

Лекция 3

Фуллерены: открытие, геометрия, получение

«Открывая фуллерены» Р.Е. Смолли

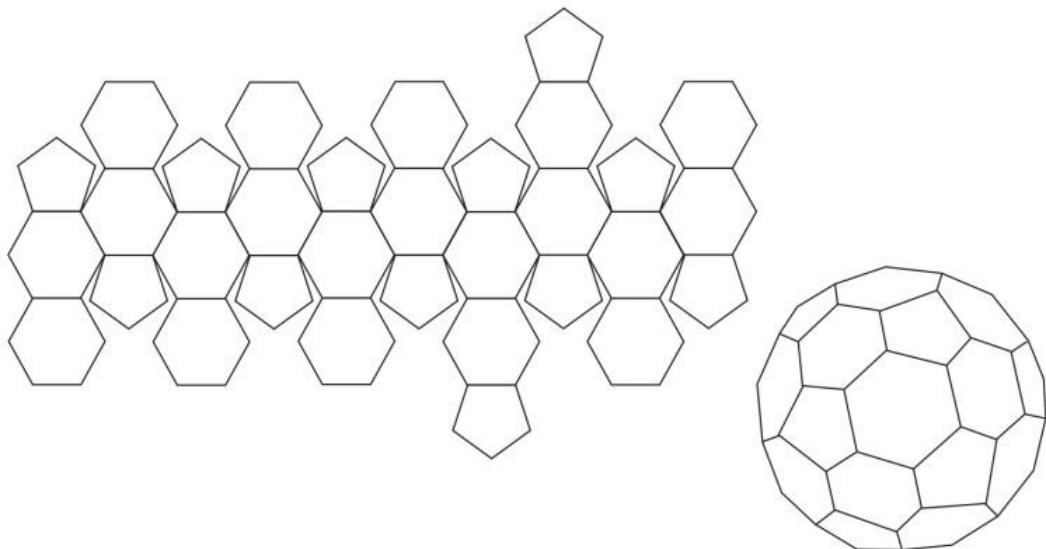
Нобелевская лекция, 7 декабря 1996 г.



Группа учёных, исследовавших фуллерены (справа налево): Шон О'Брайен, Ричард Смолли, Роберт Кёрл (стоит), Харольд Крото, Джим Хит.

Усеченный икосаэдр

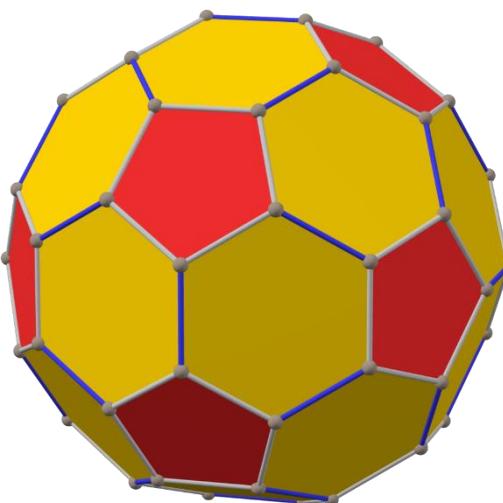
Усечённый икосаэдр — многогранник, состоящий из 12 правильных пятиугольников и 20 правильных шестиугольников. Имеет икосаэдрический тип симметрии. В каждой из вершин сходятся 2 шестиугольника и пятиугольник. Каждый из пятиугольников со всех сторон окружён шестиугольниками.



Японский физхимик-органик Осава предположил, что можно разместить атомы углерода по вершинам. Углерод в такой структуре будет обладать ароматичностью и будет стабильным.

Впервые построил и изучил тринадцать полуправильных многогранников древнегреческий ученый **Архимед**.

