

Zagyi Péter

In-szén

Iskolai tanulmányaink során igazán kiismerhettük a szénatom viselkedését. Tudjuk jól, hogy négy kovalens kötése egyszeres, kétszeres és háromszoros kötésekben is összejöhet, ami izgalmas változatossághoz vezet a szerves kémiában. De mi a helyzet az elemi szénnel? A közismert allotrópokban egyszeres és kétszeres kötések vannak, utóbbiak leginkább delokalizálva. A gyémántról közismert, hogy nem tartalmaz többszörös kötést. A grafitot (és a grafént) a hármas koordináció mellett (ami azt jelenti, hogy egy szénatom három másikhoz kapcsolódik) gyakorlatilag egyenletes delokalizáció jellemzi (azaz minden szén-szén kötés egyforma hosszú). A fullerénekről ugyanez nem mondható el (még a legszimmetrikusabb C_{60} -ban is kétféle szén-szén kötéshossz van), de amit mi hiányolunk, abból biztosan nincs bennük egy sem. Létezik többféle amorf szénfázis is (vegyesen négyes és hármas koordinációjú szénatomokkal), mint például a közelmúltban felfedezett, ferromágneses Q-szén [1], de ez sem tartalmazza, amit szeretnénk. Persze, akik jártasak a szerves kémiában, azok tulajdonképpen könnyen elfogadják ezt.

Mostanra rájöhett az olvasó, hogy mit is keresünk: hármas kötést elemi szénben.

Már 1885-ben foglalkozott Adolf von Baeyer ilyen szénláncok előállításával, de igazán komolyra a Szovjetunióban fordultak a dolgok, az 1950-es évek végétől, ahol intenzív kutatások indultak a szén új formájának előállítására [2]. Joggal nevezhetjük a „szén új formájának” az említett kutatási célt, hiszen a négyes koordinációjú gyémánt és a hármas koordinációjú grafit mellett a kettes koordinációjú, váltakozva egyes és hármas kötésekkel tartalmazó lineáris szerkezet valóban alapvetően más, mint a két „nagy öreg”.



1. ábra. Lineáris, „acetilénszerű” szén

1967-ben meg is jelent egy publikáció a lineáris szénmódosulat felfedezéséről (laboratóriumi előállításáról) [3], amely a karbin nevet kapta. Két évvel később a természetben is megtalálni vélték a szerkezetet: a bajorországi Ries-kráterben találtak olyan szürkésfehér szenet, amely vélhetően a meteorbecsapódás során képződhetett a grafitból [4]. Ennek a chaoite nevű ásványnak a szerkezetvizsgálata a fentebb vázolt kapcsolódási módot sejtette. Más előfordulások azt sugallták, hogy a karbinláncok képződése nem is a becsapódás számlájára írható. Később a világűrben is kimutatták rövidebb láncok jelenlétét, sőt feltételezték, hogy a csillagközi por egyik alkotóeleme lehet. Igazolták a karbinszerű szerkezetek megjelenését magas (2000 °C feletti) hőmérsékleten is, és próbáltak kidolgozni különféle eljárásokat az előállítására [2].

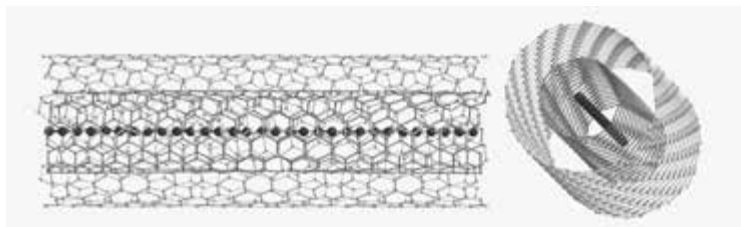
Sosem vált azonban kétséget kizáróan elfogadott tényvé a fentebb vázolt szerkezet létezése normál körülmények között, jó néhány tudományos közleményben kérdőjelezték meg az képződésére, ill. természetbeni előfordulására vonatkozó eredményeket [5]. Sőt, újra és újra felbukkant az a nem is túl szélsőséges vélemény, hogy hosszabb láncok váltakozó egyes és hármas kötésekkel egyáltalán nem is létezhetnek a rendkívül nagy reakcióképességük miatt.

