

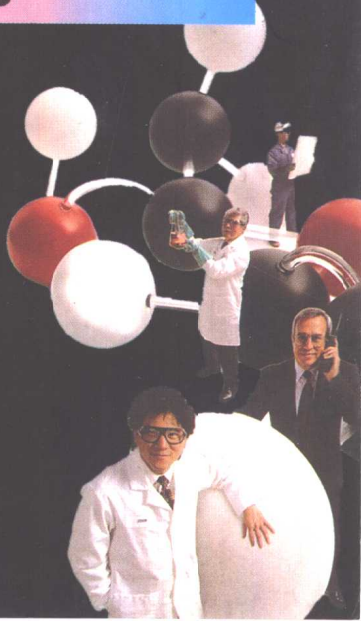
北 科 学 技 术 出 版 社

郭国霖 / 编著

DANGDAIQINGNIAN

KEPUWENKU

步入化学新天地



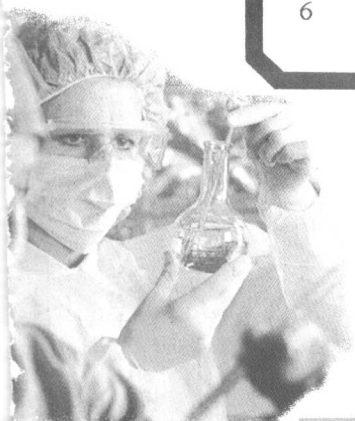
郭国霖 / 编著

DANGDAIQINGNIAN

KEPUWENKU

步入化学新天地

O6-49
6



当代

北方工业大学图书馆



00496704

科普



图书在版编目 (CIP) 数据

步入化学新天地/郭国霖著. —石家庄: 河北科学技术出版社, 1999

(当代青年科普文库)

ISBN 7-5375-2167-0

I. 步… II. 郭… III. 化学 - 普及读物
IV. 06-49

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (1999) 第 49972 号

当代青年科普文库
步入化学新天地
郭国霖 编著

河北科学技术出版社出版发行 (石家庄市和平西路新文里 8 号)

山东新华印刷厂印刷 新华书店经销

850×1168 毫米 1/32 6.75 印张 163000 字 2000 年 3 月第 1 版
2000 年 3 月第 1 次印刷 印数 1—5,000 定价: 10.00 元

出版一套面向广大青年的科普图书,是许多地方科技出版社萦怀已久的愿望,但是由于种种原因,一直没有哪一家出版社独自将之付诸实施,这常常让我们引为憾事。1995年,新闻出版署确定了《当代青年科普文库》为国家“九五”出版重点选题,才使我们有机会通过联合出版的方式了却大家的夙愿。

今天,世界处在科学技术飞速发展、社会生活瞬息万变的时代。处于高科技时代的青年人,通过耳濡目染或者孜孜以求,已经打开了曾经狭窄的眼界,而从各种不同的途径汲取知识,丰富自己,以求得多元的而不是单一的知识结构。将会影响21世纪人类命运和前途的高新科学技术知识,便成为他们涉猎的热点。青年人清醒地认识到,21世纪是青年人的世纪,他们背负着时代赋予的重大责任,而科学技术知识恰恰能开发他们担负起这种责任的巨大潜能。

地方科技出版社承担着向青年系统地进行科学普及教育的重要任务,这是具有使命性的任务。科学普及事业直接影响着社会进步和民族兴衰。翻开历史的卷页,许多事实都证明,科学技术对社会的影响既取决于科学技术的发展水平,又取决于科学技术被公众理解的程度,所以说,科学普及与一切科学活动、科学成就具有等量齐观的价值。我们注意到,由于现代科学技术发展迅速,知识更新日益加快,自然科学的各分支学科之间、自然科学与社会科学之间的融合愈加紧密,再像过去那

样仅向青年人介绍一般的科学常识已经不足以提高他们的科学文化素质。因此,《文库》除介绍了当代科学技术的重要知识内容,并竭力避免浮光掠影地粗浅描述外,还十分注重一定层次的整体描述,企望以此引导青年朋友改变传统的、陈旧的思想观念,确立新的科学理念、科学精神、科学方法和科学的思维方式。