У усеченного икосаэдра 60 вершин, 90 ребер и 32 грани

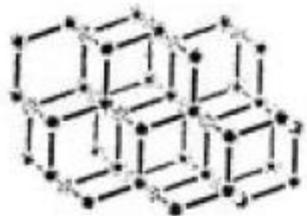


Фуллерены в СССР

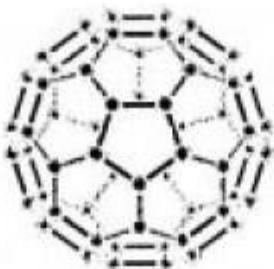
Вместе со своими сотрудниками Е. Г. Гальперн и И. В. Станкевичем Д. А. Бочвар приступил к этой работе. Она началась с исследования стабильности молекулы C₂₀, имеющей форму додекаэдра, потому была названа карбододекаэдром. Однако размер такой молекулы мал, что изначально ограничивает возможность внедрения в нее атомов металла. И главное, результаты расчета показали, что такая структура должна быть нестабильной. Работа остановилась. И. В. Станкевич, будучи заядлым футболистом, предложил другую возможную замкнутую структуру из углерода C₆₀, имеющую симметрию усеченного икосаэдра — футбольного мяча. Он принес в лабораторию футбольный мяч и сказал Гальперн: «Лена, 22 здоровых мужика часами пинают этот мяч, и с ним ничего не делается. Молекула такой формы должна быть очень крепкой».

Сначала Бочвару, Гальперн и Станкевичу не удалось убедить химиков о возможности существования такой молекулы, и только появление в 1972 году краткой заметки американских ученых о возможной молекуле-додекаэдре C₂₀, с которой авторы пошли к А. Н. Несмиянову, подвигло его представить работу о C₆₀ в Доклады АН СССР. К большому сожалению, Бочвару, Гальперн и Станкевичу не удалось убедить химиков-экспериментаторов синтезировать эту структуру, и вплоть до синтеза в 1985 году эта структура считалась теоретической выдумкой.

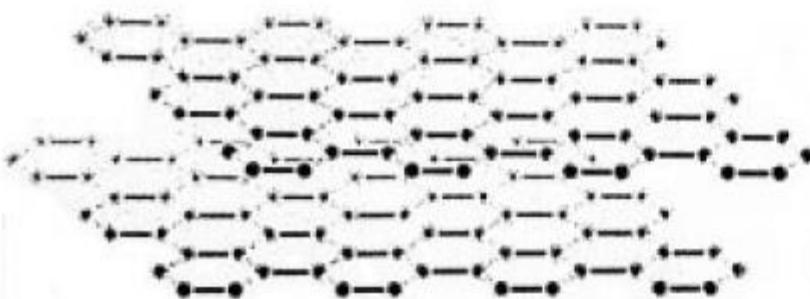
От фуллеренов к новым структурам



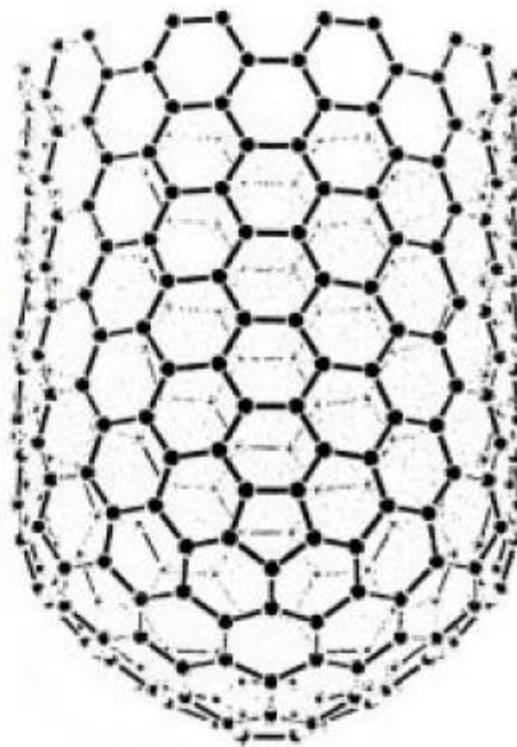
Алмаз



"Бакминстерфуллерен"
 C_{60}



Графит



Нанотрубка (10, 10)

Четыре идеальные кристаллические структуры углерода: алмаз, графит, C_{60} и короткая фуллереновая трубка (10,10), оканчивающаяся полукольцом C_{240} .

Март 1998 г.

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

Том 168, № 3

НОБЕЛЕВСКИЕ ЛЕКЦИИ ПО ХИМИИ — 1996

Открывая фуллерены

Р.Е. Смолли

(Нобелевская лекция. Стокгольм, 7 декабря 1996 г.)

