科技文化:專論

分子拓撲學的出現

碳60及相關結構的奇妙新世界

● 徐文光

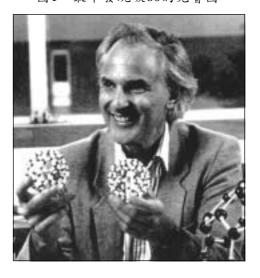
一 歷史回顧

1985年,於美國萊斯大學 (University of Rice) 訪問的克魯圖 (H.W. Kroto) 與他的同事們利用激光撞擊石墨的方法發現了碳60這種新穎的籠狀分子。但對於克魯圖而言,其後五年卻是他學術生涯中最艱困的時刻。因為碳60的訊號在飛行時間質譜中雖然強而明顯,但因無法大量合成此種分子,故分析工作無法進行。他到處奔波,極力尋找贊助經費,以求在英國瑟息斯大學 (University of Sussex) 建立實驗設備,做進一步的研究。但保守的英國學界對碳60反應冷淡,就連偌大的歐洲竟亦少有人重視這項發現,使他一度有意放棄這項工作。

儘管如此,碳60的基本理論,例如電子結構、熱力學穩定性、化學反應、結晶構造等研究在這五年中已經大體底定,其中以愛塞特大學(University of

Exeter)的浮勒 (P.W. Fowler) 貢獻最大。他提出了一個至今被視為典範的異構體原則 (isomer law),用以解釋碳素籠狀分子 (fullerenes) 能穩定存在的幾何因素。至於美國,則較少經費困擾,因此萊斯大學的史莫利 (R.E. Smalley) 能網羅精英,他的研究組因而漸漸居於領導地位。亞洲地區對碳60的研究起步較晚,但卻有驚人表現。例如日本的NEC研究組幾乎囊括1991-93年間對碳蔟 (carbon cluster) 另一結構系列,即碳微管 (carbon nanotube) 研究的重大突破與貢獻。至

圖1 最早發現碳60的克魯圖



於台灣,碳60的研究直到1992年方才有台灣大學化學系的牟中原、陸天堯等人 投入。

1990年,德國的克拉舒末(W. Krätschmer)和美國的哈夫曼(Donald Hoffman) 用簡單的電熱阻石墨裝置第一次大量合成碳60及碳70等分子, 這才真 正開啟了碳籠分子科學的大門,隨之而來的分析工作、合成方式、有機反應及 應用科學都如雨後春筍般冒頭。這樣,一個奇妙的新世界——分子拓撲學的世 界,就在無限驚訝的科學家眼前展開了①。

二 一日千里的進展

一旦碳60和相關分子可以大量合成,它就頓時成為研究焦點。在許多工作 者日夜不懈的努力之下,短短數年之內各方面的研究就獲得了驚人進展。首 先,是其電磁和熱力學性質的闡明。

1991年,貝爾實驗室利用鉀對碳60作化學計量塗布反應 (stoich isometric doping),發現碳60具有超導性。它因而成為第一種超導的,並且是以范德 瓦耳斯力 (Van der Waals force) 來維繫晶格的有機分子②。同時,碳60衍生物 C_{60} -TDAE $[C_2N_4(CH_3)_8]$ 的磁性也發現了③。跟着,在1993年,發現碳60在不同 溶劑中表現出不規則的溫度依存溶解性④,以及它只具固態結晶相及氣相,缺少 液相這一有類於碘的特殊現象⑤。

其次,碳60的自然界存在也被廣泛注意。1991年麻省理工學院的侯活(Jack B. Howard) 在碳氫化合物燃燒中發現碳60訊號®,從而推測它可能早已在地球 自然環境中,通過閃電、森林火災等產生。1993年亞利桑那州立大學的布什克 (P.R. Buseck) 及德國的德里 (Terry K. Daly) 在閃熔砂 (fulgurite) 中找到碳60 ⑦, 並認為是因岩石受到電擊而形成。1994年,萊斯研究組的海曼 (Dieter Heymann) 在地殼白堊紀第三層 (Cretaceous-tertiary) 找到了碳60®,從而證實它存在於地球 早期年代的假説。地殼中若有碳60,則星際物質也可能有。果然,到1994年, 美國太空總署 (NASA) 在修補因受星際物質撞擊而損毀的太空船外殼時,發現 了碳60的迹象⑨。同年,荷蘭的佛因(B.H. Foing)對七個星球的近紅外線光譜分 析顯示,其中兩個星體的擴散氣體譜帶具有碳60的訊號⑩。如此,碳60存在於宇 宙的推論也得到證實了。

