

**Részletes szakmai beszámoló a
Fullerén-kubán rendszer rotor-sztátor fázisai
és hasonló szupramolekuláris anyagok
című, 72954 azonosítójú OTKA kutatási téma zárójelentéséhez**

1. Eredeti célkitűzések

A pályázat főbb célkitűzései az általunk korábban felfedezett fullerén-kubán anyagcsalád új rotor-sztátor jellegű tagjainak tervezése és előállítása, a képződött kristályok szerkezetének meghatározása, fizikai tulajdonságaiknak, elsősorban dinamikájuknak a vizsgálata, valamint kémiai módosításaik voltak. A vizsgált kokristályokat alkotó fullerének és kubánszármazékok méretének, szimmetriájának és kémiai tulajdonságainak szisztematikus változtatásával, illetve ezek szerkezetre gyakorolt hatásának tanulmányozásával szerettük volna minél mélyebben megismerni ennek az új anyagcsaládnak a jellemző tulajdonságait. A rotor-sztátor tulajdonságok tanulmányozását, valamint a kémiai módosításokat kisebb mértékben más szupramolekuláris fullerénszármazékokon és szén nanocsöveken is terveztük.

2. Módosítások

Munkánk során a főbb célkitűzésekhez igyekeztünk tartani magunkat, a fenti részterületek többségével foglalkoztunk, azonban nem mindig az eredeti terveknek megfelelő intenzitással. Szükség esetén módosítottuk a kutatási programot, bizonyos témák vizsgálatát felfüggesztettük, ugyanakkor más, időközben felmerült problémákkal is elkezdtünk foglalkozni. A módosítások okai túlnyomó részben munkánk alap kutatás jellegében rejlenek: a tervezett vizsgálatok néha váratlan eredményeket hoztak, ezért a tervezettnél lényegesen több időt fordítottunk rájuk, így másokra kevesebb jutott. Néha a külső partnerekkel való együttműködés nehézségei kényszerítettek bennünket a tervek megváltoztatására: a beígért alapanyagok és mérések közül nem mindegyik készült el.

Az eredeti tervekhez képest lényegesen többet foglalkoztunk újabb nagy szimmetriájú rotor-sztátor fázisok előállításával és szerkezetvizsgálatával. Ez két körülménynek köszönhető. Egyrészt, a projekt beindulása után kereskedelmi forgalomban is kaphatóvá vált egy nagy szimmetriájú endohedrális fullerénszármazék, a $Sc_3N@C_{80}$, melynek kubánnal alkotott kokristályát sikerült előállítanunk. Másrészt, a C_{70} -mezitilén kokristályok mások által történt felfedezése ráirányította a figyelmünket a fullerén-mezitilén anyagcsaládra, mint lehetséges új rotor-sztátor rendszerre. A projekt második részében döntő módon ennek a két anyagnak a származékaival foglalkoztunk. Jórészt az emiatt megnövekedett munkának tudható be, hogy a C_{76} -kubán rendszerrel egyáltalán nem, a C_{60} -kubán kopolimerizációval pedig a tervezettnél lényegesen kevesebbet tudtunk foglalkozni. A bis-etinil-kubánt és a dimetil-kubánt együttműködő partnereink a projekt időtartama alatt nem tudták előállítani, így a szubsztituált kubánok kokristályai közül csak néhány alacsony szimmetriájú származékkal tudtunk foglalkozni. NMR- és inelasztikus neutronszórásos vizsgálatokhoz nagy mennyiségű C_{70} -kubán mintát készítettünk, azonban ezek a mérések várhatóan csak a közeljövőben fognak megvalósulni.

3. Tudományos eredmények

Az alábbiakban témakörönként csoportosítva ismertetjük az elért tudományos eredményeket. A zárójelentés publikációs jegyzékében is szereplő cikkek rövid azonosítóját a kapcsolódó témaköröknél zárójelben feltüntettük.

