

学校编码: 10384

分类号 _____ 密级 _____

学号: 20520070153582

UDC _____

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

相邻五元环的富勒烯的形成、稳定性、化学
反应及超导性质研究

Studies on the Formation, Stability, Reactivity and
Superconductivity of Pentagon-fused Fullerenes

陈 睿 婷

指导教师姓名: 郑兰荪 教授

谢素原 教授

专 业 名 称: 无机化学

论文提交日期: 2010 年 12 月

论文答辩日期: 2011 年 1 月

学位授予日期: 2011 年 6 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2011 年 6 月



Studies on the Formation, Stability, Reactivity and Superconductivity of Pentagon-fused Fullerenes

A Dissertation Submitted to the Graduate School in Partial Fulfillment of
the Requirements for the Degree of Doctor Philosophy

By
Rui-Ting Chen

Supervised by
Prof. Lan-Sun Zheng & Prof. Su-Yuan Xie

Department of Chemistry
Xiamen University
June, 2011

厦门大学学位论文原创性声明

兹提交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文而产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质版和电子版，有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅，有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索，有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

本学位论文属于

1、保密（ ），在 年解密后适用本授权书。

2、不保密（ ）

（请在以上相应括号内打“√”）

作者签名： 日期： 年 月 日

导师签名： 日期： 年 月 日

目 录

中文摘要	i
英文摘要	iii
第一章 绪论	1
1.1 富勒烯的结构	2
1.1.1 欧拉公式和独立五元环规则(IPR).....	2
1.1.2 IPR富勒烯	5
1.1.3 Non-IPR富勒烯	8
1.2 富勒烯的化学修饰	12
1.2.1 还原反应.....	12
1.2.2 环加成反应.....	12
1.2.3 亲核加成反应.....	14
1.2.4 自由基加成反应.....	15
1.2.5 氯化反应.....	15
1.3 富勒烯的应用	16
1.3.1 富勒烯的超导性.....	16
1.3.2 富勒烯基太阳能电池.....	17
1.3.3 生物学应用.....	18
1.4 本课题的提出	19
参考文献	21
第二章 ¹³ C标记跟踪CCl ₄ 参与的石墨电弧中富勒烯的形成	34
2.1 引言	34
2.1.1 五边形道路.....	34
2.1.2 富勒烯道路.....	35
2.1.3 大环道路.....	35
2.1.4 巨富勒烯道路.....	37
2.1.5 石墨烯道路.....	38
2.1.6 富勒烯形成中间体的检测.....	40

2.2 实验部分	41
2.2.1 ^{13}C 标记同位素实验	41
2.2.2 温度场和 ^{13}C 浓度场的模拟	42
2.2.3 电弧温度的测量及模拟	43
2.3 结果和讨论	46
2.3.1 ^{13}C 标记同位素实验	46
2.3.2 产物的同位素分析及温度场与 ^{13}C 浓度场的模拟	48
2.3.3 富勒烯的形成机理	52
2.4 结论	56
参考文献	57
第三章 气相中捕获non-IPR C_{60} 异构体	61
3.1 引言	61
3.1.1 C_{60} 异构体Stone-Wales转变	61
3.1.2 C_{60} 异构体及其氯化物的分子结构和稳定性	62
3.2 实验部分	64
3.2.1 合成与分离	64
3.2.2 仪器与表征	64
3.2.3 喷雾热解实验	66
3.3 结果与讨论	68
3.3.1 固相中的non-IPR C_{60} 异构体	68
3.3.2 在气相中捕获non-IPR C_{60} 异构体	75
3.4 结论	81
参考文献	82
第四章 C_{60} 的氨基酸酯衍生物及其自组装	85
4.1 引言	85
4.1.1 氯化富勒烯的亲核取代	85
4.1.2 富勒烯的氨基酸酯衍生物	86
4.1.3 富勒烯衍生物的自组装	87
4.2 实验部分	88
4.2.1 试剂	88
4.2.2 仪器及条件	88
4.2.3 $^{1812}\text{C}_{60}\text{Cl}_6$ 的合成与纯度检测	89

