



C₆₀ 简介

● 李荫远



科学家在研究碳原子簇的过程中意外地发现了一个崭新的有机分子，C₆₀。它单一地由碳元素组成，60个C位于由20个正六角环和12个正五角环围成的三十二体的顶角上。相邻的C原子之间以共轭双键结合，近似球状结构的笼内笼外都存在π电子云。这样一个三维空间的芳香族分子及其诸多的衍生物为碳化学打开了一个新天地，同时给固体物理学提供一个新领域，还将为材料科学带来新的机会。

一、研究原子簇却发现了崭新的有机分子

若干个原子形成的微小集团 X_n (n 由 1 到几百)，我们称之为原子簇，也有人叫它做微团，英文原名是 cluster。第一篇研究原子簇的论文发表于 1956 年，介绍了用超声喷注加冷凝过程产生微团的方法，稍后出现了用数千到数万电子伏能量的惰性气体离子束轰击并溅射二次离子来产生各种微团的方法。到了 60 年代末期，激光技术的应用和普及使原子簇的研究更加兴旺。实验工作对于金属元素、惰性元素的 X_n，以及盐类和合金的 X_nY_m，都已累积了大量的数据，其中有一个特别引人注意的现象是，在 n 等于某些数目时，X_n 出现在质谱仪中的讯号比 X_{n±1}、X_{n±2}... 等明显地增强；这意味着 X_n 比 X_{n±1}、X_{n±2}... 等更为稳定。具有这样性质的 n 叫做 X 元素簇的幻数，相应的理论探讨曾仿照原子核（质子和中子的簇）的壳层模型（Mayer-Jensen 理论）进行研究，取得了一定成就。

碳是对人类和整个生物界最重要的元素，然而对碳簇的研究迟至 1984 年 E. A. Rohlfing 的实验工作才取得一个很令人注意的进展，他用 530 纳米的短脉冲高功率激光使石墨蒸发，用脉冲氦气将微团吹入真空，并用 ArF 激光使其电离成为正一价离子，用飞行时间质谱仪 (FTMS) 检测 C_n⁺ (n = 1, ..., 200) 的相对丰度，除在 n < 30 以下出现幻数 3、11、15、19 外，他还发现在 n > 30 以上则存在 n = 60 和 70 的幻数。1985 年 H. W. Kroto 等五人重复了上述实验，并特别注意 n > 40 以上的簇的相对丰度，他们细心调节从超声喷咀中吹出的氦气的压力，并在装置中安排了让簇之间有相互碰撞的空间，以使得簇体系更加接近平衡状态，因而稳定的微团有更大的相对丰度。他们终于在细致地调节氦脉冲压力到最佳的大小后，得到在 n 从 40 到 120 之间只见到 C₆₀⁺ 和 C₇₀⁺ 的讯号，后者显然

较弱，而其他的 C_n⁺ 的讯号均仅成了微弱的背景。由于稳定的 C_n 不应有悬键存在，因而 C₆₀ 必然是由石墨的小碎片（含一个或多个六角环）卷联而成的。经过周密的思考之后，他们一致认为 C₆₀ 的结构应为 20 个六角环和 12 个五角环所拼成的近似球状的三十二面体，

其 60 个顶角上每个顶角都有一 C 原子而每一六角环都类似一个苯环，相邻的 C 与 C 之间以 sp² 杂交轨道形成共轭双键，而在近似球状的笼内和笼外都围绕着 π 电子云。这是一个单纯由 C 元素结合成的稳定分子，并具有大共轭双键，因而属于芳香族。以上论断虽然尚待实验进一步证明，但这已是一个重大的发现。Kroto 等人发表在《Nature》杂志的文章中已经预言：C₆₀ 将为有机化学打开一个新天地。他们还想象到 C₆₀（直径约 0.7 纳米）有如一个小钢球（滚珠），可能成为超级润滑剂；他们认为星际空间可能存在 C₆₀，是天文学家不久前观测到的某些红外吸收带的根源（后一想法至今尚未证实）。他们甚至说到在生命史之前 C₆₀ 可能起到催化作用因而产生了多种有机分子，他们仅有的根据是，某些星体、彗尾和星际空间的确有相对大量的碳元素存在。