3.1. Fullerén-kubán kokristályok szerkezete, dinamikája, fázisátalakulásai:

A fullerén-kubán kokristályok nagy szimmetriájú rotor-sztátor fázisainak szerkezetét már korábban sikerült meghatározni, azonban az orientációs rendezett fázisoknak csak az elemi cella méretei voltak ismertek. A szerkezetvizsgálat nehézségei abból adódtak, hogy az egykristályok a fázisátalakulás alatt összetörtek, így csak pordiffrakcióval tudtuk őket vizsgálni, az pedig az alacsony szimmetriájú szerkezetekről csak korlátozott információt szolgáltatott. Újabb kiértékelési módszerek hozzáférhetővé válásával, az ún. simulated annealing technika segítségével végül sikerült a C₆₀-kubán alacsony hőmérsékleti fázisának szerkezetét meghatározni. Mivel a meghatározáshoz előzetes kémiai információkra is szükség volt, kidolgoztunk egy empirikus párpotenciálokra alapuló módszert a kohéziós energia számolására. Ezzel a módszerrel optimalítottuk a szerkezetet és az eredményeket összevetettük a kísérletekkel. A számolások egyértelműen alátámasztották a kísérleti adatokat, ugyanazt a tércsoportot adták, elhanyagolható méretbeli eltérésekkel. A kapott szerkezetet az álló molekulák lokális illeszkedésével értelmeztük. (G. Bortel et al., Crystal Grow Des. 2010.) A számolt forgási energiáját értéke megengedi, hogy a fullerén molekulák az egyensúlyi orientációk körül ugráló forgásokat végezzenek, ami összhangban van a dinamikai kísérletekkel (lásd alább). Az itt kidolgozott számolási módszert további fullerén alapú kokristályok tervezésénél és szerkezetvizsgálatánál is sikeresen fel tudtuk használni.

Spanyol kutatókkal együttműködve, többféle kalorimetriás, valamint hőmérsékletfüggő Röntgen-diffrakciós mérésekkel tanulmányoztuk a C₆₀-kubán és a C₇₀-kubán kokristályok fázisátalakulásait. A kalorimetriás és a diffrakciós eredmények összehasonlításával igazoltuk, hogy a korábban általunk megfigyelt orientációs rendeződések elsőrendű fázisátalakulások során mennek végbe. Meghatároztuk a fázisátalakulások termodinamikai paramétereit. Az entrópiaváltozásokat az egyes fullerének eltérő rotációs állapotaival értelmeztük. Az alacsony hőmérsékleti fázisokban kimutattuk a fullerének librációs mozgását. (N. M. Nemes et al., J. Phys. Chem. B, 2009.)

Különböző NMR technikák együttes alkalmazásával vizsgáltuk C₆₀-kubán kokristályok rotor-sztátor dinamikáját 80K és szobahőmérséklet között. A ¹³C NMR jel mozgási keskenyedése igazolta a fullerén molekulák kristályrácsban belüli szabad forgását. Ez a forgás meglepő módon a fázisátalakulás során nem tűnik el, kisebb intenzitással még 80K-en is megfigyelhető. Az eredmény elsőként igazolja azt a korábbi feltevésünket, miszerint a szomszédos fullerén és kubán molekulák tökéletes illeszkedése molekuláris csapágyat képez, amely elősegíti a fullerének szabad forgását. (P. Matus et al., Phys. Stat. Sol. B, 2009.)

A fullerén-kubán kokristályok dinamikáját két francia kutatócsoporttal együttműködve további módszerekkel is tanulmányoztuk. A Dél-Párizsi Egyetemen diffúz Röntgenszórás, a grenoble-i ILL-ben pedig inelasztikus neutronszerzési kísérletek történtek C₆₀-kubán kokristályokon. A molekuladinamikai számolásokkal kiegészített mérések újabb bizonyítékokat szolgáltatottak a rendszer rotor-sztátor tulajdonságairól és az orientációs rendeződésről. Az inelasztikus neutronszerzés alátámasztotta a fullerének szabad forgását a kristályok szobahőmérsékleti fázisában, az alacsony hőmérsékleten megfigyelt libráció pedig teljes összhangban van a kalorimetrikus méréseinkkel kimutatott hasonló viselkedéssel. A Röntgenszerzési kísérletekben az orientációs fázisátalakuláshoz alacsonyabb hőmérsékleteken is megmaradtak a diffúz csúcsok, amit a fullerének részben fennmaradó forgásával tudunk értelmezni. A fullerének orientációs fázisban történő mozgása akkor kerül összhangba a szerkezettel, ha az ugrásszerű forgás szimmetrikusan ekvivalens orientációk között történik. A fenti eredményekről a PRB-ben megjelent közleményt a folyóirat szerkesztői a külön ajánlott cikkek közé sorolták. (C. Bousige et al., PRB, 2010.)