4.2.4 氨基酸的酯化反应.....	91
4.2.5 $^{1812}\text{C}_{60}$ 的氨基酸酯衍生物的合成与分离.....	92
4.2.6 $^{1809}\text{C}_{60}$ 的氨基酸酯衍生物的合成.....	93
4.3 结果和讨论	94
4.3.1 $^{1812}\text{C}_{60}\text{R}_5\text{Cl}$ 的表征.....	94
4.3.2 $^{1812}\text{C}_{60}\text{R}_5\text{Cl}$ 的自组装.....	102
4.3.3 $^{1809}\text{C}_{60}$ 的氨基酸酯衍生物.....	107
4.4 结论	112
参考文献	113
第五章 以氯化富勒烯为前驱体合成超导材料	116
5.1 引言	116
5.1.1 富勒烯超导体.....	116
5.1.2 A_3C_{60} 的结构	118
5.1.3 富勒烯的电子结构.....	119
5.1.4 A_3C_{60} 的合成方法	120
5.1.5 富勒烯超导体的表征方法.....	120
5.1.6 Non-IPR富勒烯的超导.....	121
5.2 实验部分	121
5.2.1 实验装置.....	121
5.2.2 钾掺杂富勒烯的合成.....	123
5.2.3 样品表征.....	123
5.3 结果与讨论	124
5.3.1 K_3C_{60} 的合成及条件优化	124
5.3.2 以 $^{1812}\text{C}_{60}\text{Cl}_6$ 为前驱体合成钾掺杂富勒烯.....	134
5.3.3 以 $^{1812}\text{C}_{60}\text{Cl}_8$ 为前驱体合成钾掺杂富勒烯.....	149
5.3.4 以 $^{1804}\text{C}_{60}\text{Cl}_{12}$ 为前驱体合成钾掺杂富勒烯	151
5.3.5 本章中合成的钾掺杂富勒烯超导体.....	156
5.4 结论	157
参考文献	158
附 录	162
致 谢	163

Table of Content	
Abstract in Chinese	i
Abstract in English	iii
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Structures of Fullerene	2
1.1.1 Euler's Formula and Isolated Pentagon Rule(IPR).....	2
1.1.2 IPR Fullerenes.....	5
1.1.3 Non-IPR Fullerenes	8
1.2 Modification of Fullerene	12
1.2.1 Reduction reaction	12
1.2.2 Cycloaddition reaction.....	12
1.2.3 Nucleophilic Addition.....	14
1.2.4 Radical Addition	15
1.2.5 Chlorination	15
1.3 Application of Fullerene	16
1.3.1 Superconductivity	16
1.3.2 Solar Cell	17
1.3.3 Biomedical Application	18
1.4 The Working-out of the Subject	19
Reference	21
Chapter 2 ¹³C-marked Footprints of Fullerenes Growth in the Arc-discharge of Graphite Trapped by Chlorine	34
2.1 Introduction.....	34
2.1.1 Pentagon Road	34
2.1.2 Fullerene Road	35
2.1.3 Ring Coalescence and Annealing	35
2.1.4 Shrinking Hot Giant Road	37
2.1.5 Graphene Road.....	38
2.1.6 Identification of Intermediates.....	40
2.2 Experimental Section.....	41
2.2.1 ¹³ C-marked Experiment	41
2.2.2 Simulation on ¹³ C Concentration and Temperature Distributions in the Reactor	42
2.2.3 Experimental Data of Temperature in the Reactor	43

