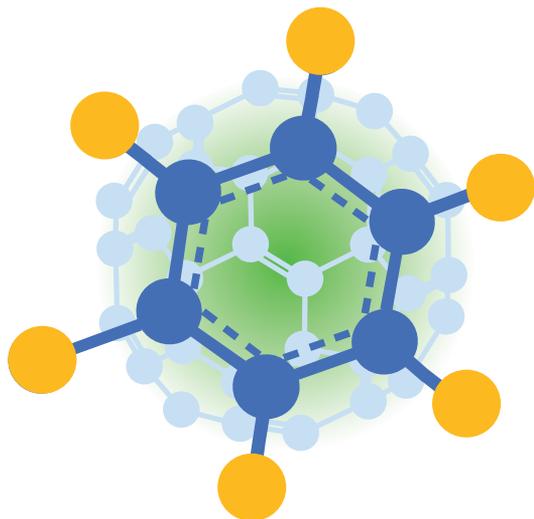


Fullerene

富勒烯与宋太祖的足球

刘 钝



发现之夜

1996年，英国化学家克罗托（Harold Kroto）和美国同行柯尔（Robert Curl）、斯莫利（Richard Smalley）因共同发现一种新的碳分子结构荣获诺贝尔化学奖。由于在探索原子簇构造的过程中受到美国建筑师富勒（Buckminster Fuller）的启发，他们谦虚地把这类物质命名为富勒烯（Fullerene）。拥有60个碳原子的富勒烯 C_{60} 具有非常完美的对称结构，它的发现过程颇为传奇¹。

1985年9月的某一天，英国苏塞克斯大学的克罗托即将结束在美国德州莱斯大学的访问，行前邀请几位同事参加一个告别晚餐。餐桌上的话题只有一个：由60个碳原子构成的原子簇 C_{60} 存在吗？如果存在其结构是什么样的？克罗托和受邀者在餐巾纸上描画着不同的立体，结果莫衷一是。

克罗托原来是研究光谱学与天体化学的，致力于探索红巨星大气中的化学反应，在莱斯大学访问的一年多时间里，他与柯尔、希斯（James Heath）、奥布赖恩（O'Brien）以及刘元（音译）等人一道，利用斯莫利设计的脉冲分子束发生器，从冷凝的碳蒸气中形成一类大型碳分子结构，借助飞行时间质谱方法，从中检测出类似 C_{60} 原子簇的信号，与克罗托通过微波光谱分析在星际捕捉到的信号高度相似。令他们感到困惑的是，这么多的碳原子是怎样结合在一起而形成稳定结构的？

¹ J. 巴戈特著，李涛，曹志良译。完美的对称：富勒烯的意外发现，上海科技教育出版社，上海，1999。关于最早认识到实验结果与 C_{60} 有关的是谁，克罗托与斯莫利各持一端，本文沿用该书的论述而不涉及优先权争论。

化学家自然会想到碳元素最常见的形态石墨，它是由众多呈六边形排列的碳原子层叠构成，可否将一个具有六边形结构的大网，通过压力、温度、杂质的变化或激光辐射，令其弯曲构成一个封闭的球状体呢？一开始，克罗托他们都是按照这一思路考虑的。不过当天的晚餐上，他突然想起苏塞克斯家里的一个硬纸板玩具，那是当年为儿子买的星穹模型，隐约记得上面除了六边形还有五边形。

回到临时借居的柯尔家，克罗托再次想起那个玩具，犹豫着是否要给妻子打个电话，让她数一数那个星穹上是否刚好有 60 个顶点。柯尔劝他不要搅醒夫人的好梦，此时英国那边刚刚黎明，再说哪里会有这么巧的事情。

出席晚餐聚会的另一位结构化学家希思和妻子也没闲着，归途在一家杂货铺买了一袋小熊胶糖和牙签，回到家就迫不及待地搭起模型来：用小熊代表碳原子、牙签代表链接键，先摆出一个与石墨基本结构类似的六边形，然后努力尝试搭出一个封闭结构来，但是无论如何都无济于事。他们的结论是六边形肯定搭不出封闭的结构，肯定还需要什么东西。

斯莫利动手能力最强，回到家先在计算机前忙乎了一阵，试着在屏幕上画出各种三维图形，但是毫无进展。之后干脆放弃了高科技，拿出笔、纸、剪刀和胶水，做起儿童游戏般的手工来。他先剪出一些全等的正六边形，然后边对边地粘合起来，试图拼出一个封闭的球状结构，最终意识到这是不可能的。此时午夜已过，斯莫利却越发没有睡意。他从冰箱里掏出一瓶啤酒，杯酒下肚后突然想起克罗托说的玩具模型来——对，为什么不试一试五边形呢？他又制作了一堆同样边长的正五边形，重新忙乎起来。这一次他从一个五边形开始，在其每条边上粘上一个六边形，这个纸质的结构很容易地向上弯曲成一个碗状。此时斯莫利倍受鼓舞，隐约感觉这种组合是可以重复的。接着他在碗形结构的边缘间隔地添加了 5 个五边形和 5 个六边形，从而形成一个半球状的东西。然后他继续添加更多的五边形和六边形，并始终保持着每个五边形的周围有五个六边形的模式，最终拼出一个近似球体的完美多面体结构来。数一数有 12 个正五边形和 20 个正六边形，共有 60 个顶点。没错，这应该就是 C_{60} 的结构！

