

巴基管的稳定性

张本袁

(东南大学物理系 南京 210096)

巴基球是碳的第三种同素异构体,它即是目前人们所认识的 C_{60} . 巴基球的发现和研究被认为是碳化学领域的一场革命. 人们在深入研究 C_{60} 的过程中,又发现了与巴基球类似的管状分子结构,这就是被称为“巴基管”的另一种碳的同素异型结构. 巴基管是一种类石墨的微管,可以看成是由一层石墨卷曲起来,直径只有纳米量级的管状纤维. 也可以是由不同的直径的微管套在一起的管束. 日本学者纯雄饭岛认为:巴基管在化学上是稳定的,不会发生氧化作用,这是因为巴基管没有剩余的键与氧结合,除非在管的两端,但管的两端基本上被自行编织的“帽子”封闭了. 这个帽子就是巴基球的半个球面或部分球冠;斯马利认为,如果巴基球是封闭的,那么它与球状碳分子——巴基球就是同种,就势必能使自身合拢,断开的巴基管就会通过开口端产生新的五边形来结合起悬挂键,从而使之封闭;也有文献认为,巴基管顶端的帽子是由半个巴基球或更大的巴基球构成. 因此两头封闭的巴基管的分子结构就与巴基球的结构有关. 我们也可以通过巴基球的研究来了解巴基管的结构及其稳定性.

一、巴基球的几何结构

早在 18 世纪,瑞士数学家尤拉就从理论上指出:任何尺寸的六边形片都能闭合成一个多面体,但必须正好添加 12 个正五边形. C_{60} 正好满足尤拉所提出的闭合多面体结构. 具体地说在正五边形周围由五个正六边形将其包围. 我们将它视为一个单元, C_{60} 的多面体结构就是由这样 12 个单元交迭构成. 因为每个正六边形周围有 3 个正五边形与 3 个正六边形相间构成,所以每一个正六边形被以上 3 个单元所共有,我们可以计算出 C_{60} 的正六边形的个数为 $n = 5 \times 12 / 3 = 20$. 因正五边形被正六边形包围,在计算这一多面体

结构所有的原子个数时,只要计算正六边形顶角的个数,因两个顶角合一个原子,其原子数 $N = 6n / 2 = 3n = 60$. 巴基球在化学上是稳定的,因为它没有多余的悬挂键.

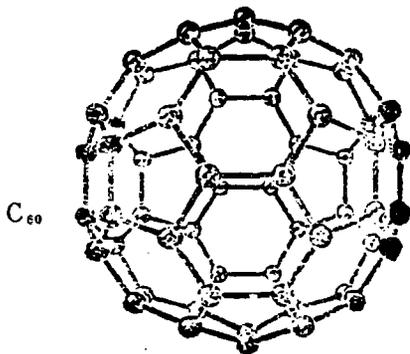


图 1

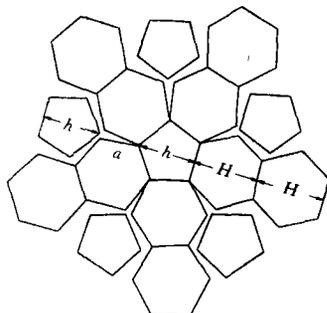


图 2

二、巴基球的直径

既然巴基球的结构是固定的,那么它就有固定的大小和直径. 图 1 是巴基球的多面体结构,图 2 是它的半球面的平面展示图.

设正五边形边长为 a ,由正六边形与正五边形共边的关系可知,正六边形的边长亦为 a ,按平面正六边形的结构,6 个直径为 a 的原子可以密集排列,但同样大小的原子安置于边长为 a 的正五边形的顶点是不够的,所以在 C_{60} 的多面体结构中,原子的直径必须略小于五边形或六边形的边长. 为了计算的方便,我们就以原子的直径等于 a 进行计算.

由图 2 可见,过五重轴的平面截得 C_{60} 的截面是由 $H-H-h-a-h-H-H-h-a-h$ 组成的不规则多边形. 其中 H 为正六边形对边上的高, h 为五边形任一边上的高,由平面几何可以算得

$$H = 1.73a, h = 1.54a$$

图 3 显示的就是这样的多边形. 理论上我们可以求得此多边形的外接圆的直径,但比

较麻烦. 我们以这多边形的边长为弧, 这样计算出圆周的周长 $c=4 \times 1.73a+4 \times 1.54a+2a=15.08a$ 由此计算出的圆的直径 $D=4.8a$. 因多边形是原子中心点组成, 考虑到原子大小的影响, 所以取巴基球的内直径为 $4a$, 外直径为 $6a$ 的范围作近似. 因石墨的层与层之间的距离为 3.4\AA (此应是碳原子直径的最大值, 我们取典型值, 即取原子的直径为 3\AA) 可以算出, 巴基球的内径在 12\AA 左右, 外直径在 18\AA 左右, 因此可以判断, 巴基球的直径在 2nm 以下, 但也不可能太小. 因为碳原子不可能重叠.