2.3 Results and Discussion	46
2.3.1 ¹³ C-marked Experiment.....	46
2.3.2 The Mass Spectrum of Products and Modeling Results	48
2.3.3 Formation Mechanism of Fullerenes	52
2.4 Conclusion	56
Reference	57
Chapter 3 Captured non-IPR C₆₀ Isomers in Gas Phase	61
3.1 Introduction	61
3.1.1 Stone-Wales Transformation of C ₆₀ Isomers.....	61
3.1.2 Molecular Structures and Stabilities of C ₆₀ Isomers.....	62
3.2 Experimental Section	64
3.2.1 Synthesis and Isolation	64
3.2.2 Instruments and Characterization	64
3.2.3 Thermal Spray Experiments	66
3.3 Results and Discussion	68
3.3.1 Isomeric C ₆₀ in Solid State.....	68
3.3.2 Isomeric C ₆₀ in Gas Phase.....	75
3.4 Conclusion	81
Reference	82
Chapter 4 Self-Assembly of Amino Acid Ester Derivatives of C₆₀	85
4.1 Introduction	85
4.1.1 Nucleophilic Substitution of Chlorofullerenes	85
4.1.2 Amino Acid Derivatives of fullerenes	86
4.1.3 Self-Assembly of Fullerene Derivatives.....	87
4.2 Experimental Section	88
4.2.1 Reagents.....	88
4.2.2 Instruments and Characterization	88
4.2.3 Synthesis and Purity of ^{#1812} C ₆₀ Cl ₆	89
4.2.4 Esterification of Amino Acid.....	91
4.2.5 Synthesis and Isolation of ^{#1812} C ₆₀ Amino Acid Ester Derivatives.....	92
4.2.6 Synthesis of ^{#1809} C ₆₀ Amino Acid Ester Derivatives	93
4.3 Results and Discussion	94
4.3.1 Characterization of ^{#1812} C ₆₀ R ₅ Cl	94
4.3.2 Self-Assembly of ^{#1812} C ₆₀ R ₅ Cl.....	102

4.3.3 Amino Acid Ester Derivatives of $^{1809}\text{C}_{60}$	107
4.4 Conclusion	112
Reference	113
Chapter 5 Preparation of Fullerene Superconductors with Chlorofullerenes as Precursor	116
5.1 Introduction.....	116
5.1.1 Fullerene Superconductors.....	116
5.1.2 Structure of A_3C_{60}	118
5.1.3 Electronic Structure of Fullerenes	119
5.1.4 Preparation of A_3C_{60}	120
5.1.5 Characterization of Fullerene Superconductors.....	120
5.1.6 Superconductivity of non-IPR Fullerenes.....	121
5.2 Experimental Section.....	121
5.2.1 Equipment.....	121
5.2.2 Synthesis of Alkali Intercalated Fullerenes	123
5.2.3 Characterization of Products.....	123
5.3 Results and Discussion.....	124
5.3.1 Synthesis of K_3C_{60}	124
5.3.2 Preparation of Alkali Intercalated Fullerene with $^{1812}\text{C}_{60}\text{Cl}_6$	134
5.3.3 Preparation of Alkali Intercalated Fullerene with $^{1812}\text{C}_{60}\text{Cl}_8$	149
5.3.4 Preparation of Alkali Intercalated Fullerene with $^{1804}\text{C}_{60}\text{Cl}_{12}$	156
5.3.5 Alkali Intercalated Fullerene Superconductor	156
5.4 Conclusion	157
Reference	158
Appendix	162
Acknowledgement	163

摘要

依据拓扑学，富勒烯存在着数量庞大的异构体，然而仅有少量的富勒烯结构可以稳定存在。而其中最为人们熟悉的，则是符合独立五元环规则(IPR)的 I_h - $^{1812}\text{C}_{60}$ 和 D_{5h} - $^{8149}\text{C}_{70}$ 。大量的其它富勒烯异构体由于其结构中不可避免地存在相邻五元环，具有很高的化学活性，很难以纯碳笼的形式被合成和分离出来。因此，有关于富勒烯的研究大多都集中在 I_h - $^{1812}\text{C}_{60}$ 和 D_{5h} - $^{8149}\text{C}_{70}$ 上。最近本课题组从氯气氛的石墨电弧产物中分离出了一系列具有明确的单晶结构表征的 non-IPR 氯化富勒烯，使得实验研究 non-IPR 富勒烯成为可能。

自富勒烯被发现以来，富勒烯的形成机理一直是个悬而未决的问题。本文进行了一系列的 ^{13}C 标记实验来跟踪 CCl_4 参与下的石墨电弧中的富勒烯形成过程。从一系列的 ^{13}C 标记的实验数据结合理论计算的电弧温度场和 $^{13}\text{C}\%$ 浓度场模拟，第一次确认了常规富勒烯和 non-IPR 富勒烯生成于同一个电弧区间。该区间位于距离电弧中心约 2.4mm 的位置，温度约为 2360K。在石墨电弧放电生成富勒烯的过程中，富勒烯遵循自下而上的生长方式。被捕获到的富勒烯碳笼结构间的关系表明， C_2 插入和 Stone-Wales 转变可能是富勒烯生长的末期的重要步骤。

