重要的是，这种巴基套球为人们解开神秘的星际辐射之谜打开了大门，巴基葱光谱与星际尘埃的一致性使人们认识到这种异常稳定的分子大量存在于星际空间，有助于人们解开遥远天际之谜。

制备包含较多碳原子数目（成百上千）的巨型富勒烯并探索其性质是一个十分诱人的研究方向。由于在掺杂的  $C_{60}$  化合物中发现了较高临界温度的超导电性，科学家希望在巨型富勒烯掺杂的化合物中找到具有更高转变温度的超导体，甚至实现室温超导。由于富勒烯超导体具有各向同性及易于加工等性质，极有可能捷足先登，率先进入实用化。

## § 2 C<sub>60</sub> 的电子结构

C<sub>60</sub> 是一个包含 60 个碳原子的大分子，分子中共有  $60 \times 6 = 360$  个电子，因此 C<sub>60</sub> 分子的电子结构是一个复杂的多体问题。C<sub>60</sub> 分子中的电子在能量上的分布状态，其分子轨道能级和简并度以及 C<sub>60</sub> 固体的能带结构是了解这种富勒烯电子性质的基础。由于 C<sub>60</sub> 具有封闭球电子壳和二十面体对称性，使 C<sub>60</sub> 分子在某些方面具有“大原子”的性质。斋藤 (S. Saito) 等首先采用局域密度近似 (LDA) 下的密度泛函理论计算了 C<sub>60</sub> 分子及固体 C<sub>60</sub> 的电子结构。C<sub>60</sub> 分子的电子轨道能级及简并度如图 4-2(a) 所示，表示的是 C<sub>60</sub> 分子中电子所处的能量状态，电子能级的简并度来源于分子点群的对称性。由于 C<sub>60</sub> 分子属高度对称的 I<sub>h</sub> 点群，其电子能级的简并度最高可达五重。电子从低能级开始往上填充，根据泡利不相容原理，每个量子态可填充自旋相反的两个电子，因此每个能级上可以填充的电子数目是其简并度的 2 倍。由分子轨道能级图可以看出，C<sub>60</sub> 的最高占据分子轨道 (HOMO) 即电子填充的最高能级是五重简并的 h<sub>u</sub> 态，最低未占据分子轨道 (LUMO) 即没有填充电子的最低能级是三度简并的 t<sub>1u</sub> 态，在 HOMO 与 LUMO 之间存在一能隙。C<sub>60</sub> 固体是由 C<sub>60</sub> 分子按面心立方结构堆积形成的，由于平移对称性的影响，C<sub>60</sub> 的能级形成能带，即固体物理中常说的带结构。面心立方 C<sub>60</sub> 晶体的带结构如图 4-2(b) 所示。从图中可以看到，带结构中有的能带比较平直，有的则发生交迭，可以看出  $\sigma$  电子与  $\pi$  电子的区别。C<sub>60</sub> 原子团簇的深能级在结合成固体时弥散较小，对应  $\sigma$  键的成键态，中间—6 ~ 7eV 范围的多数能级有显著的弥散，为 C<sub>60</sub> 分子的  $\pi$  键态，7eV 以上的能级弥散也较小，对应  $\sigma$  键的反键态。当它们结合成固体时 C<sub>60</sub> 的能隙保持一定，图 4-3 示出能隙附近的带结构，可以看到 C<sub>60</sub> 能带的价带顶和导带底都位于布里渊区的 X 点，能隙  $E_g = 1.5\text{eV}$ ，因此 C<sub>60</sub> 固体是一种直接能隙半导体。C<sub>60</sub> 分子能级中，六个最低的允许光跃迁为 h<sub>u</sub> → t<sub>1g</sub>，h<sub>g</sub> → t<sub>1u</sub>，h<sub>u</sub> → h<sub>g</sub>，g<sub>g</sub> → t<sub>2u</sub>，h<sub>g</sub> → t<sub>2u</sub> 和 h<sub>u</sub> → g<sub>g</sub>。

面心立方 C<sub>60</sub> 晶体 (010) 面上的价电荷密度分布如图 4-4(a) 所示。这个面相当于垂直图 4-4(b) 中 (010) 晶轴且过 (001) 和 (100) 形成的平面切得，包括周围四个最近邻 C<sub>60</sub> 分子的各 1/4。对于中间的 C<sub>60</sub> 分子，这个面平行地截取两个双键，垂直截断四个单键和两个双键，单键和双键间隔排列，黑点表示碳原子位置。可以看到电子云分布于 C<sub>60</sub> 球的内外表面，从电子云的分布范围可以看到单键与双键的区别。在相邻 C<sub>60</sub> 分子间电荷密度较小且不存在化学键，说明 C<sub>60</sub> 分子间是弱的范德瓦尔斯相互作用，晶态 C<sub>60</sub> 是一种典型的分子固体。

光电子能谱 (PES) 研究表明，固态 C<sub>60</sub> 的价带从整体上看与金刚石和石墨类似，总带宽约为 23eV。逆光电子谱 (IPES) 表明，固态 C<sub>60</sub> 的空带带宽约为 15eV，在近费米面处为  $\pi$  键，在远离费米面处为  $\sigma$  键。C<sub>60</sub> 分子的第一电离能为 7.6eV，第二电离能为 11.39eV；而 C<sub>60</sub> 的第一电子亲和能约为

2.6eV，第二电子亲和能很小（约0.1eV），但 $C_{60}^{2-}$ 离子的寿命极短，仅为 $10^{-3}$ 秒，因此 $C_{60}$ 分子更倾向于得到电子。 $C_{60}$ 的荷电情况与其周围环境及存在的状态有关。 $C_{60}$ 具有储存电子的能力，有希望在再充电电池方面获得应用。

### § 3 C<sub>60</sub> 的振动性质

C<sub>60</sub>是由 60 个原子组成的三维分子，因此 C<sub>60</sub> 共有  $3 \times 60 - 6 = 174$  个振动自由度，对应 174 个振动模式。由于 C<sub>60</sub> 分子属 I<sub>h</sub> 点群，分子对称性由 A<sub>g</sub>、T<sub>1g</sub>、T<sub>2g</sub> 等不可约表示来表征。C<sub>60</sub> 分子的振动模式数目如表 4-1 所示。由表中可以看出，C<sub>60</sub> 分子虽然共有 174 个振动频率，但由各不可约表示的维数得出，只有 46 个本征值，即只有 46 个可分辨的频率。其中属于 T<sub>1u</sub> 不可约表示的振动模位于红外区域，即有 4 个红外激活模；属于 A<sub>g</sub> 和 H<sub>g</sub> 不可约表示的振动模式是拉曼激活的，共有 10 个不同频率，红外激活模的本征频率分别为 1428，1183，577，527cm<sup>-1</sup>，拉曼激活模的本征振动频率为 1562，1458，1430，1315，1140，776，708，496，433，274cm<sup>-1</sup>，这些结果均已为 C<sub>60</sub> 的红外吸收谱和拉曼谱所证实。当初霍夫曼和克拉茨奇默等人在检查他们的骆驼试样中是否主要包含了克罗托等人所设想的足球形分子时，就是通过测量样品的远红外吸收谱，发现四条尖锐的谱线，与根据克罗托等人对 C<sub>60</sub> 分子足球结构所作的理论预测完全一致，从而证实他们电弧蒸发石墨棒的产物中主要是包含了 C<sub>60</sub>，并首次生产出可用于实验研究的宏观量的 C<sub>60</sub> 样品。

表 4.1 C<sub>60</sub> 振动模

| 不可约表示           | 振动模式数 | 不可约表示维数 | 总的振动模式数 |
|-----------------|-------|---------|---------|
| A <sub>g</sub>  | 2     | 1       | 2       |
| T <sub>1g</sub> | 3     | 3       | 9       |
| T <sub>2g</sub> | 4     | 3       | 12      |
| G <sub>g</sub>  | 6     | 4       | 24      |
| H <sub>g</sub>  | 8     | 5       | 40      |
| A <sub>u</sub>  | 1     | 1       | 1       |
| T <sub>1u</sub> | 4     | 3       | 12      |
| T <sub>2u</sub> | 5     | 3       | 15      |
| G <sub>u</sub>  | 6     | 4       | 24      |
| H <sub>u</sub>  | 7     | 5       | 35      |

## § 4 C<sub>60</sub> 的化学修饰

C<sub>60</sub> 具有足球状的中空笼式结构，包含了两种类型的键——单键和双键。C<sub>60</sub> 分子上 60 个相对自由的  $\pi$  电子和 30 个双键使它具有比平面结构的苯分子更为丰富的化学内涵，因此 C<sub>60</sub> 虽然具有异常稳定的分子结构，其化学性质却是相当活泼的。人们可以向 C<sub>60</sub> 笼内注入或在其表面镶嵌其他原子或原子团，形成各种衍生物。C<sub>60</sub> 分子之间还能产生二聚化，富勒烯分子相互结合能形成各种聚合物。另外，掺杂富勒烯化合物和元素替代效应说明 C<sub>60</sub> 及其他富勒烯的化学修饰是一个十分丰富的研究领域。除元素修饰外，还可以给 C<sub>60</sub> 加上各种侧链，如氧原子、羟基及其他各种有机基或原子团簇。富勒烯的化学修饰打开了一条合成种类繁多的新化合物的道路，是一个内容丰富且相当活跃的研究方向。富勒烯衍生物的奇特性质也为物理学、化学和材料科学的发展开辟了广阔的前景，显示出潜在的用途。尤其是掺杂 C<sub>60</sub> 化合物中超导电性的发现是超导领域的又一重大成果，掺杂 C<sub>60</sub> 超导体以其良好的性质引起了人们的普遍关注。正因为如此，C<sub>60</sub> 的发现者之一斯莫利把 C<sub>60</sub> 比作 1825 年苯的发现。在某种程度上说，C<sub>60</sub> 这种新型的全碳分子有机化合物原料比我们今天常见的、在很大程度上改变了人们生活的苯也许具有更为重要的意义，富勒烯及其衍生的化合物可能在不久的将来带来材料科学的一场革命，并为人类带来大量价廉物美的新产品。

