

Pokroky matematiky, fyziky a astronomie

Miloš Matyáš

Fullereny a fullerity

Pokroky matematiky, fyziky a astronomie, Vol. 37 (1992), No. 5, 288--292

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/138901>

Terms of use:

© Jednota českých matematiků a fyziků, 1992

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

více než u jiných proměnných, např. u pulsujících proměnných hvězd. Pro zajímavost, u hvězd typu T Tauri bylo publikováno dvacet možných příčin změn jasnosti v souvislosti s obálkou. Odtud vyplývají obtíže při objasňování příčin změn jasnosti eruptivních proměnných hvězd. Další potíží při výzkumu eruptivních proměnných je, že téměř každá hvězda má vlastní modifikace změn jasnosti. Proto je zapotřebí pozorovat jich co možná nejvíce; v tom mohou pomoci i amatérští astronomové. Skupina eruptivních proměnných hvězd je zatím nejméně prozkoumanou skupinou proměnných a nabízí ještě značně velký prostor pro další výzkum a nové objevy.

L i t e r a t u r a

- [1] ANTON HAJDUK, a kol.: *Encyklopédia astronómie*. Obzor, Bratislava 1987.
- [2] VLADIMÍR VANÝSEK: *Základy astronomie a astrofyziky*. Academia, Praha 1980.
- [3] C. HOFFMEISTER, G. RICHTER, W. WENZEL: *Variable stars*. Springer Verlag 1984.
- [4] *Interacting binary stars*, ed. by J. E. PRINGLE & R. A. WADE. Cambridge University Press 1985.

Fullereny a fullerity

Miloš Matyáš, Praha

1. Úvod

V posledních několika letech se stále více pozornosti fyziků a chemiků věnuje nové krystalické formě uhlíku, která se nazývá fulleren a skládá se z kulovitých molekul C_{60} uspořádaných do kubické plošně centrované nebo do prosté kubické mřížky. Zájem o klastry C_{60} začal v r. 1985, kdy byly pozorovány v parách uvolněných z grafitu ohřivaného pulsním laserem klastry o 60 atomech uhlíku [1]. Záhy se ukázalo, že tvar klastru je typu ikosaedru, který má kulovitý tvar, jehož povrch je tvořen 20 šestiúhelníky a 12 pětiúhelníky, které mají v rozích atomy uhlíku. Zásadní pokrok nastal v r. 1990, kdy se podařilo Krätschmerovi a spol. [2] rozpustit páry uhlíku obsahující klastry C_{60} v benzenu, který původně bezbarvý se zbarvil do červena. Tímto krokem se otevřela možnost připravit krystalický C_{60} .

Doc. RNDr. MILOŠ MATYÁŠ, DrSc., člen korespondent ČSAV (1923), je vedoucím vědeckým pracovníkem FzÚ ČSAV, Na Slovance 2, 180 40 Praha 8.

Vedle klastrů C_{60} , kterých bývá v parách uhlíku minimálně více než 70 %, existují ještě klustry s jiným počtem atomů uhlíku. Zatím nejnižší počet atomů, který byl v klustrech pozorován, je C_{32} , avšak počínaje tímto složením existuje řada klastrů C_n , kde n je vždy sudé číslo a větší než 32. Z nich nejčastější je v parách uhlíku C_{70} , jehož koncentrace bývá okolo 10 % a je klustru C_{60} nejbližší. Nemá ovšem kulový tvar, ale podobá se více rugbyovému míči. Jeho povrch tvoří 12 pětiúhelníků a 25 šestiúhelníků. V této souvislosti je zajímavé upozornit, že již v 18. století švýcarský matematik L. Euler ukázal, že útvary kulovitého tvaru musí mít vždy 12 pětiúhelníků kromě libovolného počtu šestiúhelníků.

Původně se molekuly C_{60} nazývaly „buckminsterfullerene“. Protože se podobají míči na kopanou, často se označovaly jako „buckyballs“. Tyto názvy pramení z podobnosti tvaru těchto klastrů s budovami, které projektoval architekt Buckminster Fuller. Dnes se označují klustry C_{60} a další stále častěji jako fullereny. Sloučeniny C_{60} s dalšími prvky se pak nazývají fullerity. Nejdůležitější z fullerenů je C_{60} a jeho fullerity, které vznikají sloučením C_{60} s dalšími prvky. Důvodem je asi to, že podle předběžných úvah je tento fulleren nejstabilnější a existuje v krystalické fázi.

