DOI: 10.11858/gywlxb.20261069

高温高压下的富勒烯

宋 静[1,2], 王 霖[2]

（1. 燕山大学理学院, 河北省微结构材料物理重点实验室, 河北 秦皇岛 066004;
2. 燕山大学材料科学与工程学院, 亚稳材料全国重点实验室, 高压科学中心, 河北 秦皇岛 066004）

摘要: 富勒烯（以 C_{60}/C_{70} 为代表）作为典型分子晶体碳同素异形体, 在高温高压（high temperature and high pressure, HTHP）条件下可经历由取向有序化、分子间初始成键到低维聚合、多维交联乃至笼结构塌缩与无定形化的一系列连续结构演化过程, 是连接“分子晶体碳”与“高密度共价碳网络”的重要桥梁。围绕富勒烯在压强-温度协同调控下的相变与聚合行为, 系统梳理了其面心立方→简单立方取向转变、二聚（典型 [2+2] 环加成）到一维链状聚合、二维层状聚合（四方/菱方等）以及可能的三维结构的形成机制与结构特征, 并讨论了不同加载路径和动力学因素对相区边界与产物有序度的影响。同时, 对 C_{70} 在分子各向异性驱动下更易出现的多路径竞争与无序化趋势进行对比总结, 进一步评述金属富勒烯以及溶剂化富勒烯等体系中客体分子对高温高压下富勒烯聚合路径以及物理性质的调控作用。最后, 结合富勒烯衍生 sp^3 富集超硬无定形碳及相关新型碳结构的研究进展, 展望了通过前驱体工程与多维度调控策略实现可设计高压碳材料的潜在研究方向。

关键词: 富勒烯; 高温高压; 聚合; 超硬材料; 新型碳材料

中图分类号: O521.2 **文献标志码:** A

从碳材料整体研究框架来看, 富勒烯是一类极具代表性的分子尺度碳同素异形体, 其独特之处在于同时具备分子晶体特征与向三维共价网络转变的潜在能力[1−2]。与石墨、金刚石等传统碳相不同, 富勒烯在常温常压下以弱范德华力维系分子间结合, 而在外加压强和温度作用下却能够发生显著的成键重构与结构演化, 使其成为研究碳在极端条件下相变行为的理想模型体系[3−11]。

近年来, 高压研究揭示了富勒烯在极端条件下的结构演化规律, 催生了新型碳材料的独特设计策略。高压主要通过压缩分子间距、增强分子轨道重叠为成键创造条件, 而高温则在克服动力学势垒、促进分子取向重排及共价键重构方面发挥关键作用[12−13]。自 20 世纪 90 年代首次在高压条件下观察到富勒烯聚合现象以来, 围绕其压强-温度相图的研究持续受到关注[13]。早期研究多集中于室温高压条件下的结构变化, 揭示了 C_{60} 分子从面心立方（face-centered cubic, fcc）结构向简单立方（simple cubic, sc）结构的取向转变以及初步的分子间成键行为[8, 12−16]。然而, 随后的研究逐渐认识到, 仅依靠压强往往难以获得结构高度有序或在卸压后稳定存在的新相[15, 17]。随着高温高压（high temperature and high pressure, HTHP）实验技术和原位表征手段的发展, 富勒烯在极端条件下的一系列连续而复杂的结构演化过程逐渐展现, 包括取向有序化、分子间共价成键、低维聚合、多维交联、笼结构塌缩以及高密度碳相的形成等[4,6]。在适当的温度区间内, 富勒烯不仅能够形成一维、二维乃至三维共价聚合物, 在更高温度和压强条件

* **收稿日期:** 2026-04-01; **修回日期:** 2026-05-10
基金项目: 国家自然科学基金（52288102, 52090020）; 河北省创新能力提升计划项目-高水平人才团队建设专项（225A1102D）
第一作者: 宋 静（2000—）, 女, 博士研究生, 主要从事高压物理实验研究. E-mail: songjing0006@163.com
通信作者: 王 霖（1977—）, 男, 博士, 教授, 主要从事材料结构与性能的高压调控研究. E-mail: linwang@ysu.edu.cn

下，还可能转化为富含 sp^3 键的超硬无定形碳材料，甚至在特定物理条件区间会出现金刚石或类金刚石相[14,18]。这些发现显著拓展了人们对碳相图的传统认识，使得富勒烯被视为连接分子晶体碳与超硬碳材料之间的重要结构桥梁，也为设计新型高性能碳材料提供了重要的结构依据和物理模型[19]。

因此，对高温高压下富勒烯结构演化规律的系统总结，不仅有助于深化理解分子晶体碳的相变机理，也为以富勒烯为前驱体设计新型高性能碳材料提供了实验基础和理论指导。与已有综述多侧重于 C_{60} 的高压相图或单一体系研究进展不同，本文在梳理高温高压下 C_{60} 取向转变、聚合及笼塌缩等过程的基础上，进一步引入 C_{70}、溶剂化富勒烯和金属富勒烯等体系进行对比，讨论分子构型、加载路径以及客体/内嵌组分对结构演化路径和产物稳定性的影响。首先从富勒烯的基本分子结构与常压物性出发，逐步展开其在高温高压条件下的取向转变、二聚与多维聚合行为，并进一步讨论其向无定形超硬碳及相关新型碳相转变的物理本质与潜在应用。

1　富勒烯的基本结构与性质

从分子结构层面来看，富勒烯最显著的特征在于其由 sp^2 杂化碳原子构成的封闭笼状拓扑结构，五元环的引入不可避免地在碳骨架中产生曲率，使分子整体偏离理想的平面 sp^2 构型[1]。这种曲率效应导致局域碳原子轨道发生一定程度的金字塔化，从而削弱了 π 键稳定性，增强了 σ 键成分[20]。这一结构特征使得富勒烯在化学反应性和力学响应上明显不同于平面石墨烯体系，也为其在高压条件下发生分子间成键提供了内在驱动力。

在晶体尺度上，富勒烯分子之间主要依靠范德华力相互作用形成分子晶体，其体模量较低、可压缩性较高[21–22]。这一“软分子晶体”特性使富勒烯在相对中低压强区间内即可发生显著的结构响应，为后续分子间共价成键提供了必要的空间条件。此外，C_{60} 晶体在常温常压下呈 fcc 排列，C_{60} 分子可在晶格内自由转动，呈现典型的塑性晶体特征[20]。

分子转动自由度在富勒烯的相变中具有重要意义。随着温度降低或压强升高，分子转动逐渐受到抑制，体系会发生取向有序化转变。这一转变虽然本身不涉及分子间共价键的形成，但却通过改变相邻分子之间双键的相对取向，为后续的环加成反应提供了几何基础。因此，取向有序化通常被视为富勒烯高压聚合过程的重要前奏。

在高压条件下，取向有序化往往与分子间距缩短同时发生，使得 C_{60} 分子间的 [6, 6] 双键更容易以特定方式相互对准[23–24]。这种几何匹配效应被认为是压强诱导聚合反应具有明显取向选择性的原因之一，也是不同聚合相（如一维、二维聚合物）在不同压强-温度窗口内形成的结构根源。

与传统的 sp^2 碳前驱体（如石墨或玻璃碳）相比，富勒烯在高温高压条件下表现出更为丰富且可调控的结构演化路径。一方面，其分子级别的笼状结构使得相变往往从明确的局域反应单元开始，具有较强的结构可追溯性；另一方面，笼状拓扑在发生塌缩或交联时，容易生成三维连通的碳网络，从而为形成高密度、富含 sp^3 键的碳相提供了可能性。正因如此，富勒烯常被视为连接“分子晶体碳”与“超硬块体碳材料”之间的重要中间态体系。理解其基本结构与常压物性，不仅是分析其高温高压相变行为的必要前提，也为后续讨论富勒烯的二聚、聚合及无定形化过程提供了清晰的物理起点。

2　高温高压下 C_{60} 的结构演化

在高温高压条件下，富勒烯晶体经历多种物相转变。C_{60} 在 0.4 GPa 左右可经历由 fcc 向 sc 的结构转变[23] 过程，并在更高压强下进一步无序化甚至向无定形碳转变[7–25]，这是由于外加压强导致分子间距缩减，从而增强相互作用并改变原始晶体对称性。研究表明，当压强超过 25 GPa 时 C_{60} 极易塌缩为无定形碳结构[26]。早期报道的大量实验证据显示，在高温高压条件下 C_{60} 可以形成不同的聚合物相，这些相具有不同的对称性和晶格参数。例如，在 1～9 GPa、500～800 K 范围内，C_{60} 可通过 [2+2] 环加成反应形成一维和二维聚合相，其中部分聚合结构在恢复常压后仍可稳定存在[15]；在更高温度条件下则可形成四方、菱方等更复杂晶体结构[27]。

迄今为止，已经利用了许多不同的策略来制备聚合富勒烯。化学反应可以将 C_{60} 笼以共价或超分子方式连接起来形成聚合结构，这些聚合相表现出丰富的结构、电化学和光物理性质等[28]。目前已知可用于制备新型聚合富勒烯的方法有压强和温度诱导聚合[8, 12, 29]、光辐照诱导聚合[30]、金属介导的电荷转移聚合[31]、电子束诱导聚合[32] 和等离子体诱导聚合[33–34]。

自从 1994 年发现高压下合成的聚合富勒烯以来，人们对聚合相的结构调控和聚合过程背后的物理机制产生了浓厚的兴趣[13, 35]，特别是压强和温度对聚合[36]、红外光谱（infrared spectroscopy, IR）和拉曼振动特性[37]、光致发光[38] 和磁性[39] 的影响进行了广泛的研究。近年来，针对不同的温度和压强下富勒烯的聚合研究取得了一系列进展。在不同的温度和压强条件下，原始 C_{60} 可发生丰富的不可逆聚合反应，如图 1 所示，C_{60} 聚合物具有正交、四方、菱形或三维聚合相。并且部分一维和二维聚合物相的单晶已被成功制备[17, 40–44]。在超高压强和温度下发现了 3D 聚合物，但是到目前为止还没有统一的晶体结构。

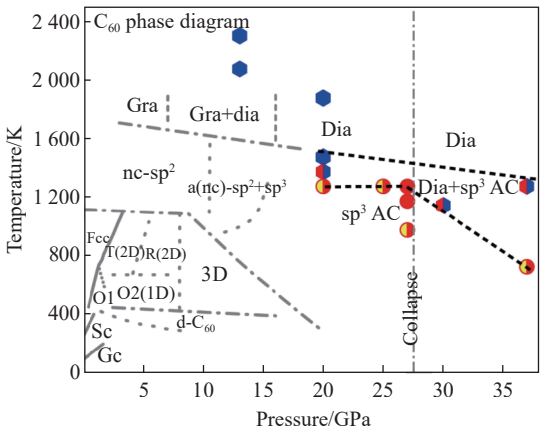


图 1　C_{60} 的压强-温度相图[4, 8]

Fig. 1　Pressure-temperature phase diagram of C_{60}[4, 8]

此外，单轴压缩条件下块体 C_{60} 结构转变研究为理解其高压非平衡演化提供了另一类重要信息。理论计算结果表明，C_{60} 在低温低压区保持为分子晶体，随着压强和温度的升高，可经历初始分子间成键到进一步向石墨化碳、sp^2/sp^3 混合无定形碳、sp^3 富集无定形碳乃至金刚石演化。其中，后续转变路径对温度尤为敏感，约 2 500 K 可视为石墨化路径与低温无定形化路径分化的重要界限。该结果说明，在非静水应力或路径依赖条件下，C_{60} 的结构演化并非简单连续塌缩，而是包含若干彼此竞争的中间结构和转变通道。需要指出的是，这一结构图对应的是单轴压缩和有限时间尺度下的非平衡模拟，不能直接等同于实验静水压相图。但其对于识别 C_{60} 在不同压强-温度窗口下可能出现的典型结构阶段具有重要启发意义。

