

碳60：分子結構的新天地

● 李榮基

從星際微塵開始

德國勃朗克核物理研究所的克拉舒末(Wolfgang Krätschmer)和美國阿里桑那大學的哈夫曼(Donald Huffman)從事星際微塵(interstellar dust)的研究已多年，辦法主要是在實驗室製造模擬的星際微塵。1983年他們分析這人造微塵的光譜時，發現了異常的遠紫外波段的吸收光譜，但這代表的是甚麼，他們卻全然摸不着頭腦。直到兩年後，當他們在《自然》雜誌上讀到有關一種空心足球狀的新分子結構的文章時，才找到可能解釋這異常吸收光譜的關鍵。可是，由於不能合理解釋實驗中形成新分子的原因，他們一度擱置了這想法。其後，重新做過1983年的實驗，並測量了紅外吸收光譜之後，他們從實驗室的微粒產生的幾條清晰吸收譜線，證明微粒中確實可能存在大量新分子。這樣，他們以後幾年的努力終於導致了重大發現。在1990年9月德國康茲坦斯(Konstanz)國際會議上，哈夫曼與克拉舒末正式宣佈他們成功製出了穩定、全純的一種新型分子結晶體。

星際微塵

銀河系內恆星之間瀰漫着一些非常稀薄的物質，稱為星際介質。它早在1937年就已發現含有CH、CH⁺，和CN等分子，1963年發現有OH分子。自1968年以來系統地找尋星際分子，迄今已發現200餘條譜線，分子48種以上，有的是地球上沒有發現過的，而星際分子中存在有機分子的發現，為宇宙生命起源提供了重要線索。星際介質是形成恆星的原型，星雲是星際介質未形成恆星前的中介狀態，而星際微塵是星際介質的瀰散物質，對它組成的分子的研究導致本文所介紹的C₆₀的發現。

吸收光譜

物質中的原子或分子受到光波作用會吸收光波的能量，不同原子會選擇吸收不同頻率(或波長)的光波。一定的原子或分子吸收入射光波中一系列的特徵頻率(波長)，這系列被吸收去能量的頻率(波長)稱為該原子或分子的吸收光譜。從吸收光譜就可以判斷出原子或分子的類別來。

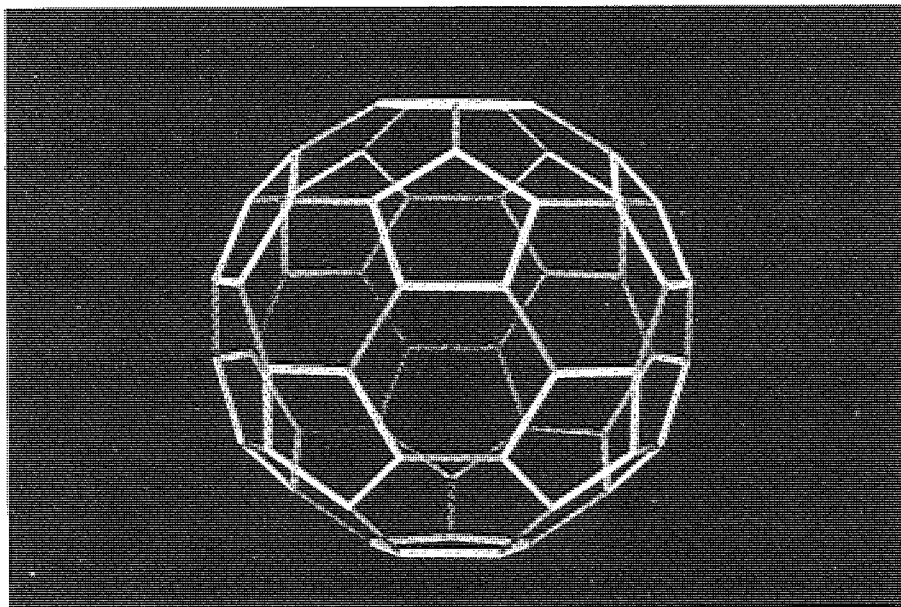


圖1 人類前所未見的新型空心球狀分子： C_{60} 。

這新型分子原來就是化學家自1985年以來一直夢寐以求，努力尋找的碳60，即 C_{60} ，它的結構是人類前所未見的(圖1)。

故事的開始應該說是在1985年。當時美國雷斯(Rice)大學的居利(F. Curl)和史勿利(R.E. Smalley)以及英國瑟息斯(Sussex)大學的克魯圖(H.W. Kroto)從

