

A VARÁZSLATOS SZÉNATOM

Kürti Jenő
ELTE Atomfizikai Tanszéke

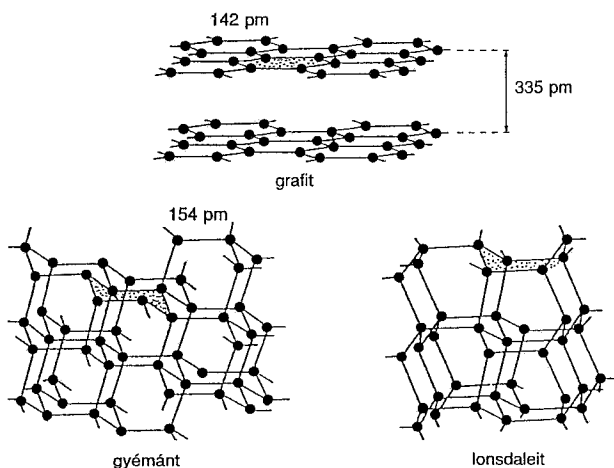
a József Attila Gimnázium fennállásának 85. évfordulójára

A szerves világ szinte kimeríthetetlen sokarcúsága a szénatom azon tulajdonságának köszönhető, hogy rendkívül változatos módon tud kémiai kötéseket létesíteni más (elsősorban további szén, illetve hidrogén, oxigén, nitrogén stb.) atomokkal. Ez régóta jól ismert tény. Az már kevésbé köztudott és egyáltalán, csupán az elmúlt évtizedben vált világossá, hogy pusztán szénatomok összekapcsolódásával is rendkívül változatos szerkezetek alakulhatnak ki. Ebben a dolgozatban a szén e különleges tulajdonságát szeretném illusztrálni közismert és kevésbé közismert példák segítségével.

Az elemi szénnek, a tisztán szénatomokból felépülő, szabályos szerkezetű (kristályos) szilárd anyagnak a legutóbbi időkhöz csupán két módosulatáról volt tudomásunk: a grafitról és a gyémántról. A kettő között óriási a különbség, pedig mind a kettőben csak szénatomok találhatóak. A grafit puha, átlátszatlan, az elektromos áramot elég jól vezető fémes anyag, ezzel szemben a gyémánt kemény, átlátszó, szigetelő anyag. Normális viszonyok között (szobahőmérsékleten, légköri nyomáson) a grafit a stabilabb szerkezet, a gyémánt a szénnek úgynevezett metastabil állapota. A gyémánt keletkezéséhez szélsőséges körülmények kellenek (a normál légköri nyomás több százszorosára) – ezért olyan ritka és értékes.

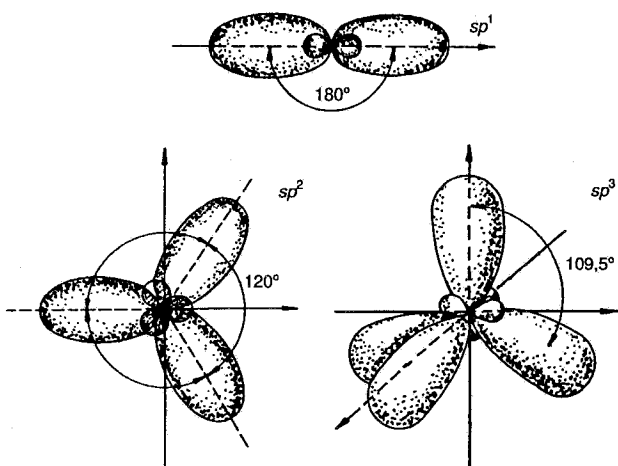
A grafit és a gyémánt közti különbségekért a különböző struktúra, a szénatomok eltérő összekapcsolódása a felelős. Az 1. ábra mutatja a megfelelő szerkezeteket. A grafitban a szénatomok hatszöges síkokba rendeződnek. Egy síkon belül minden szénatom három ekvivalens szomszédhoz kapcsolódik kovalens kötéssel, a kötéshossz 142 pm (pm: pikométer = 10^{-12} m). A szomszédos síkokat csak nagyon gyenge Van der Waals kölcsönhatás tartja össze, emiatt azok egymáshoz képest könnyen elcsúszhatnak – ezért hagy nyomot maga után a grafit a papíron.

1. ábra. A grafit, a gyémánt és a hexagonális gyémánt (lonsdaleit) szerkezete.