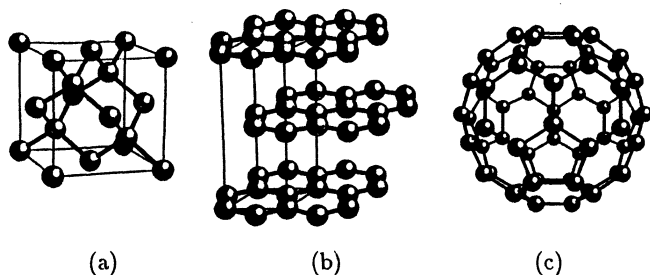
2. Příprava

Princip přípravy fullerenu C_{60} lze vystihnout následujícím způsobem. Grafitové tyčky o průměru 1–6 mm a zakončené hroty jsou jimi k sobě přitisknuty. Obvodem prochází stejnosměrný nebo střídavý proud asi 100 A. Grafit se v okolí kontaktů silně zahřívá, dochází k jeho vypařování a pak ke kondenzaci na chladných místech komory, ve které probíhá tato příprava v atmosféře hélia při tlaku 10–100 torr. Kondenzát se rozpouští v benzenu, který se zbarví do červena. Roztok však také obsahuje vedle fullerenu nepatrná zrníčka grafitu, která se z něho odstraní odstředěním. Čistý roztok se analyzuje pomocí kapalně chromatografie, která ukáže, jaké další fullereny kromě C_{60} jsou v roztoku přítomny. Nejčastěji bývá jeho součástí další fulleren C_{70} , popřípadě jiné s vyšším počtem atomů C. Vhodným upravením podmínek přípravy lze získat téměř výhradně jen C_{60} . Pak se odpařením rozpouštědla získá tento fulleren v pevném stavu, a to buď jako malé monokrystaly, nebo jako mikrokrytalický prášek, popřípadě jako tuhý krystalický film.

3. Krystalová struktura

Rtg. difrakce krystalického C_{60} ukázala, že krystaluje v kubické plošně centrované soustavě. Kulovité molekuly C_{60} mají průměr 7,1 Å a vzdálenost dvou sousedních molekul je asi 10 Å. Hustota krystalického fullerenu je 1,7 g/cm³. Termická analýza dále ukázala, že fulleren C_{60} má dvě krystalické fáze. Plošně centrovaná kubická struktura existuje nad teplotou asi 250 K, kdežto pod teplotou asi 220 K přechází tato struktura do kubické prosté mřížky. Přitom obě dvě tyto krystalické fáze mají zvláštní vlastnost. Pomocí nukleární magnetické rezonance se ukázalo, že molekuly C_{60} rotují kolem své

osy. U vysokoteplotní fáze je tento pohyb neuspořádaný, zatímco u nízkoteplotní fáze jsou osy rotačního pohybu molekul paralelní, což je jednou ze zajímavých vlastností fullerenu.



Obr. 1. Krystalické fáze uhlíku:

- a) diamant,
- b) grafit,
- c) fulleren

Doposud byly známy 2 krystalické fáze uhlíku, a to diamant a grafit (obr. 1). V prvním případě dochází k silné interakci jednoho orbitu s a tří orbitů p uhlíkového atomu a jejím výsledkem je tzv. hybridizace sp^3 . Ta je pak příčinou toho, že atomy uhlíku jsou v diamantové mřížce uspořádány tetraedricky se silnou kovalentní vazbou mezi atomy. U grafitu existují paralelní vrstvy s hexagonálním uspořádáním atomů uhlíku, v nichž jsou atomy vázány poněkud jiným způsobem. Jeden orbit s a dva orbity p tvoří hybridizaci sp^2 , kdy tři ekvivalentní vazby leží v rovině vrstvy a svírají mezi sebou úhel 120° . Tyto vazby jsou velmi silné a nazývají se vazby σ . Zbývající orbit p každého atomu uhlíku je orientován kolmo k rovině vrstvy. Pak dochází k překryvu těchto orbitů p u dvou sousedních atomů uhlíku a vzniká slabší vazba π , která již není tak pevná. Jednoduché σ a dvojnásobné $\sigma + \pi$ vazby se pak v rovině vrstvy pravidelně střídají.