这一发现及其构想使得许多物理学家和化学家的信服和鼓舞，然而那时的实验方法只能获得少量的 C₆₀ 和 C₇₀ 的离子，由 FTMS 检测到他们的存在，而无法收集到适量的样品来作实验。在 1985—1990 的四年间，人们只能饶有兴趣地对 C₆₀ 分子的设想结构做出各种理论分析，直到 1990 年夏 W. Kraetschmer 等人发明了电弧法才打破了无适量样品的难关。在他们的放电室里，两石墨电极之间拉开形成电弧，在电流达到 200 安左右的强度时，从电极上不断落下“烟灰”（石墨的小碎片和各种大小不等的微团），整个放电室用水冷却，内部用氦气保护。停止放电后，收集“烟灰”，将其投入苯（或甲苯）中，液体当即变为酒红到褐黑色，随被溶物的浓度而变，过滤去掉黑色不溶物并在不高的

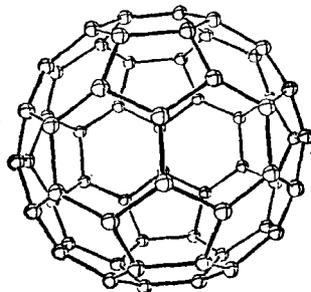


图 1 C₆₀ 分子(三十二面体)

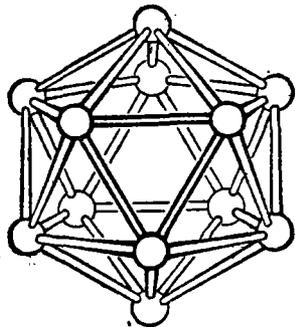


图 2 正二十面体

温度下蒸发除去苯之后, FTMS 证实所得样品为 C_{60} 和少量 C_{70} (约占 5%—10%)。这一萃取法也充分地证明了 C_{60} 和 C_{70} 均为芳香族分子, 他们能溶于苯、甲苯、 CS_2 等溶剂中。Kraetschmer 等人发明的放电装置, 规模小者目前可以作到日产 C_{60} 数百毫克, 而大者每天可产数克的 C_{60} 。由调节氮气的压力到恰好的水平, C_{60} 的产率可达到“烟灰”的 10% 左右。

二、有机分子 C_{60} 和 C_{70}

单个 C_{60} 分子的对称性很高, 其对称点群的符号为 I_h 。60 个 C 原子各占一顶角的三十二面体常被描绘为平截正二十面体。正二十面体含 20 个正三角形面, 每一顶角为 5 个正三角形面会聚的顶点, 共有 12 个顶点, 通过每一顶点存在一个五次对称轴。正二十面体对称点群的符号为 I 。所谓平截正二十面体是在其每一顶角下正三角形各边的 $1/3$ 处通过一平面截去邻近的正五角锥, 露出一个正五角形面; 平截去掉 12 个五角锥之后, 每一正三角形面成为正六角形面, 故所得三十二面体由 12 个正五角形面和 20 个正六角形面所围成。每一顶点是 2 个正六角环和 1 个正五角环的聚会点, 两者的内角分别为 120° 和 108° , 因之顶点向外凸出。这个三十二面体比正二十面体多了 15 个反射对称面。显而易见, 在 C_{60} 中每一个 C 原子都处于等价的位置。

要对 C_{60} 进行严格的实验工作, 必须先将要得到的样品之中的少量 C_{70} 分离出去, 目前采用的色谱仪分离法不难得到 99.9% 纯度的 C_{60} 和 99% 纯度的 C_{70} 。中国科学院化学研究所和北京大学化学系均已做到这样的水平。

