

新型纯碳物质——碳素多面体原子簇

夏 坚 王 卫

(基础课部)

摘 要

本文介绍了一种由五元和六元碳环多边形构成的中空球状碳素分子——碳素多面体原子簇，其独特的结构带来一系列不同寻常的物理和化学性质，具有广泛而潜在用途。

关键词：碳素原子簇；结构；性质

0 引 言

近年来，一种新发现的物质正在带来化学界的一场重大革命，引起了物理学界、化学界以至天体物理学界的震惊和瞩目，各国科学家纷纷投入到这一崭新的研究领域。这种新物质叫做碳素多面体原子簇 (Buckminsterfullerene)，它具有独特的多面体结构，是继金刚石和石墨之后的第三种有规形态纯碳物质^①。科学家们预测它在高能电池、计算机芯片、燃料、太空火箭推进剂、高压研究甚至癌症的治疗等方面具有广泛的潜在用途。本文就这一物质的发现、制备、结构及性质等作一简单介绍。

1 发现、制备及命名

碳是自然界最丰富和最重要的元素之一，有机物中都含碳，但以纯碳形式存在的物质却不多。在所有的化学教科书中，都会看到有关纯碳单质只有两种有规同素异形体，即金刚石和石墨。在这两种物质中，碳原子按照一定的排布规则结合在一起，由于排布规则不同，使它们具有截然不同的性质（如图 1 所示）。在金刚石结构中，每个碳原子通过 SP^3 杂化轨道而同相邻的四个碳原子以 δ 键相连接，排布成正四面体结构。这种晶体网格的键力很强，C—C 相互连接构成十分稳定的三维骨架网络，整块金刚石实际上是一个碳的大分子。因此，金刚石硬度极大并具有高熔点、稳定、不导电等特性。石墨是由碳原子的六方形环以片状结构而组成的，层与层之间没有化学键，靠相对较弱的分子间力结合在一起，相互之间容易滑动。所以石墨具有良好的润滑性。在石墨的平面六边形环结构中，每个碳原子以 SP^2 杂化轨道同另外

本文于 1992 年 4 月 13 日收到

三个碳原子形成一个 δ 键, 结构上是平面三角形的。C-C 连接构成无限伸展的平面层, 同一层内所有碳原子各自贡献出一个 P_z 电子而形成平面离域大 π 键。因此, 石墨具有金属光泽, 并且是一种导体, 可作为电极材料。除金刚石和石墨外, 常见的煤、木炭等也是由碳组成的, 但其中碳原子的排布无规则, 属于无定形碳。

然而, 近年来科学家们发现并制备出了另一种碳的有规形态物质: 碳素多面体原子簇。

1984年, 美国 Rice 大学的物理化学家 Richard Smalley 领导的一个研究小组利用激光汽化/氦气脉冲膨胀法对各种元素物质进行轰击试验, 并用飞行质谱进行检测。他们与英国 Sussex 大学的化学家 H. W. Kroto 合作对石墨进行了试验, 结果他们在质谱仪上观察到许多不同数目的碳素原子簇的讯号。碳原子数目 n 大多在 2 到 30 之间。当 $n \geq 40$ 时, 仅有偶数 n 的 C_n 原子簇存在, 并观察到远比其它原子簇稳定的 C_{60} 和 C_{70} 原子簇。经过调整, 可使 C_{60} 的质谱丰度高达全部原子簇丰度的 50%, C_{70} 可达 5%。Kroto 等在 1985 年公布了他们的发现并对 C_{60} 及 C_{70} 的结构进行了大胆的结构设想^①。他们认为, C_{60} 原子簇实际上是一种封闭而中空的稠环芳香碳素体, 具有球形截角二十面体结构, 象一只英式足球。由于这一构想是受到美国建筑学家 Buckminster Fuller 的穹形建筑结构启发而提出的, 因此他们给 C_{60} 命名为 Buckminsterfullerene。由于这一名称太长, 所以常简称为 Fullerene 或 Buckyball (巴基球)。

