

Fragmentering af fullerener

Lene B. Oddershede, Niels Bohr Institutet, Københavns Universitet, Ryan T. Chancey, University of Florida, Frank E. Harris, University of Florida og University of Utah, og John R. Sabin, University of Florida og Kemisk Institut, Syddansk Universitet, Odense.

Fullerenerne, og specielt den smukke, symmetriske C_{60} , har siden deres opdagelse fået megen opmærksomhed, også uden for forskningsverdenen. C_{60} forekommer naturligt både på jordkloden og i verdensrummet, og kan desuden fremstilles kunstigt i forskningslaboratorier. Det er dog ikke kun fullerenernes skønhed, der har forårsaget overskrifter i de mest prestigefyldte tidsskrifter indenfor de sidste 20 år, nej, man har også fundet ud af, at disse særprægede fullerener har helt specielle fysiske og kemiske egenskaber, som gør dem specielt egnede som komponenter i molekylær elektronik. F.eks. har man med succes målt modstanden af et enkelt C_{60} -molekyle, og også vist, at hvis et C_{60} -molekyle placeres mellem guldkontakter, fungerer den som en transistor. En relateret struktur er kulstof-nano-rør, som man arbejder i Nano-science centret ved Københavns Universitet og hvis funktionalitet man forventer sig meget af, f.eks. som ledninger i molekylære elektriske kredsløb. I denne artikel beskrives en undersøgelse af fullerenernes stabilitet, og de undersøgte fullerener er C_{24} , C_{60} , C_{100} og C_{240} , hvis struktur er forklaret og afbildet i boks 1.

Hvordan går ting i stykker?

Store ting, såsom meteoritter, gips kugler, glas og porcelæn, der fragmenteres mod en overflade giver typisk en massefordeling af fragmenterne, der beskrives godt med en potenslov. Faktisk gælder denne potenslov-beskrivelse også for massefordelingen af fragmenter fra atomare metalliske klynger bestående af tusindvis af atomer, der fragmenteres mod en overflade. Men man har observeret, at når C_{60} -molekyler fragmenteres i laboratoriet findes en anden type massefordeling. F.eks. har Preben Hvelplund fra Aarhus Universitet og hans samarbejdspartnere eksperimentelt undersøgt fragmenteringen af C_{60} ved at skyde ioniserede C_{60} -molekyler ind i en gas af hhv. He og H_2 . C_{60} -molekylet går derved i stykker, og massefordelingen af ionerne bestemmes vha. massespektrometri [1], hvorved en eksponentiel massefordeling observeres. Andre forskningsgrupper har også observeret eksponentielle fordelinger efter opbrud af C_{60} , men tilsyneladende beskrives de eksponentielle fordelinger med forskellige eksponenter. Fra et enkelt laboratorium er også rapporteret en potens-lov-fordeling af C_{60} -fragmenterne. Det lader altså til, at fragmenteringsmekanismen på det mesoskopiske niveau er fundamentalt anderledes end på større niveau. Går vi endnu længere ned i størrelse og ser på, hvorledes atomkerner

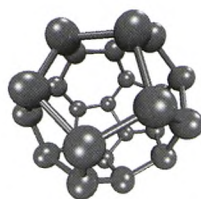
Boks 1: Fullerener

Der findes fire allotroper af ren kulstof: Diamant, grafit, amorf (sod), og fullerener. Kulstofs fysiske og kemiske egenskaber afhænger meget af hvilken allotrop det er. Den senest opdagede form for kulstof er fullerenerne, der blev opdaget i 1985 af Smalley, Curl og Kroto [2], som fik Nobelprisen for opdagelsen i 1996.

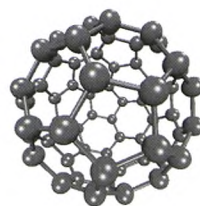
Fullerener er sfæriske skaller opbygget af præcis tolv femkanter og en arbitrær mængde sekskanter. Hver fulleren er opbygget af N kulstofatomer og det gælder at

