

一类极有希望的新材料——C₆₀及其化合物

C₆₀ and M_xC₆₀——A very Promising New Material

温树林

(中国科学院上海硅酸盐所, 研究员)

作为一个化学上的化合物, C₆₀在1985年就为H.W.Kroto等人发现了;然而作为一个很有希望的材料, 还是1991年4月以后的事。美国贝尔实验室的A. F. Hebard等人此时发现C₆₀和碱金属形成的一些化合物具有超导电性。

当然这也归功于W. Kratschmer等人在1990年发展了新的C₆₀材料制备方法, 使人们有可能有足够的样品对C₆₀的物理性能、化学性质, 甚至其它方面的性能和应用进行较为系统和深入的研究。

一系列的研究表明, C₆₀及其化合物在化学上和工业上有应用前景。特别是在高分子工业、固体润滑、电池制造工业, 以及固体火箭燃料方面更为乐观。此外, 不少研究指出, 它在生命科学、医学科学, 以及天体物理环境方面具有很大的意义。

一、C₆₀的结构

C₆₀分子由60碳原子组成。这60个碳原子形成一个笼子结构, 如图1所示。这个“笼子”实际上是由碳原子形成的削角二十面体, 其中含有12个碳原子构成的五边环和20个碳原子构成的六角环, 从而酷似一个足球。有趣的是在制备时经常伴有姊妹化合物C₇₀共生, C₇₀也是一个笼状结构, 由12个碳五边环和25个碳六角环构成。在制备时有时也可获得碳原子数目较少的笼状结构如C₅₀和C₃₂。这一系列多碳原子组成的化合物又称为团簇(cluster)化合物。C₆₀是碳团簇化合物中最有希望的成员。

C₆₀分子呈现一个类圆球。所有的碳原子都分布在表面上, 而“球”的中心是空的。测量和计算表明, 在“球面”上最远碳原子距核心的距离是7.1埃。由于碳—碳之间的联结是由相间的单键和双键组成, 整个球状分子就是一个三维的大 π 键。因此其反应性是相当高的。

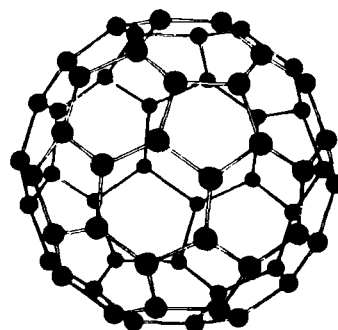


图1 C₆₀分子中碳原子(黑色圆点)形成的笼状结构, 该结构包括12个碳五边环和20个碳六角环。

由于C₆₀分子结构的特殊性, 它和其他元素反应时可能形成十分丰富的化合物。它既可和金属离子结合形成“盐”类, 也可以和非金属离子(如F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻等)结合形成另一类“盐”。和它结合的离子可能存在于笼状结构的内部, 也可能存在于笼状结构的外部。

C₆₀分子结构已经很少争论。然而, 这些分子如何结合堆积成晶体尚有某些争论没有解决。1990年Kratschmer等人提出C₆₀具有六方密堆积结构。然而, Yuejin Guo等人根据计算表明, C₆₀立方结晶所需的内聚能比六方结晶的内聚能要少3768焦耳/摩尔。因此C₆₀应该具有立方结构。稍后, 笔者和D. Smith等人通过高分辨电子学研究C₆₀的结晶习性证明了其立方结构。图2给出C₆₀高分辨电子显微照片, Guo氏结构模型与拍摄的晶格像相当匹配(见图3a和图3b)。图中的白点在尺寸上与C₆₀分子大小相当, 其位置也与其相符。测量表明, C₆₀晶体晶胞参数 $a = 14.13 \text{ \AA}$ (300K)。

正确地理解和描述C₆₀分子在晶体中的堆积方式, 应该从比较不同堆积方式所需要的内聚能入手。计算表明, 相邻C₆₀分子排列, 按六角环相接触的方向, 在能量上最为有利。这时两个相邻C₆₀“球”的中心距离为9.84埃, 相邻六角环平面之

间的距离为3.27埃,而最近的原子之间距离为3.36埃。

二、 M_xC_{60} 超导化合物

Hebard首次报告了 K_3C_{60} 的超导电性,给出的临界温度 $T_c=18K$ 。不久,在Rb的化合物中发现 T_c 值可以更大,对于不同的化合物,所发现的超导电性列于表1。

