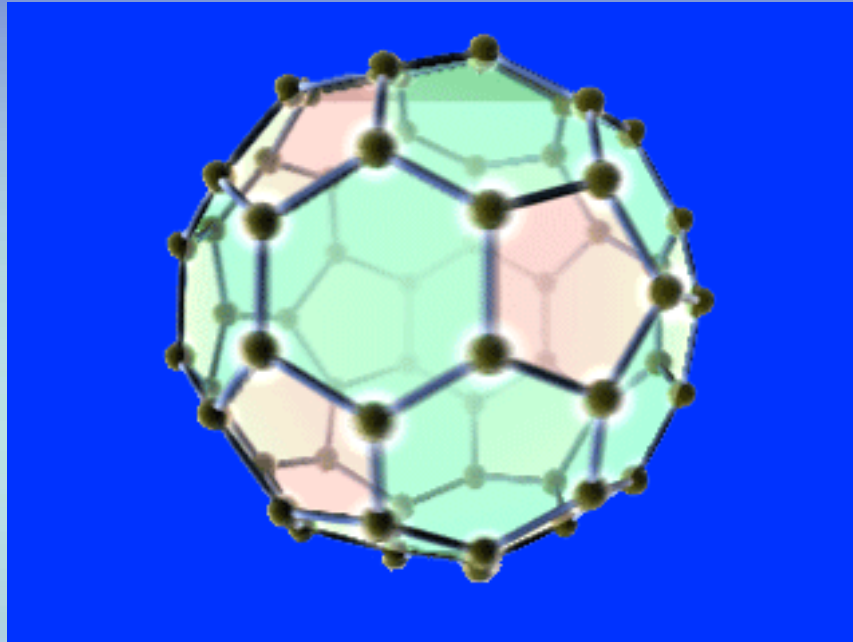


Fullerene



Vortrag im Rahmen der Vorlesung
Nanostrukturphysik

von Sebastian Kiepsch

Fullerene

Inhalt des Vortrags:

- Einleitung: Was sind Fullerene?
- Entdeckung der Fullerene
- Eigenschaften von C_{60} , C_{70} und weiteren Fullerenen
- Vergleich zu Nanotubes und Graphen
- Anwendungen

Einleitung: Was sind Fullerene?

Einleitung: Was sind Fullerene?

Einleitung: Was sind Fullerene?

Fullerene (Wikipedia):

Als **Fullerene** (Einzahl: *Fulleren*) werden sphärische Moleküle aus Kohlenstoffatomen (mit hoher Symmetrie) bezeichnet, die die dritte Element-Modifikation des Kohlenstoffs (neben Diamant und Graphit) darstellen.

Einleitung: Was sind Fullerene?

Pressemitteilung zum Nobelpreis für Chemie 1996:

The discovery of the unique structure of the C_{60} [...] had a mixed reception - both criticism and enthusiastic acceptance. No physicist or chemist had expected that carbon would be found in such a symmetrical form other than those already known.

Die Entdeckung einer solch einzigartigen Struktur des C_{60} [...] stieß auf geteilte Meinungen, sowohl kritisch als auch enthusiastisch. Kein Physiker oder Chemiker hatte erwartet, dass Kohlenstoff in einer solch symmetrischen Form anzutreffen sei, die anders ist als die bereits bekannten.

Entdeckung der Fullerene

Entdeckung der Fullerene

Entdeckung der Fullerene

Vorarbeiten zur Entdeckung:

Antike - Geometrische Studien (Platon, Archimedes)

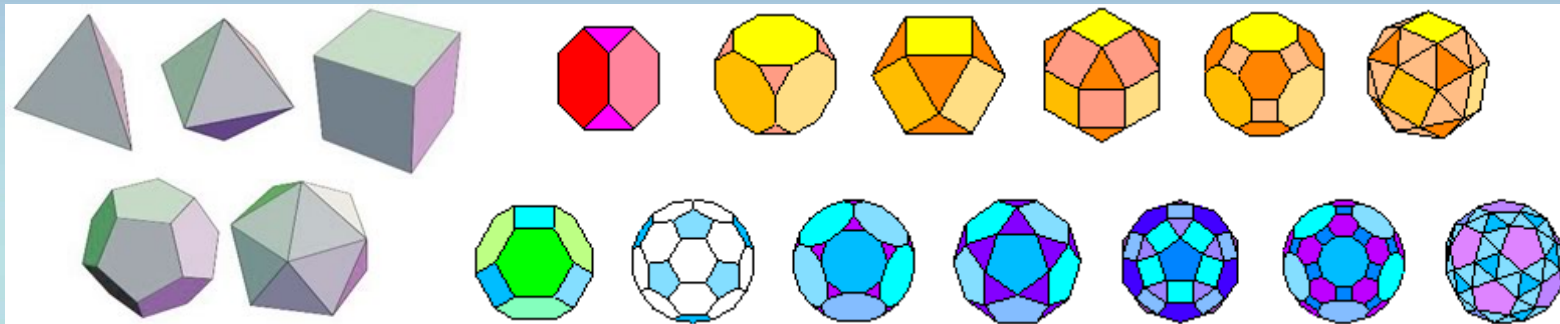


Abb. 1: Platonische (grau) und archimedische Körper (bunt)

1865 – Entdeckung der Benzolstruktur (Friedrich August Kekulé)

1966 – Vorhersage großer C-Moleküle
(D.E.H. Jones; „Daedalus“)

1971 – Entdeckung des schalenförmigen
Corannulens (Barth, Lawton)