Egész biztos, hogy a nagy kihívás is ösztönözte a kutatókat a karbin keresésére. De nem csak elméleti jelentőséggel kecsegtetett ez az anyag, nem csak egy „trófea” lett volna a legügyesebb vadász falán. Elméleti számítások több mechanikai tulajdonság (pl. merevség, szakítószilárdság) terén is minden ismert anyag elé helyezik a karbint. Olyannyira, hogy sokszor a „világ legerősebb anyaga” kitüntető címet kapja az ismeretterjesztő cikkekben. Jósolt gyakorlati felhasználásai között a kompozitok szénszálas erősítése (ez lenne csak az igazi szénszál!), de érdekes elektronikai alkalmazások is felmerültek. Kár, hogy makroszkopikus méretben, tömbfázisként karbint még senki sem állított elő, s nem is látott.

Komoly előrelépések azért történtek az ügyben. Valószínűleg nagy lökést jelentett a karbinkutatóknak a grafén felfedezése. Elsősorban azért, mert ennek az anyagnak a létezését is gyakorlatilag lehetetlennek tartották (mint általában a kétdimenziós kristályokét), rendkívüli instabilitásuk miatt. A tények azonban rációfoltak az elméletre, grafén nagyon is létezik. Márpedig akkor lehet, hogy

sikerülhet a karbin előállítása is. Először 2010-ben sikerült minden kétséget kizáróan váltakozó egyes és hármas kötésekkel sok szénatomot összekapcsolni. A sok azonban még mindig csak 44-et jelentett, és ezek a láncok sem voltak túl stabilak [6].

Áttörést jelentett viszont egy idén áprilisban publikált kutatás, amelyben dupla falú szén nanocső belsejében sikerült több, mint 6000 atomból álló karbinláncot előállítani [7]. Ráadásul itt a molekulák igen stabilnak bizonyultak. Talán már nincs is olyan elérhetetlen távolságban a makroszkopikus mennyiségű karbin előállítása.

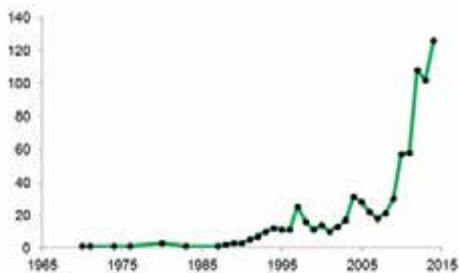


2. ábra. Karbinlánc dupla falú szén nanocsőben [7]

A láncszerű karbinon kívül elvileg számtalan további lehetőség létezik arra, hogy egy csupa szénatomokból álló szerkezetben hármas kötések is legyenek.

Talán érdemes itt megállni egy pillanatra. Tulajdonképpen hányféle allotróp módosulata is létezik a szénnek? Sokáig a gyémánton és a grafiton kívül csak a témában igazán jártasak tudtak volna egy-két egzotikus példát említeni (mint a korábban tárgyalt chaoite, vagy a lonsdaleit, amelyről egy korábbi Kökél-cikkben írtunk). A fullerének felfedezése (1985-ben) igazán nagyot „szólt” a szénkémiaiában, de az igaz robbanás talán csak ezután következett. Hiszen a szén-nanocsövek, nanohagymák, nanorügyek, majd a grafén felfedezése a szénmódosulatok körébe is becsempészett valamit a szerves kémia elképesztő változatosságából. Másrészt viszont felbátorította az elméleti kémikusokat is, hogy „papíron” (számítógépen) tervezzenek, jósoljanak új, még változatosabb szerkezetű módosulatokat, és az egyre nagyobb teljesítményű számítási módszerekkel kiválogassák közülük azokat, amelyek elvileg legalábbis stabilnak várhatók. A tervezés során ki lehet használni a szénatom háromféle kötőmódját, és ezzel a lehetőségek hihetetlenül széles tárháza nyílik meg. A Szamarai

Egyetemen (Oroszország) létrehoztak egy adatbázist [8], amelyben gyűjtik a különböző, új típusú szénmódosulatokat (melyek nagy része – egyelőre legalábbis – csak elméletben létezik). A következő grafikon innen származik, és jól mutatja a helyzet elvadulását.

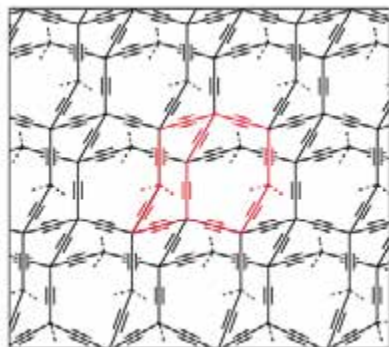


3. ábra. Azon tudományos közlemények száma, amelyekben a szén egy új formájáról számolnak be [8]

2015-ben 283-nál tartott a számláló, de például a Q-szén nincs is benne (pedig azt egyébként elő is állították a maga fizikai valójában).