表1 M_xC_{60} 化合物的超导电性

化合物	$T_c(K)$
K_3C_{60}	18
Rb_2C_{60}	29
Rb_3C_{60}	29
$Cs_3Rb_2C_{60}$	31
Cs_2RbC_{60}	33

M_xC_{60} 具有超导电性是十分有趣的(这里M为K, Rb, Cs等碱金属, x为掺进原子的数目)。在化合物或化学反应中 C_{60} 始终是一个整体, 像一个大大的原子(尺寸约为10埃)。在气相或固相以至在 K_3C_{60} 化合物中, C_{60} 的尺寸和形状都一样。当碱金属原子和 C_{60} 结合时, 电子从金属原子转移到 C_{60} 分子上形成离子键固体。转移的电子数可多达六个, 形成诸如 K_6C_{60} 之类的离子化合物。测量表明, K_6C_{60} 是一个绝缘体; 不像 K_3C_{60} , 在18K之下是超导体, 在18K以上是金属性导体。在这里, 超导可能来自于结合到宏观量子状态的电子对(电子这种状态十分强劲以致超导电流流过时材料中的杂质也不散射)。 K_3C_{60} 的超导电性的机理尚不清楚, 如果按传统的理论来自电子与声子的相互作用, 那么在 K_3C_{60} 晶体中声子将来自非常低能的声振动。这是由于 C_{60} 质量实在太大了($60 \times 12 = 720$)。对于电子而言, 虽然传导电子不处在碱金属离子上, 但是这些金属离子可以通过静电吸引耦合 C_{60} “笼子”上的超导载流子, 就像在铜氧化物超导体中所发生的那样。

研究表明, C_{60} 和 K_3C_{60} 具有完全一样的立方面心结构。 K_3C_{60} 中的K离子只不过填充了 C_{60} 立方面心结构中的四面体空隙和八面体空隙而已。然而在 K_6C_{60} 结构中, 情况就不同了, 由于K太多, 立方面心结构中的四面体和八面体空隙数不能够容纳那么多K, 致使整个结构变成立方体心结构。 Cs_6C_{60} 也具有同样的结构。

图4给出 K_3C_{60} 晶体结构模型。由图可见, 有三个等同的 C_{60} 分子分布在晶胞的面心上, 第四个 C_{60} 位于原点位置(0,0,0)。K分布在 C_{60} 球堆积所形成的八面体和四面体空隙之中。这些位置包括(1/4, 1/4, 1/4)或(1/2, 0, 0)等。

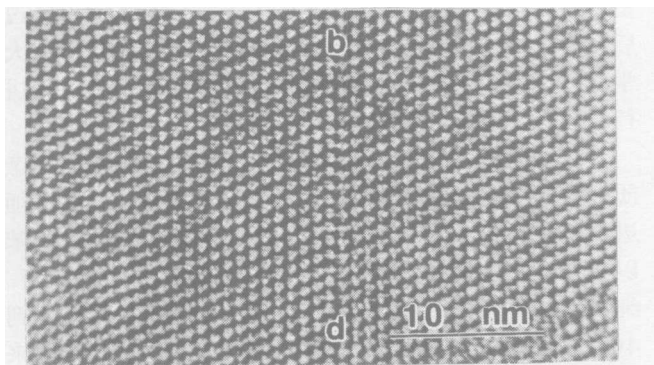


图2 C_{60} 晶体[110]方向的晶格像照片

由于 C_{60} 分子中存在5重轴, 这种非结晶对称性使得密堆积结构无法得到最优的分子取向。也就是说 C_{60} 分子本身的对称性影响堆积方式。计算表明, 按最佳的立方密堆积方式, C_{60} 在0K时具有无序正交晶体结构。即使温度达到100~200K时, C_{60} 分子也不能转动。但温度达到300~400K时, C_{60} 可以由一种取向往另一种取向转变; 然而这种转变仍然不是自由转动。所形成的结构不是理想的立方密堆积结构, 而只能是这种条件下最佳立方密堆积结构。很显然, 在249K时发现的一级相变就是无序正交相向(取向上)无序立方相的转变。在这里最佳立方密堆积就是取向无序立方结构(见图3)。在低温结构中, C_{60} 分子的三重轴与晶胞的三重轴并不重合。

