

# 富勒烯和碳纳米管稳定性与形成机理的 图形理论定性研究\*

张聪杰<sup>①②</sup> 曹泽星<sup>①\*\*</sup> 林成德<sup>③</sup> 张乾二<sup>①</sup>

(<sup>①</sup>厦门大学化学系固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005; <sup>②</sup>山西师范大学化学系, 临汾 041004;

<sup>③</sup>厦门大学自动化系, 厦门 361005)

**摘要** 应用图形理论对不同种类碳簇体系的 Kekulé 结构数进行了计算, 并在半经验方法(AM1)和密度泛函理论(DFT)水平上, 讨论了不同种类碳簇的结构与稳定性. 基于 Kekulé 结构计数, C-C $\sigma$  键数, 富勒烯的表面曲率和能量, 对石墨碎片的卷曲行为以及富勒烯的形成机理进行了讨论. 研究表明石墨碎片的卷曲, 一端闭合, 到完全封闭, 可以减少结构中的悬键; 随着新的 C-C $\sigma$  键生成, Kekulé 结构数将急剧地增加, 特别是大的富勒烯和碳纳米管, 这种增加更为显著. 大量 Kekulé 结构间的共振使体系获得显著的共振稳定化能, 稳定具有张力的富勒烯和碳纳米管, 并驱动平面碳簇结构向闭合结构的转化. 对于 Kekulé 结构数相近的碳笼, 表面曲率对曲面结构的稳定性有重要的影响. 把 Kekulé 结构计数和表面曲率结合起来, 可以合理地理解球形笼状富勒烯、闭合纳米管和类“洋葱”型结构等高碳簇在热力学上的稳定性.

**关键词** 碳纳米管 富勒烯 Kekulé 结构数 稳定性

富勒烯的形成机理主要有五元环途径<sup>[1]</sup>, 萘环堆砌模型<sup>[2,3]</sup>, 以及塌陷模型等<sup>[4,5]</sup>. 利用两端加“帽”的分子, Lagow 等人制备了长达 300 个碳原子的长链炔烃, 通过对合成分子的研究, 他们建议螺旋拉链形的碳炔-(C $\equiv$ C-)<sub>m</sub> 可能是形成富勒烯的先驱体. 然而, Brower 等人的气相色谱实验研究发现, 原子数  $n > 20$  的线性碳链分子的丰度非常之小.

石墨在高温下是不稳定的, 在 2600 K 以上时将转变为多形态的碳炔(carbyne)形式, 形成炔烃-(C $\equiv$ C-)<sub>m</sub> 的可能机制如图 1 b-c 键断裂方式所示<sup>[6]</sup>. 气相中, 石墨碎片通常存在很多悬键, 不可能保持平面结构, 将通过卷曲形成新的 C-C 键, 减少悬键, 使体系的能量达到最低<sup>[7]</sup>. 此外, 实验发现较大的偶数碳原子簇 C<sub>n</sub> (40 < n < 80) 相对没有反应活性, 表明它们已经形成了没有悬键的笼状结构<sup>[8]</sup>.

1992 年, 在电子束辐射条件下, Ugarte 观察到了石墨结构的卷曲和闭合行为<sup>[9]</sup>. 最初的产物主要是管状和多面体的颗粒, 随着辐射的增加, 进一步转变为多层类“洋葱”型的结构, 层间距离大约是 0.334 nm. 这些实验结果表明, 富勒烯在碳的气相中是通过消除悬键形成的.

