

# 富勒烯的理论研究

杨金龙<sup>1</sup> 李群祥<sup>2</sup> 陈招英<sup>3</sup>(微尺度物质科学国家实验室和中国科学技术大学选键化学重点实验室, 教授<sup>1</sup>, 副教授、博士<sup>2</sup>; 博士生<sup>3</sup> 合肥 230026)

〔摘要〕 对中国富勒烯领域的理论研究现状作简要评述之后, 侧重介绍本课题组近几年来在富勒烯结构、稳定性、取代型掺杂富勒烯、内嵌金属富勒烯等方面的理论研究工作。最后简述富勒烯的应用, 并给出对富勒烯及其相关领域的理论研究的几点初步看法。

〔关键词〕 富勒烯 掺杂 富勒烯结构 富勒烯应用

〔中图分类号〕 G3 06

〔文献标识码〕 A

〔文章编号〕 1000-7857(2004)10-0019-03

## THEORETICAL STUDIES ON FULLERENE MOLECULES

YANG Jin-long LI Qun-xiang CHEN Zhao-ying

(National Laboratory of Physical Sciences at Microscale, Laboratory of

Bond Selective Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

**Abstract:** The progress on the theoretical study of the fullerenes in China is briefly reviewed. And related works in this field by authors which include the geometry and stability of fullerenes, substitutionally doped fullerenes, and endohedral metallofullerenes. Finally, the possible applications of fullerenes as well as several suggestions of the theoretical study on fullerenes were presented.

**Key Words:** fullerene, electronic property, stability, structure, doping**CLC Numbers:** G3 06**Document Code:** A**Article ID:** 1000-7857(2004)10-0019-03

### 1 中国富勒烯理论研究的概况

中国在富勒烯的研究方面起步较早, 发表的论文数量处于世界前列, 尤其在富勒烯和金属富勒烯的理论研究、功能化研究、结构表征和形成机理等方面做出了一些国际上具有较大影响的研究工作。近年来在富勒烯相关研究领域已两次获得国家自然科学奖: 唐敖庆先生等的“原子簇的结构、化学键和结构规则”和朱道本先生等的“ $C_{60}$  的化学和物理基本问题的研究”分别荣获 2000 年和 2002 年国家自然科学二等奖。中国科学院化学所、物理所、高能物理所、长春应用化学所, 吉林大学, 南开大学, 北京大学, 北京理工大学, 厦门大学, 中国科学技术大学, 北京师范大学及香港科

技大学等科研院所对富勒烯和纳米管的对称性分析、结构规律预测, 新型富勒烯的结构、光谱、稳定性、掺杂, 以及富勒烯衍生物、富勒烯笼构成的寡聚体和内嵌富勒烯等诸多问题进行了深入的理论计算研究。一些理论计算结果不仅具有前瞻性、富有特色, 而且对进一步的实验工作, 具有积极的指导作用。

### 2 富勒烯的结构和性质的若干理论研究

#### 2.1 富勒烯的几何结构

作为富勒烯类分子中最典型的分子—— $C_{60}$ , 它具有截角 20 面体的超高对称结构, 由 20 个六边形和 12 个五边形组成, 所有原子都是等价的, 点群为  $I_h$  结构。高分辨 STM 成

收稿日期: 2004-08-22。

作者简介: 杨金龙, 男, 1966~, 安徽省合肥市中国科学技术大学选键化学重点实验室(230026), 主要从事系统化学物理研究, E-mail: jlyang@ustc.edu.cn。

见: 朱旺喜, 王来贵, 王建国, 王志宏主编. 资源枯竭城市灾害形成机理与控制战略研讨[C]. 北京: 地质出版社, 2003. 3~7

[5] 潘一山. 冲击地压发生和破坏过程研究[D]. 北京: 清华大学工程力学系, 1999

[6] 潘一山, 徐秉业. 考虑损伤的圆形洞室岩爆分析[J]. 岩石力学与工程学报, 1999, 16(2): 152~156

[7] 尹向林. 论矿山环境灾害问题与对策 [J]. 矿产保护与利用, 2003, 4: 37~39

[8] 潘一山, 杜广林, 张永利等. 煤体振动方法防治冲击地压的机理研究[J]. 岩石力学与工程学报, 1999, 18(4): 432~436

[9] 潘一山, 杨小彬, 王学滨. 多孔介质局部化与煤和瓦斯突出射流[J]. 辽宁工程技术大学学报, 2001, 20 (4): 446~447

[10] 张永波, 买凌云. 采煤诱发的自然灾害及其防治对策[J]. 自然灾害学报, 1999, 8(4): 133~138

[11] 王存玉. 人为地质灾害和地质环境[J]. 工程地质学报, 1997, 5 (4): 362~367

[12] 潘一山, 杨小彬, 章梦涛. 煤体变形局部化、孔隙瓦斯压力局部化及射流 [A]. 周世宁, 鲜学福, 朱旺喜主编. 煤矿瓦斯灾害防治理论战略研讨[C]. 徐州: 中国矿大出版社, 2001

