

[22] B. X. Liu, J. Wang and Z. Z. Fang, *J. Physics: Condensed Matter*, **3**(1991), 9551.
 [23] C. H. Shang, B. X. Liu, J. G. Sun and H-D.

Li, *Phys. Rev. B*, **44**(1991), 5035.
 [24] B. X. Liu, C. H. Shang and H-D. Li, *J. Physics: Condensed Matter*, **3**(1991), 5769.

从“布基球”到“布基管”和“布基洋葱”

谢希德 叶 令

(复旦大学应用表面物理国家重点实验室, 上海 200433)

在回顾 C_{60} 等布基球基本概貌的基础上, 介绍了这方面的一些最新进展, 讲述了布基管的概念及其和布基球的关系. 叙述了布基管的一些有趣的物理性质, 它可以是良导体, 也可以成为近零能隙或有中等大小能隙的半导体. 这些物理性质和它的结构有密切的关系. 最后介绍了以 C_{60} 等布基球为核心的多层类石墨结构的球——布基洋葱.

关键词 布基球, 富氏烯, 电子特性, 布基管, 布基洋葱

Abstract

With reference to C_{60} and other fullerenes some new forms of graphitic carbon nanostructures recently discovered are presented. The formation of graphene tubules and various properties exhibited in the electronic conduction of these tubes are described. The discovery of Bucky-Onions is also briefly mentioned.

Key words Bucky-Ball, Fullerene, electronic properties, Bucky-Tube and Bucky-Onion

一、“布基球”及其新进展

在 1992 年的《物理》上, 已从不同角度对 C_{60} 作过几次介绍(见第 21 卷第 3, 4, 6 期), 本文在讲布基管和布基洋葱之前, 对 C_{60} 只作一点简单的回顾, 并介绍这方面的一些最新进展.

近几年来, 世界上有许多科学工作者都被这种不寻常的中空碳原子的排列结构及其呈现的各种独特性质所吸引, 并在从事这方面的研究工作. 纯碳原子除了可以构成 sp^3 杂化的金刚石晶体结构和层状 sp^2 杂化的石墨晶体结构外, 又出现了一种介于 sp^2 和 sp^3 杂化之间的新的形态, 通常称为富氏烯 (Fullerene), 包括一系列笼状分子, 其中最引人注目的便是 C_{60} 了. 这种分子的形状如足球, 60 个碳原子对称地分布在一个截角正二十面体的顶角处 [图 1

(a)], 又称布基球 (Bucky-Ball) (分子对称性属 I_h 群). 这种分子很稳定, 十分坚实, 以每小时两万哩的速度向金属靶撞击时它不碎裂. 其实在碳弧放电的烟灰中早就发现有这种分子. 1985 年, 人们用气相法生长 C_{60} ^[1]. 到 1990 年, 人们已经可以制备出一定量的纯净的 C_{60} 材料^[2], 并做成晶体, 从而使这方面的研究有了很快的发展. 如果把一个 C_{60} 分子看做一个格点, 那么在形成晶体时, 这些格点是按面心立方结构堆砌的. 纯净的 C_{60} 晶体不导电, 如果掺入一定量的碱金属(如钾、铷等)后, 形成 K_3C_{60} 或 Rb_3C_{60} , 它就变成了导体. 这时碱金属原子正好填充到了原面心立方晶格的各个正八面体空隙和正四面体空隙之中. 如果掺入量增大, 到 K_6C_{60} 时, 它的晶格结构又发生了相变, 变成不导电的材料. K_3C_{60} 在低温下呈现超导性($T_c \sim 18K$), Rb_3C_{60} 的 $T_c \sim 28K$. 如与原常规超导

