

C₆₀ 球状碳分子研究概述

Fullerenes

李荫远

(中国科学院物理研究所研究员, 数理学部委员)

解思深

(中国科学院物理研究所, 副研究员)

一、研究碳原子簇却发现了崭新的有机分子

由若干个原子形成的微小集团 X_n (n 由1到几百)叫原子簇(Cluster), 也称微团。发表于1956年的第一篇报道原子簇的论文介绍了用超声喷注加冷凝过程产生微团的方法。稍后又出现了用数千到数万电子伏能量的惰性气体离子束轰击并溅射二次离子来产生各种微团的方法。60年代末期, 由于激光技术的应用和普及, 原子簇和簇离子的研究更加兴旺, 实验工作对于金属元素和惰性元素的 X_n 以及合金和盐类的 $X_n Y_m$ 都累积了大量的数据, 其中一个特别引人注意的现象是, 在 n 等于某些数目时, X_n 出现在质谱仪中的讯号比 $X_{n\pm 1}$ 、 $X_{n\pm 2}$ ……等明显地强些, 这就意味着 X_n 比 $X_{n\pm 1}$ 、 $X_{n\pm 2}$ 等要稳定些。具有这样性质的 n 叫做 X 元素簇的幻数, 相应的理论探讨曾仿照原子核(质子和中子的簇)的壳层模型(Mayer-Jensen理论)进行研究并取得了一些成就。

1984年, 罗尔芬(E. A. Rohlfing)用530纳米的短脉冲高功率激光使石墨蒸发, 然后用脉冲He气将微团吹入真空并以ArF激光使其电离成为正一价离子, 用飞行时间质谱仪(FTMS)检测微团 C_n^+ ($n=1\cdots 200$)的相对丰度, 除在 $n<30$ 时出现幻数3、11、15、19、23外, 他还发现在 $n>30$ 时, 存在 $n=60$ 和70的幻数。1985年克罗托(H. W. Kroto)等五人重复了上述实验, 并特别注意 $n>40$ 的簇的相对丰度。他们细心调节从超声喷嘴里吹出氮气的压力, 并安排令簇之间有相互碰撞的空间, 以使得簇体系更加接近热平衡状

态, 因而稳定的微团有更大的相对丰度。他们终于在细致地调节氮脉冲压力到最佳大小后, 得到在 n 从40到120之间只见到 C_{60}^+ 和 C_{70}^+ 的讯号, 后者显然较弱, 而其他的 C_n^+ 的讯号均仅成了微弱的背景。鉴于稳定的 C_n 不应有悬键存在, 因而 C_{60} 必然是由石墨的小碎片(含一个或几个六角环)卷联而成的。经过周密的思考后, 他们一致认为 C_{60} 的结构应为20个正六角环和12个正五角环拼成的近似球状的32面体, 其60个顶角上每一个有一C原子, 而每一六角环都类似一个苯环, C与C之间以 sp^2 杂轨道形成共轭双键, 而在近似球状的笼内笼外都围着 π 电子云。这是一个单纯由C元素结合成的稳定分子, 具有大共轭双键, 因而具有芳香族化合物的共性。以上判断虽然尚待实验进一步证实, 但已是一个重大的发现。克罗托等人发表在《自然》杂志的文章中已经预言: C_{60} 将为有机化学打开一个新天地。他们还想象到 C_{60} (直径约7 Å)有如微小的滚珠可能成为超级润滑剂; 他们还认为星际空间可能存在 C_{60} , 是天文学家不久前观测到的某些红外吸收带的根源(后一想法至今未证实)。他们甚至说, 在生命史之前 C_{60} 可能起到催化作用因而产生了宇宙中的诸种有机分子。他们的根据是, 某些星体、彗尾和星际空间的确有相对大量的碳元素存在。

这一发现和构想得到了不少物理学家和化学家的信服, 并且受到鼓舞。然而, 那时的实验方法只能获得少量的 C_{60} 和 C_{70} , 由飞行时间质谱仪检查到它们的存在, 而无法收集到适量的样品。从1985到1990年4年间人们只能饶有兴趣地对

C₆₀。分子的预见结构做各种理论分析,直到克拉奇梅(Kratschmei)等人使用电弧装置才有了新进展,证明了C₆₀和C₇₀均为芳香族有机分子,它们能溶于苯、甲苯、CS₂……等溶媒中。克拉奇梅等人的放电装置目前的规模小者可以作到日产100毫克,大者可日产数克C₆₀,调节氮气的压力到适当水平,C₆₀的产率可达到烟灰的10%左右。