1990 年以前, 碳素原子簇的制备未达到常量水平, 科学家们还不能就其结构模型进行实验验证。直到 1990 年 9 月 27 日, 德国物理学家 W. Krätschmer 和美国物理学家 R. Huffman 在英国《Nature》杂志上首次公开报道了 C_{60} 和 C_{70} 的常量制备及提纯方法^②, 从而为碳素原子簇的研究开创了新局面。Krätschmer 和 Huffman 合作对星际尘埃中存在的碳物质进行了二十年的研究并进行了实验室制备。他们制备出的碳粒其吸收峰与宇宙尘埃的吸收峰相近, 但他们未予深入研究。直到见了 Kroto 等人的论文后, 他们才把所制备的碳粒与 C_{60} 联系起来, 经不断改进达到了常量制备 C_{60} 和 C_{70} 的水平。其制备方法并不复杂, 将石墨棒在约 100 Torr 的氦气中用电弧汽化产生烟炱, 收集的烟炱在苯中纯化从而得到 C_{60} (含少量 C_{70}) 的晶体。另一种制备方法是在 300~400℃ 的真空或惰性气体中加热炭黑使其汽化, 将蒸气沉积下来, 所得的薄膜根据厚度不同而呈现棕色至灰色, 质谱研究表明, 产物中 C_{60} 占 90%, 其余 10% 是 C_{70} 原子簇。

2 结构特征

1985 年, Kroto 等人在实验的基础上提出了 C_{60} 原子簇的结构模型^③, 认为碳素原子

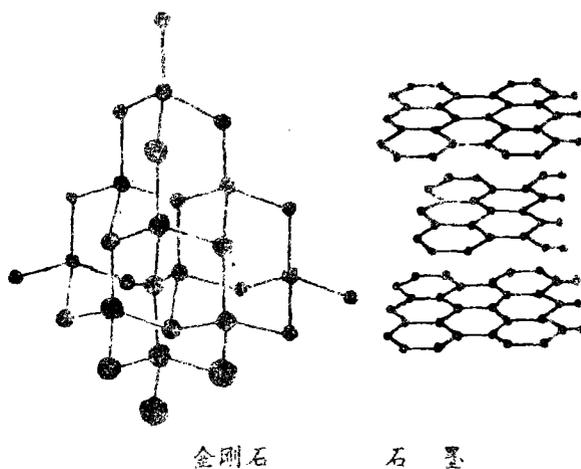


图 1 金刚石和石墨的结构

簇具有由正五边形和六边形所构成的中空球状结构。这一设想曾被比喻为九十年代的苯环结构设想,其意义之深远不言而喻。

C_{60} 原子簇结构的几何名称叫削角二十面体,由20个六边形和12个五边形相互连接构成(如图2)。它有32个面,60个顶点。60个碳原子恰好分布于这些顶点上,每个碳原子以 sp^2 杂化轨道与相邻碳原子形成 σ 键,剩余的一个P电子贡献出来形成一个离域大 π 键。这个大 π 键与一般平面型大 π 键不同,它是球面状的。 C_{70} 比 C_{60} 多10个碳原子,但仍可设想为封闭的球状多面体结构^①,它由25个六边形和12个五边形构成,形状如同椭圆球(图2)。其它碳原子簇的碳素多面体原子簇如 C_{20} , C_{24} , C_{38} , C_{50} , ...等都可设想为相应的封闭球形或类球形多面体结构。

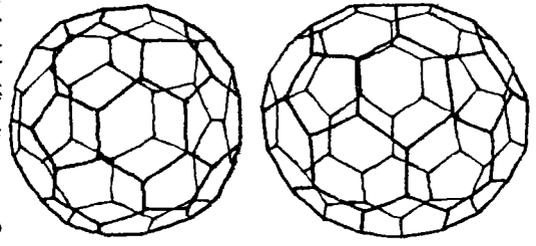


图2 C_{60} 和 C_{70} 的结构

C_{60} 原子簇可形成稳定的晶体,晶体中的 C_{60} 球以六方密集构型排布^②,但这种排布并不严格有规。进一步的研究表明,在室温下 C_{60} 晶体的结构是面心立方构型^③而 C_{70} 则以六方密集构型更稳定,但在低温状态,晶格类型将会发生变化^④。

对碳素原子簇的球状结构及晶体结构类型的直接验证是采用扫描隧道显微镜(STM)技术获得的。Wilson和Wragg等人在1990年对沉积于金表面的 C_{60} 的 C_{70} 晶体进行了STM研究,从而直接证明了 C_{60} 和 C_{70} 原子簇的球状结构^⑤。之后,科学家们又在GaAs表面上对 C_{60} 晶体结构及其与支撑面的相互作用情况进行了更细致的STM研究^⑥。1991年4月,加利福尼亚大学伯克利分校的Hawkins等人又用吡啶和四氧钨基与 C_{60} 原子簇形成加合物,使 C_{60} 晶体的各向同性的对称性结构转变成各向异性的不对称晶体结构,然后进行X射线衍射分析,从而确定了 C_{60} 分子中有60个碳原子的具体排布位置。得到的晶体结构照片再次证实了 C_{60} 原子簇的英式足球形状,与六年前的预测完全一致。