对碳同素异形体的实验观察提出了一些基本的问题, 即, 富勒烯和碳纳米管等曲面(张力)

2003-06-23 收稿, 2003-08-25 收修改稿

\* 国家自然科学基金(批准号: 20173042, 90206038, 20233020 和 20021002)、教育部山西省青年基金(批准号: 20221012)和福建省自然科学基金(A0010001)资助项目

\*\* 联系人, E-mail: zxcao@xmu.edu.cn

结构高稳定性本质? 平面结构卷曲, 戴帽等结构变化的内在驱动力及其规律? 从结构化学的观点看, 石墨, 富勒烯, 碳纳米管都是未饱和的  $\pi$  电子离域体系, 它们的相对稳定性应该和  $\pi$  电子的共轭性质有关. 根据共振论, Kekulé 结构数较多的共轭体系应该更稳定. 如  $C_{60}$  巴基球包含了大量的共振 Kekulé 结构, 所以它是一种相当稳定的结构形式<sup>[10]</sup>. 但是, 最近关于  $C_{60}$  Kekulé 结构计数与稳定性的关系引起了一些争议, 进而发展了一些新的共轭结构计数方法用于稳定性的讨论. 例如 Austin 等人指出, 具有  $I_h$  对称性的  $C_{60}$  不是 Kekulé 结构数最多的结构形式<sup>[11]</sup>, 但它具有最多的 Fries Kekulé 结构, 即所有的六边形包含三个双键, 而五边形没有双键的 Kekulé 结构. 对于二维网状碳结构, Zhu 等人基于共轭圈计数, 对许多平面结构进行了研究.

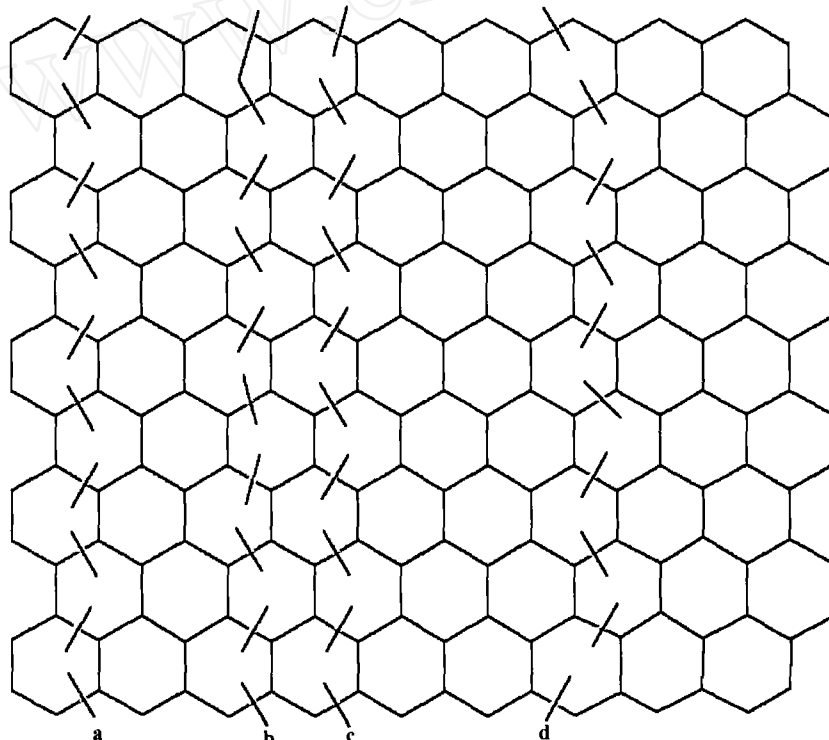


图1 石墨形成碎片的示意图

随着计算机技术的快速发展和量子化学计算方法的不断完善, 量子化学计算能力得到了很大的提高, 可以处理较大的体系. 然而, 对于大的富勒烯和碳纳米管等复杂的碳簇结构, 进行直接的理论计算研究仍然是不可能的. 为了解碳簇不同结构形式的稳定性和构型变化性质, 我们对 Kekulé 结构数与稳定性的关系进行了讨论, 结合曲面结构表面曲率的近似估算, 探讨了富勒烯和碳纳米管的稳定性与可能的形成机理.

