

Fullereny

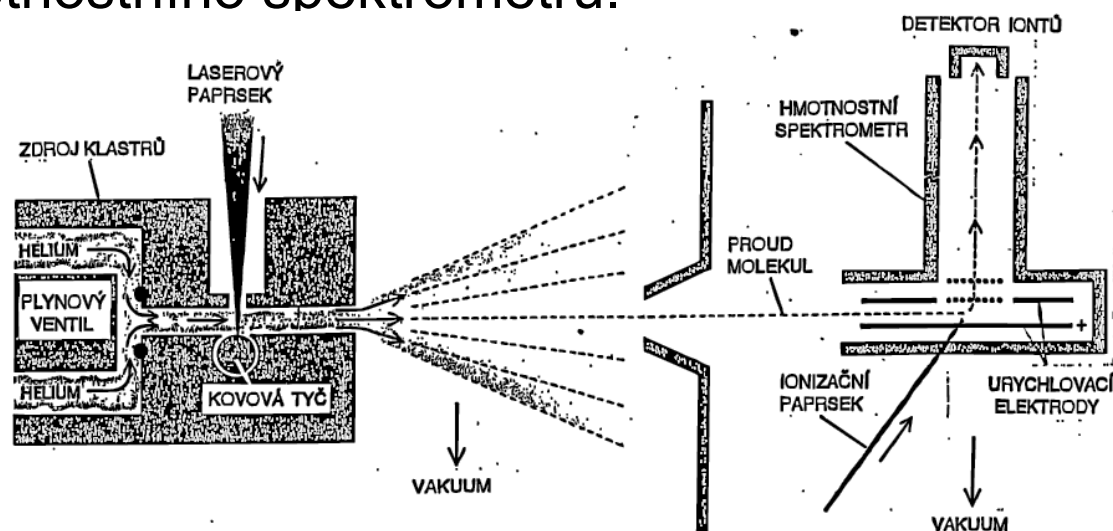
Klastry

Při neustálém dělení tuhé látky (kovu, slitiny, keramiky i grafitu) bychom se dostali až ke strukturám, které by obsahovaly dva až několik stovek atomů. Tyto objekty, které reprezentují shluky atomů, dostaly označení klastry (z ang. clusters).

Zatím nejlepší postup přípravy klastrů byl vyvinut roku 1981 a spočívá v odpařování tuhé látky pomocí laseru. V místě vystaveném zaostřenému záření laseru dosahuje teplota hodnoty řádově 10 000 °C, což stačí k vypaření každého dosud známého materiálu. Touto metodou lze vyrábět klastry o velikosti až stovek atomů prakticky z jakékoliv látky.