A gyémántban ezzel szemben minden szénatomnak négy egyenrangú szomszédja van, a közöttük lévő, 154 pm hosszúságú, tetraédes elrendeződésű kötések különlegesen kemény struktúrát biztosítanak. A szabályos gyémántkristály tulajdonképpen szénatomokból álló egyetlen hatalmas, merev molekula. Az ábra alsó részén a gyémánt egy kevésbé ismert, úgynevezett hatszöges módosulata (lonsdaleit) is látható, amelyet meteoritokban fedeztek fel, majd laboratóriumban szintetikusán is sikerült előállítani. Ebben ugyanúgy tetraédes kötések vannak, mint a közönséges gyémántban, a kétféle kristályszerkezet mégis különböző: az ábrán jól látható, hogy míg a gyémántban „szék” formájú addig a lonsdaleitben „kád” formájú hatszögeket találunk. A gyémánt és a lonsdaleit közti viszony megegyezik a cinkszulfid jól ismert köbös (szfalerit), illetve hatszöges (wurtzit) változata közötti viszonyal.

Vizsgáljuk meg közelebbről, vajon mi az oka annak, hogy egy szénatom különböző számú szomszédos atommal képes kovalens kötés létesítésére! Egy szénatom elektronburkában lévő összesen hat elektron közül kettő mélyen kötött ($1s$) állapotban van (törzselektronok). A kémiai kötések kialakulásáért a viszonylag gyengén kötött 4 külső elektron a felelős (vegyértékelektronok). Egy magányos szénatomban közülük kettő betölti a $2s$ héjat (több nem fér ide a Pauli-elv miatt), a maradék kettő az ennél picit magasabb energiájú $2p$ héjra kényszerül (ide a Pauli-elv értelmében hat elektron is elférne). Amikor egy szénatom kovalens kötést létesít egy másik atommal, akkor módosul a helyzet. A $2s$ illetve $2p$ atomi elektronállapotok helyett a belőlük szuperpozícióval kikevert olyan új állapotokba kerülnek az elektronok, amelyek – a körülményektől függően – a legkedvezőbb szerkezet kialakulását segítik elő. Ezt az teszi lehetővé, hogy a $2s$ és $2p$ állapotok között csupán kis energiakülönbség van s így a p állapotnak az s állapothoz való keveredése okozta kis veszteséget bőségesen kompenzálhatja a kovalens kötés kialakulása miatti energianyereség. Képletesen szólva: az atompályák szuperpozíciójához a rendszer mintegy megelőlegezi a szükséges energiát (promóció), annak reményében, hogy az ezek révén létrejövő kovalens kapcsolattal több energiát nyer. Mivel itt különböző szimmetriájú állapotok szuperpozíciójáról van szó (az s állapot gömbszimmetrikus, a három p állapot – p_x , p_y , p_z – pedig a megfelelő csomósíkokra merőleges tengely körül hengerszimmetrikus), a jelenséget hibridizációnak, a kialakult állapotokat hibridállapotoknak (hibridpályáknak) hívják. Attól függően, hogy az s állapothoz hány darab független p állapot keveredik, beszélnek sp^1 , sp^2 , illetve sp^3 hibridekről. A 2. ábra vázlatosan mutatja ezen hibridek szerkezetét. A hibridpályák aszimmetrikus súlyzó alakúak, éppen emiatt tud a nagyobb valószínűségű oldalon erősebb kovalens kötés kialakulni, mint a középpontosan szimmetrikus p pálya esetén.



2. ábra. sp^1 , sp^2 és sp^3 hibridpályák.

Az sp^1 hibridizációnál az s és az egyik p állapot (mondjuk p_x) szuperpozíciójából jön létre a két, egy egyenesbe eső, az átellenes oldalon koncentrálandó hibridállapot. A másik két, a hibridpályák szimmetriatengelyére merőlegesen irányuló, p pálya (p_y , p_z) változatlan marad. sp^1 hibrid kialakulása akkor kedvező, ha egy szénatomnak két szomszédja van, lineáris elrendezésben. Ilyen például az acetilén molekula ($\text{HC}\equiv\text{CH}$). Ekkor egy szénatom négy vegyértékelektronja közül az egyik a vele szomszédos hidrogénatom egyetlen elektronjával közösen tölti be (ellenkező spinnel) a C és H atomok között kifeszülő molekulapályát, amely a C atom sp^1 hibridállapotának és a H atom s állapotának átfedéséből jön létre. Ugyanez történik a másik oldalon lévő C és H atomok között is. A szénatomok másik, egymás felé mutató, sp^1 hibridpályáinak átfedéséből kialakuló molekulapályára kerül további két elektron. Ezek a kötések mind hengersizmetrikusak a megfelelő atommagokat összekötő tengelyekre nézve (úgynevezett σ -kötések). Szénatomonként két-két elektronnak van még. Ezek a molekula szimmetriatengelyére merőleges atomi p pályák kötő molekulapályára kombinációit töltik be, párosával. Ezek a molekulaállapotok a molekula hossz tengelyét tartalmazó (és egymásra merőleges) csomósíkkal rendelkeznek. Az ilyen állapotokat π -állapotoknak, az általuk kialakuló kötést π -kötésnek hívjuk. Az acetilénben lévő $\text{C}\equiv\text{C}$ hármaskötés (melynek hossza 120 pm) tehát egy σ - és két π -kötés révén jön létre ($\pi_y = p_y(1) + p_y(2)$ és $\pi_z = p_z(1) + p_z(2)$, vagy a belőlük szuperpozícióval kikeverhető, a molekula szimmetriáját jobban tükröző hengersizmetrikus állapotok: $\pi_+ = \pi_y + i\pi_z$ és $\pi_- = \pi_y - i\pi_z$).

