

Fullerene 研究最新进展中的几个问题(续完)*

詹克明 沈能一

(中国科学院上海原子核研究所 上海 201800)

摘要 本文论述了 Fullerene 研究最新进展中的几个问题. 它们是: Fullerene 的质量分布, Fullerene 的异构与手征性异构体, Fullerene 石墨微碳管, Fullerene 生成形态学与动力学, …… 在 Fullerene 研究中, 这些都是令人感兴趣的问题.

关键词 Fullerene, 质量分布, 异构, 手征性, 微碳管, 生成形态学, 动力学.

3 Fullerene 石墨微碳管

石墨微碳管是一种特殊的单质碳形态. 在生产 C_{60} 的烟灰里就含有这种微碳管. 它的每一个碳原子同石墨一样都是 SP^2 杂化的, 只不过石墨是由六元环构成的平面, 而微碳管则是卷成管状的. 因此, 从某种意义上来说, 可以把 Fullerene 微碳管看成是石墨晶体的中空晶须^[10]. 这种微碳管不象石墨层边缘那样具有悬挂键, 甚至由于大多数微碳管是封口的, 故在管的两端也不存在悬挂键. 所以, 微碳管同时具有 C_{60} Fullerene 球和石墨两者的特点. 制备微碳管有两种方法: 一种是碳氢化物热解后再使其石墨化; 另一种是蒸气相中碳直接沉积成石墨长丝^[10,11].

石墨微碳管全都是由六元环围成的管状闭合分子. 碳原子组成的六边形是按螺旋性排列的. 这种排列方式有助于石墨微碳管的进一步生长.

石墨微碳管可以是少层的也可以是多层的, 一般为 2~50 层的同轴套管^[11]. 最近已有单层碳纳米管的报道. 其直径由几纳米到几十纳米不等, 长度可达 1 微米 (μm). 长度可以是直径的几十倍至百倍以上, 是一种中空的石墨长丝. 图 5 示出了这种多层套管的电子显微镜照片. 它们相当于石墨晶格 (002) 面.

从图 5 中我们可以看到一些明显的特点.

(1) 管状剖面两边层数相等. 目前还没有看到

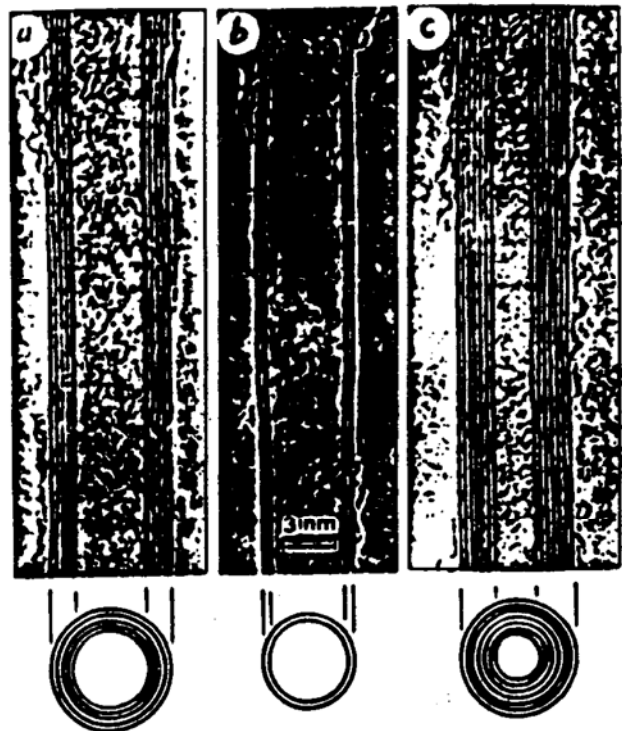


图 5 石墨微碳管的电子显微镜照片. a. 5 层碳管, 直径 6.7 nm. b. 2 层碳管, 直径 5.5 nm. c. 7 层碳管, 直径 6.5 nm

两边不等的剖面图像. 这说明它们不大可能是由单一平面卷曲而成的石墨卷, 而应该是多层的同轴套管. 因为若是由同一平面卷曲成的, 人们总会拍到两边层数相差 1 的照片. 若有一天能发现两边层数相差 1, 那将是极为重要的, 说明它应该是单层石墨卷曲而成的.