與此同時,含有其他元素的碳籠分子也發現了。早在1991年,史莫利的研 究組便成功地以激光激發含鑭元素的石墨,並發現鑭原子被包覆在碳殼中,形 成所謂包覆碳籠 (endohedral fullerene) La@C60及La@C82, 其中以La@C82訊號最 為突顯而且穩定,原因可能是鑭原子與碳殼之間發生電荷轉移,使原先具非封 閉式電子結構的碳82因接受鑭原子的電子而形成封閉結構。其實在1988年他已 經偵測到K⁺@C60, 並且使用激光脈衝以每次從碳殼上剝解兩個碳原子的方式證 明鉀離子並非附在碳殼外部,而是包覆其中間⑪。1992年,賓夕凡尼亞州立大學

的古歐(B.C. Guo) 合成金屬性碳籠分子(metallo-fullerene) Ti₈C₂₀⑫,亦即用8個 **鈦原子取代碳20中的8個碳原子,而仍然保持封閉球殼的構造。自此以後,化學** 家開始陸續尋找其他非碳元素,例如氦、硼元素等,用以取代碳殼中的碳原 子,從而製造出一系列的雜構籠狀分子(hetero fullerene)。

碳微管和相關結構 =

封閉的、形狀近乎球面或橢球面的籠狀分子並非唯一的立體碳結構。1991 年,日本NEC的飯島澄男(Sumio Iijima)在製造碳60的石墨電熱阻反應器碳負極

上的碳積澱內,首次找到一種多層管狀碳結構,即所謂碳微 管 (carbon nanotube) (圖2) ③。這種碳微管不同於以往的碳 纖維 (carbon fiber) 及碳微絲 (carbon filament) , 它除了尺寸 微小外,其力學性質、電子結構都有顯著不同。根據目前研 究,碳微管比傳統碳纖維具有更強的力學性質,因而適合複 合材料的開發。

1993年,飯島澄男與IBM實驗室幾乎在同一時間分別用

鐵及鈷當觸媒,在氣相中合成單層碳微管 (即管壁由單層原子構成) @。同年NEC的 P.M. Ajayan成功地將少量鉛氧化物注入部 份微管內®。隨後其他金屬化合物如碳化 鉭(TaC)、銅氧化物等也分別被注入碳 微管內。這種填充微管(encapsulated nanotube)的合成,為它在電子材料領域的

開發打下了基礎。1993-94年分別來自香港和台灣的張燦清及 Y.K. Chen於牛津大學用二氧化碳及硝酸將碳微管的兩端打 開,並填入鎳氧化物(NiO),從而又開發了另一種新技術®。

1992年,倫敦大學的馬凱 (Alan Mackay) 及墨西哥的漢伯 特 (T. Humberto) 發現碳灰 (carbon soot) 中可能存在由五、六、 七、八個碳原子連環所組成的負曲率碳結構(圖3)。這是除了

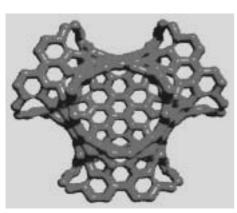
五、六連環以外,七、八連環第一次被引進彎曲碳結構 中,而且能保持結構穩定性。1994年,我本人發現具 有彎角的折曲微管(圖4)。本來筆直的碳管之所

> 七連環以配對方式並以相對位置出現, 因而使直線微管在這五、七配對的位 置上變更方向。同時,微管的電子結 構在彎角處也發生極大變化。理論

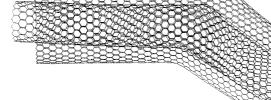
以會出現30°彎角,乃是由於管壁上的五、

圖2 碳微管

圖3 負曲率碳結構



折曲碳微管 圖 4



上,碳微管的電子 結構取決於管 直徑及螺旋性 (helicity) (即管壁 上碳-碳鍵方向與 管軸方向的夾角)。



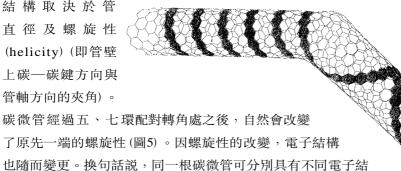
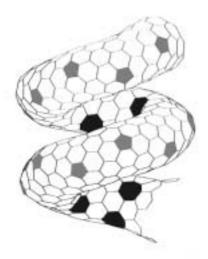