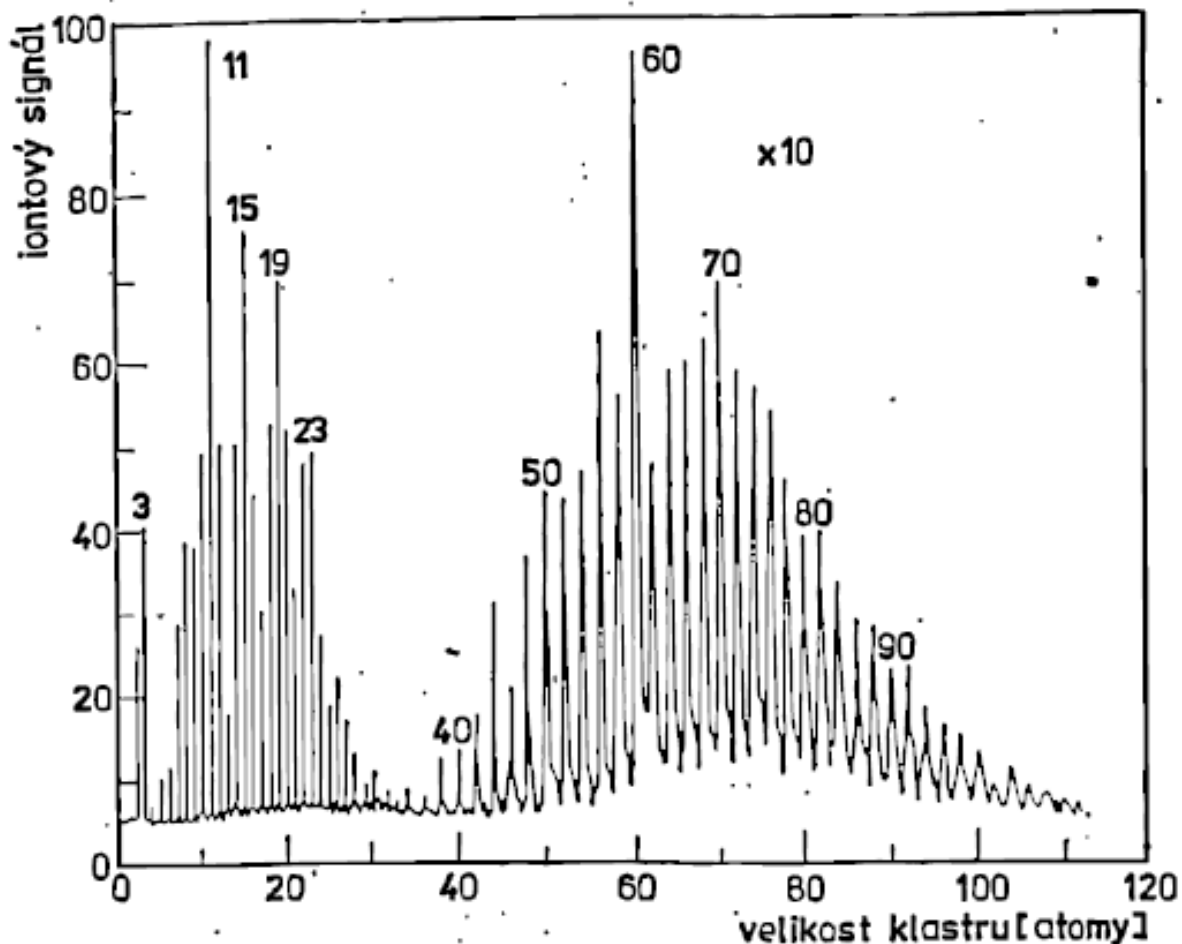
Příprava klastrů

Světlo emitované impulsním laserem je zaostřeno na materiál. Ten má obvykle tvar tyče nebo disku a je umístěn v kanálku. Nejdříve se na krátkou dobu otevře plynový ventil, který vpustí do kanálku prudký proud helia. Hned potom je materiál ozářen laserovým světlem, při čemž se určité množství materiálu vypaří a vytvoří se plasma o vysoké teplotě. Proudem helia je plasma ochlazena, kondenzuje a vytváří klastry různých velikostí. Plyn unášející klastry proudí tryskou do evakuované komory, kde nadzvukovou rychlostí expanduje a ochlazuje se na teplotu blízkou absolutní nule. Nízkou teplotou jsou klastry stabilizovány. Otvorem v protější stěně komory vychází proud plynu s klastry a vstupuje do hmotnostního spektrometru.



Uhlíkové klastry

Uhlíkové klastry byly zpočátku studovány stejným způsobem jako klastry jiných materiálů s tím rozdílem, že místo kovové tyče byl pod laser umístěn rotující grafitový kotouč.



Distribuce klastrů závisí např. na geometrii trysky a na časové synchronizaci laserového pulzu s uzavřením plynového ventilu. Pomocí složitější aparatury se podařilo zaregistrovat uhlíkové klastry obsahující až několik set atomů.

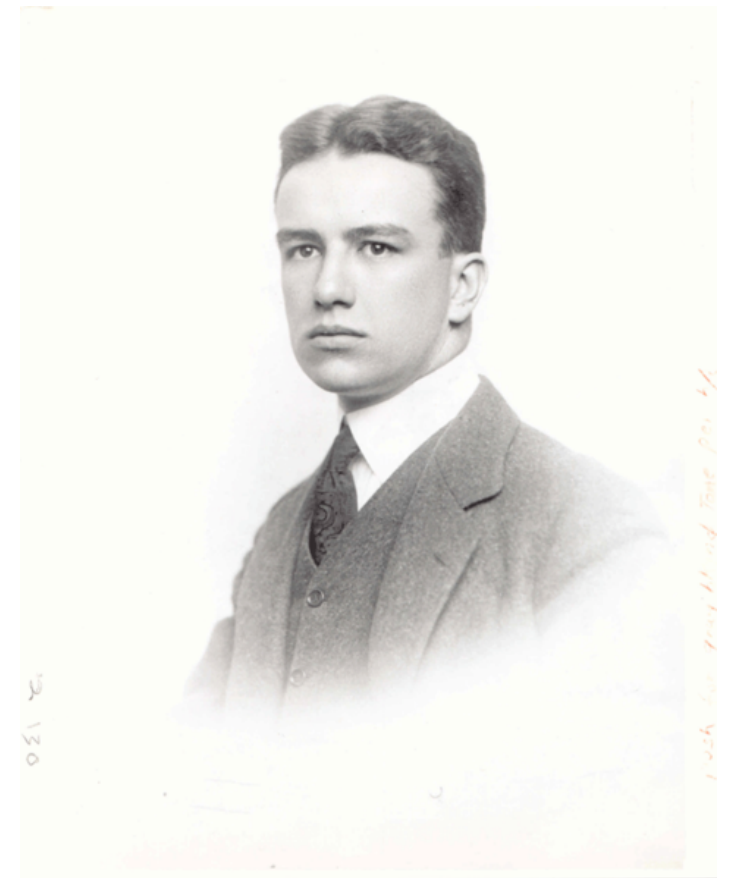
Struktura C₆₀

Roku 1985 byla vyslovena hypotéza, že C₆₀ má tvar komolého ikosaedru, do jehož každého vrcholu je umístěn uhlíkový atom, protože podle teoretických výpočtů by taková struktura byla velmi stabilní. O ostatních klastrech s velikostí nad 40 atomů se předpokládalo, že mají tvar konvexních mnohostěnů s povrchem tvořeným pětiúhelníky a šestiúhelníky, kam zapadá také komolý ikosaedr. Do každého vrcholu mnohostěnu je umístěn atom uhlíku, takže uhlíkové atomy tvoří cykly C₅ a C₆. Takovým strukturám se dostalo souhrného názvu fullereny pro jejich podobnost s geodetickými kupolemi, které stavěl americký architekt Buckminster Fuller.