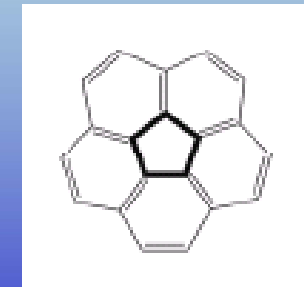


Abb. 2: Corannulens

Entdeckung der Fullerene

Theoretische und experimentelle Entdeckung:

1970/71 – Eiji Osawa sagt C-Molekül in Form eines abgestumpften Ikosaeders voraus

1981 u. 1985 – rechnerische Bestätigung der Stabilität durch Davidson & Haymet

1984 – Exxon-Experiment zur Clusterbildung von Kohlenstoff
→ falsch gedeutet

1985 – Ähnliche Experimente von Kroto, Smalley & Curl
→ Experimenteller Nachweis der Theorie

Entdeckung der Fullerene

Das Experiment von Kroto, Smalley & Curl:

Der Smalley-Aufbau:

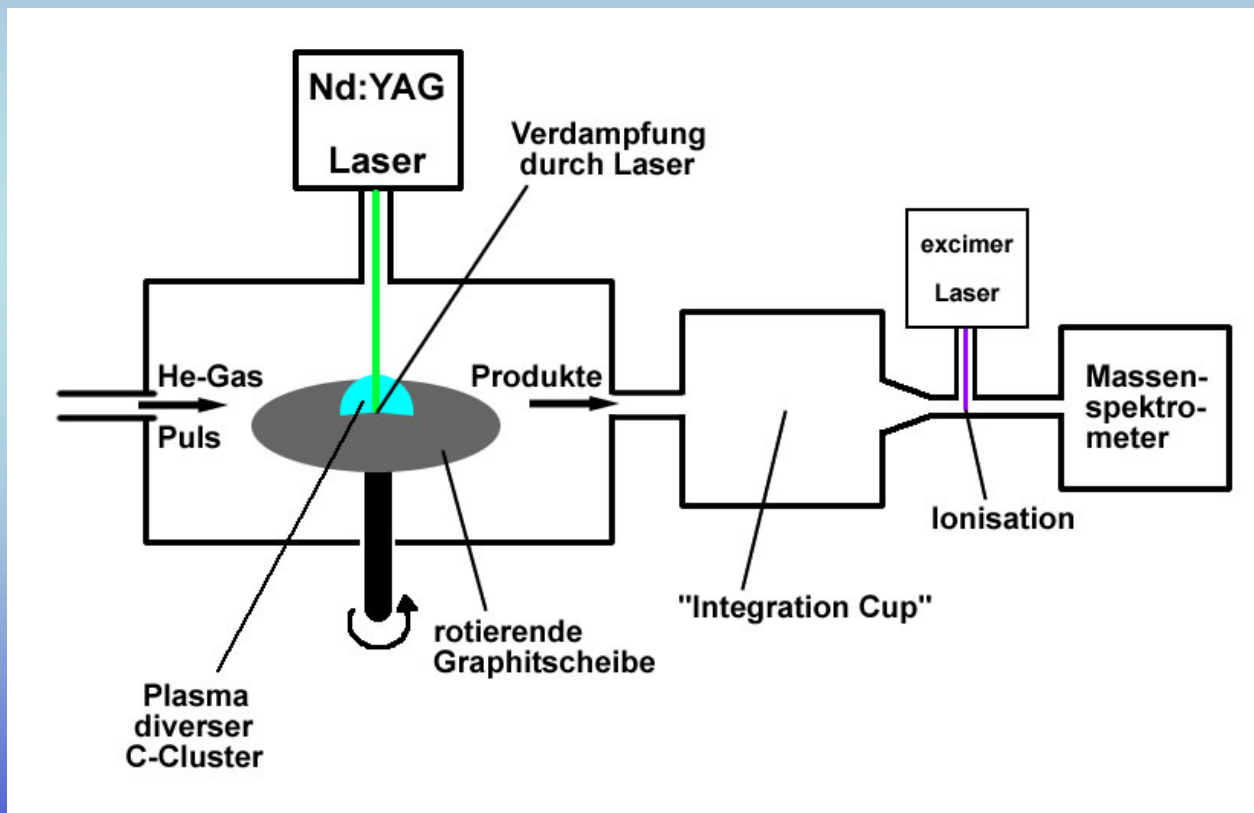


Abb. 3: Der Versuchsaufbau von Smalley

eigentlich geplant zur Untersuchung der Clusterbildung von C in roten Riesen

ND:YAG Laser
@532nm

ArF excimer Laser
@153 nm

„Integration Cup“: optional

Entdeckung der Fullerene

Das Experiment von Kroto, Smalley & Curl:

Messung:

