

学手段在他的著作中极为少见。他的成功主要得力于他清晰透彻的物理思想与对自然界规律的普适性的认同。作为一个理论物理工作者，他的成就不在于理论的高深与解决数学难度，而在于实地解决面临的问题。这些问题有不少从复杂程度看来只是“普通物理”的问题。这种务实的科学作风是值得学习的。这或许是1991年诺贝尔物理奖带给人们的一点启示。

本文写作中曾得到日本大阪产业大学液晶研究室 Akihiko Sugimura 教授的有益讨论与帮助，特此感谢。

[1] P. G. de Gennes, *C. R. Acad. Sci. B*, **266**(1968), 15; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **7**(1969), 1361.

- [2] P. G. de Gennes, *Superconductivity of Metals and Alloys*, Benjamin, (1969).
- [3] P. G. de Gennes, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **12**(1971), 193; *Phys. Lett. A* **30**(1969), 454.
- [4] P. G. de Gennes, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **21**(1973), 49.
- [5] M. Schadt and W. Helfrich, *Appl. Phys. Lett.*, **18**(1971), 127.
- [6] P. G. de Gennes, *The Physics of Liquid Crystals*, Oxford, (1973).
- [7] 谢毓章, 液晶物理学, 科学出版社, (1988).
- [8] P. G. de Gennes, 孙政民, 王新久译, 液晶物理, 上海科学技术出版社, (1990).
- [9] P. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell, Ithaca (1971).
- [10] P. G. de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell, Ithaca, (1979).
- [11] P. G. de Gennes, *C. R. Acad. Sci.*, **S2, 304** (1987), 259.

C₆₀ 原子团簇与 C₆₀ 团簇固体

臧文成 都有为

(南京大学固体微结构物理实验室, 南京 210008)

本文回顾了碳的原子团簇研究的历程; 综述了 C₆₀ 原子团簇的结构、光吸收, C₆₀ 团簇固体的结构、方向有序相变及掺杂后的电导、超导电性等物理性质; 介绍了样品的制备、分离和掺杂等技术问题; 指出了在这一领域开展研究的科学意义。

Abstract

The recent studies on buckminsterfullerene (C₆₀) are reviewed. Its physical properties such as the structure, the optics of fullerene, the orientational ordering transition of fullerite and the conductivity and superconductivity after alkali-metal doping are described. The significance of fullerene research on biology and chemistry is also pointed out.

一、历史回顾

早在1942年, O. Hahn 等就研究过最多为15个碳原子的团簇质谱^[1]. 1984年, E. A. Rohlfing 等制出了高达由近200个碳原子构成的原子团簇 C_{2n} (20 ≤ n ≤ 90)^[2]. 在此之前, 人们最多只做到了由33个碳原子构成的原子团簇^[3].

物理

1985年, H. W. Kroto 等在企图研究星际空间中长链状碳分子的时候, 获得了异常高的由60个碳原子构成的原子团簇 (C₆₀) 的丰度, 表明 C₆₀ 原子团簇具有特别稳定的结构. H. W. Kroto 猜测, 这60个碳原子构成了足球状的截角20面体[图1(a)]^[4]. 随后, 对另一个次高丰度的 C₇₀ 原子团簇, 其结构也被推导出来[图1(b)]^[5].