对于 C_{60} 分子的预料中最鲜明的特性是, 由于丰度低同位素 ^{13}C 的核自旋为 $1/2$, ^{12}C 的核自旋为 0, 而在 C_{60} 中各个 C 原子都处在等价的位置, 故 C_{60} 的核磁共振 (NMR) 谱应只有 ^{13}C 产生的单 (谱) 线。实验的确测出仅有的一条谱线, 化学移位为 143ppm。仅凭这一个实验事实就足以证明 C_{60} 的结构的确是 Kroto 等所设想的了。 C_{60} 有 4 个红外活性的振动模已由红外吸收谱测出, 10 个喇曼活性模的频谱最近也已全部得到证实。 1991 年以来测定 C_{60} 的第一电

离能为 7.4 电子伏。 C_{60} 的第一电子亲和能为 2.6 电子伏, 故经常有一定比例的 C_{60}^- 可在 FTMS 中被查出。

C_{60} 在一个大气压下 $400^\circ C$ 升华, 当沉积在较冷的表面时仍为 C_{60} , 而在由冲击波携带下以高速度碰撞在金属表面上反射后仍不改变其分子结构; 但在空气中 $450^\circ C$ 开始燃烧, 据估计它的内聚能比金刚石或石墨 (以每一 C 原子计算) 要小 0.4 电子伏。在常温下, C_{60} 的光致氧化不活泼, 预示它有可能在自然界中存在。

C_{70} 的结构为 12 个五角环和 25 个六角环围成的三十七面体, 外形如一橄榄球。 C 占 70 个顶点位置, 有 60 个是两个六角形面和一个五角形面的聚会点, 另外的则是三个六角形面的聚会点, 再加上次近邻的配位情况不一样, NMR 应有 5 条谱线, 其强度依次为 1:1:2:2:1, 这也已为实验所证实。 C_{70} 分子的对称性为点群 D_{7h} 。最近又有报道 C_{70} 和 C_{84} 亦为稳定的有机分子, 其相对丰度更低。人们还可能发现更为稀少的 C_n 其 $n = 72, 74, 78, 80, \dots, 180, \dots, 240 \dots$ 等。

Kroto 给 C_{60} 起了一个名称, 叫 fullerene 此字的前两个音节 Fuller 是著名建筑力学家和设计师 Buckminster Fuller 的姓, 字尾 ene 表示 C_{60} 属于有机化学的烯类。因此, 中译名应为傅氏烯。 C_{60} 不含氢但有许多的双键, 化学上可按惯例称之为烯。由于它并不是烃类而称之为烯, 人们不太能接受, 笔者认为不妨将 fullerene 译为傅氏分子。 Buckminster Fuller 在 1967 年设计过一个著名的测地学园顶建筑, 其架构是上述的三十二面的上半。 Kroto 从这一结构受到启发, 故以此人之姓来命名。 C_{60} 还有一外号叫足球烯 (footballene 或 soccerene), 因为足球是由 12 张正五角形面和 20 张正六角形面的皮革拼缝而成, 充气后成为圆球的。

三、由 C_{60} 派生的研究课题

1. 化学方面

自从能得到 C_{60} 的纯样品以来, 这方面的课题发展极为迅速, 目前在国际化学期刊上不断发表的论文有令人目不暇观之势, 下面仅略述一二。

首先是烃类, 用伯奇还原反应可得到不再含共轭双键的分子 $C_{60}H_{36}$, 再进一步加氢可得到 $C_{60}H_{54}$ 。它完全不存在双键, 属于烷烃类。 $C_{60}H_{36}$ 和 $C_{60}H_{54}$ 均容易氧化而重新得到 C_{60} 。 C_{60} 加卤族元素已有报道, 如在加氟的过程中先出现 $C_{60}F_6$ 、 $C_{60}F_{12}$, 最后得到白色的 $C_{60}F_{36}$ 。