* 续 1994 年第 11 卷第 1 期
本文 1993 年 4 月 12 日收到, 1993 年 5 月 27 日收到修改稿.

(2)层与层之间是等距的,层距为 3.4 \AA .这与石墨层间距一致.从石墨晶格参数可以得知,石墨层内碳原子间距离为 1.4210 \AA ,而石墨分子层与层之间的距离则为 3.3545 \AA .这表明 Fullerene 微碳管每一层与相邻套管层之间是靠范德华力相连接的.

石墨微碳管多数是两端封口的.一些直径较大的微碳管必须经过锥形结构才得以过渡到较小直径实现封口^[10].这些封口材料可能是 Fullerene 球的一部分球盖或是半个球壳.锥形封口和碳管层数相等,故也是多层的.锥形封口的多层结构更加支持微碳管的同轴套管结构.因为平面卷筒状不可能产生这样的多层锥形剖面图像.

形成圆锥形石墨碳筒一般总要添入非六边形,最常出现的是五边形与七边形.由于它们的加入使微碳管产生拓扑变形,实现碳管的锥形封口.甚至还可以由锥形演变成更细直径的碳管,再完成细管的直接封口.图6显示了一个21层石墨微碳管经过锥形变换,在顶端形成5层细径石墨微碳管的图形.典型的锥形角为 20° 左右,一般为 $15 \sim 30^\circ$ ^[10].

值得注意的是,石墨微碳管的轴线方向并不是严格的六边形对角线方向或边垂线方向,它们总是与 $[010]$ 、 $[100]$ 或 $[110]$ 方向相差一定的角度.因此它是一种螺旋线结构,每

旋一圈就要上升几个六边形的高度^[11].偏差角度将直接影响到螺距的高度.管轴角度取向可以用电子衍射方法测量,从得到的衍射花样可以计算出管轴的取向.

有人用局域密度方法计算了 Fullerene 管的电子结构^[12],发现它有类似金属的载流子密度(Carrier density)和室温条件下的零禁带(Zero band gap).预期这种石墨微碳管沿管轴方向的电导率可与好的金属匹敌.

Fullerene 微碳管是近年来继 C_{60} 之后的又一重要发现.这种特殊的分子结构不仅使结构化学家耳目一新,而且为纳米材料的应用开辟了一个新的领域.特殊的结构必然将会有特殊的性质,从而产生特殊的应用前景.

石墨微碳管的毛细现象就是一个非常重要的理论研究与应用研究领域.各种材料的管内填充也将发展成为一门新兴的纳米材料加工工艺技术. Ajayan 和 Iijima 的研究表明^[13],用铅蒸发法使铅粒子沉积在石墨微碳管周围,再经 400 C “退火”,可以生成包裹在纳米碳管内的铅金属丝复合物.

石墨微碳管一般是封口的.封口处必然含有五元环.在空气环境中加热到 400 C ,依靠五元环碳与氧之间的化学反应就可以使微碳管打开封口盖了^[13].而且熔融状态的铅在微碳管的管口处受到强烈的毛细作用力将其