从整体上看，富勒烯在高温高压条件下的结构演化并非单一路径，而是呈现出明显的分阶段、多分支特征。随着压强和温度的逐步升高，富勒烯晶体结构通常经历由分子取向转变、分子间初始成键、低维有序聚合到高维交联甚至碳笼坍塌的演化过程。不同 *p-T* 条件对应的结构单元、晶体对称性以及表现出来的物性都存在显著差异，这也是富勒烯高压相图一直处于完善过程中的重要原因之一。

在较低压强区间（0.4 GPa 以下）内，结构变化主要表现为分子层面的重排与取向有序化，此时分子内部骨架保持完整[45]；而在中等压强（0.4～9.0 GPa）和适当温度下，分子间开始形成稳定的共价键，体系从“分子晶体”逐渐过渡为“共价网络晶体”[24]；当压强（超过 9.5 GPa）、温度（900～1 000 K）进一步提高时，分子笼结构本身的稳定性被破坏，体系进入不可逆的塌缩和无定形化区域[7]；在室温下，25 GPa 以内更多还是可逆或部分可逆的聚合过程，而超过约 25 GPa 后，不可逆转变明显增强，进入笼破坏和无序化区域[46]。在单轴压缩条件下，理论计算表明（图 2），当温度低于 2 500 K 时，C_{60} 在 12～25 GPa 已进入以 sp^2 为主的无定形化区间，随后在 25～40 GPa 逐步转为 sp^2/sp^3 混合无定形碳，并在 40～50 GPa 以上形成以 sp^3 为主的高密度无定形碳[47]。

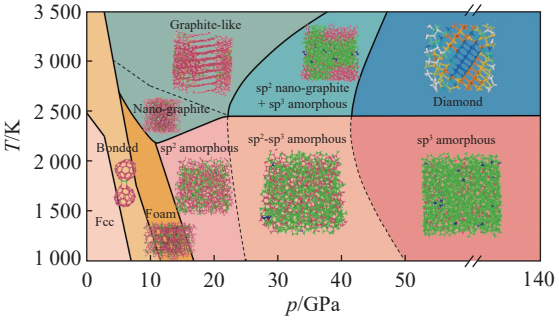


图 2　理论计算获得的 C_{60} 不同压强-温度下的结构总结[47]

Fig. 2　Summary of C_{60} structures at different pressures and temperatures obtained from theoretical calculations[47]

尽管“高温高压”常被作为一个整体条件加以描述，但大量实验结果表明，高压和高温在富勒烯结构演化中发挥着截然不同的物理作用。高压的核心作用在于压缩分子间距、提高分子轨道的空间重叠程度，从几何和电子结构层面为分子间成键创造必要条件；而高温则主要通过激活分子振动和原子迁移，降低反应势垒，使潜在的结构转变得以在实验时间尺度内发生[27]。在缺乏足够热激活的情况下，即便施加较高压强，富勒烯体系也可能停留在亚稳态结构中，表现为有限程度的取向转变或不完全聚合[45]。相反，在适当压强配合下引入高温，则可显著拓宽可达相区，使体系跨越动力学限制，形成在卸压后仍可稳定存在的聚合相或无定形相[27]。这种压强-温度协同效应，是理解富勒烯 *p-T* 相图复杂性的关键。

大量实验观察到，当压强接近或超过 20 GPa 且伴随高温处理时，C_{60} 分子笼开始发生明显畸变并最终塌缩[7, 26]。此时，分子内部的 sp^2 键受到严重扭曲，局域区域逐渐形成 sp^3 型连接，从而打破原有分子的完整性。值得注意的是，这一过程并非简单的“分子破坏”，而是伴随着新的三维碳网络的形成，使体系向高密度、高硬度方向演化。在这一阶段，结构无序化并不意味着物性退化。相反，许多由富勒烯塌缩得到的无定形碳材料在力学性能、电子结构和光学响应方面展现出优于传统无定形碳的特性[4, 7]。这一现象也从侧面说明富勒烯初始拓扑结构对最终产物性质具有深远影响。

在上述总体演化框架下，富勒烯在中等压强和温度区间内形成的二聚体、一维链状聚合物以及二维层状聚合物构成了理解其高压相变机制的核心内容。这些有序聚合相不仅在结构上彼此关联，而且在很大程度上决定了体系是否能够进一步演化为三维交联结构或无定形超硬相。

2.1　C_{60} 的二聚

C_{60} 是一种缺电子多烯分子，倾向于通过自由基、亲核或环加成机制与其他分子发生反应。富勒烯可以通过 [2+*n*]（*n*=1, 2, 3, 4）环加成反应实现功能化，在压强诱导聚合中，邻近的 C_{60} 笼的 2 个 [6, 6] 双键之间的 [2+2] 环加成反应是最有利的反应途径（图 3）。聚合物产物通过共价键形成新的环丁烷环。在富勒烯高压相变研究中，二聚通常被视为分子晶体向共价网络转变的最初阶段，也是理解后续低维和高维聚合行为的关键物理过程。从高压物理角度来看，二聚的发生并非单纯的化学反应问题，而是分子间距压缩、取向构型演化与热激活动力学共同作用的结果。在 3D C_{60} 聚合物中，[3+3] 在 2D 层之间形成环加成键以构建 3D 框架，并且它是二 (1.5)(6, 10) 甲醇-环癸烷分子的片段[48–49]。每个 C_{60} 分子的所有等效的 3 和 6 原子与相邻 (*x*, *y*) 层分子的相应原子成对成键。[3+3] 和 [2+2] 周期的分子间键长分别为 0.151 和 0.161 nm[48]。面心立方 C_{60} 中 2 个最近邻 C_{60} 的质心位置之间的距离为 10.1 Å[50]；一般来说，C_{60} [2+2] 环加成聚合物的质心距离为 9.1 Å，当单个 C－C 键连接 2 个笼时，质心距离约为 9.4 Å[51–52]；单晶 X 射线衍射实验显示沿 C_{60} 正交链的分子间距离为 9.14 Å[40]；在接近 10 GPa 条件下的 C_{60} 中，最近邻笼距接近 8.45 Å[53]。

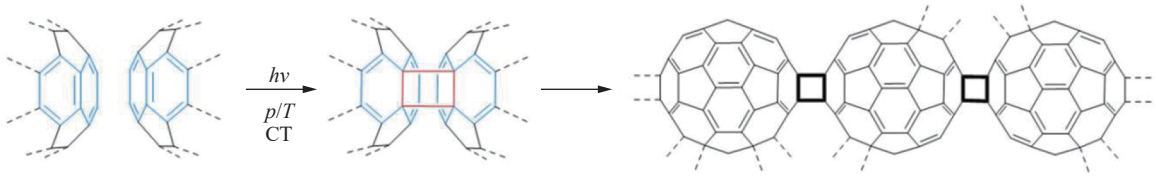


图 3　C_{60} [2+2] 环加成形成聚合物[28]

Fig. 3　Formation of polymers by [2+2] cycloaddition of pristine C_{60}[28]

已有研究表明，在室温条件下，即使压强足以显著缩短相邻 C_{60} 分子间的质心距离，二聚过程仍表现出明显的动力学迟滞[10]。这一现象说明，仅靠静态压缩并不足以触发稳定的分子间共价成键，高温在克服反应势垒方面起着不可替代的作用。因此，从 *p-T* 相图的角度看，二聚对应的是一个受动力学强烈限制的相区，其边界对温度变化尤为敏感[27]。

值得注意的是，二聚反应的发生高度依赖相邻分子之间的瞬时相对取向和局域构象。在分子自由转动仍较明显的 fcc 相中，取向涨落可能短暂提供有利于 [6, 6] 双键之间的 [2+2] 环加成的几何条件；进入取向有序化后的 sc 相后，重复单元仍为 C_{60} 分子，但局域构象分布被重新限定，不同取向构型（如双

键朝向五元环或六元环)则会显著改变二聚的几率。因此，取向有序化更准确的作用是改变可访问构象空间与成键通道，而非简单促进或抑制二聚。从结构特征来看，二聚导致相邻富勒烯分子之间形成稳定的四元环，同时显著降低体系的空间对称性。如图 4 所示，C_{60} 二聚体在由单体衍生的平均立方晶格内的位置和取向是无序的[54]。原位拉曼和红外光谱研究显示，与单体相比，二聚体中部分特征振动模发生分裂或频移，这反映了分子轨道简并性的破缺以及局域电子结构的重构。这类谱学特征常被用作高压实验中识别二聚形成的重要判据[55]。

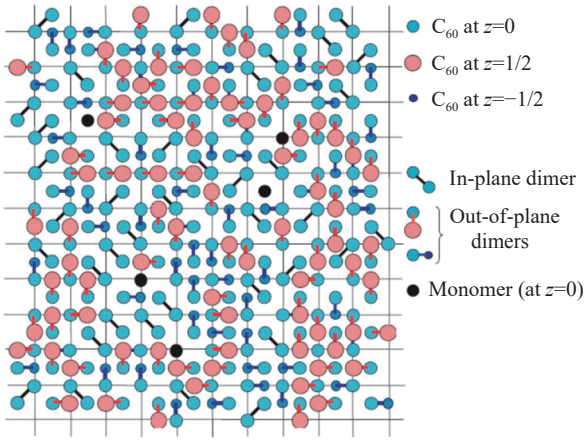


图 4　晶体模型中 C_{60} 二聚体和单体在 (001) 面上的随机分布[54]

Fig. 4　Random distribution of C_{60} dimers and isolated monomers in the (001) plane of a model crystal[54]

需要指出的是，在许多实验条件下，二聚体本身往往并非最终稳定相，而更像是一种过渡态或中间结构。随着压强或温度的进一步升高，体系通常会继续沿着分子间共价成键的方向演化，进入一维或二维聚合阶段。因此，在富勒烯高压相变序列中，二聚更应被理解为一种“门槛性结构事件”，其出现标志着体系已经跨越从范德华相互作用主导向共价键主导转变的临界点。随着 C_{60} 分子通过共价键连接，其高度简并的分子轨道结构被打破，电子态密度在费米能级附近发生显著重构。实验和理论研究均表明，二聚会导致能带展宽和带隙缩小，这一变化直接反映在光吸收边和光致发光行为上[56–57]。虽然单个二聚体仍保留一定的分子特征，但其电子结构已明显不同于原始 C_{60} 分子晶体。因此，富勒烯二聚不仅是结构转变的起点，同时也是调控其电子与光学性质的重要途径，为理解聚合富勒烯在光电和磁性方面的行为奠定了基础。

2.2　C_{60} 的一维聚合

一维聚合相的核心特征在于 C_{60} 分子沿特定晶向通过 [2+2] 环加成反应相连，形成链状结构。在该过程中，每个 C_{60} 分子通常参与 2 个四元环的形成，从而在保持分子骨架整体完整的同时，实现分子间的定向共价连接。这种“链状”连接方式使得体系在一个空间维度上具有长程有序性，而在垂直方向上仍保留较弱的分子间相互作用特征。在粉末和单晶衍射结果中，可以观察到沿有序正交结构原始 <110>方向的平行直链，尽管无序支链也可能存在，如图 5 所示。理想情况下聚合链应完全平行排列，但实验结果表明，由于局域应变、缺陷以及取向不完全一致，实际样品中往往伴随一定比例的无序支链或链段错位，这种结构不完美性对后续更高维聚合相的形成具有重要影响。

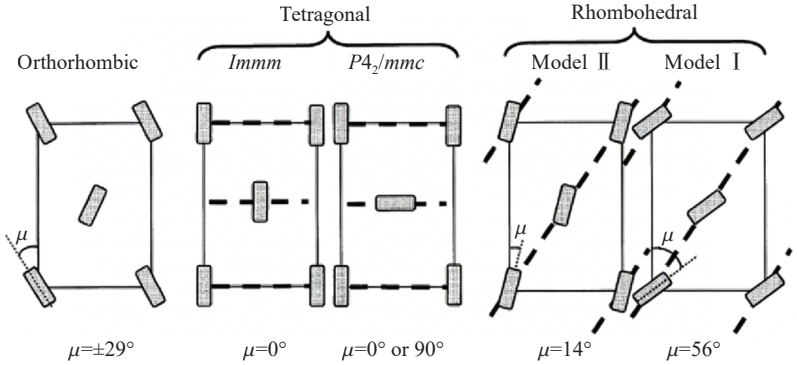


图 5　对于不同的聚合物结构，沿着单体晶格立方相<110>方向的高分子链的示意图[58]