第二天一早，斯莫利带上他的杰作前往大学，在路上用电话通知团队所有成员到办公室来。当他把那个熬夜拼接成的纸球扔到咖啡桌上的时候，所有人都惊呆了。克罗托确认自己家中的星穹模型就是这个模样，行事谨慎的柯尔开始检验模型上的碳原子是否满足成键条件。激动人心的时刻到来了：如果将斯莫利模型上的顶点视为一个碳原子，每个碳原子以两个单键和一个双键与相邻的三个碳原子成键链接！

最终大家一致认定这就是他们找到的一种全新碳分子结构 C_{60} 。在正式论文发表之前，1985 年 11 月的《自然》杂志首先以简报的形式公布了团队的研究结果²。

² H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O' Brien, R. F. Curl & R. E. Smalley. C_{60} : Buckminsterfullerene, Nature 318(6042), 1985, pp. 162-163.

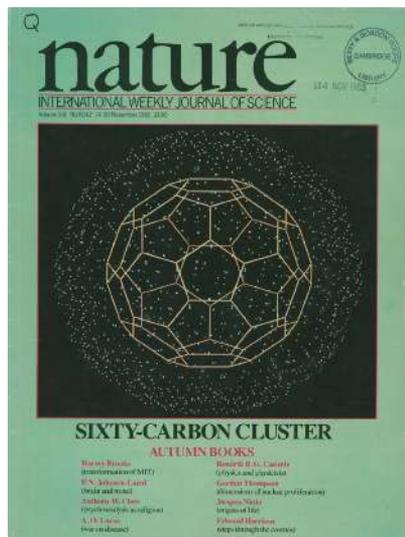


图 1. 1985 年 11 月《自然》杂志封面，图题是“C₆₀ 原子簇”

不仅是一个足球模型

斯莫利的纸模型配键成功后，他想到数学家一定会对如此完美对称的东西感兴趣，于是给数学系主任维奇（William Veech）打了个电话，在描述了这个模型的构造之后，电话那边传来维奇的祝贺。他还不忘补充道：“孩子们，你们发现的，就是一个足球啊！”³

其实如果早一点请教维科，化学家们可能会少走些弯路，因为根据多面体的欧拉公式，完全由六边形组成的凸多面体是不存在的。证明不难，假设存在一个由 n 个六边形围成的多面体，也就是其面数 $F = n$ ，总的棱数和顶点数都是 $6n$ ；但是在凸多面体中，每两个相邻的面共棱，每三个相邻的面共顶点，因此该多面体总的棱数 $E = 3n$ ，总的顶点数 $V = 2n$ ，代入欧拉公式

$$V + F = E + 2 \quad [1]$$

得到 $3n = 3n + 2$ ，这显然是不可能的，也就是不存在完全由六边形围成的多面体。

一经点破，众人哭笑不得。是的，一个现代足球就是由 20 块正六边形和 12 块正五边形球皮缝制而成，它正好有 60 个顶点⁴。希思兴冲冲地跑到附近的体育商店抱回一个真正的足球，说来也巧，这一天恰好是他的生日。

³ 刘钝. 你们所发现的, 就是一个足球啊, 南方周末, 2018-08-30.

⁴ 自 1970 年墨西哥世界杯开始, 国际足联规定使用阿迪达斯公司制作的这种包括 20 块正六边形和 12 块正五边形球皮围成的标准用球, 这一传统一直延续到 2006 年德国世界杯为止。

如果他们能碰上一位懂行的数学史家，可能还会被告知：由两（或三）种全等正多边形围成的多面体叫做半正多面体，据说古希腊阿基米德就已发现共有 13 种不同的半正多面体，犹如柏拉图或他的学派知道共有 5 种不同的正多面体一样，后人把这一类立体称作“阿基米德多面体”（Archimedean polyhedra）。化学家们发现的 C_{60} 不但是个标准的足球，而且还是阿基米德体中的一种。

除了阿基米德，还有一些人也研究过这种多面体，包括 15–17 世纪的数学家弗朗切斯卡（Piero della Francesca）、帕乔利（Luca Pacioli）、开普勒（Johannes Kepler），以及大画家达芬奇（Leonardo da Vinci）⁵、丢勒（Albrecht Dürer）等。图 2 是达芬奇绘制的立体框架图。

