

富勒烯笼结构的平面展示法

叶大年^① 艾德生^② 赫伟^① 徐文东^①

(①中国科学院地质与地球物理研究所, 北京 100029; ②清华大学核能技术设计研究院, 北京精细陶瓷实验室, 北京 102201. Email: yedanian@mail.igcas.ac.cn)

摘要 采用船式 F_5 和 F_6 与海燕式 F_5 和 F_6 分别表示富勒烯笼几何结构的两种平面图. 这些平面图最大的优点是: (1) 不破坏富勒烯笼的空间对称性; (2) 可以非常清楚地展示出结构中 F_5 和 F_6 的配位形式. 这为富勒烯笼的结构几何研究打下了基础. 对其量子化学及其性质的研究也有很大的帮助.

关键词 富勒烯笼 结构几何 船式 海燕式 对称

1985 年 9 月, Kroto 等人^[1]发现了新的碳同素异型体—— C_{60} ^[1]. 5 年后, 结晶形态的 C_{60} 被分离出来^[2], 后来又陆续发现了几种类似 C_{60} 结构的碳. 由此, 名词富勒烯(Fullerenes)专用来指以 C_{60} 为代表的、结构类似的碳同素异型, 并且进入了新的教材和各类书籍中.

富勒烯的结构^[3]可以说是研究富勒烯性质和用途的基础,一般从量子化学和结构几何学两个角度去研究.在富勒烯结构几何研究方面,国外有些研究,而国内则几乎没有.本文针对具有闭合电子壳层的稳定笼形结构(Fullerene cages, 简记为 C_n)进行了讨论,提出了 C_n 结构几何的平面展示法,这为其同分异构体结构系列对称性和结构演化的研究提供了基础.

1 研究目的

C_{60} 是富勒烯家族中惟一能形成球面结构的富勒体, 采用截角二十面体(类似足球)来表示 C_{60} 结构, 每个顶点是碳原子, 每条边是键, C_{60} 结构由 12 个五边形(记为 F_5)和 20 个六边形(记为 F_6)组成, 其中 F_5 完全被 F_6 所分隔^[4]. 目前已经确定的富勒烯几何结构大致有 4 种^[5], 即闭合笼型(closed cage)、开口笼型(opened cage)、管型(tube)和圈型(torus). 本文所说的富勒烯笼, 主要指第 1 类, 用 C_n 表示. 本文所说的 C_n , 其稳定性的限制条件是: (1) C_n 是一个封闭并且中空的笼形凸多面体, 其顶点、棱、面之间的关系服从 Euler 定理, 而且仅由 F_5 和 F_6 组成, 其 F_5 与 F_5 之间不能相互共边和共点, 即要服从五边形孤立法则(IPR 法则); (2) C_n 中碳原子数(记为 n)不能少于 60, 这是由于满足 IPR 法则的最小 C_n 即为 C_{60} . 另外, C_n 中碳原子数必须为偶数; (3) C_n 中 F_5 的面数为 12, 是一个常数, F_6 的面数为 $(n - 20)/2$; (4) C_n 中的电子壳层完全封闭, 结构稳定.

Manolopoulos 等人^[6]在 $C_{34}\sim C_{70}$ 的理论几何结构研究中提出了同心圆式的分子二维形式图, 同时采用了数字式结构表达法, 例如 C_{60} 的结构式可以写为

$$C_{60} = 566666565656565665656565666665. \quad (1)$$

此外, Yannoni, Iijima, Ebbesen, Heiney, Mistutaka, Hawkins 和 Fowler 等人^[7~15]在 C_n 结构几何方面作出了巨大的贡献. 他们多采用立体结构图、分子二维图、立体透视图、扇形图等来表示 C_n 的结构.