## 1 计算方法

Kekulé 结构数可以通过枚举法和公式计算得到. 前者主要是基于图论的方法, 由于随着体系的增大, 计算量急剧增加, 所以此方法不适合计算像富勒烯和碳纳米管这样大的体系. 除了规则的苯环型碳氢分子外, 对一般的曲面碳簇结构, 很难获得一个计算 Kekulé 结构数的解

析公式. 近来, 发展了一种基于 Kasteleyn 概念的有效算法, 可以计算富勒烯和单壁碳纳米管 (SWNT) 等这样大的体系. 本文所有 Kekulé 结构数计算采用厦门大学自动化系林成德教授研究小组开发的“Hex\_Nanotube”程序, 该程序包括了 Kasteleyn 算法、枚举法和公式法.

为了研究曲率对稳定性的影响, 我们定义笼状结构的曲率近似为其体积  $V$  与表面积  $S$  比值, 即  $S/V$ , 曲率的计算采用 AM1 方法优化得到的富勒烯结构. 为了比较不同碳簇结构的稳定性, 在 6-31G\* 基组水平上, 应用 B3LYP 方法对 AM1 优化构型进行了单点能量计算, 所有的电子结构计算采用 GAUSSIAN98 程序<sup>[12]</sup>.

## 2 结果与讨论

在高温和激光气化条件下, 石墨平面结构的断键方式可以有多种. 如图 1 所示, 除了先前建议的 **b-c** 方式外<sup>[6]</sup>, 还有 **a-d** 等其他可能的方式, 产生形式多样的石墨碎片或碳链. 这些碎片作为其他结构的前驱体, 通过卷曲, 戴帽, 闭合等方式得到卷曲结构, 再逐渐转变为更稳定的巨富勒烯 ( $C_n, n > 100$ ) 或碳纳米管等实验上观察到的碳同素异形体<sup>[9]</sup>.

### 2.1 Kekulé 结构数与稳定性

先前关于碳氢化合物的理论研究表明, 其稳定性与 Kekulé 结构数存在着一定的关系. Kekulé 结构数越多, 共轭分子所获得的共振稳定化能越大, 共轭体系越稳定. 因此, 可以假定未饱和的纯碳簇和共轭的碳氢化合物一样, 趋向形成具有更多 Kekulé 结构数的曲面构型.

这里, 我们将以图 2 所示的  $C_{20}$  和  $C_{24}$  的几个平面结构为例, 来说明纯碳簇 Kekulé 结构数与稳定性的关系. 表 1 给出了这些具有相同 C-C $\sigma$  键数异构体的 Kekulé 结构数和总能量. 从表 1 不难发现,  $C_{20}$  和  $C_{24}$  的稳定性顺序分别为:  $C_{20\_1} > C_{20\_2}$  和  $C_{24\_3} > C_{24\_1} > C_{24\_2}$ , 与它们的 Kekulé 结构数完全一致. 说明 Kekulé 结构数越多, 碳簇越稳定. 这一结论对其他苯环型碳氢化合物也是适用的, 因此, Kekulé 结构数可以衡量  $\pi$  体系的稳定性.

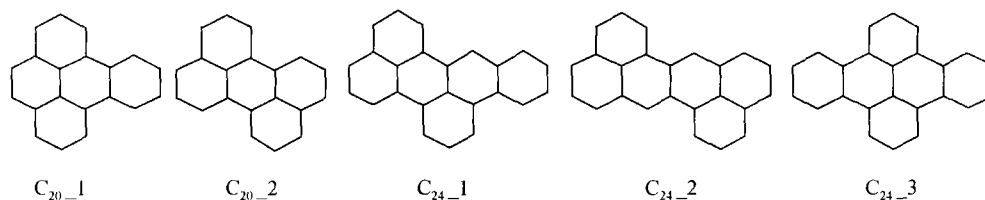


图 2  $C_{20}$  和  $C_{24}$  的几个结构

表 1  $C_{20}$  和  $C_{24}$  的 Kekulé 结构数 ( $K$ ), C-C 键数 ( $N$ ), 总能量 ( $E/a.u.$ ) 和相对能 ( $RE/kJ \cdot mol^{-1}$ )