### 笼内掺杂

C<sub>60</sub> 分子具有典型的中空笼式结构，分子直径为 7.1Å，圆球中心有一个直径约 3.6Å 的空腔，几乎可容纳所有元素的阳离子。因此科学家立刻想到向其笼注入其他原子，形成笼装富勒烯或内生富氏烯(endohedral fullerene)。美国耶鲁大学的马丁·桑德斯(Martin Saunders)领导的一个小组首先采用加热的方法将较小的惰性气体原子氦和氖等加入巴基球内。他们通过加热破坏 C<sub>60</sub> 分子中连接邻近原子的一个键，使氦或氖原子通过巴基球上开着的窗口进入 C<sub>60</sub> 中心，当温度降低时 C<sub>60</sub> 重新封闭，这些惰性气体原子便被封装在 C<sub>60</sub> 空腔内。对于一些较小的原子(如氦)，人们可以通过加速使其直接穿过碳壁注入 C<sub>60</sub> 笼中；而对较重的原子，可以采用激光蒸发的方法使 C<sub>60</sub> 分子打开其笼，将一些像镧和钪那样的原子掺入其中，然后重新关闭，形成金属富勒烯(metallofullerite)。巴基球似乎具有一个十分独特的性质，一般情况下，大多数分子在高强度激光束作用下会发生分解，而巴基球只是打开其笼，变大变小或掺入其他原子，然后重新关闭。据报道，美国海军研究实验室的麦克埃瓦尼(Stephen W. McElvany)就成功地用激光蒸发法使巴基球打开其笼，将 1~2 个钪原子掺入其中。用电弧放电或激光蒸发法可得到 C<sub>60</sub> 的各种金属富勒烯 M@C<sub>60</sub> (M=La, Y, Sc, Ni, K, Rb, Cs 等，符号@表示 M 原子位于 C<sub>60</sub> 笼内)。理论研究表明，由于 C<sub>60</sub> 得到电子能力较强，金属原子的外层电子都转移到 C<sub>60</sub> 球上，从而使金属富勒烯具有与 C<sub>60</sub> 不同的导电性质。

采用激光蒸发石墨-金属复合棒技术可合成宏观量的金属富勒烯 La@C<sub>n</sub>

( $n=60, 70, 76$  和  $82$ )，用这种技术还可以得到笼内含 2 个和 3 个金属原子的复合物  $\text{La}_2@C_{82}$ ， $\text{Y}_2@C_{82}$  和  $\text{Sc}_3@C_{82}$ ，在  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  气氛中经碳电弧放电可得到大量的  $\text{Fe}@C_{60}$ 。同时，可包含在富勒烯笼内的原子种类也不断增加，一些像 CO 和 CN 这样的稀有气体分子也可装入富勒烯笼内，甚至巨型富勒烯的金属笼装物（碳原子数大于 100，内含 3~4 个 La 原子）也已经被发现，说明富勒烯的空腔是一个十分活跃的化学反应部位。对于巴基管，科学家也已经成功地打开其两端的碳原子封口，将一些像铅这样的元素填入其中，制成了具有纳米尺度的巴基细丝。

电子顺磁共振谱 (EPR) 和光电子谱 (XPS 及 UPS) 等技术表明，在金属富勒烯中金属原子和富勒烯笼之间存在电荷转移，如  $\text{La}@C_{82}$ ， $\text{Y}@C_{82}$  和  $\text{Sc}@C_{82}$  中，La, Y, Sc 原子分别将三个价电子转移到富勒烯笼上，形成  $3^+$  状态； $\text{U}@C_{82}$  中 U 呈  $4^+$  价态， $\text{Ca}@C_{60}$  中 Ca 呈  $2^+$  价态。理论计算还表明，金属原子的价态与其在富勒烯笼内的位置有关。富勒烯笼中元素的填入将改变富勒烯的物理化学性质，并具有重要的应用价值。特别是金属富勒烯，由于电荷转移，将改变富勒烯的电学性质。据认为，金属富勒烯中的一些可能具有面心立方  $C_{60}$  晶体分子间隙位置掺杂化合物那样的超导电性。由于稀土离子的 f 能级电子具有丰富的光学跃迁，因此稀土金属富勒烯有可能成为新型的激光材料，并可将其用于信息储存、光电子领域，以及用作非线性光学材料。在富勒烯笼中掺入极性分子，可成为一类新的铁电材料。根据富勒烯笼内组元的不同，笼装富勒烯可能具有其他方面的重要应用，据认为如能将 Li 原子注入  $C_{60}$  笼内，则这种物质可用于制造抗大气腐蚀的高效锂电池。也有人设想利用内生富勒烯的多种电子结构特征，用它来做分子器件。

金属填充的巴基管具有不寻常的力学和电学性质，这种纳米尺度，迄今世界上最细的丝可制成最坚韧的导线，由于其具有高抗张强度和高度热稳定性，可用于航天航空等高技术领域。如果金属富勒烯与巴基细丝的产生与分离技术得到解决，这里将是一片有着广阔前景的领域。

## 气体吸附

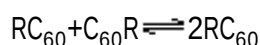
$C_{60}$  除了能在笼内装入其他原子外，它还能在其表面吸附气体分子。1992 年 1 月，美国桑迪亚国家实验室的阿辛克 (Roger A. Assink) 等人在研究巴基球晶体时，发现氧气分子渗入其中。进一步研究发现，巴基球只吸收体积适合的某些气体，如  $\text{N}_2$ ， $\text{O}_2$  等。在加压的条件下，每个巴基球可吸收多达 6 个氧气分子。研究人员还发现，气体分子在进入巴基球晶体后不久即开始逸出，但逸出速度不如进入速度快。氧气分子附加到  $C_{60}$  上后，可生成环氧化物而导致  $C_{60}$  氧化。 $C_{60}$  吸附  $\text{N}_2$  后可形成不同的产物。巴基球晶体有选择性地吸收某些种类气体的性质可能在工业上具有应用价值，如将其用作某些气体杂质的去除剂。科学家希望通过调节巴基球分子的大小及晶体结构，以控制巴基球晶体吸收气体的种类、数量和释放速度，达到应用目的。

气体分子附加到  $C_{60}$  上或与其反应后，还可以改变其性质。 $C_{60}$  固体本身是一种半导体，其电阻率相当高，近似于绝缘体。研究发现氧气分子加到  $C_{60}$  球上后对其电导和光电导均有重大影响，氧的作用可使它们的数值降低几个量

级.另外发现氧对  $C_{60}$  的聚合也会产生影响  $C_{60}$  与气体分子的作用为其应用开辟了新的方向.

## 二聚化

$C_{60}$  除了能与其他原子、分子或原子团反应外,  $C_{60}$  分子之间也能通过化学键连接起来形成聚合物.两个  $C_{60}$  分子或它们的复合物通过 C-C 键连接起来即产生二聚化反应.根据 C-C 键的不同,  $C_{60}$  的二聚化可分为强二聚化和弱二聚化.弱二聚化是指两个  $C_{60}$  分子之间由一个 C-C 单键连接,这种现象由莫顿 (J. R. Morton) 等用电子自旋共振 (ESR) 实验观察到.两个烃基加成的  $C_{60}$  复合物  $RC_{60}$  可以通过一个 C-C 单键结合起来形成二聚物  $2RC_{60}$  (图 4-5), 其化学过程可表示为



这种反应直到二聚物与  $RC_{60}$  复合物之间达到平衡, 其中二聚化键的强度与烃基原子团 R 的大小有很大关系.受空间大小效应的影响, 两个  $RC_{60}$  复合物是“头对头”地连接起来.

$C_{60}$  的强二聚化是指两个  $C_{60}$  分子直接结合起来, 形成新的分子团簇.  $C_{116}$  分子的形成是  $C_{60}$  强二聚化的典型例子.从  $C_{60}$  分子上去掉一个双键 (拿掉两个碳原子) 形成  $C_{58}$ , 相当于一个开口的  $C_{60}$ , 如图 4-6(a) 所示.  $C_{58}$  开口处的四个碳原子各有一个悬挂键, 正好与另一个  $C_{58}$  的四个碳原子“口对口”地连接起来, 形成  $C_{116}$  二聚物, 如图 4-6(b) 所示.这种结合由于是两个  $C_{58}$  通过 4 个 C-C 键相连接, 因此是强二聚化, 这种现象最先由美国亚利桑那大学的卡洛加 (D. Koruga) 所设想, 后来用扫描隧道显微镜 (STM) 观察到.与  $C_{60}$  一样,  $C_{58}$  分子不断转动和移动, 于是两个  $C_{58}$  分子自动结合起来形成  $C_{116}$  分子.

图 4-6

(a) 开口的  $C_{58}$  分子 (b) 两个  $C_{58}$  分子通过四个 C-C 键连接起来

研究表明  $C_{116}$  分子具有与晶态  $C_{60}$  相似的性质.在  $C_{60}$  分子上存在环电流 (主要是五边形环),  $C_{60}$  分子的转动应产生一个磁场, 但由于分子转动的取向无序, 固体  $C_{60}$  对外宏观上不显示磁性.而  $C_{116}$  分子由于不具有圆球结构, 限制了其转动的取向, 使其转动固定于某一方向, 因此将产生一个显著的磁场 (图 4-7). 另外, 还可以在  $C_{116}$  分子的笼子内外掺杂形成具有其他性质的化合物, 如果  $C_{116}$  能较大量制备, 富勒烯的应用将翻开新的一页, 其中包括磁性材料、超导、量子器件和分子电子学等方面.

图 4-7  $C_{116}$  的取向有序产生一个磁场

## 加成反应

$C_{60}$  分子上交替存在的单键和双键使其能很容易地打开其双键而与其他原子、分子或原子基团发生相互作用.这种反应显示十分丰富的化学内容,人们采用各种元素和有机基团获得了大量的  $C_{60}$  加成物.最先人们想到的是给  $C_{60}$  加氢或添加卤素原子,因为这些原子是显示  $\pm 1$  价的元素. $C_{60}$  容易与氢发生伯奇 (Birch) 还原反应,产物为  $C_{60}H_{36}$  和  $C_{60}H_{18}$ .加氢还原是可逆的,而且不改变  $C_{60}$  的分子构架. $C_{60}$  分子还可以与  $F_2$ ,  $Cl_2$  和  $Br_2$  等卤素气体双原子分子发生反应生成卤化物,即  $C_{60}+X_2 \rightarrow C_{60}X_2$ .伯奇特 (P. R. Birkett) 和克罗托等人将  $C_{60}$  溶液与  $Br_2$  反应,得到两种加溴的衍生物  $C_{60}Br_6$  和  $C_{60}Br_8$  (图 4-8),将  $C_{60}$  与纯溴反应可得到  $C_{60}Br_{24}$ . $C_{60}$  还能与  $Cl_2$  发生反应.英国苏塞克斯等大学的化学家成功地给  $C_{60}$  分子的每一个碳原子添加一个氟原子,得到一种完全氟化的  $C_{60}F_{60}$  (称“特氟隆球”).这种白色粉末状物质是一种超级耐高温材料,被认为是一种比  $C_{60}$  更好的润滑剂.由于氟原子封住了  $C_{60}$  球表面上所有能移动的电子,因此  $C_{60}F_{60}$  将比  $C_{60}$  更加稳定,可作为“分子滚珠”而广泛应用于高技术领域.