Fig. 5　Schematic diagrams of the polymer chains running along <110> cubic directions of the parent monomer lattice, for the different polymer structures[58]

在较低压强区间内，聚合链之间的相互作用相对较弱，体系更容易通过链取向的微小调整来降低整体自由能，从而形成具有不同链倾角的正交变体；而在更高压强下，分子间距进一步缩短，链间排斥增强，使得某些取向构型在能量上更具优势。理论计算表明，晶格能量最小时的倾角约为 29°[59]，正是链取向与分子内应变、分子间排斥及环加成键几何约束之间平衡的结果。这一结果从理论角度支持了实验中观察到的正交相分化现象。

与二聚相比，一维聚合对温度以及保温保压时间要求更为苛刻。虽然在相对较低压强下即可观察到最近邻距离明显缩短的迹象[60]，但要形成具有可辨识长程有序的一维链结构，通常需要在数百开尔文的温度下维持一定时间。这表明，一维聚合不仅依赖于初始二聚体的生成，还需要进一步的分子重排和协同成键过程。大量实验研究表明，C_{60} 一维聚合结构的形成条件具有明确的压强与温度窗口特征。在相对中等压强区间内，升高温度能够显著促进聚合链的延伸，这说明一维聚合过程仍然受到明显的动力学控制。原位 X 射线衍射结果显示，随着压强升高，最近邻分子间距持续减小[40, 61]，并在达到特定阈值后出现与共价成键相对应的新衍射特征，这为识别一维聚合的形成提供了结构证据。

值得注意的是，一维聚合相往往表现出显著的各向异性特征。聚合链通常沿特定晶向（如原始 fcc 结构的<110>方向）优先生长，这反映了分子取向、双键分布以及外加应力方向之间的耦合作用。从高压物理视角来看，这种各向异性不仅影响结构稳定性，也会对体系的弹性、声子行为及电子输运性质产生重要影响。在部分实验中观察到的不同正交相变体[13, 16, 40] 进一步说明一维聚合结构对压强路径高度敏感。即使在相近的最高压强和温度条件下，不同的加载路径也可能导致聚合链取向和排列方式存在明显差异。这种路径依赖性在一定程度上解释了不同研究中报道的一维聚合结构存在差别的现象。

在富勒烯高温高压相变研究中，一维聚合相通常被视为由局域成键向面内或体内成键过渡的关键中间态。其结构既不同于孤立的二聚体，也尚未形成二维或三维共价网络，因此在结构和物性上呈现出明显的过渡特征。正是由于这一“中间态”属性，一维聚合相在实验中往往具有较窄的稳定压强-温度窗口。在进一步升压或升温条件下，这类链状结构往往会发生链间交联，从而自然演化为二维层状聚合结构。这一演化趋势为后续二维聚合的讨论提供了清晰的逻辑起点。一方面，它标志着体系已经从孤立的分子间成键进入准周期性的共价网络阶段；另一方面，其有限的稳定区间也预示着在进一步升压或升温条件下，链间交联将不可避免地发生，从而推动体系向二维聚合结构演化。

2.3　C_{60} 的二维聚合

二维聚合相的本质特征在于 C_{60} 分子不仅沿单一方向发生链式连接，而且通过额外的环加成反应在链与链之间建立面内共价连接，从而形成具有二维周期性的聚合结构。与一维聚合相比，二维聚合要求更高的温度和更充分的分子重排条件，以保证多个反应位点在同一平面内同时满足成键几何要求。在二维聚合结构中，每个 C_{60} 分子通常参与 4 或 6 个 [2+2] 环加成反应，这意味着分子内部应变显著增加。正是这种应变积累使二维聚合相在结构上更接近于三维交联与笼塌缩的临界状态。

实验中常见的二维四方相与菱方相反映了二维聚合网络在不同晶面上成键的结果。当聚合主要发生在原始 fcc 晶体的 (001) 平面时，分子间连接更倾向于形成近似正交排列的二维网络，对应于四方或伪四方结构[43]；而当成键发生在 (111) 面时，则更容易形成具有三角对称性的二维六角网络，进一步堆叠后表现为菱方相[12, 15]。值得注意的是，这两类二维聚合相并非彼此孤立。实验与理论研究均表明，在适当的压强（5 GPa）和温度（700～1 000 K）条件下，四方相与菱方相之间可以通过结构重排发生相互转化[41, 62]。这种转化通常伴随着四元环取向的整体旋转以及层间堆垛方式的改变，而不必完全破坏已有的分子间共价键[13]。Wågberg 等[63] 的研究指出，从一维正交相向二维四方相的转变往往并非一步完成，而是经历二聚体作为中间态的多阶段过程。这一发现强调了局域成键在整体结构演化中的决定性作用：只有当足够数量的二聚或短链在空间上达到合适分布，二维网络才可能在热激活条件下协同生成。在富勒烯高温高压相变序列中，二维聚合通常被认为是一维聚合进一步演化后的必然结果，其物理本质在于聚合链之间通过额外的分子间成键实现面内耦合，从而形成具有二维周期性的共价网

络结构。二维聚合的出现意味着体系已经不再局限于沿单一晶向释放应力，而是通过面内协同成键来实现整体自由能的进一步降低。

实验研究表明，二维聚合的形成效率对实验路径高度敏感。例如，在恒压条件下升温与在恒温条件下升压，可能导致明显不同的成键顺序和最终聚合结构[27]。这种路径依赖性也是导致不同实验工作中报道的二维聚合结构存在差异的重要原因。从热力学角度看，二维聚合相通常处于富勒烯结构演化的亚稳区域，其稳定性依赖于温度、压强以及处理时间的平衡。在 5～9 GPa 和 600～800 K 条件下，二维聚合结构在卸压后通常能够以亚稳态形式部分或完全保留；随着温度进一步升高至 800～1 000 K 以上，在相近压强条件下，体系逐渐表现出层间进一步成键，从而由二维网络向三维结构转变[10]。这表明，链间成键涉及更多反应位点的同时激活，其动力学势垒明显高于链内延伸过程。因此，二维聚合往往出现在较高温度或较长保压时间条件下，并对应于压强-温度相图中相对狭窄但结构特征鲜明的相区。

从结构特征来看，二维聚合通常表现为富勒烯分子在特定晶面内通过 [2+2] 环加成反应形成规则排列的网络结构[24]。X 射线衍射实验显示，这类二维网络在晶体中以层状形式堆叠，其面内结构有序性明显高于层间方向[17, 44]。这种层状特征反映了压强诱导成键在不同空间维度上的非均匀性，也说明二维聚合仍然是一种各向异性的共价结构。原位拉曼光谱为二维聚合研究提供了重要补充信息。随着二维成键的发生，富勒烯分子特征振动模进一步发生展宽、分裂或消失，反映出分子对称性的持续降低和共价网络的扩展[10]。这类光谱学变化通常与衍射结果相互印证，被广泛应用于确定二维聚合相的形成。

从相变序列的角度来看，二维聚合相既可被视为高维聚合的前驱体，也可作为研究富勒烯在高压下面内成键机制的理想模型体系。这一双重角色使其在理解富勒烯整体相变路径中具有不可替代的地位。在二维聚合网络形成之后，进一步升高压强和温度将促使层与层之间通过新的环加成反应发生交联，从而构建真正意义上的三维共价碳网络。

2.4　C_{60} 的三维聚合

三维聚合相的形成标志着富勒烯体系从“低维有序共价网络”向“空间完全连通的碳骨架”发生质变。在这一阶段，C_{60} 分子之间不仅在面内通过 [2+2] 环加成实现连接，而且在层与层之间引入额外的环加成键（如 [3+3] 或相关变体）[48–49]，从而构建起三维共价网络结构。单晶 X 射线衍射结果表明，三维聚合物呈体心正交空间群 *Immm* 结构（图 6）[64]。与二维聚合相比，三维聚合要求更高的能量输入，以克服分子内部和分子间同时发生大尺度重排所需的势垒。这也是三维聚合通常只在较高压强（大于 8 GPa）和较高温度（800～1 000 K）的协同作用下才能观察到，而在单一变量不足的情况下，体系往往停留在二维或无序中间态的原因。尽管已有多项实验报道了三维 C_{60} 聚合物的存在[64]，但其具体晶体结构长期存在争议。这一方面源于实验条件极端、样品尺寸有限以及可重复性不足；另一方面也与三维聚合相本身可能具有多种近能量简并结构有关。在不同研究中，报道的空间群、晶格参数及有序程度并不完全一致，暗示三维聚合并非单一结构，而可能是一类结构相近、局域差异显著的聚合态集合。

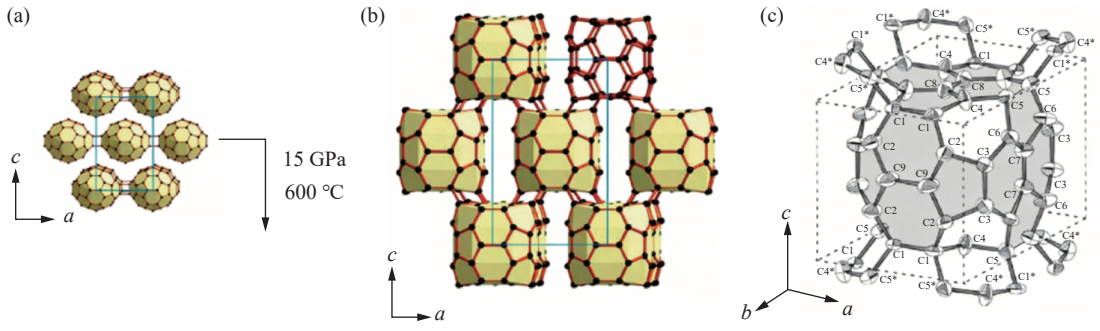


图 6　三维 C_{60} 聚合物的晶体结构[64]

Fig. 6　Crystal structure of the 3D C_{60} polymer[64]

在富勒烯高温高压相变序列中，三维聚合通常被视为由低维聚合向高密度共价碳网络过渡的关键阶段，其出现标志着分子间成键已经不再局限于特定方向或晶面，而是在空间 3 个维度上同时展开。从高压物理角度看，三维聚合的形成意味着体系在外加压强和热激活共同作用下，已经跨越由分子晶体向非分子型碳结构转变的重要门槛。与一维和二维聚合相比，三维聚合对实验条件的要求更为苛刻。这不仅体现在需要更高的压强和温度，还体现在对加载路径和保压过程的高度敏感性。大量实验表明，在相似的最终压强-温度条件下，不同的升压、升温顺序往往会导致完全不同的结构结果：在低维聚合相充分形成后再进一步升高温度和压强，更有利于层间成键和三维网络的建立；而在低温条件下直接升至极高压强，则更容易诱导结构快速无序化，而非形成有序的三维聚合相[59, 65]。

原位拉曼光谱和 X 射线衍射在三维聚合研究中发挥了尤为关键的作用。随着三维交联的发生，富勒烯分子的特征振动模大幅展宽甚至消失，同时新的宽峰结构逐渐出现，反映出体系从分子振动主导向网络振动主导的转变。与此同时，原位衍射实验中低维聚合相特征峰的衰减或消失，也为三维成键的发生提供了直接证据[55]。这类原位观测结果在区分真实的三维聚合与简单的无序化过程方面具有不可替代的价值。