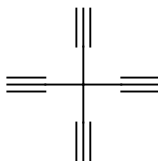
A hármas kötést is tartalmazó lehetséges módosulatok közül is csak néhányat fogunk bemutatni, de köztük egy olyat is, amelyet sikerült valóban elő is állítani.

Mivel a $-C\equiv C-$ szerkezeti részlet lineáris, papíron viszonylag könnyű beépíteni már létező szerkezetbe. Így születhetett meg a következő ábrán látható struktúra, amelyben a gyémánt rácsában cseréltek ki C-C kötéseket a fenti hármas kötésű egységekre.



4. ábra. A hipotetikus in-gyémánt szerkezete [9]

Angolul az yne-diamond nevet viseli, magyarul in-gyémántnak nevezhetnénk. A hármas kötés jelenléte a karbin esetében várhatóan extrém mechanikai tulajdonságokkal ruhazza fel az anyagot, így az in-gyémántnál is várható lenne akár a gyémántnál is nagyobb keménység [10]. Érdekes módon azonban újabb számítások ezt nem támasztják alá [11]. Csak számítások jöhetnek szóba, ilyen anyagot előállítani még nem sikerült, bár az alapegységének tekinthető tetraetnil-metánt már szintetizálták [12].



5. ábra. A tetraetnil-metán szerkezete

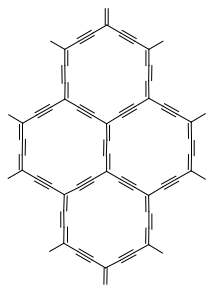
A $-C\equiv C-$ egység beépítése a grafén kétdimenziós rétegébe évek óta erősen foglalkoztatja a vegyészeket, ugyanis még a grafénnél is izgalmasabb elektromos tulajdonságokat várnak ezektől az anyagoktól, amelyeket összefoglaló néven grafinnak hívnak.

A 6. ábrán mutatunk be néhány stabilnak talált szerkezetet.

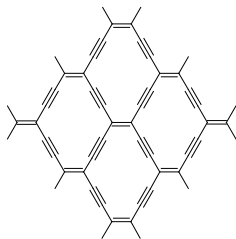
A grafénben sajátos, mondhatni szokatlan az elektronok viselkedése, aminek többek között rendkívül nagy vezetőképesség és az elektronok különösen nagy mozgékonyága a következménye. (A grafén tulajdonságairól itt olvashatunk bővebben: [21].) A grafén viselkedése is hasonló lehet, csak itt még – a rácsszerkezet kisebb szimmetriája miatt – bonyolítja a helyzetet az irányfüggés is, ami izgalmas nanoelektronikai felhasználási lehetőségeket rejthet magában [13, 14, 15, 17, 18].

E szerkezetek egyetlen kivétellel csupán elméletben léteznek. A graféint viszont sikerült előállítani, réz felületére $3,61 \text{ cm}^2$ -nyi graféin-réteget sikerült „növeszteni”. A graféin a számítások szerint félvezető tulajdonságú, de a korábban említetteknek megfelelően a szilíciumhoz képest sokkal nagyobb elektronmozgékonyással. Könnyen lehet, hogy alkalmazása új lehetőségeket teremt majd a félvezető-technológiában [16].

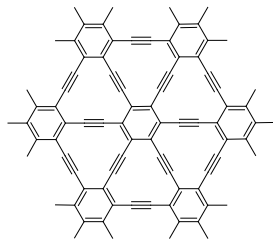
A grafdiin előállításának még azért is lehet nagy jelentősége, mert az elméleti számítások szerint nem ez a legstabilabb a bemutatott módosulatok közül, így aztán van remény a továbbiak szintézisére is.



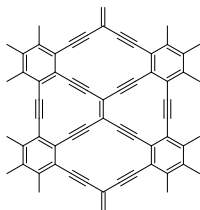
(1)



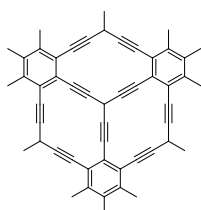
(2)



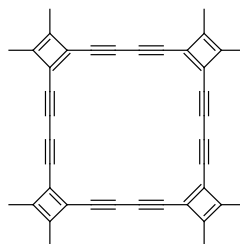
(3)



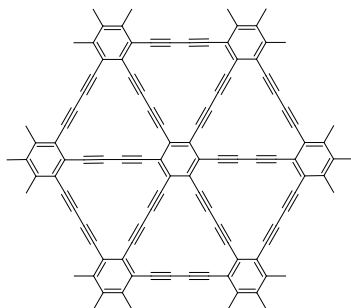
(4)



(5)



(6)



(7)

6. ábra. Grafinek szerkezete. (1) α -grafin; (2) β -grafin; (3) γ -grafin; (4) 6,6,12-grafin; (5) δ -grafin; (6) R-grafin; (7) grafdiin

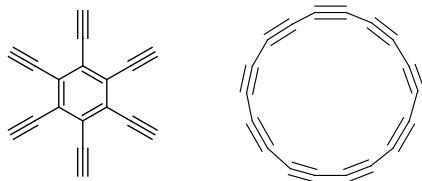
Érdekes is lenne, különösen a δ -grafiné, amely a jóslatok szerint egy ún. topologikus szigetelő [16].

