

碳的一种新形态——C₆₀

张南 孔繁敖 朱道本

(中国科学院化学研究所,北京 100080)

本文论述了 C₆₀ 的发现及其研究的最新进展,内容包括:历史上 C₆₀ 研究中的几个重要的事件, C₆₀ 的合成及纯化方法, C₆₀ 的几何结构、振动光谱、电子光谱、电子能级, C₆₀ 的超导、磁化率等电磁性质,以及 C₆₀ 的衍生物化学等;还讨论了 C₆₀ 作为近几年化学中一项重要的发现给化学和物理工作者带来的机会和 C₆₀ 在前沿研究中的重要意义。

Abstract

The discovery of C₆₀ and the latest studies of its physical and chemical properties are reviewed, including its synthesis and purification, vibrational and electrical spectra, structure, superconductive and magnetic properties and the chemistry of its derivatives. The opportunities that C₆₀ promises for physicists and chemists and its importance in research are also discussed.

单质或半导体的原子簇 (cluster) 研究近年获得重大突破,发现碳原子簇中 C₆₀ 为一个十分稳定而有趣的分子。这一进展引起了举世化学家们的关注。

近几年,碳原子簇研究中的几个重要事件是:(1) Rohlfiing 等^[1]于1984年首先在超声分子束中以激光蒸发石墨,观察到碳可以形成原子簇 C_n⁺, n 从 1,2...至数百,并且发现 C₆₀ 比其相邻的原子簇稳定。(2) 1985年 KROTO 等^[2]提出 C₆₀ 相对稳定是因为它具有大共轭体系和具有类似足球的结构,即具有 20 个六边形、12 个五边形的平截 20 面体结构,如图 1 所示。这一结构的提出立即引起了许多人试图从理论计算和实验观察两个角度来找到它的证据。(3) 1990年 9 月, Kraetschmer 等^[3]又报道,用石墨棒在氦气中放电可合成常量(以克计)的 C₆₀,于是各种 C₆₀ 的性质和结构得以全面的研究。(4) 1991年 4 月, Herbard 等^[4]发现掺杂金属钾的 C₆₀ 具有 18K 的超导临界温度。这一温度使有机超导分子的临界温度提高了五、六度。最近,掺铷的 C₆₀ 的临界温度又提高到了 30K^[5]。

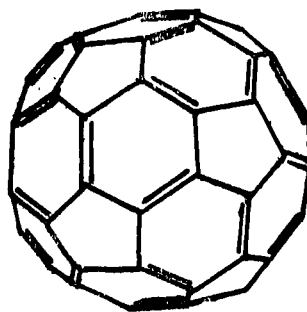


图 1 C₆₀ 的结构

同时 C₆₀ 的合成也被誉为“为碳化学开辟了一个新领域”。C₆₀ 的合成使得其许多物理、化学性质的进一步研究就可提上议事日程。“其独特的球状结构为研究非平面芳香体系提供了素材,我们正进入一个新时代,就像当年发现地球是圆的时候那样”^[6]。近几个月来,有关 C₆₀ 的光谱、结构、能级、电磁等物理、化学性质的报道与日俱增,其中尤以掺杂金属原子的 C₆₀ 的超导的报道最为引人注目。无疑,这一研究已把有机超导研究推向了一个新的高潮。本文将讨论最近一、二年 C₆₀ 研究的最新进展。关于碳原子

簇(尤其是 $n < 20$) 的结构、电子能级、光谱性质等可参考 Weltner 等^[7] 1989 年发表的文章。 C_{60} 的命名也是饶有趣味的, 大多数人称之为富氏烯 (buckminsterfullerene); 由于其形状酷似足球, 也有人称为足球烯 (footballene)。

一、 C_{60} 的合成及纯化

如前所述, C_{60} 首先是在激光蒸发石墨实验中观察到的。激光作用于样品, 形成中性碳原子簇和碳原子簇离子, 后者可用飞行时间质谱仪来检测。我们亦在具有质量选择功能的串联飞行时间质谱仪中, 用激光蒸发石墨观察到了碳原子簇离子。这一方法只能得到微量的碳原子簇。