Открытие. 1985.



1971

1973



«С момента этого открытия мы оказались вовлеченными в некое подобие процесса, которое я люблю называть археологией баки-болла: просматривая записи и прослушивая устные истории в попытке обнаружить корни открытия фуллеренов»

Р. Смолли, Нобелевская лекция

К 1984 г было известно:

- В середине 60-х Джонс выдвинул гипотезу, что графитовый листок может сворачиваться в «получью молекулу»;
- Осава еще в 1971 пользовался представлением углерода в виде футбольного мяча;
- Бочвар и Гальперн в 1973 сделали первые расчеты C_{60} ;
- Была известна способность к формированию кластеров углерода в газовой среде.

«Никто при этом не предполагал, что эти объекты могут образоваться самопроизвольно при конденсации углеродного пара. Для развития этой концепции требовались новые данные»

Р. Смолли

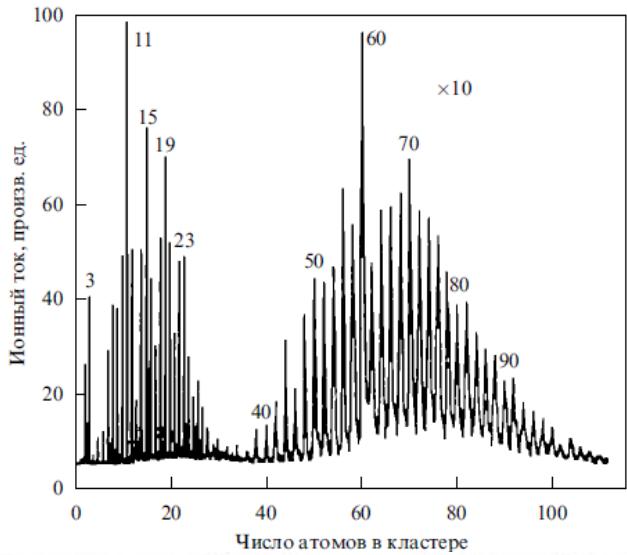
- Группа Э. Калдора, университет Райса, изучение процесса образования кокса: масс-спектр кластеров углерода;
- Группа Р. Смолли научились создавать пучки кластеров тугоплавких элементов.

Открытие. 1985.



1971

1973



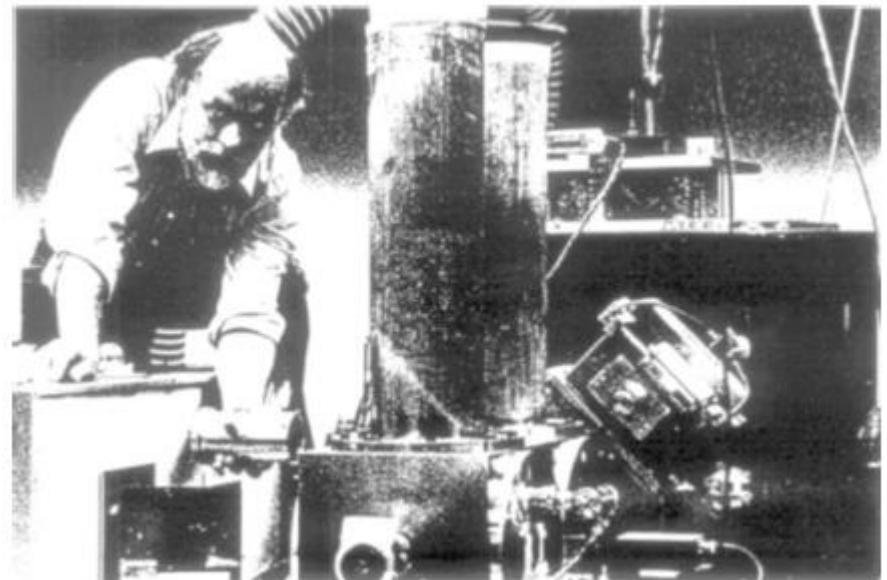
Характеризуется тремя областями:

1. Область малых кластеров, меньше 25 атомов
2. Область между 25 и 35 атомами, «запрещенная зона», где имеется незначительное количество кластеров иного сорта
3. Область кластеров с четным количеством атомов от 40 до 100
4. Высокий пик на 60 – **ФУЛЛЕРЕНЫ!**

«Ни один из нас (в 1984) не задумывался по какой причине пик на C_{60} несколько возвышается над другими кластерами»

Р. Смолли

стигнута необходимая фокусировка нового микроскопа. Преобладание кластеров C_{60} в виде футбольного мяча привел к нанометровых размеров, построенных из



Первооткрыватели



Группа учёных, исследовавших фуллерены (справа налево): Шон О'Брайен, Ричард Смолли, Роберт Кёрл (стоит), Харольд Крото, Джим Хит.

Первооткрыватели



Шон О'Брайен – разработал конструкцию кластерного сопла



Ричард Смолли и Роберт Керл – обладатели новой установки и идейные вдохновители



Харольд Крото – энергия и глубина научного кругозора



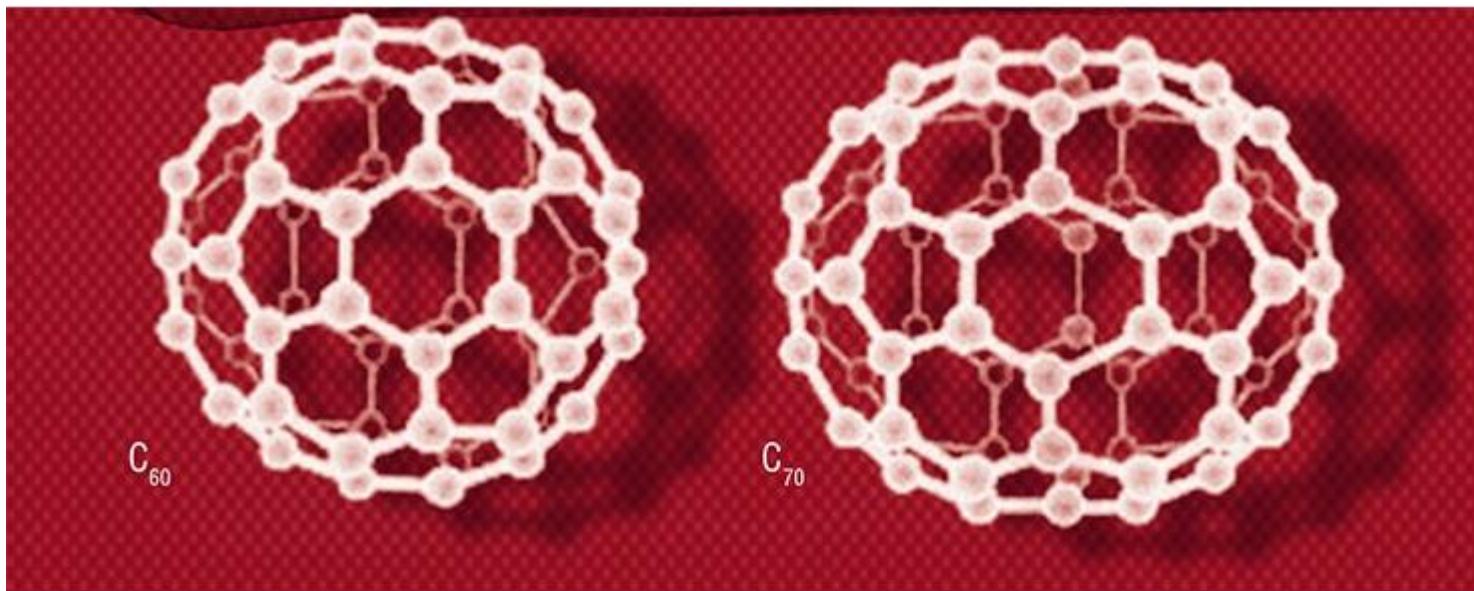
Джим Хит – наиболее удачно проводил наблюдения

«Так или иначе, каждый член нашей группы годами копил свой вклад в наше общее дело, который оказался так необходим при открытии фуллеренов в те прекрасные сентябрьские дни 1985 г.»