Az sp^2 hibridizációnál az s állapot két p állapottal (mondjuk p_x , p_y) együtt alkotja a három hibridpályát. Ezen állapotok szimmetriatengelyei egy síkban vannak és a maximális valószínűségű irányok egymással 120 fokos szöveget zárnak be, tehát egy képzeletbeli szabályos háromszög csúcsai felé mutatnak. A fennmaradó, harmadik p pályának (p_z) csomósíkja az sp^2 hibridpályák által kifeszített sík, a p_z pálya mintegy merőleges erre a síkra. sp^2 hibridpályák játszanak szerepet például az etilén molekulában ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$). Egy szénatom három sp^2 állapota közül kettő a vele szomszédos hidrogénatomok s állapotaival, a harmadik pedig a szomszédos szénatom megfelelő hib-

ridjével alkot kötő molekulapályát s ugyanez mondható el a másik szénatomról is. Ezek az állapotok együttesen alkotják az etilénmolekula σ -vázát. A szénatomok negyedik vegyértékelektronjai π -molekulapályára kerülnek. A $\text{C}=\text{C}$ kettős kötést (melynek hossza 133 pm) tehát egy σ - és egy π -kötés alkotja.

Az sp^3 hibridizációnál mind a három p állapot egyenlő mértékben keveredik az s állapottal. Az így kialakuló hibridállapotok szimmetriatengelyei mintha egy szabályos tetraéder négy csúcsa felé mutatnának, egymással ≈ 109 fokos szöveget zárnak be. Ez a szerkezet alakul ki például a metán (CH_4) molekulában, vagy – az eddigi gondolatmenetet folytatva – az etán molekulában ($\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$). Az utóbbiban a $\text{C}-\text{C}$ egyes kötést (melynek hossza 154 pm) tehát a két, egymással szembe néző sp^3 hibridállapot szuperpozíciójából létrejövő σ -kötés biztosítja.

Az elmondottak alapján világos, hogy a szénatomok a grafitban sp^2 , míg a gyémántban sp^3 hibridállapotban vannak. Vajon megérthető-e pusztán erre támaszkodva, hogy miért különböznek egymástól annyira az elemi szén eme két módosulatának elektromos és optikai tulajdonságai? Ahhoz, hogy erre válaszolni tudjunk, meg kell vizsgálnunk a grafitban és a gyémántban az elektronállapotok energiaviszonyait, vagy ahogy mondani szokás, az elektronok sávszerkezetét. A dolog korrekt kvantummechanikai tárgyalása természetesen igen fáradságos lenne. A kvalitatív szemléltetéshez azonban elegendő néhány szabályt szem előtt tartanunk.

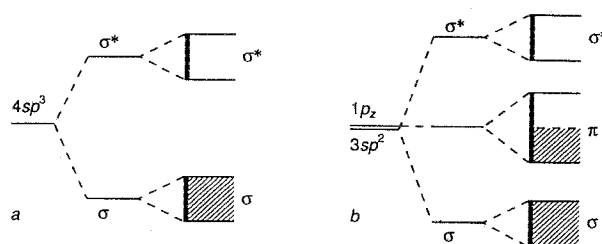
A legfontosabb, amit burkoltan már a korábbiakban is érintettünk, az a megállapítás, hogy ha két szomszédos atom egy-egy, ugyanolyan energiájú atompályája elegendően közel kerül egymáshoz (jelentős lesz az átfedésük), akkor azok szuperpozíciójából két új, úgynevezett molekulapályája jön létre. A két molekulapályák közül az egyik energiája kisebb (kötő állapot) a másik energiája nagyobb (lazító állapot), mint az eredeti atomi állapot energiája. A kovalens kötést a kötő molekulapályára kerülő két elektron hozza létre, melyeknek – a Pauli-elv értelmében – ellenkező spinűeknek kell lenniük. A legismertebb és egyben legegyszerűbb példa az elmondottakra a H_2 molekula, ahol az egyik H atomra lokalizált $s(1)$ és a másik H atomra lokalizált $s(2)$ állapotokból az $s(1) + s(2)$ (kötő), illetve $s(1) - s(2)$ (lazító) molekulapályák valósulhatnak meg. A két elektron (ellenkező spinnel) a kötő állapotot betöltve tartja egyben a H_2 molekulát.