研究了 non-IPR C_{60} 的异构体氯化物在固相和气相中的热分解脱氯过程，典型的氯化富勒烯 $^{1812}\text{C}_{60}\text{Cl}_6$ 被引入作为参比物。实验证据证明了 $^{1809}\text{C}_{60}\text{Cl}_8$ 在热分解过程中不断减小的层间距以及热分解产物 $^{1809}\text{C}_{60}$ 在固相中的聚合。同时，用喷雾热解法对 $^{1809}\text{C}_{60}\text{Cl}_8$ 和 $^{1804}\text{C}_{60}\text{Cl}_{12}$ 进行了气相热分解脱氯，捕获到 $^{1809}\text{C}_{60}$ 和 $^{1804}\text{C}_{60}$ 单体分子，并在质谱中检测到其信号。通过气相热分解的方法俘获活泼的 non-IPR C_{60} ，为研究这类活泼的富勒烯的性质提供了一个可能的途径。

$^{1812}\text{C}_{60}$ 的衍生物由于其特殊的结构性质以及潜在的应用前景得到人们的广泛关注， $^{1812}\text{C}_{60}$ 的化学修饰成为富勒烯科学中很活跃的领域。本文由 $^{1812}\text{C}_{60}\text{Cl}_6$ 和氨基酸酯的亲核取代反应得到了一系列的氨基酸酯衍生物 $^{1812}\text{C}_{60}\text{R}_5\text{Cl}$ ，该类富勒烯基两亲分子可在乙腈溶液中自组装成纳米尺寸的双分子层球形囊泡结构，

在生物医药上具有潜在应用。同时, 尝试进行了 $^{1809}\text{C}_{60}\text{Cl}_8$ 和氨基酸酯的亲核取代反应, 其主要取代产物的结构取决于氨基酸酯的亲核能力和位阻。 $^{1809}\text{C}_{60}\text{Cl}_8$ 亲核取代反应的规律及特点, 为 non-IPR 富勒烯的修饰奠定基础。

在富勒烯的各种特殊性质中, 超导无疑是其中最具有吸引力的性质之一。尽管科学家预测一些 non-IPR 富勒烯可能会具有更高的超导转变温度, 至今为止, 只发现 $^{1812}\text{C}_{60}$ 的材料具有超导性质。鉴于本课题组合成分离的一系列的 non-IPR 氯化富勒烯, 为了研究其相应的 non-IPR 富勒烯的超导性质, 本文建立了一种以氯化富勒烯为前驱体来合成钾掺杂富勒烯的新方法。以 $^{1812}\text{C}_{60}\text{Cl}_6$ 固相热分解所得到的 $^{1812}\text{C}_{60}$ 聚合物固体在钾掺杂后表现了明显的超导性质。其超导转变温度与屏蔽系数则与富勒烯聚合物的聚合度和残余的氯含量有关。以 $^{1804}\text{C}_{60}\text{Cl}_{12}$ 固相热分解所得到的 $^{1804}\text{C}_{60}$ 聚合物固体在钾掺杂后, 样品 FC-ZFC 曲线显示其很可能具有超导性质。

关键词: non-IPR 富勒烯 C_{60} 异构体 ^{13}C 标记 自组装 超导

Abstract

Despite of the huge number of fullerene isomers in topology, only a tiny fraction of them can survive in air. The most notable fullerenes are I_h - $^{1812}\text{C}_{60}$ and D_{5h} - $^{8149}\text{C}_{70}$ which obey the famous isolated pentagon rule (IPR). Numerous fullerene isomers violate IPR and thus render them chemically reactive. Outside the gas phase, they are hard to be synthesized in the form of pure all-carbon molecules. Therefore, researches on fullerenes have overwhelmingly predominated on I_h - $^{1812}\text{C}_{60}$ and D_{5h} - $^{8149}\text{C}_{70}$. The recent availability of a series of non-IPR chlorofullerenes which have been synthesized through classical Krätschmer-Huffman synthesis by introducing CCl_4 as the chlorine source provides the possibility of experimental investigation on non-IPR fullerenes species.