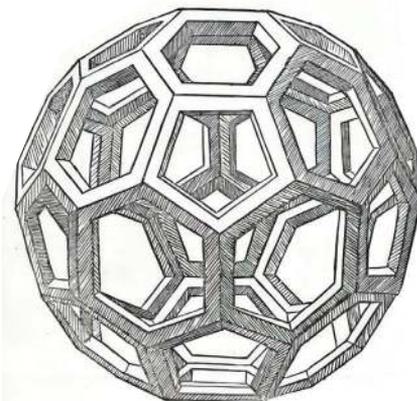


图 2. 达芬奇为帕乔利《神圣比例》（1509）一书所作插图
外壳是 12 个正五边形与 20 个正六边形，共有 60 个顶点

上个世纪 60 年代，日本科学家大泽映二（Eiji Osawa）在与儿子踢足球时突然想到，也许会有一种类似足球的碳分子结构，他在 1970 年就预言了 C_{60} 的存在，只是用日文发表的文章没有引起学界的广泛注意。1980 年，另一位日本科学家饭岛澄男（Sumio Iijima）在分析电子显微镜的碳膜成像时，发现了如同洋葱剖面一样的同心圆结构，实际上那是 C_{60} 的第一个显微图像。

尽管足球状的几何结构不是克罗托等人首先发现，但是他们的贡献不止是发现了 C_{60} 在自然界的存在并能通过实验手段获得，而且确定了一大类碳原子簇的结构，从而开启了一个“球状化学结构”研究的全新方向。 C_{60} 只是富勒烯大家族中的一员，越来越多的富勒烯被发现或在实验室里制造出来，它们及相关的衍生物在超导、纳米材料、“大碳结构”设计、病毒学中获得了广泛应用，对于宇宙演化理论也提供了有力的支持。

⁵ 刘钝. 帕乔利：修士、数学家、现代会计学鼻祖，数学文化 9(1), 2018, pp. 51-61.

数字 12

不要以为笔者下面要讲黄道星宫或中国的干支纪年，本文关注的是一般富勒烯的结构。在数学上，富勒烯可以视为由正五边形和正六边形围成的凸多面体，每个顶点对应一个碳原子，假定某种富勒烯由 a 个正五边形和 b 个正六边形围成，它的总面数 $F = a + b$ ；根据上节的讨论，每两个相邻的面共一棱，所以总的棱数 $E = (5a + 6b) / 2$ ；每三个相邻的面共一个顶点，所以总的顶点数 $V = (5a + 6b) / 3$ ；将 E 、 F 、 V 代入欧拉公式 [I]，即

$$a + b + \frac{1}{3}(5a + 6b) = \frac{1}{2}(5a + 6b) + 2,$$

整理后，得 $a = 12$ 。也就是说，富勒烯多面体的正五边形个数为 12，不会多也不会少。

至于顶点数和正六边形个数，不难找到二者间的关系。因为 12 个正五边形共有 60 个顶点， b 个正六边形共有 $6b$ 个顶点，加起来是 $60 + 6b$ ，但因每个顶点为三个相邻面共享，此数应该除以 3，令顶点数为 n ，那么

$$n = \frac{1}{3}(60 + 6b) \quad \text{即} \quad n = 2(10 + b) \quad \text{[II]}$$

从 [II] 式可知：富勒烯的顶点数（也就是碳原子数）是偶数且不少于 20，正六边形的个数 $b = n/2 - 10$ 。

当 $b = 0$ ，也就是没有正六边形时，12 个正五边形围成一个正 12 面体，这是柏拉图体的一种，共有 20 个顶点，也是最小的富勒烯 C_{20} 。

不存在 22 个顶点的富勒烯，也就是 $b \neq 1$ 。若 $b = 2, 3, 4, 5, \dots, 20, \dots$ ，相应的富勒烯是 $C_{24}, C_{26}, C_{28}, C_{30}, \dots, C_{60}, \dots$ 。 C_{60} 就是足球状富勒烯，若将它视为多面体，则有 32 个面（12 个正五边形 + 20 个正六边形）、90 条棱、60 个顶点。它是富勒烯家族中最漂亮、又最容易得到并相对廉价，也是最早被研究和应用最多的一种。

从理论上讲， b 可以是 0 和大于 1 的任何整数，但是能否得到所有具有 C_n 结构的碳原子簇是另一回事。现在知道的是， C_{74} 及以下的富勒烯（假如存在的话）仅有唯一一个对应的几何结构， C_{76} 有两个同分异构体（isomer），更高的富勒烯可能具有更多的同分异构体，如 C_{84} 就有 24 个同分异构体。至于富勒烯的原子数 n （或正六边形的数目 b ）是否存在天花板目前尚不知晓⁶。

⁶ 网上有消息称中国矿业大学研究团队在福建永安的二叠系煤层中，发现了外径约 55 纳米的天然富勒烯，初步理论计算表明其包含的碳原子数超过 200 万个。资料来源：先丰纳米-知乎，2023-05-12. 见 <https://www.zhihu.com/question/600482889/answer/3024102419>