Egy másik jellegzetes, de az előzőtől gyökeresen különböző helyzet, ha sok egyforma atom kerül egymás közelébe oly módon, hogy az egyes atomi állapotok egyszerre több szomszédos atom megegyező energiájú állapotával kerülnek átfedésbe, méghozzá úgy, hogy az egyes átfedések – szimmetria okok miatt – mind egyformák. Ilyenkor egy kiszemelt atomi állapot „nem tud dönteni”, hogy melyik szomszédos atomi állapotokkal alkosszon kötő- vagy lazító kombinációt. Ehelyett az összes ekvivalens pálya szuperpozíciójával a teljes rendszerre kiterjedő, delokalizált állapotok jönnek létre, melyek között kötő- és lazító jellegűek egyaránt előfordulnak. Közülük a legmélyebb energiájú az a delokalizált állapot, amelyben minden atompályája azonos előjellel szerepel, a legmagasabb energiájú pedig az, amely-

ben a lehető legtöbbször van előjelváltás. A többi állapot energiája e két érték között van. Amennyiben az atomok száma (N) makroszkopikus (10^{23} nagyságrendű) akkor az eredetileg N darab egyforma (elfajult, degenerált) energiaszint helyett egy arra szimmetrikusan felhasadt, gyakorlatilag folytonosan elhelyezkedő energiaszintekből álló sáv alakul ki. A sáv szélességét az első szomszéd átfedés szabja meg.

Nézzük ezek után előbb a gyémánt, majd a grafit sáv szerkezetét! A gyémántban egy kiszemelt C atom sp^3 hibridállapotai tetraéderesen irányulnak egy-egy szomszédos szénatom felé. Egy adott hibridpályának csak azon, szomszédos C atomon lokalizált, hibridállapottal van jelentős átfedése, amely éppen vele szemben irányul. A másik három szomszédos C atom megfelelő hibridpályájával való átfedés ennél sokkal kisebb. Ha ez utóbbit egy pillanatra teljesen elhanyagoljuk, akkor a vegyértékelektronok lehetséges állapotai a szomszédos szénatom *párokra* lokalizált, a két C atommagon átmenő tengelyre nézve hengersizmetrikus, σ kötő, illetve σ^* lazító molekulapályák lesznek. A független molekulapályák száma megegyezik a kiinduló független atompályák számával. Ha összesen N darab szénatomunk van, akkor mindez azt jelenti, hogy az eredetileg $4N$ darab elfajult energiaszint fölhasadt $2N$ darab σ kötő és $2N$ darab σ^* lazító energiaszintre. Ezek után már könnyű meghatározni az előbb elhanyagolt átfedések szerepét. Azt kell csupán észrevenni, hogy – a tetraéderes elrendeződésnek megfelelően – mindegyik σ kötő molekulapálya ekvivalens módon fed át több (összesen 6) szomszédos σ kötő molekulapályával. Ennek megfelelően a $2N$ -szeresen degenerált σ kötő energiaszint kiszélesedik egy σ sávává. A gondolatmenet hasonlóan megismételhető a σ^* lazító állapotokra is. Világos, hogy a kezdeti $\sigma - \sigma^*$ felhasadás nagyobb, mint a kialakuló sávok szélessége. Végeredményben a 3.a ábrán látható sáv szerkezettel jellemezhető a gyémánt. A σ és σ^* megengedett sávok között egy tiltott sáv (energiahézag) van, ahová nem esik egyetlen molekulapálya energiája sem. Alapállapotban az egyes energiaszinteket az elektronok – a Pauli-elvnek megfelelően – *kettesével* töltik be, alulról fölfelé. Tekintve, hogy a vegyértékelektronok száma $4N$, ezek éppen teljesen betöltik a σ -sávot, míg a σ^* -sáv üres marad. A legfelső betöltött molekulapálya (HOMO: highest occupied molecular orbital, jelen esetben a σ -sáv teteje) és a legalsó üres molekulapálya (LUMO: lowest unoccupied molecular orbital, jelen esetben a σ^* -sáv alja) között, a mérések szerint, körülbelül 5,4 eV az energiakülönbség, míg maguknak a σ , illetve σ^* sávoknak a szélessége mintegy 1,7 eV. ($1 \text{ eV} \approx 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$).

