



# 富勒烯形成机理的研究进展

邓顺柳<sup>①\*</sup>, 谢素原<sup>①②</sup>, 黄荣彬<sup>①</sup>, 郑兰荪<sup>①②</sup>

① 厦门大学化学化工学院化学系, 厦门 361005

② 厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005

\*通讯作者, E-mail: sldeng@xmu.edu.cn

收稿日期: 2012-04-23; 接受日期: 2012-06-01; 网络版发表日期: 2012-07-13

doi: 10.1360/032012-239

**摘要** 富勒烯的形成机理多年来一直是富勒烯科学研究的焦点问题, 科学家们用大量的理论计算和实验工作来探索富勒烯的形成过程, 并提出了多种模型和可能机理. 根据富勒烯形成途径的不同, 这些机理可分为“自下而上”、“自上而下”或“先上后下”3 种生长方式, 但是由于缺乏足够的实验证据, 至今还没有一种机理得到实验事实的完全证明并被普遍接受. 本文就近年来有关富勒烯形成机理的研究进行了归纳阐述, 并概述了其中影响较大的几种机理.

**关键词**

富勒烯

C<sub>60</sub>

形成机理

五元环道路

富勒烯道路

环融合与重构道路

## 1 引言

以 C<sub>60</sub> 为代表的富勒烯是一类由 12 个五元环和若干个六元环组成的全碳笼状分子, 自 1985 年被首次发现<sup>[1]</sup>以来就引起了各国科学家的广泛关注, 1990 年 C<sub>60</sub> 的宏量合成<sup>[2]</sup>更是掀起了富勒烯研究的热潮. 近年来, 随着富勒烯科学研究的深入和拓展, 富勒烯家族分子在能源、材料、生物、医学等领域越来越显示出寻常或不可替代的特性. 如基于富勒烯衍生物的光伏器件具有成本低、稳定性强等特点<sup>[3, 4]</sup>, 光电转换效率已超过 10%<sup>[5, 6]</sup>, 其产品开发已接近实用阶段; 内嵌金属富勒烯 Gd@C<sub>82</sub> 作为核磁共振造影剂比临床使用的 Gd-DTPA 效率高 20 倍<sup>[7~9]</sup>; 碱金属掺杂的富勒烯超导临界材料具有完美的三维超导性, 电流密度大、稳定性高<sup>[10, 11]</sup>. 在基础研究方面, 科学家积极探索富勒烯合成新方法和寻找富勒烯新结构, 迄今为止已分离、表征了 C<sub>20</sub>~C<sub>104</sub> 的 70 余种富勒烯新结构, 包括 40 多种 IPR 富勒烯(即符合独立五元环规则<sup>[12]</sup>的富勒烯, IPR = isolated pentagon rule), 以及通过笼外化学修饰或内嵌原子(或原子簇)的稳定化

策略合成得到的 20 余种非 IPR 富勒烯(不符合独立五元环规则的富勒烯)<sup>[13~15]</sup>.

然而, 围绕 C<sub>60</sub> 等富勒烯的形成这一基本的科学问题却至今没有明了. 为什么在高温等离子体或石墨电弧放电所产生的混沌状态中会产生结构如此完美的分子? 为什么热力学上并非特别稳定的 C<sub>60</sub> 的产率总是比其他全碳分子高? 虽然自从 C<sub>60</sub> 被发现的 1985 年起, 科学界就对富勒烯的形成机理予以极大关注, 20 余年来各国学者根据实验观察和理论计算提出了各种模型和可能机制, 但是由于缺乏足够的实验证据, 至今还没有一种机理得到实验事实的完全证明并被普遍接受. 可以说, 对富勒烯形成研究的滞后阻碍了富勒烯科学的发展, 而这方面的研究一旦取得突破, 人们对富勒烯的认识、合成和利用都会迈上一个新的层次, 可能以更高效和更经济的方法合成各种特殊结构的富勒烯, 进而开发富勒烯新材料.

本文就目前已有的富勒烯形成研究进行归纳阐述, 并详细概述了其中较有影响力的几种机理. 需要说明的是, 本文讨论所涉及的富勒烯生长环境仅限于惰性气体缓冲下的纯碳气氛, 如石墨激光蒸发<sup>[1]</sup>、石

墨电阻加热<sup>[12]</sup>、石墨电弧放电<sup>[16]</sup>等; 而富勒烯在其他条件下的合成, 如碳氢火焰燃烧法<sup>[17]</sup>、化学合成法<sup>[18, 19]</sup>等, 由于涉及的元素种类较多, 富勒烯形成机理差异较大, 不在本文讨论的范围。

## 2 富勒烯的形成过程

关于富勒烯的形成过程, 目前科学界主要有3种观点: 一种观点认为富勒烯是从碳原子或  $C_2$ 、 $C_3$  等小碳簇聚合生长而成, 即“自下而上”(bottom-up)生长; 也有实验证据表明, 富勒烯可由石墨或石墨片层经过键的断裂和若干碳原子的解离后直接翻卷而成, 即“自上而下”(top-down)生长; 第三种观点认为, 碳原子或小碳簇聚集形成巨富勒烯, 巨富勒烯再高温缩合形成  $C_{60}$  等常见的富勒烯, 即“先上后下”(size-up/size-down)生长。

### 2.1 “自下而上”(bottom-up)生长形成富勒烯

富勒烯“自下而上”生长的实验证据主要来源于 $^{12}C/^{13}C$ 的同位素争夺实验。1990年, Meijer等<sup>[20]</sup>最早以1:1混合的 $^{12}C/^{13}C$ 石墨粉为原料, 采用激光蒸发的方法合成得到微克级的 $C_{60}$ 和 $C_{70}$ , 质谱分析表明, $^{12}C$ 和 $^{13}C$ 在产物中的质量分布遵循统计规律, 未得到单一同位素分布的 $^{12}C_{60}$ 或 $^{13}C_{60}$ 。将 $^{12}C$ 和 $^{13}C$ 依不同比例混合制成石墨棒, 以电弧放电方式产生富勒烯, 根据 $^{12}C$ 和 $^{13}C$ 的质量分布情况来研究富勒烯可能形成过程的一系列实验也表明<sup>[21~23]</sup>, 在电弧放电条件下, 石墨首先被气化为碳原子或 $C_2$ 、 $C_3$ 等小碳簇, 随后发生聚集形成碳链和碳环, 并最终冷凝形成富勒烯碳笼。这些研究结果毫无疑问都支持富勒烯“自下而上”的生长方式。然而, 这些碳链和碳环是如何转变至封闭碳笼, 碳笼又是如何进一步生长至更大、更稳定的富勒烯或其他含碳材料, 目前科学界仍是众说纷纭, 科学家们提出各种可能机制试图来解释这一过程<sup>[24, 25]</sup>, 其中较有影响力的有“团队路线”(party line)<sup>[26]</sup>、“五元环道路”(pentagon road)<sup>[24, 27, 28]</sup>、“环融合和重构道路”(ring coalescence and annealing)<sup>[29~31]</sup>和“富勒烯道路”(fullerene road)<sup>[32]</sup>等。

#### 2.1.1 碳笼的形成过程

在激光蒸发或电弧放电作用下石墨气化为碳原子或 $C_2$ 、 $C_3$ 等小碳簇, 这些小碳簇逐渐聚集形成线性

碳链。Bowers及其合作者<sup>[33~37]</sup>的离子色谱实验表明, 当碳原子数超过9时, 线性碳链将相互结合形成环状结构, 而当碳原子数超过30时, 环状结构将转变为更稳定的富勒烯碳笼结构。目前关于富勒烯碳笼自碳链和碳环的形成过程主要有以下几种观点。