A topologikus szigetelők olyan anyagok, amelyek belsejükben nem vezetnek áramot, csak a felületükön. Ha a kérdéses anyag kétdimenziós réteget alkot, akkor a réteg „peremén” valósulhat meg az elektronvándorlás, de ami a legmeghökkenőbb, az elmélet szerint ellenállás nélkül: a kétdimenziós topologikus szigetelő pereme topologikus szupravezető. Sőt, mindez akár szobahőmérsékleten is megvalósulhat. E kis kitérő oka egyébként az, hogy éppen a cikk megjelenése közben hozta nyilvánosságra a Nobel-bizottság az idei fizikai Nobel-díjasok nevét (David J. Thouless, F. Duncan M. Haldane és J. Michael Kosterlitz), akik pont ezen a téren végzett munkásságukért kapták az elismerést. Érdekes, hogy a szobahőmérsékletű szupravezetés tekintetében legígéretesebb anyag a grafén ónanalóga, a sztánén (amely tehát ónatomok hatszöges szimmetriájú kétdimenziós rétege). Ellentétben a δ -grafinnal, ezt már sikerült előállítani, de az említett szupravezetést még nem sikerült igazolni, mert úgy tűnik, az anyag (bizmut-tellurid), amelyre leválasztották, nem volt szerencsés választás. [22]

De vajon hogyan lehet ezeket a furcsa szerkezetű anyagokat egyáltalán előállítani? Olyan háromdimenziós anyag, amelyből „hántolással” megkaphatnánk, nem létezik. A szénatomok pedig maguktól biztosan nem fognak ilyen hármass kötéses szerkezetekbe rendeződni: mind a grafén, mind a vékony gyémántréteg kedvezőbb energetikailag. A megoldás: előre le kell gyártani olyan „építőelemeket”, amelyek összekapcsolásával elkészülhet a nagy mű. (Nézzük csak meg a graféin előállításáról szóló tudományos közlemény címét: a szerzők az *architecture* kifejezést használják.) Ezek az építőelemek persze várhatóan maguk is instabilak, de talán kisebb méretben könnyebb őket előállítani. Aztán még nyilván össze is kell kapcsolni őket, ami szintén csak papíron tűnik egyszerűnek. Nem is csoda, hogy a legtöbb szerkezet egyelőre elképzelés marad.

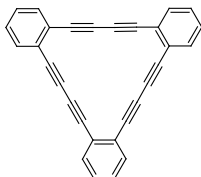
Az említett graféin szintézisét például hexaetnil-benzol felhasználásával oldották meg [18].

Jelölt volt még a ciklo- C_{18} makrociklusos molekula is, amelyet – ha nem is preparatív mennyiségben – szintén előállították. Érdeemes megfigyelni, hogy ez tulajdonképpen a szén egy molekuláris allotrópja (C_{18}).



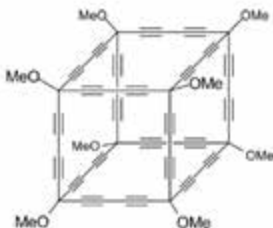
7. ábra. A hexaetnil-benzol és a ciklo- C_{18} szerkezete

A „molekuláris építészek” ennél is tovább mentek, ugyanis elő tudták állítani a következő molekulát is, amely szintén tekinthető a grafitin építőkövéjének [19]:



8. ábra

Végül csak a szépsége miatt álljon itt ez a molekula, amely egyszerűen jól jöhet a háromdimenziós szerkezetek építéséhez (9. ábra).



9. ábra. Butadiin ($-C\equiv C-C\equiv C-$) egységekből felépülő kubánszerű szerkezet [19]

Szinte hihetetlen, hogy hová jutott a kémia egy olyan egyszerűnek tűnő anyag kapcsán, mint az elemi szén. Fantasztikus a szóba jöhető szerkezetek, ill. tulajdonságok változatossága is, de az még izgalmasabb, ahogyan a kutatók tudatosan megtervezik a papírra vetett struktúrák összeépítését. Akik leragadtak a gyémátnál, a grafitnál és a fullerénél, azok most kapkodhatják a fejüket: hamarosan beköszönt (vagy már be is köszöntött?) a dizájnert allotrópok kora.