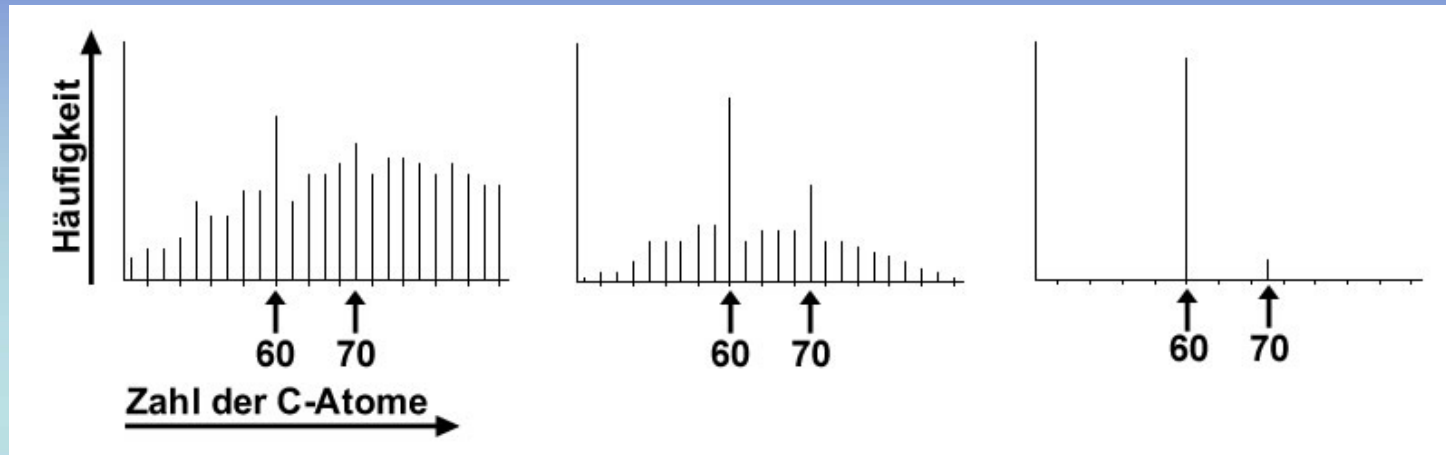


Abb. 4: Messergebnisse im Massenspektrometer

Deutung: Cluster mit 60 bzw. 70 C-Atomen sind außerordentlich stabil, durch Graphitfragmente nicht zu erklären → spezielle Geometrie?

Für die Entdeckung des C₆₀ und den Nachweis dessen Struktur erhielten Smalley, Kroto & Curl 1996 den Nobelpreis in Chemie.

Eigenschaften der Fullerene

Eigenschaften der Fullerene

Eigenschaften von C_{60}

C_{60} : Buckminster-Fulleren, auch Buckyball.

Bennant nach Richard Buckminster „Bucky“ Fuller, Architekt und Erfinder der geodätischen Kuppel.



Abb. 5: Richard Buckminster Fuller vor dem von ihm entworfenen USA-Pavillon der Expo '76

- Geometrie: abgestumpfter Ikosaeder (\rightarrow Fußball)
- 12 Fünfecke und 20 Sechsecke
- Innendurchmesser $\sim 0,7$ nm
- fcc-Kristallstruktur bei 293K
- unten: offizielle Nomenklatur der IUPAC bis 2002

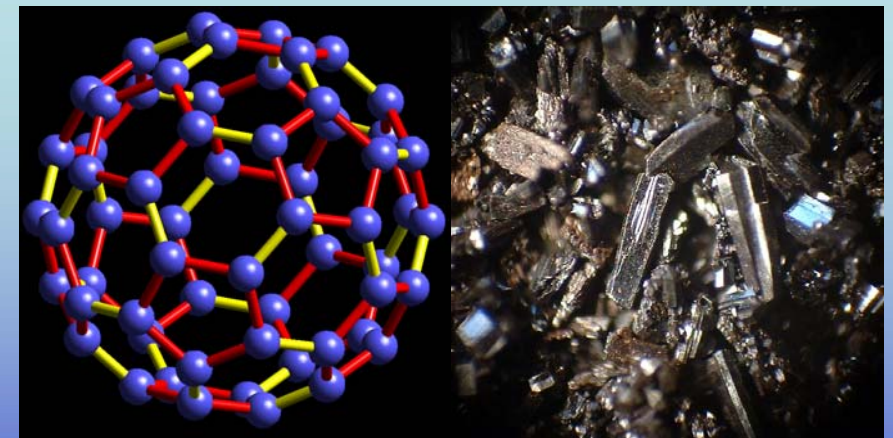


Abb. 6: C_{60} Struktur und Kristall

[29.29.0.0.2,14.03,12.04,59.05,10.06,58.07,55.08,53.09,21.011,20.013,18.015,30.016,28.017,25.019,24.022,52.023,50.026,49.027,47.029,45.032,44.033,60.034,57.035,43.036,56.037,41.038,54.039,51.040,48.042,46]hexaconta-1,3,5(10),6,8,11,13(18),14,16,19,21,23,25,27,29(45),30,32(44),33,35(43),36,38(54),39(51),40(48),41,46,49,52,55,57,58-triaconten

Eigenschaften von C_{60}

Strukturelle Eigenschaften:

- Hohe Stabilität durch Aromatizität (delokalisierte Elektronen)
- Bindungslänge der [5,6]-Bindungen länger als die der [6,6]-Bindungen; zu erklären durch partielle Lokalisierung der π -Orbitale sowie energetische Verteilung der elektronischen Zustände, die aus der Symmetrie entstehen.
- $\sim 0,7$ nm großer Hohlraum \rightarrow Einlagerung kleiner Atome möglich, z.B. $He@C_{60}$

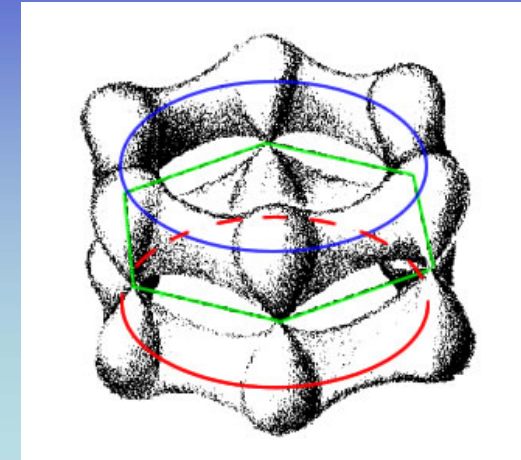


Abb. 7: aromatischer C-Sechsring

Eigenschaften von C₆₀

Chemische Eigenschaften:

- Hohe Elektronenaffinität → Radikalfänger
- Insgesamt niedrige Reaktivität wegen Aromatizität
- Mittlere Reaktivität für elektrophile Addition an der [6,6]-Bindung & radikalische Additionen, jeweils außerhalb der Sphäre.

