

富勒烯性质及研究近况

赵 纬 陈立泉

中国科学院物理研究所, 北京 100080

作为 1991 年“新闻分子”的全碳分子富勒烯 C_n ($n = 60, 70, 76, 84$ 等) 一直成为人们研究的热点。富勒烯作为新发现的碳的第三种结构形式, 以其新颖的结构, 在超导, 磁学, 光电导, 非线性光学等领域显示出了许多激动人心的特性。本文就富勒烯的某些性质及研究进展向大家作一介绍。

一、超导性质

具有足球形状的巴基球 C_{60} 可以和碱金属或碱土金属形成嵌入化合物, 其中一些 (如 K_3C_{60} , Rb_3C_{60} 和 Ca_xC_{60}) 显示出超导性。自从 1991 年美国贝尔实验室的研究人员发现钾掺杂的 C_{60} 超导体 K_3C_{60} ($T_c = 19K$) 以来, 碱金属掺杂的 C_{60} 超导体的超导临界温度记录不断被刷新。到目前为止, 其公认的最高记录为 $Cs_2Rb_4C_{60}$ 的 $T_c = 33K$ 。

1. C_{60} 超导体的导电性与电子结构

碱金属及碱土金属掺杂的 C_{60} 超导体属于电子型掺杂, 其超导性及导电性和其电子结构有着有趣的联系。碱金属掺杂可形成嵌入化合物 A_xC_{60} ($A = K, Rb; x = 0 - 6$)。随着原子的嵌入, C_{60} 的电阻率不断下降。掺杂的碱金属原子将其外层价电子转移给 C_{60} , 使其原来空的最低未占据分子轨道(LUMO)处于部分填充状态。当嵌入量达到三个原子时, LUMO 处于半充满状态, 这时的 A_3C_{60} 电阻率最低, 它们也呈现超导。嵌入量进一步增加, 电阻率又增大。当嵌入量达到六个原子时, LUMO 被全充满, 此时 A_6C_{60} 是绝缘体。这种有趣的变化也发生在碱土金属掺杂的 C_{60} 嵌入化合物如 Ca_xC_{60} 中 ($x = 0 - 8$)。当 $x = 5$ 时, C_{60} 的次最低未占据轨道 LUMO + 1 处于部分填充状态, 此时 Ca_5C_{60} 电阻率最低, 相应地 Ca_5C_{60} 为超导体, $T_c = 8.4K$ 。

2. 碱金属及碱土金属 C_{60} 超导体结构与 T_c 的关系

碱金属掺杂 C_{60} 超导体的 T_c 随压力增大而降低, 随嵌入离子半径的增大, C_{60} 晶格膨胀而提高。最近美国贝尔实验室的研究人员将氨分子嵌入到超导体 Na_2CsC_{60} 中 ($T_c = 10.5K$, 晶格常数 $a = 14.132 \text{ \AA}$), 形成 $(NH_3)_yNa_2CsC_{60}$, 晶格常数增大到 14.473 \AA , 相应地 T_c 提高到 $29.6K$ 。其中, 氨分子以 $Na(NH_3)_y^+$ 形式嵌入到 C_{60} 面心立方结构的八面体空隙中。由于稀土 (RE) 可溶于液氨, 人们希望将 $RE(NH_3)_y$ 引入到 C_{60} 中, 以探求更高 T_c 的超导体。俄亥俄州立大学的研究人员新近发现了一种在液氨中快速而有效

地合成碱金属 C_{60} 超导体的方法。用这种方法他们合成了 Rb_3C_{60} , 通过 ^{87}Rb NMR 方法他们发现 Rb^+ 离子实际上占据了三种阳离子格位, 而不是由 X 射线衍射数据所建议的二种格位 (一种占据四面体空隙, 另一种占据八面体空隙)。其原因尚待研究, 将少量的稀土离子如 Eu^{3+} 和 Sm^{2+} 掺入 C_{60} 超导体中作为荧光探针, 可获得一些有关的结构信息。