Ennek alapján már megérthetők a gyémánt optikai és elektromos tulajdonságai. Mint ismeretes, egy λ hullámhosszú (más szóval ν frekvenciájú, a kettő közti kapcsolat: $\nu\lambda = c$, ahol c a fénysebesség) fény $h\nu$ energiájú fotonokból áll, a fény elnyelése csak ilyen energiaadagokban történhet. Ahhoz, hogy egy foton elnyelődhessen, az szükséges, hogy $h\nu$ megegyezzen az adott anyag valamely két energiaszintje közötti különbséggel: $h\nu = \Delta E$. A gyémánt csak olyan fotont tud abszorbeálni, amelynek $h\nu$ energiája nagyobb a tiltott sáv 5,4 eV szélességénél,



3. ábra. A gyémánt (a) és a grafit (b) sáv szerkezete.

mert csak ekkor tud egy elektron – a $h\nu$ energiaadag fölvétele révén – a σ -sáv valamely betöltött energiaszintjéről a σ^* -sáv egy üres energiaszintjére gerjesztődni. (A σ -sávon belül nem történhet gerjesztés, a Pauli-elv miatt, hiszen ott minden állapot foglalt.) Mivel a látható fény energiakvantumai az 1,5–3 eV tartományba esnek, azokat a gyémánt nem tudja elnyelni, számukra a gyémánt átlátszó (a csiszolt gyémánt a fénytörés, illetve visszaverődés miatt olyan színpompás). A gyémánt szigetelő tulajdonsága is arra vezethető vissza, hogy a legfőbb teljesen betöltött sávot (az úgynevezett valencia sávot) nagy energiahézag választja el a legalsó üres sávotól (a vezetési sávotól). Ahhoz ugyanis, hogy áram folyjon, az szükséges, hogy az elektronok sebességeloszlása ne legyen szimmetrikus a nulla sebességre nézve, hanem valamelyik irányba több elektron mozogjon, mint a vele ellenkező irányba. Ehhez az kell, hogy a HOMO szint környékén egyes elektronok többletenergiára tehessenek szert, méghozzá tetszőlegesen kicsi elektromos tér hatására. Ez csak úgy lehetséges, ha a HOMO szint egy megengedett sáv belsejébe s nem pedig annak tetejére esik. Szemléletesen szólva: a teljesen betöltött sáv elektronjai megmoccanni sem tudnak, így nem járulhatnak hozzá az elektromos áram vezetéséhez. Ahhoz pedig, hogy néhány elektron termikus gerjesztéssel a vezetési sávba kerüljön, ahol már volna mód az áram vezetésére, túlságosan nagy a tiltott sáv szélessége. (Összehasonlításképpen: a kT karakterisztikus termikus gerjesztési energia szobahőmérsékleten csak $\approx 0,025 \text{ eV}$.)

Mi a helyzet a grafittal? Itt az egyes síkokon belül sp^2 illetve p_z atomi állapotokból kell kiindulni. Az sp^2 hibridállapotokra megismételhető a gyémántra alkalmazott gondolatmenet: első lépésként C *atompárokra* lokalizált σ kötő és σ^* lazító molekulapályák alakulnak ki, majd ezek egy-egy sávává szélesednek ki. Ezzel szemben, a fennmaradó p_z atompályák mindegyike ekvivalens módon fed át három szomszédos p_z pályával, ezért azokból egyből egy π -sáv jön létre. A megfelelő átfedések összehasonlítása alapján érthető, hogy a $\sigma - \sigma^*$ felhasadás nagyobb, mint a π -sáv szélessége. Végeredményben három, elkülönülő megengedett sávot kapunk. Mindezt a 3.b ábra szemlélteti. Az összesen $4N$ független állapotból $1,5N - 1,5N$ jut a σ illetve σ^* sávokba és N a π -sávba. Ha most $4N$ darab elektronnal párosával feltöltjük az energiaszinteket, akkor a π -sáv felénél elfogynak az elektronok. A részben betöltött legfelső sáv miatt viselkedik fémesen a grafit. Az áram az egyes grafitsíkokon belül folyik, a π -elektronok közvetítésével.