Klastr C₆₀ byl původně nazván buckminsterfulleren (nebo hovorově buckyball), později byl pro C₆₀ navržen dnes již vžitý název fulleren. Termín fulleren je dnes používán jak pro C₆₀, tak i pro jiný klastr typu C_n, kde n značí počet atomů.

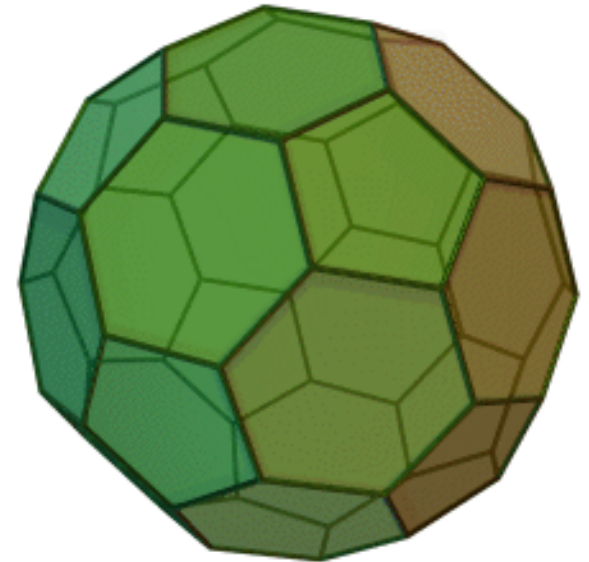
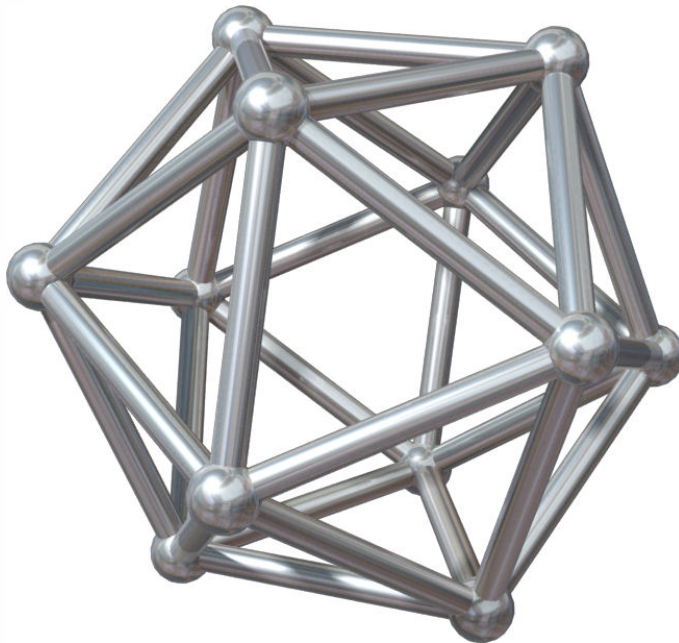
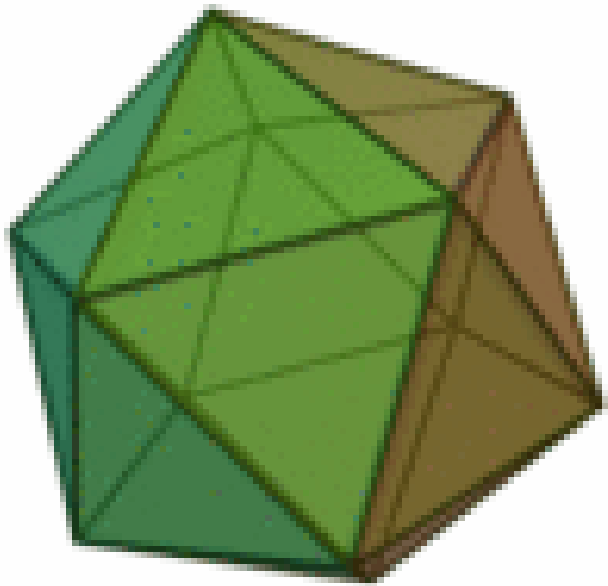
Richard Buckminster Fuller