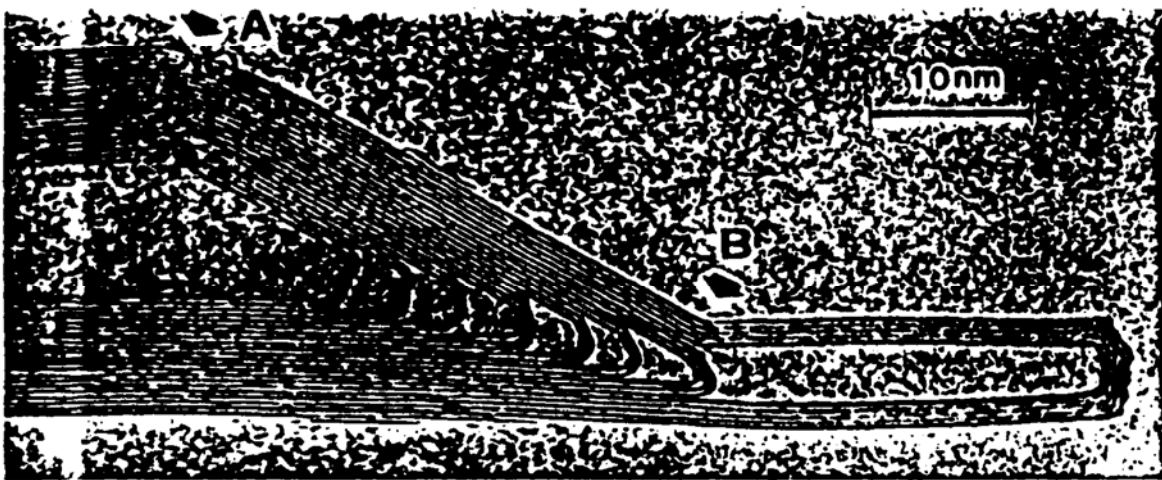


图6 显示石墨微碳管再生终端的电子显微镜照片

吸进微碳管内部. 实验表明, 液体铅与纳米碳管管壁是属于浸润(wet)型的, 所形成的弯月面接触角约为 60° ^[13]. 图7清晰地显示出凹形内弯月形的 TEM 图形. 利用这种技术可以制成纳米级直径的金属铅细丝, 其最小直径可小于1.5nm. 金属细丝的这种纳米级加工技术是值得重视的高科技. 微碳管在这种纳米材料制作过程中起到铸模的作用^[13].



图7 带有固体填充物的纳米碳管高分辨 TEM 图像

Fullerene 和石墨微碳管内部是一个被称作“纳米世界(nanocosm)”或“微世界(microcosm)”的区域, 这是个陌生区域, 有可能孕育着异乎寻常的物理学与化学. 可称之为“内面物理学(endohedral physics)”和“内面化学(endohedral chemistry)”^[14]. Saito 等人用激光照射石墨与镧气化物, 生成一个包裹在30nm 碳多面体内部的 Fullerene—碳化镧晶体复合物. 对这类 Fullerene 包裹复合体的研究将给人们提供许多有益的新知识.

中空的管状晶体不仅存在于石墨微碳管中. 微管状晶体也是一个很普通的微晶形态. 自从1991年 Iijima 发现纳米碳管^[11]以来, 这一方面的研究已逐渐广泛地开展.

除柱状的微碳管外, 是否还存在多岔式的微碳管呢? 看来是很有可能. Scuseria 研究负曲率 Fullerene 分子时发现, 若存在五边形和七边形就有可能出现 Y 型和四面体顶角伸展方向的负曲率 Fullerene 化合物^[15].

4 Fullerene 分子生成形态学与动力学

4.1 分子化学键张力、结合能与稳定性

封闭网状 Fullerene 原子团就其单个碳原子结合能来说, 总是低于石墨的单原子结合能. 例如, C_{60} 分子每个碳原子结合能比悬浮

键为5%的石墨层单原子结合能低 0.4eV ^[13]. 这是由于石墨层与 Fullerene 分子都是典型的 SP^2 杂化, 这要求其共轭 π 电子应在同一平面内. 石墨是平面型分子层, 其化学键未受到扭曲变形, 因此不产生额外的化学键张力. 而 C_{60} 中的20个六元环除了各与三个五元环相邻外, 还各与三个六元环相接. 两个相邻的苯环按其不具张力的舒展状态应该是像萘分子那样的平面. 而在 C_{60} 分子中, 两个相邻六边形以它们共同棱折叠成两面角. 据计算^[16], 这个两面角为 138.199° . C_{60} 分子共有30处这样的两面角, 它们都使 C_{60} 分子化学键因扭曲而产生张力. 正是由于这些张力的存在, 使得 C_{60} 分子的单碳原子结合能低于石墨分子(除此之外, 还有五元环与六元环结合能的差异). Fullerene 分子随着碳原子数的增加、球径增大和分子表面的曲率逐渐减小, 键张力也随之减小, 单碳原子结合能则逐渐加大.

在 Fullerene 分子构型的模型实验中, 按照化学键张力最小原则有助于提出更加合理的模型. 例如, 在提出新的 C_{70} 分子结构之前, 几乎所有的研究者都认为 C_{70} 分子是橄榄球形或蛋形分子. 詹、李在模型实验中发现^[16], C_{70} 分子若做成中腰最粗的橄榄球形, 其化学键的扭曲必然带来较大的键张力, 而且整个分子也缺乏刚性. 经过模型实验发现, 如若将分子中腰位于赤道线上的5个六边形内凹成两面角, 其键张力将能达到最小. 但此时 C_{70} 分子将形成一个类似哑铃形状. 据此他们提出了 C_{70} 的准哑铃形模型. 并计算了内凹两面角等分子几何参数^[16]. 这一设想得到 C_{70} 分子电子衍射实验的证实. 可见, Fullerene 分子的键张力越小, 结合能就越高, 分子就越稳定.