(责任编辑 胡春华)

像技术用于  $C_{60}$  单分子成像研究已有不少报道,有些结果已显示出一些  $C_{60}$  分子的内部结构,但所有观测到的图像都没有能够展示出  $C_{60}$  分子的笼状结构。通过理论模拟与分析,我们得出实验上用 STM 能看到  $C_{60}$  分子的笼状结构必须满足的 3 个必要条件,即: $C_{60}$  样品处于负偏压; $C_{60}$  与衬底的相互作用非常弱;在极低温下测量。根据这些条件,通过巧妙地实验设计与不断地尝试,我们成功地将  $C_{60}$  分子组装在一单层分子膜的表面,在  $-268^{\circ}\text{C}$  时冻结  $C_{60}$  分子的热振动,在国际上首次得到了能够清楚分辨碳原子间单键和双键、展示笼状结构的  $C_{60}$  单分子 STM 图像。

## 2.2 富勒烯的能级结构

理论上计算的  $C_{60}$  的 HOMO-LUMO 能隙为  $1.63\text{eV}$ ,说明  $C_{60}$  为半导体。直接的电子结构信息是从它的阴离子的光电子能谱获得的,实验测得它的第一个峰的结合能(即电子亲和能)为  $3\text{eV}$ ,而第二个峰出现在离第一个峰  $1.9\text{eV}$  的地方,说明  $C_{60}$  的最高占据轨道( $h_u$ )与最低空轨道( $t_{1u}$ )之间的能隙为  $1.9\text{eV}$ 。理论上, HOMO 与 LUMO 间的能隙大小是研究同分异构体之间动力学相对稳定性的重要指标之一,且能隙大的相对更稳定。根据目前 DFT 计算的结果,其它富勒烯的最稳定结构的能隙大都在  $2\text{eV}$  以内,但能隙值与计算方法强烈相关,DFT 方法的精度明显优越于 HF 方法,且 DFT 方法目前已经成功地应用于分子和团簇的第一激发能计算。

## 2.3 富勒烯的稳定性

$C_{60}$  是最小的满足 isolated-pentagon rule(IPR)规则的富勒烯,即它的任意两个五边形都是不相邻的,而相邻的五边形结构会增加体系的张力,从而减小稳定性。 $C_{60}$  只有一种符合 IPR 规则的构型。IPR 规则有着广泛的适用性,符合这个规则的富勒烯都是较稳定的。尽管如此, $C_{60}$  的笼状结构相对于石墨的平面构型来说引入了很多的张力,从热力学角度来看,它并不如石墨的平面构型稳定。至今已经在实验中观测到 30 多种比  $C_{60}$  分子大的稳定的富勒烯,且其中大部分已经被分离出来。

分子小于  $C_{60}$  的富勒烯,因为无可避免地会出现相邻的五边形,稳定性较低,一般在实验上只能观测到它们的分子束,而宏观量的固体则较难于合成。直到 1998 年,Piskoti 等人用弧光放电法成功地制备了  $C_{36}$  的固体。 $C_{20}$  是有可能存在的最小的富勒烯,在 2002 年终于被成功制备,并以正斜方晶结构最稳定。最近的一个突破是利用氯原子饱和相邻五元环上碳原子的悬键,合成、分离并结构表征了  $D_{5h}$  对称的  $C_{30}Cl_{10}$ ,取得了中国科学界在富勒烯科学研究中的一个重要突破。

理论计算结果表明获得的  $C_{36}$  构型的基态强烈地依赖于计算方法。HF 和杂化 DFT 预言了一个三重基态,而 LDA 和 GGA 则给出了一个单重态。两种构型的相对稳定性可以通过得到或失去 1 个电子而加以改变。 $D_{6h}$  阴离子比  $D_{2d}$  阴离子更加稳定,而  $D_{2d}$  阳离子的能量却比  $D_{6h}$  阳离子的低。这些结果解释了在固体中  $C_{36}$  分子具有  $D_{6h}$  对称性的实验事实,并预言了可能的  $D_{2d}$  构型的  $C_{36}$  分子、离子和固体。