	对称性	$K$	$N$	$E$	$RE$
$C_{20\_1}$	$C_{2v}$	11	24	-761.3166	0
$C_{20\_2}$	$D_{2h}$	9	24	-761.2783	100.8
$C_{24\_1}$	$C_s$	15	29	-913.5673	130.2
$C_{24\_2}$	$C_{2h}$	9	29	-913.5621	142.8
$C_{24\_3}$	$D_{2h}$	20	29	-913.6168	0

### 2.2 碳笼的形成机制

图 3 中列出了  $C_{60}$  的石墨碎片结构, 卷曲结构, 一端闭合和富勒烯 ( $I_h$ ) 结构, 分别用 A, B, C

和 **D** 表示. 因为球型的  $C_{60}$  具有  $I_h$  对称性, 其对应的平面结构应为  $C_{2h}$  点群结构, 这将导致所形成的巴基球结构中间层的六元环交替出现.  $C_{60}$  的异构体 **A**、**B**、**C** 和 **D** 的 Kekulé 结构数, C-C $\sigma$  键数和总能量都列在表 2 中, 从表 2 可以看出, 异构体 **A**、**B**、**C** 和 **D** 的 Kekulé 结构数从 2575(**A**)逐渐增加到 12500(**D**), 能量依次降低;  $C_{70}$ 、 $C_{80}$  和  $C_{90}$  也具有相同的递变规律. 为了探讨 Kekulé 结构数的变化与碳簇大小的关系, 我们定义了平均 Kekulé 结构数, 即  $K/n$ , 其中  $K$  和  $n$  分别表示 Kekulé 结构总数和原子数. 图 4 给出了从石墨碎片到纳米管, 到一端闭合, 到完全闭合的纳米管或富勒烯结构的  $K/n$  与  $n$  关系图. 从图 4 看出,  $K/n$  随着  $n$  的增加而迅速增大. 尤其对于大的闭合曲面结构, Kekulé 结构数的增加十分显著, 大量 Kekulé 结构间的共振可以使卷曲结构获得显著的共振稳定化能. 因此, 对于大的碳簇, 闭合的曲面构型具有更高的稳定性, 为大碳簇的优势构型, 这与实验观测结果一致<sup>[5]</sup>.

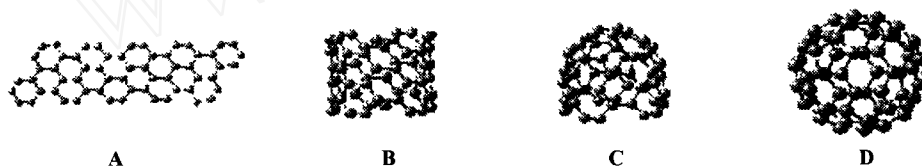


图 3 平面  $C_{60}$  可能的卷曲闭合过程

表 2  $C_{60}$ 、 $C_{70}$ 、 $C_{80}$  和  $C_{90}$  的 Kekulé 结构数( $K$ ), C-C 键数( $N$ )和相对能( $RE/kJ\cdot mol^{-1}$ )

	石墨碎片(A)			卷曲管(B)			戴一个“帽”(C)			富勒烯(D)		
	$K$	$N$	$RE$	$K$	$N$	$RE$	$K$	$N$	$RE$	$K$	$N$	$E$
$C_{60}$	2575	77	0	3653	80	-684.6	4768	85	-2196.6	12500	90	-3507.0
$C_{70}$	1024	92	0	16401	95	-907.2	28613	100	-1835.4	52168	105	-3641.4
$C_{80}$	27907	106		79594	110		148596	115		270153	120	
$C_{90}$	3125	121		468875	125		722024	130		1384341	135	