純理論的角度推測，有由60個碳原子所組成的穩定空心球狀分子 C_{60} 存在。這種分子結構的穩定性原理早已被美國工程師兼哲學家富勒(R. Buckminster Fuller)所發現：他指出由正五邊和正六邊形構成的球狀網絡結構是高度穩定和抗變形的，所以最適合應用於建造大規模、無支柱的運動、表演和展覽場所的上蓋。因此，居利等把這一種新分子結構稱為 buckminsterfullerenes，簡稱buckyball，類似這種中空球體類型結構則稱為 fullerenes，例如 C_{70} 也屬此類(圖5a)。「Fullerenes」不妨按意義譯作籠狀分子結構，或簡稱「富勒籠」。

居利等這一組化學家企圖實現他們的理論推測的方法，是用激光

富勒 (Richard Buckminster Fuller)

美國建築師、工程師、發明家、哲學家及詩人，1895年生於美國麻省(Massachusetts)，在建築設計上，他發明了以最少結構而獲得最大強度的“Energetic-Synergetic geometry”，例如以一四面體和八面體組合成的結構成為最經濟的空間填充結構。又發明了一種稱為geodesic dome的圓頂建築結構，它的總強度與其大小之比隨其大小對數地增加。現在世界上已有許多利用此種結構的建築物，例如在70年代已建成117公尺直徑，35公尺高的圓頂建築，設計中還有達到0.8公里直徑的購物中心。本文所說的 C_{60} 籠狀結構也就是富勒幾何學定理的一種實例。

質譜分析

分析粒子(原子或分子)質量的儀器稱為質譜儀，它可以令電荷的粒子束通過磁場，利用不同質量走不同途徑的原理來分辨前者；也可以用同能量但不同質量的粒子在經過一定路程後有不同飛行時間這原理來分辨質量，這是所謂「飛行時間質譜儀」。本文中的碳微粒束中究竟含有多少不同質量的碳原子團，就是用後一種質譜分析方法，檢證其中 C_{60} 、 C_{70} 的成分含量。

打在置於真空中的石墨表面。這樣濺出的碳微粒，經過質譜儀分析，證明質量為60個或70個碳原子的微粒特別多，由此他們可以推斷，已造出了微量的 C_{60} 、 C_{70} 分子(圖2)。自此以後，不少科學家曾經用各種實驗方法試圖分離出大量單一成分的 C_{60} 微粒，但是都沒有成功。但由於星際微塵的研究，這個難題卻被克拉舒末等在完全無意之中，用極其簡單的辦法解決了。他們的方法是把兩條石墨棒放在一個有小量氮氣的容器內相接觸，然後通過約一百安培的電流使接觸處產生高溫而放出碳微粒。這樣，在適當氮氣壓下，微粒的約10%是 C_{60} 。把微粒收集，用溶劑把 C_{60} 和 C_{70} 溶解，然後用液體色層分離法(Liquid Chromatography)把 C_{60} 和 C_{70} 分開。溶劑揮發後，得到 C_{60} 的晶體，一天大約可有十分之一克，這是1990年5月間的事。現在，全世界許多實驗室可以用這類簡易方法產生 C_{60} 。在可見的將來，它的價格可能降到同金屬鋁差不多，即幾個美元一磅。這樣 C_{60} 就不再是實驗室中的珍稀物品，而可以成為一種新的工業和結構材料——事實上為科學和技術開拓了一個嶄新領域。