1990年9月, W. Kratschmer 等报道了

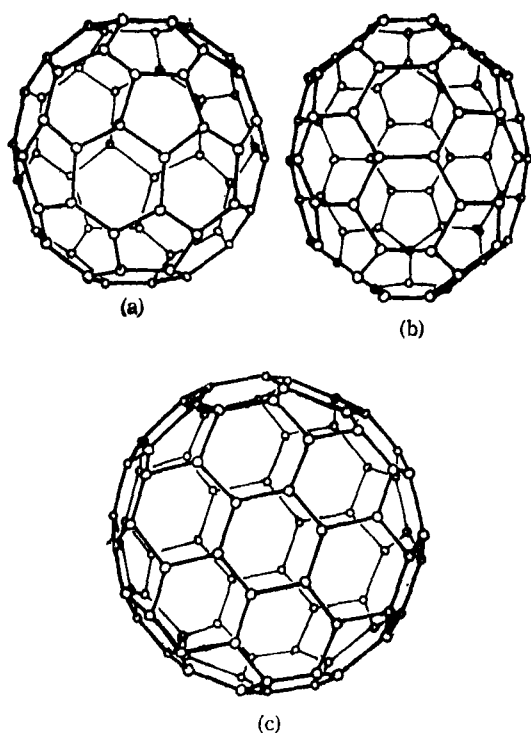


图1 (a) C_{60} 原子团簇的结构; (b) C_{70} 原子团簇的结构; (c) C_{84} 原子团簇的结构

由 C_{60} 原子团簇构成的 C_{60} 团簇固体^[6]。这是除石墨、金刚石、无定形碳天然状态之外,由人工制成的碳的新构型,引起了物理学家的关注。特别是1991年4月,贝尔实验室的 A. F. Hebard 等报道了 C_{60} 团簇固体掺杂后的超导电性,其临界转变温度达 18 K^[7],甚至 28 K^[8] 之后,更引起了物理学界的广泛兴趣。

60年代,建筑家 Buckminster Fuller 首创以 20 面体为基元不断嵌套复制而扩展的薄壳结构用于建筑的穹窿,因此,很多文献将 C_{60} 原子团簇及其衍化的结构称为 Fullerene,而将其构成的固体称为 Fullerrite。

二、 C_{60} 原子团簇——结构及光吸收

C_{60} 原子团簇具有笼形、足球状的截角 20 面体结构^[9]。在 C_{60} 团簇固体制出之前,一些理论计算和实验已经有力地支持了这一假设^[9]。12个 C_5 ——五边形环和 20个 C_6 ——

六边形环构成的截角 20 面体,即 C_{60} 原子团簇。属于 I_h 点群,其直径的理论计算值为 7.1 (Å)^[9,10,11]。 C_{70} 原子团簇的结构为与 C_{60} 类似的呈椭球状的结构^[9],有 12个 C_5 ——五边形环和 25个 C_6 ——六边形环,属于 D_{5h} 点群,具有五类型指数为 1:2:1:2:1 的碳原子。

理论计算认为,即使在 1800 K 下的热振动导致了结构的较大扭曲, C_{60} 原子团簇仍然不会被破坏^[12]。 C_{60} 原子团簇结构的稳定性,可以从其产生的过程^[9,13,14]得到推论,但是严格的结论还需由实验来完成。 C_{70} 原子团簇不如 C_{60} 稳定。通过核磁共振 (NMR) 实验发现,每个 C_{70} 原子团簇的结合能要比 C_{60} 小 0.35 eV^[15]。另外,在产生 C_{60} (包括 C_{70}) 原子团簇的过程中,还可以产生一定量的 C_{84} 原子团簇(图 1c),并且被制成了固体。 C_{84} 原子团簇的结构仍为闭合的笼形,有 12个 C_5 ——五边形环和 32个 C_6 ——六边形环,属于 C_{2v} 点群,对称性不高。 C_{60} 原子团簇有大约 3 Å 的空心,可以填充一个原子或分子^[16,17],其物理性质目前尚不很清楚。

对 C_{60} 原子团簇的光吸收研究表明,在 200—800 nm 区间,从 635 nm 开始,出现了一系列较弱的吸收峰,其中心分别为 621, 598, 591, 568, 540 和 492 nm; 420—440 nm 之间为一段非常透明的区域,紧接着,在 404 nm 处有一较强烈的吸收峰,随后,在谷底为 408, 396, 391, 377 和 365 nm 之间有一系列可以区分的吸收峰;近紫外区域,在 328 nm 处有一强烈的吸收峰,而在 256 和 211 nm 处有两个更强烈的吸收峰,谷底在 227 nm 处^[17]。 C_{70} 原子团簇的光吸收,从 650 nm 处较弱的吸收开始,在 637, 624, 610, 600 和 594 nm 处有较弱的吸收峰,然后过渡到 544 和 469 nm 处较强的吸收;近紫外区域,在 378、359 和 331 nm 处的吸收较强烈,经过 313 nm 较弱的吸收之后,在 236 和 215 nm 处有两个较强烈的吸收^[18]。S. Saito 和 A. Oshiyama 计算了 C_{60} 原子团簇的能级,六个允许的跃迁能量为 2.87, 3.07, 4.06, 5.09, 5.17 和 5.87 eV^[19],对应的波长为