##### 2.1.1.1 “团队路线”(party line)和“五元环道路”(pentagon road)

早在 $C_{60}$ 被发现后不久的1986年, Smalley等根据实验结果就提出了一种可能的富勒烯生长机制, 即“团队路线”<sup>[26]</sup>。他们认为: 在激光蒸发石墨的过程中会产生许多碳原子或小碳簇, 碳原子和小碳簇逐渐聚集形成链状物质, 链状物质之间相互结合形成环状结构, 并逐步形成至25~30个碳原子的多环结构。由于这些多环结构周边具有更多的悬挂键, 因而比线性碳链(两个悬挂键)或单环结构(无悬挂键)反应活性更高, 将发生结构重排, 形成包含五元环和六元环的石墨碎片结构。五元环的形成减少了悬挂键的数目, 并因此使结构发生卷曲。五元环的数目越多, 石墨碎片卷曲的程度越大, 最终生长成封闭的富勒烯, 而封闭的碳笼一旦形成就会因为悬挂键的消除而停止生长。

然而, 尽管有悬挂键, 多环结构发生重排并形成五元环的可能性还是很小, 要形成足够多的五元环并生成封闭碳笼的机会更是微乎其微, 更可能发生的是生成鸚鵡螺状的多层结构而不是完整的富勒烯碳笼。因此, 按照这一机制, 富勒烯 $C_{60}$ 出现的机会也很少, 这显然与电弧放电方法可以大规模制备 $C_{60}$ 的事实不符。为此, Smalley等人修改了他们的“团队路线”, 又提出了被称为“五元环道路”富勒烯生长机制。

Smalley等人认为<sup>[24, 27, 28]</sup>, 富勒烯的形成首先应该遵循“五元环规则”(pentagon rule), 即由碳原子聚集而成的最低能量石墨碎片应该满足以下3个特征: (1) 只由五元环和六元环组成; (2) 包括尽可能多的五元环; (3) 不含相邻五元环。当碳原子数目生长至20~30时, 遵循此规则的石墨碎片多为碗状团簇结构, 其悬挂键的数目将显著少于只含六元环的石墨碎片, 能量上也最为有利(图1)。当碳原子数增加到60时, 石墨碎片的悬挂键变为零, 将形成第一个封闭的碳笼结构, 即 $C_{60}$ 。封闭的富勒烯一旦形成, 就会因其开口边缘的消失而停止生长。按照这一生长

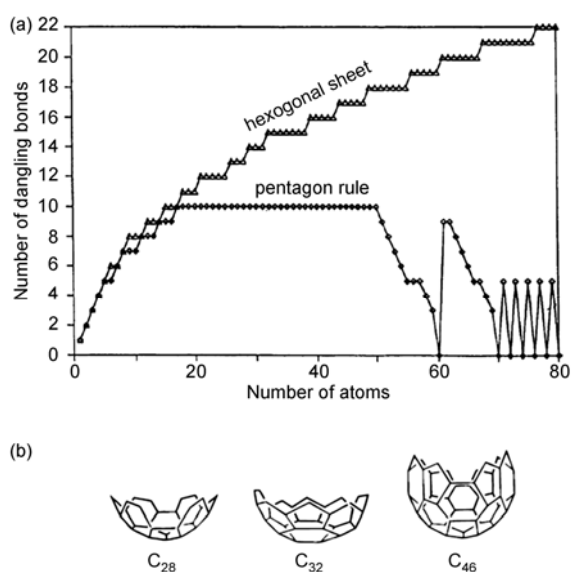


图 1 (a) 只含六元环和符合“五元环规则”的石墨碎片悬挂键的数目与碳原子数的关系图; (b) “五元环道路”所预测的富勒烯碗状中间体<sup>[24, 27]</sup>

机制, 只要调整反应条件, 使石墨碎片在反应腔体中能有足够的时间经历退火、重排, 形成符合“五元环规则”的最低能量团簇结构, 就可以最终形成封闭的富勒烯碳笼。

按照 Smalley 的这一机制, 似乎也就不难理解早期激光蒸发石墨的实验中  $C_{60}$  产率不高的原因。脉冲激光产生的高温、高密度等离子体具有极快的生长速度, 并以超音速向周围低温区扩散并冷凝, 还没来得及重排以形成足够多的五元环(12 个)之前就停止了生长。而在石墨电弧放电实验中, 惰性气体将那些在石墨蒸发过程中形成的碳原子及石墨碎片限制在石墨棒周围的高温气体区域范围内, 减缓它们向较冷气体区域的扩散, 因而大大降低了它们的冷却速度。由于被限制在高温气体区域范围内, 就可以使它们发生必要结构重排, 形成符合“五元环规则”的碗状石墨碎片结构。而在富勒烯形成的退火阶段, 这些碗状团簇按上述最低能量原则, 在其具有反应活性的开口边缘以  $C_2$  或其他小碳簇不断增加的方式生长, 直至形成封闭碳笼。封闭的富勒烯一旦形成, 就会因其开口边缘的消失而停止生长。根据 Smalley 的这一理论, 尽管  $C_{60}$  在热力学上的稳定性不如  $C_{70}$  或其他更大的富勒烯<sup>[38-40]</sup>, 但  $C_{60}$  却是富勒烯形成过程中第一个不含相邻五元环的富勒烯, 在动力学上最为有

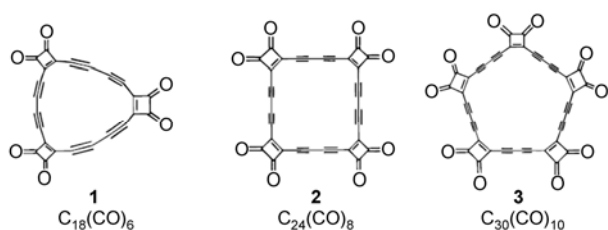
利, 这也就不难理解  $C_{60}$  产率异常高的原因。

我们课题组以仅含一个碳原子的氯仿为反应起始物, 采用微波等离子体<sup>[41]</sup>、辉光放电<sup>[42, 43]</sup>和激光溅射<sup>[44]</sup>等方法合成得到一定量的  $C_{60}$  和  $C_{70}$  等富勒烯, 并分离得到包括六氯苯( $C_6Cl_6$ )、八氯萘( $C_{10}Cl_8$ )、全氯代萘烯( $C_{12}Cl_8$ )、全氯代苯并萘烯( $C_{16}Cl_{10}$ )、全氯代心轮烯( $C_{20}Cl_{10}$ )在内的一系列全氯代碳簇, 后 3 种化合物包含了形成富勒烯所必需的五元环, 都可以看作是  $C_{60}$  形成过程中稳定下来的中间体, 说明了氯原子参与下碳簇的生长过程。但是由于氯原子的介入可能会对这些反应中间体的热力学和动力学稳定性产生影响, 并可能因此改变富勒烯形成过程, 所以这种利用外来原子来稳定这些中间体的做法存在一定的局限性, 不足以说明纯碳气氛中富勒烯的形成过程。最近, 我们提出合成反应条件下形成的  $C_{60}$  可以作为富勒烯形成中间体的原位捕获试剂<sup>[45]</sup>, 由于这一方法不需要引入其他的捕获试剂, 对富勒烯的形成过程不会产生影响, 可能是解决这一矛盾的途径, 然而, 实验仍然存在很大的偶然性。