Mechanism of fullerene formation has been argued for many years. We herein proposed a ^{13}C -marked method to trace fullerene growth in Krätschmer-Huffman process. Revealed by a series of ^{13}C labeled experiments and mass/energy conservation equation simulation, it is proved for the first time that the non-IPR fullerene grows together with conventional fullerene at the arc zone (~ 2.4 mm from the arc center) with the temperature as high as 2360 K during the bottom-up clustering process. Configurational connections among captured non-IPR fullerenes suggest that C_2 insertion and Stone-Wales rearrangement might play the important role in the last step of fullerene formation process.

Experiments on non-IPR C_{60} isomers were performed on the basis of thermal dechlorination of chlorofullerenes in solid state and gas phase. $^{1812}\text{C}_{60}\text{Cl}_6$ was employed for comparative study. The experimental evidence suggests the collapse of the crystal lattice and coalescence of the annealing products of $^{1809}\text{C}_{60}\text{Cl}_8$ in the solid state. By contrast, dechlorination via thermal spray of $^{1809}\text{C}_{60}\text{Cl}_8$ or $^{1804}\text{C}_{60}\text{Cl}_{12}$ in the gas phase is appropriate for capturing of monodispersed all-carbon non-IPR C_{60} isomer. The existence of $^{1809}\text{C}_{60}$ and $^{1804}\text{C}_{60}$ in the gas phase has been confirmed by experimental evidence from mass spectrometry. The present evidence demonstrates that it may be feasible to experimentally investigate pure all-carbon non-IPR C_{60} in the gas phase.

Derivatization of $^{1812}\text{C}_{60}$ has been an attentive research field in fullerene due to

their unique structures and potential applications. A series of fullerene-based amino acid esters $^{1812}\text{C}_{60}\text{R}_5\text{Cl}$ have been prepared based on nucleophilic substitution reaction of $^{1812}\text{C}_{60}\text{Cl}_6$. Such molecules are able to exhibit amphiphilic behavior and self-assemble to form spherical bilayer vesicles in acetonitrile at nanoscopic scale. The reactions involving $^{1809}\text{C}_{60}\text{Cl}_8$ and various amino acid esters have been explored as well. The main products of these reactions depend on the nucleophilic ability and volume of substituents. The fundamental studies on the reaction of $^{1809}\text{C}_{60}\text{Cl}_8$ facilitates for functionalization of non-IPR fullerenes.

Superconductivity is one of the most fascinating properties of fullerenes, which has attracted much interest in this new form of carbon. Although computational works suggest that many fullerene cages can be candidates for superconductors, $^{1812}\text{C}_{60}$ is the only structure with superconductivity demonstrated so far. In order to investigate superconductive property of non-IPR fullerenes, we developed a method for synthesizing potassium doped fullerene starting from chlorofullerenes. The polymer of $^{1812}\text{C}_{60}$ which was produced from solid thermal pyrolysis of $^{1812}\text{C}_{60}\text{Cl}_6$ has showed superconductivity after doped by potassium. The results reveal that superconducting transition temperature and shielding fraction are related to the polymerization degree and residual chlorine of fullerene polymer. In addition, the potassium doped polymer of $^{1804}\text{C}_{60}$ which was produced from $^{1804}\text{C}_{60}\text{Cl}_{12}$ has showed plausible superconductivity.

Keywords: non-IPR fullerene; C_{60} isomer; ^{13}C -marked; self-assemble; superconductivity

第一章 绪论

富勒烯的发现，最早可以追溯到上个世纪六十年代。1966年，Jones^[1]在科普周刊《新科学家》中构思了一种空心石墨气球，可以认为是超大富勒烯的前身。1970年，Osawa^[2]提出了由60个碳原子组成的具有 I_h 对称性的足球状结构的分子。

直到1985年，人们才真正地捕获到了富勒烯。Smally、Curl和Kroto^[3]等为了研究星际空间中的长链碳分子形成机制，在激光脉冲蒸发石墨的实验过程中，意外地发现了 C_{60} 分子，从此揭开了富勒烯化学研究的序幕。他们由建筑学家Buckminster Fuller设计的网格球形屋顶得到灵感，推断出 C_{60} 的足球形结构。为了纪念Fuller，这个后来为人们所熟悉的 C_{60} 分子被命名为Buckminsterfullerene。