432, 404, 305, 244, 240 和 211 nm, 与实验测量值符合得比较好。

约为 9:1 的 C_{60} 与 C_{70} 混合体的红外光吸收有四个较强烈的吸收峰, 分别为 1429, 1183, 577 和 528 cm^{-1} ^[6]。对于 C_{60} 原子团簇, 一些理论计算曾预言了与之相近的四个跃迁^[20,21,22]。在次强的 673 cm^{-1} 吸收峰旁 795 cm^{-1} 处有一较弱的吸收^[19]。混合体在紫外区域 340, 270 和 220 nm 处的吸收较强烈^[6]。

三、 C_{60} 团簇固体——结构及方向有序相变

W. Kratschmer 等根据粉末 X 射线衍射得到 C_{60}/C_{70} (9:1) 的固体, 结构为六角密堆积 (hcp)^[6], 晶胞参数为: $a=10.02\text{ \AA}$, $c=16.36\text{ \AA}$, 由此推算其密度为 $1.70\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (在 GaCl_3 水溶液中的测量值为 $1.65\pm 0.05\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), 比值 $c/a=1.636$, 十分接近于硬球堆积模型 (1.633)。由于少量的椭球形 C_{70} 原子团簇的存在, 导致了晶体沿 c 轴方向的平面堆积出现混乱, 因此 C_{60}/C_{70} 团簇固体没有很好的长程有序^[23,24]。图 2 为单纯的 C_{60} 团簇固体 X 光粉末衍射谱。

单纯的 C_{60} 团簇固体为面心立方 (fcc) 密堆积^[25]。300 K 时, $a=(14.17\pm 0.01)\text{ \AA}$, 推算得两球心之间的最近距离为 $(10.02\pm 0.01)\text{ \AA}$, 密度为 $1.681\pm 0.004\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$; 11 K 时,

$a=(14.04\pm 0.01)\text{ \AA}$, 晶格随温度下降而收缩。 C_{60} 团簇固体非常软, 在任何方向上都可以用较小的压力使之变形; 它的熔点较低, 大约在 500°C 左右, 其强度和热稳定性远不及金刚石和石墨。计算表明^[19], fcc 结构的 C_{60} 团簇固体是靠范德瓦耳斯力凝聚的, 每个 C_{60} 的凝聚能为 1.6 eV , 约为经典的 C—C 键能的一半, 团簇之间没有化学键的存在。因此, C_{60} 团簇固体是一种分子固体。

P.A. Heiney 等用同步辐射 X 光粉末衍射和差示扫描量热法 (DSC) 确定 (见图 3), 249 K 为 fcc 结构 C_{60} 团簇固体的一级相变点, 即方向有序相变点^[26]。在此温度之下, X 光衍射出现了 fcc 结构禁止的简立方 (SC) 序, 这意味着位于不同格点上的 C_{60} 原子团簇是有区别的, 而不是等同的, 从而呈现方向有序, 热运动方式为平动; 在此温度之上, 热运动出现了转动形式, 格点上的 C_{60} 原子团簇之间的差别消失, 转变为方向无序。方向有序相变温度为 249 K 是十分高的, 已经接近于经典极限, 因此量子隧道效应将被超越。在此之前, 一些核磁共振实验对此曾经有过描述, 室温下 C_{60} 在格点处做自由转动, 并随温度降低而消失^[27,28]。