“五元环道路”解释了激光蒸发和电弧放电条件下富勒烯碳笼封闭结构的形成过程, 对  $C_{60}$  产率异常高的原因也给出了足够的说明。然而, 许多理论和实验研究也对“五元环道路”提出了疑问: 迄今还没有足够的实验能证明富勒烯形成过程中含有大量“五元环道路”所预言的符合“五元环规则”的碗状中间体的存在<sup>[33-37]</sup>; 理论研究表明, “五元环道路”所预测的含五元环碗状中间体的能量反而比不含五元环的平面结构高<sup>[46]</sup>。因此, 这一理论在解释实验现象和理论结果的过程中仍然存在许多不尽人意的地方。

### 2.1.1.2 “环融合和重构道路”(ring coalescence and annealing)

大量实验证据表明, 中等大小的碳环可以相互结合并重排形成富勒烯, 而无需经历  $C_2$ 、 $C_3$  等小碳簇的逐步加成反应。如 Rubin 和 McElvany 等<sup>[47, 48]</sup>分别通过质谱实验表明, 在激光解离作用下,  $C_{18}(CO)_6$ 、 $C_{24}(CO)_8$  和  $C_{30}(CO)_{10}$  可以脱附 CO 形成环状全碳分子, 并聚合形成稳定的富勒烯  $C_{60}$  和  $C_{70}$ 。在他们的激光解离质谱实验中,  $C_{60}^+$  或  $C_{70}^+$  是最主要的生成物种, 并且未发现有“五元环道路”所描述的  $C_2$  加成现象。受他们的实验启发, Kroto 和 Walton 提出<sup>[49]</sup>: 含 60 个碳原子的多环碳环有可能重排生成富勒烯分子。



事实上, Bowers 及其合作者的一系列实验也证明了全碳离子  $C_n^+(n \geq 33)$  在退火条件下很容易异构化为富勒烯结构<sup>[29, 37, 50]</sup>. 在这些实验现象的基础上, 1993 年, Bowers 等人<sup>[29]</sup>提出富勒烯生长的另一种可能机制: 碳原子和其他小碳簇首先聚集成线性碳链, 线性碳链相互结合形成碳环, 而生长到较大尺寸的碳环  $C_n(n \geq 33)$  经过退火和异构化形成富勒烯碳笼, 同时释放出碳原子或  $C_2$ 、 $C_3$  基团(图 2).

Jarrold 等人也给出了支持这一机制的实验证据<sup>[30, 31, 51, 52]</sup>. 他们的研究表明: 含 50~70 个碳原子的平面多环结构异构化成富勒烯所需的活化能( $\sim 2.5$  eV)甚至小于 C-C  $\sigma$  键的键能( $\sim 4$  eV); 碳环含碳数越多, 异构化为富勒烯的几率越大; 和其他环状团簇(如  $C_{58}^+$ )类似,  $C_{60}^+$  在退火条件下也会异构化为富勒烯. 这些实验结果都支持富勒烯的形成过程无须经过碗状富勒烯碎片的中间过程, 可以直接从中等大小的碳环生长而来. 在大量实验现象的基础上, Jarrold 和他的合作者进一步发展了 Kroto 和 Walton 的理论, 并提出由碳环生长为富勒烯的具体途径. 他们认为<sup>[31]</sup>, 在富勒烯的形成过程中, 两个中等大小的碳环首先通过(2+2)环加成反应生成包含四元环的双周环(图 3), 随后经过连续的伯格曼环化反应(Bergman cyclization)、自由基环化反应和反(2+2)环加成反应形成一个

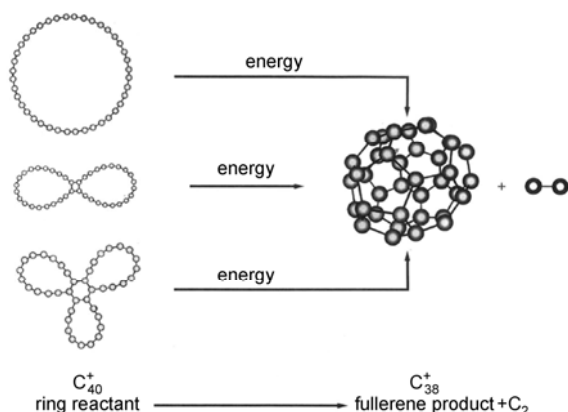


图 2 Bowers 的“环融合和重构道路”示意图<sup>[29]</sup>

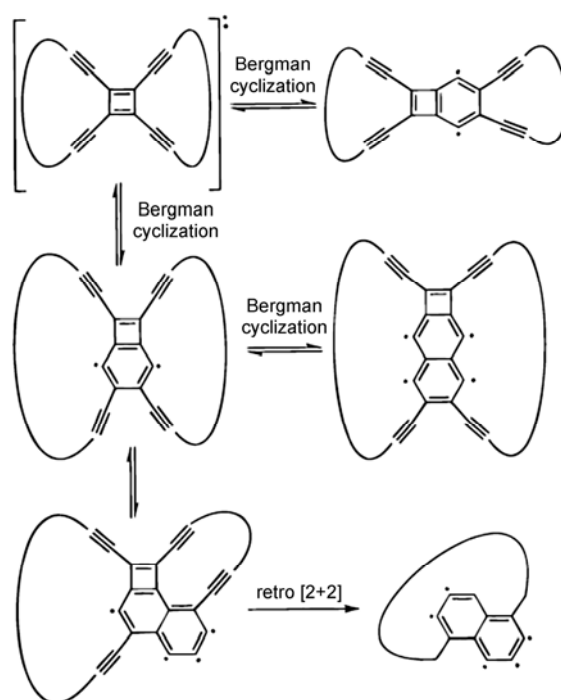


图 3 平面双周环经伯格曼环化反应、自由基环化反应和反(2+2)环加成反应形成富勒烯中间体示意图<sup>[25]</sup>



图 4 含螺旋型多炔碳链的富勒烯中间体缩合形成富勒烯  $C_{60}$  示意图<sup>[25]</sup>

包含两个六元环的富勒烯中间体, 而较长的多炔碳链则以螺旋型的方式环绕在四周, 最后通过环缩合(zipping up)反应形成相应的富勒烯(图 4). 根据多炔碳链的长短不同可以得到不同的富勒烯. Jarrold 理论认为, 由于  $C_{60}$  是在富勒烯形成过程中第一个具有相间五元环的富勒烯, 具有特别的稳定性, 不容易发生进一步的加成反应, 因此含量最高. 此外, 随着分子量的增加, 碳簇的单环结构变得越来越不稳定, 而富勒烯异构体的稳定性却随分子量的增加而增大. 因此, 在 60~70 个碳原子时, 碳簇重排为富勒烯的可能性比单环结构大, 这也增加了富勒烯的产量.