$$N = 20 + 2H \quad (1)$$

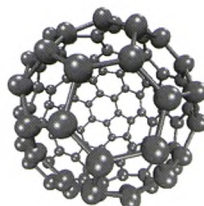
hvor H er tallet af sekskanter. Derfor består den mindste fulleren af tyve kulstofatomer, og alle lige tal større end tyve er mulige. Fullerenerne, der beskrives i denne artikel er: C_{24} (se figur A1), C_{60} (figur A2), C_{100} (figur A3), og C_{240} (figur A4). C_{60} , som også kaldes Buckminster Fullers "Geodesic Dome" – *bucky ball* –, er rund og ligner en fodbold med tolv femkanter (sorte) og tyve sekskanter (hvide). Hvis vi fortsætter med fodboldanalogien svarer de 90 sømme i en fodbold til kulstof-kulstof kemiske bindinger, og de 60 punkter, hvor tre sømme mødes, er kulstofatomernes positioner. Når N vokser, bliver fullerener mere ægformede og mere bøjelige.



Figur A1. C_{24}



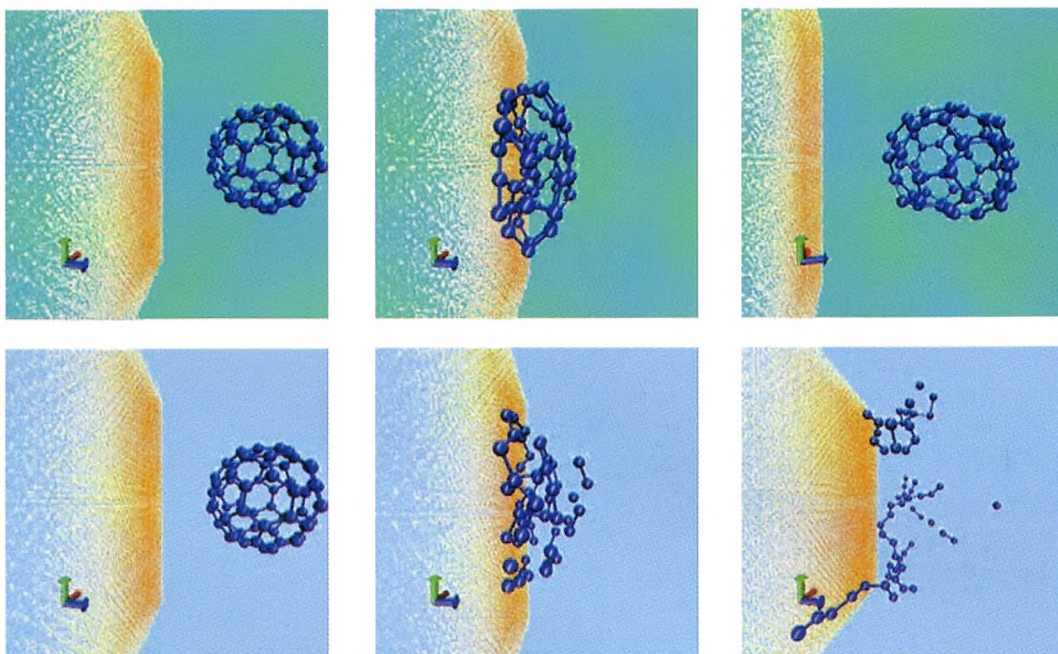
Figur A2. C_{60}



Figur A3. C_{100}



Figur A4. C_{240}



Figur 1. Simuleret fragmentering af et C_{60} -molekyle mod en overflade. I den øverste stribe billeder er impact-energien 100 eV, og i den nederste stribe er impact-energien 300 eV. Billederne længst til venstre er inden molekylet rammer overfladen, i midten vises sammenstødet med overfladen, og til højre vises situationen efter sammenstødet.

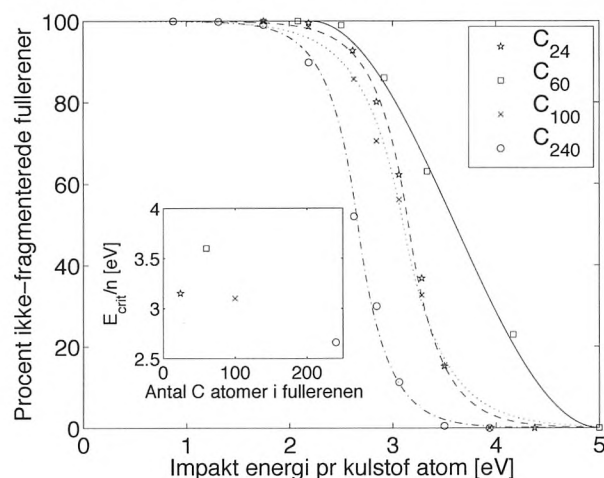
fragmenteres, er det forholdsvis godt forstået og beskrevet f.eks. af Jakob Bondorf fra Niels Bohr Institutet og hans samarbejdspartnere [3]: Ved opbrud af en atomkerne ser man kvalitativt forskellige massefordelinger afhængigt af impact-energien; ved nogle energier ses en eksponentiel fordeling, hvor eksponenten afhænger af impact-energien, og ved andre mere komplicerede fordelinger.