Podíváme-li se nyní na tvar molekuly C_{60} , můžeme ji považovat do jisté míry za vrstvu grafitu stočenou do koule. Rozdíl je snad jen ten, že vazby σ a π jsou u této molekuly namáhány na ohyb. Uspořádání molekul C_{60} v krystalických strukturách, které byly výše popsány, tedy ukazuje, že byla objevena nová, a to třetí krystalická forma uhlíku (obr. 1).

4. Elektronová struktura

Nejdříve byla proměřena optická absorpční spektra a elektrická vodivost krystalického C_{60} . Tato měření ukázala, že tento materiál je nevodivý. To potvrdila srovnání fotoemisních spekter krystalického a plynného fullerenu, která se prakticky od sebe nelišila [3]. Podobnost experimentálních dat získaných v plynné a pevné fázi tedy ukazuje, že elektronová struktura molekul zůstává v obou fázích zachována. Weaver a spol. [4] ukázali na základě rozboru velmi detailních fotoemisních spekter, jaké jsou vlastnosti plně obsazeného a neobsazeného energetického pásu, což teoretické výpočty potvrdily. V krystalické fázi dochází sice k určitému posunu hladin, ale typická energetická struktura volné molekuly zůstává zachována [5]. Minimální vzdálenost obou

obsazených a neobsazených energetických hladin se zdá být asi 1,5 eV, ovšem elektronový přechod při této energii je zakázaný jak ve volné molekule, tak i v krystalu. K elektronovým přechodům dochází při mnohem vyšších energiích, takže se krystaly C_{60} chovají jako nevodiče. Energetické spektrum fullerenu se však výrazně změní, jestliže je legován atomy jiných prvků.

5. Vodivost a supravodivost

Nejzajímavější vlastností krystalického C_{60} jsou jeho elektrické vlastnosti, je-li legován atomy alkalických kovů. Nejvyšší možná koncentrace alkalického kovu Me odpovídá složení Me_6C_{60} . Dnes jsou známé tři látky tohoto složení, a to fullerity K_6C_{60} , Rb_6C_{60} a Cs_6C_{60} . Všechny mají prostorově centrovanou krystalovou mřížku molekul C_{60} a v intersticiálních polohách s tetraedrickou orientací jsou uloženy atomy alkalických kovů. Vazba mezi atomy a molekulami je iontová, tj. dochází k přechodu valenčního elektronu z atomu kovu na molekulu. Těchto 6 elektronů plně zaplní volný pás molekuly C_{60} a odpovídající fullerit je nevodivý. Fullerity K_3C_{60} a Rb_3C_{60} mají plošně centrovanou kubickou mřížku, ve které atomy K a Rb obsazují oktaedrické a tetraedrické intersticiální polohy. V tomto případě jsou volné pásy zaplněny valenčními elektrony jen z poloviny, a proto tyto sloučeniny vykazují kovovou vodivost. Hebard a spol. [6] ukázali, že fullerit draselný je při teplotách okolo 18 K supravodivý. K analogickému závěru došli Rosseinsky a spol. [7] u Rb_3C_{60} , u něhož pozorovali supravodivost pod teplotou 28 K. Iqbal a spol. [8] zjistili ještě vyšší kritickou teplotu $T_c = 42,5$, a to u fullerenu legovaného současně rubidiem a taliem.

Tyto experimenty ukazují, že legovaný fullerén je prvním trojrozměrným organickým supravodičem. Zatím známé fyzikální parametry ukazují, že tyto supravodivé sloučeniny jsou podobné vysokoteplotním supravodičům Y-Ba-Cu-O, ovšem mechanismus supravodivosti není znám. Je třeba si uvědomit, že experimentální a teoretický výzkum fullerénů a fulleritů trvá vlastně asi dva roky a že naše poznatky jsou značně neúplné.