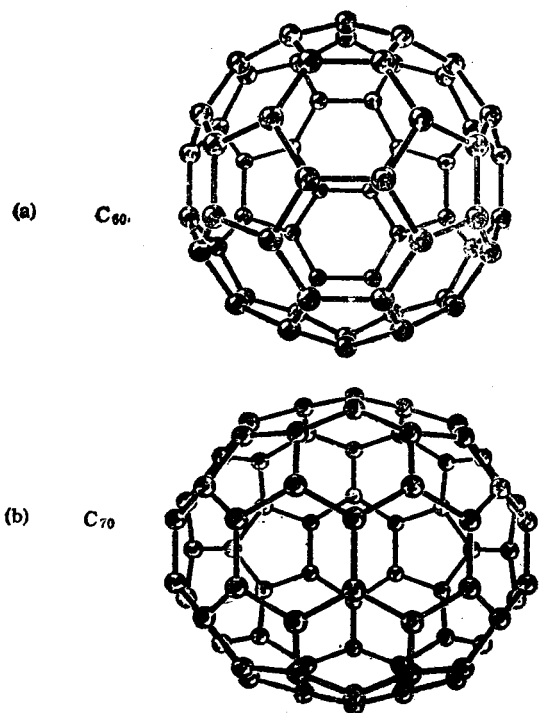


图1 分子结构示意图

体相比,这已是不低的超导转变温度了。目前人们还在寻求更好的掺入元素。 C_{60} , Rb_2C_{60} 和 $RbCs_2C_{60}$ 的 T_c 分别为 30K, 30K 和 33K。这里可以看出, T_c 随碱金属原子的原子量增加而增高。

除了超导性以外, C_{60} 还有一些有趣的性质。它可以吸附一些原子和分子,形成衍生物,称为带有装饰物的 C_{60} 。 C_{60} 接近于球对称,常温下在晶体中 C_{60} 分子的取向无序,因而使分子上碳键的二聚化以及碳-碳键长的测量等很不容易实现。实验时是让 C_{60} 分子生成 $C_{60}(OsO_4) \cdot (4\text{-tert-butylpyridine})$ 衍生物以确定其取向,从而测得了键长 (1.389 Å 和 1.433 Å)。这种衍生物的形成预计在有机化学中还会有更广阔的应用价值。原子、离子或分子(如 H_2 , N_2 , CO , HF , LiF , LiH 等)还会在 C_{60} 笼内生成,处于近中心的位置,被称为内生富氏烯 (endohedral Fullerene)。这一现象在化学反应、催化等方面有应用价值。

布基球和其他材料一起构成的异质结构也是人们感兴趣的一个课题。例如, $C_{60}/GaAs$

(110), C_{70} /金刚石,以及 $C_{60}/Si(111)7 \times 7$ 等。由于有相近的晶格尺寸,可以在 $GaAs(110)$ 表面上形成单层的 C_{60} 有序结构,对薄膜的生长和性能的研究有用。又如 K_xC_{60}/C_{60} 异质结, x 小时,它是高度有序的,具有金属性, x 大时变为无序,具有非金属性,人们也试图由此来制备金属/非金属、超导体/绝缘体的异质结。

最近有人用广延 X 射线吸收精细结构 (EXAFS) 来研究 YC_{82} , Y_2C_{82} , LaC_{82} 。在 10K 时测得金属原子处于布基球内,说明布基球还可以俘获金属原子。

二、什么是“布基管”?

布基管 (Bucky-Tube) 是一种类石墨的微管 (graphene tabule), 可以看作是由一层石墨层卷起来的、直径只有几个纳米的微量 (图 2),

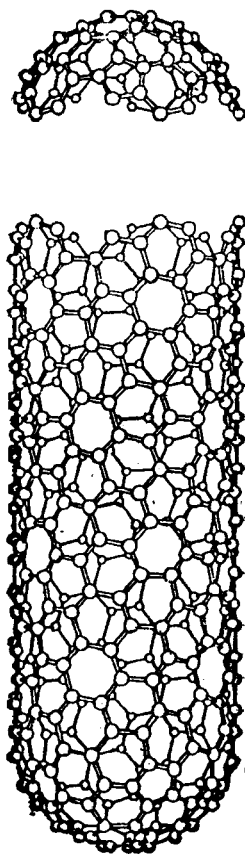


图2 布基管的示意图

也可以是由不同直径的微管同轴地套构在一起的管束,其管壁间的间隔约为石墨的层间距大小.相对于这样细的直径而言,它有很强的抗张能力,是一个具有很大吸引力的新型材料结构.

1991年, R. E. Smalley 就提出要制备这种碳管. 同年, S. Iijima^[3] 同直流电弧放电方法在负电极上得到了这种碳管. 他们用高分辨的透射电子显微镜, 观察到了双层的布基管和另一个内径为 23\AA 的布基管. 1992年, M. Endo 等人^[4] 用常规的气相法制备碳管, 然后加热处理到 2800°C , 得到了很细的丝 (30\AA 以下), 其中有外径仅为 10.2\AA 的丝, 是迄今为止最细的碳管.