$C_{60}$  与各种有机基的反应则更加丰富多彩,并形成具有各种形状或特性的复合物,如通过偶极加成反应生成的聚合物,有“珍珠项链”式的,有“手镯”式的.1990 年末,霍金斯等人就是通过制备  $C_{60}$  的四氧化锇加成物阻止住  $C_{60}$  分子的转动,从而用 X 射线衍射实验第一次测定了  $C_{60}$  的分子结构.在  $C_{60}$  的金属配合物中,金属原子直接加到  $C_{60}$  球上,由于加入其他原子基团,形成一个超分子体系. $C_{60}$  金属配合物的应用前景已为人们所预见到,有人设想将铂等贵金属挂到  $C_{60}$  球上,从而做成高效催化剂.另外  $C_{60}$  的金属复合物还可能用于光电器件等方面.

图 4-8 加溴  $C_{60}$  的结构

(a) $C_{60}Br_6$ 、(b) $C_{60}Br_8$

$C_{60}$  的加成反应是形成  $C_{60}$  衍生物的一个十分重要的方面,有着丰富的化学内涵.人们已将各种原子基团添加到  $C_{60}$  球上,形成众多的  $C_{60}$  加成复合物,使  $C_{60}$  成为最具化学多样性的分子之一.

### 聚合物与元素替代效应

富勒烯家族包含了众多的成员,尤其是具有与  $C_{60}$  相似结构的中空球状分子形成一个富勒烯分子系列,这些不同大小的分子之间是否存在某种联系及相互转换关系呢?美国加州大学的叶利兹安等人已经发现由较小的富勒烯分子(如  $C_{60}$ ,  $C_{70}$  等)发生聚合反应可以生成更大的分子.他用激光轰击富勒烯薄膜,使其内部的  $C_{60}$  和  $C_{70}$  蒸发,然后设法使它们发生相互碰撞,打开它们的笼,使它们像肥皂泡一样地聚合形成从  $C_{70}$  到  $C_{400}$  (甚至更大)的新富勒烯分子系列.这不仅为制备巨型富勒烯分子提供了行之有效的方法,而且说明富勒烯分子之间能发生聚合反应,有助于了解富勒烯的形成机制及它们之间的相互关系.

在金属—碳烯中,相当于用金属原子部分取代  $C_{20}$  中的碳原子得到稳定的金属-碳原子团簇分子.由 12 个五边形形成的  $C_{20}$  从化学键方面考虑似乎很

难保持稳定,而金属原子的部分替代正好满足了其结构稳定性的要求.对于本身具有稳定结构的  $C_{60}$  分子来说,是否可以用其他原子替代碳原子形成稳定的团簇呢?美国纽约州立大学的研究人员通过理论计算证明可以用 24 个硼原子和 24 个氮原子替代  $C_{60}$  中的 48 个碳原子,形成新的团簇分子——碳硼氮球(CBNball).这种分子的每个五边形包含了 2 个硼原子,2 个氮原子和 1 个碳原子,如图 4-9 所示.研究者从理论上推断,这种碳硼氮球在许多方面与巴基球相似,而且比巴基球更稳定.他们进一步指出,由 30 个硼原子和 30 个氮原子取代  $C_{60}$  分子中的所有碳原子形成的分子——硼氮球(BNball)也应该是稳定的.这些设想引起了人们的关注,科学家正试图从实验上合成这种碳硼氮球.

图 4-9 碳硼氮球的分子结构,其中白球表示氮原子  
带阴影的球表示硼原子,黑球表示碳  
原子,每个五圆环由 2 个氮原子、  
2 个用原子和 1 个碳原子组成.

$C_{60}$  的化学修饰是一个十分丰富的研究领域,是富勒烯比学的一个重要的研究方向.富勒烯的衍生物为富勒烯的应用开辟了广阔的前景,这些性能优异的新材料很可能在未来的科技领域大显身手,造福于人类.

## 第五章 掺杂 $C_{60}$ 化合物及其超导电性

20 世纪初, 超导电性的发现是物理学发展史上最引人注目的事件之一, 几十年来人们一直致力于探索更高转变温度的超导体并试图解开神秘的超导之谜. 1986 年氧化物高温超导体的出现开辟了超导研究的新纪元, 诞生了具有液氮温区的高临界温度超导体, 翻开了超导研究史上新的一页. 1991 年, 在这场高温超导研究竞赛的硝烟中, 诞生了一类崭新的有机化合物分子超导体, 并由于其具有相对较高的转变温度和众多良好的超导性质引起了人们的广泛关注. 掺杂  $C_{60}$  化合物超导体的出现使  $C_{60}$  成为名副其实的“明星分子”, 并促使本已很热的超导研究再度升温.

### § 1 固体 $C_{60}$ 的点阵结构

固体  $C_{60}$  具有近似绝缘的导电性质, 实验和理论研究表明,  $C_{60}$  固体的价带与导带之间存在较大的能隙 ( $1.5 \sim 2.3\text{eV}$ ),  $C_{60}$  的最低未占据分子轨道 (LUMO) 为三重简并的  $t_{1u}$  态, 因此, 其他原子或原子集团到  $C_{60}$  分子上的电荷转移可能导致  $C_{60}$  固体导电性质的改变. 晶态  $C_{60}$  是一种范德瓦尔斯固体, 人们不仅能在  $C_{60}$  分子笼内装入或在其表面镶嵌其他原子或原子集团, 还可以通过向  $C_{60}$  固体的面心立方晶格间隙位置掺入其他原子, 形成掺杂  $C_{60}$  化合物. 到目前为止, 已经有相当多的元素被掺入  $C_{60}$  固体中, 其中包括一些无机分子 (如  $NH_3$ ), 并且在  $C_{60}$  的分子间隙位置还能形成原子集团.  $C_{60}$  间隙掺杂形成众多的化合物, 这些化合物存在不同的结构, 具有不同的性质, 其中最引人注目的性质是超导电性.

晶体中的原子或分子有规则地周期性重复排列, 根据晶体的宏观对称性, 晶格周期性用不同的点阵格子来表征. 由晶体学的知识可知, 共有 14 种不同的点阵格子 (称布拉格格子), 分属 7 个晶系. 如立方晶系中就包含了简单立方、体心立方和面心立方等结构. X 射线衍射实验表明, 常温下  $C_{60}$  分子堆积成面心立方的晶状固体 (图 5 - 1), 室温下点阵常数  $a=14.20\text{\AA}$ ,  $C_{60}$  分子之间为弱的范德瓦尔斯相互作用, 分子间最近 C-C 距离为  $2.9\text{\AA}$ . 因此  $C_{60}$  分子并不是非常紧密地堆积在一起的, 其面心立方点阵形成具有一定大小的正八面体和正四面体空隙, 可以填入别的原子或原子集团. 图 5 - 1 中 6 个面心的  $C_{60}$  分子即形成正八面体空隙, 由平移对称性可知, 2 个次近邻  $C_{60}$  分子连线 (相当于立方体的边) 的中点位置均为正八面体中心, 而每个  $C_{60}$  分子与其相邻的 3 个面心即形成正四面体空隙. 简单的分析即可

图 5-1 固体  $C_{60}$  的面心立方结构图中示出了一个正四面体和一个正八面体空隙位置

得出, 在面心立方结构的  $C_{60}$  固体中, 平均每个  $C_{60}$  分子包含了 1 个正八面体空隙和 2 个正四面体空隙. 如果在每个空隙位置分别掺入 1 个原子 A, 即形

---

在图 5 - 1 所取的原胞中, 中间是一个正八面体位置, 12 条边的中点也是其他正八面体中心, 但对于该

成  $A_3C_{60}$  化合物。 $C_{60}$  分子直径为  $7.1\text{\AA}$ ， $C_{60}$  固体面心立方结构的点阵常数  $a=14.20\text{\AA}$ ，形成正八面体和正四面体空隙的直径分别约为  $4.3\text{\AA}$  和  $2.3\text{\AA}$ ，能够容纳一些不太大的原子。由于正八面体和正四面体空隙的大小不同，各种元素原子的半径各异，使得形成的  $C_{60}$  化合物的成分、结构及性质也显示很大差别。由于掺杂原子的影响， $C_{60}$  分子可能偏离原来的面心立方堆积，在空间较大的八面体位置可填入多个原子或形成原子集团；随着温度的变化，这些化合物还可能发生结构相变。掺杂  $C_{60}$  化合物是否出现超导电性与掺杂原子种类、数量及化合物结构有密切关系， $C_{60}$  掺杂产生了各种结构及组分的化合物超导体。

---

原胞来说每个这样的正八面体位置只占  $1/4$ ，因此原胞中正八面体空隙的数目为  $2$ ，8 个顶角与其相邻 3 个面心形成正四面体空隙，且全部包含在该原胞中，因此正四面体空隙共有  $8$  个。在这个原胞中，顶角上的  $C_{60}$  分子只占  $1/8$ ，面心的  $C_{60}$  分子占  $1/2$ ，因此该原胞中包含的  $C_{60}$  分子个数是： $2$ ，这样  $C_{60}$  分子数与正八面体、正四面体空隙之比为  $4 : 8 = 1 : 2$ ，即平均每个  $C_{60}$  分子包含了一个八面体空隙和两个四面体空隙。

## § 2 掺杂 $C_{60}$ 化合物

固体  $C_{60}$  的晶体间隙位置掺杂是  $C_{60}$  物理的一个重要方面,使人感兴趣的是,一开始用碱金属掺杂形成的  $C_{60}$  化合物即显示超导电性,而且其临界温度高于所有的有机化合物分子超导体.实验研究很快揭示出一系列掺杂  $C_{60}$  超导体,它们的临界温度也不断提高.采用各种方法将各种原子或分子掺入  $C_{60}$  中,可以形成不同的化合物,这些化合物的不同性质尤其是导电性质与其结构和掺杂原子种类有着极为密切的关系,这些将为了了解这类超导体中超导电性的来源和机制提供有益的信息.