1. 电弧法合成 C_{60}

Kraetschmer 等于 1990 年夏报道用氩气存在下的石墨棒放电, 可合成常量(数克)的 C_{60} , 其产率估计为 1%^[8]。尔后不久又有两个报道同时将上述产率分别提高到 14%^[9] 和 $10 \pm 2\%$ ^[9], 并发现其中还伴有 C_{70} 生成, C_{60} 和 C_{70} 比例为 87:13。当强电流 (100—200A) 使两个石墨电极间形成电弧时, 电弧放电使碳气化形成等离子体, C_1, C_2, C_3 等经多次碰撞而凝聚成 C_{60}, C_{70} 和碳黑微粒, 最后沉积在水冷却的放电室内壁上和两个电极支架上。我们亦用类似的但简化了的装置合成了 C_{60} 和 C_{70} , 产率最高时可达 7%。氩气压力与 C_{60} 和 C_{70} 产率的关系如图 2 所示。影响 C_{60} 产率的因素有: 石墨电极的大小, 两电极放电时的距离; 惰性气体的种类和压力; 以及通过电极电流的大小, 其中惰性气体的种类和压力对产率的影响最为明显。

2. C_{60} 的纯化方法

由于 C_{60} 和 C_{70} 溶解于苯或甲苯, 电弧法合成的黑色烟末用甲苯萃取后得深红色溶液, 用旋转蒸发器去掉溶剂后得到黑色粉末^[8-10]。用乙醚萃取可去掉黑色粉末中的烃类杂质^[11]。应用中性的 Al_2O_3 柱层析, 正己烷为淋洗剂, 可获得一定量的纯 C_{60} (99.85%) 和 C_{70} (>99%)^[9]。高压液相色谱可很好地分离 C_{60} 和 C_{70} ^[8], 但只能得

到少量的样品。

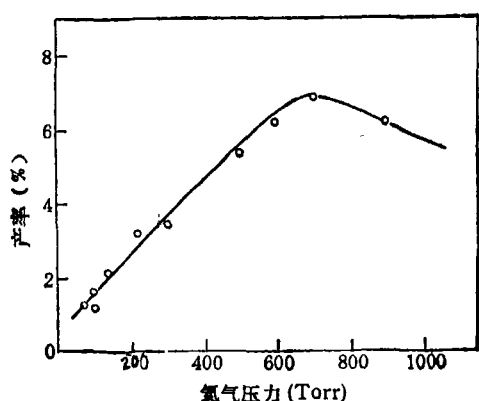


图 2 C_{60} (含 C_{70}) 经甲苯萃取后的产率与氩气压力的关系 (放电电流为 150A)

亦可用升华的方法分离 C_{60} 和 C_{70} 。如在 $\sim 10^{-3}$ Torr 的真空度下, 升华温度 500°C 可使 C_{60} 和 C_{70} 比例从 7:1 上升到 12:1^[12]。在质谱中, 控制适当的升华温度可获得含量 >99% 的 C_{60} 蒸气^[9]。

二、 C_{60} 的结构和振动光谱

1. C_{60} 的几何结构

C_{60} 晶体最早被认为呈六方对称性^[10], 并假定 C_{60} 为六方密堆积结构; 由实验求得其晶格参数为 $a = 10.02 \text{ \AA}$, $c = 16.36 \text{ \AA}$ 。文献[10]作者还根据 C_{60} 衍射实验结果中缺乏很强的(101)衍射和衍射谱中有加宽的谱线, 认为 C_{60} 的晶体结构并不是十分完整的。进一步的实验测定表明, C_{60} 晶体为立方面心结构, 其晶格参数 $a = 14.2 \text{ \AA}$ ^[13]。 C_{60} 球的半径为 3.55 \AA ^[10], 这一结果已得到公认。

C_{60} 的 ^{13}C 核磁共振碳谱只有化学位移为 143ppm 的一条谱线^[8,11,14]。由此证明, C_{60} 中 60 个碳原子是等效的。其唯一的几何构型是 60 个碳原子各占据平截正 20 面体的顶点, 形成一个类似足球的构型, 属 I_h 点群。如果把 C_{60} 分子整体看成一个共轭多烯体系, 则各种理论计算表明, C_{60} 中两种 C—C 键的键长分别为 1.426 \AA , 1.405 \AA [平面休克尔 (Hückel) 理论];

表1 C₆₀的光谱结果

红外光谱 (cm ⁻¹)	紫外可见光谱 (nm)	拉曼光谱 (cm ⁻¹)	文 献
1429, 1183, 577, 528	220, 270, 340, ~480, 620		[3, 10]
1406.9, 1169.1, 570.3, 527.1			[17]
1428.9, 1181.2, 576.3, 527.3	211, 256, 328, 404 ~550, 620		[9, 11]
1430, 1182, 577, 527			[8]
		273(h _g), 497(a _g) 1469(a _g)	[12]

1.465 Å, 1.376 Å (SCF, STO-3G); 1.41—1.47 Å, 1.36—1.42 Å (自由电子模型, 自洽休克尔理论, MNDO, DV-X_α等)。低温下 C₆₀ 核磁共振谱显示 C₆₀ 的转动是各向同性的, 并且具有典型的芳香性质^[15]。