需要指出的是，目前关于三维聚合富勒烯的具体晶体结构仍缺乏统一认识。不同研究中报道的空间群、晶格参数及有序程度存在一定差异，这并不必然意味着实验结果之间存在矛盾，而更可能反映了三维聚合本身具有多种近能量简并的亚稳结构。值得强调的是，三维聚合与富勒烯笼塌缩之间并不存在绝对清晰的分界线。当压强超过 9.5 GPa，温度进一步升高至 900～1 000 K 以上时，C_{60} 分子内部的应变和共价键扭曲逐渐积累，最终导致笼结构不可逆破坏[8]。在这一过程中，三维聚合相可能作为短暂的中间态出现，随后迅速转化为无定形碳、类石墨碳，甚至在特定条件下形成金刚石或类金刚石相[14]。这表明，三维聚合并非必然对应稳定相，而可能只是富勒烯从低维聚合向完全重构碳网络演化过程中的过渡阶段。

在富勒烯的压强-温度相图中，三维聚合相通常位于二维聚合区与无定形塌缩区之间的狭窄区域。该区域的存在表明，富勒烯在高温高压下并非直接由二维网络跃迁至无序碳相，而是可能经历一系列短程或中程有序的三维交联状态。

3　高温高压下的 C_{70}

与 C_{60} 相比，C_{70} 在高温高压条件下表现出更为复杂的结构演化行为，其根本原因在于分子结构本身具有显著的各向异性。C_{70} 分子呈椭球形而非近球形，导致其在晶体中具有更复杂的取向自由度，也使得其在高温高压条件下的结构演化行为更加多样化[29, 66]。由于分子不同部位的曲率半径存在差异，C_{70} 分子中不同 [6, 6] 双键和 [5, 6] 键在受压时所承受的局域应变并不相同，这一特性决定了 C_{70} 在高压相变过程中往往具有多条竞争性的演化路径。

从高压物理角度看，分子各向异性直接影响分子取向自由度及其压缩行为。实验研究表明，C_{70} 的取向有序化过程通常比 C_{60} 更为复杂，且更容易受到加载路径的影响。如图 7 所示，在相似的压强和温度区间内，C_{70} 同样可以经历由分子晶体向共价聚合相的转变[67–69]。然而，与 C_{60} 相比，C_{70} 更容易形成结构无序程度较高的聚合相，其长程有序性往往较弱[70–73]。这一现象可能与分子形状导致的取向匹配困难以及多反应位点同时参与成键有关。

在较低压强和温度条件下，C_{70} 首先倾向于形成二聚体或低聚物，而不是迅速建立稳定的长程有序聚合框架。例如，在约 1 GPa、473 K 条件下

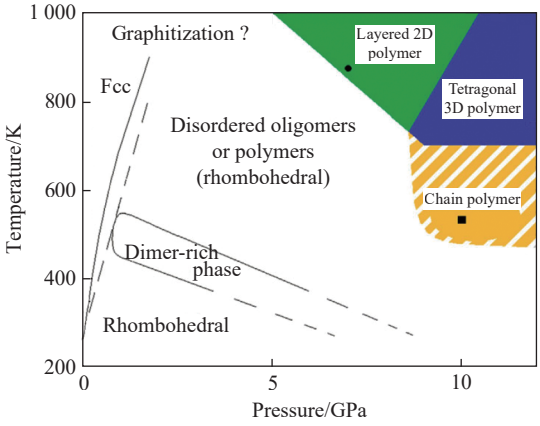


图 7　C_{70} 的结构相图[74]

Fig. 7　Structural phase diagram of C_{70}[74]

已经可以形成 C_{70} 二聚体；当压强升高至约 2 GPa、温度提高到 500～600 K 时，则可进一步形成含 zig-zag 型链状聚合结构。此外，当压强进一步升高到 9 GPa 以上时，则可能生成四方三维聚合结构。不过，与 C_{60} 相比，这些有序聚合相在 C_{70} 体系中的稳定区间相对较窄。

随着压强和温度继续升高，C_{70} 体系更容易由聚合态向无序结构演化。原位拉曼研究显示，在室温压缩条件下，当压强超过 12 GPa 时，C_{70} 的大多数分子内振动模已明显减弱甚至消失，仅保留与无定形碳有关的宽峰；到约 18 GPa 时，这一无定形化过程基本完成，而在 35 GPa 以上形成的无定形相则表现出明显的不可逆性。这说明，相较于 C_{60}，C_{70} 的分子振动特征对压缩更为敏感，其分子完整性在较低压强区间内便开始受到显著扰动。造成这一差异的根本原因在于 C_{70} 分子的椭球形几何构型及较低的对称性：一方面，这种分子各向异性增加了可能的局部成键方式；另一方面，也使分子堆积和协同成键更难保持规则性，从而更容易进入无序低聚物、部分交联聚合体甚至笼畸变结构。

值得注意的是，在极端高温高压条件下，C_{70} 衍生体系同样可以形成富含 sp^3 成分的高密度碳结构，部分研究甚至观察到类金刚石或金刚石微晶的生成[11]。这说明，尽管 C_{70} 在约 12 GPa 的压强范围内更易无序化，然而其在超过 20 GPa 的最终演化方向与 C_{60} 仍具有一定共性，均指向高密度三维碳网络的形成[75]。部分实验结果显示，C_{70} 衍生的高压产物在力学性能上同样表现出较高硬度，提示其在超硬碳材料前驱体方面具有潜在价值。

尽管 C_{60} 和 C_{70} 同属富勒烯家族，其在高温高压条件下的演化却表现出显著差异。C_{60} 由于高度对称的球形结构，更容易在特定压强-温度窗口内形成有序的一维、二维及三维聚合相；而 C_{70} 的结构各向异性则倾向于促进多路径竞争，从而增加体系无序化的可能性。这种差异说明，初始分子拓扑结构在高压相变中发挥着决定性作用。通过比较 C_{60} 与 C_{70} 的高压行为，可以更清晰地认识到分子尺度结构对宏观材料性质的深层影响。这种对比为理解分子拓扑结构如何影响高压相变路径提供了清晰的物理图像。然而，由于 C_{70} 更易形成无序结构，其向高度有序晶体相转变所需的条件可能更加苛刻，这也在一定程度上限制了其作为理想前驱体的应用。总体而言，C_{70} 在高温高压条件下的研究不仅拓展了富勒烯体系的压强-温度相图，也进一步凸显了分子结构各向异性在高压物理过程中的关键作用，为后续研究复杂分子体系在极端条件下的行为提供了重要参照。

4　高温高压下的溶剂化富勒烯

溶剂化富勒烯可被视为一种“受限富勒烯”体系，其中溶剂分子通过占据晶格空隙、改变局域压强分布或直接参与成键，显著调控富勒烯分子的自由度与相互作用方式[76]。在这种体系中，外加压强不再均匀地作用于所有富勒烯分子，而是被溶剂分子在空间上重新分配，从而引入局域各向异性应力场。溶剂分子占据富勒烯晶格中的空隙位置，在压缩过程中既可能作为“缓冲层”屏蔽部分外加压强，也可能作为“约束边界”限制富勒烯分子的位移和取向变化。这种双重作用使得溶剂化富勒烯在相同外加压强条件下，往往表现出与纯富勒烯显著不同的相变起始压强和演化路径。这种受限效应使溶剂化富勒烯在高压下能够使一些在纯 C_{60} 体系中难以实现的结构稳定存在，例如高度压缩但尚未塌缩的富勒烯，或具有特定取向的准三维聚合结构[56]。

实验研究表明，溶剂分子对富勒烯高压行为的影响高度依赖于其分子尺寸、几何对称性以及与富勒烯之间的相互作用方式。尺寸较小且几何对称性较高的溶剂分子，例如立方烷分子，如图 8 所示，通常倾向于填充富勒烯晶格中的八面体或四面体空隙，在一定程度上维持原有晶体结构；而具有较强各向异性或极性特征的溶剂分子，则更容易破坏原始对称性，从而诱导新的结构重排或聚合路径[50, 77]。

在高压条件下，溶剂分子往往不仅是结构填充物，而可能直接参与富勒烯的结构演化过程。一方面，部分溶剂分子在压缩过程中发生构型变化或断键，为富勒烯分子提供额外的反应空间或成键位点；另一方面，溶剂分子与富勒烯之间可能发生电荷转移或弱共价相互作用，从而改变富勒烯分子的电子结构，进而影响其在高压下的稳定性和反应活性。例如，作为间隔剂的溶剂分子主要通过延缓分子间直接接触来提高相变压强阈值[53]；作为结构限制剂的溶剂则通过空间位阻限制某些成键方式，从而引

导体系沿特定聚合路径演化[6, 78]；而直接参与成键或电子转移过程的溶剂分子，成为高压反应网络中的“活性组分”[65, 79–81]。

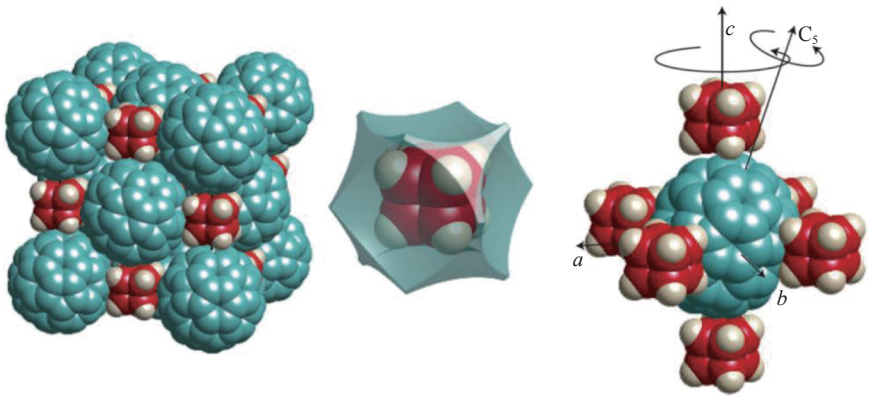


图 8　富勒烯-立方烷杂分子晶体的结构[50]

Fig. 8　Structures of fullerene-cubane heteromolecular crystals[50]

以 m-xylene 体系为例，溶剂分子可在晶格中形成有序嵌入结构，在常压条件下即诱导生成具有特定取向与形貌的溶剂化晶体，溶剂分子的引入不仅改变了富勒烯晶体的初始堆积方式，还通过调控分子间距和局域相互作用，进一步影响其在高压下的反应路径和结构稳定性[82–83]。如图 9 所示，在高压条件下，溶剂化 C_{60} 表现出明显区别于纯 C_{60} 的结构转变路径。C_{60}·m-xylene 在约 8 GPa 发生分子间二聚反应，对应体系由绝缘态向半导体态转变；随压强进一步升高至约 24 GPa，电输运达到最优状态；而在更高压强下则出现富勒烯笼结构的塌缩并逐渐向无序碳转变[84]。与纯 C_{60} 相比，这一过程中溶剂分子表现出双重调控作用：一方面，通过空间隔离效应延缓分子间直接接触，从而将笼结构的稳定区间拓展至更高压强范围；另一方面，其占位限制又抑制了多重反应位点的协同成键，使体系更倾向于停留在低维聚合或二聚状态，而难以形成大尺度的二维或三维共价网络。进一步的研究表明，在 20～25 GPa 压

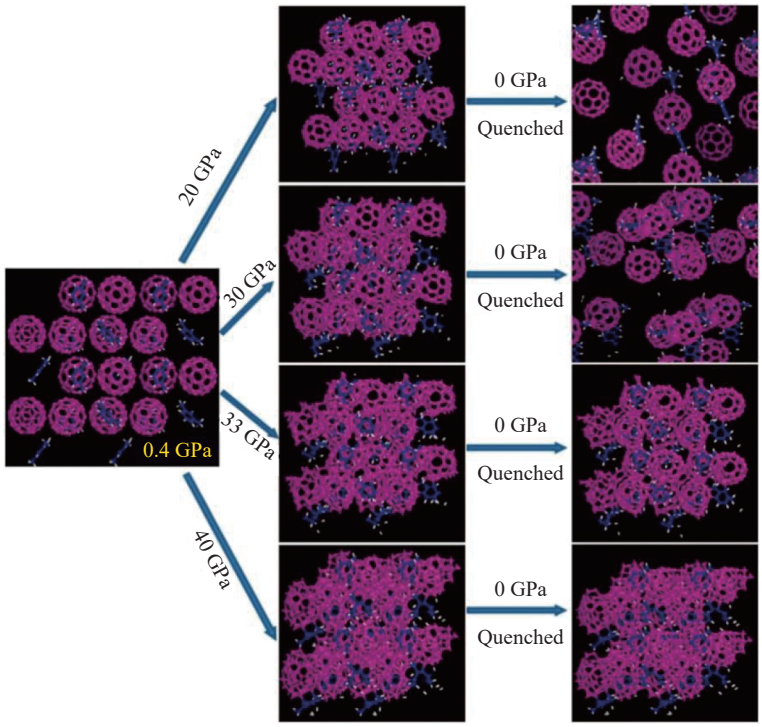


图 9　不同压强条件下 C_{60}·m-xylene 的结构模拟[6]