### 碱金属掺杂

人们最先采用的掺杂元素是碱金属,用碱金属蒸汽与  $C_{60}$  固体直接反应形成  $C_{60}$  化合物,因为  $C_{60}$  具有强烈得到电子的倾向,碱金属原子可以作为“施主”型杂质掺入  $C_{60}$  中.早期的研究表明,对于钾(K)、铷(Rb)、铯(Cs)等碱金属,在  $A_xC_{60}$  ( $A=K, Rb, Cs$ ) 化合物中存在三种稳定相:  $A_3C_{60}$ 、 $A_4C_{60}$  和  $A_6C_{60}$ , 其中  $A_3C_{60}$  仍保持与未掺杂时  $C_{60}$  类似的面心立方结构,  $A_4C_{60}$  为体心四方结构,  $A_6C_{60}$  为体心立方结构.  $A_3C_{60}$  常温下导电,温度降低时变为超导体,而  $A_4C_{60}$  和  $A_6C_{60}$  均为绝缘体.对于铯(Cs)掺杂,最初使用的气-固直接反应法被证明是不成功的,美国哈佛大学的克尔蒂(S. P. Keltly)等人用Cs的二元合金CsM (M为Hg, Tl或Bi)作掺杂剂制得Cs掺杂  $C_{60}$  化合物.在  $A_3C_{60}$  中,每个八面体和四面体位置均填充一个原子,由于Cs的原子半径较大,  $Cs_3C_{60}$  通常不是单相,有人发现超导的  $Cs_3C_{60}$  相呈现体心立方结构,其晶格常数和  $Cs_6C_{60}$  相差不多.另外, K、Rb、Cs掺杂的面心立方相  $RbC_{60}$ 、 $CsC_{60}$  也已经被发现,这些化合物的点阵常数小于  $C_{60}$ , K、Rb、Cs填充  $C_{60}$  的八面体间隙位置,实验研究表明,这些相具有反常的高温热稳定相.至今为止发现对于K、Rb、Cs掺杂,  $M_6C_{60}$  为最大掺杂相,而且这些离子半径稍大的碱金属原子差不多具有相同的掺杂性质.以Rb掺杂  $C_{60}$  为例,目前的结果可给出其相图如图5-2所示.表5.1给出K、Rb、Cs掺杂  $C_{60}$  化合物  $M_xC_{60}$  ( $x=0, 1, 2, 3, 4, 6$ ) 的结构及晶格常数.体心四方结构的  $M_4C_{60}$  相首先由弗莱明(R. M. Fleming)等人所发现,粉末衍射实验证明这种化合物属于空间群  $I4/mmm$ , 在这种结构中  $C_{60}$  分子为取向无序.而在体心立方的  $M_6C_{60}$  中,  $C_{60}$  分子取向有序.史蒂芬斯(P. W. Stephens)等用X射线衍射实验首先发现  $K_3C_{60}$  为面心立方结构,后来证实其他  $M_3C_{60}$  化合物均形成这种结构.

表 5.1  $M_xC_{60}$  化合物结构及晶格常数  
( $M=K, Rb, Cs, x=0, 1, 2, 3, 4, 6$ )

| 相                               | 结构   | a (Å)  | c (Å)  | c/a   |
|---------------------------------|------|--------|--------|-------|
| C <sub>60</sub>                 | 面心立方 | 14.20  |        | 1.0   |
| KC <sub>60</sub>                | 面心立方 | 14.07  |        | 1.0   |
| RbC <sub>60</sub>               | 面心立方 | 14.08  |        | 1.0   |
| CsC <sub>60</sub>               | 面心立方 | 14.12  |        | 1.0   |
| K <sub>3</sub> C <sub>60</sub>  | 面心立方 | 14.253 |        | 1.0   |
| Rb <sub>3</sub> C <sub>60</sub> | 面心立方 | 14.436 |        | 1.0   |
| K <sub>4</sub> C <sub>60</sub>  | 体心四方 | 11.886 | 10.774 | 0.906 |
| Rb <sub>4</sub> C <sub>60</sub> | 体心四方 | 11.962 | 11.022 | 0.921 |
| Cs <sub>4</sub> C <sub>60</sub> | 体心四方 | 12.057 | 11.443 | 0.949 |
| K <sub>6</sub> C <sub>60</sub>  | 体心立方 | 11.390 |        | 1.0   |
| Rb <sub>6</sub> C <sub>60</sub> | 体心立方 | 11.548 |        | 1.0   |
| Cs <sub>6</sub> C <sub>60</sub> | 体心立方 | 11.790 |        | 1.0   |

碱金属中原子半径较小的 Li 和 Na 原子表现出与 K, Rb, Cs 不同的掺杂性质, 引人注目的是, 至今尚未在 Li 和 Na 掺杂的 C<sub>60</sub> 化合物中发现超导电性. 在 Na<sub>x</sub>C<sub>60</sub> 化合物中已发现 Na<sub>2</sub>C<sub>60</sub>, Na<sub>3</sub>C<sub>60</sub>, Na<sub>6</sub>C<sub>60</sub> 和 Na<sub>11</sub>C<sub>60</sub> 等相, 它们都保持面心立方结构, C<sub>60</sub> 的四面体间隙均为 1 个 Na 原子所占据, 而八面体间隙位置分别为空位、填充 1 个 Na 原子及包含 Na<sub>4</sub> 和 Na<sub>9</sub> 原子团簇. Li 掺杂 C<sub>60</sub> 化合物 Li<sub>x</sub>C<sub>60</sub> 也已经在实验上被发现, 且 x=0.5, 2, 3, 4 和 12, 除 Li<sub>2</sub>C<sub>60</sub> 具有与 Na<sub>2</sub>C<sub>60</sub> 相同的结构外, 其他相的结构尚不清楚. Na<sub>3</sub>C<sub>60</sub> 与 K<sub>3</sub>C<sub>60</sub> 和 Rb<sub>3</sub>C<sub>60</sub> 有相同的结构, 其晶格常数 a=14.191Å, 根据临界温度与晶格常数的关系外推, Na<sub>3</sub>C<sub>60</sub> 应具有 Tc=

图 5-2 Rb 掺杂 C<sub>60</sub> 化合物的相图. 图中未标出 RbC<sub>60</sub> 及低温简单立方相

16K 的超导电性, 而实际上在 Na<sub>3</sub>C<sub>60</sub> 中没有观察到超导电性, 其原因有人归结为低温晶格畸变或八面体间隙 Na 的位置无序. 实验表明在 T=250K 时 Na<sub>3</sub>C<sub>60</sub> 发生相分离, 变成面心立方的 Na<sub>2</sub>C<sub>60</sub> 和 Na<sub>6</sub>C<sub>60</sub>, 后两者均不超导. Li 和 Na 掺杂 C<sub>60</sub> 化合物除了均不超导外, Li 和 Na 的掺杂浓度还显著大于 K、Rb 和 Cs. 由于在面心立方晶格中, 平均每个 C<sub>60</sub> 分子只有三个间隙位置, 使得 Na (或 Li) 的高掺杂 C<sub>60</sub> 化合物中出现另一个特殊现象, 即在 C<sub>60</sub> 的八面体间隙位置形成金属原子团簇. Na<sub>6</sub>C<sub>60</sub> 形成面心立方结构 (a=14.30Å), 而不像 Rb<sub>6</sub>C<sub>60</sub> 或 Cs<sub>6</sub>C<sub>60</sub> 那样为体心立方, 其中每一个四面体间隙填充一个 Na 原子, 在八面体位置则形成四面体结构的 Na<sub>4</sub> 团簇, 而且存在两种取向, 其 Na-Na 原子之间的距离约 2.8Å. 在 Na<sub>11</sub>C<sub>60</sub> 中, C<sub>60</sub> 的面心立方八面体位置形成一个体心立方结构的 Na<sub>9</sub> 原子团簇 (图 5-3), 这些原子团簇的存在有可能影响电荷转移, 由于 Na-Na 之间的共价相互作用, 这些团簇中的 Na 原子可能并非完全电离, 其电离程度将降低.

图 5-3 Na<sub>11</sub>C<sub>60</sub> 中八面体位置的 Na<sub>9</sub> 原子团簇

C<sub>60</sub> 固体和碱金属掺杂 C<sub>60</sub> 化合物的结构如图 5-4 所示, 其中大球表示

$C_{60}$  分子（顶角只画出  $C_{60}$  分子的 1/8），小球表示碱金属原子。

碱金属混合掺杂也能形成各种化合物，这些化合物显示出显著的离子大小效应，大的原子占据八面体位置，而小原子则填充在四面体间隙。 $Na$  可与  $K$ ， $Rb$ ， $Cs$  混合掺杂形成晶格常数小于  $C_{60}$  的化合物  $Na_2MC_{60}$ ，它们都保持面心立方结构且都是超导体。另外， $Li_2CsC_{60}$ ， $K_2RbC_{60}$ ，

图 5-4  $C_{60}$  及碱金属掺杂  $C_{60}$  化合物  $AxC_{60}$  的结构，其中  
大球代表  $C_{60}$  分子，小球表示碱金属原子

$Rb_2CsC_{60}$ ， $RbCs_2C_{60}$  等都是面心立方结构的超导体。一般说来，碱金属掺杂可形成通式为  $M_{3-x}M'_xC_{60}$  的三元化合物，甚至是更多碱金属的混合掺杂相。这些化合物均为面心立方结构，它们中绝大多数都超导，并且超导临界温度随化合物晶格常数的增大而增加。

固体  $C_{60}$  在空气中异常稳定，掺入碱金属后，由于碱金属易氧化及易与空气中的水汽反应，因此掺杂  $C_{60}$  化合物很不稳定。碱金属掺杂  $C_{60}$  须在高真空或惰性气体环境下制备和研究，这不仅对实验条件提出了较高要求，而且为其应用带来一定的影响。

### 碱土金属化合物

二价碱土金属掺入  $C_{60}$  中具有与碱金属相似的性质。较小的原子  $Mg$  与  $C_{60}$  形成的化合物  $Mg_xC_{60}$  呈绝缘导电性，而  $Ca_xC_{60}$ ， $Sr_xC_{60}$  和  $Ba_xC_{60}$  等均为金属性质。科顿（A. R. Kortan）等首先在  $Ca_5C_{60}$  中发现  $T_c=8.4K$  的超导电性，这种化合物为面心立方结构，有人设想  $Ca_5C_{60}$  与  $Na_5C_{60}$  具有类似的结构， $C_{60}$  的四面体间隙只有一半被  $Ca$  离子占据，而八面体位置包含了一个四面体的  $Ca_4$  团簇。随后科顿等人又在  $Ba_6C_{60}$  中发现转变温度约  $7K$  的超导电性。这种化合物为体心立方结构，晶格常数  $a=11.171\text{\AA}$ 。碱土金属掺杂  $C_{60}$  化合物的结构和电荷转移情况尚待进一步研究。