理论计算结果表明^[7]: C₆₀ 的生成热 ΔH_f = 582 kcal/mol (STO-3G), 415—490 kcal/mol (RHF); C₆₀ 还可能存在其他异构体, 其稳定性和 C₆₀ 平截 20 面体的稳定性相当或更大。其中之一可能是平截 12 面体。另一个十分有趣的计算是, 单个 C₆₀ 分子的体积模量 (bulk modulus, 与物质硬度有关的一个物理量) 为 843 GPa, 而金刚石相应为 441 GPa^[16]。

2. C₆₀ 的红外和拉曼光谱

表 1 是近期 C₆₀ 红外光谱、紫外可见光谱和拉曼光谱研究结果的总结。由于 C₆₀ 的高度对称性, 其振动频率的理论计算表明, 红外光谱只有四种简正振模能显示出来 (t_{1u}), 频率分别为 1600 ± 200, 1300 ± 200, 630 ± 100, 500 ± 50 cm⁻¹^[3]; 拉曼光谱有十种允许跃迁方式 (八种 h_g, 二种 a_g)。这些结果均为实验所证实。C₆₀ 的红外吸收光谱^[3, 10, 11] 与发射光谱结果^[17] 相一致。C₆₀ 和 C₇₀ 的拉曼光谱谱线都很丰富^[12], 但目前已确定的只是其中的少部分。

三、C₆₀ 的电子能级及电子光谱

C₆₀ 具有介于稠环芳香化合物与石墨之间的结构。每个碳原子以近于 sp² 杂化轨道形成分子的骨架, 而在垂直于表面方向, 内外都分布着 π 电子云, 形成一个球状的大共轭体系。理论计算表明^[7], C₆₀ 中 60 个 π 电子充填于五重

简并的 HOMO 轨道 (h_u), 它比三重简并的 LUMO 轨道 (t_{1u}) 低 0.757β。最低允许电子跃迁 (h_u → t_{1u}) 为 1.000β。C₆₀ 中每个碳原子的共振能为 0.553β, 这说明 C₆₀ 基态 (¹a_g) 具有很好的芳香性质。

C₆₀ 的光物理研究表明, 它的第一电子激发单重态能量为 46.1 kcal/mol (≈ 2 eV)^[18], 与紫外可见光谱 (表 1) 中 C₆₀ 从 635 nm 开始有吸收是一致的。在 C₆₀ 紫外可见光谱中, 在 460—620 nm 处有一很宽的弱吸收带, 在 420—460 nm 有一透明区, 显示在可见区段 C₆₀ 存在禁戒电子跃迁的振动结构。C₆₀ 第一电子激发三重态能量为 37.5 kcal/mol (1.6 eV)^[18]。氧气对 C₆₀ 激发三重态的猝灭几乎是受扩散控制的, 并得到单重态氧, 其量子效率非常高, 为 0.76 (355 nm 激发) 和 0.96 (532 nm 激发)。C₆₀ 的光氧化不活泼, 预示着它可能在自然界中存在。

同步辐射和 X 射线光发射实验结果表明, C₆₀ 至少有 17 个电子能级已被确定出来, 其中第一电离能为 7.4 eV, 碳 1s 的电离能为 282.9 eV^[19]。与此同时, X 射线光电子能谱 (XPS) 和紫外光电子能谱 (UPS) 亦给出 C₆₀ 第一电离能为 (7.6 ± 0.2) eV, 碳 1s 的电离能为 285.14 eV^[20]。两者结果一致。

C₆₀ 在常温下没有 ESR 信号^[11], 然而在 5 K 时, C₆₀ 的激发三重态的 ESR 谱线非常强而清晰^[21]。实验发现, C₆₀ 激发三重态的 π 电子分布偏离轴对称非常小, 证明 C₆₀^{•3} 为轴对称结构。C₆₀ 的 ESR 结果表现出不同寻常的结构, 其谱线 g 因子漂移至通常是过渡金属或稀土金属化合物才有的范围^[22]。

四、C₆₀ 的电磁特性

掺杂金属原子的 C₆₀ 复合物具有超导性能。例如 K₃C₆₀ 膜, 16K 为其超导起始转变温度, 5K 达到零电阻; K₃C₆₀ 粉末样品的超导临界温度为 18K^[4]。最近 Holczer 等用 Rb_xC₆₀ 将超导临界温度提高到 30K^[5]。另外, 据 1991 年 8 月初日本会议的报道, K_xRb_{3-x}C₆₀ 的临界温度已达 33K。C₆₀ 掺杂金属原子的超导研究是国际上近来发现的十分令人兴奋的领域, 目前 C₆₀ 掺杂金属原子后的结构、掺杂金属原子的比例、掺杂金属原子的种类等对临界温度的影响都是正在研究的课题。