在人类社会发 展进程中,科学技术从来不是孤立存在的,它是社会文化的重要组成部分。今天,人们越来越重视科学技术的文化意义,这对当今社会的进步具有重大意义。我们力求把科学技术放到大的文化背景中,采用合理的文化观念描述人类、自然、社会相互间的关系,使当代青年从单纯了解科学技术事实的局限中解脱出来,看到科学技术更为广阔和动人的图景。

《当代青年科普文库》的前期准备工作进行了将近两年,总体策划工作组在广泛调查研究的基础上,拿出了选题设想和文库整体编辑方案,之后多次进行了充分的讨论并召开专家论证会,确定了最后的选题编辑方案,这一方案经过地方科技出版社社长、总编年会通过后才正式加以实施。参加这一工程的共有 27 家地方科技出版社。

在《文库》即将全部付梓之际,我们倍觉欣慰。与此同时,我们对在《文库》策划、编辑、出版过程中,给予关心和支持的中宣部出版局、新闻出版署图书司和中国版协科技委员会的领导表示敬意和感谢;对应邀担任《文库》顾问的各位领导和科学家表示诚挚的谢意;对在很短的时间内编写出高质量稿件的各位作者表示衷心的感谢;对承担《文库》编辑、出版工作的各地方科技出版社的领导、责任编辑致以深切的慰问。作为跨世纪的大型科普书,这是我们奉献给当代青年的一份礼物,希望他们能够喜欢这份礼物。

中国出版工作者协会
科技委员会地方工作部

1999 年 6 月

拜访足球分子家族	(1)
破族元老——石墨与金刚石	(2)
太空分子与星际尘埃	(5)
原子团簇	(10)
意外发现	(13)
为足球分子验名正身	(20)
明星分子	(25)
富勒烯家族艺术展	(33)
非破富勒烯	(36)
合成高分子巧夺天工	(41)
布围裙消失了——火棉的发现	(42)
第一个人工合成高分子	(45)
斯陶丁格 (H. Staudinger)	(46)
尼龙-66的发明	(49)
美国花 10 亿美元解决的问题	(53)
流动的晶体	(56)
人工器官	(62)
定向聚合	(65)
齐格勒 (K. Ziegler)	(65)
手性分子	(69)
纳塔 (G. Natta)	(72)

更新换代	(76)
让分子定向	(81)
夹心饼干分子	(85)
光合作用与人工光合成	(93)
能源危机	(93)
太阳能与光合作用	(95)
优质干净的氢能	(98)
有待攻克的世界性难题	(100)
夺取圣杯——光解水	(102)
天线分子与人工光合成	(106)
新型太阳能电池的开发	(109)
钛白粉——环境的清道工	(113)
绿色化学	(116)
环境的呼唤	(116)
生物质——绿色原料	(121)
量体裁衣, 不剩布料——原子经济反应	(124)
绿色溶剂——二氧化碳新工艺	(127)
能源的绿色化——燃料电池	(129)
纳米结构材料	(134)
被人遗忘的尺度	(134)
性格奇异的纳米微粒	(137)
陶瓷不脆了	(140)
隐形飞机——纳米微粒的乐园	(143)
小小金骨棒——纳米管和纳米线	(145)
纳米微粒在催化中的应用	(147)
发光多孔硅	(150)
生物导弹	(152)
有机电子工业悄悄走来	(155)

有机物也能导电	(155)
寻找室温有机超导体	(159)
有机发光二极管	(164)
有机光存储材料	(167)
有机铁磁体	(173)
分子器件	(176)
走向未来	(182)
上帝创造人, 化学创造新物质	(183)
炼丹术	(185)
从邓尼兹的话说起	(189)
双螺旋结构的震撼	(192)
工欲善其事, 必先利其器	(195)
分子照相机	(197)
用光控制化学反应	(202)
分子工程与分子机器	(206)

拜访足球分子家族

20 世纪末，在我们最熟悉的碳化学领域，又意想不到地发现了一片新大陆，它不仅改写了碳化学篇章，而且影响着整个科学技术的发展。1985 年 11 月，在国际上最具影响力的英国《自然》(Nature) 杂志刊登了题为“ C_{60} ：巴克明斯特富勒烯”的论文，作者是英国苏塞克斯大学的克罗托教授和美国赖斯大学的斯莫利教授等五人，他们宣告了一类新物质的诞生，开拓了一个崭新的领域。后来的实验完全证实了他们有关 C_{60} 分子足球结构的假说。1990 年，宏观量制取 C_{60} 成功，引发了世界性 C_{60} 研究竞赛。1991 年， C_{60} 超导体的发现又把人们对这一领域的关注再度升温， C_{60} 被美国《科学》(Science) 杂志评为“名星分子”， C_{60} 超导体被评为 1991 年世界十大科技发现之一。

