

巴基管研究的新进展

奇 云

以 C_{60} 为代表的巴基球是纯碳的第三种稳定的同素异型结构,具有许多独特的物理化学性质,显示出了广泛的应用前景.为此,巴基球的发现和深入研究,被科学界誉为开创碳化学领域的一场革命.

当巴基球这颗“科技明星”刚刚升起之际,又一个熠熠生辉的新名词跃入了人们的眼帘,这就是目前鲜为人知的“巴基管”.

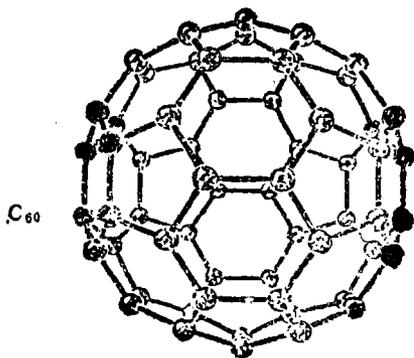


图 1 C_{60} 分子的形状如足球

初步认为,巴基管是巴基球的“近亲”(或许是“一家人”),它也是一种由纯碳原子簇组成的碳分子.只不过,巴基球呈球形或类球形笼状结构(图 1),而巴基管是由碳原子组成的管状纤维(图 2).

巴基管的发现者是日本电气公司(NEC)基础研究实验室的电子显微镜专家纯雄饭岛.1991年5月,纯雄饭岛在用电子显微镜观察巴基球时发现,强电子束下的巴基球展开成管状结构.他在用碳棒电极的电弧产生巴基球后,将负极上的沉积物拿到电镜下观察,结果在沉积物上发现了细微的管状纤维,其长度在1微米至几微米之间,外径在1—30纳米之间.1992年,恩多等人用常规的气相法制备巴基球,然后加热处理到2800℃,得到很细的纤维(3纳米以下),其中有外径仅为1.02纳米的纤维,是迄今为止最细的碳管.

2. 层析照相的重建方法

所有用辐射传送层析照相象的方法,基本的目的是重建测试样品内部的微观相互作用截面 $\mu(X, Y, Z)$ 的空间分布(或样品内部的密度分布).辐射可以从不同的角度穿过样品,测量辐射穿过样品的吸收情况.对于热中子影象, $\mu(X, Y, Z) = \sum_i \sigma_i(X, Y, Z)$. σ_i , $\rho_i(X, Y, Z)$ 是第 i 类物质的核密度, σ_i 是第 i 类

纯雄饭岛根据放大50万倍的高分辨率透射电子显微镜得到的图象和电子衍射图,研究了这种管状纤维的横断面,发现它是由2个或多个同轴管组成.粗管套细管,管与管之间相距0.34纳米(见图3),大致等于巴基球 C_{60} 的半径,也大致等于石墨中碳原子层与层之间的距离.

电子衍射图表明,巴基管的管壁是一种像石墨片中发现的六边形碳环结晶结构(六边网格状结构),但有扭曲.各排六边形看上去仿佛是被卷了起来,并粘贴在临近的一排六边形上,形成一个螺旋管(见图4).这种螺旋管状碳分子,其两端可无限延长.对于螺旋结构,在蛋白质中并不少见,但在无机材料中,仅在 C_{60} 上见到过.巴基管

的卷绕方式很考究,不同卷绕方式得到的巴基管,它的性能可以迥然不同.总而言之,巴基管是一种类石墨的微管,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管,也可以看作是由不同直径的微管同轴地套在一起的管束.

纯雄饭岛认为,巴基管在化学上应该是稳定的,不会发生氧化作用.这是因为,巴基管没有剩余的键可与氧原子结合,除非是在管的两端.但管的两端基本上被自行编织的“帽子”封闭了.事实上,早在巴基管的存在成为科学新闻之前,研究巴基球的前驱——赖斯大学的化学教授斯马利就同德雷塞尔豪斯对该管作

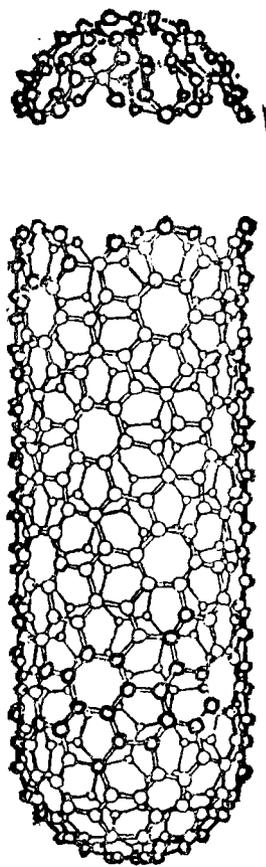


图 2 巴基管示意图

物质的相互作用截面.二维 $\mu(X, Y)$ 的重建,是在厚度 ΔZ 的断层内,多次投影获得的,用富利叶变换,可以得到 $\mu(X, Y)$. 在 Z 方向改变测量位置,可以得到三维 $\mu(X, Y, Z)$. 或者直接执行三维重建方法.