C_{60} 的直径约为 0.7 纳米, 在笼内可以容纳下几乎任何一种元素, 但 C_{60} 一经形成后其 π 电子云排斥从外面接近的原子, 因而难于进入笼内。一个较简单的方法是将要加入笼内的元素或其化合物掺入石墨电极再用电弧法处理, 例如将 UCl_4 夹在石墨内在形成 C_{60} 的

过程U被裹入笼内,得到少量的 $(UC_{60})^+$ 。另一方法是用能量适当的离子束,将元素冲击入笼内而不破坏 C_{60} 。例外的是 $C_{60}H_6$ 。所含之H很可能有些位于笼内而价键几乎不变,这样就会有許多同质异构体,可以写作 $C_{60}H_iH_o$,上标的*i*和*o*分别表示笼内或笼外。 C_{60} 的有机化学将形成碳化学的一个分支学科。

II. 固体物理学方面

首先固态 C_{60} 的晶体结构已由X射线粉末衍射和小晶粒的形态习性的观测确定为面心立方,晶格常数 $a = 1.420$ 纳米,即在每立方单胞中4个 C_{60} 分子分别占据顶角和面心位置。 C_{60} 之间的结合力主要是范德瓦尔斯(Van de Waals)力。晶体的不完整性较为明显,包括出现层错和因 C_{60} 的非球对称而有的取向无序,因此早期的工作曾经认为固态 C_{60} 是六角密堆积结构。固体 C_{60} 的电导率和其与温度的关系未经测定,但已知其价带与导带之间的能隙为1.7电子伏,相对电容率用薄膜样品测定为4.4,折射率约为2。

固态 C_{60} 中掺入碱金属后,常温呈金属导电性,降低温度出现超导性,其超导转变点 T_c 如下表所列:

成分	K_3C_{60}	Rb_3C_{60}	Rb_2CsC_{60}	$RbCs_2C_{60}$	Cs_3C_{60} *
$T_c(K)$	19	28	30	33	30

* 不稳定,1—2小时后变为绝缘体。

上列的 T_c 均为由抗磁性增强的起始温度。对 K_3C_{60} 曾经作过较详细的研究:超导转变温度 T_c 先随 x 的增加而上升到 $x = 3$ 达到最大的 T_c ,然后则随 x 的增加而下降,到 $x = 6$ 则不出现超导而变为绝缘体。 K_3C_{60} 在静磁场中对微波吸收的起始温度与抗磁性增强定出的 T_c 相同,但其电阻下降至零的温度则远小于19K。一般相信这是由于多晶样品中的缺陷引起的,实验并已肯定 K_3C_{60} 为第二类超导体。北京大学物理系和中国科学院物理研究所最近分别作出固体 C_{60} 中掺Tl和掺Ga的超导体,但其 T_c 均不及上列掺碱金属的 T_c 高。

人们对于这类超导体深感兴趣的原因在于(1) T_c 达到30K已经高于超导合金的转变点,如果没有1987年出现的液氮温区的Y-Ba-Cu-O之类烧结化合物,掺碱金属的 C_{60} 晶体超导性就会是一项打破记录的发现;实际上他们已比过去作出的有机超导体的 T_c 高了不少,早年对石墨掺金属所得的超导性 T_c 仅为1K的量级。(2) T_c 因掺入的金属元素不同而异,还能提高到多少?(3) K_3C_{60} 等这一类物质形成超导的机制和理论很值得研究。目前认识到的是:X射线衍射分析得出 K_3C_{60} 等中金属元素位于面心立方单胞中的两种间隙位上,即4个互为近邻的C原子围成的正四面体中心和6个次近邻围成的八面体中心。当两种间隙位均充满时刚好是 K_3C_{60} 的配比。由于 C_{60} 的电子亲