四、 C_{60} 团簇固体的掺杂——电导及超导电性

C_{60} 原子团簇的球形尺寸远超出一般的原

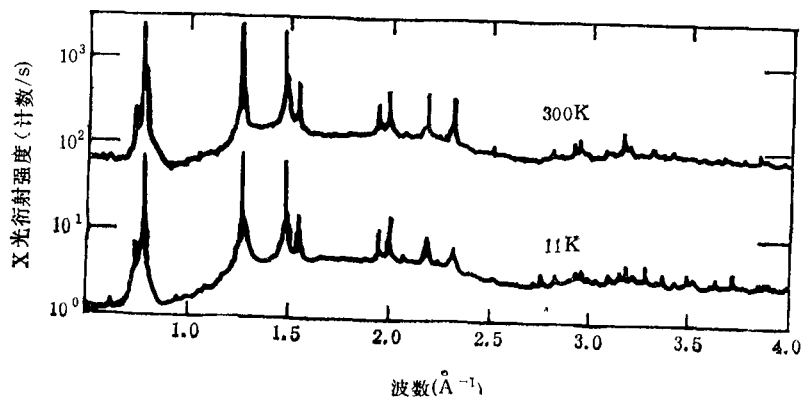


图 2 单纯的 C_{60} 团簇固体 X 光粉末衍射谱

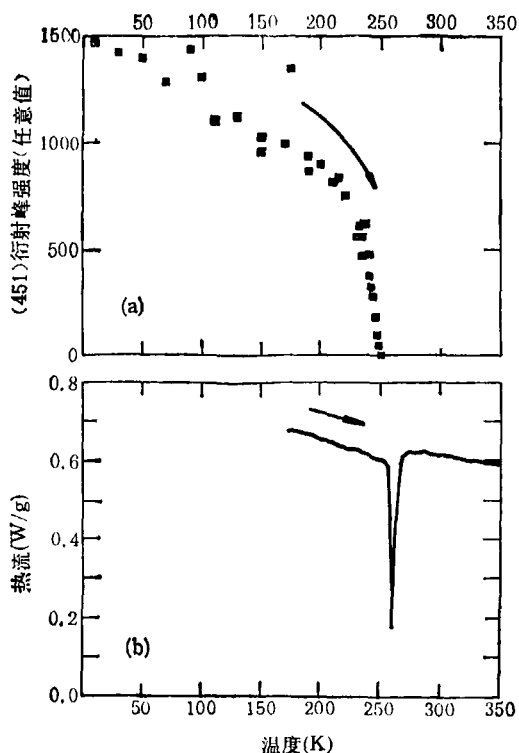


图3 (a) C_{60} 团簇固体同步辐射X光粉末衍射出现的 fcc 结构禁止的, 而作为 SC 序证据的 (451) 峰强度积分与温度的关系; (b) DSC 的吸热曲线

子或离子, 其构成的固体将会有较大的空隙. 对于面心立方密堆积的 C_{60} 团簇固体, 平均每个团簇具有两个四面体和一个八面体空位, 分别可以容纳两个直径为 2.25 \AA 和一个 4.15 \AA 的原子或离子.

R. C. Haddon 等首先做了一价碱金属掺杂的电导特性研究^[29]. 对 $100-1000 \text{ \AA}$ 厚的 C_{60} 团簇薄膜, X 光衍射没有发现良好的结晶特征, 而是非晶态的, 其电导率小于 10^{-3} S/cm , 相当于本征半导体 (有人计算了 fcc 结构 C_{60} 团簇固体的能带隙约为 1.5 eV ^[29]). 对 C_{60} 团簇薄膜掺杂碱金属, 其电导率起初迅速增大, 然后随着掺杂离子浓度的增加, 电导率又开始下降. 铯离子半径 (1.67 \AA) 大于部分 ($\sim 2/3$) C_{60} 团簇薄膜的空隙, 随着其浓度的增加, 导致 C_{60} 与 Cs^+ 重新配合, 薄膜变得灰暗粗糙, 最后成为黑色的颗粒膜. C_{60} 团簇薄膜掺杂碱金属后的最大电导率为: 锂 10 S/cm , 钠 20 S/cm ,

钾 500 S/cm , 铷 100 S/cm , 铯 4 S/cm . C_{70} 团簇薄膜掺钾的最大电导率为 2 S/cm , 要比 C_{60} 团簇薄膜掺钾小两个数量级.

