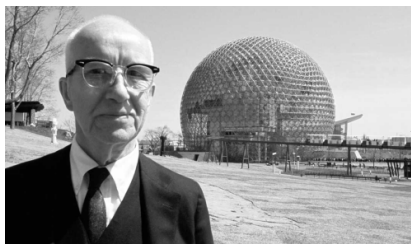


ZORAN LEDINSKI
DOS, BEOGRAD

FULERENI, MOGUĆNI IZVORI SVETLOSTI?

1. FULERENI



Ričard Bakminster "Baki" Fuler [Richard Buckminster "Bucky" Fuller (12. VII 1895. — 1. VII 1983.)], američki arhitekta, dizajner, izumitelj i vizionar, bio je poznat kao veliki zagovornik geodezijskih kupola koje je smatrao rešenjem za urbanističke, energetske, ekološke i druge probleme budućeg sveta. [1]. Projektovao je između ostalog, „**Montrealsku biosferu**“, izložbeni paviljon SAD,

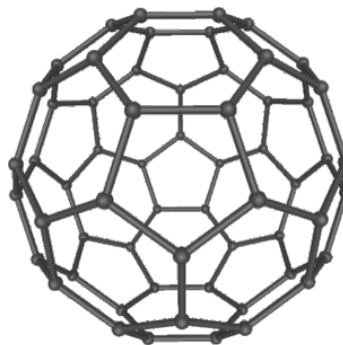
na Svetskoj izložbi 1967. god. u Montrealu, [1], koji se još naziva i Buckminster-Fuller-dome, Fuller-pavilion, ili US-pavilion. Slično je konstrukci-ono rešena i laboratorija „Biosfera 2“, koja je služila za ispitivanja dužine trajanja održivosti zatvorenog ekosistema, u potpunosti nezavisnog od Zemljine biosfere.

U Fulerovu čast oblik (alotropna modifikacija?) ugljenika C_{60} nazvan je fulerenom. Naime, taj prvi fuleren, otkriven je 1985. (Rice University, USA) delovanjem lasera na metan ima strukturu geodezijske sfere, ali podseća i na fudbalsku loptu, poznatu „buba-maru“.

Struktura C_{60} (buckyball) sastoji se iz 12 petougla i 20 šestougla, svaki petougao vezan je sa po šest šestougla. Teoretski, najjednostavniji fuleren sastojao bi se iz 12 petouglova (dodekaedar), ali takva struktura je nestabilna zbog prevelike razlike između stvarne veličine uglova σ i π veza među C-atomima i uglova među ivicama dodekaedra.



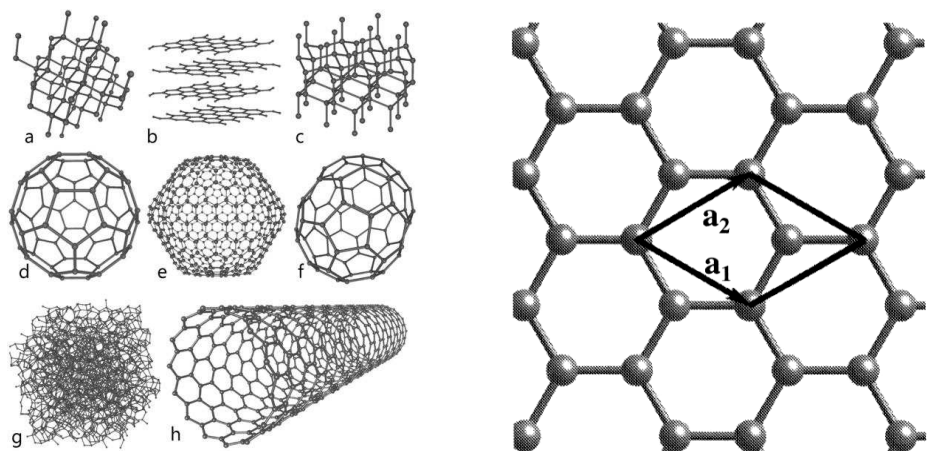
Montrealska biosfera



Struktura fulerena C_{60} uporedo sa fudbalskom loptom

Kasnije su otkrivene i druge strukture, uz sfere postoje i elipsoidi i cevi. Sve te strukture, odnosno oblici ugljenika, a koji su svi sličnih fizičkih i hemijskih osobina danas se nazivaju fulerenima, iako nemaju oblik geodezijskih sfera ili fudbalske lopte. Struktura nano cevi i nano žica [2] prikazana je na sledećim slikama. Sve ove strukture karakteriše postojanje σ veza u heksagonima, te σ i π veza u pentagonima. Strukture od **a** do **h** su