## 2.4 富勒烯的掺杂

富勒烯的掺杂有 3 种方式:外掺杂、替代掺杂和内掺杂。理论研究发现,富勒烯的 HOMO 与 LUMO 间的能隙可以通过掺杂不同的金属来调节,从而做成各种电子器件。富

勒烯掺杂碱金属(如  $K_3@C_{60}$ )可以改变  $C_{60}$  的费米面位置,从而由半导体变成超导体。一些用 B、N 替代 C 原子的富勒烯材料如  $C_{58}B_2$ 、 $C_{58}N_2$ 、 $C_{59}N$ 、 $C_{48}N_{12}$ 、 $C_{12}B_{24}N_{24}$  等。理论研究发现  $C_{35}X$  ( $X=B, C$  和  $Si$ ) 掺杂原子团簇中杂质原子的掺杂位置可通过前线轨道理论预言,掺杂构型可通过正负离子团簇的构型来判断。而  $C_{69}M$  ( $M=Co, Rh$ , and  $Ir$ ) 团簇,研究发现,其取代趋向于发生在对  $C_{70}$  的最低未占据轨道贡献最大的 C 原子处。在宿主富勒烯能隙中出现了金属原子引起的缺陷能级,导致  $C_{69}M$  有较高的化学活性。由于 M 原子和临近 C 原子的强烈杂化, $C_{69}M$  的磁矩几乎完全淬灭了。

从  $C_{60}$  到  $C_{240}$ ,它们的直径可以从  $0.4\text{nm}$  变到  $1\text{nm}$ ,而碳的范德华半径为  $0.17\text{nm}$ ,人们很自然地想到可以在里面塞一些原子,来改变它们的分子或固体性质。人们发现含金属掺杂的富勒烯里有明显的电子转移,其电学和磁性性质也发生了很大的变化,这使它在单分子纳米电子器件等方面有着广泛的应用前景。最早掺杂的金属是 La 原子,人们发现  $La@C_{60}$  与  $H_2$ 、 $O_2$ 、 $NO$  等都不发生化学反应,因而可以确定金属原子为  $C_{60}$  包围而与外界隔离。然而  $La@C_{60}$  为不可溶物质,不像  $La@C_{82}$  一样,可溶并且可以通过甲苯分离出来。电子自旋共振(ESR)实验发现  $La@C_{82}$  为  $La^{3+}@C_{82}^{3-}$ , La 金属与  $C_{82}$  之间有 3 个电子转移。之后人们发现了大量的金属(包括第一主族金属,第二主族金属,第三主族金属中的 Sc、Y、La、Ac 和过渡金属 Ti、V、Cr、Mn、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Hf、Ta、W、Re、Os)及镧系金属等)及非金属(H、P、 $NH_3$  等)能与富勒烯( $C_{60}$ 、 $C_{70}$ 、 $C_{76}$ 、 $C_{82}$ 、 $C_{84}$  等)发生掺杂反应。

## 2.5 富勒烯的表面吸附取向

分子在表面的吸附位置和取向决定其物理和化学性质。如果能够识别单分子在表面的吸附取向,就有可能实现单分子操纵,化学家也就有可能在表面上控制化学反应而得到功能分子材料,设计和制备出“功能催化剂”分子;物理学家则可以通过识别和控制单分子吸附取向来设计和改进单分子器件。STM 是一种能够分辨固体表面原子的探测手段,人们很自然地想利用它来确定  $C_{60}$  分子的取向,但是多年来并没有得到突破性的进展。经过理论分析与巧妙的实验设计,我们成功地确定  $C_{60}$  单分子在硅表面的吸附取向。研究结果还表明,样品在负偏压条件下的图像同时混合了硅表面和  $C_{60}$  分子的贡献,对  $C_{60}$  分子的取向不敏感,因而难以识别  $C_{60}$  分子的取向;而样品在正偏压条件下的图像正相反,基本由  $C_{60}$  分子贡献,敏感于  $C_{60}$  分子的取向。