这种布基管的两端常常“戴着帽子”, 帽子是由半个 C_{60} 或更大些的布基球构成. 两端也可能是空的, 它的碳悬挂键则被氢原子所饱和^[5]. 可以这样来看, 如果沿垂直于 C_{60} 的一个五度轴的赤道面处增加一圈五个“扶手椅子”形(*armchair*) 的六边形, 就得到一个 C_{70} 分子[图 1(b)]. 也可以如图 3(a) 所示, 这大半部沿五度轴法向平面剖开的 C_{60} 部分, 含 40 个碳原子, 如果以“椅背”上 10 个碳原子组成的平面为镜面, 作反映对称操作, 就得到一个 C_{70} 分

子. 它和原来的 C_{60} 分子共有一个五度对称轴, 当然实际上 C_{70} 中原子的相对坐标在这基础上还有一些畸变, 才能达到一个稳定的构型. C_{70} 分子有椭球形状, 也常被称为“橄榄球”(rugby ball). 若沿垂直 C_{60} 五度轴的赤道面附近增加 i 圈“扶手椅子”型的六边形, 则可得到一个 C_{60+10i} 的长分子, 这就是一个两端戴有“帽子”的“扶手椅子”型的布基管, “帽子”则是半个布基球. 若将 C_{60} 沿着一个三度轴的赤道面附近剖开, 得到如图 3(b) 所示的锯齿形 (*zigzag*) 的帽子. 如果增加一圈六边形, 这就增加了 18 个碳原子; 增加 i 圈, 便得到一个 C_{60+18i} 的长分子, 是另一种两端戴着帽子的布基管. 所以布基管也可以看作是布基球演变生长出来的微妙的细管. 它也可以当作是由一层石墨层卷绕而成的细管, 卷绕的方式却很有考究, 不同卷绕方式得到的布基管, 它的性能可以迥然不同. 图 4(a) 为一层单层石墨, 其中 $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ 表示两个平面基矢. 取整数 n_1, n_2 , 则 $\mathbf{C}_k = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2$ 表示一个平面格矢. 连接 \mathbf{C}_k 两端的点 A, A' 为等价点. 若将石墨层卷起来, 使 A 和 A' 重合, 过 A 和 A' 又垂直于 \mathbf{C}_k 的两根线[图 4(a) 中的虚线]也重合, 这就可以得到一个布基管. 它有一定的螺旋度 θ . 即图中所示 \mathbf{C}_k 和 \mathbf{a}_1 的夹角. 分析一下便可以知道, 给定一个格矢 \mathbf{C}_k (包括其大小和方向), 就可以定出一种布基管, 它有确定的管径 d 和螺旋度 θ . 简单的推导可以得出, 布基管的直径

$$d = |\mathbf{C}_k|/\pi = \sqrt{n_1^2 + n_1n_2 + n_2^2} \cdot a/\pi,$$

其中 $a = 1.42 \times \sqrt{3} \text{\AA}$, 是石墨层的晶格常数; $\theta = \arctan[-\sqrt{3}n_2/(2n_1 + n_2)]$. 这种螺旋管上面的键角除了因卷成柱体而产生的形变外, 没有其他畸变[图 4(c)]. 可以看到, 如果 \mathbf{C}_k 取在沿 \mathbf{a}_1 的垂线方向, 那么适当直径的布基管就可以配上一个前面所说的“扶手椅子”形的布基半球; 若 \mathbf{C}_k 是沿 \mathbf{a}_1 方向, 则可配一个锯齿形的布基半球. 除了这种五度对称和三度对称的布基管外, 还可以有二度对称的布基管, 它是和一个沿垂直 C_{60} 二度轴的赤道面剖开的布基半球相匹配的微管, 当然这种微