圖6 螺旋微管



五連環結構 二二 全部在螺旋外側 七連環結構 全部在內側

構,例如一端是金屬性,另一 端則可能是半導體或絕緣體。

除此之外,還有形狀更複雜的微管和 碳結構存在。它們的研究,使得原本只是 為抽象數學曲面而發展的拓撲學獲得了現 實意義。1994年,比利時安特衞普大學 (University of Antwerp) 及納密爾大學 (University of Namur) 研究組以鈷作為觸媒 去熱裂解碳氫化合物,從而合成螺旋碳管 (圖6),它的特徵是五連環全部座落在管外 側,七連環全部座落在管內側。日本的 飯島及我們的實驗小組又分別於1992和 1995年意外發現了環狀碳微管,亦即是封 閉的雙壁微管(圖7)。1992年,巴西籍的 猶卡弟 (D. Ugarte) 用30萬伏的電子東在穿

透式電子顯微鏡下(TEM)對一些碳微管及碳微粒作20分鐘輻射,使它們快速變 形,最終成為多層洋葱狀結構(buckyonion)(圖8)。

圖7 環狀(或雙壁)碳微管

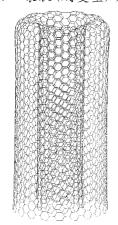


圖8 洋葱狀碳結構



雜構籠狀分子乃是由少量非碳原子取代碳原子所形成的封閉球形構造。其實,其他原子或分子同樣可以組成籠狀或管狀結構。1992年以色列的坦尼 (R. Tenne) 用硫化鎢 (WS₂) 合成類似碳微粒、碳管、碳蔟的封閉式彎曲結構⑰。 這樣,化學家才意識到,類似石墨六連環平面結構的非碳化合物,同樣也可以像碳一樣擺脱古典平面形構。例如氮化硼 (BN)、碳氮化硼 (BxCyNz)、碳化硼 (BC₃)、氮化碳 (CxNy)、硫化鉬 (MoS₂)、氮化鉭 (TaN)等,都可以形成平面六連環結構。1993年,俄亥俄州立大學的漢米爾頓 (Ewan J.M. Hamilton) 便合成類似碳微管但卻非封閉的氮化硼微管結構⑱。1995年,以色列的費爾得曼 (Y. Feldman) 及坦尼用硫化鉬合成管形及球形結構⑲;此後,加州柏克萊的切圖 (A. Zettl) 合成氮化硼微管,我們的實驗組合成碳氮化硼微管。目前只剩下氮化 鉭還未曾被合成類似碳管、碳微粒的封閉結構⑳。

四 立體碳結構的力學

甲 碳籠結構

碳60是異於傳統的有機分子,且被視為碳在石墨與鑽石之外的第三種同素異形體 (allotrope)。事實上,碳60真正迷人之處不單止於它具有完美的足球形對稱,即所謂 I_n對稱,而在於這對稱使碳60表現出不同的電子結構。傳統有機化學將碳鍵分為sp、sp²、sp³、2p 等四種。這四種碳鍵只能構成線性和平面分子(sp又名混成軌域鍵結 hybridization)。而碳60卻是球形的彎曲封閉結構,這使古典 sp²碳鍵結(sp²是造成平面分子之主要鍵結,因為sp²的鍵角為120°,正符合平面苯環之內角)必須作某種程度的軌域變形,以符合球面曲率。根據鍵角、鍵能、鍵長之分析,碳60之鍵結乃介於sp²及sp³之間。因此古典分子軌域理論無法精確計算碳60,計算值相對於實驗值總有誤差。