različiti oblici fullerena. Slikom *j* prikazana je struktura razmotane cevi fullerena, koju neki autori nazivaju grafenom i čak je smatraju četvrtom modifikacijom ugljenika. Ipak pre bi se

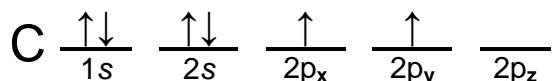


moglo reći da se radi o monosloju, a monoslojevi imaju drukčije fizičke i hemijske osobine u odnosu na materijale realne debljine od bar 10^5 slojeva.

1.1. sp^n hibridizacija

Pojam hibridizacije orbitala je uveo Linus Pauling, prilikom objašnjenja strukture molekula metana CH_4 . Koncept koji je razvijen na tako jednostavnom molekulu je kasnije primenjen i na druge organske molekule. Osim toga, hibridizacijom orbitala se objašnjava struktura kompleksnih jedinjenja.

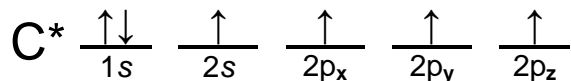
Elektronska konfiguracija ugljenika je $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$ i to se može prikazati sledećom šemom:



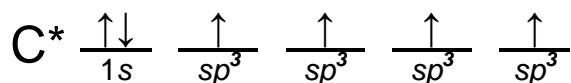
Strelice predstavljaju spin elektrona u pripadajućoj orbitali.

- sp^3 hibridizacija

U prvom koraku hibridizacije dolazi do ekscitacije elektrona iz 2s u 2p orbitalu:



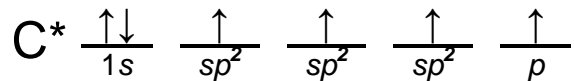
Mešanjem 2s i 2p orbitala nastaju četiri hibridne sp^3 orbitale, pod uglom od 109° i koje formiraju tetraedar:



tako se objašnjava četvorovalentnost ugljenika u kome su sve četiri veze energetski identične (σ -veze). sp^3 hibridizacija orbitala karakteristična je za grafit, dijamant, alkane, cikloalkane i druga jedinjenja ugljenika bez dvostrukih ili trostrukih veza između C-atoma.

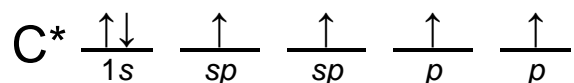
- **sp² hibridizacija**

Mešanjem dve p-orbitale sa s-orbitalom nastaju tri hibridne sp² orbitale, koje leže u jednoj ravni pod uglom od 120°. Elektroni sp² hibridizovanih orbitala formiraju σ-veze, a preostali p-elektron formira π-vezu. Ovaj tip hibridizacije je prisutan u molekulima alkena, cikloalkena, aromatičnim ugljovodonicima i njihovim derivatima, te u fulerenima.



- **sp hibridizacija**

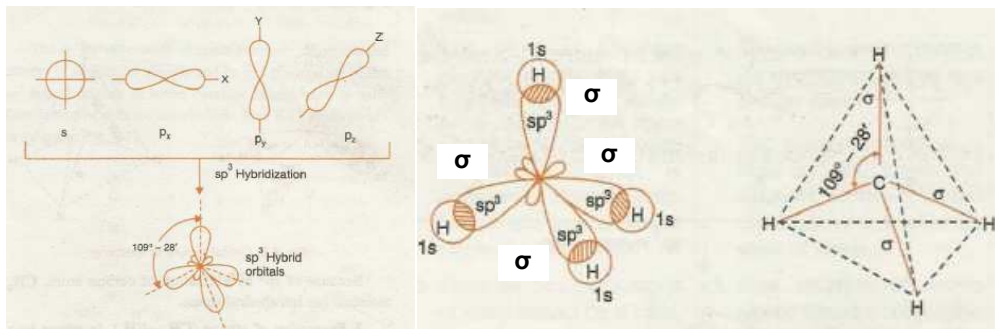
Ovaj tip je prisutan kod alkina. Jedna p-orbitala se meša sa jednom s-orbitalom dajući dve hibridne sp-orbitale koje formiraju σ-veze. Preostali p-elektroni daju dve π-veze, pa nastaje trostruka veza. Nastale hibridne orbitale leže pod uglom 180°, pa je molekul linearan.