## 2.1.2 碳笼的再生长过程

石墨在激光蒸发和电弧放电条件下被气化为碳

团子或其他小碳簇, 这些碳原子和小碳簇逐渐生长形成碳链和碳环, 上述这些机制分别给出了从碳链和碳环转变为富勒烯碳笼的可能途径, 部分说明了这些条件下  $C_{60}$  的形成过程, 对  $C_{60}$  和  $C_{70}$  在碳灰中产率特别高的原因也给出了相应的解释. 但事实上, 除了  $C_{60}$  和  $C_{70}$  外, 在石墨激光蒸发和电弧放电产物中也能检测到大量的其他含碳物质, 如小富勒烯 ( $C_{30}\sim C_{58}$ )、高富勒烯 ( $C_{76}\sim C_{96}$ )、碳纳米管等, 上述这些机制对这些物质的形成过程, 以及对合成反应条件下形成的  $C_{60}$  等富勒烯是否还会继续生长至更大、更稳定的富勒烯或其他含碳材料等问题都没有给予回答.

### 2.1.2.1 “富勒烯道路”(fullerene road)

1991 年, Heath 就富勒烯碳笼的再生长过程提出“富勒烯道路”<sup>[32]</sup>. 他认为, 在合成反应条件下形成的富勒烯, 如果含碳原子数小于 60, 那么富勒烯球面上必然存在相邻分布的五元环. 由于违背独立五元环规则, 这些小富勒烯将不稳定并具有较高的反应活性, 通过在 (5, 5) 键活性位点处不断增加  $C_2$  基团的方式, 这些小富勒烯将越长越大. 在能量最低的要求下, 不断增加的  $C_2$  基团使富勒烯生长的每一步都尽可能使独立五元环的数目达到最大, 直至形成完全不含相邻五元环的富勒烯, 如  $C_{60}$ . 此外, 通过 Stone-Wales 转变<sup>[53]</sup>也可以形成含最少相邻五元环的富勒烯异构体.

通过在石墨电弧放电过程中引入活性反应物  $CCl_4$ , 我们首次成功合成并表征了小富勒烯  $C_{50}$  的笼外修饰衍生物  $C_{50}Cl_{10}$ <sup>[54]</sup>, 说明违背独立五元环规则的非 IPR 富勒烯可以通过笼外衍生的方法使其稳定化. 应用这一思路和方法, 包括  $C_{2v}$ - $^{1,809}C_{60}$  和  $C_s$ - $^{1,804}C_{60}$  在内的其他十余种  $C_{54}\sim C_{78}$  非 IPR 富勒烯也被一一分离得到<sup>[55-58]</sup>. 通过同位素标记实验, 结合电弧放电反应器中传质和传热计算, 我们模拟了反应器中温度分布和  $^{13}C$  同位素浓度分布, 结果表明, 这些非 IPR 富勒烯与  $C_{60}$  都是在离电弧中心 2~3 mm, 温度高达 2000~2500 K 的区域范围内形成, 并在离电弧中心较远 (30~33 mm)、温度低得多 (700~730 K) 的范围内被氯原子所捕获<sup>[58]</sup>. 由此可见, 电弧反应器中的氯原子并没有影响到富勒烯碳笼的形成过程, 这些氯原子捕获得到的非 IPR 富勒烯很可能是  $C_{60}$  等 IPR 富勒烯按“富勒烯道路”形成过程中的重要中间体.

“富勒烯道路”认为, 含 30~58 个碳原子的小富勒烯是  $C_{60}$  形成过程中的重要中间体, 由于  $C_{60}$  在碳灰中的含量最多, 所以可以想象在高温等离子体或石墨电弧放电产物中必须包含有足够浓度的  $C_2$  等碳原子小基团, 只有这样才能使大量的小富勒烯转变成不含相邻五元环的  $C_{60}$ . 然而, Heath 理论对比  $C_{60}$  更大的其他富勒烯的形成过程却缺乏足够的说明, 也不能解释内嵌金属富勒烯的形成. 因为按照“富勒烯道路”, 小富勒烯 (如  $C_{32}$ ) 在通过  $C_2$  增加方式长大成  $C_{60}$  之前可能因为碳笼太小而无法容纳金属原子, 在它生长形成  $C_{60}$  后, 金属原子也不太可能钻穿进入到笼内.

### 2.1.2.2 “闭合网络生长”(closed network growth) 道路

Kroto 等人<sup>[59]</sup>研究发现, 在氦气氛下, 以脉冲激光蒸发掺杂富勒烯  $C_{60}$  的石墨靶, 采用傅立叶变换离子回旋共振质谱检测到一系列团簇  $C_{60+2n}$ , 而小于 60 个碳原子的团簇没有检测到, 说明这些团簇可以由  $C_{60}$  直接生长而来. 进一步的碰撞诱导解离实验以及氦气氛下的团簇生长实验表明这些团簇具有富勒烯笼状结构. 此外, 产物中也未检测到内嵌 He 原子的富勒烯, 如  $He@C_{60}$ , 说明  $C_{60}$  在转变至这些团簇的过程中始终保持封闭碳笼结构, 未发生开笼现象. 根据  $^{13}C$  同位素标记实验并结合理论计算, 他们提出富勒烯生长的“闭合网络生长”(closed network growth) 机制: 石墨在激光蒸发作用下气化为碳原子或其他小碳簇, 通过  $C_2$  插入或连续  $C_1$  插入的方式与富勒烯  $C_{60}$  反应, 逐步形成更大的富勒烯  $C_{60+2n}$ . 在富勒烯形成过程中,  $C_{60}$  始终保持笼状结构, 而反应气氛中碳原子和富勒烯碳笼之间的碳原子交换反应被证明对碳笼重排并生成稳定结构具有催化促进作用.

以脉冲激光蒸发掺杂富勒烯  $C_{70}$ ,  $C_{76}$ ,  $C_{78}$ ,  $C_{84}$  的石墨靶也得到了相似幻数分布的富勒烯, 说明富勒烯的形成遵循相同的“闭合网络生长”机制; 而且, 在这些实验中都没有发现  $C_{60}$  的质谱峰, 说明  $C_{60}$  不能由更大的富勒烯转变而来, 更可能发生的是由小富勒烯通过  $C_2$  插入或连续  $C_1$  插入的方式一步生长而成. 由于  $C_{60}$  具有分离五元环的稳定结构, 发生  $C_1$  或  $C_2$  插入反应的可能性小于其他富勒烯, 这也解释了碳灰中  $C_{60}$  产率较高的原因.

关于富勒烯碳笼的再生长过程, Kroto 理论与

Heath 的“富勒烯道路”具有异曲同工之处, 并且较好地解释了比  $C_{60}$  更大的其他富勒烯的形成过程. 按照 Kroto 理论, 只要体系中碳原子蒸汽的密度足够大, 碳原子和富勒烯反应的时间足够长, 富勒烯就可以无限地生长下去, 并有可能合成得到包括碳纳米管在内的各种碳纳米材料.

## 2.2 “自上而下”(top-down)生长形成富勒烯

$^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$  的同位素争夺实验为富勒烯的“自下而上”生长提供了有利的实验证据, 能够解释部分实验现象. 但这些实验大多在气相条件下完成, 对各种可能富勒烯中间体的表征也仅局限于质谱或相关技术, 由于缺乏直接的结构信息, 更无法进行反应中间体的原位跟踪, 因而对富勒烯形成过程中的许多细节问题仍不明了.