P. Смолли

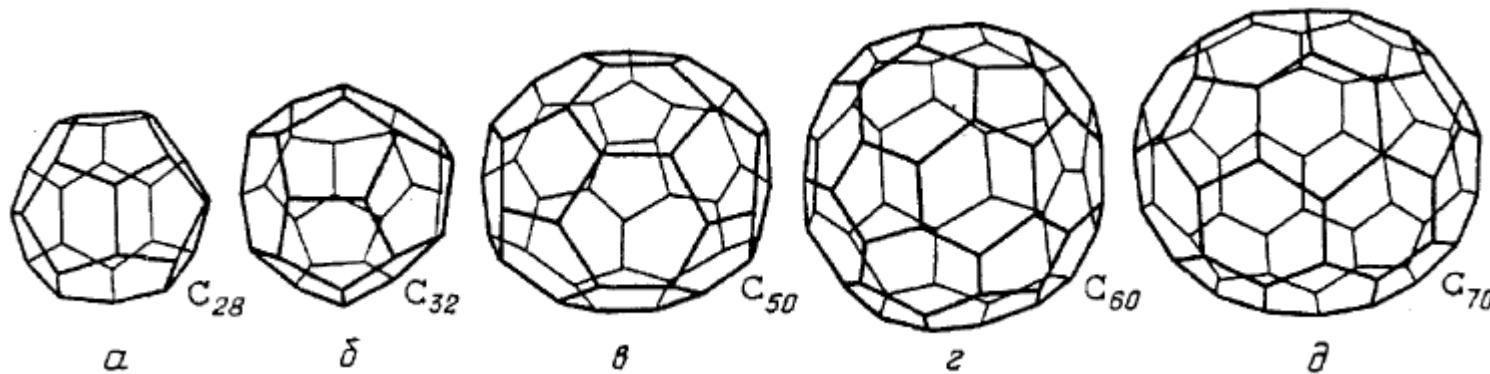
Фуллерен

В молекулах фуллеренов атомы углерода расположены в вершинах правильных шести- и пятиугольников, из которых составлена поверхность сферы или эллипсоида. Самый симметричный и наиболее полно изученный представитель семейства фуллеренов – бакминстерфуллерен (C_{60}), в котором углеродные атомы образуют усеченный икосаэдр, напоминающий футбольный мяч. Если молекулу C_{60} разрезать пополам и добавить экваториальный поясок из десяти атомов углерода, получится молекула C_{70} , похожая на мячик для игры в регби. Если же добавить много экваториальных поясков, то в результате образуется длинная молекула – нанотрубка.

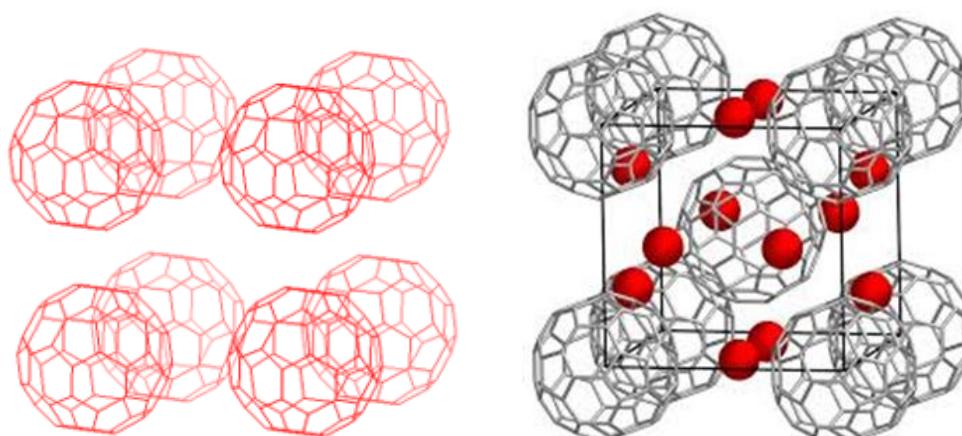


Фуллерен

Термином **фуллерены** называют замкнутые молекулы типа C_{60} , C_{70} , C_{76} , C_{84} , в которых все атомы углерода находятся на сферической или сфероидной поверхности. Термин фуллерен берет свое начало от имени британского архитектора Бакминстера Фуллера, который применял такие структуры при конструировании куполов зданий.