6. Závěr

Zájem o fullerény a fullerity ve světě rychle vzrůstá. Studiu těchto látek se věnují všechny významné laboratoře a neustále přibývají překvapivé výsledky důležité jak pro rozvoj dalšího poznání těchto látek, tak i z hlediska jejich aplikací. Např. na univerzitě v Minnesotě ukázali, že na krystalické podložce lze vypěstovat tenkou vrstvu vysoce uspořádaného fullerenu nebo alkalického fulleritu, a to otvírá nové možnosti pro využití v mikroelektronice. Začíná se studovat vliv tlaku na fullerity. Rovněž se uvažuje, jak lze vsunout legovaný atom do objemu molekuly C_{60} . Zatím se to podařilo jen u héliových atomů, ale zdá se, že by to bylo možné i s atomy vodíku a litia. V poslední době se objevují zprávy, že fullerén má jisté ferromagnetické vlastnosti, aniž by obsahoval kovové atomy. Rovněž lze využít vlastnosti struktury molekuly

fullerenu, a to přítomnosti dvojitých vazeb, které se pravidelně střídají s jednoduchou vazbou. Dvojně vazby poskytují možnost vázat na atomy uhlíku jiné atomy nebo radikály. Britští pracovníci univerzity v Leicesteru oznámili, že se jim podařilo připravit fluorovaný fulleren $C_{60}F_{60}$.

Nakonec bych chtěl ještě uvést některé informace. V letošním roce v rámci 12. konference Evropské fyzikální společnosti o fyzice kondenzovaných látek, která se konala ve dnech 6. až 9. dubna 1992 v Praze, byla jedna sekce věnována otázkám fullerenů a fulleritů. Referáty, které přednesli W. Krätschmer, R. Taylor, K. Holczer a další, shrnovaly současný rozvoj studia těchto nových látek a hodnotily kriticky jejich experimentální i teoretický výzkum. Jejich referáty budou otištěny v jednom z příštích svazků *Physica Scripta*.

Současně byly na této konferenci předloženy nové výsledky v rámci vývěskové sekce, z nichž nejzajímavější se týkal fulleritu $Li_{12}C_{60}$ autorů J. Kohanoffa a spol. z laboratoří IBM v Curychu. Podobně jako v interkalátu LiC_6 dochází i zde k polarizaci obsazených valenčních stavů ve fullerenu C_{60} , což má za následek zeslabení dvojných vazeb a poněkud jiné fyzikální vlastnosti.

Koncem každého roku pořádá americká společnost Material Science Society velkou konferenci zaměřenou na hlavní směry fyziky kondenzovaných látek, které mají zásadní význam pro další technické aplikace. Účastní se jí několik tisíc fyziků a inženýrů z celého světa a konference se skládá z 20 až 30 samostatných symposií. Letos se koná tato konference v Bostonu ve dnech 30. listopadu až 4. prosince a jejím ústředním symposiem jsou otázky technologie a nové výsledky experimentálního a teoretického výzkumu fullerenů a fulleritů. Výsledky každého z těchto symposií jsou pak zachyceny v samostatném sborníku, který vydává pořádající společnost.

Přehled literatury o fullerenech a fulleritech může získat každý zájemce zasláním e-mail agentuře „Bucky News Service“: bucky_a-sol@1.Irms.upenn.edu se slovem „INTRO“ v prvním řádku.

L i t e r a t u r a

- [1] H. W. KROTO et al.: *Nature* 318 (1985), 162.
- [2] W. KRATSCHEMER et al.: *Nature* 347, 354.
- [3] D. L. LICHTENBERGER et al.: *Clusters and Cluster-Assembled Materials*. Proc. Mater. Res. Soc. (1991), str. 673.
- [4] J. H. WEAVER et al.: *Phys. Rev. Letters* 66 (1991), 1741.
- [5] S. SAITO, A. OSHIYAMA: *Phys. Rev. Letters* 66 (1991), 2637.
- [6] A. F. HEBARD et al.: *Nature* 350 (1991), 600.
- [7] M. J. ROSSEINSKY et al.: *Phys. Rev. Letters* 66 (1991), 2830.
- [8] Z. IQBAL et al.: *Science* (1991), v tisku.