Német partnereinkkel együttműködve folytattuk a C_{60} -kubán és a C_{70} -kubán kokristályok infravörös spektrumainak nagy nyomáson történő tanulmányozását, amit még az előző, T046700 számú OTKA projekt keretében kezdtünk meg. Ezen kísérletek célja az orientációs rendeződés, valamint a fullerén-kubán kölcsönhatás nyomásfüggésének jobb megértése volt. A spektrumvonalak nyomás hatására történő eltolódása igazolta azt a korábbi feltevésünket, hogy a fullerén molekula méretének növekedésével a fullerén-kubán kölcsönhatás erőssége csökken, a rotor-sztátor rendszer tulajdonságai fokozatosan a gazda-vendég típusú kokristályokéihoz közelítenek. (K. Thirunavukkuarasu et al., J. Phys. Chem. C, 2008; E. A. Francis et al., Phys. Stat. Sol. B, 2012.)

3.2. C_{60} -kubán kokristályok kémiai módosítása: dopolás, polimerizáció:

A kősó szerkezetű C_{60} -kubán kokristályokban a tetraéderes helyek üresek, ezért ezek elvileg alkálifémmel betölthetők. Nehézséget jelent, hogy a szilárd fázisú diffúzióhoz szükséges oktaéderes helyeket a kubán molekulák blokkolják, a szükséges magas hőmérsékleten pedig fullerén-kubán kopolimer képződik. Mivel a polimer már tovább nem reagál, szerkezete pedig, ha rendezetlen módon is, de szintén tartalmazza a tetraéderes üregeket, ezt próbáltuk káliummal dopolni. Formálisan $K_2C_{60}C_8H_8$ összetételű anyagot állítottunk elő, amit a BME kutatóival együttműködve több módszerrel is vizsgáltunk. A képződött anyag egynemű, de erősen rendezetlen, szerkezete Röntgen-diffrakcióval nem határozható meg. Elektromos vezetőképesség és mágneses szuszceptibilitás-mérések alapján 200K-nél magasabb hőmérsékleten fémes, alacsony hőmérsékleten pedig Anderson-lokalizáció miatt mágneses szigetelő. A szerkezet ismerete nélkül is elmondható, hogy ez az első fémes fullerén-kubán származék, sőt, feltehetően az első fémes fullerén alapú kokristály-származék. (D. Quintavalle et al. PRB, 2009.)

Az ELTE kutatóival együttműködve, folytattuk a dopolt fullerén-kubán rendszer sáv szerkezetének számolását. A tetraéderes helyekre Na, K, Ca és Ba atomokat helyezve vizsgáltuk a dopoló méretének és töltésének hatását. (J. Kürti et al., Phys. Stat. Sol. B, 2009.)

3.3. Új rotor-sztátor kokristályok:

A projekt második részében végzett kutatásainkat döntő módon befolyásolta, hogy a kereskedelmi forgalomból sikerült beszerezni a $Sc_3N@C_{80}$ endohedrális fullerénszármazékot, valamint kisebb mennyiségben ennek Gd-változatát. Ezek a molekulák a C_{60} -hoz hasonló ikozaéderes szimmetriájú szénvázból állnak, melyben a fémnitrid egységek szabadon forognak. Méretük valamivel nagyobb a C_{70} -énél. Tulajdonságaik alapján ideális rotor komponensek kubán kokristályokhoz. Elsőként kristálytervezést végeztünk: a 3.1. részben leírt párpotenciál módszerrel kiszámoltuk a tiszta $Sc_3N@C_{80}$ és a kubán kokristály rácsállandóit. Ezután sikeresen előállítottuk a kubánszármazékot és Röntgen pordiffrakcióval meghatároztuk a szerkezetét. A kísérleti és a számolt rácsállandók meglepően jól egyeztek. Orientációs fázisátalakulást viszont nem sikerült kimutatnunk. Valószínűnek tűnik, hogy magas hőmérsékleten a kristályok rotor-sztátor jellegűek, hűtés hatására pedig első rendű fázisátalakulás nélkül orientációs üveggé alakulnak. Ennek bizonyításához további dinamikai (NMR) vizsgálatokra lesz szükség. Magas hőmérsékleten nem következik be kopolimerizáció. HPLC-s vizsgálatainkkal nem tudtunk monomer vagy oligomer jellegű funkcionális fullerénszármazékot detektálni. Nagy valószínűséggel polimerizáció helyett termikusan izomerizált kubán képződött, ami a TG-MS mérések alapján 600K-en távozott a rendszerből. Ez is további részletes vizsgálatokat igényel.