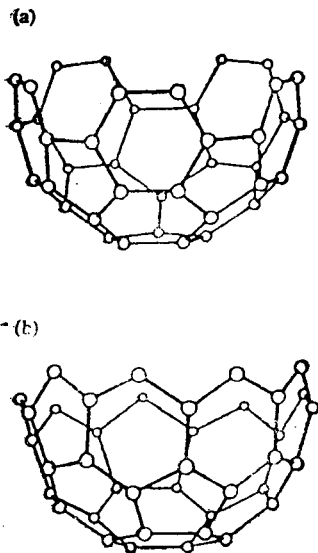


图3 C_{60} 的剖开部分

- (a) 沿垂直五度轴的方向剖开, 边缘呈扶手椅子形;
- (b) 沿垂直三度轴的方向剖开, 呈锯齿形

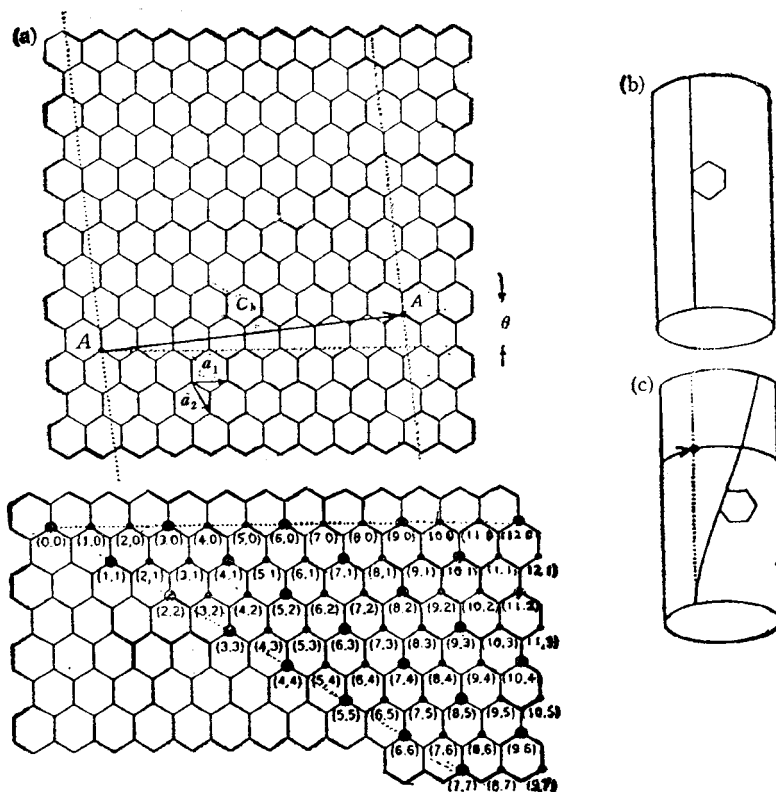


图4 (a) 单层石墨, a_1, a_2 为基矢, 一个平面格矢 AA' , 或 $C_k = n_1 a_1 + n_2 a_2$, 可以标志一种微管;
(b) 和 (c) 是由不同 C_k 卷成的微管

管有一定的螺旋度。

除了上述的螺旋度和管子的直径以外, 微管长度的差异影响着微管的对称性和物理性质。试看一个戴有“扶手椅子”布基半球的微管(图3)。如果插入的层数 i 为奇数时, 布基管还有一个对称镜面 σ , 属 D_{3h} 群; 若 i 为偶数, 则有反演对称性 i , 属 D_{3d} 群。所以不同的层数有不同的对称性。同样, 对有锯齿形“帽子”的布基管, 插入一圈九个六边形(图3)与布基半球相连时, 九个六边形可分为三组, 其中每两个与布基半球的六边形相连时, 就有一个与布基半球的五边形相连; 插入的层数 i 为奇数时, 布基管有 D_{3h} 对称性; i 为偶数时, 则属 D_{3d} 群。由于对称性的不同, 它们的物理性质可以很不一样, 显示出十分奇妙的变化规律。

三、布基管物理性质的奥秘

布基管有很奇异的电子特性, 它可以是禁

带很窄的半导体或是中等禁带宽度的半导体, 也可以变成很好的金属, 成为一个准一维的导体。它的中心还可以存放一些分子^[6], 如双极分子 HF 等, 从而改变、调制布基管的极化度^[7], 因而被人们称为“分子吸管”(molecular straw), 好像是吸饮料用的麦管似的。

上述布基管的电子特性和管子的一些结构参数有关。M. S. Dresselhaus 等人^[5], N. Hamada 等人^[8]和 J. W. Mintmire 等^[9]都对布基管作过理论计算和分析, 还给出了一些电子能带结构。