原先引發對碳微粒研究的星際微塵問題其實至今仍然未解決，但出人意料之外，它導致了一個好像全不相干的新領域出現。科學的進步有時就是這樣曲折離奇，無從捉摸。

液體色層分離法 (liquid chromatography)

混合物中不同分子有不同的溶解度，對於某一特定固體又有不同的吸附力。色層分離方法就是利用化合物分子的這兩種性質把它們分離開。例如使多種成分的混合物成為流動態(液體或氣體)，令它流經另一種靜態物質(液膜或極細之固體微粒)。由於動態混合物中不同的化合物分子流動時有不同的速率和吸附力，所以可以依次先後把它們吸附在不同位置的靜態物質上而分離開來。本文中獲得 C_{60} 結晶的方法是將含 C_{60} 的碳微粒溶於有機溶劑苯之中成為流動態物質，分離後將溶有 C_{60} 的苯溶液蒸發，剩下 C_{60} 結晶體。

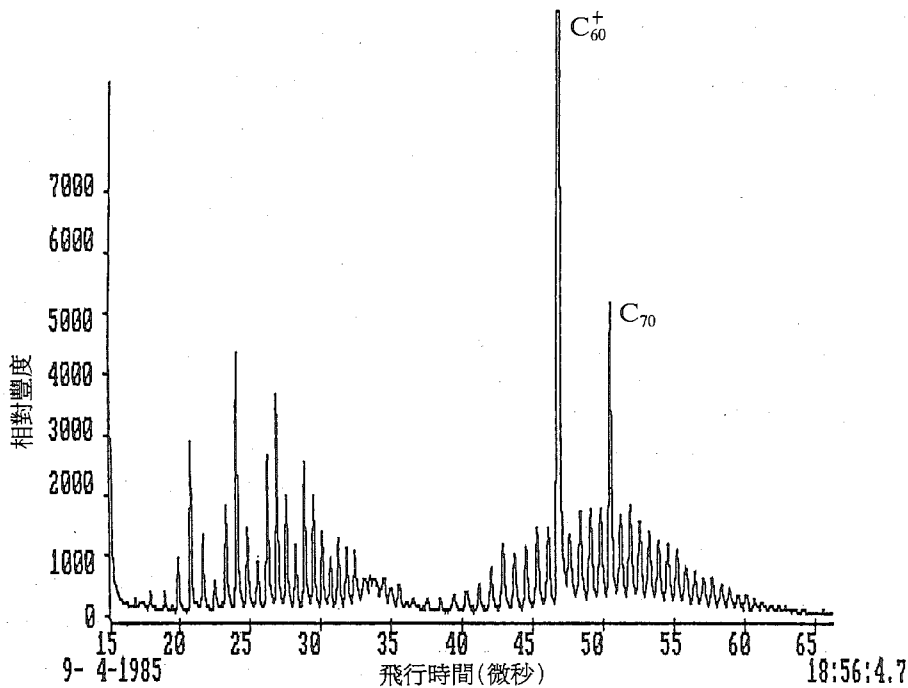


圖2 居利一史勿利的1985年實驗所產生的碳微粒的質譜分析圖：其中兩個質量峰初次證實 C_{60} 和 C_{70} 的存在。

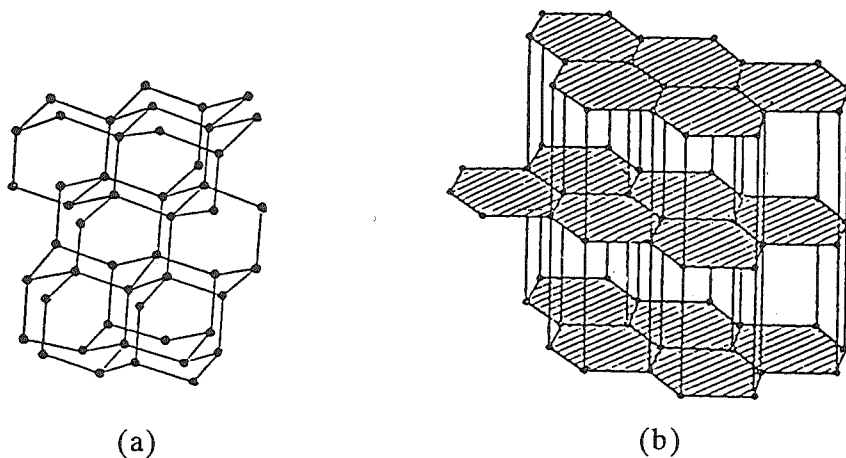


圖3 由碳原子組成可以無限伸延的結晶體：(a) 鑽石、(b) 石墨。

微觀世界的新形狀

碳是最常見的元素之一。我們向來知道純粹碳原子構成的物質有兩種晶體形態，即石墨和鑽石。它們之不同是由於原子排列方式不一樣(圖3)。碳另一

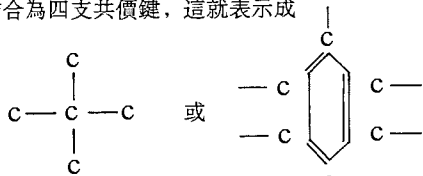
種形態是非晶體形態，例如燃燒生

成的黑煙和炭塊等。早在公元1400年左右，石墨似乎已被用來製鉛筆；1896年人類已懂得人工製造石墨；1954年美國通用電器公司開始人工製造鑽石。到了現在，我們才知道，還存在碳的第三種結晶形態，即以60個碳原子組成的 C_{60} 整個大分子作為基本單位，有規則地重複排列而構成的「 C_{60} 結晶體」。