除了结构优美对称的 C_{60} 以外，还存在一系列中空全碳分子，这是一个人丁兴旺的足球分子家族，雅称“富勒烯家族”。它们的结构可谓鬼斧神工，自然天成，令人惊叹！它们由于具有独特的性质，在许多科学技术领域里显示出广阔的应用前景，令人着迷。公认已尽收眼底的碳元素，除金刚石和石墨之外，竟然还有如此美妙无比的 C_{60} 天地，自然真是不可穷尽，科学与艺术一样，其魔力就在无限之中。

科学家不仅在实验室合成出了 C_{60} ，而且在沉睡了数亿年的岩石中，在星际尘埃中也相继找到了“名星”的踪迹，它们构成了宇宙的统一。 C_{60} 的球形对称、蒙特利尔博览会美国馆的富勒圆顶建筑与圆的天体星球构成了整个宇宙的和谐。在这统一与和谐中， C_{60} 掀起了宇宙奥秘的一角，带来了生命起源的信息，并为古老碳化学注入了新的生命。

英国的克罗托教授和美国的斯莫利和柯尔教授因发现富勒烯而荣获 1996 年诺贝尔化学奖。

本部分将再现这一划时代的发现，感受那激动人心的科学创造，领悟美妙的自然所给予人的启迪。

■ 碳族元老——石墨与金刚石

天然的石墨（图 1）常常不纯，灰分含量约占 10%。实际应用中需要的纯石墨，则是通过高温处理碳获得的。石墨色黑，不透明，有光泽，状层形。它质软，像云母，可一层层地剥离。层内导电性好，其导电性与金属性能相当。垂直于层的方向电导率很低，恰似半导体。石墨因能抗高温、抵腐蚀、可导电，被大量用来制作电极、坩埚、电刷等，如电解食盐与电炉炼钢用的石墨电极。应用其质软与层状结构的特点，石墨还可用来制造铅笔心、颜料和润滑剂。

金刚石（图 2）具有非常独特的性能。它作为一种珍贵宝石，大约已有 3000 余年的历史。古代人们出征佩带这种钻戒，认为宝石会赋予他们神奇的魔力。贵夫人以其作为饰品，显示她们的华贵。近代人们认为，订婚钻戒象征着婚姻的纯洁和永恒。纯的金刚石无色透明，带杂质后，呈现出红、黄、蓝、绿、黑等色彩，加上它的折光率非常大（2.4），对光的色散特别强，金刚石在光照时显得光彩夺目、变幻莫测。高透明度、

高折光率和耐久性使金刚石成为最有价值的宝石。

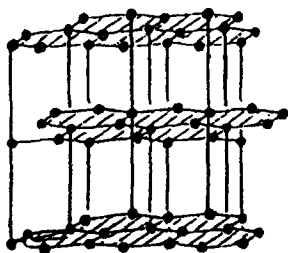


图1 石墨的结构

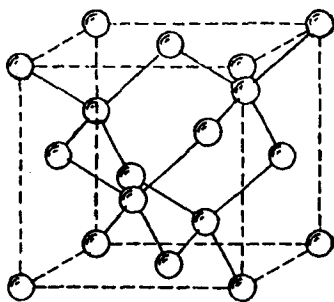


图2 金刚石的结构

金刚石是迄今为止人们发现的最硬的物质，在莫氏硬度次序中，它名列最高的第十级（这个次序是滑石、石膏、方解石、萤石、磷灰石、钾长石、石英、黄玉、刚玉和金刚石）。它几乎能划破任何东西，适于作研磨、切割、磨削与抛光工具，成为近代多种工业应用的理想材料。以金刚石制成的钻头，在石油和地质钻探中已被广泛使用。