Physikalische Eigenschaften:

- Sublimationstemperatur ca. 800K
- Dichte 1,72 g/cm³ (zum Vergleich Graphit: ~2,2 g/cm³)
- Wärmeleitfähigkeit (300K): 0,4 W/m·K

Eigenschaften von C_{60}

Eigenschaften von C_{60} -Produkten:

- Eigentlich schwach paramagnetisch, kann polymerisiertes C_{60} rhomboedrisch kristallisiert auch ferromagnetisch sein.
- Polymere mit C_{60} -Fullerenen sind sehr wandelbar und können mit fast beliebigen Eigenschaften versehen werden.
- $C_{60}F_{60}$ – der sog. „vollfluoridierte Buckyball“ hat in der Theorie ähnliche mechanische Eigenschaften wie Teflon.
- Verbindungen von C_{60} mit Alkalimetallen sind teils supraleitend.
- Anmerkung:
 C_{60} soll natürlicher Bestandteil des Minerals Shungit sein.

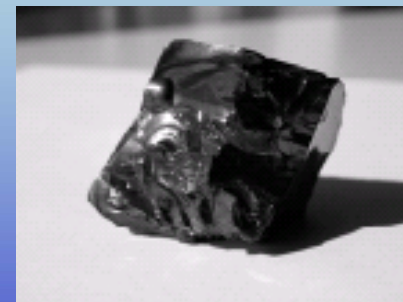


Abb. 8: Das Mineral Shungit

Eigenschaften von C_{70}

C_{70} : noch kein Trivialname gewählt

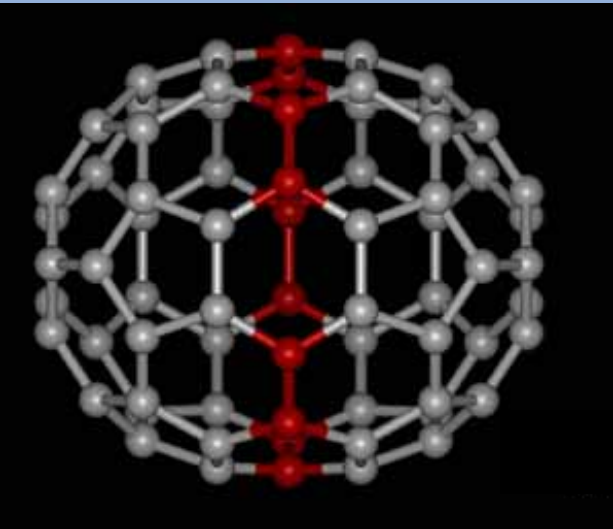


Abb. 9: Das C_{70} -Molekül

- Geometrie: Anordnung der Atome entspricht einem Rotationsellipsoid
- 12 Fünfecke und 25 Sechsecke
- Abmessungen vergleichbar mit C_{60}

Konstruktion: Jedes Fünfeck ist von 5 Sechsecken umgeben, Allerdings Asymmetrie zwischen den einzelnen Sechsecken.

Eigenschaften von C_{70}

Interessante Unterschiede zwischen C_{60} und C_{70} :

- Durch größeren Hohlraum in der Mitte ist Einbau von größeren Atomen möglich → Ansatzpunkt für Anwendungen
- Durch veränderte Geometrie sind bevorzugte Angriffspunkte für chemische Reaktionen vorhanden.

Weitere Fullertypen

Bildungsregeln für weitere Fullertypen:

- Prinzipiell möglich für $2(n+10)$ Atome nach Euler'scher Regel für geschlossene Polyeder.
→ minimal $2(0+10) = C_{20}$ (instabil, s.u.)
- Vollständig geschlossene Hülle für Anordnungen mit genau 12 Fünfecken und n Sechsecken.
- Energetisch günstig für Fünfecke, die nur von Sechsecken umgeben sind („isolated pentagon rule“).
- Stabilere Fullerene nehmen die Form archimedischer Körper an, so sind z.B. auch größere Moleküle mit C_{60} -Geometrie möglich.

Weitere Fullertypen

Strukturen verschiedener Fullerene:

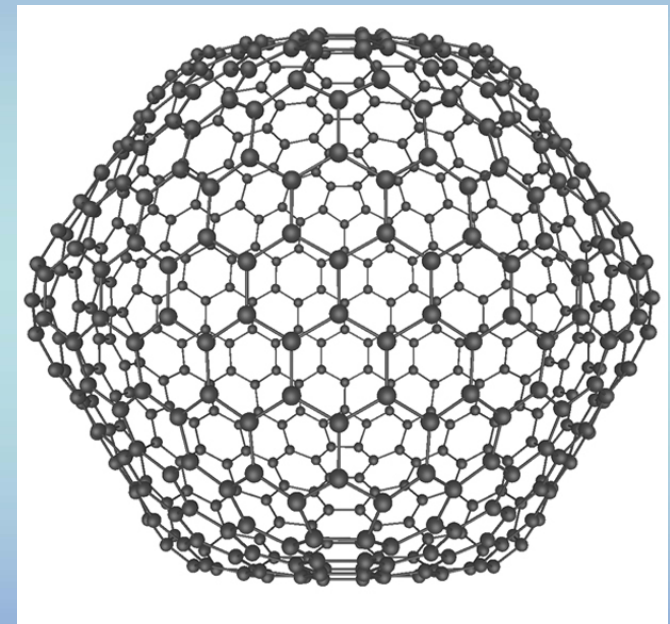
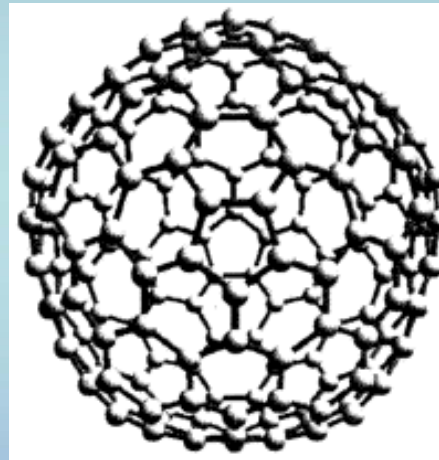
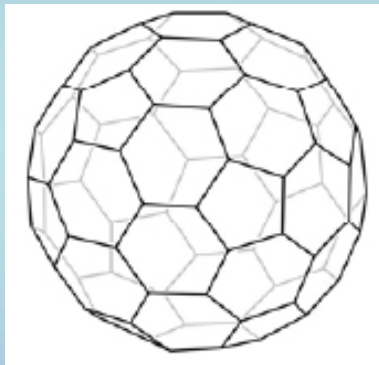
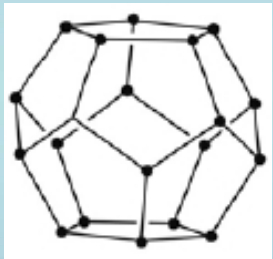


Abb. 10: verschiedene Fullerene, von links nach rechts: C_{20} , C_{84} , C_{140} , C_{540}

Vgl. mit Nanotubes und Graphen

Vergleich mit Nanotubes und Graphen

Vergleich zu Nanotubes

Gemeinsamkeiten und Unterschiede

- Auch Nanotubes sind 3-dimensional.
- Nanotubes können theoretisch unendliche Ausdehnung haben, Fullerene sind immer abgeschlossen.
- Nanotubes haben an beiden Enden theoretisch nicht abgesättigte Bindungsstellen, bei Fullerenen sind alle Bindungen abgesättigt.
- Im Gegensatz zu Fullerenen nur Sechsecke, keine Fünfecke → ersichtlich, da keine 3d-Wölbung.
- Wärmeleitfähigkeit Nanotubes: $6000 \text{ W/m}\cdot\text{K}$

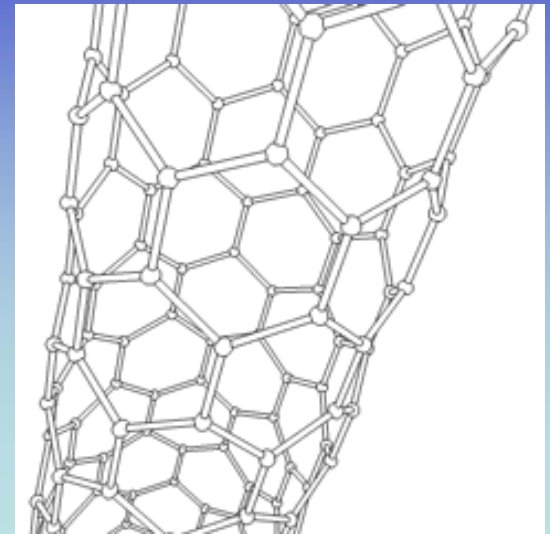


Abb. 11: C-Nanoröhre

Vergleich zu Graphen

Kurz: Was ist Graphen?

einzelne Ebenen des Graphits!

Vergleich zu Fullerenen:

	<i>Graphen</i>	<i>Fullerene</i>
<i>Ausdehnung</i>	theoretisch ∞	begrenzt
<i>Struktur</i>	2D	3D
<i>Funktionelle Bestandteile</i>	Nur Sechsringe	Sechsringe + Fünfringe
<i>Bindungsstellen</i>	Rand nicht gesättigt	alle gesättigt

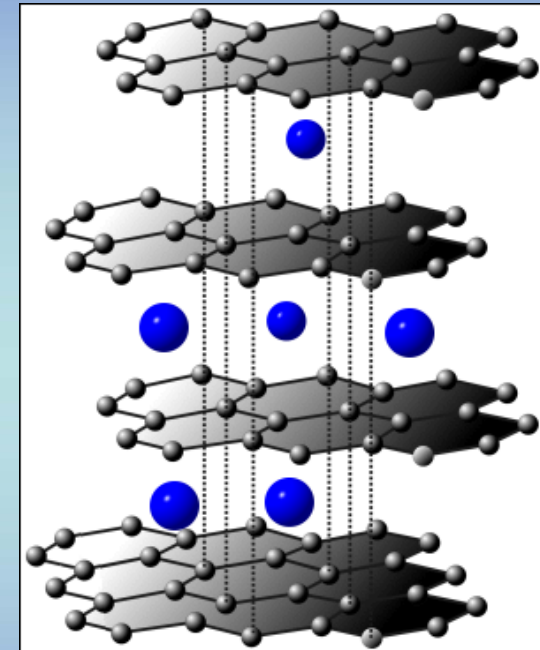


Abb. 12: Bildung von Graphen aus Graphit durch Einlagern von Sauerstoff

Anwendungen von Fullerenen

Anwendungen von Fullerenen

Anwendungen von Fullerenen

Polymere mit Fullerenen als funktionelle Gruppen:

- Fullerene können an unterschiedlichen Stellen in Polymeren eingebaut werden

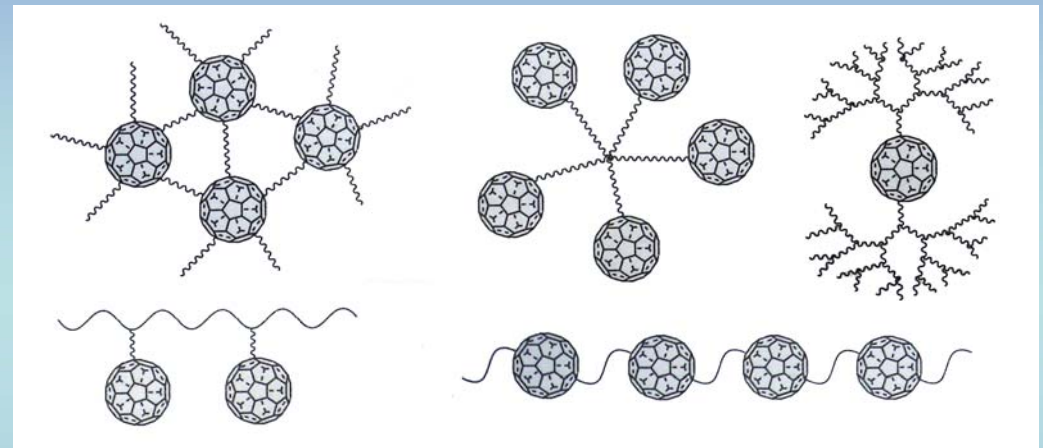


Abb. 13: Verschiedene Positionen in Polymeren, an die man Fullerene binden kann

- Je nach Bestandteilen und Struktur des Polymers folgen Materialeigenschaften → unzählige Möglichkeiten
- Verwendung als Funktionswerkstoff wäre denkbar

Anwendungen von Fullerenen

Anwendung in organischen Solarzellen:

- Fulleren-Polymergemisch in Solarzelle wird durch Lichteinstrahlung angeregt
- Polymer gibt Elektron ab
- Fullerene sind Elektronenakzeptoren und binden die freien Elektronen.
- Das Elektron wird dann in den Stromkreis abgegeben → Photovoltaik, Wirkungsgrad bis 40% möglich!

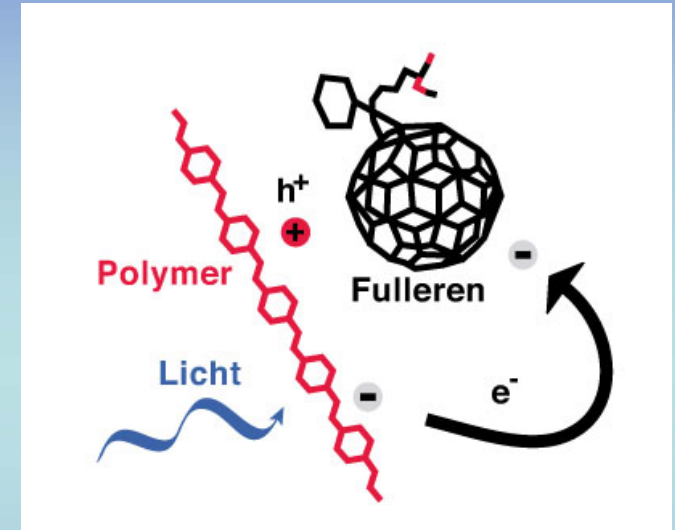


Abb. 14: Funktionsprinzip der organischen Solarzelle

Anwendungen von Fullerenen

Supraleitung durch Alkali-Fullerene:

- Fullerene können mit Alkalimetallen zu Alkali-Fullerenen der Typen MeC_{60} , Me_2C_{60} und Me_3C_{60} reduziert werden.
- Me_3C_{60} sind Supraleiter
- Nur keramische HT-SL, wie z.B. YBCO haben höhere Sprungtemperaturen.

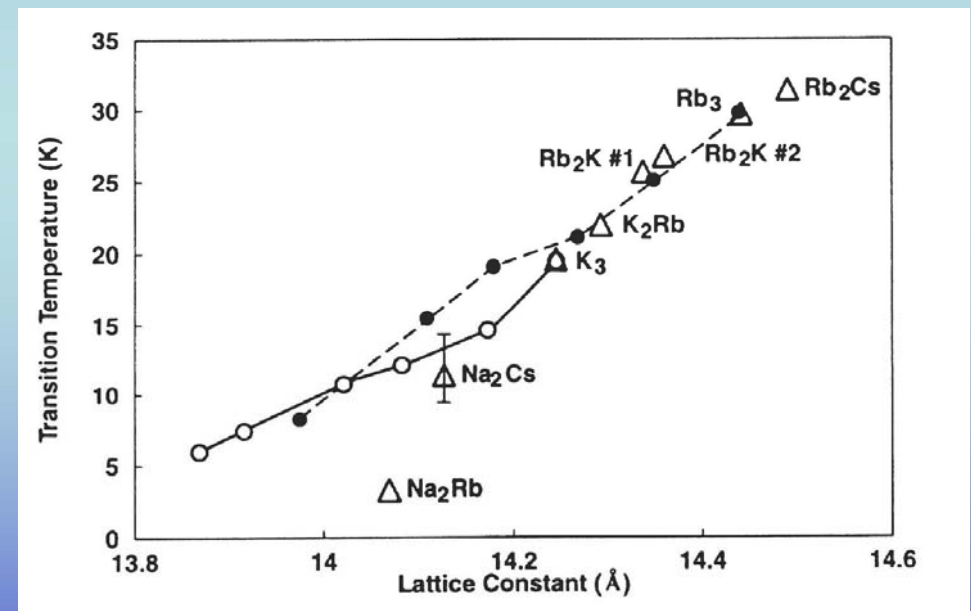


Abb. 15: Sprungtemperaturen in Abhängigkeit der beteiligten Alkalimetalle

Anwendungen der Fullerene

Elektro-optische Anwendungen:

- Fullerene haben ein breites Absorptionsspektrum von UV bis IR.
- Kann durch Lösen in manchen Lösungsmitteln sogar noch gesteigert werden
- Die Absorption hängt auch von der Intensität des einfallenden Lichts ab → Optischer Begrenzer!