Mintmire 等人用密度泛函的局域高斯轨道方法考虑了一个具有五度螺旋对称群的无限长布基管^[9], 对于这种结构, 能带计算表明, 它的费米能量正好通过两根能带的交叉点, 是一个准一维导体。对其迁移率的估算表明, 沿布基管轴向的迁移率可以与良导体相媲美。

Hamada 等人用紧束缚方法作了能带计算^[8]。对锯齿结构的布基管 ($\theta = 0$), 如果

$n_1 = 12, n_2 = 0$ (见前节), 即 $C_k = 12a_1$, 得到的是一个窄带半导体 (能隙约为 0.008eV); 如果 $n_1 = 13, n_2 = 0$, 则得到一个能隙约为 0.7eV 的半导体. 进一步研究表明, 当 n_1 为 3 的整数倍时, 这种锯齿结构的布基管禁带极窄; n_1 不能被 3 整除时, 则得到中等或较宽的禁带. 对于螺旋结构的布基管, 如 $n_1 = 2, n_2 = -1$, 则得到金属特性.

因此, 布基管的电学性质会受到以下因素的调节而有规则地、奇妙地变化着. 这些因素是: 微管的直径、卷绕的拓扑结构(螺旋度等)、微管的长度(插入奇数层还是偶数层碳环)以及是否吸附了氢或吸入了其他极性分子.

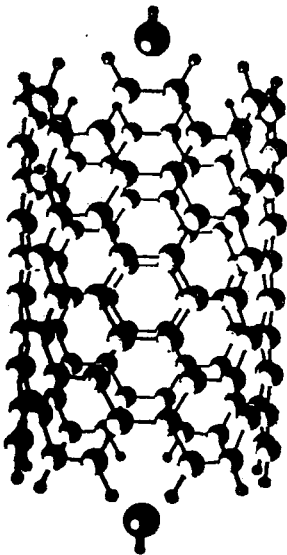


图 5 HF 分子沿布基管轴向靠近管口时, 会产生感应极化而被吸入管内

Pederson 等人^[7]用模拟的方法研究了一个开口的布基管, 管口处的悬挂键用氢饱和. 将 HF 分子靠近布基管时, 分子的极性引起了布基管上电荷的流动和重新分布. 这是一种感应极化, 结果产生的吸引力可以将 HF 分子吸入管内, 而且可以连续地吸入, 好像吸饮料的麦管(图 5), 被称为“禁闭”效应 (incarceration). 改变布基管的直径、长度、温度、距离等, 可以影响这一有趣的“禁闭效应”.

物理

四、“布基洋葱”

在 1993 年 3 月美国物理学会一年一度的盛会上, 瑞士的 D. Ugarte 应邀作了一个题为《一种不寻常的结构: 布基洋葱 (Bucky-Onion)》的报告^[10]. 用强电子轰击碳的烟灰 (soot), 在 300kV 的高分辨电子显微镜下观察到一些类石墨的球形结构, 其最内层的布基球常常十分接近于 C_{60} 的尺寸 ($\approx 0.7\text{nm}$). 这种封闭的多层石墨笼子(图 6) 是用辐射制备的, 和通常的制备有曲度的石墨型结构所用的气相法很不一样.

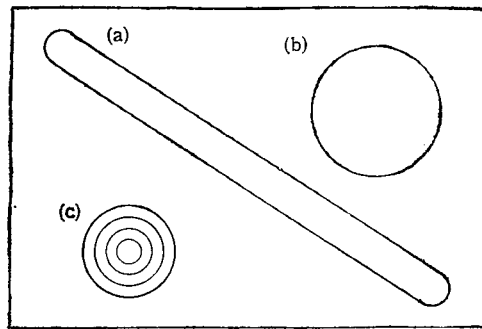


图 6 Ugarte^[10] 所报道的三维类石墨粒子的示意图
(a) 由布基半球封住两端的柱状结构(直径 $\phi \approx 1\text{nm}$, 长 13.7nm);
(b) 球形笼子 ($\phi \approx 3.74\text{nm}$);
(c) 类洋葱结构, 有四层, $\phi \approx 2.72\text{nm}$, 中心为一个 C_{60} 分子