Richard Buckminster Fuller (12. červenec 1895 - 1. červenec 1983) byl úspěšný americký architekt, matematik, vynálezce a spisovatel. Jedním z jeho největších přínosů na poli architektury je v roce 1947 jím vynalezený princip geodetických kopulí z oktagonů a tetragonů. The Montreal Biosphère, geodetická kopule pro Světovou výstavu EXPO'67,



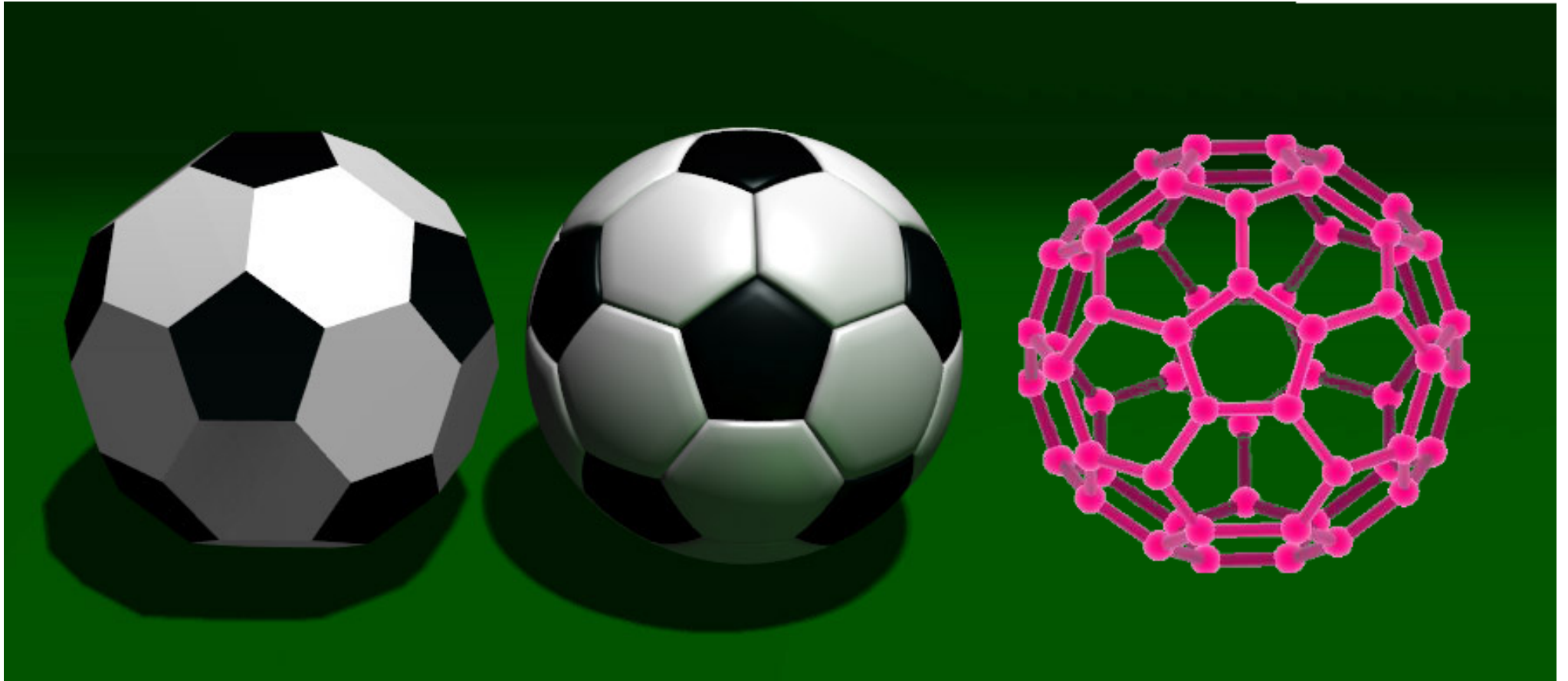
Ikosaedr

Pravidelný dvacetistěn (ikosaedr) je trojrozměrné těleso v prostoru, jehož stěny tvoří dvacet stejných rovnostranných trojúhelníků. Patří mezi mnohostěny, speciálně mezi takzvaná platónská tělesa. Komolý ikosaedr vznikne oříznutím všech vrcholů ikosahedru.



Komolý ikosaedr

Komolý ikosaedr, kopací míč a fullerén C_{60} .