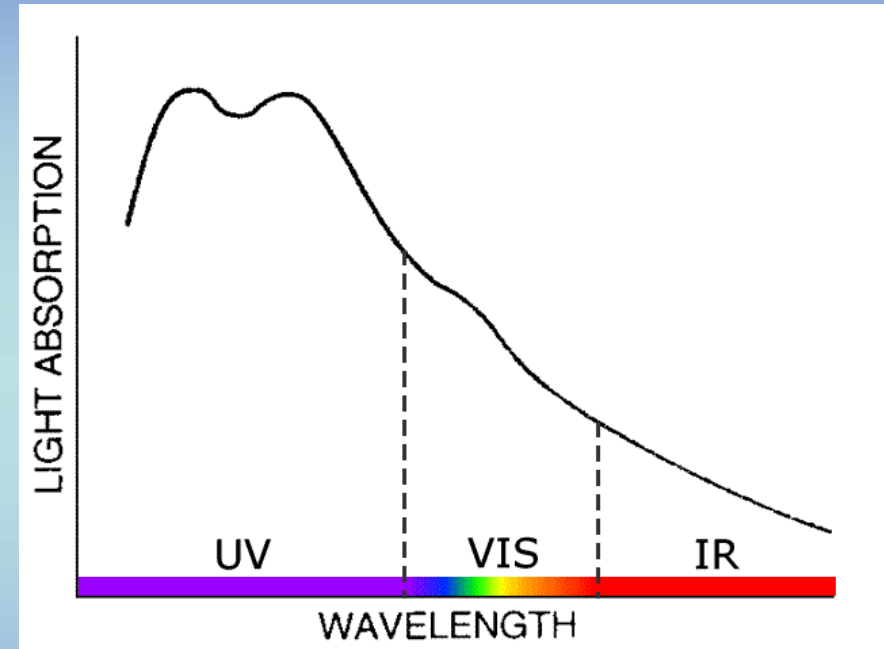


Abb. 16: Absorptionsspektrum von C₆₀

Anwendungen der Fullerene

Polymerisierte Fullerene als Ferromagnet:

- Bei Polymerisation von C_{60} unter hohem Druck und hohen Temperaturen bildet sich ein Polymer, welches in einem rhomboedrischem Gitter kristallisiert.
- Dieses Gitter beschreibt einen Zustand magnetischer Ordnung \rightarrow ferromagnetisch
- Curie-Temperatur: 500K
- Erster Ferromagnet ohne metallischen Beitrag!

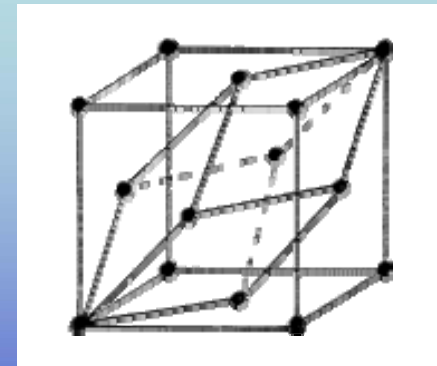


Abb. 17: rhomboedrisches Kristallgitter

Anwendungen der Fullerene

Diamantenwachstum mit Hilfe von Fullerenen:

- Prinzip: Synthese einer Kohlenstoff-„Zwiebel“, deren Schichten aus unterschiedlich großen Fullerenen bestehen.
- Durch Beschuss mit Elektronen wird im Inneren eine Strukturänderung zum Diamantgitter initiiert.
- Dieser Keim wächst bis zum Rand.
- Vorteil: Extrem reine Diamanten!
- Nachteil: Noch zu kleine Exemplare.

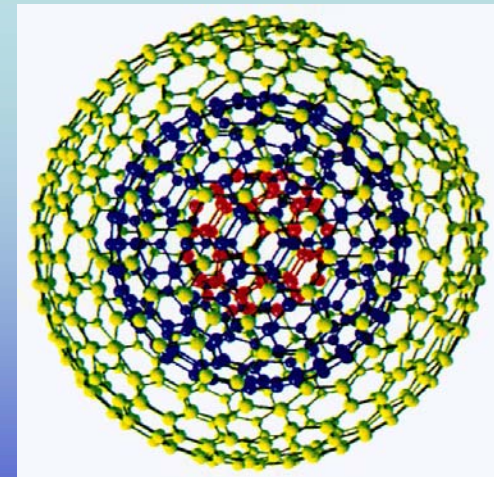


Abb. 18: „Kohlenstoff-Zwiebel“

Anwendungen der Fullerene

Fullerene als Schmiermittel:

- $C_{60}F_{60}$, der vollfluoridierte Buckyball, ist in der Theorie mechanisch so beschaffen wie Teflon.
- Einsatz als festes Schmiermittel ist denkbar.
- Durch geringe Partikelgröße und runde Form wäre das Ergebnis wohl noch besser.
- Leider konnte $C_{60}F_{60}$ noch nicht in ausreichender Menge synthetisiert werden, um das zu bestätigen.

Anwendungen der Fullerene

Einsatz von Fullerenen zur HIV-Bekämpfung:

- HI-Virus hat im aktiven Teil einen Hohlraum, in dem viele funktionelle Bindungen liegen. C_{60} passt genau in diese Lücke
- Durch Verschluss dieser Stelle könnte Virus-Aktivität gestoppt werden.
- Experimenteller Nachweis noch nicht gelungen.