C₆₀ 掺杂钾原子后形成的膜具有膜材料中最高电导率^[21]。另外, C₆₀ 还可还原成 C₆₀ 阴离子自由基盐, 如 C₆₀⁻Ph₄P⁺(Ph₄PCl)₂, 它在常温下是一种半导体, 其电导率为 10⁻⁵—10⁻⁷s/cm^[22]。

C₆₀ 磁化率的研究曾出现过两个截然不同的结果。Elser 等^[23] 计算“环电流”时发现它对磁化率的贡献很小, 这与芳香分子的离域磁化率通常很大相矛盾。而 Fowler 等^[24] 计算总磁化率时发现 C₆₀ 是一典型的芳香体系。Schmalz 经过对上述两个结果的仔细分析和修正, 得到与后者相同的结论^[25]。

五、C₆₀ 的衍生物

C₆₀ 至少已被证明可进行伯奇还原形成其衍生物 C₆₀H₃₆^[9], 伴随还有 C₆₀H₁₈ 生成, 目前还不清楚后者是 C₆₀ 伯奇还原的直接产物或是 C₆₀H₃₆ 水解产物。实验结果还证明, C₆₀ 伯奇还原是可逆的, C₆₀H₃₆ 很容易脱氢变成 C₆₀。

C₆₀ 的金属原子复合物是一类研究得较多的 C₆₀ 衍生物。目前已发现, C₆₀ 可和 La, Ca, Ba, Sr, Na, K, Cs, U 等金属元素形成复合物^[9], 其中有的复合物中拥有多个金属原子如 K₃C₆₀^[13], La₂C₆₀^[26] 等。C₆₀ 内腔至少可容纳所有元素的阳离子。

Scuseria 应用 Hartree-Fock 水平的从头计算方法预言: C₆₀H₆₀ 和 C₆₀F₆₀ 可以在实验室中

观察到^[27]。它们具有很大的 HOMO-LUMO 能级差, 说明它们的基态具有闭壳层结构。计算得到的 C—H, C—F, C—C 键长与正常分子单键键长相近。

C₆₀ 的合成毕竟还不到一年, 它的各种物理、化学性质的研究都还是初步的。进一步的细致的工作将获得 C₆₀ 和其他碳原子簇的诸多信息, 如它们的结构化学、热化学、电化学、光化学、有机化学等学科的知识。其中特别值得一提的 C₆₀ 的有机化学, 打一个不一定恰当的比喻, C₆₀ 的发现就好像当年发现苯的环状结构一样, C₆₀ 在有机化学中是否有着像苯一样的重要地位。这是急需化学工作者们努力探索的一个领域。碳原子簇是一类崭新的物质形态, 由于其特有的结构, 可能会表现出一些奇异的性质, 在上述方面产生新的突破并不是令人惊奇的。电弧法合成 C₆₀ 本身就提醒化学家们注意不应忽视高温合成法的重要性。

C₆₀ 掺杂金属原子的超导研究也仅仅是一个开端。具有更强的给电子能力的铯原子掺杂的 C₆₀, 以及其他更大的碳原子簇(更大的 π 电子系统) 掺杂金属原子体系的超导性质怎样? 这些问题的答案都是极具挑战性的。

由于碳原子簇研究(目前阶段主要是 C₆₀ 和 C₇₀ 研究)发展是如此之迅速, 作者对有关研究的报道深有追赶不及之感, 可以期望在今后仍会有大量的有关 C₆₀ 及其它碳原子簇物理、化学性质的报道。

- [1] E. A. Rohlfing et al., *J. Chem. Phys.*, **81**(1984), 3322.
- [2] H. W. Kroto et al., *Nature*, **318**(1985), 162.
- [3] W. Kraetschmer et al., *Chem. Phys. Lett.*, **170**(1990), 167.
- [4] A. F. Herbard et al., *Nature*, **350**(1991), 600.
- [5] K. Holczer et al., *Science*, **252**(1991), 1154.
- [6] H. W. Kroto, *Pure & Appl. Chem.*, **62**(1990), 497.
- [7] W. Weltner, Jr. et al., *Chem. Rev.*, **89**(1989), 1713.
- [8] H. Ajie et al., *J. Phys. Chem.*, **94**(1990), 8630.
- [9] R. E. Haufler et al., *J. Phys. Chem.*, **94**(1990), 8634.
- [10] W. Kraetschmer et al., *Nature*, **347**(1990), 354.
- [11] D. M. Cox et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **113**(1991), 2940.

(下转第 233 页)