Fig. 9　Simulated structures of C_{60}·m-xylene under different compression and decompression conditions[6]

强以上，溶剂化体系并非简单转变为传统意义上的无定形碳，而是形成具有长程有序排列特征的有序无定形碳团簇（ordered amorphous carbon clusters, OACC）结构[27]，该结构在局域尺度上呈现无序特征，而在更大尺度上仍保持一定的有序排列，其电输运行为表现出稳定的半导体特性。这一结果说明，溶剂不仅影响结构转变路径，还能够在一定程度上调控最终产物的电子结构与输运机制。

原位高压表征手段在揭示溶剂化富勒烯的高压结构演变方面发挥了关键作用。原位拉曼光谱能够原位监测富勒烯分子和溶剂分子振动模式的演化，从而获知富勒烯自身与溶剂分子的成键变化甚至结构变化[85−86]。与此同时，原位 X 射线衍射实验为判断溶剂化晶体在压缩过程中的长程有序性变化提供了直接证据。

需要指出的是，溶剂化富勒烯在高压下往往表现出更强的路径依赖性。即使在相同的最大压强条件下，不同的加载速率、保压时间以及升温方式等也可能导致完全不同的最终结构。这种现象反映了溶剂分子在动力学调控过程中的重要作用，也进一步表明溶剂化富勒烯体系中热力学与动力学因素之间的复杂竞争关系。从结构演化结果来看，高压下溶剂化富勒烯可以形成多种不同类型的产物，包括富勒烯-溶剂共聚结构、富勒烯自聚合相以及富含 sp^3 键的无定形碳结构[85−90]。其中，部分溶剂分子通过限制富勒烯笼的塌缩过程，使体系在更高压强区间内仍保持一定程度的有序排列，为形成具有中程有序特征的高密度碳材料创造了条件。溶剂化富勒烯在高温高压下不仅能够形成多样化的聚合相，还可能作为生成无定形超硬碳的重要前驱体。某些溶剂分子在高压下优先发生断裂或重排，从而为富勒烯笼塌缩提供额外的自由体积或反应位点，使体系更容易形成三维 sp^3 富集的碳网络。

不同溶剂分子在高压条件下所展现的结构调控能力差异，表明溶剂选择本身可作为一种有效的“调参手段”。通过精确选择溶剂类型、分子尺寸、几何对称性及其与富勒烯的化学计量比，有望在高温高压条件下实现对聚合维度、无序程度以及电子结构的定向调控。

因此，溶剂化富勒烯的高压研究不仅拓展了富勒烯体系的压强-温度相图，也从高压物理角度揭示了“环境调控”在分子晶体相变中的重要作用。这一研究方向表明，通过引入合适的溶剂或客体分子，可以在一定程度上实现对高压相变路径的人工调控，为设计新型高压碳结构提供了新的物理思路。

5　高温高压下的金属富勒烯

金属富勒烯通常指金属原子、金属簇或金属—非金属团簇被封装在富勒烯碳笼内部形成的内嵌富勒烯（endohedral metallofullerenes, EMFs），典型类型包括单金属 $M@C_{2n}$、金属氮化物簇 $M_3N@C_{80}$ 以及碳化物簇 $Sc_2C_2@C_{82}$ 等。与空笼富勒烯相比，EMFs 同时具有“内嵌组分-碳笼”电荷转移与外加压力耦合调控的特点，因此在高温高压下常呈现出不同于普通富勒烯的成键活性、结构稳定性和电子响应。这些转变对于理解金属富勒烯的结构稳定性以及形成兼具高模量与可调电子性质的新型碳材料具有重要意义。

在高温高压条件下，金属富勒烯（EMFs）表现出与常规富勒烯不同的化学和物理特性，这使它们在新材料的合成、催化及光电能量转化等方面具有广泛的应用前景。金属富勒烯在高温高压下表现出引人入胜的行为，包括结构转变和聚合，与原始富勒烯相比，EMFs 在高压下的结构变化除受压强驱动外，还受到内嵌金属原子的调制作用，这种内外协同效应显著影响其稳定性与相变路径。这些转变对于理解金属富勒烯的结构稳定性以及形成具有高硬度和电子特性的全新材料至关重要。对包裹不同金属的富勒烯的高温高压研究发现，金属的种类、包裹位置以及富勒烯的结构对材料的性能有着显著影响。

以内嵌金属氮化物簇的 $Lu_3N@C_{80}$ 为例[91]，原位高压实验显示，在约 8.9 GPa 时发生由 n 型半导体向 p 型半导体的可逆电导类型转变，而在进一步压缩至约 29 GPa 时碳笼发生塌缩并转变为无定形结构，同时出现由 p 型半导体转变回 n 型半导体。光谱和理论计算结果表明，这一过程与碳笼的各向异性形变以及内嵌金属簇（Lu_3N）由平面结构向锥化结构的转变密切相关。压强通过调控碳笼形变主导电子态密度（density of states, DOS）的变化，而金属-碳笼相互作用则进一步影响能带结构及载流子类型。因此，EMFs 在高压下的演化可以理解为“压强主导、金属调制”的协同过程。在更高压强条件下，

随着碳笼逐渐塌缩，体系通常向无序碳结构转变，但其电子结构仍保留金属-碳耦合作用的痕迹。这表明，内嵌金属原子不仅影响富勒烯在压缩过程中的结构稳定性，也在一定程度上调控其电子性质演化路径。

近年来，研究者们通过高温高压实验，探讨了不同金属富勒烯的聚合行为。以 $Sc_2C_2@C_{82}$ 为例，研究表明，Sc_2C_2 复合物的存在显著促进了聚合过程，计算结果显示，与空笼 C_{82} 相比[92]，$Sc_2C_2@C_{82}$ 在更低压强即可启动分子间共价连接，并随压强升高呈现更平滑的 sp^3 增长轨迹，聚合在约 12.5 GPa 起始并持续推进，至 27.5 GPa 理论预测 sp^3 含量可达约 23%，体现出“连续型聚合”特征。在高压下，通过拉曼光谱和 X 射线衍射等技术监测 $Sc_2C_2@C_{82}$ 的压强诱导聚合，随着压强增加，sp^3 杂化键的比例开始上升，确认了聚合的开始，富勒烯在高压下经历了从分子富勒烯到聚合结构的转变，邻近的富勒烯分子之间形成了环加成键，如 [3+3] 和 [4+4] 反应，这种转变在金属复合物的帮助下发生，金属复合物使碳键发生极化，使得其与没有金属嵌入的富勒烯相比更容易发生聚合[93]。

在高压剪切条件下，$Sc_2C_2@C_{82}$ 形成的聚合相表现出异常高刚度并具有潜在超硬特征，卸压段（约 6～20 GPa）通过拉曼频率-压强近线性关系反演得到体模量 B_0≈509 GPa，达到并超过金刚石体模量量级；同时观察到样品在金刚石砧面留下刻痕，如图 10 所示，表明其在相应压强窗口内具备极高的抗塑性变形与剪切承载能力；XPS 显示碳的 sp^3 组分由约 11.56% 提升至 30.19%，而 Sc 价态信号基本保持，表明力学增强源于碳骨架由分子晶体向高交联共价网络的重构[92]。理论计算进一步指出，内嵌团簇的电荷转移诱发键极化并促进以 (4+4) 为主的分子间成键，为高模量与高强度响应提供了微观结构依据[94]。

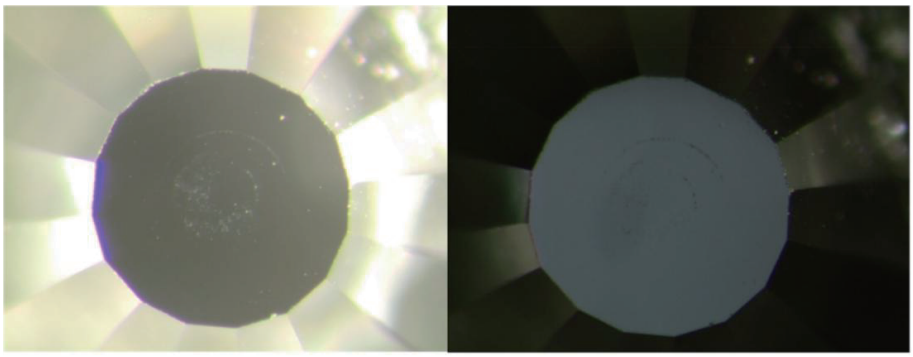


图 10　将 $Sc_2C_2@C_{82}$ 加压至 20 GPa 时在金刚石砧面留下的刻痕[92]

Fig. 10　Grooves on the surface of the diamond anvil resulting from trenching of the $Sc_2C_2@C_{82}$ sample at a shear pressure of 20 GPa[92]

金属富勒烯（尤其是内嵌金属富勒烯）由于其电子结构与能级体系具有高度可设计性，在光电能量转化领域有着持续吸引力：内嵌金属/团簇与碳笼之间的电荷转移会重塑前线轨道分布与能级位置，从而为光伏器件所需的“受体能级匹配-界面电荷分离-载流子输运”提供分子尺度的调控自由度[95]。EMFs 的独特电子结构与可调能级是其光电应用潜力的重要来源，这一“可调性”不仅体现在分子能级上，也体现在固态输运上[93]：如图 11 所示，部分 I_h-C_{80} 系 EMFs 中，仅改变内嵌物种即可显著改变薄膜电输运参数，$Sc_3C_2@C_{80}$ 的电子迁移率可达 0.13 $cm^2/(V·s)$，明显高于 $La_2@C_{80}$ 和 $Sc_3N@C_{80}$，说明内嵌组分能够在材料层面有效调参，从而为器件端的电荷抽取与传输效率提升提供基础。

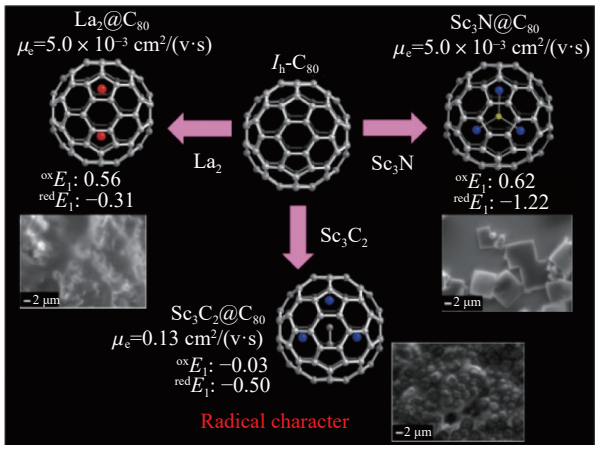


图 11　部分 I_h-C_{80} 系 EMFs 的固态结构和电荷载流子迁移率[93]

Fig. 11　Solid-state structures and charge-carrier mobilities of some I_h-C_{80} EMFs[93]