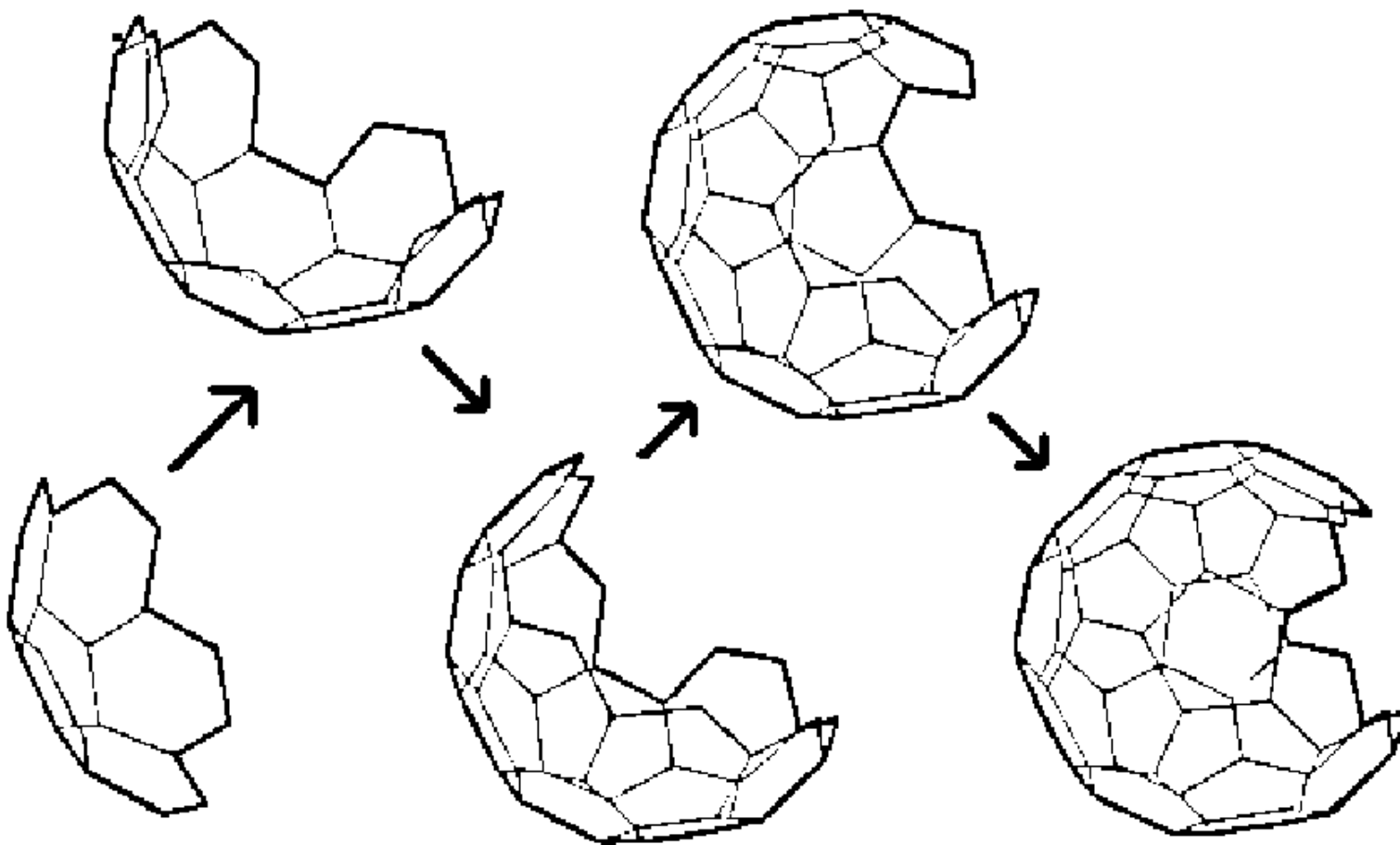


Příprava C₆₀

V roce 1990 byla objevena technika přípravy makroskopických množství fullerenu. Při této technice se uhlík kontinuálně vypařuje z elektrického oblouku mezi dvěma uhlíkovými tyčinkami umístěnými v komoře, ve které je udržována potřebná atmosféra helia. Kondenzací uhlíkových par vznikají saze, které se usazují na ochlazeném rekuperátoru nebo na stěnách komory. Saze jsou pak shromážděny a suspendovány v benzenu nebo toluenu, přičemž fullereny v nich obsažené přecházejí do roztoku. Po přefiltrování a odpaření rozpouštědla se získá směs fullerenu, ve které převažuje C₆₀. Kromě C₆₀ jsou v ní obsaženy i C₇₀ a vyšší fullereny. Takto získaná směs fullerenu v tuhém stavu vykazuje krystalickou strukturu, která je ale rušena zbytky rozpouštědla a přítomností jiných fullerenu než C₆₀. Jedná se o krystalickou formu C₆₀. Čistá krystalická forma C₆₀ dostala název fullerit.

Hypotetický vznik C_{60}

Příčinou zakřivení fullerénové slupky je to, že hybridizace vazeb u fullerenu není čistě typu sp^2 (jako u grafitu), ale obsahuje určitou „příměs“ hybridizace sp^3 .