赫伟等人^[16,17]根据 C_n 的构成特点, 将 C_n 中的 F_6 划分出不同的晶体化学位置, 借助 IPR 法则, 建立了 F_6 聚合度(Hexagon Polymerity Index, 简记为 HPI)的概念, 即 C_n 中的 E_{6-6} (F_6 与 F_6 相交的棱数)数目与 C_n 中总的 F_6 之比

$$\text{HPI} = E_{6,6}/F_6 = (3n - 120)/(n - 20). \quad (2)$$

在不违背 IPR 法则的前提下, C_n 结构中每个 F_6 与相邻 F_6 聚合的可能性如图 1 所示. 其中图 1(c)和(d)是聚合度相同但聚合型式不同的两种可能的类型. 他们分别采用符号 $(F_6)^6$, $(F_6)^5$, $(F_6)^4$ 和 $(F_6)^3$ 表示, 其聚合度分别用 hpi_6 , hpi_5 , hpi_4 和 hpi_3 表示. 令 hpi_6 , hpi_5 , hpi_4 和 hpi_3 分别等于 A , B , C 和 D , x , y , z 和 u 分别为呈 $(F_6)^6$, $(F_6)^5$, $(F_6)^4$ 和 $(F_6)^3$ 配置的面数, 则 C_n 的 HPI 可改写为

$$\text{HPI} = (Ax + By + Cz + Du) / (x + y + z + u), \quad (3)$$

其中 $x + y + z + u = (n - 20) / 2$ (x , y , z 和 u 为正整数或零). (3)式是一个不定方程, 如果方程(3)能求出正整数解, C_n 的结构表达式如下所示:

$$12(F_5) + x(F_6)^6 + y(F_6)^5 + z(F_6)^4 + u(F_6)^3, \quad (4)$$

例如 C_{60} 的结构可表示为

$$C_{60} [12(F_5) + 0(F_6)^6 + 0(F_6)^5 + 0(F_6)^4 + 20(F_6)^3]. \quad (5)$$

这样, 关于 C_n 几何结构表达法的课题就被基本解决了, 这种方法非常简单明了, 只要质谱测出的 C_n 存在, 则与 C_n 对应的方程(3)必定有正整数解.

回顾众多的研究现状后不难发现, 目前尚未有人系统地指明在 n 大于 60 时 C_n 几何结构可能存在的形式. 在讨论 n 大于 60 时, 这些结构中哪些能存在? 如果存在, 其结构表达式如何? 其对称型是什么? 传统的 C_n 的结构图示法, 包括空间立体实图、透视图、同心圆图、扇形图等各有优缺点, 其中最大的不足是无法准确地反映结构的对称细节、结构的对称型式和可能的演化形式. 本研究的主要目的就是力图找寻一种既能反映结构表达式, 又能清晰地反映结构细节和所有对称要素的图示法.

2 结构的平面展示法

本文中我们提出的平面展示图包括两个系列: 其一是 F_6 的横排图, 称为船式图, 即将 F_6 的长对角线水平放置, 短对角线直立放置, 同时将 F_6 等面积作出, 而 F_5 则采用少一条边的 F_6 来替代. 以 C_{70} (图 2(a))为例, 在图上用同一字母标出的点表示在富勒烯笼立体图上是同一个顶点. 左右折叠后, 图 2(a)中顶上加黑的线段 ia, ac, ce, eg 和 gi 正好组合成 1 个 F_5 , 图 2(a)底上加黑的线段 no, oq, qs, su 和 un 也正好组合成 1 个 F_5 . 对称要素也很容易从图上找到, 很明显, C_{70} 的对称型是 D_{5h} . 这种平面图在折叠成立体的笼形结构时, 将沿 F_6 的短对角线方向折叠两次(图 2(b)), 这时整个结构在一定程度上产生不规则的折叠. 从侧视角度看, F_6 被折叠成“船形”. 很明显图 2(a)中有 12 个 F_5 和 25 个 F_6 , 碳原子数 n 为 $25 \times 2 + 20 = 70$. 而且可以看出, 其结构表达式为