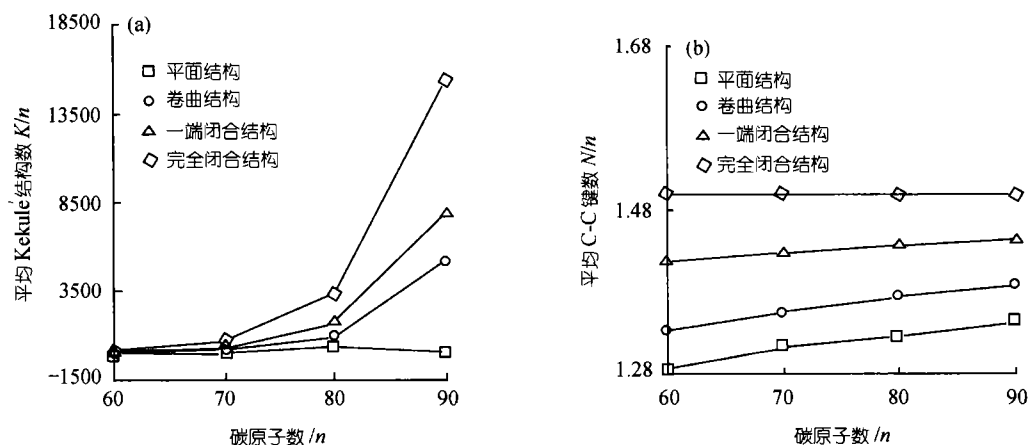


图 4  $C_{60}$ 、 $C_{70}$ 、 $C_{80}$  和  $C_{90}$  不同结构的平均 Kekulé 结构数和平均 C-C 键数

注意到平面结构在卷曲与闭合过程中, 将生成新的 C-C 键, 有利于体系能量的降低. 但卷曲过程中, C-C 键的增加随碳簇的增大并不明显 (图 4 所示). 而且, 在闭合结构中, 原子的平

均 C-C 键数达到极值 1.5, 与碳簇大小无关. 进一步, 考虑到曲面结构的张力效应, 几个新的 C-C 键形成对整个体系的稳定化作用是有限的. 然而, 卷曲过程中端基碳原子的连通, 将导致体系 Kekulé 结构数的急剧增加 (图 4), 大量 Kekulé 结构间的共振所带来的稳定化能是显著的, 可以弥补石墨碎片卷曲时所产生的张力, 稳定曲面结构.

### 2.3 纳米管的 Kekulé 结构计数与卷曲方式

图 5 给出了  $C_{70}$ ,  $C_{90}$  和  $C_{110}$  的石墨碎片和对应的 (5, 5) 型纳米管结构, 因为  $C_{70}$ ,  $C_{90}$  和  $C_{110}$  的富勒烯结构具有  $D_{5h}$  点群, 所以它们的平面结构是  $D_{2h}$  点群.  $C_{70}$ ,  $C_{90}$  和  $C_{110}$  单壁碳管的 Kekulé 结构数列在表 3 中. 从表 3 结果可以看出, 对于不同的  $(m, n)$  型纳米管, Kekulé 结构数差别非常之大, 但 C-C 键数几乎一样; 且  $m$  和  $n$  的值相差越大, Kekulé 结构数越少, 只有  $(n, n)$  型纳米管的 Kekulé 结构数最多. 因此, 按  $(n, n)$  方式卷曲的碳纳米管更稳定, 容易形成, 这与实验上观察到的结果一致<sup>[13-15]</sup>.

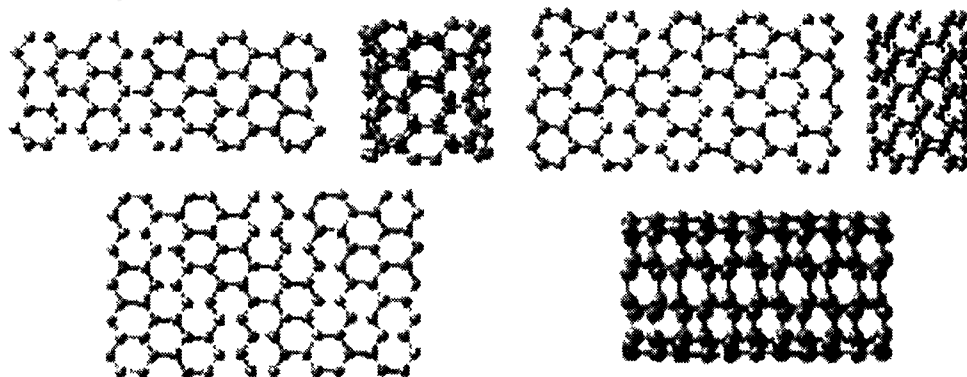


图 5  $C_{70}$ ,  $C_{90}$  和  $C_{110}$  平面和纳米管结构

表 3  $C_{70}$ ,  $C_{90}$  和  $C_{110}$  不同卷曲模式的 Kekulé 结构数( $K$ )和 C-C 键数( $N$ )