Chuvilin 等人<sup>[60]</sup>利用球差校正透射电子显微技术观察到石墨烯片在高能电子束作用下直接卷曲为富勒烯的过程(图 5). 这一实验为富勒烯的形成过程提供了直接的实验证据, 说明富勒烯的形成无需经过碳原子或其他小碳簇等前驱体, 可从石墨烯片直接翻卷而成. 根据实验现象并结合量化计算, 他们提出富勒烯按“石墨烯道路”(graphene road)生长的具体过程: 在高能电子束作用下, 石墨烯片解离失去部分边缘碳原子, 由此造成悬挂键数目的增加. 为减小悬挂键的数目, 石墨烯片将发生结构重排, 形成含有五元环的石墨片层结构. 五元环的形成减小了悬挂键的数目, 并使石墨烯片发生卷曲, 形成碗状的中间体. 在电子束的持续照射下, 碗状中间体失去开口边缘的部分碳原子, 为满足能量最低要求, 碗状中间体将发生重排以形成更多的五元环, 并使结构进一步卷

曲, 直至形成完全封闭的碳笼结构. 通过 Stone-Wales 转变可以形成含最少相邻五元环的富勒烯异构体.

事实上, 早在上世纪 90 年代就有实验证据表明, 富勒烯可以从石墨直接转变而来, 但这些实验大都未给出相关的形成机制. 如 1992 年 Ugarte 研究发现在电子束作用下, 石墨边缘会发生卷曲, 并提出: 对有限尺寸的石墨碎片而言, 平面结构并不是最稳定的构型<sup>[61]</sup>. 随后 Fuller 进一步研究发现, 在电子束照射下石墨的(0001)面会发生脱落, 并产生结构弯曲, 直至形成封闭的不规则笼状结构<sup>[62]</sup>. 1994 年我们<sup>[63]</sup>以脉冲激光在高真空中溅射不同取向的单晶态高定向热解石墨(HOPG)、多晶态石墨及玻璃态碳等碳材料, 通过比较产生的碳团簇飞行时间质谱时发现, 当入射激光束垂直于 HOPG 的(0001)晶面(即六元环平面)时, 所产生的正离子主要是  $C_{60}^+$  和  $C_{70}^+$ , 而当入射激光束与该晶面平行时, 则在质谱中观察不到  $C_{60}^+$  及其他富勒烯的质谱信号. 这些实验结果说明,  $C_{60}$  的产生与石墨样品的晶面及取向密切相关, 富勒烯的形成可能是由石墨的六元环平面经过键的断裂和若干碳原子的解离直接翻卷而成. 由于普通石墨的晶面取向是无序的, 只有很少一部分晶面垂直于入射激光束, 所以当对普通石墨进行激光溅射实验时, 只能检测到少量的  $C_{60}$  和  $C_{70}$  信号. 从其他不含六元环的碳材料如玻璃态碳出发, 则完全检测不到  $C_{60}$  及其他富勒烯的质谱信号.

## 2.3 “先上后下”(size-up/size-down)生长形成富勒烯

除  $C_{60}$  和  $C_{70}$  外, 在石墨激光蒸发实验中还发现有大量含碳数极高的碳簇  $C_n(n > 200)$ , 这些碳簇也都具有封闭碳笼结构, 被称为“巨富勒烯”<sup>[24, 64]</sup>. 研究发现, 这些巨富勒烯在光分解的条件下能逐步失去  $C_2$  单元, 并按“收缩-包裹”(shrink-wrap)机制形成更小的富勒烯<sup>[24, 28, 65]</sup>. 这些实验现象显然支持富勒烯“先上后下”的生长方式, 即碳原子和其他小碳簇聚集形成巨富勒烯, 巨富勒烯在高温或光分解的条件下失去  $C_2$  单元, 并收缩形成  $C_{60}$  等富勒烯.

Irle 等人<sup>[66-70]</sup>利用分子动力学模拟对偏离热力学平衡状态下碳原子蒸汽中  $C_{60}$ 、 $C_{70}$  等富勒烯的形成过程进行研究, 也给出了支持富勒烯“先上后下”生长的理论证据. 他们认为富勒烯的形成遵循“巨富勒

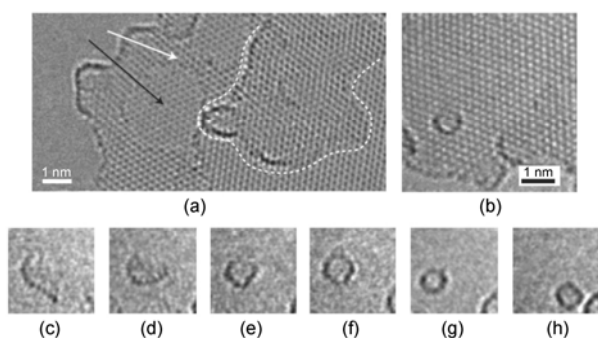


图5 透射电子显微镜观察到的石墨烯片翻卷为富勒烯的过程<sup>[60]</sup>

烯收缩道路”,具体包含两步:第一步是“长大”(size-up)过程.高温(2000 K)混沌状态下, $C_2$ 基团聚集形成多块碳链,多块碳链发生扭曲并相互结合形成包含五元环和六元环的多环结构,经过碳链和碳环间的融合反应或  $C_2$  加成反应,这些多环结构越长越大,并最终卷曲形成缺陷巨富勒烯(不完全闭合或碳笼上连有碳链).第二步是“变小”(size-down)过程.处于振动激发态的缺陷巨富勒烯在高温(3000 K)退火条件下剥离多余碳链,并逐步失去  $C_2$  单元,最终“收缩-包裹”为结构完美的  $C_{60}$  等富勒烯.

从某种意义上说,这种“先上后下”的富勒烯形成过程可以看成是“自下而上”和“自上而下”结合生长形成富勒烯的过程: $C_2$  基团“自下而上”聚集形成巨富勒烯,其形成过程涉及“团队路线”、“五元环道路”和“环融合和重构道路”;处于高振动激发态的巨富勒烯“自上而下”逐渐“收缩-包裹”形成更小的碳笼.与后两者相比,这种“先上后下”的富勒烯生长机制包含了富勒烯形成过程中出现的各种实验现象和可能机制-高温、 $C_2$  基团、多块碳链、巨富勒烯、“收缩-包裹”、“团队路线”、“五元环道路”、“环融合和重构道路”,因而从理论上更系统地说明了富勒烯的形成过程.

Huang 等人<sup>[71]</sup>通过原位高分辨透射电子显微镜观察到多壁碳纳米管内巨富勒烯  $C_{1100}$  和  $C_{1300}$  的逐步收缩过程,首次从实验上证明了 Smalley 的“收缩-包裹”机制和 Irlle 的“巨富勒烯收缩”道路.然而,对热力学上更为稳定的巨富勒烯在高温下失去  $C_2$  单元,并收缩为  $C_{60}$  等富勒烯的驱动力问题,这些理论和实验都没给出足够的解释,Curl 等<sup>[72]</sup>认为富勒烯之间的  $C_2$  交换反应很可能是“巨富勒烯收缩”生长形成  $C_{60}$  等富勒烯的驱动力.

### 3 总结

富勒烯的形成机理多年来一直是富勒烯研究的焦点问题,科学家们设计了大量的实验和理论计算来探索富勒烯的形成过程,并提出了各种模型和可能机理,这些机理在解释实验现象时各有千秋,但又或多或少都存在与事实相悖的地方.

