

科学家竞相研究C₆₀球状碳分子 ——C₆₀的发现及其意义

Discovery and Research of C₆₀ Molecule

辛可 朱义

(北京航空材料研究所)

纯碳有几种形态?

碳是自然界最丰富和最重要的元素之一,凡是有机物都含有碳,但以纯碳形式存在的物质却不普遍。至少在80年代中期之前,人们只知道纯碳仅有两种同素异形体,即石墨和金刚石。

石墨是人类最早认识的纯碳形态,天然石墨就是纯碳组成的矿物,它存在于古老的结晶岩中。石墨的名称最早是因它可以用来写字而得的。后来陆续发现,它还可用于制备坩埚、铸模涂料、润滑剂、抛光剂、弧光灯、电池、碳纤维等,用途极为广泛。

金刚石的发现很早,公元前8世纪印度就发现了天然金刚石。但那时谁也不知道它是纯碳组成的。天然金刚石资源稀少,大多存在于深度超过120千米的原生岩石中,开采十分困难,价格昂贵,难以在工业上广泛应用。直至1797年,英国人S·坦南特才揭示,金刚石是纯碳组成的。经过100多年的努力,美国和瑞典相继在本世纪50年代制造出人造金刚石,并投入工业生产。

石墨和金刚石虽然都是纯碳组成的,但它们的外观和性质差异很大,这是因为它们结构形态即原子排列的方式不同。石墨的结晶组织属于层状点阵结构,由许多碳原子正六角环联结在一起形成平面网并互相重叠而成(图1a)。而金刚石的结晶属等轴晶系,原子呈面心立方晶格排列(图1b)。

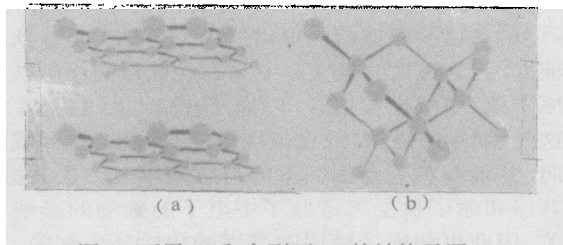


图1 石墨(a)和金刚石(b)的结构示意图

1985年9月美国化学家发现了一种由60个碳原子组成的球状碳分子。经过5年多研究,确定C₆₀是继石墨和金刚石之后发现的第三种纯碳形态。这一发现成为近年来材料科学中最重要的发现之一,开辟了碳化学和新

材料的又一个新领域。据1990年以来英国《自然》杂志和《新科学家》杂志及美国《化学通报》杂志等报道,不少科学家正在竞相研究C₆₀。

目前,全世界至少有50个研究小组在从事C₆₀及其有关问题的研究,业已表明:C₆₀球形碳分子材料有可能在超导体、半导体、催化剂、润滑剂、蓄电池和药物等许多领域得到应用。

C₆₀碳分子发现始末

1985年9月,美国得克萨斯州休斯敦赖斯大学的化学家理查德·斯莫利(Richard Smalley)和吉姆·希思(Jim Heath)、肖恩·O·布里恩(Sean O'Brien)、哈里·克罗托(Harry Kroto)等人在用大功率的激光轰击石墨靶作碳的汽化试验时,发现由许多碳原子所形成的碳分子都是由偶数的碳原子组成的,没有任何奇数碳原子的分子。在这种偶数碳分子中,有一种由60个碳原子组成的分子C₆₀在质谱仪上显示的质谱讯号比其余的偶数碳分子的质谱讯号都大(图2a)。这一发现促使他们决心搞清为什么C₆₀的讯号如此之大。

他们用激光从石墨靶表面轰击出碳原子,然后用一股气流携带这些原子通过一个小喷嘴送入一真空室,在室内气体膨胀,使原子迅速冷却集集成新的碳分子,用质谱仪对这些分子进行研究。通过改进喷嘴的形状,他们终于成功地得到质谱讯号明显占优势的C₆₀分子,同时还发现有一个相当C₇₀分子的清晰讯号(图2b)。

他们对这些试验结果欣喜异常,认为这是存在特别稳定的C₆₀碳分子的有力证据。对C₆₀分子的结构形态,他们设想有两种可能:一种是类似于石墨的六角形多层层状结构并呈球形,但其中存在“悬空链”(dangling bonds),预计这种含“悬空链”的球形结构的稳定性不会像C₆₀显示的讯号那么稳定。所以他们认为更可能是一种笼形结构,而无任何“悬空链”。