## 2.6 富勒烯的二维和三维结构

高分辨 STM 成像显示  $C_{60}$  分子在平面上排列成点阵时,呈现出一种新型的取向畴结构。畴界由  $C_{60}$  分子取向的不同所引起,沿该畴界无结构缺陷存在,并且  $C_{60}$  同时保持位置平移序和键取向序。为了理解实验观测结果,我们利用唯象势场的总能优化方法对取向有序的二维  $C_{60}$  结构进行了理论研究,理论预期的几种稳定的二维取向畴结构都被我们低温 STM 结果所证实。维度的降低使得分子具有更多自由度从而调整其相互取向。尽管界面的取向比三维情况下的对称度低,但它们使得系统总能和取向畴界面能最低化,进而导致具有一致取向的二维  $C_{60}$  分子有序结构和全新的取向畴的拓朴有序。

利用 STM 观察  $C_{60}$  多层膜表面,发现由于  $C_{60}$  分子旋转取向有序而导致的  $2\times 2$  超格子。通过理论模拟,确定了  $C_{60}$



分子在  $2 \times 2$  超格子内的旋转取向构形。在超格子的晶胞内, 可以分辨出 1 个三叶瓣和 3 个哑铃状的分子内部结构。

### 2.7 富勒烯/碳纳米管豆荚

石墨层卷起来就可构建出碳纳米管, 由不同的卷起方式可以获得锯齿型、扶手椅型和螺旋型 3 种构型的纳米管。由于实验上制备出的纳米管总有一些缺陷或杂质存在, 因此有必要研究其结构和性质。用紧束缚方法计算了碳纳米管的 5-77-5 缺陷的形成能, 结果表明缺陷的形成能除了与纳米管的卷曲和半径有关外, 还与缺陷的取向有关。由缺陷引起的正的健长偏移可以将类  $sp^2$  杂化改进为局域的  $sp^2$  杂化, 这样可以增加系统的稳定性。

利用碳纳米管的一维限域效应, 可以将富勒烯和杂质原子嵌入碳纳米管里形成豆荚型纳米复合材料, 这是富勒烯科学与纳米材料研究的一个结合点和生长点, 为近年来一个国际研究热点。理论表明, 碱金属原子能否从碳管的端口掺入, 取决于金属原子的大小和碳管端口的饱和状态。金属原子进入碳管后, 能沿碳管自由扩散, 形成一维金属原子链。

将富勒烯和富勒烯金属包合物嵌入碳纳米管中也可形成一维链, 这种豆荚型(peapod)碳纳米管的最小管径约 10.5 埃, 而且嵌入物在碳纳米管中不同位置有不同的吸附构型, 它们可以显著改变纳米管的性质。

### 3 富勒烯的应用

富勒烯在科学界的流行不仅仅是由于几何结构的完美的对称, 而且因为它们在材料化学及医药化学上有着非常广泛的应用前景。富勒烯的独特结构赋予了它们一些特殊的性质。比如:  $C_{60}$  具有长的三重激发态寿命, 成为研究激发态化学和物理特性的理想平台;  $C_{60}$  能有效地把  $^3O_2$  转变成  $^1O_2$ , 量子效率几乎达到 100%, 从而具有优异的抗癌灭菌能力。

$C_{60}$  和  $C_{70}$  固体薄膜具有持久的光电导效应。虽然大部分半导体在低温下(约 80K)都有持久的光电导效应, 然而随温度的增加它们的光电导作用持续的时间急剧下降, 比如  $CdS$ 、 $Cu_2O$  等在室温下很少还能保持持久的光电导作用, 而  $C_{60}$  在 530K、 $C_{70}$  在 520K 的高温下依然有光电导作用。它们优良的光导电性能, 在光电子器件领域具有潜在的应用价值。Tang 等最早通过两层有机分子材料做光电池, 得到的能量转换效率仅有 0.95%。之后, 人们不断尝试新的材料, 发现最有效的光电池材料是用  $CuPc$  与  $C_{60}$ ( $C_{60}$  作为电子受体), 由它们制成的光电池目前达到了 1.36% 的能量利用效率。

富勒烯在晶体管方面的应用最近又有了新的进展, 最早应用在场效晶体管的富勒烯是  $C_{60}$  薄膜, 在常温下它的电荷载迁移率大约只有  $0.002 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ , 而  $C_{84}$  约  $0.001 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ , 在这种温度下电子输运主要是由电子热运动主导, 因而随温度的降低电荷载迁移率急剧下降。