卷曲方式	$C_{70}$		$C_{90}$		$C_{110}$	
	$K$	$N$	$K$	$N$	$K$	$N$
(5,5)	16401	95	468875	125	11691503	155
(6,4)	11619	94	347424	124	8225338	154
(7,3)			177880	123	4029057	153
(8,2)					1680249	152

### 2.4 曲率对稳定性的影响

尽管每一个 Kekulé 结构之间存在一定的差异, 对体系稳定化作用不一样, 但当 Kekulé 结构计数相差巨大时, 这种差异对稳定性的影响可以忽略, Kekulé 结构计数可以合理地预测碳簇结构的稳定性. 然而, 如果不同碳簇构型 Kekulé 结构总数相差不大, 这时, 单个 Kekulé 结构上的差异, 曲面结构的弯曲程度等对稳定性的影响变得明显, 导致简单 Kekulé 结构计数与稳定性的直接关系失效. 如  $C_{60}$  富勒烯不同笼状异构体, 其 Kekulé 结构总数相差不大, 且最稳定  $I_h$  结构的 Kekulé 结构总数并不是最高的<sup>[11]</sup>.

为了讨论曲面结构曲率对稳定性的影响, 我们定义曲率为  $S/V$ , 其中  $V$  和  $S$  分别表示笼状结构的体积和表面积.  $S/V$  与曲面的半径  $r$  相关联, 它可以衡量表面碳原子外向  $p$  轨道重叠积分

的大小.  $r$  越大, 曲率越小, 重叠积分越大. 图 6 列出了  $C_{60}$  富勒烯的其他四个异构体(1~4). 这四个异构体和 D 结构的  $S/V$  值, Kekulé 结构数以及相对能都列在表 4 中, 从表 4 看出, Kekulé 结构数接近,  $S/V$  值与相对能量很好的一致, 即  $S/V$  越小, 曲率越小, 能量越低.

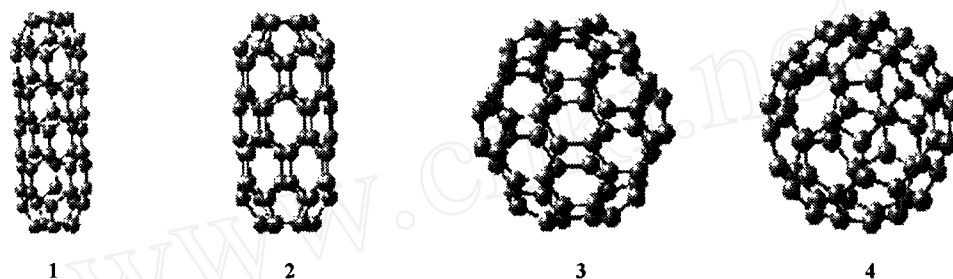


图 6  $C_{60}$  的其他四个异构体

对于具有相近 Kekulé 结构数的闭合笼状结构, Kekulé 结构数不能完全决定稳定性是个普遍的现象. 事实上,  $\pi$  共轭体系的稳定性是由交换积分  $\beta$  (单个  $\pi$  的强度) 和 Kekulé 结构数共同决定的. 当 Kekulé 结构数没有明显差别时, 其稳定性就依赖于交换积分  $\beta$ , 交换积分越大, 体系越稳定. 交换积分与曲率有关, 曲率可以近似的用半径  $1/r$  来衡量. 当  $r \rightarrow \infty$  时, 曲面就转变为一个平面, 此时交换积分达到最大.  $C_{60}$  D 结构的  $S/V$  为 0.914 最小, 所以是最稳定的  $C_{60}$  构型.