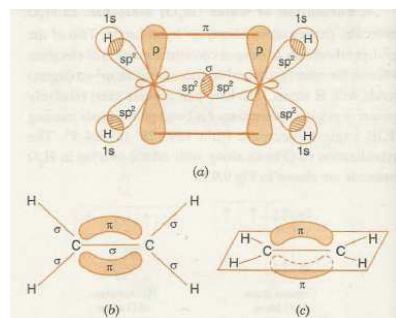
Hibridizacija orbitala karakteristična je za reprezentativne elemente 3.a, 4.a, i 5.a grupe periodnog sistema. Kod ostalih elemenata hibridizacija se pojavljuje ređe, jer u raznim valentnim stanjima jednog elementa jasno se razlikuju energije veza niže i više valence, kao npr. FeCl₂ i FeCl₃. U FeCl₂ atomi hlora vezani su preko dva s-elektrona za gvožđe, a u FeCl₃ dva atoma hlora vezana su preko dva s-elektrona i jednog d-elektrona za gvožđe, tako da nema hibridizacije.

Slikama su prikazane spⁿ hibridizirane orbitale sa σ-vezama i π-vezama, [3]:

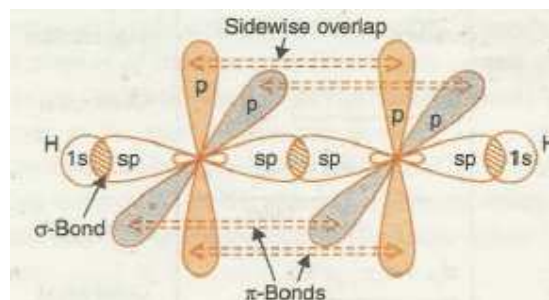
sp³



sp²

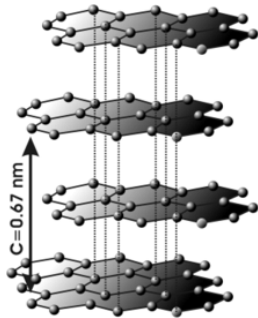

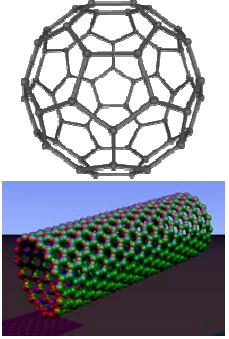


sp



1.2. Neke uporedne karakteristike modifikacija ugljenika

Uporedne karakteristike ugljenika (C) prikazane su narednom tabelom.

MODIFIKACIJA C → KARAKTERISTIKE ↓	GRAFIT	DIJAMANT	FULEREN
Hibridizacija orbitala	$4sp^3$ ⁽¹⁾	$4sp^3$	$3sp^2 + p$ ili $2sp + 2p$ za neke nanocevi
Kristalna rešetka	Heksagonalna 	Teseralna, izvedeni površinski centrirani kub 	Kavez ili nanocjev 
Tvrdoća po Mossu	1 do 2	10	oko 2
Tačka sublimacije	3642 °C, 3915 K	3642 °C, 3915 K	434 °C, 707 K za C ₆₀
Elektroprovodnost	Provodnik u diskretnom pravcu za monokristal (normalno na heksagon)	Izolator	Provodnik

(1) Navodi se i da su u grafitu elektroni u konfiguraciji $3sp^2 + p$, ali u grafitu nema π -veza, već se četvrti elektron iz ugljenika nalazi u „elektronskom oblaku“, slično metalima i zamenjiv je sa ostala tri elektrona koji učestvuju u stvaranju jediničnog heksagona u grafitu. Nepostojanjem π -veze objašnjava se osobina mazivosti grafita, jer heksagoni mogu klizati jedan preko drugog.