### 空穴掺杂

碱金属和碱土金属容易失去最外层电子，由于  $C_{60}$  分子具有接受电子的能力，这些金属的外层电子转移到  $C_{60}$  球上，从而改变  $C_{60}$  的导电性质。这些金属掺杂  $C_{60}$  化合物可称之为“电子型掺杂”。除了电子掺杂外，许多人还尝试空穴掺杂，主要是采用得到电子能力较强的卤素。有人还从理论上计算出卤素掺杂的  $C_{60}$  化合物呈现临界温度较高（ $T_c \sim 45K$ ）的超导电性。目前成功地掺入  $C_{60}$  中的卤素是碘。

采用碘蒸汽与纯  $C_{60}$  反应可制得一种碘掺杂  $C_{60}$  化合物  $C_{60}I_4$ 。穆斯堡尔谱测量结果表明在  $C_{60}$  与  $I$  之间没有电荷转移，这是第一个发现的在  $C_{60}$  与掺杂原子之间没有电荷转移的化合物，直到  $4K$  以下这种化合物中仍未观察到超导电性。 $C_{60}I_4$  呈简单六角结构，如图 5-5 所示，碘分子嵌入在

图 5-5  $C_{60}I_4$  化合物的结构白球代表  $C_{60}$  分子，黑球为碘分子  
两层  $C_{60}$  之间，类似于一阶石墨嵌入化合物的结构. 还有人采用相同的方法得到一种正交晶系的碘掺杂  $C_{60}$  化合物，其组分大约为  $C_{60}I_{1.6}$ ，这些碘掺杂  $C_{60}$  化合物均不超导.

### 加入氨分子

固体  $C_{60}$  晶格的八面体空隙大于所有的阳离子体积，而且像钙或碱金属形成的原子团簇可以填充在八面体位置，于是人们想到是否可将小的分子掺入  $C_{60}$  中. 美国贝尔实验室的研究人员成功地给  $C_{60}$  化合物添加了氨分子，他们首先尝试了  $(CH_3)_4N^+$  离子，失败后他们转向无机分子  $NH_3$ ，用氨气与  $A_3C_{60}$  化合物反应. 在  $Na_2CsC_{60}$  中加入氨后形成  $(NH_3)_4Na_2CsC_{60}$  化合物，这种化合物仍保持面心立方结构，相当于给  $Na_2CsC_{60}$  的每一个八面体位置增加 4 个  $NH_3$  分子，这 4 个氨分子以  $Cs^+$  离子为中心形成一个四面体结

图 5-6  $(NH_3)_4Na_2CsC_{60}$  化合物的结构， $C_{60}$  的八面体位置包含了正四面体的  $Cs(NH_3)_4$  原子团

构 (图 5-6). 由于氨分子的加入，这种化合物的晶格常数增大，由  $Na_2CsC_{60}$  的  $14.132\text{\AA}$  变为  $(NH_3)_4Na_2CsC_{60}$  的  $14.473\text{\AA}$ ，同时超导临界温度提高约  $20\text{K}$ ，由  $Na_2CsC_{60}$  的  $10.5\text{K}$  变为  $(NH_3)_4Na_2CsC_{60}$  的  $29.6\text{K}$ ，氨分子加入后只是用来扩展晶格而不参与电荷转移. 他们将  $NH_3$  分子掺入  $K_3C_{60}$  中形成  $(NH_3)K_3C_{60}$  化合物，在每个八面体位置包含了一个  $K$  原子和一个  $NH_3$  分子. 由于产生正交畸变，在这种化合物中超导电性消失，显示出超导电性的发生与化合物结构有较为密切的关系.

掺杂  $C_{60}$  化合物中超导电性的发现吸引人们对  $C_{60}$  的掺杂进行广泛深入的研究. 除碱金属和碱土金属外，其他像铯和锡那样的元素都已掺入  $C_{60}$  中. 除卤素外，一些非金属元素 (如氮) 和别的元素混合掺杂也已经观察到临界温度较高的超导电性，多种元素混合掺杂得到更为复杂的多元化合物，它们的结构还有待进一步研究. 大的有机分子掺入  $C_{60}$  中也能极大地改变  $C_{60}$  的性质，而且看来这是化学中一个有前途的研究方向. 掺杂  $C_{60}$  化合物除了显示超导电性外，还有其他一些重要的性质，采用不同元素、通过不同掺杂方法有望获得更高临界温度的超导体，这是一个引人入胜的方向. 研究  $C_{60}$  化合物的掺杂原子种类、化合物结构以及电荷输运与超导电性的关系将为探索这类化合物中超导电性的来源和机制提供有益的信息. 可以预计经过适当掺杂的  $C_{60}$  化合物的特殊性质将是富勒烯材料走上应用的重要方向.

### § 3 超导新星

掺杂  $C_{60}$  化合物超导体的发现是超导领域的又一重大成果，也是使  $C_{60}$  为世人所瞩目的一个重要原因。与 1986 年掀起的波澜壮阔的氧化物高温超导体的研究相比， $C_{60}$  化合物超导体同样是激动人心的。这不仅因为掺杂  $C_{60}$  超导体的临界温度记录不断被刷新，更重要的是这类崭新的有机分子超导体具有一些优异的超导性质，因而在实际应用方面具有潜力。

#### 超导历史

1911 年荷兰莱顿大学的物理学家卡末林·昂尼斯 (Kamerlingh Onnes) 首先发现汞在低温下显示超导电性，拉开了超导研究的序幕。此后新的超导体不断涌现，超导体的种类和数量不断增加，迄今超导体的总数已超过 5000 种。早期以研究元素超导体为主，主要是金属元素超导体，其后开始研究合金和金属碳（氮）化物，临界温度逐步提高。到 1973 年，发现了一系列  $A_{15}$  型结构的超导体和三元系超导体，当时  $Nb_3Ge$  超导体的临界温度达到 23.2K，为  $T_c$  的最高记录，此后这一温度一直保持了 13 年。这一时期超导临界温度的提高处于相对停滞状态，但在此期间又发现了一系列非常规超导体，并在 1980 年发现了有机化合物超导体，迄今这种超导体总数已达 30 种左右，但其临界温度均较低 ( $T_c < 10K$ )。

1986 年，贝德诺尔茨和米勒的划时代发现唤醒了沉寂多年的超导研究，很快人们在这种氧化物超导体中第一次实现了液氮温区的高温超导，带来了历史性的飞跃。其后的研究诞生了一系列氧化物超导体，其临界温度不断提高。除贝德诺尔茨和米勒首先发现的镧系外，1987 年初，美国休斯敦大学的朱经武小组和中国科学院物理所的赵忠贤等人各自独立制备出 Y-Ba-Cu-O 超导体，其临界温度大于 90K，是第一个发现的临界温度在液氮（77K）之上的超导体。后来法国的米切尔 (C. Michel) 发现了第三类高温超导体 Bi-Sr-Cu-O，再后来又有人将 Ca 掺入其中，得到 Bi-Sr-Ca-Cu-O 超导体，首次使氧化物超导体的零电阻温度突破 100K 大关。1988 年，美国的荷曼和盛正直等人又发现了 TI 系高温超导体，将超导临界温度提高到当时公认的最高记录 125K。此后虽然大量的工作集中于这类超导体物性及超导机制的研究，但进一步提高临界温度仍然是高温超导研究的重要方面。最近瑞士苏黎世的希林 (A. Schilling) 等发现在 Hg-Ba-Ca-Cu-O 超导体中， $T_c$  大约为 133K，使高温超导临界温度取得新的突破，朱经武等人用加压的方法在这类超导体的 Hg—1223 相中观察到  $T_c > 150K$  的超导电性。甚至还有人报道了具有更高临界温度的超导体，显示这类氧化物超导体的临界温度尚处在不断提高之中。

1991 年 4 月，美国电报电话公司贝尔实验室的赫巴德 (A. F. Hebard) 在钾掺杂的  $K_3C_{60}$  中发现  $T_c=18K$  的超导电性，其临界温度超过了所有的有机化合物超导体，更远远高于石墨掺杂化合物 (GIC) 的超导转变温度 ( $T_c \sim 1K$ )。随后罗塞斯基 (M. J. Rosseinsky) 和霍尔茨 (K. Holczer) 等各自独立报道当用 Rb 代替 K 掺杂时， $C_{60}$  化合物的超导临界温度分别上升到 28K 和 30K，其后掺杂  $C_{60}$  化合物超导体不断涌现，临界温度不断提高，一类新的基于  $C_{60}$  的化合物超导体诞生了。对此，有人不禁感叹：假如这一发现是在 1986 年，

那么 1987 年诺贝尔物理奖的得主将是谁呢？

C<sub>60</sub> 系超导体

1991 年赫巴德等人首先在钾掺杂的 C<sub>60</sub> 化合物中发现超导电性是超导领域和 C<sub>60</sub> 研究的重大突破，并由此奠定了 C<sub>60</sub> 分子的明星地位.随后的研究发现了一系列碱金属掺杂的超导体,包括 M<sub>3</sub>C<sub>60</sub> 和混合掺杂的 M<sub>x</sub>M'<sub>3-x</sub>C<sub>60</sub> 化合物.采用其他金属与碱金属混合掺杂获得了更高转变温度的超导体.曾经有人报道用 Rb-Tl 合金掺杂得到在 Rb<sub>2.7</sub>Tl<sub>2.2</sub>C<sub>60</sub> 中 T<sub>c</sub>=45K 的超导电性；对于 RbTi<sub>2</sub>C<sub>60</sub>, T<sub>c</sub>=48K.碱土金属 Ca、Sr、Ba 掺杂均显示超导电性，其临界温度稍低.另外，将氨分子掺入 Na<sub>2</sub>CsC<sub>60</sub> 中使晶格扩展，得到一种临界温度更高的超导体(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Na<sub>2</sub>CsC<sub>60</sub>.Li 和 Na 单独掺杂形成的化合物不超导，它们可以和其他碱金属混合掺杂形成晶格常数小于 C<sub>60</sub> 的超导化合物.由此可见 C<sub>60</sub> 化合物超导体的临界温度呈现不断提高的趋势，而且有望发现更多其他富勒烯掺杂的化合物超导体，从而形成一个新的有机分子化合物超导家族.