Az irodalomban nem ismert a tiszta $Sc_3N@C_{80}$ kristályszerkezete. Az általunk vásárolt minta amorf volt. Ebből először egy alacsonyabb szimmetriájú toluolos kokristályt állítottunk elő, melynek szerkezetét még nem tudtuk meghatározni. Ennek hőkezelésével viszont sikerült

előállítanunk a lapcentrált köbös szerkezetű tiszta $\text{Sc}_3\text{N@C}_{80}$ kristályokat. A kísérleti és az előre számolt rácsállandó ebben az esetben is nagyon jól egyezett, orientációs fázisátalakulást viszont itt sem sikerült kimutatni.

A gadolíniumos változaton a fenti két lépéses kísérletet a minta kis mennyisége ellenére sikerült elvégezni, így a szkandiumossal analóg kristályosítási folyamatok után mágneses mérésekre alkalmas mintát sikerült előállítanunk. A BME kutatóival együttműködve vizsgáltuk ezen minták mágneses tulajdonságait nagyfrekvenciás ESR és SQUID magnetométer segítségével. A mérésekből a fullerén váz és a belső Gd_3N egység hőmérsékletfüggő forgására következtettünk. (B. Náfrádi et al., J. Phys. Chem. Lett., 2012.) A kristályszerkezet hatását a mágneses tulajdonságokra a későbbiekben kubán kokristályokon szeretnénk tanulmányozni.

A szakirodalomban közölt C_{70} -mezitilén dimer kokristály szerkezetének megismerésekor vetődött fel bennünk, hogy a csaknem szabályos oktaéder kontúrral határolható dimerizált mezitilén a kubánhoz hasonlóan, nagy szimmetriájú rotor-sztátor jellegű kristályokat alkothat más fullerénekkal is. Az irodalmi anyag reprodukálása után hamarosan sikerült előállítanunk a $\text{Sc}_3\text{N@C}_{80}$ -mezitilén dimer kokristályt és meghatározni kristályszerkezetét. A leegyszerűsített szerkezet egy kockarács, melynek csúcsain helyezkednek el a mezitilén dimerek, középpontjában pedig a fullerének. A szerkezetet a megfelelő méretű gömbök és oktaéderek illeszkedése stabilizálja, ami lehetővé teszi a fullerének szabad forgását. A részletesebb szerkezetvizsgálat, és a kohéziós energia számolása befejezés előtt áll, a rotor-sztátor tulajdonságok igazolásához szükséges dinamikai kísérletek azonban csak a közeljövőben várhatók.

A $\text{Sc}_3\text{N@C}_{80}$ kubánnal és mezitilén dimerrel alkotott kokristályai egymást kiegészítő szerkezeteket alkotnak, ezért a fent ismertetett eredményeket az utóbbi anyag szerkezetvizsgálatának befejezése után együtt tervezzük közölni.

3.4. Szén nanocsövek hidrogénezése redukzív módszerekkel:

Kisebb mértékben tovább foglalkoztunk szén nanocsövek hidrogénezésével. Az általunk korábban kidolgozott redukzív módszert terjesztettük ki alkálifém-olvadékból kiinduló hidrogénezésre. Az új módszer a korábbiakhoz hasonló hidrogén-tartalmat eredményezett. (K. Németh et al., Phys. Stat. Sol. B, 2010.) Ez lehetővé teszi, hogy hidrogén és deutérium egymás utáni felvitelével részletesebben vizsgálhassuk a folyamat mechanizmusát.