C_{60} 是由六十粒碳原子構成的分子。一個由二十個正六邊形和十二個正五邊形構成的足球(圖4)，共有六十個頂點。假如在每一頂點上放置一粒碳原子，然後把這足球縮小至直徑約為一億分之七厘米左右，相鄰的碳原子之間由化學的共價鍵連結，這樣就成了一個 C_{60} 分子。這個分子好像一個球形籠子，裏面是空心的。這種分子結構，是

共價鍵 (covalent bond)

原子之間的吸引力往往由共有的一對外層電子(即價電子)引起，這種結合力量形式稱為共價鍵(covalent bond)。鍵用一根短直線來表示，例如碳分子中碳原子間的鍵表示為C—C。碳原子的外層有四個價電子，所以可以同相鄰四個碳原子結合為四支共價鍵，這就表示成



雙線符號表示兩個碳原子之間有一對共價鍵。

如果 C_{60} 分子的結構用共價鍵表示，那麼圖1就變為如下圖所示，每一個頂點是一個碳原子，每個碳原子有四條鍵，其中有一條是雙重鍵。



C_{60} 分子的共價鍵結構

前所未見的：我們熟知的分子結構有鏈條狀、螺旋鏈狀、平面網狀、立體晶格等等（例如石墨和鑽石就都是可無限延展的結晶，見圖3），但從未曾有過籠狀而中空的一——雖然在宏觀世界這是一個很常見的器物形狀。 C_{60} 的六十個碳原子每一個相對於其他碳原子的整體關係是完全一樣的，所以這是一高度對稱的結構，它有最小的表面應力，高穩定度，高強度，是三維空間有最高對稱度的分子。

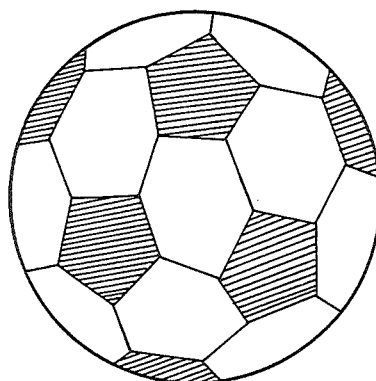


圖4 由12個正五邊形(有斜紋部分)和20個正六邊形構成的足球。

分子結構和簡單數學

一個很自然的問題是，為甚麼在形成過程中 C_{60} 和 C_{70} 會特別多？碳微粒中有沒有其他含量頗高而更大的籠狀碳分子？為甚麼這類型分子裏碳原子數目都是偶數？說來奇怪，這些似乎頗困難和深奧的問題，事實上可以用相當簡單的數學和一個基本化學原理來解答。