碳60的第二個特徵是其π電子的非域化 (delocalization),即它可以由球面任何一點出發,最終回到原點。古典有機電子論的描述是:為了造成共振效應以求穩定,分子必須形成可供共振效應發生的結構,即共軛結構,以使π電子在此結構上來回運行。十八世紀數學家歐拉 (Euler) 發現,如果要讓由六連環組成之平面彎曲並形成封閉結構,則必須引進十二個五連環。因為一個五連環在六連環平面中可造成60°正曲率。1987年,克魯圖發現,如果這十二個五連環以彼此分離方式座落在球面上,正好可以使碳60形成完美的共軛結構,這就是著名的五連環分離原則。如此,π電子群便可以在碳60表面自由運行,而達到共振效應,浮勒稱之為封閉式電子結構②。

由於這些特性,就產生了一種異於古典有機化學的觀念。既然碳60有如此之高的共振效應(它共有12,500個共振結構,但由於 π 電子可在碳殼上自由運行,故每一個碳原子的電子環境均相同,因此 C^{13} -NMR只顯示出一個訊號),所

以非常穩定。這樣說來,其化學反應特性應類似芳香族而顯得遲鈍。事實卻不 然:碳60反而表現易於有加成反應的烯烴類(alkenes)特徵。這裏突顯了一個新 的化學觀念:所謂穩定性、活潑性、反應性究竟是否牽涉分子的同一個特徵? 説化合物具有穩定性,通常是指它不易自行分解、反應,也就是説它具有較高 能障,周遭物化條件不足以讓它自行越過能障;另一方面,反應性則需視反應 條件而定。所以穩定性與反應性可能應該視為兩種沒有必然關係的性質。

造成碳60既穩定而又易於發生反應的性質之主要因素,是五連環的張力效 應(它是由於五連環之內角不符合sp²的120° 鍵角而產生)。此效應使共軛結構中 的雙鍵喜好座落在六連環內,從而使後者如同苯環一般產生環電效應,這效 應又會令其中的π電子非域化運行受到影響②。故此π電子趨向集中於五連環, 從而使碳60具磁性反應,它的化學反應因而不如芳香族之遲鈍,反而更接近 烯烴。

碳蔟另一個有趣現象是:當碳原子數目由60增加至540時,異構體數量迅速 增加。例如碳60、碳70沒有異構體,碳78有5個異構體,碳84有34個異構體,碳 90有46個異構體。這是因為碳蔟分子愈大,五連環以分離狀態分布在籠面的可 能性不再如碳60、碳70只有一種,而是可以有許多種。同時,巨大碳籠分子 (giant fullerenes) 的穩定性因素也不同於碳60,後者取決於動力學,即電子結 構,前者因尺寸過大,π電子已無法在整個碳殼上作非域化運行,故動力學因 素重要性降低。另一方面,由於巨碳籠分子上的六連環比例增加(五連環仍保持 12個),它因此又回到石墨的熱力學穩定特性。

乙 洋葱碳結構的問題

許多化學家至今仍然弄不清洋葱碳結構的形成機制,以及猶卡弟實驗的真 正意義。克魯圖認為此實驗進一步證明,彎曲結構的有機分子會因內部張力而 使熵值增加,從而造成結構不穩定的這種有機化學傳統觀念必須重新考慮。洋 葱碳結構的出現使他獲得信心去下結論説:對毫微尺度 (nano-scale) 內的六連環 平面石墨結構而言,彎曲結構較平面為穩定;在此尺度內,結構在本質上傾向 於彎曲形態,而這種傾向的根源在於石墨塊邊緣那些造成動力學不穩定的搖擺 活性鍵 (dangling bond)。用他自己的話來說,「平面石墨塊顯然絕不可能完美: 它的邊上一定有搖擺鍵,從而使邊緣縐曲和變形。……在許多人心目中,主 要的障礙是非平面應變,但這需得重新考慮。這一因素為甚麼沒有阻止這一最 完美的非平面分子之形成?」②

丙 碳結構為甚麼彎曲?