我们将迄今已报道的 C<sub>60</sub> 化合物超导体的结构及超导临界温度列于表 5.2.从表中可以看到，不同的掺杂原子以及不同结构的化合物均呈现超导电性,显示富勒烯化合物超导体十分丰富的物理内容.在人们对超导电性越来越感兴趣的今天，这是一个前景十分广阔的领域.当然这方面的研究还刚起步，许多问题仍有待确证和进一步探索.

表 5.2 C<sub>60</sub> 化合物超导体的结构与临界温度

| 化合物                                                               | 结构   | a ( Å ) | T <sub>c</sub> ( K ) |
|-------------------------------------------------------------------|------|---------|----------------------|
| K <sub>3</sub> C <sub>60</sub>                                    | 面心立方 | 14.253  | 19.3                 |
| Rb <sub>3</sub> C <sub>60</sub>                                   | 面心立方 | 14.438  | 30                   |
| Cs <sub>x</sub> C <sub>60</sub> ( x=1.2 ~ 3 )                     | —    | —       | 30                   |
| Rb <sub>2</sub> KC <sub>60</sub>                                  | 面心立方 | 14.323  | 27                   |
| RbK <sub>2</sub> C <sub>60</sub>                                  | 面心立方 | 14.243  | 23                   |
| RbCs <sub>2</sub> C <sub>60</sub>                                 | 面心立方 | 14.555  | 33                   |
| Rb <sub>2</sub> CsC <sub>60</sub>                                 | 面心立方 | 14.431  | 31                   |
| K <sub>2</sub> CsC <sub>60</sub>                                  | 面心立方 | 14.292  | 24                   |
| Li <sub>2</sub> CsC <sub>60</sub>                                 | 面心立方 | 14.120  | 12                   |
| Na <sub>2</sub> RbC <sub>60</sub>                                 | 面心立方 | 14.028  | 2.5                  |
| Na <sub>2</sub> CsC <sub>60</sub>                                 | 面心立方 | 14.13   | 12                   |
| Ca <sub>5</sub> C <sub>60</sub>                                   | 简单立方 | 11.01   | 8.4                  |
| Ba <sub>6</sub> C <sub>60</sub>                                   | 体心立方 | 14.171  | 7                    |
| (NH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> Na <sub>2</sub> CsC <sub>60</sub> | 面心立方 | 14.473  | 29.6                 |

超导性质

在掺杂 C<sub>60</sub> 化合物中，A<sub>3</sub>C<sub>60</sub> (A 为碱金属或它们的混合) 是一类常见的超

导体，这类化合物均保持面心立方结构，对应面心立方结构的  $C_{60}$  固体的每个四面体和八面体空隙位置均为一个原子所占据，这一点最早由史蒂芬斯对  $K_3C_{60}$  的 X 射线衍射实验所证实，如图 5 - 7 所示. 实验研究表明，这类超导体的临界温度随化合物晶格常数的增加而增大，并近似呈线性关系，图 5 - 8 给出不同  $A_3C_{60}$  化合物的  $T_c$  与其晶格常数  $a$  之间的关系，图 5 - 9 是同一种  $A_3C_{60}$  化

图 5-7  $K_3C_{60}$  的结构，其中白球和带阴影的球分别表

示四面体和八面体位置的 K 原子.

合物在不同压强下临界温度与晶格常数的变化关系，可以看出， $A_3C_{60}$  化合物超导体的临界温度随化合物晶格常数近似线性增加的规律. 由于碱金属的相互替代不改变载流子浓度，因此  $T_c$  的提高与载流子浓度无关，表现出一种独特的化学压力效应.

$A_3C_{60}$  化合物的超导性质已经得到了初步研究，霍尔茨等测量了  $K_3C_{60}$  上临界场和下临界场的温度关系，用外推法得到  $T=0K$  时的上临界场  $H_{c2}(0)=49$  特，下临界场  $H_{c1}(0)=132$  特，表明  $K_3C_{60}$  是强 类超导体，并且估算得磁场穿透深度  $\lambda=2400\text{\AA}$ ，超导相干长度  $\xi=26$  埃，超导临界电流密度  $J_c(T=5K, H=1T)=1.2 \times 10^5 A/cm^2$ ，可以看到  $K_3C_{60}$  的  $J_c$  和  $H_{c2}$  值都相当高. 用扫描隧道显微镜

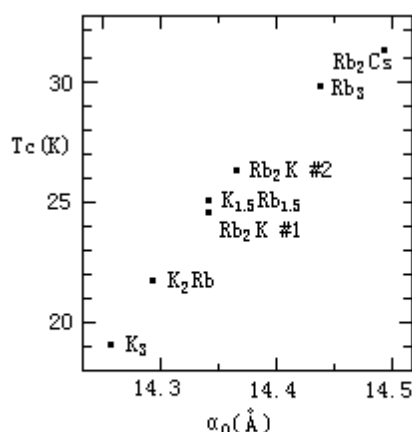


图5-8  $A_3C_{60}$  化合物 (A为碱金属或它们的混合) 超导转变温度与化合物晶格常数的关系

(STM) 的隧道谱测得  $Rb_3C_{60}$  在  $T=4.2K$  时的超导能隙  $\Delta=6.6 \pm 0.4 meV$ ，对应约化能隙  $2\Delta/k_B T_c=5.3$ ，显著大于 BCS 弱耦合理论预言的约化能隙值 3.53. 其他实验给出的能隙值不尽相同，远红外反射测量估测出  $Rb_3C_{60}$  的能隙  $2\Delta=(3 \sim 5) k_B T_c$ . 有人采用  $\mu$  介子自旋弛豫 ( $\mu SR$ ) 方法测量了  $K_3C_{60}$  中的磁场穿透深度  $\lambda$ ，从  $\lambda$  和  $\mu$  介子自旋弛豫率的温度关系证明超导能隙各向同性，并估计费米温度  $T_F=470K$ .

掺杂  $C_{60}$  超导体具有较高的  $T_c$ ， $H_{c2}$  和  $J_c$  值，物理性质上表现为各向同性，材料易于加工，显示出作为实用化超导材料的潜在应用前景.

图 5-9  $A_3C_{60}$  化合物在不同压强下临界温度与点阵常数的关系

□代表  $A_3C_{60}$  化合物在一个大气压下的情况

### 同位素效应

在历史上，传统金属超导体中的同位素效应对于人们了解这类超导体中超导电性的机制起了重要作用，人们由此认识到这些材料的超导电性来源于电子—声子相互作用，并在此基础上成功地发展了超导电性的微观模型—BCS理论。超导体的同位素效应由下式给出

$$T_c \propto M^{-\alpha}$$

其中  $M$  为同位素质量，对大多数材料， $\alpha \lesssim 0.5$ 。对于掺杂  $C_{60}$  超导体，美国贝尔实验室的拉米雷兹 (A. P. Ramirez) 等发现在  $Rb_3C_{60}$  中当用  $(75 \pm 5)\%$  的  $^{13}C$  替代  $^{12}C$  时  $T_c$  减小  $(0.65 \pm 0.10) K$ ，对应的  $\alpha = 0.37$ ，小于 BCS 理论的  $\alpha$  值 0.5。陈家春 (C. C. Chen) 等采用同位素完全替代方法得到  $\alpha \approx 0.3$ ，此外还有其他一些实验结果。有人认为这类超导体同位素效应导致  $T_c$  的变化是由于点阵常数的改变引起的，但实验上很难观察到晶格常数的这种微小变化。同位素效应的发现既有助于深入探索这类超导体中超导电性的来源和机制，又提出了一系列新的问题。

## § 4 超导之谜

氧化物高温超导体由于具有较高的临界温度一直为世人所瞩目,这类超导体的超导机制是一开始就摆在人们面前的问题.经过几年的努力,高温超导理论虽然取得了一些进展,但目前尚处于一种百家争鸣的状态,还没有一个统一完整的理论.对于掺杂  $C_{60}$  超导体,其超导电性的来源和机制同样是一个未解之谜.虽然这类超导体在结构上比氧化物超导体简单,也有人提出各种理论模型予以解释,但这些理论都还不能全面合理地说明掺杂  $C_{60}$  超导体中的一系列实验现象,因而都不是成熟的理论.对于这类超导体中超导电性的来源,目前存在着几种不同的观点.

在掺杂  $C_{60}$  化合物的超导电性发现之后不久,许多人便采用常规的 BCS 理论来解释其转变温度随掺杂原子种类的变化,根据  $T_c$  与晶格常数的单调递增关系,认为费米面上的电子态密度  $N(E_F)$  决定着  $T_c$  的变化. $C_{60}$  的振动声子既有分子内的,也有分子间的,一般认为对电—声子耦合有贡献的主要是  $C_{60}$  分子内的切向振动,目前理论一般倾向于认为掺杂  $C_{60}$  是一种 BCS 型超导体.

至于掺杂  $C_{60}$  超导体是否属于 BCS 型的还存在着一些疑问. $C_{60}$  固体的能带具有窄带 ( $W=0.4\text{eV}$ ) 特征,光电子谱测得固体  $C_{60}$  的带隙约为  $2.3\text{eV}$ ,俄歇谱测得  $C_{60}$  分子上的库仑相互作用  $U$  约为  $1.6\text{eV}$ ,由于  $U \gg W$ ,因此有人认为掺杂  $C_{60}$  应是一个强关联系统.还有人认为掺杂  $C_{60}$  中包含 60 个  $\pi$  电子的多电子系统不应在单粒子图象下处理,电子关联效应起着关键作用.强电子关联效应导致电子间的相互吸引(配对),从而产生超导电性. $\text{Rb}_3C_{60}$  中的约化能隙显著大于 BCS 弱耦合理论预言值反映出这类超导体中存在着较强的电—声子相互作用,由于同位素效应的发现,并且由于其  $\alpha$  值与 BCS 理论有着很大的偏离,于是有人提出在电—声子理论框架下加上强关联修正.此外,还有人提出其他一些理论模型,如激子机制等.所有这些理论都还不能完全正确地解释这类超导体中超导电性的来源.

起初人们将  $A_3C_{60}$  化合物的超导电性归结为金属价电子对  $C_{60}$  LUMO 带的部分填充,因为 3 个价电子正好使  $C_{60}$  的  $t_{1u}$  带处于半满状态,但这种刚性带填充并不能完全解释碱金属掺杂化合物的导电性质.研究表明掺杂原子可能引起  $C_{60}$  电子结构的变化,掺杂  $C_{60}$  超导体的掺入原子种类、组分及化合物结构都存在着很大差别,对掺杂化合物的电子结构及电荷转移情况并未完全研究清楚,加之 Jahn-Teller 畸变及晶格不稳定等条件的影响,使掺杂  $C_{60}$  超导体的情况复杂化.深入了解这类化合物的超导机制尚需进一步探索其正常态及超导态性质,相信经过努力,人们定将揭开这类新奇的超导体中神秘的超导之谜.