富勒烯的“自下而上”形成过程长时间以来都为人们所普遍接受,根据这一机理,通过对反应装置的各项参数进行调整和优化,人们已经合成并分离得到了大量富勒烯新结构,大大促进了富勒烯科学的

发展.但是,这一机理仍然存在不完善或与事实不相符的地方,如,“五元环道路”所预测的碗状石墨碎片(特别是大于 20 个碳原子的较大碎片)始终不曾为实验所发现,理论计算也表明这些结构在能量上是不利的;“环融合和重构道路”尽管得到科学界更多的认可,由 18、24 和 30 个碳原子组成的碳环都已为实验证明能直接聚合形成富勒烯  $C_{60}$  或  $C_{70}$ ,然而,对环融合或重构至富勒烯过程中可能存在的中间产物同样也缺乏足够的实验证据;“富勒烯道路”较好地解释了富勒烯碳笼的再生长过程,但却不能解释内嵌金属富勒烯的形成.此外,通过石墨激光蒸发或石墨电弧放电等方法合成得到的往往是多种富勒烯的混合物,各种产物的含量也参差不齐,说明这些富勒烯或其中间体的形成是一个具有一定几率的过程,今后研究的重点应该集中在对实验装置各项参数(包括石墨电极的间距、电源的种类和输出功率、惰性气体的种类和压力、碳棒的尺寸和形状等)的精细调整和优化上,以期进一步提高富勒烯的产率,并发现更多的富勒烯新结构.“自上而下”生长形成富勒烯机理中,由石墨棒直接卷曲形成富勒烯的实验虽然为富勒烯的形成过程提供了直接的实验证据,但电子显微镜下观察到的是十分局部的实验现象,其实验条件也与石墨激光蒸发和电弧放电大相径庭,不足以说明富勒烯在这些条件下的形成过程.相比之下,理论上预测的“先上后下”机理涉及富勒烯形成过程的各种实验现象和可能机制,因而在理论上能够较系统地解释富勒烯的形成,但这一机理显得过于笼统和复杂,仍然需要更多的实验证据.

可以说,至今还没有一种理论得到实验事实的完全证明并被普遍接受,要打开这扇“球门”,确定富勒烯形成机理的关键在于反应中间体的捕获和表征.然而,这些反应中间体必然十分活泼和不稳定,因此才有可能继续生长形成稳定的  $C_{60}$  等富勒烯,由此也造成了相关研究的难度.科学家们在捕获中间体方面做了许多积极有意义的尝试,如在合成反应的气氛中引入捕获试剂(如  $NCCN$ ,  $Cl_2$ , 甲醇,丙烯等)试图稳定各种亚稳态的中间体<sup>[73-75]</sup>,但是这些研究所表征的产物大多含碳原子数较少,而且没有观察到  $C_{60}$  等富勒烯,说明外来原子的引入影响了富勒烯的形成,因而对确定富勒烯的形成机理作用不大.早在上世纪 80 年代我们就开始了富勒烯的形成研究,发展了多种形成和研究富勒烯的方法.特别是通过在

石墨电弧放电过程中引入  $\text{CCl}_4$  等活性物质, 我们已经成功捕获、分离并表征得到一系列  $\text{C}_{50}\sim\text{C}_{78}$  的非 IPR 富勒烯<sup>[54-58]</sup>. 这些非 IPR 富勒烯虽然在结构上不稳定, 但在富勒烯研究中却具有重要的作用, 它们很可能是  $\text{C}_{60}$  等 IPR 富勒烯生长过程中的重要前驱体或中间

产物, 对他们结构和性质的研究对人们正确认识富勒烯的形成过程具有重要的指导意义.

总之, 富勒烯的形成过程仍旧是一个值得推敲和争论的问题, 要解开富勒烯形成的神秘面纱还有待于更充分的实验和理论研究.

**致谢** 本工作得到国家重点基础研究发展计划(973)项目(2007CB815300)、国家自然科学基金(21031004, 21171140)和创新研究群体项目基金(21021061)资助, 特此致谢.

## 参考文献

- Kroto HW, Heath JR, O'Brien SC, Curl RF, Smalley RE.  $\text{C}_{60}$ : Buckminsterfullerene. *Nature*, 1985, 318(6042): 162-163
- Kratschmer W, Lamb LD, Fostiropoulos K, Huffman DR. Solid  $\text{C}_{60}$ : A new form of carbon. *Nature*, 1990, 347(6291): 354-358
- Sariciftci NS, Smilowitz L, Heeger AJ, Wudl F. Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene. *Science*, 1992, 258(5087): 1474-1476
- Yu G, Gao J, Hummelen JC, Wudl F, Heeger AJ. Polymer photovoltaic cells: Enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions. *Science*, 1995, 270(5243): 1789-1791
- Heliatek sets new world record efficiency of 10.7% for its organic tandem cell. <http://www.heliatek.com/?p=1923&lang=en>. 2012-04-01
- Material from Sumitomo Chemical Employed in UCLA's Tandem Polymer Photovoltaic Cell achieving power conversion efficiency of 10.6%. <http://www.sumitomo-chem.co.jp/english/newsreleases/docs/20120214e.pdf>. 2012-04-01
- Cagle DW, Alford JM, Tien J, Wilson LJ. Gadolinium-containing fullerenes for MRI contrast agent applications. *Proc Electrochem Soc*, 1997, 97-14 (Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials): 361-368
- Mikawa M, Kato H, Okumura M, Narazaki M, Kanazawa Y, Miwa N, Shinohara H. Paramagnetic water-soluble metallofullerenes having the highest relaxivity for MRI contrast agents. *Bioconjugate Chem*, 2001, 12(4): 510-514
- Shu C-Y, Gan L-H, Wang C-R, Pei X-L, Han H-B. Synthesis and characterization of a new water-soluble endohedral metallofullerene for MRI contrast agents. *Carbon*, 2006, 44(3): 496-500
- Haddon RC, Hebard AF, Rosseinsky MJ, Murphy DW, Duclos SJ, Lyons KB, Miller B, Rosamilia JM, Fleming RM, Kortan AR, Glarum SH, Makhija AV, Muller AJ, Eick RR, Zahurak SM, Tycko R, Dabbagh G, Thiel FA. Conducting films of  $\text{C}_{60}$  and  $\text{C}_{70}$  by alkali-metal doping. *Nature*, 1991, 350(6316): 320-322
- Hebard AF, Rosseinsky MJ, Haddon RC, Murphy DW, Glarum SH, Palstra TTM, Ramirez AP, Kortan AR. Superconductivity at 18 K in potassium-doped fullerene ( $\text{C}_{60}$ ). *Nature*, 1991, 350(6319): 600-601
- Kroto HW. The stability of the fullerenes  $\text{C}_n$ , with  $n = 24, 28, 32, 36, 50, 60$  and  $70$ . *Nature*, 1987, 329(6139): 529-531
- 邓顺柳, 谢素原. 富勒烯合成化学研究进展. *化学进展*, 2011, 23(1): 53-64
- 邓顺柳, 谭元植, 谢素原, 黄荣彬, 郑兰荪. 富勒烯新结构研究进展. *厦门大学学报(自然科学版)*, 2011, 50(2): 293-304
- Deng SL, Tan YZ, Xie SY. In: *Modern Inorganic Synthetic Chemistry*. Eds. Xu RR, Pang WQ, Huo QS. 2011. 249-267. Elsevier
- Haufler RE, Conceicao J, Chibante LPF, Chai Y, Byrne NE, Flanagan S, Haley MM, O'Brien SC, Pan C, Xiao Z, Billups WE, Ciufolini MA, Hauge RH, Margrave JL, Wilson LJ, Curl RF, Smalley RE. Efficient production of  $\text{C}_{60}$  (buckminsterfullerene),  $\text{C}_{60}\text{H}_{36}$ , and the solvated buckide ion. *J Phys Chem*, 1990, 94(24): 8634-8636
- Howard JB, McKinnon JT, Makarovskiy Y, Lafleur AL, Johnson ME. Fullerenes  $\text{C}_{60}$  and  $\text{C}_{70}$  in flames. *Nature*, 1991, 352(6331): 139-141
- Boorum MM, Vasil'ev YV, Drewello T, Scott LT. Groundwork for a rational synthesis of  $\text{C}_{60}$ : Cyclodehydrogenation of a  $\text{C}_{60}\text{H}_{30}$  polyarene. *Science*, 2001, 294(5543): 828-831
- Scott LT, Boorum MM, McMahon BJ, Hagen S, Mack J, Blank J, Wegner H, de Meijere A. A rational chemical synthesis of  $\text{C}_{60}$ . *Science*, 2002, 295(5559): 1500-1503
- Meijer G, Bethune DS. Laser deposition of carbon clusters on surfaces: A new approach to the study of fullerenes. *J Chem Phys*, 1990, 93(11): 7800-7802
- Yannoni CS, Bernier PP, Bethune DS, Meijer G, Salem JR. NMR determination of the bond lengths in  $\text{C}_{60}$ . *J Am Chem Soc*, 1991, 113(8): 3190-3192
- Hawkins JM, Meyer A, Loren S, Nunlist R. Statistical incorporation of carbon-13  $^{13}\text{C}_2$  units into  $\text{C}_{60}$  (buckminsterfullerene). *J Am Chem*