C_{60} 晶体具有面心立方结构。每个 C_{60} 可分配到两个四面体空隙和一个八面体空隙。一般要保持面心立方结构, 每个 C_{60} 晶胞中可嵌入的原子最多为三个。碱金属掺杂 C_{60} 超导体一般都含三个金属原子, 而保持这种面心立方结构。若再嵌入一个金属原子, 形成 A_4C_{60} , 其结构则为体心四方。若再嵌入三个金属原子, 形成 A_6C_{60} , 其结构则为简单立方。后两者都不具有超导性。最近还发现 C_{60} 可与碱金属形成 AC_{60} , 这也是一个非超导性样品。研究发现在合成超导的 A_3C_{60} 时, 有一定比例的该相形成, 特别是在用溶液法合成时该相的含量更高, 影响超导相含量。通过控制溶液的极性, 可明显提高 A_3C_{60} 的含量。此外 C_{60} 超导体并非一定得具有面心立方结构。碱土金属 C_{60} 超导体 Ca_xC_{60} , 其结构为简单立方结构。 Ba_5C_{60} ($T_c = 7K$) 为体心立方结构。研究发现当钙含量 $x < 5$ 时, Ca_xC_{60} 仍保持面心立方结构。类似地在钠的嵌入化合物 Na_xC_{60} 中, x 最大可到 10 左右而化合物仍保持面心立方结构。其原因在于钠和钙离子可在 C_{60} 面心立方结构中空间较大的八面体空隙形成 Na_y 原子簇 ($1 < y < 9$) 和 Ca_z 原子簇 ($1 < y < 3$)。离子半径较小的锂离子也可和 C_{60} 形成 Li_xC_{60} , x 最大可到 12, 但 Li_xC_{60} 结构较复杂, 对其结构目前尚无定论。

到现在为止锂和钠的 C_{60} 嵌入化合物还未发现超导性。继 K_3C_{60} 和 Rb_3C_{60} 之后, Na_3C_{60} 应是一个超导候选者。但研究发现在 $250K$ 时, Na_3C_{60} 歧化为面心立方的 Na_2C_{60} 和 Na_4C_{60} , 后者都不具有超导性。这种低温下的相分离被认为是致使 Na_3C_{60} 不超导的原因。有研究者希望在 Na_xC_{60} ($4 < x < 11$) 中找到钠掺杂的 C_{60} 超导体。理由是在 C_{60} 晶体八面体空隙可形成 Na_y 原子簇, 后者可提供足够的“化学压力”来阻止这种相分离的发生。最近日本的研究人员合成出了第一例不含其它碱金属的钠掺杂的 C_{60} 超导体 $Na_xN_yC_{60}$ ($3 < x < 4; y$ 待定), $T_c = 12K$ 。

其中氮原子可能和钠原子一起被引入到 C_{60} 面心立方结构的空隙位置,阻止了低温相分离的发生。

3. C_{60} 的空穴型掺杂研究

对 C_{60} 进行电子型掺杂的同时,对其进行空穴型掺杂的工作也在进行。1991 年日本及德国的研究人员曾宣布他们发现碘和溴掺杂的 C_{60} 超导体, T_c 近 50K。该结果没有得到公认,但激起人们对卤素掺杂的强烈兴趣。研究表明只有碘可和 C_{60} 形成嵌入化合物 $C_{60}I_x$ ($0 \leq x \leq 4$)。在 $C_{60}I_4$ 中,碘分子嵌入在两层 C_{60} 之间,非常类似于一阶石墨嵌入化合物的结构。 C_{60} 和碘之间是否有电荷传递还有不同看法。 ^{121}I Mössbauer 谱的结果表明 C_{60} 和碘之间没有电荷传递,但拉曼及紫外可见吸收谱发现有相互作用。目前倾向于认为 C_{60} 和碘之间有较弱的电荷传递。最近,美国纽约州立大学布法罗分校的研究人员报导氯化碘掺杂的 C_{60} 呈现超导, $T_c = 60\text{K}$ 。但到目前为止,还没有别的研究组重复出他们的结果,因此该结果不能得到证实。有关 C_{60} 空穴型掺杂的工作还会继续下去,以期发现更高 T_c 的超导体。