在设想C₆₀分子的结构时,哈里·克罗托联想起一位叫巴克明斯特·富勒(Buckminster Fuller)的建筑师为美国纽约州帕维利恩于1967年蒙特利尔展览会上设计的测地学圆顶建筑。这个圆顶建筑设计成由一些六角形和五角形组件拼接构成。克罗托设想,C₆₀碳分子

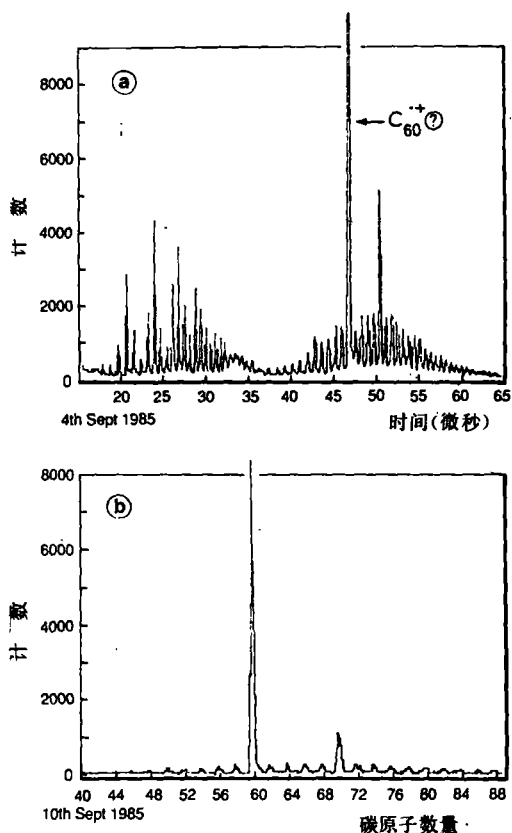


图2 a—第一个出现的 C_{60} 讯号大到超过了纵坐标上的计数；b—调整产生碳分子的喷嘴形状后清楚地表明存在 C_{60} 和 C_{70} 分子的质谱讯号

可能就像这种圆形结构，曾用20个六角形和12个五边形的纸片，拼成了一个完整的类似足球的圆球，然后逐一计数，查看这个球面上五角形和六角形拼接处的顶点有多少个，结果正好是60个，从而证实， C_{60} 碳分子中的60个原子就分布在类似的这些顶点处。 C_{60} 的特殊稳定性正是由此而来(图3和图4)。

于是，把这种球状碳分子命名为：“Buckminsterfullerene”，简称为“fullerenes”或“Buckyball”，都是由那位叫Buckminster的建筑设计师的名字演化来的。他们的研究成果被发表在《自然》杂志上。

激烈的研究竞争

认为 C_{60} 分子是球状结构，开始只是一种理论上的推测，因为还没有人能制造出足够量的 C_{60} ，以便用光谱方法来分析和确定它的结构。为了制造出足够的 C_{60} ，从实验上找到直接的证据，一些科学家开展了一场制造和研究其结构的激烈竞争。

1988年夏季，在加利福尼亚举行的星际尘埃讨论会上，美国图森市亚利桑那大学的物理学家唐纳德·赫夫曼(Donald Huffman)和德国海德堡的物理学家沃尔夫冈·克拉奇梅(Wolfgang Krätschmer)宣布，早在6年前(1982年)他们在分析炭黑的紫外线光谱时，曾发现炭黑的吸收谱显示出某些特殊的“驼峰”(humps)，当时误认为这些“驼峰”是设备中真空泵的油蒸汽污染造成的，未予继续深入研究。直至1985年9月发现了 C_{60} 碳

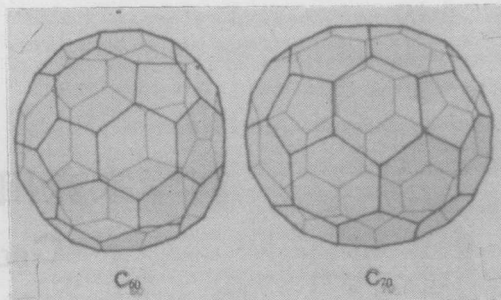


图3 密实的碳分子球状结构(继石墨和金刚石之后发现的第三种纯碳形态)