## 第六章 富勒烯的应用前景

以  $C_{60}$  为代表的富勒烯家族以其独特的形状和良好的性质开辟了物理学、化学和材料科学中一个崭新的研究方向. 与有机化学中极常见的苯类似, 以  $C_{60}$  为代表的富勒烯形成了一类丰富多彩的有机化合物的基础. 在克拉茨奇默和霍夫曼等人首先制备出宏观数量的  $C_{60}$  以后, 科学家从实验上制备出大量的富勒烯衍生物并对其性质进行了广泛研究, 立即意识到这类新物质的巨大应用潜力. 富勒烯新材料的许多不寻常特性几乎都可以在现代科技和工业部门找到实际应用价值, 这正是人们对富勒烯或巴基球如此感兴趣的原因. 已经预见到富勒烯材料的应用是多方面的, 包括润滑剂、催化剂、研磨剂、高强度碳纤维、半导体、非线性光学器件、超导材料、光导体、高能电池、燃料、传感器、分子器件以及用于医学成像及治疗等方面, 如图 6-1 所示意. 这些富勒烯材料在许多高新科技领域的应用价值可能是关键性的和无法替代的, 富勒烯大量进入实用化必将带来材料技术的一场革命, 无疑具有重大而深远的意义.

图 6-1 富勒烯的可能应用示意图

### § 1 富勒烯物理性质的应用

润滑剂和研磨剂  $C_{60}$  具有特殊的圆球形状, 是所有分子中最圆的分子; 另外,  $C_{60}$  的结构使其具有特殊的稳定性. 在分子水平上, 单个  $C_{60}$  分子是异常坚硬的, 这使得  $C_{60}$  可能成为高级润滑剂的核心材料.  $C_{60}$  分子一出世, 就有人提议用它来作“分子滚珠”, 制成润滑剂. 将  $C_{60}$  完全氟化得到的  $C_{60}F_{60}$  是一种超级耐高温材料, 这种白色粉末状物质是比  $C_{60}$  更好的优良润滑剂, 可广泛应用于高技术领域. 另外,  $C_{60}$  分子的特殊形状和极强的抵抗外界压力的能力使其有希望转化成为一类新的超高硬度的研磨材料. 一种有希望的方法是将  $C_{60}$  直接转化为金刚石, 这可通过在室温下加高压来实现. 1992 年初, 法国格雷诺布尔 (Grenoble) 低温研究中心的雷古埃罗等人在英国《自然》杂志上报道, 通过在室温下对  $C_{60}$  分子施以压强达 200 亿帕的快速非静压, 可将其瞬间转化为大量人工钻石晶体. 雷古埃罗等已为这种由  $C_{60}$  快速有效生产金刚石的方法申请了专利, 这使得  $C_{60}$  可作为一种研磨材料而具有潜在应用价值, 人们可以采用爆炸或其他冲击波的方法对富勒烯施加高压, 生产出符合工业标准的低成本金刚石.

#### CVD 金刚石膜

富勒烯的另一潜在的应用是它们可作为金刚石薄膜生长的均匀成核位置而起重要作用. 富勒烯材料的独特性质之一是它们在较低温度下升华, 对于  $C_{60}$ , 其升华点大约是 600 , 这使得富勒烯在不规则形状表面上的气体沉积覆盖相对来说很容易实现. 另外, 由于富勒烯易溶于像苯和甲苯这样的极性有机分子溶剂, 因而可以在室温下将复杂表面直接浸于制备好的溶液中, 待溶

剂挥发后就留下一层富勒烯分子薄膜。

1992 年，美国西北大学的一个研究小组声称他们发现了一种用富勒烯结晶出金刚石薄膜的简单方法。他们使用包含  $C_{70}$  分子的富勒烯，先在硅表面形成富勒烯薄层，然后用带电粒子轰击它，导致有利于金刚石形成的分子结构，使用化学气相沉积 (CVD) 方法，通过天然气与氢气的混合气体，形成许多微小的金刚石。科学家预测，对这种方法加以改进也许能够生长出电子应用中所需要的类似大块单晶的金刚石薄膜，这将使得生长金刚石单晶的梦想成为现实。据说在多晶体生长中， $C_{70}$  的应用使得在硅表面衬底上金刚石的生成提高了 10 个量级。

金刚石薄膜在军事方面具有许多应用价值，如作为装甲车表面的抗冲击覆盖层，用于制成光学 (X 射线，粒子束) 窗口，半导体晶片，高硬度表面齿轮，金刚石-纤维合成材料，以及高温和防辐射电子器件等。

### 高强度碳纤维

1991 年日本电气公司的饭岛发现了一种管状碳——巴基管，巴基管具有独特的几何结构和奇妙的导电性质，同时具有高抗张强度和高度热稳定性。巴基管的这种特殊的电学和机械性能使其具有巨大的应用价值。今天，高性能纤维对于要求很高的强度-重量比的结构设计产生了革命性的影响，尤其是在需要耐高温，或者在能控制材料的电磁性能的应用领域。目前的石墨纤维已具有很高的强度、很强的柔韧性以及耐高温性能。巴基管材料具有高度的热稳定性和易变性，而且比目前的碳素纤维具有更大的抗张强度，加之其导电性能可由其结构加以调节，因而巴基管是一种比石墨纤维性能更优越的碳纤维，甚至还可能发展出强度更高、更轻巧的结构，这样使得巴基管可能在电子器件和航空、航天等空间技术领域具有巨大的应用价值。

1993 年，日本电气公司基础研究室的艾贾安和饭岛在细微的巴基管中填入了铅，从而制成了迄今世界上最细的丝，这种丝只有两三个原子那么粗，具有纳米尺度。有人推测这种巴基细丝可能在电子器件制造上得到应用。理论计算表明，巴基管可吸附大小适合其内径的任意分子。科学家希望通过改变石墨层片卷曲成管的方式等方法调节巴基管的直径，使其有选择性地吸收分子，从而改变其电子及机械性能。科学家正试图制成单晶巴基管，并用巴基管造出分子水平的微型零件用于医学或其它目的。富勒烯作为一种潜在的新碳素材料已得到普遍重视，其应用领域也将不断开拓。

### 高能轰击粒子

$C_{60}$  能够得到或失去电子形成离子，带电巴基球可以用作物理碰撞的高能轰击粒子。1992 年 9 月，法国奥塞 (Orsay) 核物理研究所与厄普撒拉 (Uppsala) 大学的研究人员用线性加速器将  $C_{60}$  离子加速至具有近 5000 万电子伏的能量。由于  $C_{60}$  离子的质量和体积均较大，高能  $C_{60}$  离子束轰击固体靶时不能穿透固体，而是停留在表浅的位置，从而将大量的能量施放在固体表面，可以使固体在加速的同时获得巨大的能量，有助于研究高能离子轰击固体靶时产生的物理变化。 $C_{60}$  离子轰击实验开创了物理碰撞研究的新领域。

另外， $C_{60}$  离子束还有可能在分子束诱发核聚变的研究中得到应用。

富勒烯及其衍生物物理性质的应用是多方面的。早在 1991 年，阿莱芒等人发现  $C_{60}$  络合物可以在没有金属存在的情况下表现出铁磁性特征，从而有希望开拓磁性记忆材料的一个新方向。用  $C_{60}$  还能在 CaAs 晶体基质上制成  $C_{60}$ - $K_3C_{60}$  异质结膜，并可将其用于微电子器件等方面。随着研究的深入，富勒烯独特的物理性质将为其应用开辟一个广阔的领域。

## § 2 富勒烯化学及其应用

### 富勒烯电化学

$C_{60}$  具有完美对称的足球结构, 反应在其电子能级上具有较高的简并度. 理论计算表明,  $C_{60}$  分子的电子能级简并度最高可达五重.  $C_{60}$  的最低未占据分子轨道 (LUMO) 是三重简并的  $t_{1u}$  态, 使得  $C_{60}$  具有很高的电负性, 它能够接受电子而形成带负电子的阴离子. 高度结构对称性与分子轨道简并度结合起来, 使得  $C_{60}$  分子具有非常丰富的氧化还原性质.

由于  $C_{60}$  分子具有较高的电离势 ( $C_{60}$  的第一电离能约为 7.6eV), 因此一般说来,  $C_{60}$  的电化氧化是较为困难的, 虽然也有人报道  $C_{60}$  和  $C_{70}$  的电化学不可逆氧化反应, 但更常见的是富勒烯的电化还原. 豪夫勒 (R. E. Haufler) 和斯莫利等首先采用循环伏安特性方法在溶液中产生了离子形式的  $C_{60}$ . 他们在实验中使用了玻璃状碳钮扣电池, 并用铂丝作为反电极.  $C_{60}$  进行的这个还原反应是可逆的, 显示出使用电化学方法生产稳定的“富勒烯化合物 (fulleride)”盐的可能性. 这可能导致新材料的发现, 并可能制成一类新的可充电电池.  $C_{70}$  和  $C_{60}$  的电化学行为几乎是相同的, 在合适的溶剂中  $C_{60}$  能够被还原成六价离子, 与理论预测的  $C_{60}$  能接受 6 个电子

形成抗磁性的  $C_{60}^{6-}$  离子是一致的. 通过选择溶剂和控制温度可形成稳定可逆的  $C_{60}^{n-}$  和  $C_{70}^{n-}$ . 富勒烯的高负电性形式可应用于电合成中, 并可能用于很困难的匀质大块化合物的还原中.

巴德 (A. J. Bard) 等首先进行了铂电极上  $C_{60}$  膜的电化学研究, 这种膜的电化学性质是较为复杂的, 并具有不可逆性. 查伯 (Y. Chabre) 等人采用全固态电化学电池和聚合物电解质成功地将锂掺入  $C_{60}$  中, 实验确定在连续加入电子过程中  $Li_xC_{60}$  中的  $x$  值为 0, 5, 2, 3, 4 和 12, 最后的 Li : C 的比例达到相当于  $Li_{12}C_{60}$  即  $LiC_5$ , 这是 Li 嵌入石墨化合物中的饱和值. 查伯等还研究了固态  $C_{60}$  电极上钠的电化学嵌入过程.  $C_{60}$  的固态电化学研究为生产掺杂富勒烯化合物提供了新的途径.