在此电子结构可调的基础上，引入高压后，EMFs 的“可调”进一步表现为电子结构与结构化学过程的耦合：与空笼富勒烯相比，EMFs 往往更容易在较低压强下启动分子间成键，并随着压强的增加，显著提高聚合度，形成更多分子间共价键。以 $Y@C_{82}$ 和 $Gd@C_{82}$ 为例[96]，实验和计算中均出现清晰的聚合判据，并且在更高压强下可进入更加复杂的交联状态；从机制上，金属向碳笼的电荷转移会诱发碳键极化，降低分子间成键势垒，从而推动聚合程度随压强增强，并使产物在卸压后保留一定的结构特征。因此，高压不仅改变分子间耦合强度，更能够改变反应路径，使 EMFs 在高压下呈现出不同于普通富勒烯的物理化学响应谱系[97]，这也为后续将其聚合产物导向高模量/潜在超硬材料提供了结构化学基础。

值得注意的是，碳笼尺寸本身也可以作为调控反应的参数之一，并为理解高压反应窗口提供重要参照。例如，对于 $Yb@D_{3h}$-C_{74}[94] 而言，其在 1,3-偶极环加成反应中表现出室温即可发生加成的高反应性，理论分析表明，碳笼从 C_{84}/C_{80} 收缩到 C_{74} 会导致 HOMO 上移、LUMO 下移并使带隙收窄，同时 [6, 6] 键具有更高的 π 电子密度与更有利的能级匹配，从而显著降低反应势垒并提高区域选择性。这一结果虽然属于“功能化加成”而非高压聚合，但它揭示了一个具有普适意义的规律：通过调控“电荷转移强度（内嵌物种）+能级结构（笼尺寸/构型）”可以系统改变碳笼键的活性与反应通道。因此，在讨论 EMFs 的高压聚合、电子结构调控与光电功能时，将外场（压强）调控与内禀结构（笼尺寸/内嵌组分）调控并列为两条互补路径，才能共同构成金属富勒烯结构-性能一体化设计的核心方法学框架。

6　富勒烯在高温高压合成新型碳结构中的潜在应用

富勒烯在高温高压条件下的研究价值，并不仅体现在获得具体的新材料，更重要的是其作为一种新结构前驱体，为探索碳在极端条件下的新结构、成键机制及相变路径等提供了独特的“原料”。通过压强、温度及加载路径等的调控，富勒烯体系能够覆盖从分子晶体到高密度非分子型碳结构的连续演化，这在碳材料体系中具有鲜明的优势。

6.1　高温高压下富勒烯衍生的超硬碳结构

在传统认知中，超硬材料主要局限于金刚石及其衍生体系，如立方氮化硼等。然而，这类材料往往在化学稳定性、可加工性或电子性质方面存在一定局限[98]。近年来，随着高温高压实验技术的发展，人们逐渐认识到，富勒烯在极端条件下可转化为一类全新的超硬碳材料体系，其结构与性能均不同于传统晶态金刚石或类金刚石碳薄膜[4, 7]。例如，C_{60} 在 25 GPa、1 200 ℃ 条件下获得的无定形碳 AM-Ⅲ，经维氏、努氏和纳米压痕 3 种测试表征，其硬度分别为 (113±3.3)、(72±1.7) 和 (103±2.3) GPa，杨氏模量为 (1 113± 110) GPa，富勒烯衍生超硬材料的突出特点在于，它不仅表现出接近甚至与单晶金刚石相比拟的硬度和强度，还具有各向同性的特点，这主要源于其无定形或纳米尺度有序的结构特点[7]。这种“非晶-超硬”组合在材料科学中极为罕见，使其成为当前高压物理与高性能材料研究的热点方向之一。

大量实验研究表明，由富勒烯在高温高压条件下塌缩形成的无定形碳材料往往富含 sp^3 键，并在局域尺度上呈现出类似金刚石的四面体配位特征[4, 7, 77]。富勒烯在高温高压下塌缩形成的碳结构，其硬度和体模量可接近甚至达到单晶金刚石水平[7]。需要指出的是，不同尺寸的富勒烯前驱体并不对应完全相同的演化路径：C_{60} 更适合作为建立聚合-塌缩连续相图与跟踪低维聚合中间态的标准体系，而 C_{70} 由于分子各向异性更强，往往更早出现无序化趋势；但在极端压温条件下，C_{70} 前驱体又可能产生更强的短/中程结构有序和更优的热输运表现。采用 C_{70} 为前驱体时，在 30 GPa、1 100 ℃ 条件下获得的近纯 sp^3 非晶碳，其维氏硬度为 (109.8±5.6) GPa，说明前驱体拓扑结构的变化同样会影响最终超硬非晶碳的力学表现[11]。从物理本质上看，这类超硬行为并非源于长程有序的晶体结构，而是与富勒烯塌缩后形成的高密度 sp^3 键富集的无定形或纳米尺度有序碳网络密切相关。

高压物理研究普遍认为，富勒烯分子在塌缩过程中经历了显著的键角和键长重排，使体系在局域尺度上形成大量四面体配位结构[4, 27, 77]。这种短程和中程有序特征能够有效抑制塑性变形，从而赋予材料较高的硬度和强度。与传统沉积法制备的类金刚石碳相比，富勒烯衍生高压碳结构通常具有更高的密度和更低的残余内应力，这一差异反映了高压条件下“体相致密化”与“表面生长机制”的本质区

别。此外，部分富勒烯衍生超硬碳材料还表现出半导体性[7]，使其在耐磨涂层、极端环境电子器件等领域具备潜在应用价值。

6.2　高温高压下探索新型碳材料的高压相碳前驱体

富勒烯之所以成为理想的高温高压前驱体，关键在于其独特的分子级结构特征。与石墨、石墨烯等层状 sp^2 碳材料不同，富勒烯本身已具备三维封闭拓扑结构[1]，在高压下更容易向三维共价结构过渡。这种结构“先天三维性”显著降低了形成高密度碳相所需的能量势垒。并且与其他碳材料不同，研究表明，碳纳米笼和碳纳米管在高温高压下主要经历“结构塌缩-类石墨相形成-含纳米金刚石簇的无定形碳-立方金刚石”的演化过程[99]，而多层石墨烯则更多导向原子级厚度可控的二维金刚石[100]。相比之下，富勒烯前驱体除了同样能够向高密度 sp^3 碳相转变外，更突出的特点在于它能够生成一类与超硬密切相关的非传统碳相，例如准晶金刚石和超硬无定形碳等[101]。此外，富勒烯在高压下的演化规律具有很好的可重复性和可控性。这一特点对于系统研究压强-温度路径对最终结构的影响尤为重要，也使富勒烯成为验证高压相变理论模型的理想实验体系。

随着高压实验技术的发展，富勒烯在超高压强区间（百吉帕量级甚至更高）下的行为逐渐成为研究热点[25]。在这一压强范围内，传统碳相图可能发生显著拓展。从高压物理角度看，这不仅涉及材料合成问题，更关乎碳在极端压缩条件下的成键与结构演化方式。

除了以纯富勒烯作为前驱体来探究其在高温高压条件下的结构转变外，采用富勒烯衍生物及其聚合体系作为前驱体，研究其在高温高压下的结构演化，同样是探索新型碳材料的重要方向。然而，如何获得组成与结构可调、可控性强的前驱体材料，仍是一个值得深入思考的关键问题。以传统高压聚合制备的富勒烯聚合物为例，这类材料往往存在结晶质量不高、缺陷浓度较大、聚合模式相对单一等局限，同时也难以获得具备可加工性的单晶材料。因而，从更广阔的视角来看，在以富勒烯体系为前驱体开发新型碳材料的研究中，我们或许不应局限于仅以高温高压作为制备手段，而应进一步拓展前驱体设计与合成路径以及多维度调控策略。例如，2023 年，Meirzadeh 等[102] 首次报道了一种由 C_{60} 分子构筑的二维共价网络材料石墨富勒烯（graphullerene），为富勒烯聚合研究提供了新的实现路径，与传统高压聚合富勒烯相比，石墨富勒烯在保持 C_{60} 分子完整性的同时，实现了真正意义上的二维共价网络结构，并首次具备可剥离性和较高的结晶质量。这一工作表明，富勒烯聚合并非仅能通过高压途径实现，其化学诱导的二维聚合为构筑新型碳同素异形体提供了重要思路，也为高压富勒烯聚合研究向低维化、可调控方向发展提供了有益借鉴。

初步实验和理论研究结果表明，在超高压强条件下，富勒烯衍生体系可能形成前所未有的高密度碳相，甚至成为合成新型超硬或超高模量材料的重要途径。尽管相关研究仍处于起步阶段，但这一方向为未来碳材料科学开辟了极具吸引力的研究空间。

7　结　论

富勒烯在高温高压条件下展现出极为丰富且连续的结构演化行为，其相变路径涵盖了从分子晶体取向转变、二聚与低维聚合，到多维交联、笼塌缩以及无定形与晶态高密度碳相形成的全过程。这一系列转变不仅系统完善了富勒烯的压强-温度相图，也为理解碳在极端条件下的结构相变提供了重要范例。特别值得强调的是，富勒烯的聚合与塌缩过程并非简单的压强驱动现象，而是高压与高温协同作用的结果。压强通过压缩分子间距、增强轨道重叠创造成键条件，而温度则通过克服动力学能垒、促进原子与分子重排决定相变是否能够发生以及发生到何种程度。

从材料科学的角度，富勒烯在高温高压下的结构演化研究已经从“相变的观测”逐步发展为“结构-性能的关联”。低维聚合相（如一维、二维聚合结构）在整个相变序列中起到了承前启后的关键作用。这些结构既保留了部分分子特征，又已经体现出共价网络的雏形，使体系逐步从范德华相互作用主导过渡到共价键主导状态。进一步的三维聚合及笼塌缩过程则标志着富勒烯体系向非分子型高密度碳结构的实质性转变。需要强调的是，三维聚合与富勒烯笼坍塌之间并不存在明显的界限，其结构特征

和稳定性高度依赖具体的压强-温度路径和实验条件。一维、二维和三维聚合相的形成揭示了分子级前驱体如何逐步过渡为共价网络材料，而笼塌缩及无定形化过程则展示了如何通过调控初始拓扑结构来获得具有优异力学性能的新型碳材料。尤其是近年来报道的富勒烯衍生超硬无定形碳材料，打破了“高度无序必然导致性能退化”的传统认知，为开发兼具高硬度、高强度及功能性的碳材料提供了全新思路。

溶剂化富勒烯在高温高压条件下的行为进一步拓展了富勒烯体系的可设计性。通过引入不同类型的溶剂分子，可以在分子尺度上调控富勒烯之间的几何排布、电子结构以及分子间相互作用的强弱与各向异性，从而改变局域晶体场环境和成键取向选择，进而显著影响其聚合路径及最终产物的结构特征。这表明，富勒烯衍生碳材料的合成不再局限于单一压强-温度条件的调控，而可以通过“前驱体工程”的方式实现分子尺度的可控设计。溶剂化富勒烯的高压行为进一步凸显了环境因素在分子晶体相变中的重要作用。溶剂分子的引入通过调制分子间相互作用、限制分子位移和取向自由度，显著改变了富勒烯在高压下的相变和路径。

EMFs 与空笼富勒烯相比，金属/团簇与碳笼之间的电荷转移在高温高压下会引发键极化并提升碳笼表面化学活性，使分子间成键更易发生，聚合/交联更倾向于连续累积，进而形成更致密的共价网络并表现出高模量甚至潜在超硬特征。与此同时，内嵌团簇与碳笼构型共同塑造 EMFs 的前线轨道与能级结构，使其具备能级匹配与载流子调控的条件，为光电能量转化等应用提供可设计空间。因此，通过建立“内嵌团簇-碳笼尺寸与构型-HTHP 路径-最终结构与性能”的定量对应关系，有望实现从高压相变理解到功能碳材料的设计和合成的跨越。

尽管近年来富勒烯高温高压研究取得了大量进展，但仍有若干关键科学和技术问题有待进一步解决。首先，不同实验工作中关于聚合相和三维交联结构的具体晶体学描述尚未形成统一认识，这在很大程度上源于实验路径依赖性和原位表征手段的限制。其次，在更高压强区间下，富勒烯及其衍生体系可能进入新的结构稳定区间，其成键方式和物性表征方面仍缺乏系统细致的研究。

随着高压实验技术、原位谱学和同步辐射 X 射线衍射等手段的不断发展，以及与多尺度理论计算的深入结合，富勒烯有望继续作为碳在极端条件下结构演化研究的重要模型。一方面，这将有助于完善碳材料的高压相图和相变理论；另一方面，也为探索新型高密度碳结构及其物理性质提供了坚实的实验基础。总体而言，富勒烯在高温高压条件下的研究不仅具有材料科学意义，更在高压物理领域中体现了其独特而重要的地位。

参考文献：

[1] KROTO H W, HEATH J R, O’BRIEN S C, et al. C_{60}: buckminsterfullerene [J]. Nature, 1985, 318(6042): 162–163.