天然金刚石在地球上的含量十分稀少，试图将石墨转变为稀世之宝就成为人们梦寐以求的事情。利用化学热力学可以定量计算出在什么条件下石墨方能转变为金刚石，在此仅给出定性说明：金刚石的密度是 3.51 克/厘米^3 ，石墨的密度仅为 2.22 克/厘米^3 ，由石墨转变为金刚石时体积将减少，增加压力将有助于反应向体积减少的方向进行。从燃烧热的数据得知，由石墨变为金刚石要吸收 1894 焦/克分子 的热量，升高温度不仅为反应提供了能量，还可以提高反应速度。高温、高压是石墨转变为金刚石的条件，这也正是金刚石在地球内部形成时的天然环境。

19世纪80年代,汉纳(Hannay)将碳氢化合物与金属锂密封在厚钢管中烧至红热,声称他获得了12颗小金刚石。1894年,莫瓦桑(Moissan)将碳溶于熔融铁中,然后让其在冷水中骤冷,据说也获得了几粒极硬的金刚石。20世纪20年代,帕森(Parsons)重复所有前人的这些实验后,认为他们的结论皆不可靠。后来,高压物理学家布里奇曼(Bridgman)将石墨在300兆帕下加热至2700K,也未能得到金刚石。直到1955年,邦迪(Bundy)等人在1万兆帕下,长期维持2300K的高温,在实验室将石墨变成了金刚石,经X射线结构分析、硬度比较及他人上百次的重复实验,证实了他们的结果是正确的,这是人类应用静压力法第一次获得了人造金刚石。后来,又发展了利用爆炸瞬间产生高温和冲击波的方法,逐步地使象征财富和权利的金金刚石变成成为一种工业材料,渗透到工业生产和科学研究的各个方面。

静压法和冲击波法设备昂贵、操作困难、生产成本低,而且所得金刚石极硬,难于加工,这便限制了金刚石的应用领域。这些问题诱发了人们研究在各种衬底上由碳原子直接沉积,生长出金刚石薄膜的技术。

70年代末发展出化学气相沉积(CVD)金刚石薄膜的方法。近年来,等离子技术已应用在金刚石薄膜的制备中。以氩气或氢气稀释的甲烷气为碳气体源,利用激光(或射频电磁场等)技术,使气体离解、激发、电离产生等离子体,然后沉积生长出金刚石薄膜。

80年代末,世界各国对金刚石膜的研制与开发投入了极大的热情,期待着CVD金刚石膜在工具、光学、声学 and 电子学等领域得到广泛应用,如各种大型光学系统、照相机镜头、眼镜片、火箭发动机、精密仪表、各种刀具及手表,甚至刮脸刀片也将因金刚石膜的表面改性而变得更加美观耐用。目前,

人类应用金刚石膜已制成新一代电子器件，如金刚石薄膜整流二极管、蓝色电致发光器件等。21 世纪，人类的梦想是利用金刚石的高导热性研制出大面积、可在高温下工作、速度极快的集成电路。

■ 太空分子与星际尘埃

正当金刚石低压合成技术受到各国关注之际，关于碳在宇宙演化中的作用的研究也拉开了序幕。1968 年，汤那斯（C. Townes）用射电天文望远镜发现了第一个多原子分子——氨。随后，又有水、甲醛、乙炔、氰化氢和丙炔腈（ HC_3N ）等 20 余种分子被相继在星际空间找到。星际介质展现出丰富的化学多样性，一门新学科——天体化学由此诞生。太空分子成为宇宙化石后，人类可以借助于宇宙化石探索宇宙进化、恒星诞生和生命起源的奥秘。

继 1971 年特纳（B. Turner）在星际空间发现 HC_3N （ $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$ ）之后，英国苏塞克斯大学年轻的波谱学家克罗托（H. Kroto）对寻找更大的多原子分子产生了浓厚的兴趣。他试图发现 HC_5N （ $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$ ）在宇宙的踪迹，他与合成化学家合作，在实验室制得 HC_5N 后，用微波谱仪测得了 HC_5N 的特征指纹。后又在加拿大天文学家们的协助下，于 1975 年 11 月，在人马座 B2 天区搜索到 HC_5N 的特征信号。 HC_5N 是当时星际空间中发现的最大的分子。

星际空间中更长链的碳分子能否存在？克罗托与他的合作者于 1977 年在金牛座星云中找到了 HC_7N 。70 年代末，人们又找到了 HC_9N 。1982 年，射电天文学家贝尔等人从对富碳红巨星微波信号的观察中发现并确认了 HC_{11}N 的存在。这样的发现