最后,热中子层析照相法在反恐怖活动中将起重要作用,如在机场安全检查中搜索出炸药等爆炸物,在反毒品走私中搜索出毒品以及材料分析等.因此,热中子层析照相是人们非常重视的一个领域.

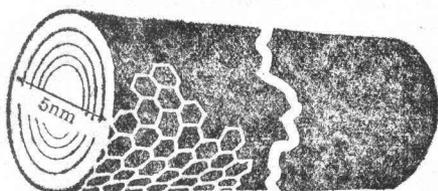


图 3 巴基管由多个同轴管组成

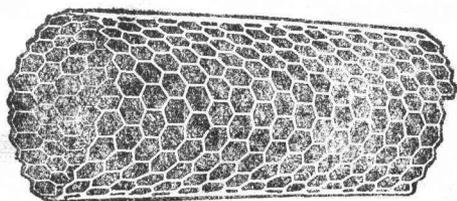


图 4 巴基管管壁

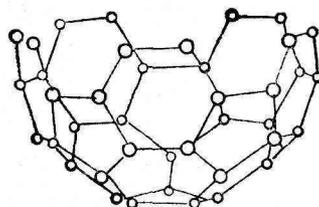
了预言。此后，斯马利提出了巴基管能在断开时使开口端闭合的假设。他引用了 18 世纪瑞士数学家欧拉的理论：任何尺寸的六边形片，都能闭合成一个多面体，但必须正好添加 12 个五边形。斯马利认为，如果巴基管是封闭的，那么它与球状碳分子——巴基球就是同种，就势必能使自身合拢。断开的巴基管就会通过在开口端产生新的五边形来结合起悬挂键，从而使之封闭。

巴基管的端顶“帽子”是由半个 C_{60} 或更大些的巴基球构成。两端也可能是空的，它的碳悬挂键则被氢原子所饱和。若沿垂直的 C_{60} 五重轴的赤道面附近增加 i 圈“扶手椅子”型的六边形，则可得到一个两端戴有“帽子”的“扶手椅子”型的巴基管，“帽子”则是半个巴基球（图 5a）。若将 C_{60} 沿着一个三重轴的赤道面附近剖开，得到如图 5b 所示的锯齿形的“帽子”。如果增加一圈六边形，这就增加了 18 个碳原子；增加 j 圈，便得到一个 $C_{60} + 18j$ 的长分子，是另一种两端带着“帽子”的巴基管。

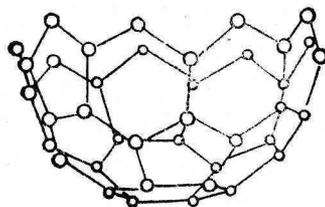
巴基管的长度和管径是由其生长的环境和方式所决定的。它以坚硬的片状壁延伸，这些壁由数千个碳原子构成。由于螺旋扭曲，使很多排六边形能以某种方式加上去，以维持正常的轴线生长。在单个巴基管纤维中，同轴管状碳壁各片层间有 0.34 纳米的间隙。这虽与石墨中的层间间隙差不多，但石墨呈平板层状，巴基管未必在物理或电性质方面与它相同。石墨被列为半金属。虽然石墨层与层之间的结合（键合）相当微弱，但每一层中原子与原子之间的结合（键合）却很强，故被制成坚韧的碳素纤维材料。纯雄饭岛认为，巴基管可能是现有纤维中强度最强的纤维。它的高强度一方面是由于碳-碳键的性质决定的，另一方面是由于这种管状晶体几乎没有缺陷。麻省理工学院的德雷塞尔

豪斯也说：“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，因而在此意义上比石墨更好。”

巴基管的导电性能很特别。最细的管子具有类似金属导电性，并随着管子的直径和螺旋度的不同而分别呈现金属导电性、窄能隙的半导体特性和中等能隙的半导体特性。迈特米尔等人用密度泛函函数的局域高斯轨道方法考虑了一个具有五重螺旋对称群的无限长巴基管。对于这种结构的能带计算表明，它的费米能级正好通过两根能带的交叉点，是一个准一维导体。迈特米尔等人还发现，巴基管的直径越大，其载流子密度越低，因此，其电导率也越低。他们还发现，与石墨相比，巴基管的能带结构更像金属。另一位美国科学家埃杰玛及其研究小组也对巴基管进行了类似的计算。他们涉及的是螺旋结构，即碳的六边形网格状结构被扭曲成螺旋状。他们的研究表明，这种形状的巴基管也是半导体，其导电性比石墨差。由于巴基管螺旋形的螺距变化不定，如果碰到不同的螺距，电特性就会变化，甚至可能成为绝缘体。纯雄饭岛和阿加耶发现，在一定条件下，可将金属铅填进巴基管内，制成迄今世界上最细的纤维。这种纤维直径仅约 1.2 纳米，只有两三个原子那么粗。并且由于尺寸效应，而出现一种从未见过的微结构，这种纤维也可能呈现出不同寻常的力学和电学性质。人们可借此了解物质处于极其有限空间时的性质，因此立即引起了国际科学界的广泛兴趣。这两位科学家是先把一些巴基管放入真空室内，再用电子束轰击置于真空室内的铅靶，使它蒸发出铅粒子，然后再把巴基管加热到 400°C （此温度高于铅的



(a)



(b)

图 5 C_{60} 的剖开部分

- (a) 沿垂直五重轴的方向剖开，边缘呈扶手椅子形；
(b) 沿垂直三重轴的方向剖开，呈锯齿形。

混沌法制新材料

杨秀忠

最近美日联合研制出一种集成混沌电路,实现了元件的最佳组合,且具智能功能。

计算机是一种高科技,新材料也是一种高科技。混沌电路能实现元件的最佳组合,为什么我们不能研制“混沌”新材料,实现内部组织最佳结构和组合呢?