文献[19]计算了钾填入 C_{60} 原子团簇内的情形, 这时的钾相当于半导体中的“施主”杂质. 至于掺杂于团簇球之间的情形还未有人具体计算过. 共轭聚合物如聚乙炔、聚吡咯、聚噻吩等的导电机理^[30,31], 或许会对此有所启发.

C_{60} 团簇固体 (薄膜) 掺杂特性最令物理学家感兴趣的是其超导电性. C_{60} 团簇薄膜掺钾的超导临界转变温度 (T_c) 为 16 K , 有可能在 5 K 附近达到零电阻 (图 4), 大块样品在 18 K 时开始出现迈斯纳效应 (图 5) 和微波吸收^[7]. 从图 4 中还可以看到, 低温下其电导率较低 (与室温时比较), 在达到 T_c 前又略有上升.

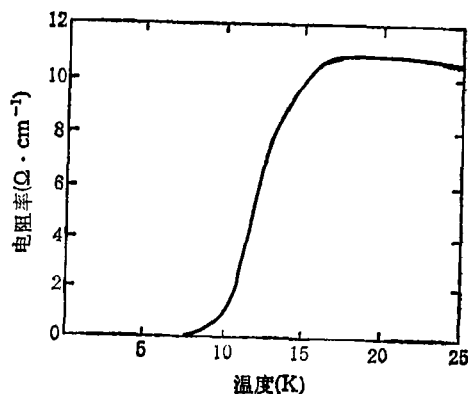


图4 $K_x C_{60}$ 团簇薄膜的电阻率与温度的关系曲线

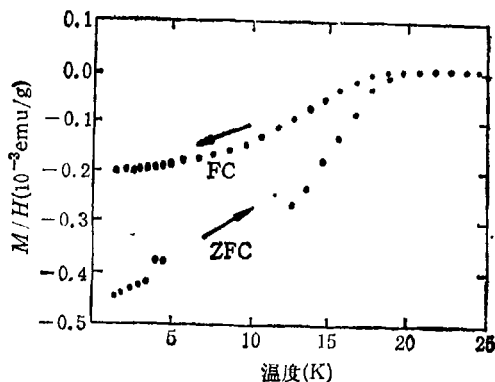


图5 大块 $K_x C_{60}$ 样品的磁化率与温度的关系 箭头分别指示零磁场升温 (ZFC) 与加磁场降温 (FC)

掺铷的超导电性特征与掺钾的类似^[8], 但是其临界转变温度却提高了 10 K, 达 28 K. 在液氮温度下, 其电导率比室温时下降了四个数量级. 从仅有的文献看, 有两个特征对理解 A_xC_{60} (A 为掺杂原子) 的电导和超导电性机制或有帮助. 一是, A 为一价的碱金属, x 有可能为 C_{60} 团簇固体 (薄膜) 团簇间隙的最大填充数; 二是, 掺铷样品在 5K 时电阻有明显下降, 但却没有观测到零电阻, 而且其薄膜掺杂的超导电性不易重复.

五、样品制备—— C_{60} (C_{70}) 原子团簇的产生、分离及掺杂

对于高沸点的元素, 一般采用离子溅射^[32] 或激光蒸发^[33,34] 技术来产生其原子团簇. 图 6 为激光蒸发产生碳原子团簇装置的简图. 其基本原理是利用简单的光学系统, 把脉冲激光聚焦到蒸发靶 (石墨) 上, 几十 mJ 的能量作用于石墨表面微小区域, 产生了极高的温度, 碳原子便被蒸发出来; 同时再用超声氦气流, 使其做绝热膨胀急速冷凝成原子团簇, 接质谱测量装置, 即可将各原子数目的团簇丰度确定. 图 6 中旋转石墨靶是为了使每次蒸发的区域保持清洁. H. W. Kroto 等发现^[4], 加大氦气流压力, 使团簇更快冷凝, 并在膨胀室充分反应, 会获得异常高的 C_{60} 原子团簇丰度, 同时 C_{70} 的丰度也很突出, 约为 C_{60} 的 5%.