Фуллерены в конденсированном состоянии называют **фуллеритами**, а легирование фуллеритов металлическими или другими присадками переводит их в класс **фуллеридов**.



Фуллерит с ПК-решеткой

Фуллерид Cs_3C_{60}

Геометрия C_{60}

рис. 1

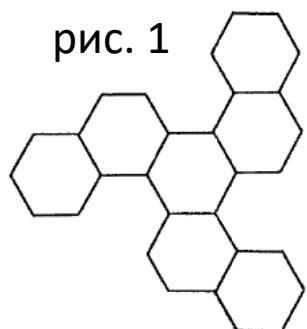
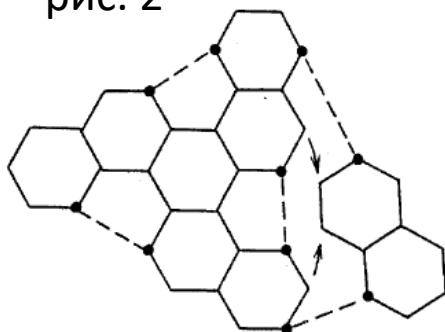


рис. 2

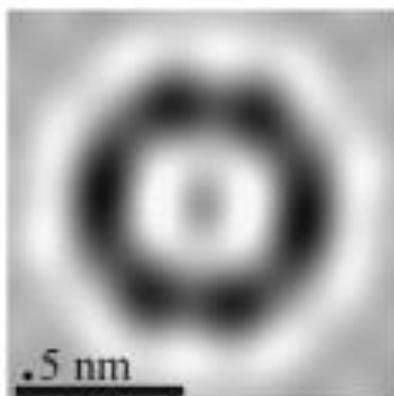
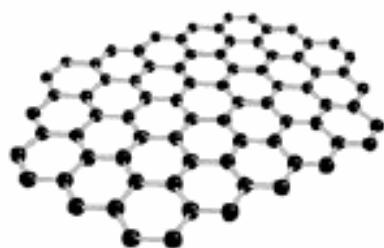


По своей структуре **фуллерен C_{60}** представляет собой усеченный **икосаэдр**. Атом углерода имеет электронную оболочку s^2p^2 . Эта оболочка обеспечивает оптимальную структуру углерода, когда соседние атомы образуют пятиугольники и шестиугольники.

Молекула C_{60} характеризуется двумя типами связей (двойная является общей стороной двух 6-угольников, а одинарная – общей стороной 5- и 6-угольника), однако все атомы находятся в равнозначном положении, так, что каждый атом одновременно принадлежит двум шестиугольникам и одному пятиугольнику. Длина удвоенной связи **0.139 нм**, длина одинарной – **0.144 нм**.

Получить молекулу можно из фрагмента графита (рис. 1), которые соединяются между собой (рис. 2), так, чтобы в структуре были и 6- и 5-угольники. Или, например, вводя дефекты в слой графена.

Радиус молекулы C_{60} 0,375 нм.



Получение фуллерена C_{60}

Наиболее эффективный способ получения фуллеренов основан на термическом разложении графита в соответствии с ранее рассмотренной схемой сборки молекул фуллерена. При оптимальных условиях генерации молекул фуллеренов нагревание графита должно быть умеренным в результате чего продукты его распада будут состоять из фрагментов, являющихся элементами структуры молекул фуллерена.

Например, фуллеренсодержащая сажа обрабатывается с помощью растворителя (бензол, толуол и др.). При этом фуллерены отделяются от нерастворимой фракции, содержание которой в саже обычно 70-80%. Выпаривание полученного таким образом раствора фуллеренов приводит к образованию поликристаллического порошка, представляющего собою смесь фуллеренов разного сорта, которая на 80-90% состоит из C_{60} и на 10-15% из C_{70} .

Этот экстракт фуллеренов пропускается через сорбент (алюминий, активированный уголь и др). Фуллерены сорбируются этим материалом, а затем экстрагируются из него с помощью чистого растворителя.

Современные установки позволяют синтезировать C_{60} в количестве более 1 грамма в час.

Изменение параметров процесса и конструкции установки ведет к изменению его эффективности.