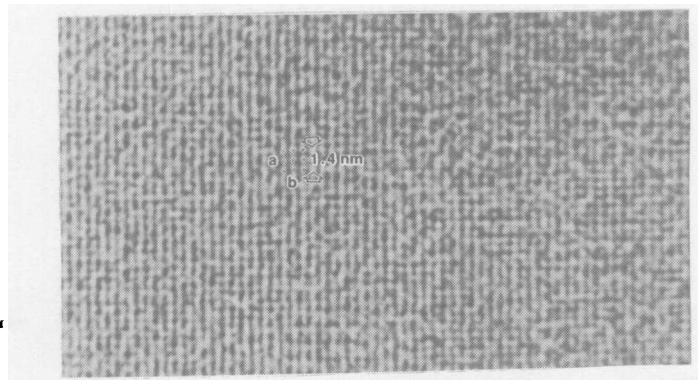


图3(a) C_{60} 晶体[001]方向拍摄的晶格像。照片中示出立方晶胞尺寸, 照片中每个白点的大小和位置与 C_{60} 分子的大小和位置相当。

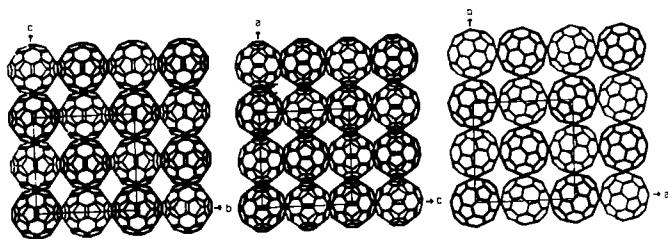


图3(b) C_{60} 晶体沿a, b, c方向结构投影, 图中方块实线划出晶胞。每个“碳笼子”为一个 C_{60} 分子。

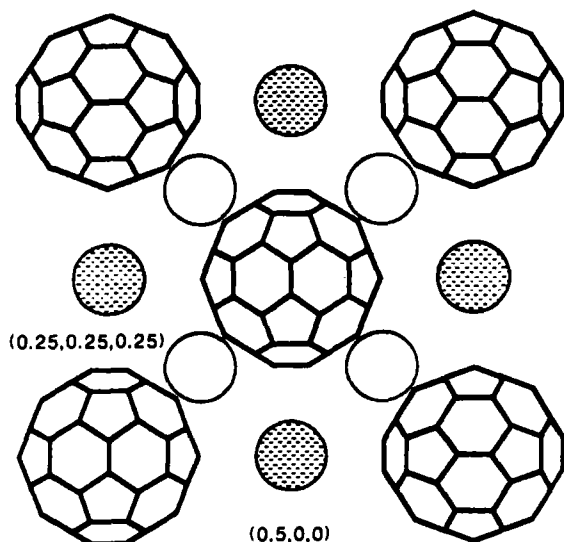


图4 K_3C_{60} 晶体结构模型。

在 K_3C_{60} 结构中， C_{60} 的取向需要着重说明。由于在几何上说， C_{60} 分子只有两种可能的取向使得立方密堆积对碱金属离子的进入提供足够的空间。但无论那种可能，都是沿 $\langle 111 \rangle$ 晶带轴方向的20个六角环中的8个。这两种取向的关系是绕 $[100]$ 方向旋转 90° 。X射线实验证实， C_{60} 分子的取向在上述两种可能方向上无序分布。研究表明， K_3C_{60} 具有空间群 $Fm\bar{3}m$ ，晶胞中的 C_{60} 半径为3.54埃，与纯 C_{60} 笼子结构的半径相近。碳原子与理想位置相比移动了0.02埃，最近的C—K之间的距离为3.27埃。位于 $(1/4, 1/4, 1/4)$ 位置的K占据着四面体空隙并在 $\langle 111 \rangle$ 方向上前后面对 C_{60} 的六角环。位于八面体空隙在 $(1/2, 0, 0)$ 位置上的K与最近的C原子(位置在 $(0, 0.0501, 0.243)$)相距3.69埃。K—K最近的距离为6.17埃，远大于金属K中的距离。其具体结构参数列于表2。