[2] DRESSELHAUS M S, DRESSELHAUS G, EKLUND P C. Science of fullerenes and carbon nanotubes: their properties and applications [M]. Academic Press, 1996.

[3] KHOROBRYKH F, KLIMIN S, KULNITSKIY B, et al. Cluster structure of ultrahard fullerite revealed by Raman spectroscopy [J]. Carbon, 2023, 214: 118314.

[4] SHANG Y C, LIU Z D, DONG J J, et al. Ultrahard bulk amorphous carbon from collapsed fullerene [J]. Nature, 2021, 599(7886): 599–604.

[5] TANG H, YUAN X H, CHENG Y, et al. Synthesis of paracrystalline diamond [J]. Nature, 2021, 599(7886): 605–610.

[6] WANG L, LIU B B, LI H, et al. Long-range ordered carbon clusters: a crystalline material with amorphous building blocks [J]. Science, 2012, 337(6096): 825–828.

[7] ZHANG S S, LI Z H, LUO K, et al. Discovery of carbon-based strongest and hardest amorphous material [J]. National Science Review, 2022, 9(1): nwab140.

[8] BLANK V D, BUGA S G, DUBITSKY G A, et al. High-pressure polymerized phases of C_{60} [J]. Carbon, 1998, 36(4): 319–343.

[9] SUNDQVIST B. Carbon under pressure [J]. Physics Reports, 2021, 909: 1–73.

[10] SUNDQVIST B. Mapping intermolecular bonding in C_{60} [J]. Scientific Reports, 2014, 4(1): 6171.

[11] SHANG Y C, YAO M G, LIU Z D, et al. Enhancement of short/medium-range order and thermal conductivity in ultrahard sp^3 amorphous carbon by C_{70} precursor [J]. Nature Communications, 2023, 14(1): 7860.

[12] SUNDQVIST B. Fullerenes under high pressures [J]. Advances in Physics, 1999, 48(1): 1–134.

[13] NÚÑEZ-REGUEIRO M, MARQUES L, HODEAU J L, et al. Polymerized fullerite structures [J]. Physical Review Letters, 1995, 74(2): 278–281.

[14] HODEAU J L, TONNERRE J M, BOUCHET-FABRE B, et al. High-pressure transformations of C_{60} to diamond and sp^3 phases at room temperature and to sp^2 phases at high temperature [J]. Physical Review B, 1994, 50(14): 10311–10314.

[15] IWASA Y, ARIMA T, FLEMING R M, et al. New phases of C_{60} synthesized at high pressure [J]. Science, 1994, 264(5165): 1570–1572.

[16] AGAFONOV V, DAVYDOV V A, KASHEVAROVA L S, et al. ‘Low-pressure’ orthorhombic phase formed from pressure-treated C_{60} [J]. Chemical Physics Letters, 1997, 267(1/2): 193–198.

[17] MORET R, LAUNOIS P, WÅGBERG T, et al. High-pressure synthesis, structural and Raman studies of a two-dimensional polymer crystal of C_{60} [J]. The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems, 2000, 15(2): 253–263.

[18] IRIFUNE T, KURIO A, SAKAMOTO S, et al. Ultrahard polycrystalline diamond from graphite [J]. Nature, 2003, 421(6923): 599–600.

[19] MCMILLAN P F. New materials from high-pressure experiments [J]. Nature Materials, 2002, 1(1): 19–25.

[20] DAVID W I F, IBBERSON R M, MATTHEWMAN J C, et al. Crystal structure and bonding of ordered C_{60} [J]. Nature, 1991, 353(6340): 147–149.

[21] DUCLOS S J, BRISTER K, HADDON R C, et al. Effects of pressure and stress on C_{60} fullerite to 20 GPa [J]. Nature, 1991, 351(6325): 380–382.

[22] FENG C, ZHANG C, ZHANG R Q, et al. Mechanical properties of solid C_{60} studied with density functional tight binding method augmented by an empirical dispersion term [J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2008, 20(27): 275240.

[23] MELETOV K P, CHRISTOFILOS D, KOUROUKLIS G A, et al. Pressure induced phase transitions in C_{60} single crystals [J]. Chemical Physics Letters, 1995, 236(3): 265–270.

[24] LARANJEIRA J, MARQUES L, FORTUNATO N M, et al. Three-dimensional C_{60} polymers with ordered binary-alloy-type structures [J]. Carbon, 2018, 137: 511–518.

[25] OVSYANNIKOV D, KHOROBRYKH F, BULATOV K, et al. Transformations of C_{60} fullerite in the regions of stability and instability of diamond on the carbon phase diagram in the pressure range of 20−160 GPa and temperatures of 300−2 300 K [J]. Carbon, 2025, 238: 120165.

[26] KHOROBRYKH F, KULNITSKIY B, CHURKIN V, et al. The effect of C_{60} fullerene polymerization processes on the mechanical properties of clusters forming ultrahard structures of 3D C_{60} polymers [J]. Diamond and Related Materials, 2022, 124: 108911.

[27] PEI C Y, WANG L. Recent progress on high-pressure and high-temperature studies of fullerenes and related materials [J]. Matter and Radiation at Extremes, 2019, 4(2): 028201.

[28] GIACALONE F, MARTÍN N. Fullerene polymers: synthesis and properties [J]. Chemical Reviews, 2006, 106(12): 5136–5190.

[29] SUNDQVIST B. Polymeric fullerene phases formed under pressure [M]//Prassides K. Fullerene-Based Materials: Structures and Properties. Berlin: Springer, 2004: 85–126.

[30] RAO A M, ZHOU P, WANG K A, et al. Photoinduced polymerization of solid C_{60} films [J]. Science, 1993, 259(5097): 955–957.

[31] HAYASHI A, YAMAMOTO S, SUZUKI K, et al. The first application of fullerene polymer-like materials, $C_{60}Pd_n$, as gas adsorbents [J]. Journal of Materials Chemistry, 2004, 14(17): 2633–2637.

[32] RAO A M, EKLUND P C, HODEAU J L, et al. Infrared and Raman studies of pressure-polymerized C_{60} [J]. Physical Review B, 1997, 55(7): 4766–4773.

[33] TAKAHASHI N, DOCK H, MATSUZAWA N, et al. Plasma-polymerized C_{60}/C_{70} mixture films: electric conductivity and structure [J]. Journal of Applied Physics, 1993, 74(9): 5790–5798.

[34] ZOU Y J, ZHANG X W, LI Y L, et al. Bonding character of the boron-doped C_{60} films prepared by radio frequency plasma assisted vapor deposition [J]. Journal of Materials Science, 2002, 37(5): 1043–1047.

[35] XU C H, SCUSERIA G E. Theoretical predictions for a two-dimensional rhombohedral phase of solid C_{60} [J]. Physical Review Letters, 1995, 74(2): 274–277.

[36] MORET R, WÅGBERG T, SUNDQVIST B. Influence of the pressure-temperature treatment on the polymerization of C_{60} single crystals at 2 GPa-700 K [J]. Carbon, 2005, 43(4): 709–716.

[37] SUNDQVIST B, EDLUND U, JACOBSSON P, et al. Structural and physical properties of pressure polymerized C_{60} [J]. Carbon, 1998, 36(5/6): 657–660.

[38] BASHKIN I O, IZOTOV A N, MORAVSKY A P, et al. Photoluminescence of solid C_{60} polymerized under high pressure [J]. Chemical Physics Letters, 1997, 272(1/2): 32–37.

[39] ANDRIOTIS A N, MENON M, SHEETZ R M, et al. Magnetic properties of C_{60} polymers [J]. Physical Review Letters, 2003, 90(2): 026801.

[40] MORET R, LAUNOIS P, PERSSON P A, et al. First X-ray diffraction analysis of pressure polymerized C_{60} single crystals [J]. Europhysics Letters, 1997, 40(1): 55–60.

[41] DAVYDOV V A, KASHEVAROVA L S, RAKHMANINA A V, et al. Tetragonal polymerized phase of C_{60} [J]. Physical Review B, 1998, 58(22): 14786–14790.

[42] DAVYDOV V A, AGAFONOV V, ALLOUCHI H, et al. Tetragonal polymerized phase of C_{60}: experimental artifact or reality? [J]. Synthetic Metals, 1999, 103(1/2/3): 2415–2416.

[43] CHEN X A, YAMANAKA S. Single-crystal X-ray structural refinement of the ‘tetragonal’ C_{60} polymer [J]. Chemical Physics Letters, 2002, 360(5/6): 501–508.

[44] CHEN X A, YAMANAKA S, SAKO K, et al. First single-crystal X-ray structural refinement of the rhombohedral C_{60} polymer [J]. Chemical Physics Letters, 2002, 356(3/4): 291–297.

[45] LI B, ZHANG J B, YAN Z P, et al. Pressure-induced dimerization of C_{60} at room temperature as revealed by an *in situ* spectroscopy study using an infrared laser [J]. Crystals, 2020, 10(3): 182.

[46] POPOV M, MORDKOVICH V, PERFILOV S, et al. Synthesis of ultrahard fullerite with a catalytic 3D polymerization reaction of C_{60} [J]. Carbon, 2014, 76: 250–256.

[47] ZHAO Y F, QIAN C, GLADKIKH V, et al. Simulated pressure-temperature carbon structure map obtained through uniaxial compression of bulk C_{60} [J]. Carbon, 2023, 202: 554–560.

[48] CHERNOZATONSKII L A, SEREBRYANAYA N R, MAVRIN B N. The superhard crystalline three-dimensional polymerized C_{60} phase [J]. Chemical Physics Letters, 2000, 316(3/4): 199–204.

[49] SEREBRYANAYA N R, CHERNOZATONSKII L A. Modelling and interpretation of the experimental data on the 3D polymerized C_{60} fullerites [J]. Solid State Communications, 2000, 114(10): 537–541.

[50] PEKKER S, KOVÁTS É, OSZLÁNYI G, et al. Rotor-stator molecular crystals of fullerenes with cubane [J]. Nature Materials, 2005, 4(10): 764–767.

[51] ÁLVAREZ-MURGA M, HODEAU J L. Structural phase transitions of C_{60} under high-pressure and high-temperature [J]. Carbon, 2015, 82: 381–407.

[52] DAVYDOV V A, KASHEVAROVA L S, RAKHMANINA A V, et al. Identification of the polymerized orthorhombic phase of C_{60} fullerene [J]. Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters, 1997, 66(2): 120–125.

[53] KAWASAKI S, HARA T, YOKOMAE T, et al. Pressure-polymerization of C_{60} molecules in a carbon nanotube [J]. Chemical Physics Letters, 2006, 418(1/2/3): 260–263.

[54] MORET R, LAUNOIS P, WÅGBERG T, et al. Single-crystal structural study of the pressure-temperature-induced dimerization of C_{60} [J]. The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems, 2004, 37(1): 25–37.

[55] WÅGBERG T, JACOBSSON P, SUNDQVIST B. Comparative Raman study of photopolymerized and pressure-polymerized C_{60} films [J]. Physical Review B, 1999, 60(7): 4535–4538.

[56] PEI C Y, FENG M N, YANG Z X, et al. Quasi 3D polymerization in C_{60} bilayers in a fullerene solvate [J]. Carbon, 2017, 124: 499–505.

[57] FAGERSTRÖM J, STAFSTRÖM S. Formation of C_{60} dimers: a theoretical study of electronic structure and optical absorption [J]. Physical Review B, 1996, 53(19): 13150–13158.