还能走多远？这些碳链分子是如何形成的？为何它比带支链的分子更易生成？在星云的极低温度下，长链分子怎能从宇宙尘埃上脱离？

恒星在燃尽其核心储存的氢之后，可演化形成富碳红巨星，它不断产生烟尘和灰烬，并把它们抛向星际。从红巨星大气中已确认了 17 种分子，其中 7 种含有 C—C 键，10 种含有 C≡N 键。克罗托认为，在碳红巨星气体尘埃的温度、压力等条件下，可能产生出长碳链分子（如氰基聚炔烃），他将这些长链分子看成是 C_1 、 C_2 与 C_3 等小分子与碳尘颗粒之间的过渡，问题在于如何找到确凿证据。德国马克斯—普朗克化学研究所的欣滕贝格尔（H. Von Hintenberger）等人于 60 年代初，在两根石墨电极间高压放电，产生出了一系列碳分子（直到 C_{33} ）。克罗托认为，碳弧中的物理条件与红巨星大气中的状况相差无几，他梦想或许在太空中能找到 $HC_{33}N$ 。

当观察来自遥远恒星的星光光谱时，除了熟知的尖锐原子谱线外，还存在一些弥散的带状结构，其中有 3.1 毫米和 9.7 毫米处的红外吸收带、433 纳米处的可见吸收带及 217 纳米处的紫外吸收带（图 3）。早在 20 世纪 30 年代人们就已经知道它们来自星际空间，但这些漫射带的起源困扰了天文学家 50 年，这是“天文学中最后的一大难题”（克罗托）。1977 年，物理学家道格拉斯（Alec Douglas）提出由 C_n （ n 为 5~15）混合物的吸收来解释星际漫射带，虽然克罗托难以接受这一观点，80 年代初，碳长链分子仍是他关注的可能答案，他不断探寻太空分子，以求解开这最后的难题。

星际尘埃虽在星际空间物质总量中所占比例不到 1%，但它吸收和散射光线的能力强，相距 3000 光年的恒星所发出的可见光强度将因尘埃的遮挡减半。短波长的比长波长的光消光

强烈，使得星光穿越尘埃后，红光部分增加。消光曲线的形状为天体物理学家提供了尘埃颗粒尺寸的信息。宇宙演化理论表明新生的恒星及其行星正是由尘埃组成的星云中孕育的，另外，物理中超细微粒的研究也为星际尘埃的研究注入了活力，因此，到 70 年代中期，这一领域已变得炙手可热了。

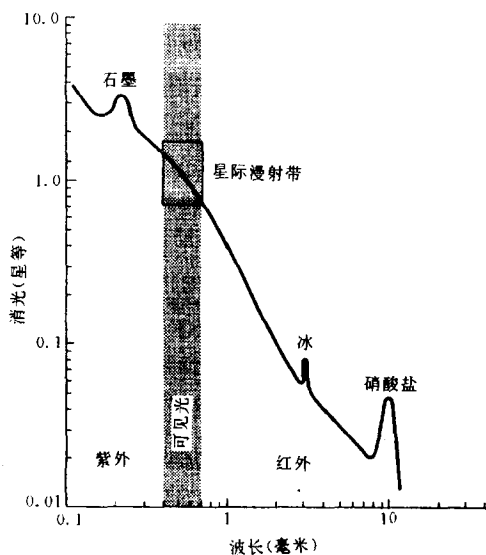


图3 来自遥远恒星的星光光谱

来自遥远恒星的光的消光程度由低能区(长波)到高能区(短波)平滑地上升。在这个平滑的背景上,红外、可见和紫外区分别叠加有一些清晰的吸收结构。图中画出了 3.1 毫米和 9.7 毫米处的红外吸收带和 217 纳米处的紫外吸收带(可见光区域的星际漫射带未在图中画出)

1977 年,德国海德堡马克斯—普朗克核物理研究所的克雷奇默(W. Krätschmer)去美国亚利桑那大学,与物理系赫夫曼(D. Huffman)合作,研究叠加在平滑消光曲线上吸收谱