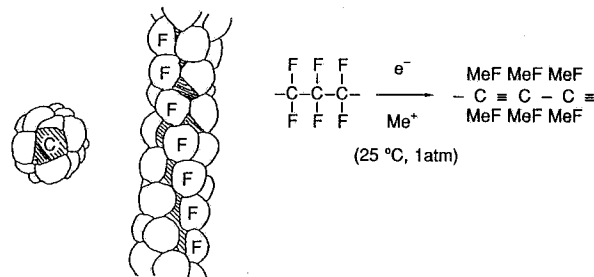
Felmerülhet a kérdés, hogy vajon miért nem a gyémánt a stabilabb szerkezet, hiszen ott minden elektron a σ -sávban van, a σ -elektronok pedig nagyobb energiánye-

reséget okoznak, mint a π -elektronok. Ez igaz, csak hogy nem szabad elfelejteni, hogy a grafitban a szomszédos szénatomok távolsága kisebb s így a $\sigma - \sigma^*$ fölhasadás mértéke nagyobb, mint a gyémántban. A π -elektronok valóban rontanak a helyzeten, de összességében – ha csak hajszálnyival is – a grafit javára kedvezőbb az energiamérleg (szénatomonként alig 0,016 eV-tal!). Véges hőmérsékleten a helyzet kicsit bonyolultabb, ilyenkor nem egyszerűen az energia, hanem a megfelelő termodinamikai potenciál minimuma választja ki a legkedvezőbb szerkezetet. Ha csak a hőmérséklet játszik szerepet, akkor ez a szabad energia ($F = E - TS$), ha a nyomás is számít, akkor pedig a szabad entalpia ($G = E - TS + pV$). Mivel a grafit S entrópiája nagyobb a gyémánténál, ezért az F szabad energia még inkább a grafit javára szól. Eleget nagy nyomáson azonban a gyémánt javára billen a G szabad entalpia mérlege, mivel a gyémánt sűrűsége nagyobb, tehát a fajlagos térfogata kisebb a grafiténál.

Az elemi szénnek a szabályos kristályszerkezetű grafiton és gyémánton kívül vannak makroszkopikusan rendezetlen, amorf változatai is (üveges szén, orvosi szén, kokszt stb.). Ezekben grafit- és gyémántszerű mikroszkopikus tartományok váltakoznak többé-kevésbé szabálytalan módon. A szénatomok ezen anyagokban is mind sp^3 vagy sp^2 hibridállapotban vannak.

Érdekes kérdés, hogy vajon létezik-e a szénnek olyan módosulata, amelyben a szénatomok ettől gyökeresen különböző, például sp^1 hibridállapotban található? A válasz: igen. Ehhez az szükséges, hogy a C atomok lineáris láncokba rendeződjenek. Egy lineáris szénláncra elvileg kétféle változat is elképzelhető: $\dots-C\equiv C-C\equiv C\dots$ (alternáló szerkezet, váltakozva rövidebb és hosszabb kötésekkel), illetve $\dots=C=C=C\dots$ (kumulén szerkezet, egyforma kötéshosszakkal). Hosszú láncokra az alternáló szerkezet energetikailag kedvezőbb. (Szakértők számára: ez az egydimenziós elektronrendszer egy speciális instabilitásának, a Peierls-torzulásnak a megnyilvánulása.) Lineáris szénláncokat tartalmazó anyagot, úgynevezett karbint először meteoritokban, illetve csillagközi porban mutattak ki. Ezt követően szintetikus úton is sikerült előállítani. A különféle preparálási módok közül jelenleg a politetrafluoretilén (teflon) alkáli amalgámmal történő kezelése tűnik a leghatékonyabbnak. A teflon, mint ismeretes, egy olyan polimér, amelyben CF_2 egységek ismétlődnek, amint azt a 4. ábra mutatja. Egy-egy ilyen szál hossza akár a több mikrométer is elérheti. Ha teflont higanyban oldott alkáli atomokkal hozunk érintkezésbe, akkor – elektrokémiai folyamatok eredményeképpen – a fluoratomok leszakadnak és visszamaradnak a csupas szénláncok. A keletkező alkáli-fluorid egyenletesen eloszolva a szénláncok között szeparálja azokat, megakadályozva kereszt-kötések kialakulását.

Az eddig ismert karbin típusú anyagok legnagyobb hibája, hogy makroszkopikusan nem elég rendezettek, túl sok amorf tartomány van bennük és viszonylag kevés a lineáris szénláncok mennyisége, ráadásul a láncok meglehetősen rövidek (a hibátlan szénlánc-szakaszok hossza legfeljebb néhány tíz C atom). Jelenleg a kutatók a preparálás javítására, illetve a keletkezett termék fizikai, kémiai tulajdonságainak vizsgálatára irányulnak.



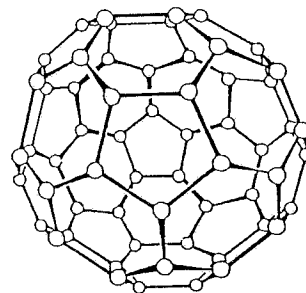
4. ábra. Lineáris szénláncok előállítása a teflon elektrokémiai kezelésével.