Irodalom

- [1] Narayan, J., Bhaumik, A. (2015). Novel phase of carbon, ferromagnetism, and conversion into diamond. *Journal of Applied Physics*, 118(21), 215-303.
- [2] Heimann, R. B., Evsyukov, S. E., Kavan, L. (Eds.). (1999). *Carbyne and carbynoid structures* (Vol. 21). Springer Science & Business Media.
- [3] Kasatoch, V. I., Sladkov, A. M., Kudryavtsev Y. P., Popov, N. M., Korshak, V. V. (1967). Crystalline forms of linear modification of carbon. *Dokl. Akad. Nauk USSSR*, 177(2), 358.
- [4] El Goresy, A., Donnay, G. (1969). A new allotriomorphic form of carbon from the Ries Crater, *Science*, (161), 363-364.
- [5] Chuan, X. Y., Wang, T. K., Donnet, J. B. (2005). Stability and existence of carbyne with carbon chains. *新型炭材料*, 20(1), 83-92.
- [6] Chalifoux, W. A., Tykwinski, R. R. (2010). Synthesis of polyynes to model the sp-carbon allotrope carbyne. *Nature chemistry*, 2(11), 967-971.
- [7] Shi, L., Rohringer, P., Suenaga, K., Niimi, Y., Kotakoski, J., Meyer, J. C., Lapin, Z. J. (2016). Confined linear carbon chains as a route to bulk carbyne. *Nature materials*, 15(6), 634-639.
- [8] <http://sacada.sctms.ru/>
- [9] Hirsch, A. (2010). The era of carbon allotropes. *Nature materials*, 9(11), 868-871.
- [10] Itzhaki, L., Altus, E., Basch, H., Hoz, S. (2005). Harder than Diamond: Determining the Cross-Sectional Area and Young's Modulus of Molecular Rods. *Angewandte Chemie International Edition*, 44(45), 7432-7435.
- [11] Bu, H., Zhao, M., Xi, Y., Wang, X., Peng, H., Wang, C., Liu, X. (2012). Is yne-diamond a superhard material? *EPL (Europhysics Letters)*, 100(5), 56003.
- [12] Feldman, K. S., Kraebel, C. M., Parvez, M. (1993). Tetraethynylmethane. *Journal of the American Chemical Society*, 115(9), 3846-3847.

- [13] Malko, D., Neiss, C., Viñes, F., Görling, A. (2012). Competition for graphene: graphynes with direction-dependent Dirac cones. *Physical review letters*, 108(8), 086804.
- [14] Xi, J., Wang, D., Shuai, Z. (2015). Electronic properties and charge carrier mobilities of graphynes and graphdiynes from first principles. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 5(2), 215-227.
- [15] Puigdollers, A. R., Alonso, G., Gamallo, P. (2016). First-principles study of structural, elastic and electronic properties of α -, β - and γ -graphyne. *Carbon*, 96, 879-887.
- [16] Zhao, M., Dong, W., Wang, A. (2013). Two-dimensional carbon topological insulators superior to graphene. *Scientific reports*, 3, 3532.
- [17] Yin, W. J., Xie, Y. E., Liu, L. M., Wang, R. Z., Wei, X. L., Lau, L., Chen, Y. P. (2013). R-graphyne: a new two-dimensional carbon allotrope with versatile Dirac-like point in nanoribbons. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(17), 5341-5346.
- [18] Li, G., Li, Y., Liu, H., Guo, Y., Li, Y., Zhu, D. (2010). Architecture of graphdiyne nanoscale films. *Chemical Communications*, 46(19), 3256-3258.
- [19] Diederich, F., Kivala, M. (2010). All-Carbon Scaffolds by Rational Design. *Advanced Materials*, 22(7), 803-812.
- [20] Peng, Q., Dearden, A. K., Crean, J., Han, L., Liu, S., Wen, X., De, S. (2014). New materials graphyne, graphdiyne, graphone, and graphene: review of properties, synthesis, and application in nanotechnology. *Nanotechnology, science and applications*, 7(2), 1-29.
- [21] Cserti, J.: A grafén, a nanofizika egyik reménysége. http://cserti.web.elte.hu/okt/grafen_TV.pdf
- [22] Zhu, F. F., Chen, W. J., Xu, Y., Gao, C. L., Guan, D. D. (2015). Epitaxial growth of two-dimensional stanene. *Nature materials*, 14(10), 1020-1025.