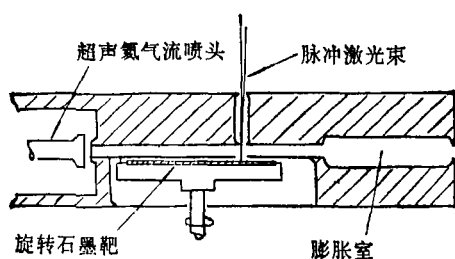


图 6 激光蒸发石墨产生碳原子团簇装置简图

用激光蒸发技术无法获得足够的产额作进一步的研究. 后来, W. Kratschmer^[13] 和 R. E. Haufler 等^[14] 用制造金属超微颗粒的方

法^[35,36], 分别用电阻加热和电弧加热技术大量地制出了 C_{60} 和 C_{70} 原子团簇 (见图 7). 具体方法是, 将石墨棒通以大电流, 使其炽热, 在约 300 Torr 的氦气氛 (也有人用小于 0.1 Torr 的氩气氛^[37]) 中蒸发; 或在约 100 Torr 的氦气氛中, 用石墨电极放电的高温使其直接蒸发. 这样, 在器壁上淀积的碳的超微颗粒 (黑灰) 中, 便含有约十分之一的 C_{60} (包括 C_{70}) 原子团簇. 将这些黑灰收集起来, 在真空中约 400°C 的温度下即可将 C_{60} (包括 C_{70}) 原子团簇升华出来^[6]. 或用苯、甲苯等有机溶剂将 C_{60} (包括 C_{70}) 从黑灰中萃取出来, 溶液呈红褐色, 蒸发掉溶剂后, 即可获得 C_{60} 与 C_{70} 混合的团簇固体^[6,14].

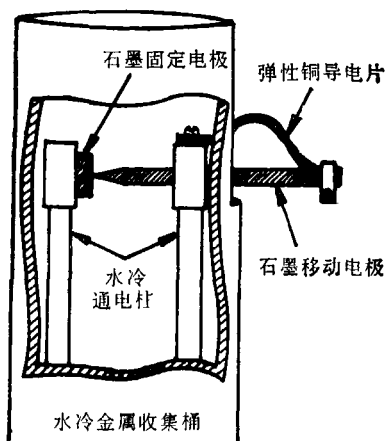


图 7 电弧加热蒸发石墨, 产生 C_{60} 和 C_{70} 原子团簇装置简图

H. Ajie 等用高压液相色谱法 (HPLC) 实现了 C_{60} 与 C_{70} 原子团簇的分离^[18]. 图 8 为这一方法的一般流程^[38]. 由于溶于流动相己烷中的 C_{60} 与 C_{70} 在色谱柱多孔硅石珠 ($5 \mu m$)

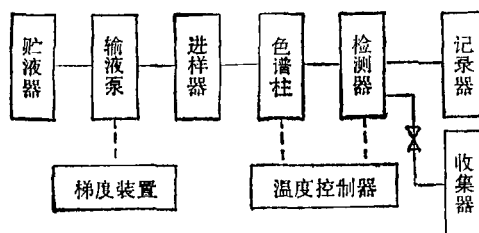


图 8 高效液相色谱一般流程

固定相中的流速不同,它们在色谱柱中的保留时间便不同(C_{70} 保留时间较长),这样 C_{60} 与 C_{70} 就分离开。用较为简单的普通液相色谱(矾土做固定相),会得到较高的纯度,其分离的产出有限,效率也不高。

图9为掺杂碱金属装置简图^[20]。在高真空下(10^{-5} Torr),油浴加热真空管底部,碱金属原子便升华出来,掺杂进 C_{60} 团簇薄膜(固体)之中。掺杂了碱金属的 C_{60} 团簇薄膜(固体),在空气中会迅速变质,因此测量要在原位进行。