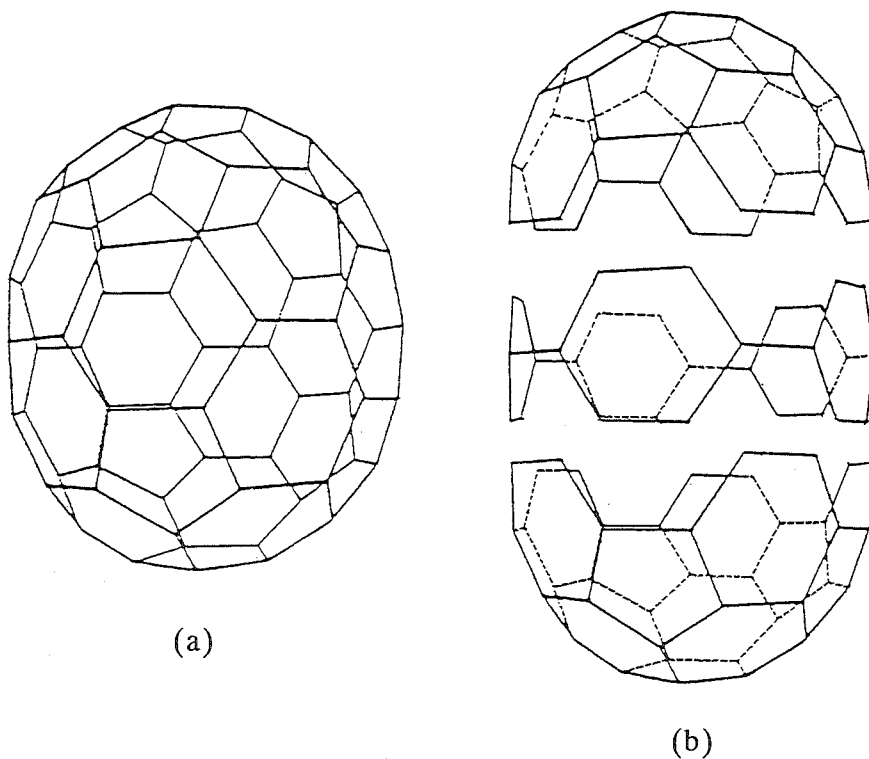


圖5 以 C_{70} 為例(a)，籠狀分子可以看成由兩個帽狀結構和中間的帶狀結構合成(b)。

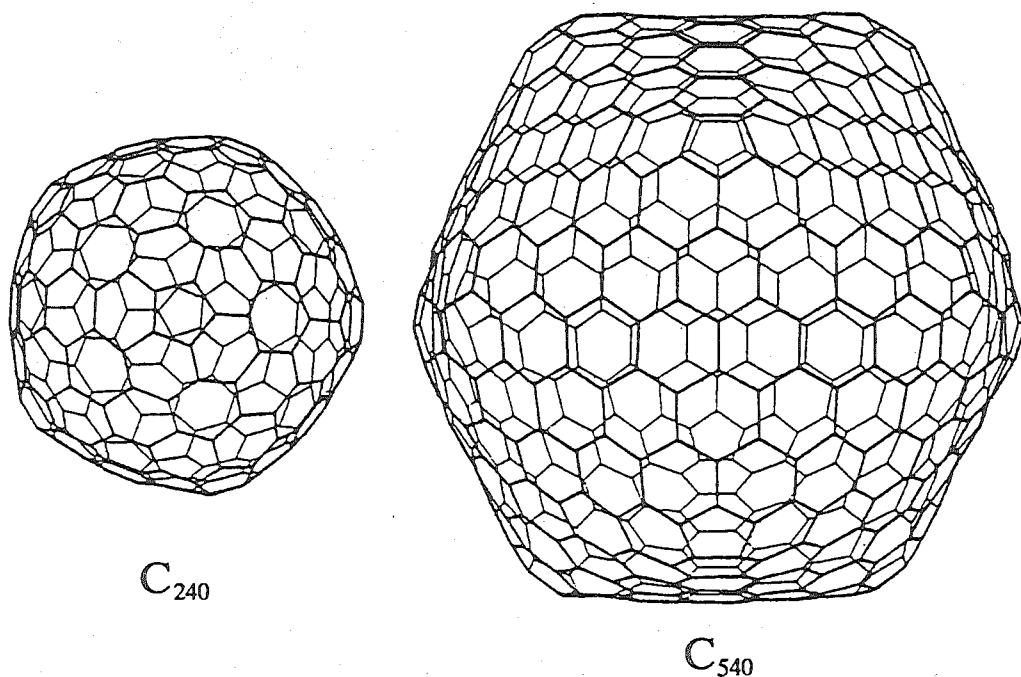


圖6 可能存在的更大的籠狀分子 C_{240} 、 C_{540} 。

我們現在知道， C_{70} 分子也是籠狀，它略呈蛋狀，是由十二個正五邊形和二十五個正六邊形構成(圖5)；而由正五邊形和正六邊形還可以構成很多其他不同封閉多面體，例如圖6所示的 C_{240} 和 C_{540} 便是更大的籠狀分子。要了解甚麼樣的大籠狀分子是穩定的，可以應用瑞士數學家歐拉(L. Euler)證明的一條有

關多面體角、邊、面數目關係的著名定理。從歐拉定理，可以證明由五邊和六邊形構成完閉表面的球狀體一定正好有十二個五邊形在面上，而且頂點數目一定是偶數(這和實驗相符)。利用化學家早已熟知的「分離五邊形法則」，即IPR，可以進一步解釋為甚麼 C_{60} 和 C_{70} 在碳微粒中含量特別豐富：因為 C_{60} 是碳原子數目最少而和IPR無矛盾的籠狀結構， C_{70} 則是另一個原子數目較少也和IPR不矛盾的結構，而 C_{62} 至 C_{68} 同類的結構都和IPR有矛盾。由此還可以得出分析這種籠狀分子的一個極簡單而有力的新觀

歐拉定理 (L. Euler)