自从发现了布基球以后, 人们便探索着进一步寻找有曲度的类石墨网格, 如巨傅氏烯(指碳原子数大于 100 的空心笼子)和布基管, 并且研究各种结构是如何形成的, 稳定性是否好. C_{60} 分子有很高的稳定度, 人们认为这是由于它有高度对称的结构. 对有限大小的体系而言, 平面型的层状石墨结构不一定是稳定的结构. C_{60} 分子可以看作是六边形网格的石墨层, 插入了一些五边形后, 卷曲成的空心球, 可以消除所有的悬挂键 (因为形成了单键和双键); sp^2 杂化轨道的弯曲所产生的应力分布在五边形的顶点. C_{60} 之所以有这么高的稳定性是因为它是

最小的、没有两个五边形连在一起的笼子,而且高对称性(C_{60} 中60个碳原子都是等价的,属 I_h 群)使得弯曲的应力实际上是均匀分布在60个碳原子上。布基洋葱正是以这样一个坚实的 C_{60} 为核心生成的多层同心类石墨笼子,相邻笼子间的间距约为 3.34 \AA ,与石墨层间距十分接近。这种多层球形碳笼子,结构如同一个洋葱,所以称它为布基洋葱。实验上观察到了相当大的布基洋葱,其直径可达 47 nm (约为70层碳球)。这种结构 Smalley 两年前就设想过,称它为“俄罗斯娃娃”(一种俄罗斯传统玩具,由一系列娃娃形的小木盒套在一起,大套小,最后都装进一个大娃娃的肚里)。

对布基洋葱测量其光谱,发现它和星际尘埃的光谱相符甚好。这个久未解决的问题终于得到了突破。过去人们猜想星际尘埃的成分为碳原子束,但是它的光谱与已知碳素材料(甚至包括布基球)的光谱都不相符。看来布基洋葱

才是星际尘埃的主要成分。

目前这一领域中还有许多令人兴奋的课题,一定还会有进一步的发展。

- [1] H. W. Kroto et al., *Nature*, **318**(1985), 162.
- [2] W. Krätschmer et al., *Nature*, **347**(1990), 354.
- [3] S. Iijima, *Nature*, **354**(1991), 56.
- [4] M. Endo, H. Fujiwara and E. Fukunaga, Abstract of 2nd C_{60} Symposium, Japan Chem. Soc., Tokyo (1992), 101.
- [5] R. Saito et al., *Appl. Phys. Lett.*, **60**(1992), 2204; M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus and R. Saito, *Phys. Rev. B*, **45**(1992), 6234.
- [6] D. J. Cram, *Nature*, **356**(1992), 29.
- [7] M. R. Pederson and J. Q. Broughton, *Phys. Rev. Lett.*, **69**(1992), 2689.
- [8] N. Hamada, S. Sawada and A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.*, **68**(1992), 1579.
- [9] J. W. Mintmire, B. I. Dunlap and C. T. White, *Phys. Rev. Lett.*, **68**(1992), 631.
- [10] D. Ugarte, *APS Bull.*, **38-1**(1993), 52; D. Ugarte, *Nature*, **359**(1992), 707.

C_{60} 的光物理及其非线性光学特性

费浩生

(吉林大学物理系, 长春 130023)

介绍了 C_{60} 和 C_{70} 等富氏烯类化合物的光学及光物理特性,描述它们的吸收光谱、荧光光谱和单态及三重态的光物理特性。富氏分子具有大的非定域 π 电子,预期具有大的快速响应的三阶非线性光学效应。

1985年 H. W. Kroto 在研究星际分子时发现由60个碳原子组成的稳定碳簇化合物,推测这是由60个碳原子构成的足球状的截角20面体^[1]。随后,推测应存在一个具有70个碳原子组成的碳簇化合物 C_{70} ,其结构类似于 C_{60} ,呈椭球状。理论研究表明,原则上可以构成 C_{2n} ($20 \leq n \leq 90$)碳簇分子,由C原子组成的笼式化合物称为富氏烯,以首次设计20面体薄壳结构的建筑学家 Buckminsterfullerence 的名字命名。由于其形状酷似足球,也称足球烯

(footballene)。

1990年 W. Krätschmer 等人^[2]利用石墨棒在氦气中放电合成以克计的 C_{60} 。自此,各种 C_{60} 及其衍生物的性质和结构得以全面研究。 C_{60} 是由12个 C_5 的五边环形和20个 C_6 的六边环形组成的截角20面体,呈足球状,具有闭壳的电子结构。它的价电子是非定域的,形成具有60个 π 电子组成的三维非定域共轭体系。

1) 国家自然科学基金和中国科学院激发态物理开放实验室资助项目。