二、C₆₀分子

单个C₆₀分子的对称性很高,仅次于球对称。人们常描绘为平截正二十面体形成的三十二面体。正二十面体含20个正三角形面,每一顶角为五个正三角形面的顶点,共有12个顶点。通过每一顶点存在一5次对称轴,其对称点群的符号为I_h。所谓平截正二十面体是在每一顶角下正三角形的1/3处通过一平面截去邻近的正五角锥,露出一个正六角形面。平截去掉12个五角锥之后,每一正三角形面成为正六角形面,故所得的三十二面体由12个正五角形面和20个正六角形面围成,每一顶角是两个正六角环和一个五角环的聚会点。两者的内角分别为120°和108°,因之顶角向外凸出。平截二十面体的对称点群为I_h含6个反射镜面。显而易见,C₆₀的每一个C原子都处于等价的位置。

要对C₆₀进行严格的实验工作,必须将样品中的少量C₇₀分离出去。目前采用的色谱仪分离方法已能得到99.9%纯度的C₆₀和99%纯度的C₇₀。中国科学院化学研究所和北京大学化学系均达到了这样的水平。

在得出可供作实验用的C₆₀样品之前,人们已对C₆₀作过不少的理论分析,其中显而易见的是C₆₀中丰度低的同位素¹³C的核磁共振谱只有一个谱线(¹²C的核自旋为0)。其次,它有红外活性的振动模4个,喇曼活性模10个。早已测出单一的NMR线的化学位移为143ppm,仅仅凭这一实验结果已足以证实C₆₀结构的确是克罗托所构想的。红外吸收谱亦于1990年作出,喇曼散射谱最近也已全被证认。1991年以来实测出C₆₀的第一电离能为7.4电子伏。C₆₀的光致氧化不活泼,预示它可能在自然界中存在。

在一个大气压下,C₆₀在400°C开始升华,当沉积在较冷的表面时,仍为C₆₀,甚至在用冲击波携带以高速度碰撞金属表面时也不改变其分子结构,可见它是十分稳定的分子。但C₆₀在450°C

的空气中开始燃烧,据估计它的内聚能比金刚石或石墨以每一C原子计算要小0.4电子伏。C₆₀的第一电子亲合能约为2.6电子伏,故常有一定比例的C₆₀⁻存在,而其第二电子亲合能则甚微弱,(约0.1电子伏),C₆₀²⁻存在的寿命约10⁻³秒,尚能在FTMS中查觉到。

C₇₀的结构为12个五角环和25个六角环围成的一个三十七面体,外形如一橄榄球。C占据70个顶角位置,有的是两个六角形面和一个五角形面的聚会点,有的则是三个六角形的聚会点,再加上次近邻的配位情况不一样,其NMR谱应有五条,强度依次为1:1:2:2:1,这已为实验所证认。C₇₀结构的对称点群为D_{5h}。最近报道了C₈₄,亦为一稳定的有机分子,其相对丰度更低,尚无可供作实验的样品。可以预见,它是由12个五角面和32个六角面围成的一闭合结构,对称点群应为T_h或C_{2v}。C₇₀和C₈₄都是具有大共轭双键体系的芳香族分子。至于C₁₈₀,C₂₄₀等是否存在的谈论在目前纯属猜测。

三、由C₆₀派生的研究课题

1. 化学方面

自从能得到C₆₀的样品以来,这方面发展极为迅速。首先是烃类,用伯奇还原反应得到不含共轭双键的分子C₆₀H₃₆,进一步加氢可得C₆₀H₆₀,后者完全不存在双键,成为烷烃类。C₆₀H₃₆和C₆₀H₆₀均易氧化而重新得到C₆₀。加卤族元素可制成C₆₀F₆₀。在加氟的过程中,先出现C₆₀F₆,C₆₀F₄₂,最后得到白色的C₆₀F₆₀。C₆₀的直径为7.1 Å,在笼内可以容纳下几乎任何一种元素,但C₆₀一经形成,其π电子云排斥从外面接近的原子,因而难于进入笼内。一个较简单的方法是将要加入笼内的元素的化合物掺入石墨电极中,在形成C₆₀的过程中被裹入笼内。例如将UCl₃掺入石墨中,已得到(UC₆₀)⁺。另一方法是用能量适当的离子束将元素注入C₆₀笼内,同时不破坏C₆₀。H原子则容易进入笼内,因而人们预见C₆₀H₆₀将有多种同质异构体,可以写作C₆₀H_iH_{60-i},上标i和o分别表示笼内和笼外。C₆₀的有机化学研究进展很快。

2. 固体物理方面

固态C₆₀的晶体结构已由X射线粉末衍射和从小晶粒形态习性的观测定为面心立方结构,晶

格参数 $\alpha = 14.20 \text{ \AA}$ (即每立方单胞中在四个 C_{60} 分子, 分别占据顶角和面心位置)。 C_{60} 之间主要靠凡德瓦尔斯力结合。晶体的不完整性较为明显, 包括出现层错和因 C_{60} 的非球对称而有的取向无序, 因之早期的工作曾经认为固态 C_{60} 是六角密堆积结构。固态 C_{60} 的电导率及其与温度的函数关系未经测定, 但已知其价带与导带之间的能隙约为1.7电子伏。相对电容率用薄膜样品测定为4.4, 折射率约为2。