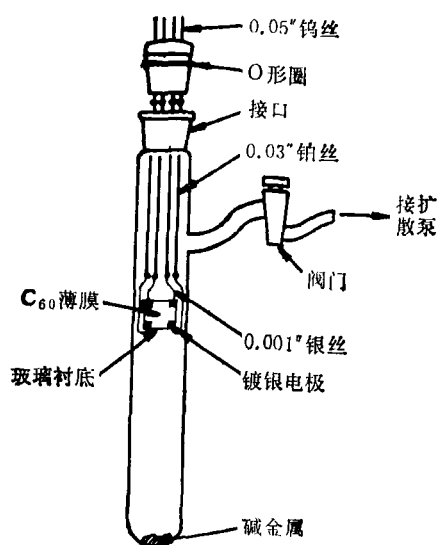


图9 C_{60} 团簇薄膜掺杂碱金属装置简图

C_{60} 原子团簇的精致结构令人称奇。事实上,人们早已知道截角20面体不仅仅是绿茵场上使千万人着魔的足球,也是一种完美的力学和生命体结构。早在1959年,通过X光衍射发现,小儿麻痹病毒便是由60个子单元构成的截角20面体^[39]。 C_{60} 原子团簇及其衍化的结构形式,现已被证实广泛地存在于自然界的病毒、胚胎,以及笼形包合物等之中。最近, J. W. Arbogast 等发现^[40], C_{60} 原子团簇具有一个寿命为 $(40 \pm 4) \mu s$ 的三重激发态,对单态的氧分子十分敏感。因此,在生命科学方面,这是一个富有吸引力的研究方向。

碳原子是有机物的骨架,因此对 C_{60} 原子团簇化学性质的研究具有重要意义。值得一提

的是,化学家发现并提出了 C_{60} 原子团簇的结构,完成了大量制备、有效分离等一系列重要的技术工作,为进一步的研究开辟了道路。从物理学角度来看,720个原子质量单位的 C_{60} 原子团簇堆积成的固体(薄膜),是碳的一种新的凝聚形态,在结构和量子特征方面,特别是其掺杂碱金属后的超导电性,是非常值得作深入、细致研究的。

在应用方面,有人预言了 C_{60} 原子团簇可以用于润滑、催化,制造金刚石及其他有价值的材料^[41]。虽然做更多的富有想象力的预言还为时过早,随着我们对其性质的认识不断深入,各种潜在的价值将会被不断发掘出来。

冯端教授非常关心和支持这一工作,并提供了一些最新资料,作者在此表示感谢。

- [1] O. Hahn et al., *Naturwiss.*, **30**(1942), 541
- [2] E. A. Rohlfing et al., *J. Chem. Phys.*, **81**(1984), 3322.
- [3] N. Fuerstenau and A. Fresenius, *Anal. Chem.*, **308**(1981), 201.
- [4] H. W. Kroto et al., *Nature*, **318**(1985), 162.
- [5] H. W. Kroto *Nature*, **329**(1987), 529
- [6] W. Kratschmer et al., *Nature*, **347**(1990), 354.
- [7] A. F. Hebard et al., *Nature*, **350**(1991), 600.
- [8] M. J. Rosseinsky et al., *Phys. Rev. Lett.*, **66**(1991), 2830.
- [9] K. W. Kroto, *Science*, **242**(1988), 1139.
- [10] S. Satpathy, *Chem. Phys. Lett.*, **130**(1986), 545
- [11] D. S. Marynick and S. Estreicher, *Chem. Phys. Lett.*, **132**(1986), 383.
- [12] Q.-M. Zhang et al., *Phys. Rev. Lett.*, **66**(1991), 2633.
- [13] W. Kratschmer et al., *Chem. Phys. Lett.*, **170**(1990), 167.
- [14] R. E. Haufler et al., *J. Phys. Chem.*, **94**(1990), 8634
- [15] P. -M. Allemand et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **113**(1991), 1050
- [16] J. R. Heath et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **107**(1985), 7779.
- [17] R. F. Cutler and R. E. Smalley, *Science*, **242**(1988), 1017.
- [18] H. Ajie et al., *J. Phys. Chem.*, **94**(1990), 8630.
- [19] S. Saito and A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.*, **66**(1991), 2637.
- [20] Z. C. Wu et al., *Chem. Phys. Lett.*, **137**(1987), 291.
- [21] R. E. Stanton and M. D. Newton, *J. Phys. Chem.*, **92**(1988), 2141.
- [22] D. E. Weeks and W. G. Harter, *J. Chem. Phys.*, **90**(1989), 4744.
- [23] R. J. Wilson et al., *Nature*, **348**(1990), 621.