Hibridizacijom sp^2 i sp atomskih orbitala i građom molekula objašnjava se relativno niska tačka sublimacije fulerena u odnosu na grafit i dijamant. Zato, logično se nameće razmišljanje da li su fulereni ustvari jedinjenja ugljenika sa samim sobom, a ne alotropska modifikacija, jer po termičkim osobinama i nekim hemijskim karakteristikama fulereni su bliži policikličnim ugljovodonicima kao što su naftalin ili antracen, iako ne pokazuju aromatična svojstva. Aromatična svojstva ne pokazuju, jer nema rezonancije π -veza, nego su one delimično delokalizovane, čime se objašnjava dobra elektroprovodnost fulerena. Inače, već su razvijene tehnike povezivanja nanosfera i nanocevi u različite složene strukture koje mogu biti provodnici ili poluprovodnici i naravno, izolatori, što daje zanimljive mogućnosti primene.

2. FULERENI – SVETLOSNI IZVORI

Organski poluprovodnici (OLED) komercijalno se primenjuju za izvore svetlosti i za ekrane. Međutim, baza OLED-a su jedinjenja kao što su npr. polianilin i polidioksitofen kao provodni materijali, ili polifenilvinilen i polifenilfluor kao emisioni materijali [6]. Ova jedinjenja teška su i za izgovor, a po okolinu su prilično neprijatna. Možda su fulereni povoljnije rešenje.

U literaturi [2; 3; 4; 5; 6] navode se razne mogućnosti primene fulerena u medicini, nanobiologiji, nanohemiji, elektronici, itd., ali osim primene u visokoefikasnim fotoćelijama, još nema navoda o mogućnosti primene za izvore svetlosti. Ali, s obzirom da su već razrađene mogućnosti konverzije svetlosti u elektricitet, nema razloga da se ne ispita i materijalizuje konverzija elektriciteta u svetlost na fulerenima.

Čisti fulereni nisu poluprovodnici i moraju se modifikovati da bi se preveli iz provodnika u poluprovodnik. Poznata su bar tri načina modifikacije [2], i to su:

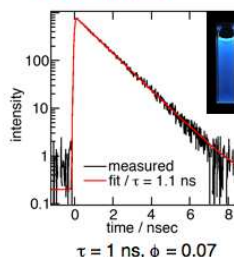
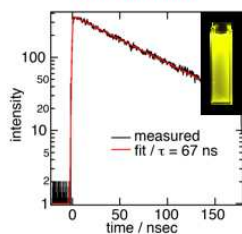
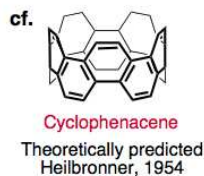
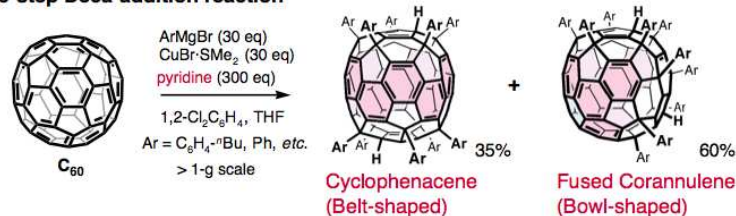
- Variranje broja monoslojeva do postizanja željenih Fermijevih procepa, primenljivo na grafenima,
- Uvođenje funkcionalnih grupa (npr. amino, fosfo, sulfonska, vinilna, nemetali i metali) na pojedinim π -vezama u strukturu fulerena, primenljivo na grafenima, nanocevima i sferama – „buckyballs“, ili povezivanje nanocevi različitih prečnika, savijanje nanocevi u torus, kao i povezivanje nanocevi za sferni fuleren.
- Uvođenje – dopiranje atoma metala ili manjih molekula u šupljinu nanocevi ili sfere.

Metali koji se uvode u strukturu fulerena, bilo adicijom na π -veze ili ubacivanjem u šupljine fulerena su poznati u tehnici osvetljenja, kao što su natrijum, magnezijum, aluminijum i razni prelazni metali iz b-grupa periodnog sistema i grupe lantanoida. Kombinacijom fulerena, funkcionalnih grupa i dopanada mogle bi se izabrati odgovarajuće provodne i emisione karakteristike.