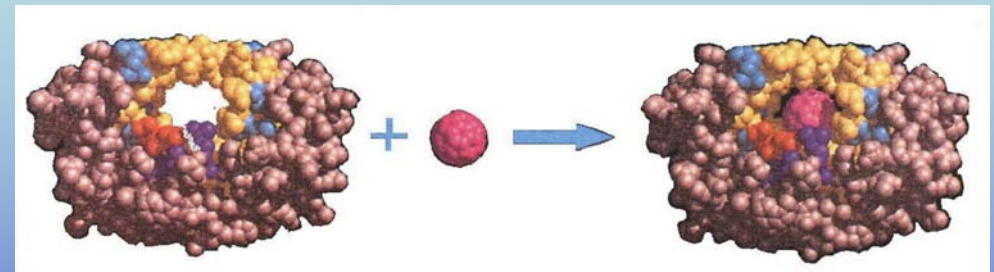
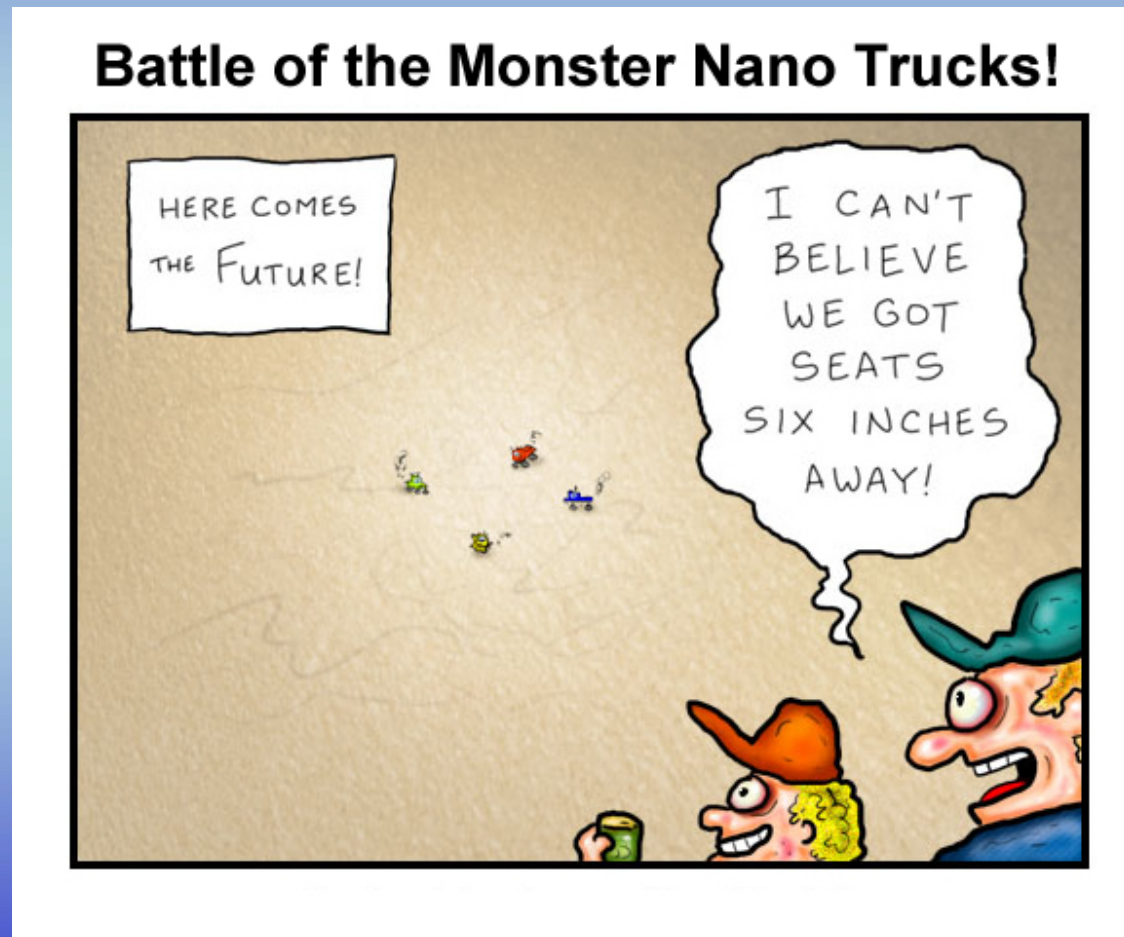


Abb. 19: Verschluss der Lücke des HI-Virus durch C_{60}

Ende

Vielen Dank für die Aufmerksamkeit!



Quellenverzeichnis

Bücher:

- Neue Kohlenstoffmaterialien – Anke Krüger, Verlag Teubner

Artikel:

- Fullerenes and Related Structures – A. Hirsch, Topics in Current Chemistry Nr. 199
- Fullerene Materials – M. Prato
- C60: Buckminsterfullerene – H.W. Kroto et. al., Nature Vol. 318
- Clusters of Fullerene Molecules – T.P Martin et. al., Physical Review Letters Vol. 17, Nr. 20

Internet:

- www.wikipedia.de
- www.nobelprize.org
- <http://www-public.tu-bs.de:8080/~zelesnik/fuller/>
- <http://www.heise.de/tp/r4/html/result.xhtml?url=/tp/r4/artikel/9/9867/1.html&words=Magneten>
- <http://www.sesres.com/PhysicalProperties.asp>
- http://www.ipp.mpg.de/ippcms/ep/ausgaben/ep200604/0406_solarzellen.html