- [24] J. L. Wragg et al., *Nature*, **348**(1990), 623.
 [25] P. A. Heiney et al., *Phys. Rev. Lett.*, **66**(1991), 2911.
 [26] J. H. Weaver et al., *Phys. Rev. Lett.*, **66**(1991), 1741.
 [27] C. S. Yannoni et al., *J. Phys. Chem.*, **95**(1991), 9.
 [28] R. Tycko et al., *J. Phys. Chem.*, **95**(1991), 518.
 [29] R. C. Haddon et al., *Nature*, **350**(1991), 320.
 [30] W. Hayes, *Contemp. Phys.*, **26**(1985), 421.
 [31] W. R. Salaneck, *Contemp. Phys.*, **30**(1989), 403.
 [32] P. Fayet and L. Woste, *Surf. Sci.*, **156**(1985), 134.
 [33] T. G. Dietz et al., *J. Chem. Phys.*, **74**(1981), 6511.
 [34] V. E. Bondybey et al., *J. Phys. Chem.*, **86**(1982), 3396.
 [35] J. A. A. J. Perenboom et al., *Phys. Rep.*, **78**(1981), 173.
 [36] I. Sumagawa, *Morphology of Crystals*, Terra Scientific Publishing Company, Tokyo, (1987).
 [37] R. Talor et al., *J. Chem. Soc. Commun.*, **20**(1990), 1423.
 [38] 高鸿等, 仪器分析, 江苏科学技术出版社, 南京, (1986).
 [39] J. T. Finch, A. Klug, *Nature*, **183**(1959), 1769.
 [40] J. W. Abrogast et al., *J. Phys. Chem.*, **95**(1991), 12.
 [41] J. S. Miller, *Adv. Mater.*, **3**(1991), 262.

声致生物学效应

尚志远 梁昭燕

(陕西师范大学应用声学研究所, 西安 710062)

本文较全面的介绍了声致生物效应的研究内容, 包括超声生物效应, 次声生物效应以及噪声生物效应, 并综述了近年来这三个方面的研究进展. 简要地分析了其作用机理与一些疾病的关系. 文章最后阐述了声致生物效应研究的意义.

Abstract

We review the research on the bioeffects caused by ultrasound, noise and infrasound. We also discuss the mechanism of bioeffects in relation to some diseases, as well as the significance of this research.

声学是物理学的一个重要分支, 也是一门古老的学科. 早在 18 世纪人们就开始研究声学. 那时人们只对频率在 20—20000 Hz 的可听声感兴趣. 自从居里兄弟发现压电效应以来, 人们才知道还有听不见的声——超声 (频率在 20 kHz 以上), 嗣后又发现次声 (频率在 20 Hz

以下). 声学具有较强的“外在性”, 也是一门技术性很强的学科. 迄今为止, 在声学这门学科里又有十多个分支, 如图 1 所示, 甚至在每个分支里又有许多细小的分支, 形成了声学同其他领域学科的相互交叉渗透, 充分显示了声学潜在的威力. 自从 1922 年法国著名的物理学家

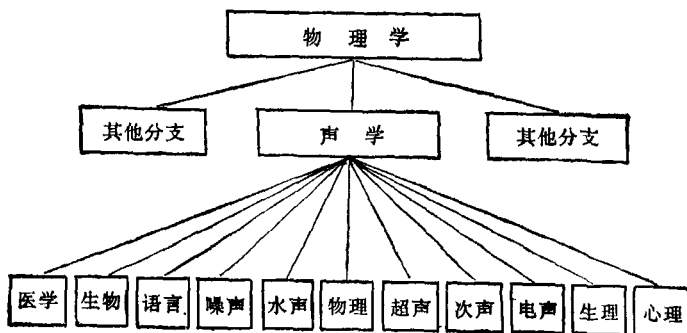


图 1 物理学和声学研究领域