4.2 Fullerene 生长的“五边形路径”

为了使 Fullerene 生长过程中的每一步都尽可能接近稳定状态, Smalley 提出了“五边形路径”(Pentagon Road)概念, 并认为在生产工艺中能否遵循一条“五边形路径”将直接影响到 Fullerene 的产额^[1]. 为此, 他首先

确立了“五边形法则”,其条件是:(1)分子仅由五元环与六元环构成,(2)具有尽可能多的五元环,(3)避免五元环之间互相邻接. Smalley 认为,在 Fullerene 分子生长过程中如果每一步骤都能符合上述三个条件,就称它是沿着“五边形路径”生长. C_{60} 是第一个符合五边形法则的闭合 Fullerene 分子,悬浮键为0. 第2个是 C_{70} ,再后面则是直至 C_{80} 的偶数碳原子团. 这与本文前面提到过的, C_{80} 应是一个稳定的手征性分子的结论一致^[16].

为了使 Fullerene 分子生长过程的每一个中间体都尽可能沿着“五边形路径”发展,这就要求每个步骤都有一个充分的“退火”(anneal)时间^[1]. 既是,每生长一步都有一个进行动态结构调整的时间,使其达到符合五边形法则的结构,然后再作进一步的生长. 结构“退火”需要足够的时间. 若反应太快来不及做动态调整,其 C_{60} 产额就很低. 激光气化石墨之所以不能制备宏观量 C_{60} 的原因就在于此. 脉冲激光产生局部 $10^{20} \sim 10^{21} \text{cm}^{-3}$ 量级的高密度负碳自由基为室温惰性气流载带而急速冷却下来,故缺乏足够的退火时间^[1]. 而 Krätchemr-Huffman 方法用持续加热石墨进行缓慢蒸发,其蒸气密度较低,凝结速度很慢,故碳原子团能够较好地沿着“五边形路径”生长,最后产生较高产额的 C_{60} 分子.

4.3 C_{60} 与 C_{70} 的生成机制

对于 C_{60} 、 C_{70} 的生成机制,日本的 T. Wakabayashi 等人提出了“环堆积模式”^[17] (Ring-stacking model). 这个模式同样做出限制条件:生长过程的每一个中间体只能由五元环及六元环构成. 不允许出现五元环互为相邻结构.

环堆积模式以 C_{10} 单环作为原始模块. 这是根据石墨激光气化产生的蒸气中以 C_{10} 的丰度最高^[18]. 在环堆积过程中, C_{10} 首先转变成如图8中所示双六元环的结构 I 形式. 它有8个悬浮键,结构 I 比单环 C_{10} 更稳定,结合能比单环 C_{10} 要高出 130Kcal/mol ^[17].

结构 I 的第一次堆积是至关重要的. 研究表明^[17],按照环堆积模式的两个限制条件,第1个堆积步骤只允许增加18个碳原子(C_{18}). 这是十分关键的一步,因为存在两种堆积方式. 第一种堆积方式产生了中间体结构 II,另一种堆积方式则产生结构 III 中间体. 沿着结构 II 继续堆积下去必然会产生 C_{60} . 而沿着结构 III 堆积下去只能产生 C_{70} . 结构 III 中4个六元环并排成一条直线,这是 C_{70} 分子特有的结构. 直立的 C_{70} 顶部和底部两个五元环就是靠5条这样的“四联六元环”联接在一起的. 所以结构 III 的出现,使得 Fullerene 分子必然要向闭合的 C_{70} 方向发展.

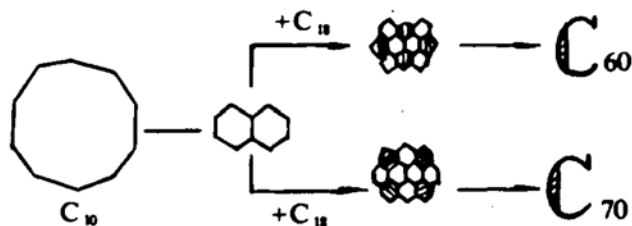


图8 生成 C_{60} 与 C_{70} 分子的环堆积过程示意图

4.4 Fullerene 生成的动力学

R. F. Curl 和 R. Smalley 曾经设想过一种 C_{60} 生长过程是从 C_{20} 碗形模块开始的. 它是一个中心为五边形,每边各接一个六边形构成的. 值得注意的是,不要以为其它的环就象积木块依次配置上去的. 实际上这是一个很复杂的动力学过程,每一步都是处在极度频繁的动态变化之中. J. Emsley 对一个与它相似的碗形分子 $C_{20}H_{10}$ 作的动力学研究曾使得很多化学家感到震惊^[19].