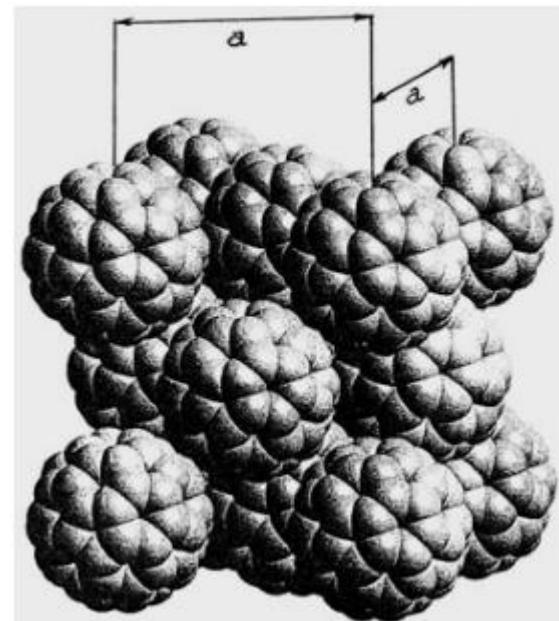
Макроструктуры на основе фуллеренов

Очевидно, из кластеров можно построить объемную решетку. Рассматривая в первом приближении эти кластеры как шары, следует выбрать в качестве кристаллической решетки одну из решеток с плотной упаковкой. Наиболее подходящей среди них является **гранецентрированная кубическая решетка**, в которой каждый кластер имеет 12 соседей.

Второй возможный тип укладки – **гексагональная решетка**. Выбор между типом решетки связан с деталями взаимодействия молекул и, в частности, может определяться условиями в которых выращивается кристалл.

При температуре порядка комнатной наблюдаются обе структуры плотной упаковки. Расстояние между ближайшими соседями при комнатной температуре составляет около 1.001 нм. Радиус шара фуллерена 0,67 нм, следовательно расстояние между шарами примерно 0,33 нм.

Оптимальная конфигурация для взаимодействия двух фуллеренов – когда кластеры обращены друг к другу шестиугольникам, а центры этих шестиугольников смещены друг относительно друга на 0.09 нм. Структура плотной упаковки является грубым приближением: 8 ближайших соседей кластера взаимодействуют оптимально (энергия взаимодействия 7.3 ккал/моль, расстояние между центрами 0.983 нм); 4 соседа взаимодействуют с энергией 6.1 ккал/моль и находятся на расстоянии 1,006 нм.



Фуллерит

Определим плотность углерода в рассматриваемом кристалле. Она равна

$$\rho = 2 m/r^3,$$

где m — масса атома углерода, r — расстояние между ближайшими кластерами. Принимая $r = 1,001$ нм, получим $1,69$ г/см³. Как видно, данная форма кристаллического углерода, состоящего из кластеров легче других форм графита и алмаза.

При высоких температурах кластер может менять соседние кластеры, взаимодействующие с ним оптимальным образом. Это связано с вращением кластера и туннельным переходом от одних конфигураций к другим. При низких температурах возможен переход с образованием новой структуры. Молекулы фуллерена свободно вращаются для температур выше 257 К, а при температуре ниже 90 К полностью неподвижны.

Фазовый переход первого рода имеет место при температуре 252-259 К. При низких температурах устойчивой является простая кубическая решетка, при высоких — ГЦК. Фазовый переход сопровождается изменением постоянной решетки: с 1.4154 нм для ГЦК до 1.4111 нм для ПК.

Кластеры C₇₀ могут формировать кристаллы, характеризующиеся ОЦК структурой с небольшой примесью гексагональной фазы.

Фуллерит: свойства

Полупроводники, которые характеризуются шириной запрещенной зоны 1.5-1.95 эВ (C_{60}); 1.91 эВ (C_{70}).