$C_{60}$  还容易发生电化学加氢反应.  $C_{60}$  电极能够通过氢而发生电化学充电反应, 而生成的  $C_{60}H_x$  可以以很高的效率放电. 富勒烯的伯奇 (Birch) 还原反应和催化氢化反应得到的产物很多, 有  $C_{60}H_{18}$ 、 $C_{60}H_{36}$ 、 $C_{60}H_{56}$  及完全氢化的  $C_{60}H_{60}$  等, 还有  $C_{70}$  的加氢产物  $C_{70}H_{46}$ . 富勒烯加氢化合物非常稳定, 具有广阔的应用前景. 利用它们能够安全地大量收集和储存氢的性质, 作为储存氢气的材料, 这可以应用在氢的纯化、吸收、氢燃烧发动机以及氢—空气燃料电池中. 富勒烯对氢气的存储和释放为研究氢的压缩、纯化、热泵以及制冷的新方法打开了大门.

加氢富勒烯是一种碳氢化合物, 可作为洁净的燃烧迅速的燃料, 有望作为火箭推进剂而用于航空航天领域. 另外, 利用加氢富勒烯储氢引起的化学及热力学性质, 制成可充电电池, 用来替代镍-镉 (Ni-Cd) 电池中的镉电极, 也可用来替代镍-金属氢化物电池中的金属氢化物以储存电能. 完全氢化的富勒烯能最大限度地存储能量. 从实验结果看, 一类新的无毒、轻便、高效的富

勒烯氢化物电池将很快问世。

## 催化剂

催化剂有着广泛的应用,如石油精炼和化学过程等方面.富勒烯可以作为一类新的催化剂材料的基础.斯莫利提出可以在富勒烯分子的中心空隙加入一些已知具有催化性能的金属原子,如铂(pt)、钯(pd)等,制成一类新的催化剂,在这种催化剂中,催化性原子被碳笼保护起来.

1992年,日本的研究人员用 $C_{60}$ 制成了一类含钯的高催化性能复合物,这是在室温下用 $C_{60}$ 的苯溶液与钯的络合物混合制成的,每个 $C_{60}$ 分子与6个钯原子配位.这是第一个发现的在分子水平上具有规则形状的催化剂载体,并且已发现它能在正常温度和压强下催化二苯乙炔的加氢反应;这也是第一个发现的由一种材料的数个原子组成的团簇催化化学反应,因为催化剂通常只在很大质量下才起作用.富勒烯还可以作为催化剂载体而与其他催化剂结合,催化其他的反应.假如其他类似以富勒烯为基础的催化剂也具有如此之高的催化活性,那么这些基于富勒烯的催化剂将在那些既需要高效率又要低质量或小体积的方面得到应用.

## 抗癌药物

美国亚特兰大埃莫里(Emory)大学医学院的病毒药物学家斯辛纳齐(R. F. Schinazi)和他的同事们发现,巴基球对一种关键性的HIV病毒酶有杀伤作用,而不伤害宿主细胞.HIV蛋白酶是一种导致艾滋病的病毒,巴基球能够抑制HIV的生长,使其对人类细胞失去感染作用.科学家认为,巴基球虽然不能用来治疗艾滋病,但它可能具有药用价值.这种富勒烯能够消除HIV病毒,阻止HIV蛋白酶的作用而不损害被感染的细胞本身,它在人类被HIV感染的三种免疫细胞中具有抗病毒能力,而且还对这种病毒的反向转录酶起作用,因此能够抑制HIV对细胞的感染.虽然目前巴基球还不能作为一种有用的药物,但这将是巴基球在生物学上的首次应用;而且科学家认为,富勒烯将为研究抗癌药物提供潜在而有趣的线索.

富勒烯具有十分丰富的化学内涵,富勒烯及其衍生物在化学方面的应用是十分广阔的.除作为催化剂载体、制成高能电池及抑制病毒外,还可以利用富勒烯能有选择性地吸收某些种类气体的性质,将其在工业上用作气体杂质的去除剂,此外还可以作为有机溶剂以及在医学上作为影像剂,这方面的前景是广阔的.

## § 3 富勒烯在电光学方面的应用

### 非线性光学器件

实验和理论研究表明,  $C_{60}$  和  $C_{70}$  等富勒烯都是良好的非线性光学材料,  $C_{60}/C_{70}$  混合物 ( $C_{70}$  约占 10%) 的非线性光学系数约为  $1.1 \times 10^{-9} \text{esu}$ ,  $C_{76}$  甚至还具有光偏振性. 富勒烯分子中不存在对非线性光学性能有干扰作用的碳—氢键和碳-氧键, 与其他非线性光学材料相比, 性能更加优越. 美国西北大学的研究者们发现  $C_{60}$  薄膜具有很高的二阶非线性光学系数, 显示出在非线性光学器件方面的应用价值.  $C_{60}$  薄膜具有很高的光学效率, 这一性质使得  $C_{60}$  在激光光学通信和光学计算机方面有着重要的潜在应用, 并有望在短期内付诸实现. 科学家还发现,  $C_{60}$  和  $C_{70}$  溶液可以作为光学限制器, 这种溶液只允许低强度的光通过, 当光强增强时, 溶液很快变得不透光, 其饱和阈值与其他任何已知的光学限制材料相比差不多或更好. 英国科学家还报道过, 富勒烯被多孔矿物质俘获并经蓝色激光照射后, 成为一种光致发光材料, 尽管这一工作尚没有在其他实验室内重复出来, 但揭示出它可能用来制作能发射任何频率光的激光器, 已经发现许多大的富勒烯分子具有手性特征, 这种手征性预示着非线性光学响应的可能. 生产和分离出大量的大富勒烯分子将在高阶非线性光学效应方面取得突破. 预计富勒烯作为一种良好的非线性光学材料可能很快投入应用.

### 光导体

光导材料是复印机、传真机和激光打印机的基本部分, 旧的光导材料使用硒作为感光剂, 现在较为先进的有机光导聚合物已经代替了硒材料. 美国杜邦公司的研究人员发现用 1% 的  $C_{60}$  (可能是  $C_{60}$  和  $C_{70}$  的混合物) 掺杂的 PVK 聚合物是一类全新的高性能光导体, 类似的产品已经应用于静电复印技术中. 这种光导材料具有良好的性质, 其图象分辨率相当或优于其他材料, 而寿命远远高于含硒材料, 其性能实际上已经可以与最好的商用光导体相比拟. 这使得掺杂富勒烯材料在印刷及光通信等方面将获得巨大的应用.

### 超导材料

掺杂  $C_{60}$  超导体的发现是超导领域的又一重大成果, 这种超导体具有相对较高的临界温度, 掺杂  $C_{60}$  超导体的临界温度不仅远远高于所有的有机分子超导体, 而且也大大高于以前发现的金属和合金超导体, 只比现在炙手可热的氧化物陶瓷超导体低.

如果掺杂  $C_{60}$  超导体的临界温度目前尚不能与高温氧化物超导体相比的话, 那么这种超导体在其他方面却具有许多更为优越的性质, 而这些性质都直接影响到超导体的实际应用. 富勒烯超导体最大的优点在于这种化合物容易加工成所需要的各种形状; 同时由于它们是三维分子超导体, 各向同性, 使得电流可以在各个方向均等地流动. 我们知道, 氧化物陶瓷超导体是一种层状材料, 表现为各向异性, 在每层平面内和与平面垂直的方向上导电性质不

同，同时这种陶瓷材料难于加工成线形或其他所需要的形状，给实际应用造成困难。同时，富勒烯化合物超导体还具有较高的临界磁场和临界电流密度，理论分析和一些实验结果显示，在更大的富勒烯分子掺杂化合物中可能大幅度提高超导临界温度。良好的性质和潜在的高临界温度为富勒烯超导体的应用创造了条件。

掺杂富勒烯超导体的可能应用包括磁悬浮列车，基于约瑟夫逊结和更新更快设计原理的高速计算机开关器件、长距离电力输送、超导发动机和发电机、作物理研究的大型磁铁（如超导超级对撞机）、超导计算机的电子屏蔽以及基于超导量子干涉器件（SQUID）的电子设备等方面。

掺杂的  $C_{60}$  化合物显示超导电性，理论计算已经证明，不掺杂的  $C_{60}$  是一种直接能隙半导体，由于  $C_{60}$  分子在其格点位置作高速无序自由转动，使  $C_{60}$  固体成为继 Si、Ge 和 GaAs 之后的又一种新型半导体材料。日本三菱电气公司的研究人员已经用  $C_{60}$  制成了一种新型富勒烯半导体。随着研究的深入，富勒烯及其衍生的材料走向应用已指日可待。

## 结束语

科学的脚步是不会停止的.巴基球从诞生到现在还不到 10 年时间,人们对足球烯家族的了解和认识还刚刚起步,其前程未可限量,关于足球烯的故事还远没有结束.从 1991 年  $C_{60}$  热兴起到现在,已经走过了激动人心的狂热期,现在摆在人们面前的是一系列新的问题:足球烯家族将向何处发展?掺杂足球烯超导体的临界温度是否能赶超氧化物超导体?足球烯产品何日能进入商业和工业品市场?自然界是否还存在其他未被认识的奥秘,而它们已存在了数亿年?这些问题都值得我们去思考.美丽的足球分子撒落人间,是自然的杰作,更是人类的鬼斧神工.巴基球及足球烯家族以其漂亮的形状和良好的性质引起了人们的极大兴趣,人们正努力认识这一全新家族并利用它来创造新的奇迹,把人们的许多梦想变成现实.很少有一类新分子的出现像巴基球这样激动人心.

这几年,关于巴基球的动人故事在到处传说,正如“一石激起千重浪”.有人为之魂牵梦系,也有人用惊奇的目光注视着巴基球,试图闯入这一新的“足球”天地.为使广大读者对这一全新的家族有所了解和认识,我撰写了这本小册子,将足球烯家族的诞生、分子结构和对称性、足球烯全家福、足球烯物理化学修饰、超导电性以及足球烯的应用前景等内容介绍给朋友们.倘若能起到抛砖引玉之作用,我将感到欣慰.鉴于  $C_{60}$  及足球烯家族是一个处在迅速发展之中的新领域,我只能将截止到现阶段关于足球烯的历史和研究现状介绍给读者.在写作过程中,李志涛同志帮助整理材料,严大东同志和曹志良同志对全文作了校对.谨向以上三位同志表示感谢.

真理只具有相对性,人们的认识正是在不断完善和深入的过程中发展前进的.让我们一起开创巴基球光明美好的明天吧,成功属于勇于探索、不断进取的人们!