结构的来源。吸收曲线将依赖吸收物质的组成与结构、颗粒形状与大小、集结状态、结晶度等因素，他们的艰巨任务就是制备出能重现吸收带精确形状与强度的试样。他们采取由简入繁的步骤，选择 9.7 毫米吸收带作为突破口，决定先以橄榄石硅酸盐做实验。

橄榄石是由锰、铁、硅、氧组成的硅酸盐。橄榄石矿晶体在 10 毫米波段处有一吸收带，但与观察测得的星际带不符合。他们用高能氦离子轰击晶态颗粒，使其非晶化，然后测量轰击后样品的光学常数，计算出消光曲线，与观测的星际带对比。经过半年的反复实验，终于获得了与 9.7 毫米星际漫射带十分吻合的结果。他们的实验证实了星际空间飞行着数十亿计的微小硅酸盐矿，1979 年，他们发表了这一研究成果。克雷奇默回到海德堡之后，独自在 1979 年开始了冰的光吸收研究，试图以此说明 3.1 毫米漫射带。但这次不像橄榄石矿实验那样幸运，未能得出令人信服的结论。赫夫曼希望与克雷奇默合作研究 217 纳米带的起源，后来把克雷奇默的注意引到了碳灰颗粒，那已是 1982 年的事情了。这次是赫夫曼获得洪堡基金经费资助，去海德堡马普所进行实验。

他们使用碳蒸发器制备石墨“灰”，蒸发器的密封钟形罩内有两根相互接触的石墨电极，电极间通过高压电流，在低压惰性气体气氛中产生高温电弧，石墨蒸发形成碳烟，冷凝在收集石英平台上（图 4），然后测量紫外—可见吸收谱，再与 217 纳米星际带比较。他们发现石墨颗粒间的凝聚对惰性气体压强很敏感，气压从低压变到 2.7 千帕，所得碳灰的紫外谱仍不能与星际带吻合。当气压维持在 2.7 千帕时，在普通碳灰特有的 220 纳米宽吸收带上，偶而出现 2 个或 3 个额外的“隆起”，它们分别位于 215 纳米、265 纳米和 340 纳米左右。他们称这些“隆起”为“驼峰”，具有这些奇怪“隆起”的碳灰称为“骆驼试样”。

他们本意追求的目标未能达到，却得到了令人困扰的光谱。

克雷奇默觉得这些“骆驼峰”是实验过程中的污染物引起的，赫夫曼的直觉判断这里可能包含着未曾抓住的重要东西，为了能在原订计划上有所突破，暂置“隆起”于不顾，开始了探索“基体隔离”技术，以防止石墨微粒的过早团聚，即让几千度高温下生成的微粒冻结在 10K 下的固态惰性基质上。可以想见，在不大的钟形罩内同时实现数千度高温到 10K 低温的条件是何等困难。他们获得了固态基体隔离的石墨颗粒样品，其紫外谱与 217 纳米

漫射带的符合程度并无明显改善。他们的目的又一次落空，但他们注意到基体隔离样品的可见光谱中有强吸收峰。

这些可见吸收峰与石墨颗粒无关，经鉴定是由 C_3 分子特有的。使固态基体升温时， C_3 分子吸收逐渐消失，同时出现一系列新吸收峰。分析表明，在升温过程中，束缚的 C_3 被活化，转变成了更大的 C_4 到 C_9 分子。赫夫曼阅读过道格拉斯关于漫射带与 C_n 聚炔烃有关的论述，他注意到 C_7 的吸收波长与最强的可见星际漫射带很接近。研究 217 纳米星际带毫无结果，幸运的是，在基体隔离中他们发现了 C_n 分子，并从实践中认识到这是研究 C_n 分子光谱、检验道格拉斯设想的有效技

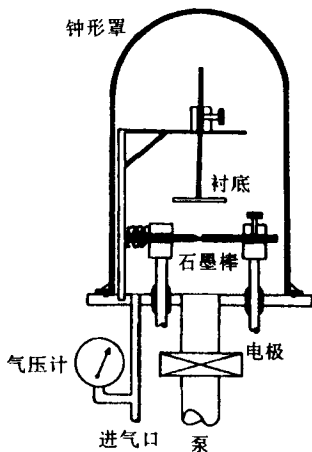


图4 海德堡蒸发器

在接触的石墨棒之间通过一个电流将产生一个高温电弧。蒸发石墨产生的碳灰收集在衬底上（一块薄的石英片或其他合适的材料）