一般人都认为苯环是很稳定的、不易变形的分子,但 Emsley 的工作表明正是这个碗形分子互相联接的5个苯环以五边形为中心一同上下煽动,每秒钟达200000次. 如此快速的凹凸变化是由动态核磁共振 (Dynamic NMR) 研究得出的结果. 由于核磁自旋-自旋驰豫时间 T_2 的影响,使得动态结构不断变换的分子 NMR 谱的线性可以随着温度而改变. 当温度降低到足够低时(此处对 $C_{20}H_{10}$ 分

子为 $-64\text{C}^{(19)}$),处于互变异构的分子变换频率达到足够低时,由于化学位移的差异,在NMR谱上可以形成两个分立的谱峰.而随着温度的升高,上下煽动频率加快,由于 T_2 的作用使得核磁探测无法单独感知,而只能得到一种平均效果,故两个谱峰弥合为一个单峰.根据密度矩阵DNMR线性计算就可计算出不同温度下两种结构的互换频率.上述每秒200000次变化是在室温条件下达到的.

碗形分子 $\text{C}_{20}\text{H}_{10}$ 与Fullerene C_{20} 模块之间有相似的碳骨架和化学键.借鉴碗形分子的内运动状态我们可以认为,不论是环堆积模式还是Curl、Smalley生长方式都必须看作是一个动态变化方式.它们一直处于频繁的变化之中,不能把这一过程看作是一个静态的堆砌.只有这样才容易理解Fullerene分子为什么能够经历多次的“退火”过程实现沿“五边形路径”的生长过程.

5 C_{60} 发现的启示

C_{60} 发现的过程有许多值得深思的东西.无论对从事自然科学、自然哲学以及自然科学史,这些启示都有重要意义.

1)在科学上,凡属真正重大的突破都是难以预测的.科学在哪一领域、实现什么样的突破常常是出乎人们意料之外的.这里“非决定论”哲学在起作用.不仅 C_{60} 的发现是这样,本世纪射线的发现以及量子论、相对论和混沌论的建立都是这样.科学不同于技术:技术主要是利用已知的科学规律去探索和实施,因此技术上的重大发展有相当的可预测性,而科学面对的是未知领域.科学的重大发展不是原有逻辑的延伸,恰恰是这一发展轨迹的“断裂”,所以是不连续的.因此很难根据现有知识的延伸做出预测.

2)科学上有些重大发现恰恰是我们经常触及而又为人们所忽视的问题, C_{60} 的发现就是这样.人们早就具备了发现 C_{60} 的一切必要

条件.许多材料中就含有 C_{60} ,甚至人们常见的蜡烛烟黑中就存在 C_{60} .它的分子量虽大,但又溶解于许多可作提取的常用溶剂中(如苯、甲苯、二硫化碳等).用来分离提纯 C_{60} 的手段——色谱与高压液相色谱是很普通的设备.作为 C_{60} 结构鉴定手段的 ^{13}C 核磁共振谱仪与质谱也几乎每个大学、研究所都具有条件.甚至连 C_{60} 模型的参照物——普通的黑色五边形与白色六边形拼花的足球也早就为几亿人们所熟知了.对众多化学家来说,原料、分离方法、检测手段和结构参照物都已齐备,但这么长的时间、如此多的科学家却都与它失之交臂.

不仅 C_{60} 是这样,近年来科学上许多重大发现都是我们日常频繁接触、甚至是时而见惯的东西,如非线性科学中的混沌、分形和倍周期现象也都如此.其中,倍周期现象不仅可以从梅(R. May)的逻辑差分方程中得到.当人们缓慢地打开自来水笼头就可以完整地观察到水滴的周期-倍周期-四倍周期……乃至出现混沌的全过程.这启示我们,不要忽视身边的未知现象,也不要轻易放弃你已经感兴趣的未知领域,也许这里就孕育着重大的科学问题.头脑要永远处于开放状态.