- Soc*, 1991, 113(24): 9394–9395
- 23 Ebbesen TW, Tabuchi J, Tanigaki K. The mechanistics of fullerene formation. *Chem Phys Lett*, 1992, 191(3–4): 336–338
- 24 Smalley RE. Self-assembly of the fullerenes. *Acc Chem Res*, 1992, 25(3): 98–105
- 25 Goroff NS. Mechanism of fullerene formation. *Acc Chem Res*, 1996, 29(2): 77–83
- 26 Zhang QL, O'Brien SC, Heath JR, Liu Y, Curl RF, Kroto HW, Smalley RE. Reactivity of large carbon clusters: Spheroidal carbon shells and their possible relevance to the formation and morphology of soot. *J Phys Chem*, 1986, 90(4): 525–528
- 27 Haufler RE, Chai Y, Chibante LPF, Conceicao J, Jin C, Wang LS, Maruyama S, Smalley RE. Carbon-arc generation of carbon sixty-atom molecules. *Mater Res Soc Symp Proc*, 1991, 206(Clusters Cluster-Assem. Mater.): 627–637
- 28 Curl RF, Smalley RE. Fullerenes. *Sci American*, 1991, 265(4): 54–63
- 29 von Helden G, Gotts NG, Bowers MT. Experimental evidence for the formation of fullerenes by collisional heating of carbon rings in the gas phase. *Nature*, 1993, 363(6424): 60–63
- 30 Hunter J, Fye J, Jarrold MF. Annealing  $C_{60}^+$ : Synthesis of fullerenes and large carbon rings. *Science*, 1993, 260(5109): 784–786
- 31 Hunter JM, Fye JL, Roskamp EJ, Jarrold MF. Annealing carbon cluster ions: A mechanism for fullerene synthesis. *J Phys Chem*, 1994, 98(7): 1810–1818
- 32 Heath JR. Synthesis of  $C_{60}$  from small carbon clusters. A model based on experiment and theory. *ACS Symp Ser*, 1992, 481(Fullerenes): 1–23
- 33 Von Helden G, Hsu M T, Kemper P R, Bowers M T. Structures of carbon cluster ions from 3 to 60 atoms: Linears to rings to fullerenes. *J Chem Phys*, 1991, 95(5): 3835–3837
- 34 Von Helden G, Kemper PR, Gotts NG, Bowers MT. Isomers of small carbon cluster anions: linear chains with up to 20 atoms. *Science*, 1993, 259(5099): 1300–1302
- 35 van Helden G, Gotts NG, Palke WE, Bowers MT. Structures and energies of small carbon clusters: what experiment and theory have to say about  $C_8^+$ ,  $C_9^+$  and  $C_{10}^+$ . *Int J Mass Spectrom Ion Processes*, 1994, 138: 33–48
- 36 von Helden G, Hsu MT, Gotts NG, Kemper PR, Bowers MT. Do small fullerenes exist only on the computer? Experimental results on  $C_{20}$  and  $C_{24}$  carbon cluster monopositive and mononegative ions. *Chem Phys Lett*, 1993, 204(1–2): 15–22
- 37 von Helden G, Hsu MT, Gotts N, Bowers MT. Carbon cluster cations with up to 84 atoms: Structures, formation mechanism, and reactivity. *J Phys Chem*, 1993, 97(31): 8182–8192
- 38 Scuseria GE. The equilibrium structure of the carbon seventy-atom molecule. An *ab initio* Hartree-Fock study. *Chem Phys Lett*, 1991, 180(5): 451–456
- 39 Dunlap BI, Brenner DW, Mintmire JW, Mowrey RC, White CT. Local density functional electronic structures of three stable icosahedral fullerenes. *J Phys Chem*, 1991, 95(22): 8737–8741
- 40 Fowler PW. How unusual is the sixty-atom carbon cluster ( $C_{60}$ ) footballene? Magic numbers for carbon clusters. *Chem Phys Lett*, 1986, 131(6): 444–450
- 41 Xie S-Y, Huang R-B, Yu L-J, Ding J, Zheng L-S. Microwave synthesis of fullerenes from chloroform. *Appl Phys Lett*, 1999, 75(18): 2764–2766
- 42 Xie S-Y, Huang R-B, Deng S-L, Yu L-J, Zheng L-S. Synthesis, separation, and characterization of fullerenes and their chlorinated fragments in the glow discharge reaction of chloroform. *J Phys Chem B*, 2001, 105(9): 1734–1738
- 43 Xie S-Y, Huang R-B, Chen L-H, Huang W-J, Zheng L-S. Glow discharge synthesis and molecular structures of perchlorofluoranthene and other perchlorinated fragments of buckminsterfullerene. *Chem Commun*, 1998, 18: 2045–2046
- 44 Xie S-Y, Huang R-B, Ding J, Yu L-J, Wang Y-H, Zheng L-S. Formation of buckminsterfullerene and its perchlorinated fragments by laser ablation of perchloroacenaphthylene. *J Phys Chem A*, 2000, 104(31): 7161–7164
- 45 Weng Q-H, He Q, Sun D, Huang H-Y, Xie S-Y, Lu X, Huang R-B, Zheng L-S. Separation and characterization of  $C_{70}(C_{14}H_{10})$  and  $C_{70}(C_5H_6)$  from an acetylene-benzene-oxygen flame. *J Phys Chem C*, 2011, 115(22): 11016–11022
- 46 Raghavachari K, Zhang B, Pople JA, Johnson BG, Gill PMW. Isomers of  $C_{24}$ . Density functional studies including gradient corrections. *Chem Phys Lett*, 1994, 220(6): 385–390
- 47 Rubin Y, Kahr M, Knobler CB, Diederich F, Wilkins CL. The higher oxides of carbon  $C_{8n}O_{2n}$  ( $n = 3–5$ ): synthesis, characterization, and X-ray crystal structure. Formation of cyclo[n]carbon ions  $C_n^+$  ( $n = 18, 24$ ),  $C_n^-$  ( $n = 18, 24, 30$ ), and higher carbon ions including  $C_{60}^+$  in laser desorption Fourier transform mass spectrometric experiments. *J Am Chem Soc*, 1991, 113(2): 495–500
- 48 McElvany SW, Ross MM, Goroff NS, Diederich F. Cyclocarbon coalescence: Mechanisms for tailor-made fullerene formation. *Science*, 1993, 259(5101): 1594–1596