[58] MORET R, LAUNOIS P, WÅGBERG T, et al. Chain orientation and layer stacking in the high-pressure polymers of C_{60}: single crystal studies [J]. AIP Conference Proceedings, 2000, 544(1): 81–84.

[59] MORET R. Structures, phase transitions and orientational properties of the C_{60} monomer and polymers [J]. Acta Crystallographica Section A, 2005, 61(1): 62–76.

[60] BASHKIN I O, RASHCHUPKIN V I, GUROV A F, et al. A new phase transition in the *T-p* diagram of C_{60} fullerite [J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 1994, 6(36): 7491.

[61] DAVYDOV V A, KASHEVAROVA L S, RAKHMANINA A V, et al. Spectroscopic study of pressure-polymerized phases of C_{60} [J]. Physical Review B, 2000, 61(18): 11936–11945.

[62] DAVYDOV V A, AGAFONOV V, DZYABCHENKO A V, et al. Packing models for high-pressure polymeric phases of C_{60} [J]. Journal of Solid State Chemistry, 1998, 141(1): 164–167.

[63] WÅGBERG T, SOLDATOV A, SUNDQVIST B. Spectroscopic study of phase transformations between orthorhombic and tetragonal C_{60} polymers [J]. The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems, 2006, 49(1): 59–65.

[64] YAMANAKA S, KUBO A, INUMARU K, et al. Electron conductive three-dimensional polymer of cuboidal C_{60} [J]. Physical Review Letters, 2006, 96(7): 076602.

[65] TALYZIN A V, DUBROVINSKY L S. *In situ* Raman study of path-dependent C_{60} polymerization: isothermal compression up to 32 GPa at 800 K [J]. Physical Review B, 2003, 68(23): 233207.

[66] LIU D D, YAO M G, WANG L, et al. Pressure-induced phase transitions of C_{70} nanotubes [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(18): 8918–8922.

[67] KAWAMURA H, KOBAYASHI M, AKAHAMA Y, et al. Orientational ordering in solid C_{70} under high pressure [J]. Solid State Communications, 1992, 83(8): 563–565.

[68] CHRISTIDES C, THOMAS I M, DENNIS T J S, et al. Pressure and temperature evolution of the structure of solid C_{70} [J]. Europhysics Letters, 1993, 22(8): 611–618.

[69] SOLDATOV A V, ROTH G, DZYABCHENKO A, et al. Topochemical polymerization of C_{70} controlled by monomer crystal packing [J]. Science, 2001, 293(5530): 680–683.

[70] BLANK V D, SEREBRYANAYA N R, DUBITSKY G A, et al. Polymerization and phase diagram of solid C_{70} after high-pressure-high-temperature treatment [J]. Physics Letters A, 1998, 248(5/6): 415–422.

[71] BLANK V D, KULNITSKIY B A, ZHIGALINA O M. Dimerisation and polymerisation of C_{70} after thermobaric treatment [J]. Carbon, 2000, 38(15): 2051–2054.

[72] MARQUES L, SKOROKHOD Y, SOARES R. Extended polymerization in ABC-stacked C_{70} fullerite [J]. Carbon, 2015, 82: 599–603.

[73] MARQUES L, SKOROKHOD Y, SOARES R. A new fullerene network phase obtained from C_{70} at high-pressure and high-temperature [J]. Physica Status Solidi (RRL)-Rapid Research Letters, 2015, 9(9): 535–538.

[74] SUNDQVIST B. Intermolecular bonding in C_{70} at high pressure and temperature [J]. Carbon, 2017, 125: 258–268.

[75] PATTERSON J R, CATLEDGE S A, VOHRA Y K, et al. Electrical and mechanical properties of C_{70} fullerene and graphite under high pressures studied using designer diamond anvils [J]. Physical Review Letters, 2000, 85(25): 5364–5367.

[76] KOROBOV M V, STUKALIN E B, MIRAKYAN A L, et al. New solid solvates of C_{60} and C_{70} fullerenes: the relationship between structures and lattice energies [J]. Carbon, 2003, 41(14): 2743–2755.

[77] WANG L. Solvated fullerenes, a new class of carbon materials suitable for high-pressure studies: a review [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2015, 84: 85–95.

[78] LIU D D, WANG L, CUI W, et al. Synthesis and solid-state studies of self-assembled C_{60} microtubes [J]. Diamond and Related Materials, 2011, 20(2): 178–182.

[79] MELETOV K P, KONAREV D V. Raman study of the pressure-induced phase transitions in the molecular donor-acceptor complex $\{Pt(dbdtc)_2\}C_{60}$ [J]. Chemical Physics Letters, 2012, 553: 21–25.

[80] MELETOV K P, KONAREV D V. Raman study of the pressure-induced charge transfer transition in the neutral donor-acceptor complexes $\{Ni(nPr_2dtc)_2\}(C_{60})_2$ and $\{Cu(nPr_2dtc)_2\}(C_{60})_2$ [J]. Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures, 2012, 20(4): 336–340.

[81] AKAHAMA Y, KOBAYASHI M, KAWAMURA H, et al. Electrical resistance of iodine-doped C_{60} under high pressure [J]. Solid State Communications, 1992, 82(8): 605–607.

[82] WANG L, LIU B, LIU D, et al. Synthesis of thin, rectangular C_{60} nanorods using m-xylene as a shape controller [J]. Advanced Materials, 2006, 18(14): 1883–1888.

［83］ WANG L, LIU B B, YU S D, et al. Highly enhanced luminescence from single-crystalline C_{60}·1 m-xylene nanorods [J]. Chemistry of Materials, 2006, 18(17): 4190–4194.

［84］ WU Z Y, GAO G Y, ZHANG J B, et al. Tunable electrical properties of C_{60}·m-xylene and the formation of semiconducting ordered amorphous carbon clusters under pressure [J]. Nano Research, 2022, 15(4): 3788–3793.

［85］ THIRUNAVUKKUARASU K, KUNTSCHER C A, NAGY B J, et al. Orientational ordering and intermolecular interactions in the rotor-stator compounds C_{60}·C_8H_8 and C_{70}·C_8H_8 studied under pressure [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(45): 17525–17532.

［86］ TALYZIN A V, DUBROVINSKY L S, JANSSON U. High pressure Raman study of $C_{60}S_{16}$ [J]. Solid State Communications, 2002, 123(3/4): 93–96.

［87］ MIZOGUCHI K, TAKEI M, SAKAMOTO H, et al. Uniaxial strain study in purely organic ferromagnet α-TDAE-C_{60}-Mechanism and structure [J]. Polyhedron, 2005, 24(16/17): 2173–2175.

［88］ MIZOGUCHI K, MACHINO M, SAKAMOTO H, et al. Pressure effect in TDAE-C_{60} ferromagnet: mechanism and polymerization [J]. Physical Review B, 2001, 63(14): 140417.

［89］ CUI W, YAO M G, LIU D D, et al. Reversible polymerization in doped fullerides under pressure: the case of $C_{60}(Fe(C_5H_5)_2)_2$ [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2012, 116(9): 2643–2650.

［90］ KATO K, MURATA H, GONNOKAMI H, et al. Polymerization in ferrocene-doped C_{60} nanosheets under high pressure and light irradiation [J]. Carbon, 2016, 107: 622–628.

［91］ PEI C Y, SUNDQVIST B, YAO Z, et al. N-to p-type conductivity transition of $Lu_3N@C_{80}$ due to anisotropic deformation of fullerene and pyramidalization of endohedral clusters [J]. Nano Letters, 2024, 24(50): 16099–16105.

［92］ EROHIN S V, CHURKIN V D, VNUKOVA N G, et al. Insights into fullerene polymerization under the high pressure: the role of endohedral Sc dimer [J]. Carbon, 2022, 189: 37–45.

［93］ SATO S, SEKI S, LUO G F, et al. Tunable charge-transport properties of I_h-C_{80} endohedral metallofullerenes: investigation of $La_2@C_{80}$, $Sc_3N@C_{80}$, and $Sc_3C_2@C_{80}$ [J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134(28): 11681–11686.

［94］ CHEN M Q, XIANG W H, LI X D, et al. Cycloaddition reactivity of Yb@D_{3h}-C_{74}: the carbon cage size matters [J]. Inorganic Chemistry Frontiers, 2025, 12(19): 5748–5755.

［95］ LI K, LIU W, ZHANG H L, et al. Progress in solid state and coordination chemistry of actinides in China [J]. Radiochimica Acta, 2023, 111(1): 1–42.

［96］ ZHUKOV V V, EROHIN S V, CHURKIN V D, et al. Feature of the endohedral metallofullerene $Y@C_{82}$ and $Gd@C_{82}$ polymerization under high pressure [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2022, 126(40): 17366–17373.

［97］ CHEN W F, HUANG M Y, WU M X, et al. Endohedral metallofullerenes: unveiling synthesis mechanisms and advancing photoelectric energy conversion applications [J]. Topics in Current Chemistry, 2025, 383(2): 14.

［98］ LE GODEC Y, COURAC A, SOLOZHENKO V L. High-pressure synthesis of superhard and ultrahard materials [J]. Journal of Applied Physics, 2019, 126(15): 151102.

［99］ MING J X, TIAN J Y, ZHAO L M, et al. Dimensionality effect of nanocarbon precursors on diamond synthesis under extreme conditions [J]. Advanced Materials, 2025, 37(42): e11137.

［100］ LI J Y, DU G S, ZHAO L L, et al. Experimental demonstration and transformation mechanism of quenchable two-dimensional diamond [J]. Nature Communications, 2026, 17(1): 1244.

［101］ ZHOU Y W, TIAN H, LI F, et al. Low-dimensional carbon materials to diamond-like phase transitions under extreme conditions: mechanisms, thermodynamic properties and applications [J]. Nanoscale, 2026, 18(16): 8475–8499.

［102］ MEIRZADEH E, EVANS A M, REZAEE M, et al. A few-layer covalent network of fullerenes [J]. Nature, 2023, 613(7942): 71–76.

Fullerenes under High Temperature and High Pressure

SONG Jing[1,2], WANG Lin[2]

（1. *Key Laboratory for Microstructural Material Physics of Hebei Province*, *School of Science*, *Yanshan University*, *Qinhuangdao* 066004, *Hebei*, *China*;
2. *Center for High Pressure Science*, *State Key Laboratory of Metastable Materials Science and Technology*, *School of Materials Science and Engineering*, *Yanshan University*, *Qinhuangdao* 066004, *Hebei*, *China*）

Abstract: Fullerenes, represented by C_{60} and C_{70}, are typical molecular-crystal carbon allotropes. Under high-temperature and high-pressure (HTHP) conditions, they can undergo a continuous sequence of structural evolution, including orientational ordering, initial intermolecular bonding, low-dimensional polymerization, multidimensional cross-linking, cage collapse, and amorphization. Therefore, fullerenes serve as an important bridge between molecular-crystal carbon and high-density covalent carbon networks. This review focuses on the phase transitions and polymerization behavior of fullerenes under combined pressure-temperature control. The structural features and formation mechanisms of the fcc to sc orientational transition, dimerization, typically through [2+2] cycloaddition, one-dimensional chain polymerization, two-dimensional layered polymerization, including tetragonal and rhombohedral phases, and possible three-dimensional structures are systematically summarized. The effects of different loading paths and kinetic factors on phase boundaries and product ordering are also discussed. In addition, the multi-pathway competition and disordering tendency of C_{70} driven by molecular anisotropy are comparatively reviewed. The regulatory roles of guest species in metallofullerenes and solvated fullerenes on the polymerization pathways and physical properties of fullerenes under HTHP conditions are further discussed. Finally, based on recent progress in fullerene-derived sp^3-rich superhard amorphous carbon and related novel carbon structures, potential research directions for the controllable synthesis of high-pressure carbon materials through precursor engineering and multidimensional regulation strategies are proposed.

Keywords: fullerene; high-temperature and high-pressure; polymerization; ultrahard materials; novel carbon materials