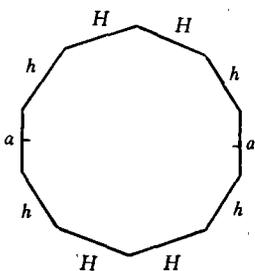


图 3

三、巴基管的稳定性

1991年5月, 纯雄饭岛在用电子显微镜观察巴基球时发现, 强电子作用下的巴基球展开为管状结构, 其长度在1微米到几微米之间, 外径在1—30纳米, 他用50万倍的高分辨透射电子显微镜和电子衍射图研究了这种管状物质的横断面, 发现它由2个或多达50个同轴管组成, 管与管之间的距离为0.34纳米, 大致等于巴基球的半径, 也大致等于石墨中碳原子层与层之间的距离.

纯雄饭岛认为, “巴基管可能是现有纤维中强度最强的纤维, 它的高强度一方面是由C—C键的性质所决定, 另一方面这些管状晶体几乎没有缺陷.” 麻省理工学院的德雷塞尔豪斯也认为“碳纤维是自然界中强度最大的东西, 相对其重量而言, 它具有很高的刚性, 巴基管几乎没有缺陷.”

巴基管是六边形网状结构, 类似于将石墨卷成筒状而形成, 其卷缠方式很有讲究, 不同卷缠方式得到的巴基管的性质也迥然不同. 我们可以分析一下可能的卷缠方式. 如图4所示的是一种顺时针卷缠方式, 另一种可能的对称的卷缠方式是逆时针. 还有一种可能是由六边形自己构成封闭卷, 然后一圈一圈错开迭加在一起. 对于直径很大的巴基管, 可能是由2条以上仅为六边形构成的条带卷缠而成. 由于条带数目的不同, 形成不同的

螺距, 但这样形成的巴基管两头的悬挂键明显增多, 能量明显增大, 而又没有如此超大的巴基球去封口, 这种结构的巴基管可能性不大. 所以巴基管的严格无缺陷结构决定了它可能的卷曲状态只有上面一开始所述的3种.

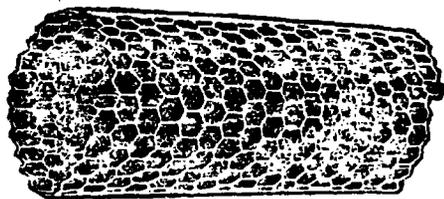


图 4 巴基管管壁

按纯雄饭岛的分析, 巴基管的两头由 C_{60} 的“帽子”封顶. 由于 C_{60} 的严格的对称性, 可以推知, 唯有六边形自己构成封闭圈. 然后一圈一圈错开迭加在一起的结构才行. 根据电子衍射图得知, “巴基管的管壁是扭曲的, 是由六边形条带卷绕而成.” 这种巴基管的顶端的碳原子的排列是不对称的, 与对称性很高的巴基球冠的连接似不可能, 除非产生严重的畸变. 根据碳原子在自然界表现出来的属性, 这种可能性不大.

如果是半个巴基球在巴基管顶端“封顶”, 也不是任意大小的巴基管可以和半个巴基球衔接, 巴基管的直径必须和巴基球的直径接近才行, 否则就不可能是半个巴基球, 而很可能是部分球冠. 纯雄饭岛已经测到的最细的巴基管的外径仅为1.02纳米, 表示它与巴基球外径1.8纳米相差很大, 像如此细的巴基管两头不可能有半个巴基球与之连接.

更大的巴基球存在吗? 这有赖于几何学的论证. 如果可能, 说明 C_{60} 还有一个家族, 其通用分子式为 $C_x (X > 60)$, C_x 的存在与否, 可以通过理论与实验作进一步的研究.

因此, 对于大多数的巴基管, 其两头应该是“秃顶”的, 碳原子的悬挂键也许就是它们相互对接或与其他原子连接的好地方, 用氢使碳原子的悬挂键饱和的可能性是存在的, 这样的巴基管和巴基球一样地稳定. 即使巴基管的两头的化学键是全裸的, 由于两端的碳原子与巴基管的整体碳原子数相比也是微不足道的. 因此, 巴基管是一种化学性质十分稳定的物质.