表2 K_3C_{60} 的晶体结构*

原子	位置	x	y	z	占有率(%)
C_1	96 j	0.000	0.046	0.245	50
C_2	192 i	0.213	0.084	0.096	50
C_3	192 i	0.184	0.160	0.051	50
K_1	8 c	$1/4$	$1/4$	$1/4$	100 ± 20
K_2	4 b	$1/2$	$1/2$	$1/2$	100 ± 10

* 空间群 $Fm\bar{3}m(O_h)$ ，立方面心晶胞， $a = 14.24 \text{ \AA}$ 。

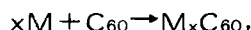
三、 C_{60} 及其化合物的制备

制备 C_{60} 的原料是石墨。简明地说，在133帕氮

气氛下蒸发石墨电极所产生的黑烟中就含有 C_{60} 。蒸发石墨可以采用电火花也可以使用激光法。大量制备 C_{60} 的方法首先由Kratschmer等人开创。过后不久，中国科学院化学所用类似的方法，北京大学化学系用直流电弧法均制出了少量的 C_{60} ，并进行了 M_xC_{60} 化合物的制备和研究。

初始制备的化合物中含有大量的石墨及其杂质，也含有 C_{60} 的姊妹化合物 C_{50} 和 C_{70} 等，因而须进一步纯化。纯化可以采用溶剂法，使用苯、甲苯以及其它非极性溶剂如二硫化碳和四氯化碳等。纯化还可以采用将含有 C_{60} 的烟黑加热到 400°C (在真空中或在惰性气氛中)将 C_{60} 升华出来的方法。

M_xC_{60} 制备采用化学反应：



这里M为碱金属。为了进行化学反应，选用纯度至少达99.9%的 C_{60} 原材料。这可由红外谱、紫外谱或质谱确认。将少量(几毫克)纯度达到要求的 C_{60} 放在一个耐热玻璃试管中，同时加入K、Rb或Cs等碱金属。加入碱金属的量用装满金属的玻璃毛细管测量，操作都在充满氮气的手套操作箱中进行。盛有 C_{60} 和碱金属的试管首先在 1.33×10^{-2} 帕下去气，然后再置于931帕的氮气中。这样，“去气一再充氮气”的操作重复两次之后，将试管封口。最后将封口后的试管加热 390°C 达70~80小时，上述反应大致完成。

M_xC_{60} 的制备主要用于研究其超导性能。其它目的制备也已迅速开展。

四、 C_{60} 及其化合物的发展前景

前面已经指出， C_{60} 在结构上是个“碳笼子”，又以立方面心的结晶形式存在。因此，它是金刚石和石墨之后碳的第三种结晶形式。计算表明， C_{60} 的耐压性远远大于金刚石。作为广泛应用的碳的一种结晶形式—— C_{60} ，其使用前景可能是十分广阔的。

由于 C_{60} 既可以作为阴离子又可以作为阳离子形成一系列的化合物，其性能和应用的可能性正在大力研究之中。 C_{60} 和碱金属结合首先引起了物理学家、超导科学家、材料科学家和化学家的广泛兴趣和关注。这是因为在目前发现的超导材料中，有机超导体被认为是一维结构，高温超导体是准二维结构，而 M_xC_{60} 超导体是三维结构。三维超导体在研究和应用方面显得更为容易和方便。

C_{60} 及其化合物吸引了众多化学家的注意。这主

(下转第5页)