$$C_{70} [12(F_5) + 0(F_6)^6 + 0(F_6)^5 + 15(F_6)^4 + 10(F_6)^3]. \quad (6)$$

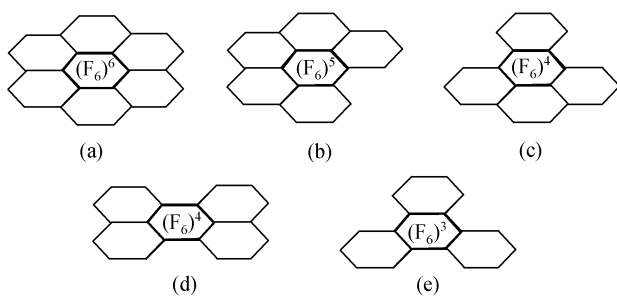


图 1 在 C_n 中的每个六边形与相邻六边形聚合的 5 种可能配置

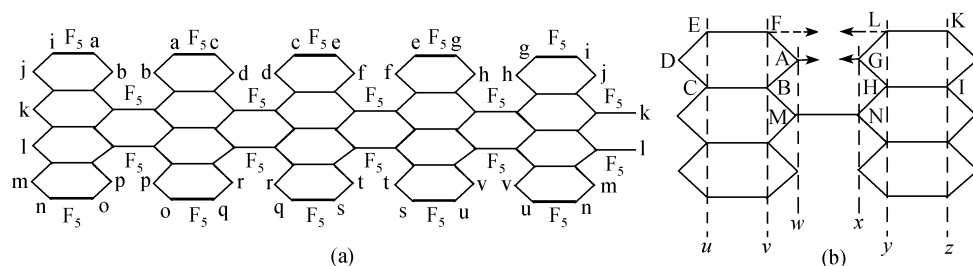


图 2 船式图

(a) C_{70} 结构的船式图, (b) 折叠方向示意图

其二是 F_6 的混排图, 称为海燕式图. 即将有两个直角的 F_5 插入到 F_6 中去, 中间分隔 F_5 的 F_6 的长对角线直立放置, 短对角线水平放置, 而连接顶底面 F_6 或 F_5 的 F_6 的长对角线依然是水平放置, 和图 2 一样, 图 3 左右折叠后, 上加黑的线段 ab, bc, cd, de, ef 和 fa 正好组合成 1 个 F_6 , 而图 3 底上加黑的线段 kl, lm, mn, no, op 和 pk 也正好组合成 1 个 F_6 , 对称要素非常容易从示意图上找到, 很明显, C_{90} 和 C_{96} 的对称型分别是 C_{2v} 和 D_{6h} (图 3). 这种平面图在折叠成立体的笼形结构时, 沿 F_6 的长对角线方向折叠即可. 从侧视的角度看, F_6 折叠为“海燕形”.