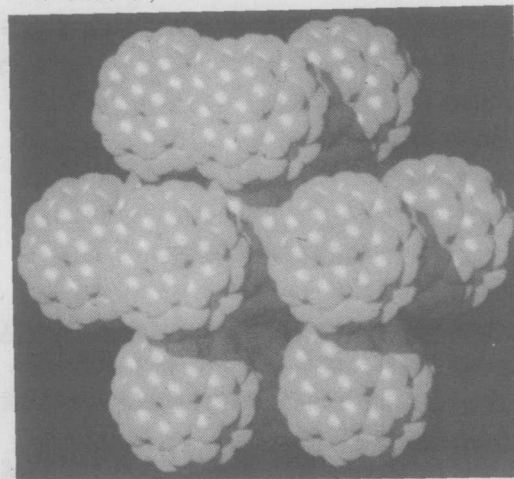


图4 密排的球状碳分子模型

分子的事实，他们才恍然大悟。克拉奇梅后来又测量了他们用一种“钟罩”装置制得的炭黑的紫外线和红外线吸收谱，发现和理论上对 C_{60} 分子的预测非常接近。他们还测量了同位素碳-13棒形成的炭黑的红外线谱，因为碳-13比普通的碳-12多一个中子而较重。如果形成 C_{60} ，质量较重的碳-13应该影响它的红外线谱，再和碳-12形成的 C_{60} 比较就能发现他们预期的结果。

1989年末，克罗托和他的同事乔纳森·黑尔(Janathan Hare)也用红外线光谱分析证实用“钟罩”形成的炭黑中确实存在 C_{60} ，但比克拉奇梅公布的结果要晚。

1990年8月，克罗托和乔纳森·黑尔把炭黑放入苯(C_6H_6)中。炭黑通常并不溶于苯，但“钟罩”内生成的炭黑放入苯中，发现苯成为一种红色溶液，说明炭黑中有一种物质已溶解在苯中。他们认为这种物质就是 C_{60} 。为了用实验加以确证，他们利用核磁共振技术进行了分析。可以认为，如果在溶液中含有纯的 C_{60} 分子样品，碳-13的核磁共振谱就能提供这种分子具有足球状结构的证据。因为核磁共振实际上是靠性能像细小磁铁的某种原子核(当然也包括碳-13原子核)产生的共振。如果把这些“细小的磁铁”放在磁场中，它们就会排列成同一方向，并能在称为谐振频率的特定频率上产生共振。这种共振和原子核受邻近原子中电子的磁场的影响程度有关，因此也和原子核周围严谨的化学环境有关。所以核磁共振谱能揭示碳-13原子是如何在分子中排列的。

1989年末，赫夫曼和克拉奇梅就用“钟罩”装置制造出毫克级他们认为 C_{60} 的物质。1990年5月，他们又应用一种新方法从炭黑中分离 C_{60} ，即在300~400℃真空中加热炭黑，然后收集由蒸汽凝聚成的固体，再把精

炼出的这种固体溶解于苯中,然后再蒸发,留下的是红褐色的六角形晶体,用光谱分析方法分析证明,晶体中90%是 C_{60} ,其余10%是 C_{70} 。

随后,赫夫曼和克拉奇梅又用X射线和电子衍射方法测得了这种晶体的结构,证明固体中的 C_{60} 分子是足球状结构,其原子间距约1.04纳米。这一结果已于1990年8月在《自然》杂志公开报道。

克罗托和他的同事公布 C_{60} 详细结构的实验结果比赫夫曼等人晚了几天,但他们采用的碳-13核磁共振谱独具特色,能把 C_{60} 和“杂质” C_{70} 分离。结果发现, C_{60} 是一种呈芥子气颜色的固体,在苯中溶解后可得到绛红色溶液,而 C_{70} 是一种淡棕色固体,溶于苯后呈深红色溶液。

克罗托对 C_{70} 的研究具有同样重要意义。因为 C_{70} 的存在有力地证明,球状碳分子有一个“家族”。在 C_{70} 中,10个多余(相对于 C_{60} 而言)的碳原子围绕着球体,产生一种类似“挤压球”(Squeezed sphere)的结构,其中发现有5种碳原子,每种类型的原子比例为10:10:20:20:10。克罗托在测量 C_{70} 分子的碳-13核磁共振谱时,发现有5个峰值的图谱。于是,他们在1990年9月把 C_{60} 和 C_{70} 的核磁共振谱寄给了美国《化学通报》。《新科学家》也在1990年10月13日发表了这一结果。

加利福尼亚圣何塞的IBM奥尔马登研究中心的米恩惠尔(Meanwhile)、唐纳德·贝休恩(Donald Bethune)和杰勒德·米杰(Gread Meijer)不久也用现代光谱分析技术证实了 C_{60} 是球状结构。后来又经过一周的努力,测量了 C_{60} 的碳-13核磁共振谱,并于1990年9月17日把结果寄给了《美国化学协会》杂志。他们只比克罗托在《化学通报》上发表的结果晚7天。由上可见,研究球状碳分子的竞争正在激烈展开。