也是很难解决的。第一是数据的收集和准确性。现在的统计数据,包括指标体系,都还有很多值得研究的地方。数据的完备程度也是很差的。要想在计量经济研究中依靠大量的数据建立一个宏观模型,搞上两万个变量,几千个方程式,恐怕根本做不到。第二是处理的方法,数学工具和计算机工具也做不到。现在物理学的“混沌”理论对计量经济学将会产生什么影响?普里高津的耗散结构论在计量经济学中能否应用,怎样应用?真正的非线性、非平衡态的方程如何建立?人们正在探讨之中。搞计量经济的确要有个理论基础,不管凯恩斯主义也好,货币主义也好,都在搞模型。他们发表文章,都是理论假设、模型、结论和政策建议一整套。我们搞模型也要有理论假设。我们的理论是什么呢?可以说世界上目前还没有一种完备的理论能够具体描述、解释和预测现实的经济活动。马克思的经济学是从最抽象、最本质的意义上分析经济活动,不是去指导分析具体的经济活动的。现在世界上所有的理论在解释具体经济活动时,都有很大的局限性。里昂捷夫的投入产出法,我们很重视,我们也在搞投入产出模型。但里昂捷夫首先把技术的影响撇开了,认为不确定性太大。技术创新究竟对当年的经济生产有什么影响?康德拉捷耶夫和熊彼得提出了长波理论,认为这种影响是一个很长的周期性影响。但实际上科学技术这么迅速的发展,怎么能不对近期的经济生活发生重大影响呢?但是现在的理论和方法还解决不了。在凯恩斯主义当政的时候,政策设计者就从他们这个角度设计模型和政策。当里根用弗里曼做顾问的时候,可能考虑的角度又不相同。现在布什又换了经济顾问。这本身也说明,货币主义也好,凯恩斯主义也好,都有理论上的不完备性。所以,不要想象今天我们已经有了一个完备的理论指导,也已有了一个很科学的方法。我说的这些话,其实搞模型的人心里都明白。这里我要强调,第一向使用模型的人提醒一下,这个东西是给你当参考的,你不要以为就是灵丹妙药。第二应该看到发展的余地非常之大,决不要满足已经知道的一点点东西,一知半解。我们要往前探索,开辟道路。

简单说,对于计量经济学和经济模型的研究,第一我是支持者;第二希望大家继续探索;第三决不要把它看成灵丹妙药,它既有着很大的发展余地,也有不少值得商榷,有待研究的地方。这就是我读了这些论文之后得到的一些感想。

(责任编辑 蔡德诚)

(上接第12页)

一个国家的教育体制是培养科学家的社会机制中的基础环节。学校对社会人才需求预测不准

或教育实践的失败,会造成科学家的供求失衡,会造成大批科学家职业流动。一方面,学无用武之地者,为了生存,必然要改行;另一方面,人才短缺的行业和学科必然会以优厚条件吸收大批科学家退出其原本的行业和学科。如美国从70年代初开始,在10年间,法学院毕业生的数量增加了1倍,而获电气工程学位的人数却没有增加,造成电气行业科学家严重短缺,缺口的弥补必然是从其他行业、学科中吸收科学家。

3. 科学家的行为

由于认知、道德、文化和价值观念等问题在科学中的作用日益重要,科学家选择职业也往往把这些作为重要依据。科学家在作职业选择的判断时总是很理性的,但是,当缺乏理性态度或者判断的依据的社会中出现错误导向时,科学家的职业选择会反复多次。

可见,科学家的职业流动,不全是由科学本身来决定的,还受在科学环境中起作用的其他因素的影响。在不同的国家和地区,条件不同,可控制的社会因素也不同。因此,决策者应采取积极的措施来调整可控因素,把科学家的职业流动朝有利于新兴学科和新兴产业、重点学科和重点产业方面引导,积极预测不可控因素,并把消极的、非正常的流动减少到最低,减少社会资源的浪费,使科学高效率地发展。

(责任编辑 冷远猷)

(上接第38页)

要是它可以通过 π 键合成一系列有用的有机化合物。例如用F取代形成的“F笼子”可能成为极好的润滑剂。此外 C_{60} 掺Cl、Br和I的研究也已取得重要进展。 C_{60} 和 Na^+ 、 Mg^{++} 、 Al^{3+} 等阳离子结合所形成的化合物也在大力研究之中。 C_{60} 成为无机化学家、有机化学家、材料科学家和物理学家共同感兴趣的化合物和原材料。

另外,由于 C_{60} 式的笼状结构还广泛存在于胚胎和病毒之中,特别是最近发现 C_{60} 中存在一个寿命约为40微秒的三重激发态,它对单态氧分子异常敏感。这表明,它在生物化学和生命科学中可能有重大作用。

C_{60} 合成的原始动机是试图解释一些天体物质的吸收和发射谱。有些天外物质的发射和吸收谱一直未能得到满意的解释。例如在217微米处的很强的吸收带,过去很长一段时间认为是石墨的小粒子给出的。虽然目前由于 C_{70} 共生的干扰尚不能肯定 C_{60} 在天外物质的发射谱中确实存在。但是 C_{60} 对天体物理的研究确掀起很大的热情。

对于 C_{60} 研究最为热心的仍然是材料科学和工业界。在很短的时间内合成有用的 C_{60} 化合物是完全可能的。

(责任编辑 蔡德诚)