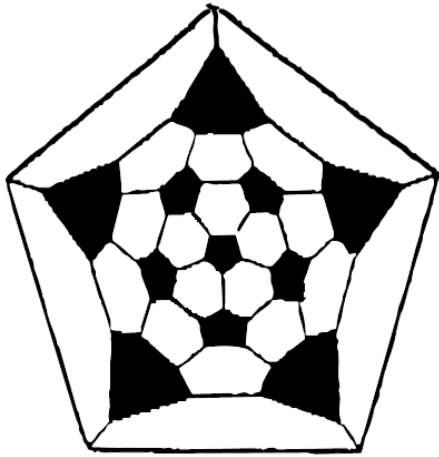


Struktura

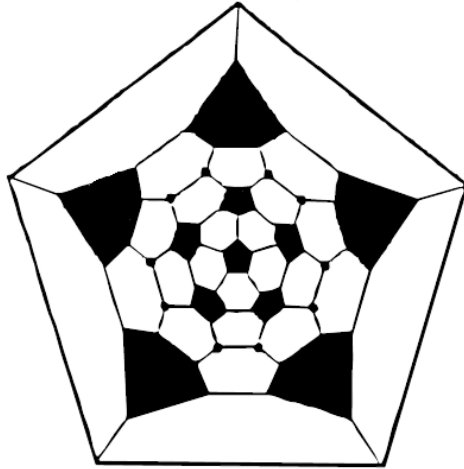
Molekula fullerénu je sestavena z uhlíkových atomů tak, aby vyhovovala „pravidlům izolovaných pětiúhelníků“. Podle těchto pravidel uhlíkové atomy zaujmají rohové polohy pětiúhelníků a šestiúhelníků uspořádaných tak, aby pětiúhelníků bylo co nejvíce, a aby se nikde se svými stranami a to ani ve svých rozích nestýkaly.

geometrických úvah plyne, že pro každý sudý počet n uhlíkových atomů větší než 20 lze z pouhých pětiúhelníků a šestiúhelníků sestrojít do sebe uzavřenou slupku, přičemž počet pětiúhelníků je vždy 12 a pro počet šestiúhelníků f platí: $f = n/2 - 10$ (taková slupka však nemusí být stabilní a také nemusí splňovat pravidla izolovaných pětiúhelníků). Fulleren C60 je nejmenší klastr, který vyhovuje pravidlům izolovaných pětiúhelníků.