富勒烯中掺杂一些放射性物质, 如  $^{159}\text{Ga}@C_{82}$ 、 $^{161}\text{Tb}@C_{82}$ 、 $^{153}\text{Gd}@C_{82}$  在生物及医学上有着一定的应用。因为  $\text{Gd}@C_{82}$  具有水溶性, 它的磁共振成像性质在医疗器械及医疗诊断上发挥作用。富勒烯还可以作为一种掺杂剂掺杂在别的有机物种带来一些新的特性, 如光致发光、电致发光, 最近就发现, 当  $C_{60}$  掺杂在聚苯乙烯中时有光致发光现象。

负微分电阻效应可用于 Esaki 隧道二极管, 在快速开关、振荡器和锁频电路方面有着广泛的应用。利用扫描隧道

显微镜 (STM) 构筑分子隧道二极管已经有了大量的研究, 但迄今为止, 人们还很难得到稳定和可重复的这类分子器件。 $C_{60}$  分子具有分立的窄的局域态密度分布特征, 将  $C_{60}$  分子分别吸附在 STM 针尖上和蒸发在生长于金表面的有机自组装单分子层膜上, 已获得了具有显著负微分电阻效应的隧穿结构。

### 4 结束语

十几年来, 众多从事理论计算研究的工作者在富勒烯结构和性质、新型富勒烯的衍生物及掺杂的富勒烯等诸多方面已取得了令人瞩目的研究进展。基于课题组的研究经验和文献调研, 笔者对富勒烯及其相关领域的理论研究提出一些初步看法: (1) 理论必须与实验紧密结合, 努力解决实验与实验、理论与实验存在的矛盾, 解释实验中出现的新现象; (2) 应侧重基于富勒烯的分子器件研究, 利用各种手段调制分子自身的结构和性质, 首先从理论上设计富勒烯分子器件; (3) 理论研究必须注重大量计算数据后面的机理的阐释; (4) 应拓展富勒烯理论研究范畴, 以富勒烯为模型体系, 改进和完善研究方法和扩大研究体系。

### 参考文献 (References)

- [1] Hou J G, Yang J L, Wang H Q, Li Q X, Zeng CG, Yuan LF, Wang B, Chen DM, Zhu QS. Topology of two-dimensional  $C_{60}$  domains[J]. Nature, 2001, 409: 304
- [2] Xie SY, Gao F, Lu X, Huang RB, Wang CR, Zhang X, Liu ML, Deng SL, Zheng LS. Capturing the labile fullerene [50] as  $C_{50}Cl_{10}$  [J]. Science, 2004, 304: 699
- [3] Yuan LF, Yang JL, K Deng, Zhu QS. A first-principles study on the structural and electronic properties of  $C_{36}$  molecules [J]. J. Phys. Chem. 2002, A 104: 6 666
- [4] Hou JG, Yang JL, Wang HQ, Li QX, Zeng CG, Lin H, Wang B, Chen DM, Zhu QS. Identifying molecular orientation of individual  $C_{60}$  on a Si (111)-(7×7) surface [J]. Phys. Rev. Lett. 1999, 833: 001
- [5] Yang JL, HJ. Liu, and C. T. Chan, Theoretical Study of Alkali-atom Insertion into Small-radius Carbon Nanotubes to Form Single-atom Chains[J]. Phys. Rev, 2001, B 64: 85 420
- [6] Yuan LF, Yang JL, Wang HQ, Zeng CG, Li QX, Wang B, Hou JG, Zhu QS, DM. Chen. Low-temperature orientationally ordered structures of two-dimensional  $C_{60}$  [J]. J. Am. Chem. Soc., 2003, 125: 169
- [7] Wang HQ, Zeng CG, Wang B, Hou JG, Li QX, Yang JL. Orientational configurations of the  $C_{60}$  molecules in the  $(2 \times 2)$  superlattice on a solid  $C_{60}$  (111) surface at low temperature[J]. Phys. Rev. 2001, B 63: 85 417
- [8] Wang KD, Zhao J, Yang SF, Chen L, Li QX, Wang B, Yang SH, Yang JL, Hou JG, Zhu QS. Unveiling metal-cage hybrid states in a single endohedral metallofullerene [J]. Phys. Rev. Lett, 2003, 91, 185 504
- [9] Lu J, Nagase S, Zhang S, Peng LM. Strongly size-dependent electronic properties in  $C_{60}$ -encapsulated zigzag nanotubes and lower size limit of carbon nanopeapods[J]. Phys. Rev, B 2003, 68: 121 402
- [10] Zeng CG, Wang HQ, Wang B, Yang JL, Hou JG. Negative differential-resistance device involving two  $C_{60}$  molecules [J]. Appl. Phys. Lett. 2000, 77: 3 595

(责任编辑 邱夜明)