和力强, K_3C_{60} 形成电子转移体系, K 的外层价电子进入晶体的导带,后者是 π 电子的最低未占领的分子轨道 t_{1g} 对称的三重态所形成。掺碱金属的 M_xC_{60} 在 $x = 3$ 时导带中载流子的有效密度最高,而 $x = 6$ 时导带已被填满,出现绝缘状态。X射线衍射分析发现 K_3C_{60} 已转变为 C_{60} 分子组成的体心立方结构,晶体中 K 原子位于单胞的立方面上的间隙位内。 Cs_3C_{60} 的超导性不稳定亦有所了解, Cs 的离子半径偏大,虽然设法掺进了 C_{60} 的面心立方晶体,但这一体系倾向于分解为多畴的 C_{60} 和 Cs_2C_{60} 两相,二者均无超导性。目前一般相信在BCS理论的框架内可以阐明 M_3C_{60} 的超导性,但尚未见到具体计算的成果。

由于 M_xC_{60} 类超导体需要惰性气体保护(特别是M为碱金属时),而其 T_c 又未达到液氮温区,一般认为不可能代替Y-Ba-Cu-O类超导体。

其次,固态 C_{60} 在高压下的状态方程至关重要。单个 C_{60} 成键十分紧密,早已被想象为直径为0.7纳米的小滚珠,或许是已知物质中最硬的。不久前有人用分子力学理论计算,估计出具体弹性模量应显著大于金刚石。固态 C_{60} 为范德瓦尔斯晶体,其状态方程从常压到20万大气压(约20GPa)已经发表,晶格常数从常压下的1.420纳米减小到20万大气压下的1.245纳米,但 C_{60} 分子的压缩率明显地小于一般晶体。高压实验工作正在向用百万大气压以上的极端条件进行实验,人们寄希望于能以 C_{60} 多晶为传压介质来研究金刚石的高压状态方程,前提是 C_{60} 多晶要能承受足够高的压力。在前面提到的实验中已发现其承受20万大气压是有条件的,即压力必须是各向同性的静水压。在压力失去各向同性时,在16万大气压下 C_{60} 多晶产生相变,出现低对称结构。

C_{60} 与其他有机分子形成的固态化合物多数为电子转移型化合物,已得到一些有机半导体;其中有一种具有软磁性,与一般含氮氧自由基的有机铁磁体在成份上并不相似。

值得一提的是,尚未见到生长块状 C_{60} 单晶体的报道,也似乎尚未有人用 C_{60} 掺入高分子材料来试制具有特异性能的复合材料,这是两个很有意义的课题。

四、后记

1. C_{60} 有人称之为碳元素在石墨和金刚石之外的一种新形态。严格地说这一提法略为有点欠妥当。 C_{60} 的面心立方晶体(亦称傅氏体 fullerite)才是碳的第三种同素异构体。此外 C_{70} 的密堆积晶体是碳的第四种同素异构体,每一种稳定 C_n 分子的晶体都是一种碳的同素异构体。

2. 当初研究原子簇课题的人所持的理由是,对原子簇的了解将有助于探讨催化、燃烧、化工、光学、微电子学……等,在1985年以前从没有人料想到这一领域的工作竟会导致发现单纯由碳元素结合成的有机分子

◆ 数学学部新英才



直接法新应用领域的开拓者

——记中国科学院学部委员范海福研究员

● 黄兴章



物理所晶体物理学家、中科院学部委员、研究员范海福与他领导的研究组，致力于直接法的研究，开拓新的应用领域，科研成果独具特色，居国际领先水平。近几年来，他先后在不同类型的 10 个国际学术会议上作过 12 次特邀报告，受到了国际同行学术界的高度重视与赞誉。

晶体结构分析是研究物质微观结构的重要手段。它可以精确而全面地提供原子在晶态物质中的布置情况。为此，许多重要领域的学科，如分子生物学、结构化学、凝聚态物理学、矿物学、药理学等，都需要晶体结构的资料作为实验基础和理论探讨的依据。

范海福祖籍广东省广州市，今年 59 岁。50 年代，他以优异成绩毕业于北京大学化学系。早期，他从事晶体结构分析研究，后又涉足于衍射分析理论、实用算法和相应的通用计算机软件，做出了多项开创性的工作，在国际上同类研究中占有重要的地位。