若一個多面體由 F 個平面多邊形圍合而成，這多面體有 V 個頂點， E 是邊數，則可以證明

$$F + V = E + 2$$

例如，正方體由六個正方形構成($F=6$)，它有八個頂點($V=8$)，十二條邊($E=12$)，顯然 $6+8=12+2$ 。

分離五邊形法則 (IPR)

IPR是Isolated Pentagon Rule的縮寫。從化學研究知道，有環狀結構的碳分子在兩個五邊形相連時能量比較高，所以不甚穩定而很少自然存在。因此穩定結構應是能量較低的無相連五邊形的結構。

點，用以預測大籠狀碳分子的構造。如圖5b所示， C_{70} 可以看成是兩端兩個帽狀結構和中間一個帶狀結構合成(其實，除去中央帶狀結構之後，留下的兩個帽狀結構拼合起來，就是 C_{60})。由此推測，穩定的籠狀分子應當是由多個帶狀結構疊成的圓柱狀結構，兩端則由原來的帽狀結構封合。最近已有實驗顯示，已發現的 C_{80} ， C_{90} ， C_{84} ， C_{96} 等都是上述柱形結構的分子。這樣，大籠狀分子可以看作是由兩種基本結構元素(即帽狀和帶狀結構)拼造而成的。

籠狀分子的新材料

近年對 C_{60} 研究的熱潮有增無已，這除了基本學術興趣外，還因為 C_{60} 的發現開發了新型的電子材料。利用 C_{60} 及籠狀分子系列可以製成多種化合物，它們的電學性質包括了絕緣體、半導體、導體或超導體等各類特性。預期用這些新材料會製造出新型的電子器