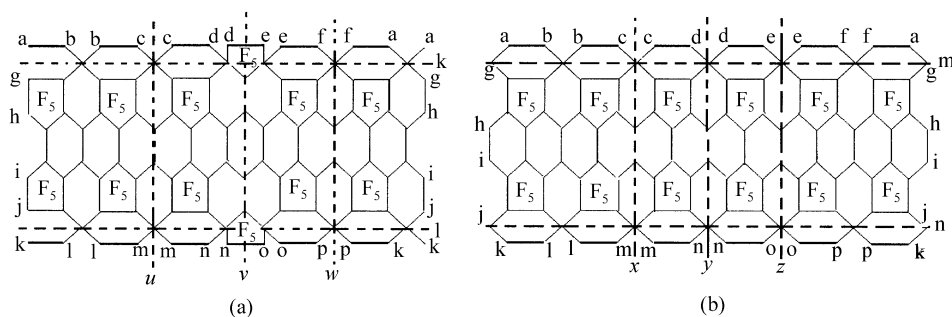


图 3 海燕式图

(a) C_{90} 的结构平面图, (b) C_{96} 的结构平面图

很明显, 图 3 表示的结构表达式分别为

$$C_{90} [12(F_5) + 1(F_6)^6 + 8(F_6)^5 + 26(F_6)^4 + 0(F_6)^3], \quad (7)$$

$$C_{96} [12(F_5) + 2(F_6)^6 + 12(F_6)^5 + 24(F_6)^4 + 0(F_6)^3]. \quad (8)$$

C_n 结构(当 $n > 60$ 时)中 F_6 为空间立体形式, 不是平面形式. 这种平面展示图在研究 C_n 结构几何中显示了许多优越性, 这种方法最大的优点是能一目了然地显示出 C_n 的空间对称性. 另外, 由于每个 F_6 和 F_5 在 C_n 中的具体配位形式非常清楚, 其对称要素的位置很容易揭示出来. 从外观上看, 去掉图 2 和 3 顶点的符号后, 整个结构非常美观, 在我们下一篇论文中将会发现, 在研究 C_n 结构中非常普遍的左右手形现象时, 所采用的海燕式图显示了它的优势, 同时发现具体的 C_n 结构中有的只能用船式图, 有的只能用海燕式图, 有的两种都可以使用, 这取决于具体的 C_n 结构.

3 结语

对比各种结构表示图, 可以看到所创立的船式和海燕式图在研究 C_n 结构时具有不可替代

的优越性. 它能反映结构的对称特点, 直观地表达每个结点的几何环境, 非常容易推导出结构表达式, 揭示结构细节以及反映 F_5 和 F_6 的晶体化学状态.

致谢 本工作作为国家自然科学基金资助项目(批准号: 49872019).

参 考 文 献

- 1 Kroto H W, Heath J R, O'Brien S C, et al. C_{60} : Buckminsterfullerene. *Nature*, 1985, 318: 162~163
- 2 Kratschmer K, Lamb L D, Fostiropoulos K, et al. Solid C_{60} : A new form of carbon. *Nature*, 1990, 347: 354~357
- 3 Kroto H W. C_{60} : Buckminsterfullerene, the celestial sphere that fell to earth. *Angewante Chem (international edition)*, 1992, 31: 111~113
- 4 Kroto H W. Space, stars, C_{60} and soot. *Science*, 1988, 242: 1139~1142
- 5 郑 轍, 叶大年, 赫 伟. 元素碳和富氏碳研究概况. 见: 欧阳自远编. 世纪之交矿物岩石地球化学回顾与展望. 北京: 原子能出版社, 1998. 25
- 6 Manolopoulos D E, May J C, Down S E. Theoretical studies of the fullerenes: C_{34} to C_{70} . *Chem Phys Letters*, 1991, 181: 105~111
- 7 Yannoni C S, Johnson R D, Meijer G, et al. ^{13}C NMR study of the C_{60} cluster in the solid state: Molecular motion and carbon chemical shift anisotropy. *Journal of Physical Chemistry*, 1991, 95: 9~11
- 8 Iijima S. The 60-carbon cluster has been revealed! *Journal of Physical Chemistry*, 1987, 91: 3466~3469
- 9 Ebbesen T W. Making bucks (book review). *Nature*, 1993, 361: 218~219
- 10 Heinney P A, Fischer J E, Mc Ghie A R, et al. Orientational ordering transition in solid C_{60} . *Phys Rev Lett*, 1991, 66: 2911~2914
- 11 Mistutaka F. Geometrical study for fullerence structures and construction of new carbon forms. *Tanso*, 1994, (162): 100~109
- 12 Hawkins J M, Meyer A, Lewis T A, et al. Crystal structure of osmylated C_{60} : Confirmation of the soccer ball framework. *Science*, 1991, 252: 312~313
- 13 Fowler P W, Steer J I. The leapfrog principle: A rule for electron counts of carbon clusters. *Chemical Communications*, 1987, 52: 1403~1406
- 14 Fowler P W. Three candidates for the structure of C_{84} . *Journal of the Chemical Society (Faraday Transactions)*, 1991, 87: 1945~1950
- 15 Fowler P W, Batten R C, Manolopoulos D E. The higher fullerenes: A candidate for the structure of C_{78} . *Journal of the Chemical Society (Faraday Transactions)*, 1991, 87: 3103~3108
- 16 赫 伟, 郑 轍, 叶大年. 富勒烯笼(Fullerene Cages)的结构表达式. *地质科学*, 1997, 32(3): 313~317
- 17 郑 轍, 郑维行, 叶大年, 等. Fullerene 碳笼结构表达式系数的求解及其意义. *岩石学报*, 2000, 16(2): 288~290

(2000-03-17 收稿, 2000-05-30 收修改稿)