二、富勒烯包合物

1985 年英国和美国的科学家们提出了原子可装入富勒烯笼内的设想。随后的工作处于探索性阶段,直到 1991 年由于制备技术上的突破,可制得宏观量的金属富勒烯,从而使富勒烯包合物的研究进入实质性阶段。

1. 富勒烯包合物的制备方法及种类

首次宏观量的金属富勒烯 $\text{La}@C_{2n}$ ($2n = 60, 70, 76$ 和 82) 的产生是采用激光蒸发石墨-金属复合棒技术。用该技术还得到了 $\text{Y}@C_{2n}$ 和 $\text{Y}_2@C_{82}$, $\text{U}_m@C_{2n}$, $\text{M}@C_{60}$ ($\text{M} = \text{碱金属}$) 以及 $\text{Ca}@C_{60}$ 等。以后的技术不断完善,有电弧或电阻加热蒸发石墨-金属复合棒技术,等离子体焰蒸发技术等。用这些方法可制得许多金属富勒烯。相对来说只有较少一部分的金属富勒烯稳定且可用甲苯,吡啶和 CS_2 等溶剂从放电灰中萃取出来。其中包括 $\text{M}@C_{60}$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Y}$ 和 La), $\text{La}_2@C_{80,82}$, $\text{Y}_2@C_{80,82}$, 含两个或三个 Sc 的金属富勒烯,以及许多其它含单个或双个稀土离子的稀土金属富勒烯。一些更不寻常的技术如在 $\text{He-Fe}\cdot(\text{CO})$ 气氛中进行碳电弧放电,可得到大量的 FeC_{60} 复合物。最近 CoC_{60} 复合物在放电灰中被发现但不能被萃取出来。

除了金属富勒烯以外,可包含在富勒烯笼内的原子种类不断增加。含稀有气体原子的富勒烯已被制备及检测出来。 CO 及 CN 这些气体也可装入富勒烯笼内。此外更大的金属富勒烯(碳原子数 > 100 , 含 3—4 个 La 原子)也已被发现。与富勒烯有关的一些结构,如内部含多层石墨层的碳纳米管和碳的纳米多面体,及单壁的碳纳米管也已制备出来,并发现金属碳

化物或金属可部分填充到它们里面。笼上一部分碳原子被金属原子取代的笼形的金属碳多面体也已制备出来。

2. 鉴别及表征技术

质谱,电子顺磁共振谱(EPR),光电谱(XPS 及 UPS),穆斯堡尔谱和 XAFS 等多种技术被用于富勒烯包合物的鉴别及表征。其中分子束流技术与质谱联用对富勒烯和富勒烯包合物的发现起着关键的作用。这些谱学技术结合剥离破碎富勒烯笼方法以及笼内金属原子所表现出来的化学惰性,足以证明金属富勒烯包合物的存在。EPR 研究获得了几个金属富勒烯详细的电子结构和化学特性的信息。 $\text{M}@C_{60}$ ($\text{M} = \text{La}, \text{Y}, \text{Sc}$) 中,金属原子将三个价电子传递给富勒烯笼,形成 $\text{M}^{3+}@C_{60}^{3-}$ 。XPS 表征了 $\text{La}@C_{2n}$, $\text{Y}@C_{2n}$, $\text{Y}_2@C_{2n}$ 和 $\text{U}@C_{2n}$ 固体薄膜,表明 La 和 Y 呈 3+ 价态,而 U 呈 4+ 价态。UPS 研究发现 $\text{Ca}@C_{60}$ 中 Ca 呈 2+ 价态。Mössbauer 谱揭示出 FeC_{60} 中 Fe 近零价,而 $\text{Eu}_m@C_{2n}$ 中 Eu 呈 3+ 价态。同时,理论工作也取得不少进展。对 $\text{La}@C_{60}$ 的计算表明 La 原子的价态和其在 C_{60} 笼内的位置有关。当 La 原子处于笼的中心位置时,其呈 2+ 价态,而当其处于偏离中心的合适位置时,则呈 3+ 价态。