其實,克魯圖對於「彎曲碳化學」的總結性看法是有可能會受到實驗挑戰 的。以下我談談自己的看法。

首先,碳60的形成並不是把一張有限尺寸的石墨片捲成球狀,而是用激光或電脈衝把石墨片在高溫中擊成許多碎片,再由這些幾乎是單一碳離子狀態愛的碎片在氣相中彼此快速組合成籠狀分子。許多實驗證明這些碳離子先組成線性分子,再由幾個線性分子彼此頭尾相接形成圓環分子,後者再藉高溫氣相條件相互撞擊形成籠狀分子,整個過程反應時間約10-70毫秒 (msec) ⑤。在整個形成過程中,邊緣搖擺鍵並未有派上用場的機會。仔細觀察碳在不同合成階段的狀態:第一階段是單一碳離子,此階段的碳以sp³、sp²、sp等狀態自由捕捉其他碳離子以形成較大的碳分子群。第二階段是線性分子,碳原子間可以是雙鍵、三鍵結合 (亦即sp²、sp。但不會是sp³,因為那只會導致不規則結構),唯獨線性分子的兩端是所謂的搖擺鍵,但它很快就因兩端迴合成圓環分子而消失。圓環狀碳分子是沒有搖擺鍵的,在下一階段,它們在高溫中相互碰撞形成碳籠分子,這時分子重新排列扮演重要角色。所以,碳籠分子的彎曲形成並非來自於搖擺鍵,而是碳離子在氣相高溫中相互捕捉。史莫利稱此種現象為「自我組合」⑩。

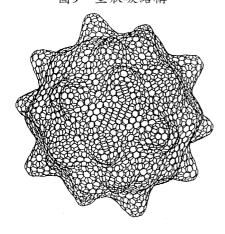
其次,在石墨平面結構中,搖擺鍵也沒有使平面彎曲的傾向,因為搖擺鍵並不是均匀而是散亂地分布在石墨結構中。其實,平面石墨結構的熱力學穩定因素在於唯有平面結構可以生成完美的結晶,例如六面體結晶。

第三,早期從事碳結構研究的學者,例如麻省理工的特塞侯斯(M.S. Dresselhaus)等人也經常在碳纖維或碳黑粒中發現非封閉彎曲結構,但它們並非源於搖擺鍵,而是由加工過程中的內應力以及平面堆積的不完整所造成。

最後,多層洋葱碳結構的形成機制與碳籠分子也不同,洋葱碳結構的形成類似牛頓的泡沫原理 (bubble principle)。因為球形的表面能量小,加上碳結構在30萬電子伏特的能量場中呈現類流體狀 (quasi-fluid),故球形幾何是其最佳選擇。

由以上各點得知,彎曲幾何雖然是碳結構的另一種形態,但其成因卻是因結構而異的。1995年亞利桑那大學華籍科學家周丹在碳微粒樣本中找到了負曲面碳結構分子②,此使原本單純封閉的球面碳結構擴展到更複雜的幾何碳化學,也因此使理論學者開始將拓撲幾何學引進此領域,例如墨西哥的漢伯特便是典

圖9 星狀碳結構



型的一位。1994年NEC的英秀日浦 (Hidefumi Hiura) 更發現組成上述複雜碳結構可能還須引進sp³鍵結,以生成一些連五、六、七、八連環都無法達成之幾何角度@。

1994年的某天,克魯圖拿着一張星狀碳結構模型圖走進辦公室(圖9),並推測此種碳結構可能存在於傳統鑄鐵材料,因為在鑄鐵加工中注入適當比例的碳黑粒子,可使材料加強,此種碳結構便是在加工中受熱及金屬內應力擠壓形成。他微笑對我說:「尋找此碳分子的工作就交給你了。」我當時一臉木然。雖然我相信,由不同基本幾何單位(五、六、七、八連環)以整體組合方式可形成複雜碳結構,但如此精美的星狀分子即使能在於鑄鐵過程中產生,也只純屬偶然,因此存

在機率是很渺茫的。直到今天,我仍然找不到它的蹤迹。

合成技術之開發 Ŧī.

各種特殊立體結構以及它們的分子張力理論雖然引人入勝,但在目前的研 究和開發階段,同樣重要的是合成技術。合成技術可分幾種: (1) 石墨電熱阻裝 置:用於大量合成碳蔟分子、碳微管以及少量包覆籠狀分子。(2)碳氫化合物的 熱裂解:用於合成石墨微管。(3)其他特定技術:用於特殊物理加工或化學反 應,例如碳管的氧化開口法。史莫利的研究組專注於單根碳管應用技術的開 發,他們嘗試用碳微管取代掃描隧道電子顯微鏡(STM)中的原子探針: 。 瑞士 的狄希爾 (Walt de Heer) 用微孔過濾法使碳管整齊排列,並檢測出碳微管比傳統 的鎢材料具有更好的場電子發射性能⑩。