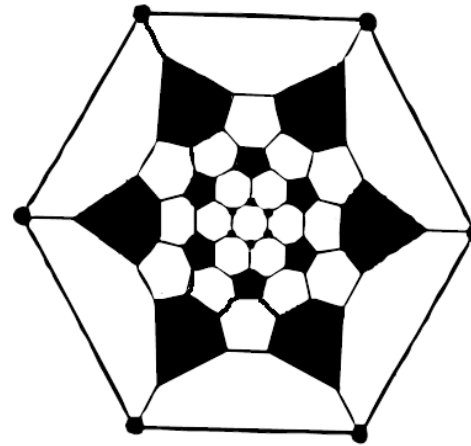
Planární grafy



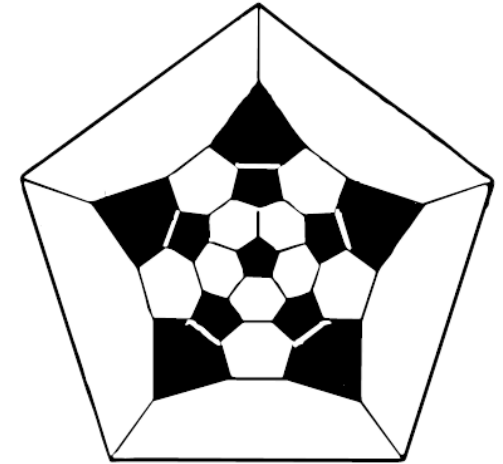
C_{60}



C_{70}



C_{72}



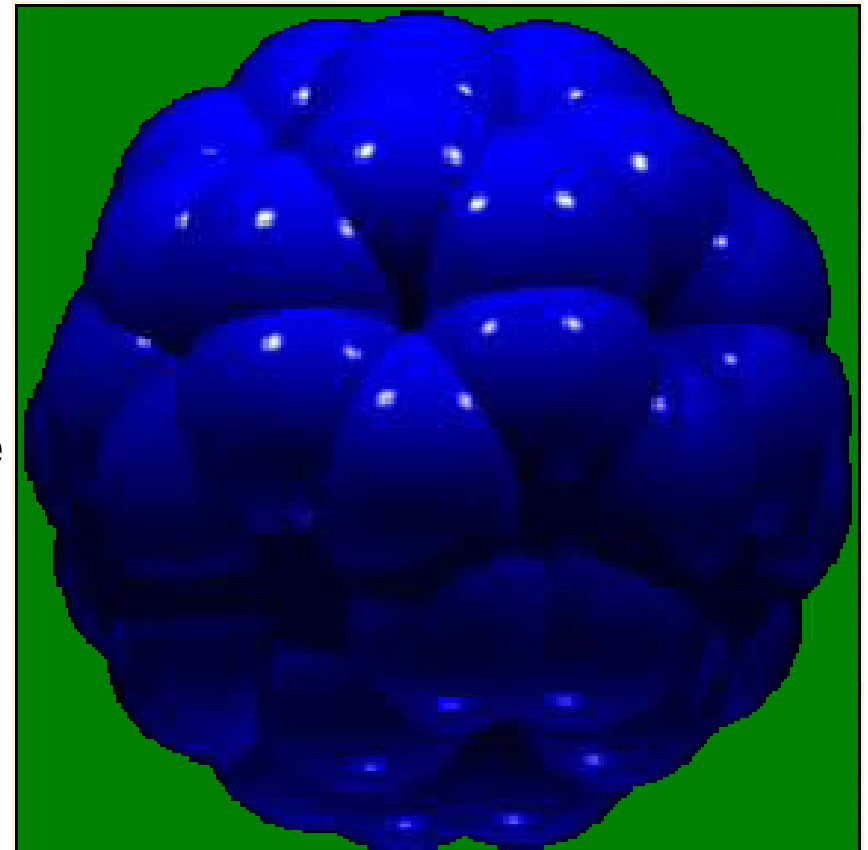
C_{50}

- ▶ pětiúhelníky jsou vybarveny černě.
- ▶ C_{50} je tzv. nepravý fullerén - nevyhovuje pravidlu izolovaných pětiúhelníků

Struktura C_{60}

Poloměr slupky (uhlíkového skeletu) fullerenu C_{60} je 0,353 nm. V šestičlenných kruzích jsou uhlíkové atomy z poloviny vázány dvojitými a z poloviny jednoduchými vazbami a to tak, že dvojně vazby spojují uhlíky v rozích sousedních pětičlenných kruhů. Délky dvojných, resp. jednoduchých vazeb jsou 0,140 nm resp. 0,146 nm, což jsou hodnoty blízké délce vazby mezi uhlíkovými atomy v grafické rovině (0,142 nm).

Vazba uhlíkových atomů ve slupce fullerenu je zprostředkována vazbami σ vždy ke třem sousedům a slabší vazbou π , jejíž orbitály stojí radiálně ke slupce. Tato nižší vazebná energie je zodpovědná za elektronové vlastnosti fullerenů. Elektrony π jsou volně pohyblivé (delokalizované) po celé fullerénové slupce, ale jejich hustota není rozdělena rovnoměrně po povrchu molekuly. Větší hustota je na dvojných vazbách (spojujících pětičlenné kruhy), menší na vazbách uvnitř těchto kruhů.



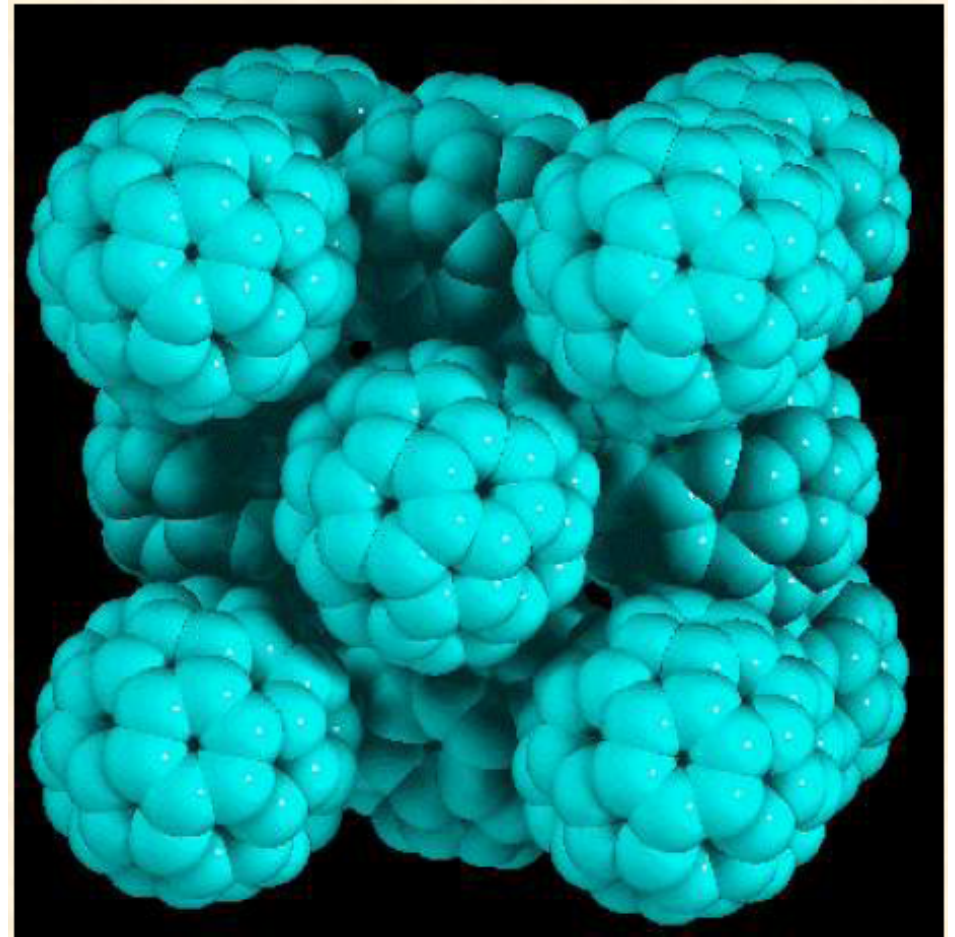
Fullerit

Při pokojových teplotách (300K) krystalizuje C_{60} v plošně centrované kubické mřížce (FCC) s mřížkovou konstantou 1,416 nm. Čistý krystalický fullerit C_{60} má hustotu $1780 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