3. 富勒烯包合物的应用展望

由于金属富勒烯中金属原子和富勒烯笼有电荷传递,因此它们中的一些有可能和碱金属 C_{60} 嵌入化合物一样,呈现超导性。稀土金属富勒烯中,稀土离子的 f 能级电子具有丰富的光学跃迁,且其能级和周围环境密切相关,同时荷电的富勒烯笼有光学允许的红外跃迁,因此稀土金属富勒烯有可能成为新型的激光材料。此外,稀土金属和富勒烯笼之间的电荷传递为光学控制它们的电荷态提供了基础,有可能实现烧孔光学存储,用于信息存储,光电子学领域;以及用作非线性光学材料等。富勒烯笼内若包含极性小分子,有可能用作铁电材料。若包含难熔金属如 U,则可以较容易地进入溶液或挥发,因而使金属更易被分离提纯。内部填充金属的纳米管可用作纳米尺寸的导线。包裹了单畴铁磁纳米晶体的碳的纳米多面体可望用于数据存储或铁磁流体中。也可让对空气敏感的材料置入碳纳米晶体的保护之中,免受侵袭。

目前实验上的进展受到金属富勒烯产生及分离产率低制约。采用多次高压液相分离技术已初步得到了纯的 $\text{Sc}_2@C_{2n}$ ($2n = 74, 82$ 和 84) 和 $\text{La}@C_{60}$, 并首次获得它们的紫外可见和红外光谱。扫描隧道显微镜对 $\text{Sc}@C_{72}$ 和 $\text{Sc}_2@C_{74}$ 进行的研究表明它们是球形的,笼直径约 9.5 \AA 。科学家们正在设计新的合成线路以期得到大量纯的金属富勒烯。一种设想是在富勒烯笼上开出一些孔,再把金属置入其中。在很高的氦气压中可以将 He 原子置入 C_{60} 笼内,其置入过程

被认为先是一些 C-C 键被打断, He 进入后,被打断的碳键再重新修复。最近采用氟化方法已能在富勒烯笼上开出一些孔,并纳入其它物质。电子束可在富勒烯包合物上打开孔,让包在里面的金的纳米晶体穿过石墨层而出来。因此采用这种设想有可能创造出新的富勒烯包合物。

三、C₆₀ 的其它一些性质

1. 电化学性质

C₆₀ 的 LUMO 能级可以容纳六个电子。采用循环伏安法已成功地观察到 C₆₀ 的六个还原及氧化峰,表明 C₆₀ 分子可以连续被还原,形成阴离子 C₆₀ⁿ⁻(n=1-6),且此过程可逆。另一个产率较高的富勒烯 C₇₀ 分子表现出和 C₆₀ 分子相似的电化学特性。将 C₆₀ 作为阴极,和固体电解质等组成电池,可以部分可逆地嵌入锂和钾离子进入 C₆₀ 晶格,制成 Li_xC₆₀ 和 K_xC₆₀。曾有设想将锂原子置入 C₆₀ 笼内,免受氧化,以制成高容量锂电池。但电池中要求锂离子可逆地嵌入和脱嵌于阴阳极,而锂离子要想自由出入于 C₆₀ 笼,是不大可能的,除非将 C₆₀ 笼上的孔开大。目前已尝试了将 C₆₀ 作为一种碳素材料应用于锂电池中,其充放电电流较小,尚未发现较好的电池特性。