1990年，Krättschmer和Hoffman^[4]等利用电阻蒸发石墨的方法，得到了毫克量级的 C_{60} 。这个新的分子是碳家族除金刚石和石墨外的新成员，它的发现加深了人们对这一最为熟悉元素的认识，几乎在一夜之间，改写了所有相关的教科书。碳的第三种单质形态，富勒烯，做为—门新兴的学科，开始空前迅速地发展起来。这些研究几乎涉及物理化学和材料科学的各个领域，同时对生物学、医学、天文学以及地质学等也产生了巨大的冲击。

C_{60} 具有的独特性质表明这类物质很有可能实用化，并在超导材料、光限制材料、气体存储、传感器、火箭发动机燃料、润滑材料、半导体和微机械以及生物医药方面显示出潜在应用前景。它们的功能化应用一旦取得突破，很可能带来科学技术的长足进步，并为人类带来价廉物美的新产品。富勒烯研究对于物理、化学、材料及其它科学领域都产生了重大影响的辉煌成果，使得富勒烯家族的发现者Smalley、Curl和Kroto共享了1996年的诺贝尔化学奖。

经历了二十多年的发展，富勒烯科学逐渐成为—门成熟的学科，但是仍然存在其局限性。首先，在基础研究领域，一些关于富勒烯的一些最基本的问题始终得不到解答，富勒烯的形成机理依然是困扰了科学家很多年的问题。其次，虽然富勒烯的独特性质显示了它的广阔的应用前景，但是由于富勒烯在合成和分离上的困难，它的商业化应用却依然停滞不前，科学工作者们仍然将目光投向了寻找高产率大规模的富勒烯制备途径和具有独特结构的富勒烯物种的合成方法上。

1.1 富勒烯的结构

1.1.1 欧拉公式和独立五元环规则(IPR)

富勒烯可以被看做是一个球形闭合的凸多面体。根据欧拉公式, 对于一个凸多面体, 其顶点、边、面存在如下关系:

$$V+F-E=2 \quad (1.1)$$

方程1.1中, V 为多面体顶点个数; F 为多面体平面数; E 为多面体棱边数。

富勒烯中每个碳原子与相邻的3个碳原子连接, 从拓扑学的角度分析, 富勒烯中的碳原子可以认为是多面体的顶点, C-C键是多面体的棱边。因此, 对于一个完全由五元环和六元环组成的闭合笼状富勒烯分子 $C_{2n}(n \geq 10, n \neq 11)$, 其顶点数为 $2n$, 棱边数为 $3n$ 。假设含有 x 个五元环, 每个五元环平均含有 $5/3$ 个碳原子; y 个六元环, 每个六元环平均含有 2 个碳原子, 可得如下方程组:

$$\begin{cases} 2n + (x + y) - 3n = 2 \\ 2y + \frac{5}{3}x = 2n \end{cases} \quad (1.2)$$

解方程组1.2可得, $x=12, y=n-10$ 。因此, 富勒烯 C_{2n} 必然含有12个五元环以及 $n-10$ 个六元环。

依据拓扑学, 随着富勒烯 C_{2n} 原子数的增多, 其异构体的个数将会迅速增多。然而实际上能够得到的稳定的富勒烯的结构却只是其中非常小的一部分。

为了解释这种现象, Kroto^[5]在1987年提出, 只有五元环之间各不相连的富勒烯, 才能稳定存在, 这个规则被称为“独立五元环”规则, 简称IPR(Isolated Pentagon Rule)。该规则被认为是判断富勒烯稳定性的一个重要因素, 并且得到之后的实验证据的支持。

$I_h-^{#1812}C_{60}$ 是最小的满足IPR的富勒烯, 图1.1是其拓扑图。在 $^{#1812}C_{60}$ 的碳笼中, 每个五元环(灰色)都被五个六元环(白色)环绕, 且相互分离。在 $[I_h-^{#1812}C_{60}]$ 这种标记方式中, $[I_h]$ 为分子的对称性, 上标 $[#1812]$ 为碳笼的螺旋编码^[6], 用以区分不同的碳笼结构, 下文均采用这样的方式来标记富勒烯分子。为了标示方便, 如无特别说明, 下文亦用 C_{60} 和 C_{70} 来表示 $^{#1812}C_{60}$ 和 $^{#8149}C_{70}$ 。

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库