Vzhledem k tomu, že molekuly fullerenu vzájemně interreagují prostřednictvím van der Waalsových sil, je fullerit mnohem měkčí ve srovnání s ostatními alotropními formami uhlíku.

Čistý fullerit bez příměsí je izolant.

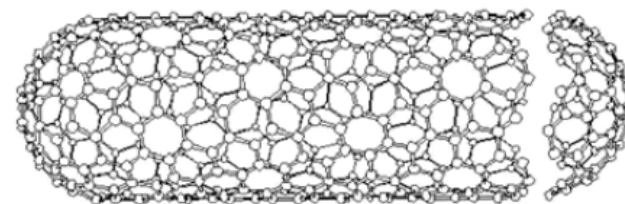
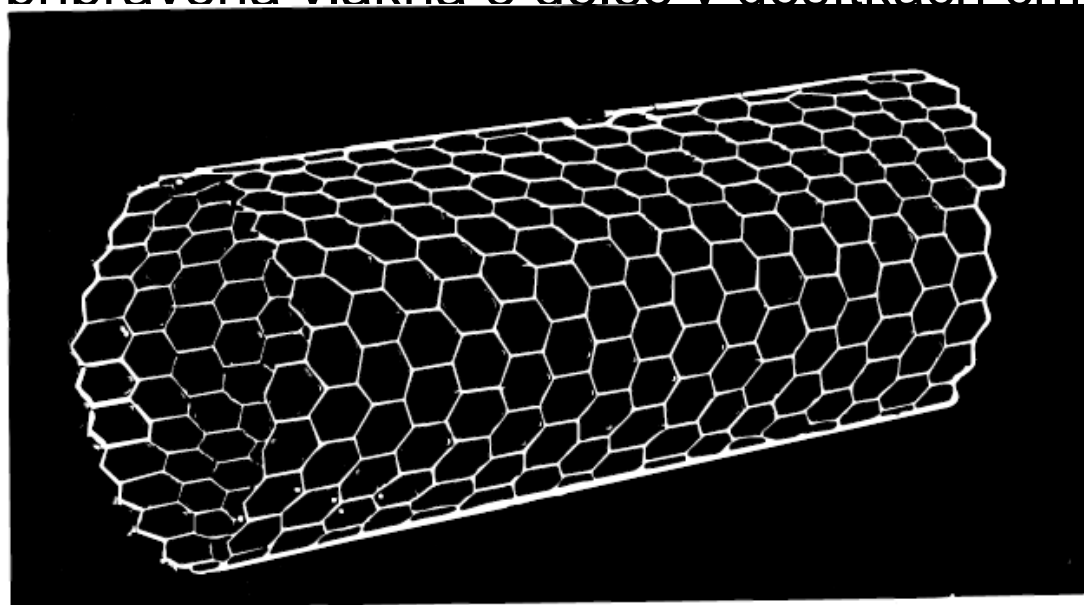
Endohedrání a interkalační sloučeniny.



Trubicové fullereny

Nazývají se také tubuleny.

Stěny jsou tvořeny svitkovitě stočenou grafitovou plochou ve 2 až 50 vrstvách se vzdáleností mezi rovinami 0,35 nm. Uložení šestiúhelníků v sousedních rovinách je proti sobě šroubovitě posunuté. Předpokládá se, že by otevřené konce těchto trubic mohly být uzavřeny sferoidními plochami k eliminaci volných vazeb. Teoretické výpočty předpovídají, že tubuleny mají elektrické vlastnosti kovů nebo polovodičů v závislosti na průměru a stupni šroubovitosti. Byla připravena vlákna o délce v desítkách cm.



Aplikace

- ♦ reverzibilní skladování vodíku
- ♦ baterie pro využití v dopravních prostředcích – baterie na základě hydridů (např. $C_{60}H_{60}$ a $C_{60}H_{36}$)
- ♦ maziva - molekuly C_{60} v mazadle působí jako malé aktivní ložiskové kuličky, které usnadňují kluzu vzájemně se pohybujících součástí.
- ♦ vysokopevnostní a vysokomodulová vlákna pro kompozity
- ♦ vodivé polymery plněné tubuleny
- ♦ katalyzátory - prázdné prostory fullerenových molekul lze vyplnit takovým kovem, který má dobré katalytické vlastnosti. Vznikly by tak katalyzátory, jejichž aktivní povrch by byl „chráněn“ uhlíkovou klecí.