

№8 Лекция

Фуллерендердің химиялық қасиеттері

Дәрістің мақсаты: Фуллерен жайлы жалпы түсінік. Фуллерендердің химиялық қасиеттері.

Нанотехнология көмегімен атомдар мен молекулалардан экологиялықтаза өнімдерді өсіру арқылы экологиялық және энергетикалық кризис проблемасын шешуге болады.

Нанотехнологияның микроэлектроникада қолдануы 1см^3 -ке 10^{12} транзистор енгізетін процессордың планарлы түрінен 30 технологиясына көштіреді. Оның көмегімен болашақта компьютер компоненттерінің елшемдерін әрі қарай азайту жоспарланып отыр.

1985 жылы Роберт Керл, Ричард Смолли аяқ астынан кеміртегінің жаңа байланысын - фуллеренді ашты. Кеміртегінің осы уақытқа дейін екі алотроптық түрі - алмаз және графит белгілі болса, фуллерен оның үшінші түрі деп айтуға болады. Фуллереннің қаңқасы футбол добына ұқсас, іші қуыс болып келеді. Оның осындай құрылысы оған басқа заттардың молекулалары мен атомдарын енгізіп, оларды қауіпсіз көшіруге болады.

Фуллерендер және олардың туындылары негізінде жасалатын жаңа класс материалдарын қолдану мүмкіншіліктері әртүрлі ғылым және техника салаларына қолдану үлкен артықшылықтар туғызады. Фуллеренді кең өрісте қолданудың жалғыз кемшілігі оларды өндіріп алудың өзіндік қымбаттылығы.

Қазіргі кезде өндірістік көлемде фуллерендерді синтездеу үшін Хофман-Кречмер әдісі қолданылады. Фуллерендер шығымын жоғарылату үшін бұл әдіс өзінің мүмкіншіліктерін жойды. Стандартты доғалық реакторларда фуллерендердің орташа максималды шығымы шығындалған материалдың 8-10 %-ын құрайды. Өзіндік құны төмен көп мөлшерде фуллерендер синтезі өндірістік және коммерциялық мәнге ие. Қазіргі таңда шығымы көп фуллерендерді алу әдістерінің экономикалық тиімділігін жасау өзекті мәселе. Осы бағытта жану процесі фуллерендер синтезінің артықшылығы мол әдістерінің бірі болып табылады. Осы әдістің артықшылығы әртүрлі технологиялық параметрлерді (қысым, температура, көміртек атомдарының оттегіге қатынасы, отынның берілу жылдамдығы) бақылау мүмкіншілігі болып табылады.

Фуллерендер көміртек атомының саны $n=30-120$ болатын қуыс сфералы кластерлер. C_{60}, C_{70}, C_{76} және тағы басқа фуллерендер жеткілікті мөлшерде алынатыны белгілі. C_{60} формасы ең тұрақтысы және оның бос сфералы құрылымы 20-алтыбұрыштан және 12-бесбұрыштан тұрады. Рентгенқұрылымды анализ мәліметтері бойынша сфераның орташа

диаметрі-0,714нм. Фуллерен атомдарының арасындағы ішкі байланыс сыртқы байланыстан көп, сондықтан фуллерендер тығыздығы 1,65г/см³ болатын өзінің ішкі құрылымын сақтай отырып (фуллерит) конденсация кезінде қатты дене түзеді.

Фуллереннің ионизация потенциалы-7,6эв, электронға тартқыштық-2,6-2,8эв. C₂ “жұлып алу” және C₅₈ түзілуінің диссоциация энергиясы- 4,6эв [1].

C₇₀ фуллерені жоғары температураға дейін қатты күйде сақталады $\sigma_{\text{sub}} \text{H}^0_{298.15} = 200.3$ кДж/моль. Газды ортада түзілу энталпиясы $\sigma_f \text{H}^0 = 2755$ кДж/моль, C₇₀ қаныққан буының қысымы: $\ln P(\text{кПа}) = 19,3 - 22835/T$ (температура T=1100K болғанда p=200 Па). Осылай, фуллерендерді жинайтын жазықтық T<800K C₆₀ үшін және T<900 K C₇₀ үшін. Керісінше конденсацияны болдырмау жазықтық температурасы C₆₀ үшін T>1100 K және C₇₀ үшін T>1200 K болу шарт.

C₆₀ молекуласы өзінің термиялық тұрақтылығын 1700 K дейін сақтайды, жоғары температураларда ол баяу ыдырайды. T=1720 K болғанда ыдырау жылдамдығының константасы $\nu_p = 10 \text{ с}^{-1}$ тең, ал T=1970K $-\nu_p = 300 \text{ с}^{-1}$ [2].