3 性质及研究展望

自从碳素原子簇被发现以来,科学家们对其性质、结构、应用等作了大量研究^⑦,特别是光谱和波谱性质方面研究得更多。如紫外/可见吸收光谱、发射光谱、红外光谱、拉曼光谱、¹³C核磁共振谱、电子自旋共振谱及X-射线衍射等。在化学性质方面,研究表明, C_{60} 原子簇分子本身是稳定的,可形成晶体,能溶于苯、二硫化碳、四氯化碳等溶剂中,具有较强的抗辐射和抗化学腐蚀能力。它还能与氢反应,加氢产物中有 $C_{60}H_{36}$ 和 $C_{60}H_{18}$,回流脱氢时又可变回为 C_{60} ,这说明反应是可逆的。由于离域大 π 键的存在,可使电荷最大程度地均匀分布,因而很容易获得或失去电子形成分子离子,从而有可能生成一系列的离子盐类物质。如 C_{60} 与吡啶和 O_3 基可以形成加合物。

C_{60} 原子簇的超导性是1991年4月首次发现的,目前已成为科学家们研究的一个热点。美国贝尔实验室的研究人员发现,用金属钾掺杂的 C_{60} 不但具有半导体性质,而且在18K温度时具有超导性。同年7月,日本NEC电气公司也宣布发现用铯和铷掺杂的 C_{60} 原子簇在33K时

呈现零电阻现象^⑥。这是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} 原子簇在 29.5K 时呈现超导性。我国北京大学的科研人员也在 1991 年 7 月合成出了掺铷的 C_{60} 原子簇超导材料,其超导起始转变温度达到 28K,与国际上的研究处于同一水平。科学家们还对这些具有超导性的碱金属掺杂的 C_{60} 原子簇物质的结构、晶体类型等进行了大量研究,随着研究的深入,这类新型材料的超导性能将会不断地开掘出来,从而为超导科学的研究开辟一个新的领域。

由于碳素原子簇的独特笼状结构,使它有可能包含某些无机原子或离子,由于受 C_{60} 的影响,这些离子或原子将表现出与原来大不相同的性质。这种包合物也许会有意想不到的应用前景。研究表明, C_{60} 原子簇的晶体结构在高压下将发生变化,而使其硬度发生改变,可能对高压研究会有所帮助。此外,宇宙尘埃中的碳粒可能具有碳素原子簇的结构^⑦,因而天文物理学家也对这一研究产生了浓厚的兴趣。

科学家们认为,发现和研究碳素原子簇的意义可以和 120 年前苯环结构的发现相比拟。1865 年,德国化学家 Kekule 构想出苯的环状结构,从而开创了有机化学的新纪元。一百多年来,以苯环结构为基础的各种有机化合物不断被发现和制备出来,使有机化学这一学科得到迅速蓬勃发展,芳香族已成为一个完整的学科分支。既然由苯环可以衍生出千万种其它芳香族有机化合物,那么比苯环结构大十倍的 C_{60} 结构单元也有可能衍生出许多相应的化合物来,也许会出现一个以 C_{60} 为基本结构单元的碳素多面体学科分支。随着研究的深入,这类新型化合物的应用潜力将会不断地开掘出来,各国科学家也将展开一场激烈的研究竞争。

参 考 文 献

- [1] 陈接胜. 化学通报, 1991; (1): 1
- [2] H. W. Kroto et al. Nature. 1985; 318: 162
- [3] W. Krätschmer et al. Nature 1990; 347: 352
- [4] H. W. Kroto. Nature. 1987; 329: 529
- [5] W. I. F. David et al. Nature. 1991; 353: 147
- [6] R. J. Wilson et al. Nature. 1990; 348: 621
- [7] Y. Z. Li et al. Science. 1991; 252: 547
- [8] K. Tanigaki et al. Nature. 1991; 352: 222

A New Form of Carbon: Buckminsterfullerene

Xia Jian Wang Wei

Abstract

The buckminsterfullerene is a new form of carbon, It has a molecule with 60—carbon atoms that are arranged in regular pentagons and hexagons to form a hollow cage. This unique structure gives the fullerene a series of astonishing properties, such as superconductivity and the ability to trap other chemicals. It maybe introduce a revolution in chemistry.

Key words: buckminsterfullerene; structure; nature.