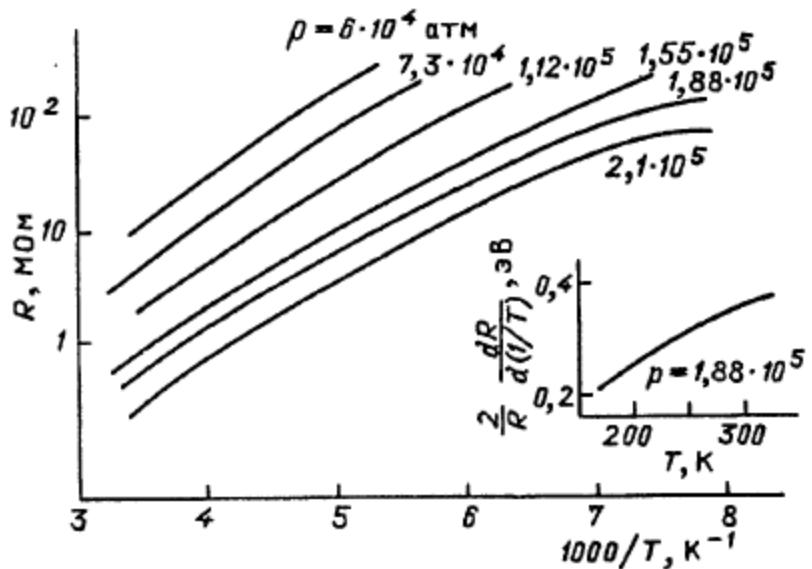


Рис. 24. Температурные зависимости электрического сопротивления поликристаллического образца чистого C_{60} размером $0,3 \times 0,7 \times 0,04$ мм 3 , измеренные при различных значениях приложенного давления [143]. В правом нижнем углу на вставке — температурная зависимость логарифмической производной сопротивления по температуре, восстановленная при давлении $1,88 \cdot 10^{-5}$ атм, характеризующая ширину запрещенной зоны материала

Сверхпроводники: легирование небольшим количеством щелочного металла при низких температурах.

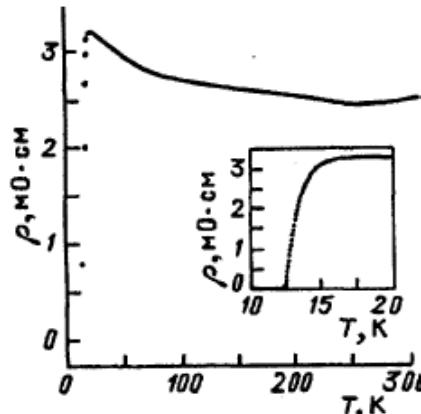


Рис. 26. Температурная зависимость удельного сопротивления тонкой пленки K_3C_{60} [154]

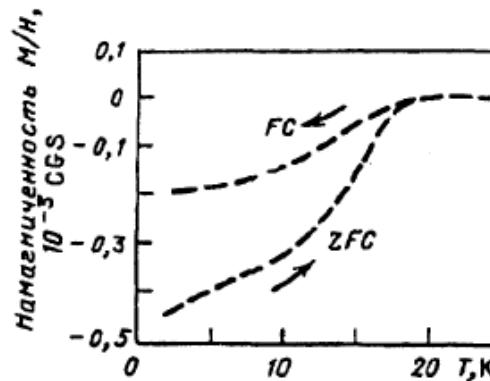


Рис. 28. Температурные зависимости намагниченности сверхпроводящего образца K_3C_{60} [20]. Охлаждение образца проводилось при включенном (FC) и выключенном (ZFC) магнитном поле

Литература

1. А.В. Елецкий. Б.М. Смирнов. Фуллерены // УФН. – 1993. – Т. 163. – Вып. 2. – С. 33-60.
2. А.В. Елецкий, Б.М. Смирнов. Фуллерены и структуры углерода // УФН. – 1995. – Т. 165. – Вып. 9. – С. 977-1009.
3. Баимова Ю.А., Мулюков Р.Р. Графен, нанотрубки и другие углеродные структуры. М.: РАН – 2018.
4. Р.Е. Смолли. Открывая фуллерены // УФН. – 1998. – Т. 168. №3. – с. 323.
5. Р. Ф. Керл. Истоки открытия фуллеренов: эксперимент и гипотеза // УФН. – 1998. – Т. 168. №3. – с. 331.
6. А.В. Елецкий, Б.М. Смирнов. Кластер C_{60} – новая форма углерода // УФН. – 1991. – Т. 161. №7. – с. 173.

The End