1995年4月,我發現用電解法同樣可以合成碳微管、碳微粒⑩,這是碳結構 第一次經由液相並且在相對低溫下合成。自一百年前法拉第觀察蠟燭燃燒生成 碳黑至今,在液相中合成碳結構分子一直是一項挑戰,我這一發現使石墨熱力 學性質必須重新受到慎重考慮,因為除在極高溫的情況下,石墨的平面堆積構 形極難改變,而我所用的電解法卻只是在攝氏六百度進行。這電解裝置是把固 態離子鹽,如氯化鋰(LiCl)、 溴化鋰(LiBr) 放入正極端的石墨坩鍋,然後在氫 氣中加熱,待離子鹽完全熔解成液狀時,將石墨負極棒插入離子熔液並通電 流,這樣石墨微管及其他碳微粒便從負極端被電解出來。

碳60及其相關碳科學發展至今已經有十年,許多問題逐漸被解決,但自然 有更多未曾解決的重要問題湧現,例如石墨微管的純化問題就是其中之一。若 能有效分離碳微管,則它的實際應用將會很快受到重視。

對稱、平衡與穩定 六

最後,我個人在這領域的研究中深深感覺到自然法則的奇妙:對稱結構經 常被人接受,這可能因為對稱本身對人類視覺能產生吸引力和美感;然而,對 稱並不一定能保證結構穩定。對稱結構雖然可輕易達成力學上的平衡,但自然 界卻另有其平衡原則。碳60是一個完美的對稱結構,碳70至碳540在某種程度上 也具有幾何對稱性。但在高溫合成的碳微管、碳微粒以及龐大的碳蔟異構體, 有70%以上並不具對稱性。如果以物質存在形式的多寡來界定其穩定性(事實 上,這些不規則、不具對稱性的碳結構的化學反應的確相當遲鈍),那麼這些數 量龐大的非對稱性複雜碳結構確實比對稱碳結構穩定。組成這些不規則形狀的 碳結構不僅只有五、六連環,尚有七、八連環及sp³鍵。換句話説,這些由不同 幾何單元整體組合所形成的有機綜合體,可能才是最接近自然界平衡法則的。

註釋

- ① 對碳籠分子發現經過及其構造的一般介紹,見《二十一世紀》**13**,53 (1992年 10月)的專文。
- ② Nature 350, 600, 1991.
- ③ Science 253, 301, 1991.
- ④ Nature 362, 140, 1993.
- ⑤ Nature 365, 425, 1993.
- ® Nature 352, 139, 1991.
- ⑦ Science 259, 1599, 1993.
- ® Science 265, 645, 1994.
- 9 Nature 369, 37, 1994.
- ¹⁰ Nature **369**, 296, 1994.
- ① J. phys. chem., 95, 7564, 1991; Science 242, 1017, 1988.
- ② Science 255, 1411, 1992.
- [®] Nature **354**, 56, 1991.
- [®] Nature **363**, 603, 1993; Nature **363**, 605, 1993.
- [®] Nature **361**, 333, 1993.
- [®] Nature **372**, 159, 1994.
- ① Nature 360, 444, 1992.
- ® Science 260, 659, 1993.
- [®] Science **267**, 222, 1995.
- @ Science 269, 966, 1995.
- ② Nature 329, 529, 1989.
- 2 Nature 363, 685, 1993.
- 3 J. chem. Soc, Dalton trans., 2141, 1992.
- ²⁹ Nature **363**, 60, 1993.
- © Chem. phys Lett. 130, 17, 1986.
- ²⁸ *J. phys. chem.* 1995, **99**, 10694.
- @ Chem. phys. Lett. 238, 286, 1995.
- [®] Nature **367**, 148, 1994.
- ²⁹ Science 269, 1550, 1995.
- 30 Science 270, 1179, 1995.
- ③ Nature 377, 687, 1995.

徐文光 1990年畢業於國立台灣工業技術學院纖維工程技術系。1991-1993年於台灣大學化學系擔任研究助理。1993年10月就讀於英國瑟息斯大學 (University of Sussex) 化學及分子科學研究所。現為博士候選人,研究領域包括複合材料、固態物理、電子顯微鏡技術。