3)科学上的重大发展不一定要依靠巨大的经济实力.目前,世界上有些研究项目确实要求投入越来越多的巨额资金,建造极其昂贵的超级设备,如超大型加速器、对撞机、巨型计算机、航天计划等.这些项目确实需要巨大的经济实力,但不能由此得出结论,似乎只有少数发达国家或发达国家联合体才有能力发展科学.实际上近年来在科学上做出重大进展的往往是那些并不非得化大钱的领域.例如,近几十年中的宇称不守恒原理、DNA双螺旋结构、分子轨道对称守恒原理、穆斯堡尔效应、混沌理论、分形理论以及目前发现的 C_{60} 等Fullerene分子都是如此.这些发展与其说是依靠经济实力,不如说是依靠信息传播的敏捷畅通与科学政策的宽松.有了这样的

科学环境,即使经济上并不很发达的国家,只要具备科学研究的基本条件也有可能做出类似发现 C₆₀这样的科学重大突破.

参 考 文 献

10 Iijima S, et al. Nature, 1992, 356: 776

11 Iijima S, et al. Nature, 1991, 354: 56

12 Mintmire J W, et al. Phys. Rev. Lett., 1992, 68: 131

13 Ajayan P M, et al. Nature, 1993, 361: 333

14 Ball P. Nature, 1993, 361: 297

15 Scuseria G E. Chem. Phys. Lett., 1992, 195: 534

16 Zhan K M & Li P L. Chinese Phys. Lett., (1993) (in press)

17 Wakabayashi T & Achiba Y. Chem. Phys. Lett., 1992, 190: 465

18 Achiba Y, et al. Z. Physik D, 1991, 19: 427

19 Emsley J. New Scientist, 1992, 5: 14

Some Problems in Recent Progress of Fullerene Studies

Zhan Keming Shen Nengyi

(Shanghai Institute of Nuclear Research, Academia Sinica, Shanghai 201800)

Abstract Some problems in recent progress of Fullerene studies are discussed in this paper. They are: the mass distributions of Fullerenes, the isomers and chiral allotropes of Fullerenes, the microtubules of graphitic carbon, the growth morphology and the dynamics of Fullerenes, and so on. These problems are some very interesting in the Fullerenes studies.

Key Words Fullerene, mass distribution, isomer, chiral allotrope, microtubule growth morphology, dynamics.

日本大力发展核能源情况

日本原子动力公司(JAPC)已经提出申请,准备建造世界第一流的先进的压水反应堆(APWR).这两座反应堆将成为日本 Tsuruga 核动力站的第三和第四座反应堆.额定功率为1420MW,它们将是日本最强有力的同时也属世界最大反应堆之列.新的反应堆综合有许多显著的安全特性.堆芯紧急冷却系统比早期设计的更先进,同时将有四个独立的系统代替惯用的两个.反应堆容器内一个特殊的冷却剂池在紧急条件下会取消运行步骤.遥控与机器人技术将帮助减少职业放射性照射.用强抗腐蚀的金属制造蒸气发生器,同时它将具有先进的抗震拉杆.人机相互联系更顺利,同时中央操作台将有一种自我诊断功能.在一个较大的反应堆芯内,不锈钢中子反射器能利用较低浓缩水平的铀燃料.这两座反应堆的建造成本,估计总数达100亿美元.日本目前有45座核反应堆在服役,而且有7座以上的反应堆正在建造中.

根据日本原子工业论坛(JAIF)发表的一份研究报告显示,日本的核工业职业在1992年增长了7%,使职业总数达61007个. JAIF 对日本核能规划广泛的经济效果进行了研究.日本目前拥有45座核动力反应堆,同时在1993年以每两个月一座的速率建造反应堆.调查发现,1992年有关核在矿业和制造业中的销售增长22%,比前一年多22000亿日元.包括反应堆材料和设备的总销售增长24%,核燃料界的销售增长11%.在矿业和制造业中有关核的花费增长12%,同时生产设备的投资增长40%.电力事业花费增长多于18000亿日元.日本未来的能源计划要求在2010年以前建成75座反应堆.在1993年有不少于10座反应堆已被日本公司事业单位订造,日本核工业总的职务到1997年预期将增加到67000个.

(四川大学七二〇所 王能明供稿)