2. C₆₀ 与氧

氧可以加成到 C₆₀ 笼上,形成 C₆₀ 氧化物。有人因此设想利用氧在 C₆₀ 笼上开更大的孔,往笼内置入某些物质。另外, C₆₀ 是一个半导体,其电阻率很高,接近绝缘体。研究发现氧对 C₆₀ 的电导及光电导有非常大的影响。氧的作用可使它们的数值降低近两个数量级,而以往许多测量都是在空气中进行的。现还发现 C₆₀ 在可见光或紫外光及电子束照射下可以聚合成膜,而氧则可以阻止这种聚合发生。最近有报导臭氧可促使 C₆₀ 聚合。因此研究氧与 C₆₀ 的相互作用,这对于要走向应用的 C₆₀ 来说是十分必需的。

3. C₆₀ 与贵金属及过渡金属等的相互作用

C₆₀ 与活泼的碱金属及碱土金属有电荷传递,现已发现 C₆₀ 与金、银、铜、镍、铬、钛、钼等不活泼金属元素也有电荷传递。金原子传递给 C₆₀ 的电子数介

于 0-2 之间,银原子可以扩散进入 C₆₀ 晶格,并使其导电性增强。钼除了与 C₆₀ 有电荷传递外,在它们的界面还会有一层碳形成。C₆₀ 和这些金属的作用的结果之一是其对称性降低,从而使其光学跃迁选律发生改变。用它们形成的复合膜有可能应用于光电器件中。同时在采用金属如银作为电极时,应考虑到 C₆₀ 和金属的作用。

4. C₆₀ 膜与衬底

C₆₀ 膜的质量与衬底有密切关系。C₆₀ 膜生长在 GaAs(110), Si(100), Si(111), Au(111) 和 CaF₂(111) 等衬底上的结构特性和其与衬底晶格的关系已被广泛研究。已报导 C₆₀ 单晶膜可以在很多衬底上生长出来,尤其是一些具有层状结构的材料如云母和 MoS₂。最初人们简单认为生长在这些衬底上的单晶膜具有外延特征,但最近日本研究人员发现 C₆₀ 膜晶格常数不随不同衬底如云母, MoS₂ 和 NaCl 而改变,因而对其生长机制提出了质疑。最近美国科学家报导 C₆₀(111) 单晶膜可以在单晶 Sb 外延膜上生长出来。由于 Sb 可以外延生长在晶格很不匹配的衬底上,因此该发现为 C₆₀ 膜的应用提供了更大的可能性。此外,在 C₆₀ 膜上虽然是以面心立方结构为主,但总是会观察到一些六方结构的颗粒共存。C₆₀ 粉末由于所含残留溶剂的影响,有可能呈六方结构,而 C₆₀ 膜已除去溶剂,因此对其产生机制有不同看法。有人认为是面缺陷引起,也有人认为是衬底表面所引起,目前尚无定论。目前,不用衬底支持的所谓“自由站立”的 C₆₀ 膜也已制备出来,并设想用作红外及软 X 射线窗口材料, X 射线制版的掩膜材料,过滤膜等。

总之,对富勒烯研究所涉及的领域非常广泛,包括物理、化学、生物、医学、天体物理,地质等领域。其应用所包含的研究对象从超导直到防爱滋病药物,都被涉及。随着研究的不断深入,富勒烯必将在未来的科学领域中占有重要的一席之地。在今年五月的春季电化学年会上,将诞生一个富勒烯研究的官方机构,这对于今后富勒烯研究的发展将起促进作用。

(上接第 18 页)

寻找顶夸克存在的实验证据,一直是众多高能加速器的主要物理目标之一。

获得顶夸克存在的实验证据,无疑是粒子物理研究的重大成就,对正确了解物质世界的形成原因和进程将起重要作用。

有关顶夸克的知识,请参阅本刊今年第一期江向东和黄涛的文章“中间玻色子及其发现后的十年”,以及第二期郑志鹏和张长春的文章“当前粒子物理研究中的几个热点”。

(下吉 秦宝 编)