实验证明, 掺入金属元素的 C_{60} 晶体呈现超导性且有较高的 T_c , 固态 C_{60} 掺入碱金属, 常温为金属导体, 降低温度出现超导的转变温度如下表:

成分	T_c	
K_3C_{60}	18K	
Rb_3C_{60}	28K	
Rb_2CsC_{60}	30K	
$RbCs_2C_{60}$	33K	
Cs_3C_{60}	30K	(不稳定, 1~2 小时变为绝缘体)

上列 T_c 均为抗磁性增强的起始温度。对于 K_xC_{60} 曾经作过较详细的研究, 超导转变温度先随 x 由0增加而上升, 到 $x = 3$ 时达到最大, 尔后随 x 的增加 T_c 反而下降, 至 $x = 6$ 则不出现超导并变为绝缘体。 K_3C_{60} 在静磁场下对微波吸收起始的温度与抗磁性增强的起始温度相同, 但其电阻降至零的温度则远小于18K, 一般相信这是出于多晶样品中的缺陷引起的。实验已肯定 K_3C_{60} 为第二类超导体。人们对这类超导体深感兴趣的原因在于: (1) T_c 达到30K已经高于超导合金的转变点, 如果没有1987年出现的液氮温区的Y-Ba-Cu-O之类的化合物, 掺金属元素的 C_{60} 晶体的超导性是一项打破纪录的发现, 实际上他们已比过去已知的有机超导体的 T_c 提高了不少, 早年对石墨掺金属所得的超导 T_c 仅为1K的量级。(2) T_c 因掺入的金属而异, 还能提高到多少?(3) K_3C_{60} 形成超导性的机制和理论值得研究。北京大学物理系和中国科学院物理所最近分别作出固态 C_{60} 中掺铊和掺镱的超导体, 但其 T_c 均不及上列掺碱金属的。X射线衍射分析已得出 K_3C_{60} 等中的金属元素位于面心立方单胞中每4个互为近邻的 C_{60} 围成的正四面体中心, 以及由六个互为次近邻的 C_{60} 围成的正八面体中心的两种间隙位上, 当两种间隙位均充满时刚好是 K_3C_{60} 的配比。由于 C_{60} 的电子

亲合力强, 形成电子转移体系, K的外层价电子进入晶体的导带, 后者是 π 电子的最低未占领分子轨道所形成, 具有 t_{1u} 对称的三重态, 掺碱金属的 M_xC_{60} 。当 $x = 3$ 时导带中传导电子的有效密度达到最高, 而 $x = 6$ 时导带已被填满, 出现绝缘状态; 同时, X射线衍射分析发现 K_3C_{60} 的结构是 C_{60} 的体心立方结构, 晶体中钾原子位于立方单胞的六个平面上的间隙位中。 Cs_3C_{60} 的超导不稳定亦已有所了解, Cs的离子半径偏大, 虽然掺进了 C_{60} 的面心立方晶体, 但倾向于分解为多畴的 C_{60} 和 Cs_6C_{60} 两相, 二者均无超导性。目前一般相信, 在BCS理论的框架内可以阐明 M_3C_{60} 的超导性, 但尚未作出具体计算。由于 M_xC_{60} 类超导体需要惰性气氛的保护 (特别是M为碱金属时) 且 T_c 未达到液氮温区, 一般认为不能代替Y-Ba-Cu-O类化合物。

其次是高压下固态 C_{60} 的状态方程至关重要。单个 C_{60} 成键十分紧密, 早已被想像为直径为7Å的滚珠, 或许是世界上最硬的物质。不久前有人用分子力学理论作出的计算, 估计 C_{60} 的体弹性模量应显著地大于金刚石。固态的 C_{60} 为凡德瓦尔斯晶体, 其状态方程从常压到20万大气压 (20吉帕) 已经发表, 晶格参数 a 从常压下的14.20Å减小到20大气压下的12.45Å, 但 C_{60} 分子的压缩率明显地小于晶体。高压实验工作正在向百万大气压以上发展。人们寄希望于能以 C_{60} 多晶为传压媒质来研究金刚石的高压状态方程, 前提是 C_{60} 多晶要能承受足够高的压力。在前面提到的实验工作中已发现, C_{60} 承受20万大气压的条件是压力必须是各向同性的静压。失去各向同性时, 在16万大气压下 C_{60} 多晶出现低对称结构的相变。

C_{60} 与其他有机分子形成的固态化合物多数为电子转移体系, 已得到一些有机半导体。其中有一种显现软磁性, 与一般NO自由基的有机铁磁性并不相类。

C_{60} 的晶态 (面心立方结构) 是石墨和金刚石之外的C的第三个同素异构体 (C_{60} 只是一个分子不是晶体)。

值得一提的是尚未见到生长成块状的 C_{60} 单晶和以 C_{60} 掺入高分子材料试制复合材料的报道。

(责任编辑 刘先曙)