- 49 Kroto HW, Walton DRM. In: *Carbocyclic Cage Compounds: Chemistry and Applications*. Eds. Osawa E, Yonemitsu O. 1992. 91–100. New York: Wiley VCH
- 50 von Helden G, Gotts NG, Bowers MT. Annealing of carbon cluster cations: rings to rings and rings to fullerenes. *J Am Chem Soc*, 1993, 115(10): 4363–4364
- 51 Hunter JM, Fye JL, Jarrold MF. Annealing and dissociation of carbon rings. *J Chem Phys*, 1993, 99(3): 1785–1795
- 52 Hunter J, Fye J, Jarrold MF. Carbon rings. *J Phys Chem*, 1993, 97(14): 3460–3462
- 53 Stone AJ, Wales DJ. Theoretical studies of icosahedral footballene sixty-carbon-atom molecules and some related species. *Chem Phys Lett*, 1986, 128(5-6): 501–503
- 54 Xie SY, Gao F, Lu X, Huang RB, Wang CR, Zhang X, Liu ML, Deng SL, Zheng LS. Capturing the labile fullerene 50 as  $C_{50}Cl_{10}$ . *Science*, 2004, 304(5671): 699–699
- 55 Tan YZ, Liao ZJ, Qian ZZ, Chen RT, Wu X, Liang H, Han X, Zhu F, Zhou SJ, Zheng ZP, Lu X, Xie SY, Huang RB, Zheng LS. Two I(h)-symmetry-breaking  $C(60)$  isomers stabilized by chlorination. *Nat Mater*, 2008, 7(10): 790–794
- 56 Tan YZ, Xie SY, Huang RB, Zheng LS. The stabilization of fused-pentagon fullerene molecules. *Nat Chem*, 2009, 1(6): 450–460
- 57 Tan YZ, Li J, Zhu F, Han X, Jiang WS, Huang RB, Zheng ZP, Qian ZZ, Chen RT, Liao ZJ, Xie SY, Lu X, Zheng LS. Chlorofullerenes featuring triple sequentially fused pentagons. *Nat Chem*, 2010, 2(4): 269–273
- 58 Tan YZ, Chen RT, Liao ZJ, Li J, Zhu F, Lu X, Xie SY, Huang RB, Zheng LS. Carbon arc production of heptagon-containing fullerene 68. *Nat Commun*, 2011, 2: doi: 10.1038/ncomms1431
- 59 Dunk Paul W, Kaiser Nathan K, Hendrickson Christopher L, Quinn John P, Ewels Christopher P, Nakanishi Y, Sasaki Y, Shinohara H, Marshall Alan G, Kroto Harold W. Closed network growth of fullerenes. *Nat Commun*, 2012, 3(855): DOI: 10.1038/ncomms1853
- 60 Chuvilin A, Kaiser U, Bichoutskaia E, Besley NA, Khlobystov AN. Direct transformation of graphene to fullerene. *Nat Chem*, 2010, 2(6): 450–453
- 61 Ugarte D. Curling and closure of graphitic networks under electron-beam irradiation. *Nature*, 1992, 359(6397): 707–709
- 62 Fuller T, Banhart F. *In situ* observation of the formation and stability of single fullerene molecules under electron irradiation. *Chem Phys Lett*, 1996, 254(5,6): 372–378
- 63 Xie Z-X, Liu Z-Y, Wang C-R, Lin F-C, Huang R-B, Zheng L-S. Dependence of  $C_{60}$  formation on orientation of graphite lattice plane. *J Phys Chem*, 1994, 98(51): 13440–13442
- 64 Kroto H.  $C_{60}$ , fullerenes, giant fullerenes, and soot. *Pure Appl Chem*, 1990, 62(3): 407–415
- 65 O'Brien SC, Heath JR, Curl RF, Smalley RE. Photophysics of buckminsterfullerene and other carbon cluster ions. *J Chem Phys*, 1988, 88(1): 220–230
- 66 Irle S, Zheng G, Elstner M, Morokuma K. From  $C_2$  molecules to self-assembled fullerenes in quantum chemical molecular dynamics. *Nano Lett*, 2003, 3(12): 1657–1664
- 67 Irle S, Zheng G, Wang Z, Morokuma K. The  $C_{60}$  formation puzzle "Solved": QM/MD simulations reveal the shrinking hot giant road of the dynamic fullerene self-assembly mechanism. *J Phys Chem B*, 2006, 110(30): 14531–14545
- 68 Zheng G, Wang Z, Irle S, Morokuma K. Quantum chemical molecular dynamics study of "Shrinking" of hot giant fullerenes. *J Nanosci Nanotechnol*, 2007, 7(4/5): 1662–1669
- 69 Zheng G, Irle S, Morokuma K. Towards formation of buckminsterfullerene  $C_{60}$  in quantum chemical molecular dynamics. *J Chem Phys*, 2005, 122(1): 014708/014701–014708/014707
- 70 Saha B, Irle S, Morokuma K. Hot giant fullerenes eject and capture  $C_2$  molecules: QM/MD simulations with constant density. *J Phys Chem C*, 2011, 115(46): 22707–22716
- 71 Huang JY, Ding F, Jiao K, Yakobson BI. Real time microscopy, kinetics, and mechanism of giant fullerene evaporation. *Phys Rev Lett*, 2007, 99(17): 175503/175501–175503/175504
- 72 Curl RF, Lee MK, Scuseria GE.  $C_{60}$  Buckminsterfullerene high yields unraveled. *J Phys Chem A*, 2008, 112(46): 11951–11955
- 73 Groesser T, Hirsch A. Dicyanopolynes: New rodlike molecules from carbon plasma. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1993, 32(9): 1340–1342
- 74 Chang TM, Naim A, Ahmed SN, Goodloe G, Shevlin PB. On the mechanism of fullerene formation. Trapping of some possible intermediates. *J Am Chem Soc*, 1992, 114(19): 7603–7604
- 75 Schwarz H. Mechanism of fullerene formation. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1993, 32(10): 1412–1415

## The formation mechanism of fullerene

DENG ShunLiu<sup>1\*</sup>, XIE SuYuan<sup>1,2</sup>, HUANG RonBin<sup>1</sup>, ZHENG LanSun<sup>1,2</sup>

1 Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China

2 State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces; Xiamen University, Xiamen 361005, China

\*Corresponding author (email: sldeng@xmu.edu.cn)

**Abstract:** Although tremendous advances in fullerene sciences have been achieved since the first discovery of fullerene in the middle of 1980', the formation of these all-carbon cages still remains a mystery. Based on available experimental and computational evidences, some interpretations responsible for fullerene formation have been suggested in literatures. Most of them can be classified as bottom-up, top-down or size-up/size-down models. Suffering from limitation of powerful evidences, however, most of them still require validation. Herein we review the most important hypothetic fullerene formation models that have been proposed to date.

**Keywords:** fullerenes, C<sub>60</sub>, formation mechanism, pentagon road, fullerene road, ring coalescence and annealing