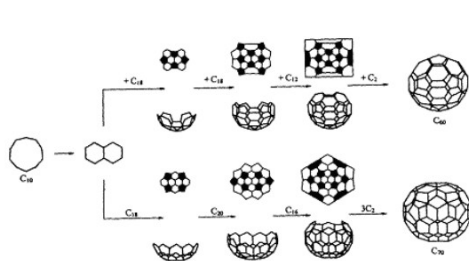
Демек, C₆₀ ыдырауын алдын-алу үшін C₆₀ синтездейтін реактордағы температура 1600-1700K аралығында болу керек, сонымен қатар, C n>60 басқада кластерлерінің айналуын және ыдырауын қадағалау үшін. Зарядталған C₆₀[±], C₇₀[±], C₈₄[±] 350эв-қа дейін энергиямен кремний және тазаланған графит жазықтығымен соқтығысуы олардың бұзылуынсыз айналы сәулеленуіне әкеледі, бірақ 10-20эв дейін кинетикалық энергияның жоғалуымен жүреді. C₆₀²⁺ иондарының Хе атомдарымен соқтығысуы тек 1эв<энергия жоғары болған кезде олардың бұзылуына әкеледі. 7-8эв энергиялы C₆₀⁺ O₂ молекуласымен соқтығысуы C₆₀⁺ құрылымының бұзылуына әкеледі, бірақ барлық жағдайда емес. Сонымен бірге C₆₀⁴⁺ дейін фрагментациясыз қосымша иондану байқалды. Басқа жағынан қарастырғанда, T>500 K температурадан бастап оттегімен әрекеттесу интенсивті тотығуға әкеліп, СО және СО₂ түзеді, осы ашық ауада фуллерендердің қыздырылуын бөлме температурасынан жоғарылауына мүмкіндік бермейді. 0,5-5эв және жоғары фотонмен сәулеленуде C₆₀ тотығуы әлсіз формада өтуі мүмкін, сондықтан C₆₀ қараңғы жерде сақтау керек.

Электртерістілік (яғни электронға тартқыштық) нәтижесінде C₆₀ бұзылусыз C₆₀H₃₆, C₆₀F₃₆, C₇₀F₄₄ түзеді. Толқын ұзындығы $\lambda = 308$ нм Хе-СІ лазерімен сәулелендірген кезде C₆₀ фотодиссоциациялық ыдырауы байқалады (әдетте C₂ молекуласының жұлынуымен жүретін).

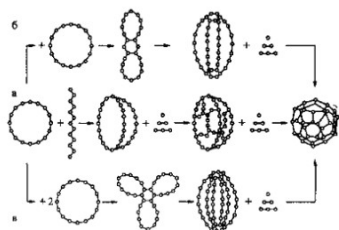
Р.Е.Смолли Нобель сыйлығын алғандағы лекциясында атап өтті [3]: «Көміртек буы $T > 1000\text{K}$ температурада басқа элементтерден өзге кластерлік құрылымнан тұрады, C_2 дан C_{10} кластерлері сызықты тізбек түрінде болады, C_{15} - C_{40} —сақина, сонымен бір уақытта күрделі көлемді көпатамды құрылымдар түзілуі мүмкін... біздің іс жүзінде ашқанымыз мынаған тіреледі, егер көміртек атомдарынан жұп жасап, температураны жоғары етіп ұстап отырып,оны баяу конденсацияға ұшыратсақ онда эффективті жасалған конденсация каналдарының бірі сфералы фуллерендер түзілуіне әкеледі».

Алғашында C_{60} алтыбұрышты құрылымды жалпақ жапырақтар абляциясы кезінде графиттен бөлініп шыққан қабаттардан жиналады деп тұжырымдалды, C_{60} фуллеренінің жартысы графиттің ұсақ фрагменттерімен қосылады және толық фуллерен түзеді. C_{60} алудағы тәжірибелер әртүрлі жағдайлардағы (бензолдың жануы, полимерлердің, көміртектің жоғары оксидтері, ацетилен абляциясы) C_{60} синтездеу жолдарының көптігін көрсетеді. [4] жұмыста жазылған C^{13} аморфты изотопын графитті электродтарға локальді енгізу түзілген фуллерендерде көміртек изотоптарының біртұтас араласуын көрсетті. Бұл фуллерендердің каналдық доғада немесе тамшылы фазада жақсы араласқан атомдар және иондардан түзілуіне сілтейді. Көптеген деректерде бастапқы сатыда атомдардан немесе иондардан сызықты тізбек және сақина түзіледі деп есептеледі. Келесі сатыда фуллерендерді синтездеудің мүмкін нұсқалар саны тез өседі.

Сол модельдердің бірі C_{10} сақинасына C_2 тұрақты қосылыстарының тізбекті қосылуын ұсынады. 1-суретте сақинадан C_{60} және C_{70} түзілу модельдері көрсетілген. Фуллерендер синтезінің басқа да үш нұсқасы 2-суретте көрсетілген.



Сурет 1. "Сақинадан жинау" моделіне сәйкес C_{60} және C_{70} фуллерендерінің түзілу схемасы



Сурет 2. Үшөлшемді полициклды кластерлердің түзілуінің әртүрлі мүмкін жағдайлары көрсетілген: (а) тізбек+сақина-үшөлшемді үшциклды кластер-үшөлшемді полициклды кластер; (б) екі сақина-жалпақ бициклды кластер-

үшөлшемді полициклды кластер; (в) үш сақина-жалпақ үшциклды кластер-
үшөлшемді полициклды кластер.