Simulering af fullerenernes fragmentering

Denne artikels forfattere har foretaget en klassisk molekylær-dynamisk simulering af hvorledes fullerenene C_{24} , C_{60} , C_{100} og C_{240} fragmenterer [4], når de rammer en væg. I forhold til "rigtige" laboratorie eksperimenter har simuleringerne den fordel, at hele energispektret er til rådighed. Impact-energien kan derfor ændres således, at man kan studere hele fragmenteringsspektret fra intet opbrud til en total atomisering af fullerenen. Desuden kan vi simulere fragmentering af forskellige fullerenetyper, også dem, der er svære at fremstille og arbejde med i laboratoriet. For at beskrive fullerenens vekselvirkninger har vi benyttet det klassiske Tersoff potentiale, der er beskrevet i boks 2. I simuleringerne er hvert tidsskridt 0,1 femto-sekund, og simuleringerne blev kørt i 20.000 tidsskridt, indtil yderligere fragmentering ikke fandt sted. I hver simulering er orienteringen af fullerenen i forhold til væggen tilfældigt valgt. Væggen, som fullerenen fragmenteres mod, er matematisk beskrevet ved potentialet:

$$V = V_0[1 - \tanh(\gamma z)] \quad (2)$$

hvor z er koordinaten opad væggen, og γ er valgt, så væggen er så stejl som en diamantoverflade.



Figur 2. Procentdel af fullenerer, som ikke fragmenteres, som funktion af impact-energi per kulstofatom. Den indsatte figur viser E_{crit} , dvs. den energi, hvor halvdelen af fullenererne er intakte, som funktion af antal kulstofatomer i fullerenen.

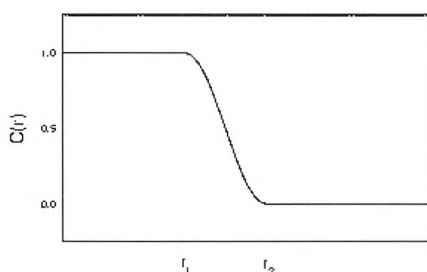
Figur 1 viser billeder af en C_{60} -fragmenteringsbegivenhed. Den øverste serie billeder er fra et forsøg, hvor impact-energien var 100 eV, hvilket ikke er nok til at slå C_{60} i stykker, men blot gør, at fullerenen deformeres ved sammenstødet og efter sammenstødet oscillerer frem og tilbage (se film [6]). Ved impact-energi under 150 eV exciteres en vibrationel tilstand af C_{60} uden at dette medfører en topologisk ændring af skallen. Den nederste serie af billeder viser en fragmen-

Boks 2: Tersoff potentialiet

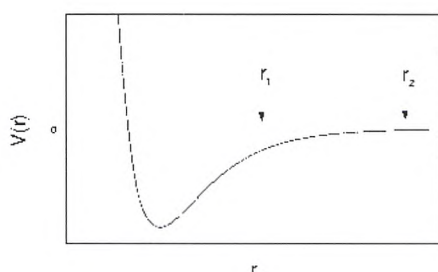
For at holde beregninger på systemer med mange atomer på en rimelig størrelse, er det fordelagtigt at benytte en semi-empirisk metode i stedet for den fulde kvantemekaniske beskrivelse. J. Tersoff foreslog i 1988 [5] følgende potentiale til at beskrive vekselvirkningen mellem to atomer adskilt af en afstand r :

$$V(r) = C(r)[A(r) - gB(r)] \quad (3)$$

hvor $A(r)$ er en frastødende faktor, som forhindrer atomerne i at komme for tæt på hinanden, $gB(r)$ er en tiltrækkende faktor, som efterligner kemiske bindinger, og $C(r)$ er en funktion, som eliminerer langrækkende vekselvirkninger idet den falder jævnt fra 1 til 0 mens r går fra r_1 til r_2 , som vist i denne figur:



$A(r)$ og $B(r)$ er normalt faldende eksponentielle funktioner, hvor $A(r)$ falder hurtigere end $B(r)$. Hvis der ses bort fra g , giver kombinationen af $A(r)$, $B(r)$, og $C(r)$ en kurve som i figur herunder, hvor det ene atom sidder i nulpunktet og det andet i ligevægtstilstanden i $V(r)$'s minimum.



teringsbegivenhed med en impakt energi på 300 eV, hvilket er nok til at medføre et opbrud af C_{60} fullerenen.