件。例如，1991年美國AT&T貝爾實驗室把 C_{60} 滲以K(鉀)原子成為金屬相。他們發現，每一個 C_{60} 滲雜三個K原子所造成的 K_3C_{60} 分子有高電導性；但如果滲雜太多，就會變為絕緣體。 K_3C_{60} 是面心立方型的金屬晶體。它在 -225°C 時成為超導體。如果滲雜適合和適量的其他金屬原子，那麼還可以提高轉變為超導體的轉變溫度，這溫度現在已可以達到43K，即 -230°C 。這種超導體可能是穩定，可成型的三維超導體，因此是發展高溫超導材

超導體

一種特殊類型的導電物質，在低溫(一般大約在 -260°C 以下)電阻率突降至非常小，實際上可視為零；同時它具有限制磁場侵入導體內部的性質。這種導體稱為超導體，電阻率發生突變的溫度稱為轉變溫度或臨界溫度。1987年發現一類新的超導體，它的轉變溫度大大高出以前所知，現今已接近 -150°C ，這稱為高溫超導體。超導體的應用很多，如微電子學器件、超導磁鐵等，同時自然是理想傳輸電能的導線。但目前的高溫超導體還是在相當低的溫度下運作，而且不易成型加工。 C_{60} 化合物超導體的轉變溫度雖然仍然很低，但它可能有它的優點。

料的一個新方向。又例如， C_{60} 可以製成如同砷化鎵GaAs一樣的晶體薄膜，可以用來做層狀結構的微電子器件。此外，氟化碳 $C_{60}F_{60}$ (這是 C_{60} 每個碳原子附上一個氟原子形成的分子)則可能是現有最良好的潤滑劑。

C_{60} 的發現，無論在物質結構的學理方面或是技術應用方面，都是一項突破性的貢獻。科學發現的歷史上，曾經一次又一次地在某些被認為陳舊難有新意的領域，出人意外地出現重大發現。大自然是公平的，它既給予那些在科學最前沿衝刺的勇士許多機會，但同時也留給那些堅守着陣地的戰士相當機會。

後記

本文由李榮基博士供稿，嗣由本刊特約編輯李華鍾教授重加編寫並補充資料，並經楊振寧教授過目。本刊對三位學者謹致謝意。惟如有錯誤，仍應由本刊編輯部負責。

參考閱讀資料

- Robert F. Curl and Richard E. Smalley: "Probing C_{60} ", *Science*, Vol. 242 (Nov. 16, 1988), pp. 1017-22.
- Robert F. Curl and Richard E. Smalley: "Fullerenes", *Scientific American*, Vol. 265, No. 4 (Oct. 1991), pp. 32-41.
- Harold Kroto: "Space, Stars, C_{60} and Soot", *Science*, Vol. 242 (Nov. 25, 1988), pp. 1139-45.
- D.R. Huffman: *Physics Today* (Nov. 1991), pp. 22-29.
- R.E. Smalley: "Great Balls of Carbon: The Story of Buckminsterfullerenes", *The Science*, Vol. 31, No. 2 (March/April 1991), pp. 22-28.
- Peter W. Stephens, Laszlo Mihaly, Peter L. Lee, Robert L. Whetten, Shiou-Mei Huang, Richard Kaner, François Deiderich and Karoly Holiczer: "Structure of Single Phase Superconducting K_3C_{60} ", *Nature*, Vol. 351, No. 6328 (June 20, 1991), pp. 632-34.
- Jack B. Howard, J. Thomas Mckinnon, Yakov Makarovskiy, Arthur L. Lafleur and M. Elaine Johnson: "Fullerenes C_{60} and C_{70} in Flames", *Nature*, Vol. 352, No. 6331 (July 11, 1991), pp. 139-41.
- 楊振寧: 1992年1月24日在香港中文大學的演講。
- C.H. Sah: "Mathematics of Fullerenes", SUNY, Stony Brook Reprint (1992).

李榮基 1972年香港中文大學物理系畢業，1979年在辛辛那提大學(Cincinnati University)取得物理學博士，隨後曾在美國多間大學從事研究工作。1988年回港任教於城市理工學院，目前為中文大學物理系講師。研究範圍包括固態物理、超流體、生物物理、激光和光譜學等領域。