Matsuo grupa Tokijskog univerziteta [7], predstavila je derivat fulerena koji emituje svetlost i kratku šemu dobijanja istog:

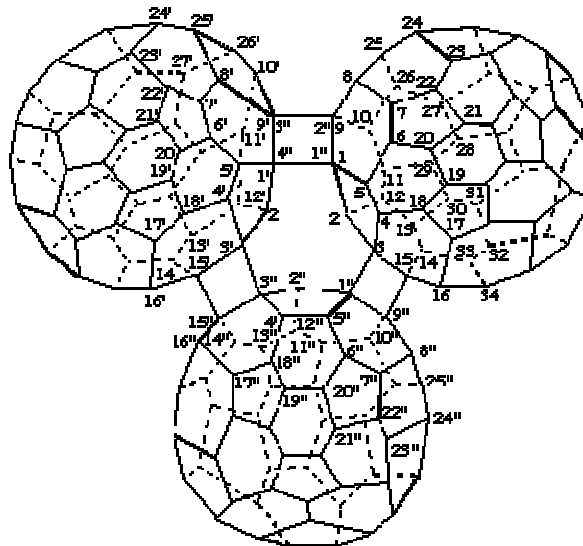
Light Emitting Fullerene Derivatives (Cyclophenacenes) [7]

One-step Deca-addition reaction



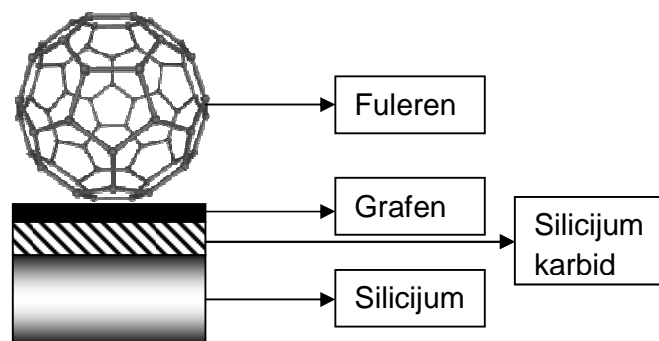
Uvođenjem ne toliko egzotičnog ciklofenencena oko fulerena dobija se emisiono aktivna supstanca. Mada ni ciklofenencen nije prijatno jedinjenje, nanotehnologijom bi se postigao za 10^3 do 10^6 puta manji udeo takvog jedinjenja u proizvodu, nego sada već klasičnim metodama mikrotehnologije ili radom u masi.

Sledećom slikom prikazan je jedan od načina povezivanja molekula fulerena u tročlani klaster, u ovom slučaju pomoću ciklobutana:



Ovakva struktura bi uz odgovarajuće modifikacije pojedinačnih molekula omogućila sintezu RGB diode na nanonivou. Brojevi koji se vide na slici su oznake za mesta pojedinačnih C-atoma u strukturi molekula fulerena prema IUPAC sistemu, (IUPAC – International **U**nion of **P**ure and **A**ppplied **C**hemistry).

Neka hipotetička konstrukcija svetlosnog izvora odnosno sijalice sa fulerenom bi možda izgledala kao na slici:



Silicijum je nosač, silicijum karbid prelazna veza silicijuma i grafena, grafen je provodni sloj, a fuleren je poluprovodnik.

Budućnost će sigurno doneti nešto sasvim drugo, ali osnovna ideja je verovatno ovako nešto. Kombinacija grafena, i modifikovanih fulerena su verovatno perspektivni izvori svetlosti. Uostalom, tehnologija se verovatno neće mnogo razlikovati od sada već standardne OLED tehnologije. A možda i hoće?

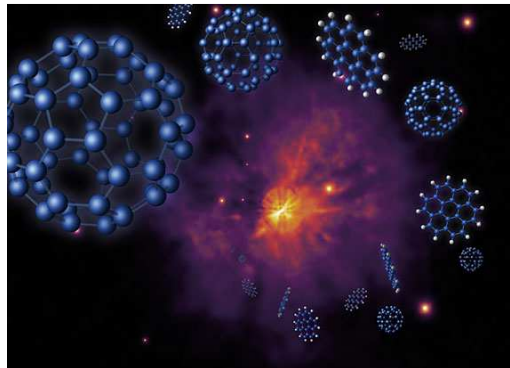
3. ZAŠTO FULLERENSKJE SIJALICE?