表 4  $C_{60}$  的五个异构体的 Kekulé 结构数( $K$ ), 体积( $V/\text{nm}^3$ ), 表面积( $S/\text{nm}^2$ )和相对能( $RE/\text{a.u.}$ )

异构体	对称性	$K$	$V/10^{-3}$	$S/10^{-2}$	$(S/V)/10$	$RE$
1	$D_{5d}$	16501	118.283	152.136	1.287	0.899
2	$D_{6h}$	12740	136.699	150.552	1.101	0.480
3	$D_{6h}$	12688	157.148	150.792	0.960	0.321
4	$D_5$	9183	166.257	156.156	0.939	0.299
D	$I_h$	12500	163.624	149.628	0.914	0.000

### 3 结论

本文研究结果表明, 不同碳簇结构共轭体系的稳定性与 Kekulé 结构数, C-C 键数和表面曲率密切相关; 石墨碎片的卷曲, 闭合, 到纳米管和富勒烯“洋葱”型结构的形成, 可以消除端基碳原子的悬键; 伴随少数 C-C 键的生成, 体系的 Kekulé 结构数将急剧的增加, 增加的趋势随体系的增大变得更为显著. 大量 Kekulé 结构数的增加所获得的共振稳定化能, 是富勒烯和碳纳米管结构形成的驱动力. 对于 Kekulé 结构数相近的碳笼, 表面曲率是决定其结构稳定性的主要因素之一. 把 Kekulé 结构计数和表面曲率结合起来, 可以合理地理解高碳簇在热力学上倾向形成球形笼状富勒烯, 闭合纳米管和类“洋葱”型结构这一结构变化性质.

### 参 考 文 献

- 1 Smalley R E. Self-assembly of the fullerenes. *Accts Chem Res*, 1992, 25(3): 98~105

- 2 Goeres A, Sedlmayr E. On the nucleation mechanism of effective fullerite condensation. *Chem Phys Lett*, 1991, 184(4): 310~317
- 3 Wakabayashi T, Achiba Y. A model for the C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> growth-mechanism. *Chem Phys Lett*, 1992, 190(5): 465~468
- 4 Heath J R in *Fullerenes: Synthesis, Properties and Chemistry of Large Carbon Clusters*. Hammond G S, Kuck V J, eds. American Chemical Society, Washington, DC, 1991. 1~23
- 5 Curl R F. Collapse and growth. *Nature*, 1993, 363(6424): 14~15
- 6 Whittaker A G. Carbon-new view of its high-temperature behavior. *Science*, 1978, 200(4343): 763~764
- 7 Robertson D H, Brenner D W, White C T. On the way to fullerenes: Molecular dynamics study of the curling of graphitic ribbons. *J Phys Chem*, 1992, 96(15): 6133~6135
- 8 Zhang Q L, O'Brien S C, Heath J R, et al. 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
- 9 Ugarte D. Curling and closure of graphitic networks under electron beam irradiation. *Nature*, 1992, 359(6397): 707~709
- 10 Kroto H W, Heath J R, O'Brien S C, et al. C<sub>60</sub>-buckminsterfullerene. *Nature*, 1985, 318(6042): 162~163
- 11 Austin S J, Flower P W, Hansen P, et al. Fullerene isomers of C<sub>60</sub> Kekule counts versus stability. *Chem Phys Lett*, 1994, 228(4-5): 478~484
- 12 Frisch M J, et al *Gaussian 98, Revision A7*, Gaussian Inc Pittsburgh PA, 1998
- 13 Zhang S L. Optimal helicity of single-walled carbon nanotube. *Phys Lett A*, 2001, 285(3-4): 207~211
- 14 Thess A, Lee R, Nikolaev P, et al. Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes. *Science*, 1996, 273(5274): 483~487
- 15 Terrones M, Grobert N, Olivares J, et al. Controlled production of aligned-nanotube bundles. *Nature*, 1997, 388(6637): 52~55