Stabilitet af fullerenes

Figur 2 viser hvor mange procent af fullerenes, der ikke fragmenteredes, som funktion af impakt-energien per kulstofatom. Hvert punkt på kurverne er et resultat af 1000 eller flere simuleringer. Hvis man f.eks. følger kurven for C_{60} (firkanten i figur 2) ses, at C_{60} først be-

Boks 2: (fortsat)

Faktoren g indholder termer som beskriver tre atom vekselvirkninger, hvilke kun har betydning, hvis et tredje atom befinder sig indenfor afstanden r_2 fra et atompar. g er størst når de tre kulstofatomer befinder sig i en tetraederisk binding, som i en diamant krystal:



I simuleringen er den totale kraft på et givet atom udregnet ud fra summen af alle to-partikel potentialer, som involverer dette atom. Parametrene er valgt således, at strukturen af krystallinsk og amorf kulstof er tættest muligt på den eksperimentelt bestemte.

gynder at gå i stykker ved impakt-energi over 2 eV per kulstofatom. Ved 3.6 eV per kulstofatom er halvdelen af fullerenes gået i stykker, og denne impakt-energi kaldes E_{crit} . Ved energier på over 5 eV per kulstofatom er stort set alle C_{60} -fullerenes fragmenterede. I figur 2 er også vist E_{crit} for de forskellige fullerenes, og heraf ses, at C_{60} er mere stabil overfor fragmentering end de øvrige undersøgte fullerenes. Den gennemsnitlige bindingsstyrke for kulstof-kulstof bindinger i fullerenes er omkring 4–5 eV. Da der ved en impakt-energi på 2 eV per kulstofatom, svarende til 120 eV for et C_{60} -molekyle, ikke sker nogen fragmentering, betyder det, at ved et typisk impakt fordeles energien jævnt over hele fullerenen i stedet for lokalt at føre til brudte bånd.

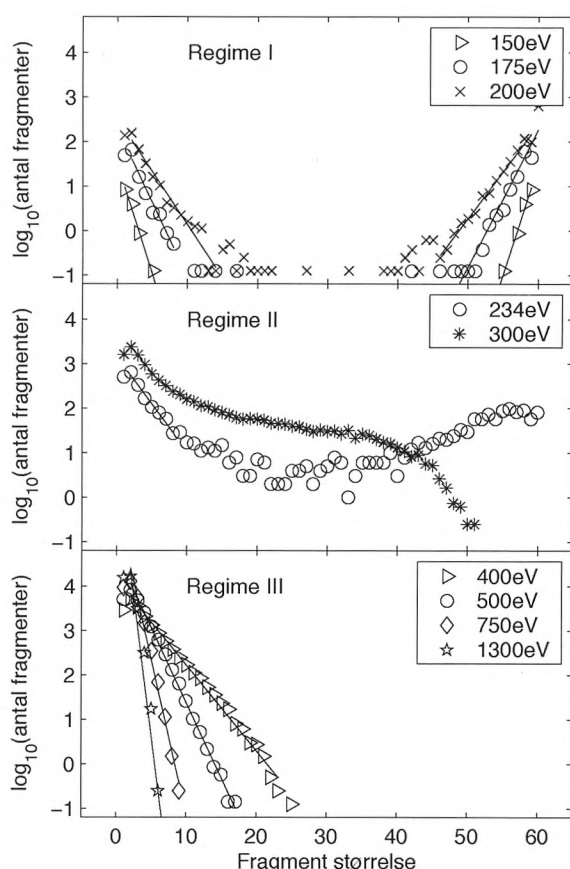
Fragmentfordeling

Figur 3 viser størrelsesfordelingen af fragmenter fra opbrud af C_{60} -fullerenes ved impakt-energi fra den laveste energi, hvor fragmentering observeres (150 eV) til den højeste energi inden en total atomisering af fullerenen (1300 eV). I figur 3 afbildes antallet af fragmenter af en given størrelse på enkelt-logaritmiske akser. Hvert datapunkt på figuren svarer til et gennemsnit af 8 gange 1000 fragmenteringsbegivenheder. For ikke at få for kompakte figurer vises kun et par