球状碳分子的制造及其化学性质

C_{60} 分子的球状结构得到证实后,为探索其潜在的用途,需进一步研究其化学性质,这必需足够量的 C_{60} 材料。为此,赖斯大学的斯莫利研究小组改进了早先采用的“钟罩”装置,研制出一种新的 C_{60} 生成装置。它由石墨棒、石墨圆片、弹簧和金属圆筒等组成。在金属圆筒内充进惰性气体,然后在石墨棒和石墨盘之间通以高电流起弧,使石墨棒以每小时10克的速度蒸发。蒸发的烟最后沉积在圆筒内。这种装置的关键是一种简单的削铅笔刀似的器件。如果石墨棒被削得很尖,就容易起弧。赖斯大学的研究小组用这种装置可以在几小时内生成1克左右的球状碳分子。经进一步提纯,就能得到纯 C_{60} 。

研究表明, C_{60} 和氢能生成化合物。用Li、液氨和正丁醇加氢与 C_{60} 反应可生成 $C_{60}H_{18}$ 和 $C_{60}H_{36}$ 。在另一种反应中,这些化合物又重新生成 C_{60} 。这意味着 C_{60} 变成新的分子时,碳分子的球状结构被保存下来。他们做了在 C_{60} 中添加电子的试验,以使其形成带负电荷的离子,从而为生产一系列新的离子盐开辟了途径。目前,有关 C_{60} 分子的化学性质仍在研究之中。

许多科学家认为,发现和研究 C_{60} 球状碳分子的重要意义可以和120年前发现苯(C_6H_6)的环形结构相比拟。那时,由单链和双链交替连接的6-碳环形结构的构想为有机化学家了解和发展整个芳香族化学铺平了道

路。 C_{60} 的发现也可能具有同样的重要性,因为它代表了分子结构中一种崭新的概念。

正如赖斯大学的化学家所指出,由于金属原子和带正电的金属离子可以在球形结构的内部结合,将来这种结构的改进也可以使外在的化学性质得到控制。

现在,大量生产 C_{60} 球状分子看来已没有多大困难,但生成 C_{60} 的装置还需要进一步改进。美国目前至少有三家化学公司在生产、销售作为精细化工材料的球状碳分子,随纯度不同,价格为每克1 250~2 000美元不等。有人认为,纯度为90%的 C_{60} 材料未来的成本有可能降到每克10美分。有的科学家认为, C_{60} 既可作为新产品的原材料,本身又可作为一种新材料,潜在的用途很广泛,它可以成为润滑剂、半导体、催化剂及超导体等。

C_{60} 的超导性

1991年5月,洛杉矶加利福尼亚大学的一个科研小组宣布,掺杂钾原子的固体 C_{60} 碳分子在19.3K的低温下呈现超导性。

1991年7月,日本的NEC电子公司也宣布,他们用铯和铷原子掺杂的 C_{60} 碳分子在33K时呈现零电阻现象。NEC公司认为,这是在非陶瓷材料中,超导临界温度最高的材料。此外,美国哈佛大学的一个科研小组也报告说,掺杂铯的 C_{60} 碳分子在29.5K呈现超导性。

C_{60} 研究领域在扩大

现在,天体物理学家也对 C_{60} 发生浓厚兴趣,认为在星际空间可能寻找到以离子形式存在的 C_{60} 。1991年3月,IBM的科学家和NASA的埃姆斯研究中心提出研究报告说,他们还没有从默奇森(Murchison)和艾伦(Allende)陨星提取的样品中发现有 C_{60} ,认为可能是碳分子在形成 C_{60} 之前就在空间与氢发生了反应的缘故。显然, C_{60} 发现后,对它的研究又波及到天体物理学领域。

(责任编辑 刘先曙)

科技动态

北京大学合成掺铷碳60超导材料

据报载,北京大学化学系与物理系的科研人员,在1991年7月9日成功合成掺钾碳60的超导材料后,经过半个月的努力,又于7月23日成功地合成了掺铷碳60超导材料。

经中科院物理所国家超导重点实验室交流磁化率测试,新合成的掺铷碳60超导材料的超导起始温度为28K,同时北大物理系电子顺磁共振实验室微波吸收测试证实了掺铷碳60材料的超导性,所测超导起始转变温度为29K。与目前世界掺铷碳60超导材料研究(起始温度为30K)处同一水平。

(《中国物理学会通讯》1991年第2期)