- Zato što se veličina osnovnog izvora svetlosti smanjuje na molekularni, malte ne kvantni nivo, uz pretpostavljeno iskorišćenje električne energije do 16%.
- Zato što se smanjuje upotreba često skupih metala i znatno se smanjuje ugrađena količina neprijatnih organskih jedinjenja.
- Zato što bi u primenama za ekrane rezolucija slike prevazišla filmsku.
- Zato što se recikliranje iskorišćenih izvora može izvršiti korišćenjem fulerena i na taj način spasti i ponovo upotrebiti skupe sirovine.

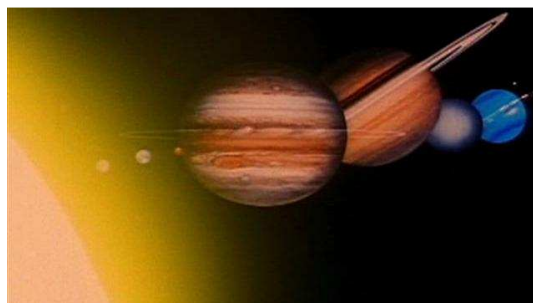
Trenutno ograničenje primene fulerena je visoka cena, 300 do 500 dolara po gramu, ali se očekuje napredak tehnologije proizvodnje fulerena i samim tim pad cena na nivo silicijuma (oko 3 dolara po gramu), ma da ni cena od tridesetak dolara po gramu uz dovoljnu minijaturizaciju ne bi bila previsoka.

4. DODATAK

Iako je fuleren sintetizovan tek 1985., on u svemiru, kako tvrde istraživači NASA-e [8], i nije tako redak. Detektovan je u spektrima mnogih zvezda, uključujući i onih bogatih vodonikom.



Autor Marvin Ros [9] u svom članku „Ledeni slojevi kod Urana i Neptuna – dijamanti na nebu“? objavljenom 1981. godine u časopisu Nature, pretpostavlja na osnovu njegovih proračuna da su jezgra gasovitih planeta – džinova Urana i Neptuna (zašto ne i Jupitera i Saturna? – prim. Z.L.) ogromni dijamanti koji stalno rastu zbog razlaganja atmosferskih ugljovodonika na visokim pritiscima i temperaturama. Možda su ipak jezgra Jupitera, Saturna, Urana i Neptuna sastavljena od fulerena, što bi objasnilo izuzetno snažne magnetosfere ovih planeta.



Naša jezgra su fullerenska!

Ključne reči: fuleren, nanocevi, grafen, izvori svetlosti, sp hibridizacija.

ABSTRACTS

The possibilities of using fullerene, (buckyballs, nano-tubes and graphene) in lighting purposes is shown. Due to the good electric conductivity, fullerene is an interesting material for the "nano-size" lamps production. Fullerenes, modified by adding or doping some organic and inorganic function groups, as well as metallic and non-metallic elements, can be converted in semiconductors applicable for making something similar to high efficiency LEDs or OLEDs.

LITERATURA

1. Wikipedia: Buckminster Fuller.
2. Fizika nanomaterijala 10. Posebni, novi, nanomaterijali i njihova svojstva, Internet.
3. <http://www.chemistry-assignment.com/types-of-hybridization#!prettyPhoto>.
4. K. George Thomas and Prashant V. Kamat* Molecular Assembly of Fullerenes as Nanoclusters and Nanostructured Films
5. Mustapha Habibi, Fullerenes; Discovery, Properties and Applications, Physics 790 presentation UNR Fall 2007.
6. Homer Antoniadis, Overview of OLED Display Technology, Osram.
7. Matsuo Group at the University of Tokyo, Fullerene Chemistry, Light Emitting Fullerene Derivatives (Cyclophenecenes)
8. McDonald Observatory, NASA, Buckyballs More Common in Space than Thought, mart 2011.
9. Marvin Ros, Ledeni slojevi kod Urana i Neptuna – dijamanti na nebu?, Nature, tom 292, br. 5822, str. 435, 1981.