repræsentative impakt-energier, men det fulde datamateriale er til rådighed ved henvendelse til forfatterne af denne artikel. De rette linier i figur 3 er en eksponentiel funktion, der er fittet til data:

$$N(s) = C \exp(-\alpha s), \quad (4)$$

hvor $N(s)$ er antallet af fragmenter med størrelse s , n er antallet af kulstofatomer i fullerenen og α og C er konstanter. Fitte-funktionen fra ligning ?? er valgt dels fordi lignende funktioner har vist sig at fitte eksperimentelle data godt [1], og dels fordi denne funktionsform teoretisk er forudsagt til at fitte et opbrud af atomare kerner i visse impakt-energi intervaller [3]. De andre undersøgte fullerenener, C_{24} , C_{100} og C_{240} har fragmentfordelinger, der kvalitativt er magen til C_{60} , og de præcise fordelinger kan ses i [4].



Figur 3. Fragment-størrelsesfordelinger per 1000 C_{60} -fragmenteringsbegivenheder.

Når man betragter figur 3 springer det straks i øjnene, at fordelingerne ikke blot kvantitativt men også kvalitativt afhænger af impakt-energien. Derfor har vi inddelt fordelingerne i tre regimer efter kvalitative egenskaber:

Regime I: Lave impakt-energier medfører ganske lidt fragmentation af fullerenen. Faktisk er fordelingen af store og små stykker symmetrisk (bortset fra de

ufragmenterede fullerenener af størrelse 60 atomare enheder), hvilket tyder på, at der typisk går eet hjørne af fullerenen ved disse energier og yderligere fragmentation ikke finder sted. I panelet med Regime I i figur 3 er linien til højre en spejling af linien til venstre, som er den eksponentielle funktion fra ligning ?? fittet til data. Den numeriske værdi af eksponenten α fra ligning ?? falder som funktion af impakt-energien, hvilket er konsistent med, at mere energi fører til yderligere fragmentering.

Regime II: Når impakt-energien forøges yderligere, ophører fragmentfordelingen med at være symmetrisk, og multiple opbrud af en enkelt fulleren finder sted. I dette regime er en eksponentialfunktion ikke et specielt godt fit til data, og en potenslov fitter lige så godt til fordelingen af de mindste stykker.

Regime III: Ved højere impakt-energier fittes hele fragmentfordelingen fint af funktionen fra ligning 2, hvilket betyder, at fullerenens fordeling er eksponentiel. Dermed er α^{-1} gennemsnitsstørrelsen af fragmenterne og C normaliseringsfaktoren. I dette regime vokser α med impakt-energien, hvilket er konsistent med, at den gennemsnitlige størrelse af stykkerne bliver mindre når impakt-energien forøges.

Ny information om fullerenener

Simuleringerne viser, at fragment fordelingerne kvalitativt afhænger af impakt-energien, hvilket forklarer, at der i laboratorie-eksperimenter er observeret ret forskellige typer fordelinger ved fragmentationsforsøg med C_{60} . I simuleringerne reproduceres også de eksperimentelt observerede værdier af α , selvom om laboratorieforsøgene typisk er udført under meget forskellige omstændigheder. Fragmentfordelingens kvalitative afhængighed af impakt-energien ligner uhyre meget den sammenhæng, der er teoretisk forudsagt og eksperimentelt observeret for opbrud af atomkerner; ja sågar kurvernes former er identiske. Det er ikke trivielt, at en sådan lighed er gældende, og til dato eksisterer der ikke teoretiske udledninger for fullerenener, i analogi med teorien omkring atomkernernes opbrud [3], som er baseret på en statistisk ensemble-beskrivelse af systemets entropi og fri energi ved forskellige temperaturer. Men det lader helt klart til, at fragmenteringsmønsteret for en fulleren mere ligner mønsteret for en atomkerne end f.eks. mønsteret for en gipskugle.