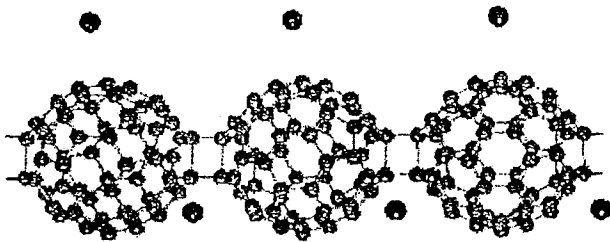
A rövid szénláncok problematikája átvezet az írás utolsó s egyben legizgalmasabb területére, ez pedig a kevés szénatomból álló molekulák témaköre.

Még a hetvenes években rádiócsillagászati mérésekkel kimutatták a világűrben $-C\equiv C-$ egységeket tartalmazó molekulák jelenlétét. Ezt követően kezdtek próbálkozni szénatomokból álló atomfürtök laboratóriumi előállításával. Ezen vizsgálatok alapján ma már tudjuk, hogy kevés szénatom előszeretettel képez lineáris láncot, gyűrűt vagy többszörös gyűrűt. Ami igazán izgalmas, az az, hogy több mint 33 szénatomból álló fürtök esetén kalickaszerű molekulák is keletkezhetnek. A forradalmi felfedezés 1985-ben történt. Grafitot párologtattak lézerefénnyel és a grafit felületéről „szétfröccsenő” szénatomokat nagynyomású héliumgázzal mintegy „elfújták”, hogy túl sok szénatom ne tudjon „összekapaszkodni”. A keletkezett molekulákat tömegspektrométerbe vezetve kiderült, hogy különösen nagy mennyiségben keletkeztek 60 szénatomból álló fürtök. Először csak spekuláció útján kikövetkeztették, majd később kísérletileg is igazolták, hogy ennek a különösen stabil szénfürtnek rendkívül szabályos a szerkezete (5. ábra).

A C_{60} molekula ötszögekből és hatszögekből áll, a legegyszerűbb talán úgy származtatni, ha egy ikozaédert (a legmagasabb szimmetriával rendelkező szabályos testet) mind a 12 csúcánál a lehető legszabályosabb módon elmetszünk. Ezáltal 12 szabályos ötszög keletkezik s minden ötszöget egyforma hatszögek határolnak. A magas szimmetria miatt ez az objektum már csak alig különbözik egy gömbtől, amit onnan is tudhatunk, hogy pontosan így néz ki a világbajnoki futballlabda. A felfedezők (H.W. Kroto, R.E. Smalley, R.F. Curl) buckminsterfullerén nevet adtak a C_{60} molekulának, Buckminster Fuller amerikai építészmérnök tiszteletére, aki sok ehhez hasonló, ötszögekből és hatszögekből álló kupolát tervezett, legismertebb az 1967-es montreáli világkiállítás egyik kupolája. Hamarosan ki-

5. ábra. A C_{60} buckminsterfullerén szerkezete.





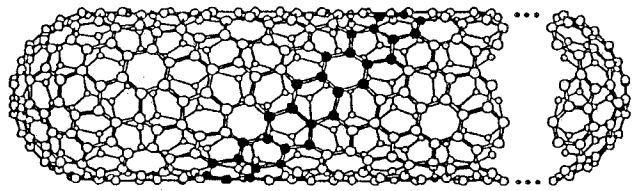
6. ábra. Az A_1C_{60} ($A = K, Rb, Cs$) fázisban kialakuló lineáris polimérlán-cok. A kisebb karikák jelzik az alkáli atomokat.

derült, hogy nagyon sok más, a C_{60} -nál általában alacsonyabb szimmetriájú kalickaszerű szénmolekula is létezik (például a rögbilabdához hasonlító C_{70}), ezeket összefoglalóan fulleréneknek hívják. Magát a C_{60} molekulát röviden buckyballnak vagy focilabdának is nevezik. A görbült felület miatt a szénatomok hibridizációja a grafit illetve a gyémánt hibridizációja közé esik.

A fullerének felfedezése eleinte csak kuriózumnak tűnt, és a nagyon kis anyagmennyiség miatt csupán az elméleti kutatók érdeklődését keltette föl. Az újabb át-törés 1990-ben történt, amikor *W. Krätschmer*nek és munkatársainak sikerült nagy mennyiségben is előállítani C_{60} -at. Ehhez „egyszerűen” grafitrudat párologtattak ívkisüléssel, megfelelő He-atmoszférában. A keletkező koromból kinyerhető, sőt kristályosítható volt a C_{60} , de egyéb, nagyobb fullerének is. Azóta a fejlődés megállíthatatlan: a fullerén család egyre újabb tagjait fedezik föl, évről évre, hónapról hónapra. A C_{60} felfedezése hasonló jelentőségű a kémia, fizika, általában az anyagtudomány számára, mint a benzolé volt a múlt században. Ezt jelzi az is, hogy 1996-ban a kémiai Nobel-díjat a C_{60} felfedezéséért ítélték oda, a korábban már említett három kutatónak.