我们知道,金刚石由碳元素组成,它的硬度之所以非常高,是因为碳原子最外层有四个电子,可形成四个共价键,正四面体空间立体网状结构无疑是最佳组合形式。

对碳原子“正四面体”最佳,那么对于最外层不是四个电子的原子呢,它们的最佳结构又各是怎样呢?材料的性能不仅包括硬度,还包括强度、韧性等。对于这几类性能要求高的材料,其内部组织结构又应是怎样的呢?还有合金、合成材料等,它们的最佳结构、组合形式,原子的种类,含量的最佳选择又是怎样的呢?这些复杂的设计,可用大型计算机来完成。为此建立一门新的学科作专门研究是很有必要的。

熔点)。30分钟后,巴基管端自动打开。此时的巴基管就像一种极小的吸管那样,把铅吸入管内。两位研究者认为,是铅、碳与氧的化学反应打开了巴基管两端的封口。因为在没有铅和氧的情况下,单靠加热是不能把巴基管的封口打开的。也就是说,巴基管的两端是由金属催化下的氧化反应打开的。实验也没有显示巴基管管壁遭到破坏,这可能是由于六边形网状结构的管壁比五边形网状结构的管顶端更稳定。他们制得的铅或者是铅化合物(因成份未定)导线,长度为20—30纳米,直径为1.3纳米,只有最窄的集成电路线宽的1%。这种极细导线的试制成功,为超精细电子线路的高强度纤维材料的制造开辟了道路。佩德森等人用模拟法研究了一个开口的巴基管,管口处的悬挂键同氢饱和。将HF分子靠近巴基管时,分子的极性引起了巴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,好象吸饮料的麦管。巴基管的电学性质受多种因素的调节而发生变化,这些因素是:管的直径、长度(插入奇数层还是偶数层碳环)、卷绕的扑扑结构(螺旋度等)以及是否吸附了氢或其它极性分子。

科学家们感兴趣的是,巴基管最初是怎样开始

现在计算机工业很发达,用计算机设计新结构模型是可行的、经济的。我们有理由相信这种方法是研究新材料的发展方向。然而比设计更复杂的是处理。

为达到设计要求,其处理方法在工艺上非常复杂,但有一捷径可走,即用智能计算机控制强大的电磁场,对材料进行处理。强大的电磁振荡可使材料达到非常高的温度,且温度容易控制。又可用电磁场来控制内部组织的原子结合。例如,对一金属材料用感应加热至熔融状态,改变电场,使其内部原子按计算机的意志实现最佳组合,突然冷却,晶粒较小,从而制出的新材料的性能会很好。

用电磁场完全可以改变和控制原子共用电子对结合成共价键。因为原子最外层电子的亚层、电子云伸展方向,电子自旋方向等参数各不相同,外界磁场能影响它们。与电网通讯的道理一样,在强大的电磁场中可能夹带着控制“信号”。

对于控制共价键的具体方法,控制电磁场的智能计算机等非常复杂的技术也许短时间内难以达到要求。但此方法是新材料研制的一条捷径,也是发展方向。尽管在科学发展道路上荆棘丛生,我们也必须知难而进,上下求索,开辟新材料技术的一片新天地。

生长的。德雷塞尔豪斯的见解是:巴基管最初必须是形成了的晶核,它们会从原子团开始,但不是变成球,而是生长得像纤维。如果这种生长能得到延长,得到精细调控,并在产量上达到宏观规模,将会在众多领域中得到应用。

巴基管的制备方法目前主要用碳弧放电和电子束蒸发高纯石墨技术,其产率约在25%左右。当然,激光束蒸发和粒子束轰击等技术的应用对其产率、纯度、甚至结构选择性等方面的提高是否有益,尚需要进一步研究。

巴基管的发现和深入研究,已在科技界引起轰动。正如人们热衷于研究巴基球一样,科学家们对巴基管也寄予厚望,并考虑到它有许多潜在应用有待开发。有人认为,平行巴基管能发挥 γ 射线窗作用,既能使高能辐射从其孔中传播,又能阻止空气一类气体扩散。材料学家推测,巴基管是用于高性能飞机的超强度的轻型基质材料,因为具有自身闭合能力的巴基管复合材料,受损后仍能保持其强度。此外,巴基管在超细高强度纤维、复合材料、大规模集成电路、超导线材和多相催化等方面,都有着广泛的用途。应该说明的是,这种材料在实验室制备时工艺较为简单且成本不高,只要采用合适的条件和工艺,大规模工业生产是很有潜力的。