提起晶体结构分析中的直接法，它是一种重要的分析方法，具有悠久的历史。由于直接法的发展日臻成熟，测定一个小分子晶体结构的周期，从几个月缩短到几个小时（不计采集衍射强度数据的时间）。用直接法测定小分子晶体，积累了数十万个晶体结构的数据，从而大大地推动了结构化学理论的发展并促进了药物设计的创建。为此，直接法创始人中的两位：H. Hauptman 和 J. Kaile 曾于 1985 年荣获诺贝尔化学奖。

在范海福科研生涯的征程中，早就从 60 年代初开始，由他主持完成了“直接法处理晶体结构分析中的赝对称性问题”的研究，从而发展出一套理论和应用技术，被引述于国外出版的一部直接法专著。可是，不少人认为直接法已经取得过如此重要的成就，它的发展也已到了尽头。但是，范海福却认为，固然直接法在理论上和应用上都已有了相当完整的体系，但其应用领域至今仍局限于一个比较狭窄的范围——小分子单晶体的 X 射线衍射分析。因此，使直接法走出传统领域到更广阔的天地中去寻找新的机会，迎接新的挑战，这

应该是直接法今后的一个至关重要的发展方向。

鉴于此，范海福在 60 年代初首先提出了将直接法从应用于小分子晶体推广到用于生物大分子晶体。这一设想，后来竟成为 80 年代国际上直接法研究的一个重点。其主要内容是用直接法处理由单对同晶型置换法或单波长异常散射法所引起

的衍射周相不确定问题。它的目的是试图成倍地减少蛋白质结构测定所需的实验和计算工作量，并扩大原有方法的适应范围。国际上许多重要的直接法研究中心都投入了这一探索项目。范海福领导的研究组是国际上唯一完成了实例试验的单位。据了解，其他有关单位至今仍停留在对无误差的假想数据作试验的阶段。范海福的试验结果，至今一直领先于国外同行。他在 1989 年完成的一项试验表明，该研究组的方法已接近于可供实用水平。其中，由他开展的直接法用于蛋白质晶体结构分析的试验，获得了国际上迄今最佳的试验结果。曾应邀在美、英、法等国的 9 个科研单位作了学术报告。

将直接法从分析具有完整周期性的单晶体结构推广到分析周期性不完整的调制结构以及不具备周期性的准晶结构，是范海福研究工作的又一特点。目前，许多重要的固体材料如有机导体、高温超导材料以及矿物晶体等，往往具有所谓的调制结构。其原子在晶胞中的位置和占有率作有规律的涨落，这个涨落的周期有异于晶体本身的周期，从而破坏了总体周期的完整性。这一特性往往同其它物理、化学性质密切相关。当前用于测定调制结构的方法均属尝试法，即先假设一个调制模型，算出理论衍射强度，然后通过同实验衍射强度比较，对模型逐步修正。这种方法带有主观成份，手续麻烦。范海福研究组于 1987 年建立了用直接法求解非公度调制结构的理论和实用算法。用这种方法，无需对调制方式作任何假设，可以从衍射数据直接推定调制结构。范海福领导建立了多维空间中的直接法并用于测定非公度调制结构和准晶结构，属于国际首创，于 1989 年就成功地测定了一种新矿物的非公度调制结构，并于 1991 年成功地测定出掺铅的 Bi 系 2223 高温超导相的非公度调制结构，引起国际高温超导界的普遍关注。

直接法，究其本质而言，其实是一种特殊的图像处理技术。将直接法同高分辨电子显微术相结合，以提高其电子显微镜测定结构的能力，这是范海福与这

C_{60} 、 C_{70} 等，而且其影响甚为深远。回顾一下原子簇的研究历程，可以说，如果人们早一些将注意力更多

地放在碳簇上，则很有可能在 70 年代中期便已得到 1985 年的重大发现。