Ved fragmenteringen af C_{240} , som i denne sammenhæng betragtes som en stor fulleren ses ingen præferencer for dannelse af andre, mindre, fullerenener under fragmenteringen. C_{60} er mere stabil overfor fragmentering end de andre undersøgte fullerenener C_{24} , C_{100} og C_{240} , hvilket gør C_{60} til den mest oplagte kandidat blandt de undersøgte fullerenener til f.eks. at indgå i molekulære elektroniske kredsløb, hvor der kræves en stor stabilitet af molekylet.

Referencer:

- [1] P. Hvelplund, L. H. Andersen, H. K. Haugen, J. Lindhard, D. C. Lorents, R. Malhotra og R. Ruoff (1992) "Dynamical Fragmentation of C_{60} Ions", *Physical Review Letters*, bind **69**, side 1915–1918.
- [2] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl og R. E. Smalley (1985) " C_{60} : Buckminsterfullerene", *Nature*, bind **318**, side 162–163.
- [3] J. P. Bondorf, A. S. Botvina, A. S. Iljinov, I. N. Mishustin og K. Sneppen (1995) "Statistical multifragmentation of nuclei", *Physics Reports*, bind **257**, side 133–221.
- [4] R. Chancey, L. Oddershede, F. E. Harris og J. R. Sabin (2003) "Fragmentation of Fullerenes", *Physical Review A*, bind **67**, artikel 043203 (7 sider).
- [5] J. Tersoff (1998) "New empirical approach for the structure and energy of covalent systems", *Phys. Rev. B*, bind **37**, side 6991–7000.
- [6] Film af C_{60} -fragmentering ved hhv. 100 eV og 300 eV er tilgængelige på hjemmesiden www.qtp.ufl.edu/~chancey/WWW1/C60/.



Forfatterne fejrer, at deres artikel er optaget i Kvant. Fra venstre ses *Frank E. Harris*, der er professor i teoretisk kvantefysik ved University of Utah, Salt Lake City, samt adjungeret professor ved University of Florida, Gainesville, *Lene B. Oddershede*, der er lektor i eksperimentel fysik ved Niels Bohr Institutet, *John R. Sabin*, der er professor i teoretisk kvantefysik ved University of Florida, Gainesville, samt adjungeret professor ved Kemisk Institut, Syddansk Universitet, Odense, og *Ryan T. Chancey*, der er fysik- og ingeniør-studerende ved University of Florida, Gainesville.

KVANT-nyheder

Redigeret af Michael Cramer Andersen

Støtte til teorien om mørkt stof

En af de vigtigste grunde til at tro på eksistensen af ikke-lysende mørkt stof, oprindeligt foreslået af Fritz Zwicky i 1933 er, at bevægelsen af galakser indenfor en galaksehob ikke adlyder lovene i sædvanlig celest-mekanik, hvis man kun tager hensyn til det observerbare lysende stof. Samme resultat har man indenfor enkelte galakser, f.eks. Mælkevejen, og afvigelserne ses helt ned til dværggalakser hvor det er meget tydeligt at et eller andet mangler. Enten gemmer der sig store mængder ukonventionelt stof i udkanten af galakserne (teorien om mørkt stof) eller også er de kendte love for tyngdekraften utilstrækkelige (teorien kendt som MODificeret Newtonsk Dynmaik, eller MOND). Ved et møde på De kanariske Øer i slutningen af maj rapporterede astronomer fra Sloan Digital Sky Survey (SDSS) resultater, der støtter teorien om mørkt stof og diskrediterer MOND-idéen som skulle betyde et ekstra

led i bevægelsesligningerne ved meget små accelerationer. Astronomerne undersøgte hastighedsprofilen af 3000 galakser udvalgt fra SLOAN-projektets 250.000 galakser. Hvis de 3000 galakser er repræsentative kan vi fremover stadig holde os til Newtons og Einsteins teorier for tyngdekraften. Naturen af det mørke stof er stadig ukendt.

Kilde: AIP Physics News 638, 22. maj 2003, Sloan Digital Sky Survey, www.sdss.org

Sonder på vej til Mars

To Mars-missioner med hver sin geologiske robotbil, "Mars Exploration Rovers" (MER) 1 og 2 er blevet opsendt henholdsvis den 10. juni og 7. juli med amerikanske Delta-raketter fra Cape Canaveral i Florida, begge to efter nogle dages forsinkelser.

Den europæiske "Mars Express" blev allerede opsendt den 2. juni med en russisk Soyuz-raket fra