A kristályos C_{60} úgynevezett lapcentrált köbös szerkezetű szobahőmérsékleten. Ez azt jelenti, hogy egy kockarács csúcaiban, illetve a lapközepeken ülnek az egyes focimolekulák. A C_{60} átmérője 710 pm, a kockarács élhosszúsága 1420 pm és a legközelebbi szomszéd gömbök középpontjainak távolsága 1000 pm. A foci hasonlat itt különösen kifejező, mert szobahőmérsékleten az egyes molekulák csaknem szabadon forognak a saját tengelyük körül, mivel közöttük csak nagyon gyenge Van der Waals kölcsönhatás van. A C_{60} molekulák között tetraéderes illetve oktaéderes üregek vannak, az előzőeket négy, az utóbbiakat hat C_{60} molekula veszi körül. Ezekre az üres helyekre idegen atomok, esetleg molekulák beférhetnek. Különösen érdekes eset, ha az üres helyekre alkálifémek ionjai kerülnek. Az alkáli ionok és a C_{60} molekulák arányától függően szigetelő, fémes sőt szupravezető tulajdonságú anyagok is nyerhetők.

A kutatások a fullerének területén ma már olyan szer-teágazóak, hogy csak nagyon röviden teszünk említést néhányról, amelyek napjainkban talán a legaktuálisab-bak. A fullerénmolekulák, a telítetlen kötések miatt, könnyen reakcióba lépnek a legkülönbözőbb atomokkal, molekulákkal. Sőt, egymással is képesek kovalens kötések kialakítására s ily módon polimerizálódni is tudnak. Ez az egyik intenzíven kutatott terület. A C_{60} molekulák



7. ábra. Egy zárt végű bucky-cső.

polimerizálására eddig háromféle módszer ismeretes: erős fény hatására fotokémiai reakcióval (fotopolimerizáció), nagy nyomás alkalmazásával, illetve alkáli fém ionokat juttatva megfelelő arányban a C_{60} gömbök közé (ionos polimerizáció). Az utóbbira mutat példát a 6. ábra, ahol a lineáris láncokba rendeződő C_{60} molekulákat két-két kötés tartja össze, téglalapszerűen. Az alkáli ionok a fullerén láncok között helyezkednek el.

Másik intenzíven kutatott területet jelentik mostanában a fullerén nanocsövek. Ezek úgy képzelhetők el, mintha egy grafitcsíkból egy csíkot kivágnánk, majd hengerpalást-tá hajlítanánk. A csövek vége nyitott, vagy zárt is lehet. Egy zárt végű szén nanocső látható a 7. ábrán. Léteznek egymásba ágyazott nanocsövek, sőt nanohagymák is.

A harmadik, nagyon izgalmas és teljesen újszerű lehetőség, hogy a fullerén molekulákhoz illetve nanocsövekhez nemcsak kívülről kapcsolódhat valamilyen atom vagy atomcsoport, hanem azok a kalicka belsejébe is bezáródhatnak. Az ilyen vegyületeket endohedrálisnak hívják. A 8. ábra a C_{82} példáján mutatja a különbséget az endohedrális és az exohedrális szerkezet között. A kalicka méretétől és alakjától függően egy vagy több atom is lehet belül, ezek eddig elsősorban nemesgáz vagy ritkaföldfém atomok voltak, de legújabban sikerült nitrogén atomot is bejuttatni, éppen a legszebb fullerén, a C_{60} belsejébe.

Az endohedrális vegyületek a különféle anyagvizsgálási módszerek, vagy a gyógyászat szempontjából egyaránt ígéretesek, akár speciális jelzőként, akár – távlati remények szerint – még olyan lehetőségként is, amellyel az emberi szervezet különböző helyeire célzottan lehetne eljuttatni gyógyszermolekulákat.

Ezen rövid írás keretében – remélem – sikerült valamennyire érzékeltetni a szénatomokban rejlő gazdag lehetőségeket, és legfőképpen azt, hogy a tudományban mindig történhetnek váratlan dolgok: egy olyan anyagról, nevezetesen a szénről, amiről már azt hittük mindent tudunk, kiderült, hogy éppen ellenkezőleg, soha nem is képzelt új szerkezeteket fedeztünk fel, és ki tudja még milyen további meglepetések várnak ránk.

8. ábra. C_{82} -nek egy fématommal képzett endohedrális (a) és exohedrális (b) vegyülete.