3.5. Fullerén-alkálifém-fullerid rendszer mechanokémiai reakciói:

Eredeti célkitűzésünk az volt, hogy cikloaddíciós $(\text{C}_{60})_2$ dimert állítsunk elő, amit új típusú rotor komponensnek szeretnénk volna használni kubánnal kristályosítva. Az irodalomban használt mérgező KCN helyett több más katalizátort is kipróbáltunk, amelyek közül az általunk korábban vizsgált alkálifém-fulleridek meglepően hatékonyak bizonyultak, a cianiddal azonos kitermelést eredményeztek. A jelenség megértésére szisztematikusan vizsgáltuk a fullerén-alkálifém-fullerid rendszer mechanokémiai tulajdonságait. Arra az eredményre jutottunk, hogy szilárd fázisú fullerén-fullerid kontaktusok esetén mindig képződnek dimerek, a mechanikai behatások csak ezek számát növelik. A reakció mechanizmusa feltehetően ionok hatására végbemenő cikloaddíció, ugyanaz, amit a KC_{60} polimerizációjának felfedezése kapcsán elsőként mi javasoltunk. Korábban készült kis alkálifém-tartalmú, ún. alfa fázisokban is sikerült számottevő mennyiségű dimert detektálnunk, minden mechanikai behatás nélkül. Ez az eredmény felvetette a fullerén-alkálifém fázisdiagramok újraértelmezését, ami további vizsgálatokat igényelt volna, amik már túlmutatnának a jelen kutatási téma keretein. Az utolsó vizsgálatokkal egyidőben kerültek előtérbe a 3.3. pontban ismertetett új anyagok, így a dimerizációval idő hiányában sem tudtunk kellő mértékben foglalkozni.

4. További kutatási program

A fent ismertetett kutatási témák közül több jelenleg is folyamatban van. A $\text{Sc}_3\text{N@C}_{80}$ alapú kokristályok szerkezetvizsgálata áll a legközelebb a befejezéshez. Itt további kísérleti munkára nincs szükség, néhány számolás elvégzése után várhatóan még 2013 tavaszán be tudjuk küldeni az első cikk kéziratát. Ezzel egyidejűleg meg tudjuk kezdeni ugyanennek az anyagcsaládnak az optikai spektroszkópiai vizsgálatát. A szükséges mintákat a jelen projekt keretében már előállítottuk.

A dinamikai vizsgálatokat jelentős mértékben hátráltatta, hogy az intézetünkben lévő NMR spektrométerek anyagi források híján hosszabb ideig nem működtek. 2013 év elejétől várhatóan ez a probléma is megoldódik, így reális esély van arra, hogy az új rotor-sztátor fázisok dinamikai tulajdonságait intézeti együttműködés keretében tanulmányozzuk.

A Röntgendiffrakciós csoportnak 2012 őszén sikerült beszereznie egy korszerű egykristály-diffrakciós berendezést. Ez már az utolsó időszakban végzett munkánkat is segítette és reményt ad arra, hogy segítségével a projekt első szakaszában előállított alacsonyabb szimmetriájú kokristályok szerkezetét meghatározzuk.

A 3.2.-3.5. szakaszokban ismertetett, még folyamatban lévő munkák közül a jelentősebbeket a 2013 év elején indult OTKA kutatási témánk keretében szeretnénk befejezni.

5. Résztvevők, együttműködések, oktatás

A pályázatban három vezető kutató és egy posztdoktor kutató vett részt, az eredeti terveknek megfelelő FTE értékekkel. A munkát széles hazai és nemzetközi együttműködésben végeztük, amint az a közlemények szerzőlistáján jól látszik.

A közleményeken túl fontos eredménynek tartjuk, hogy Kováts Éva és Bortel Gábor Bolyai János ösztöndíjban részesültek, melyek elnyeréséhez jelen kutatási projektben végzett munkájuk számottevő mértékben járult hozzá.

Munkánkba több alkalommal egyetemi hallgatók is bekapcsolódtak. Gregó Kinga fizikus hallgató (BME, MSC, 2009) Pekker Sándor vezetésével végezte diplomamunkáját, Földes Dávid vegyész hallgató (ELTE, BSC, várhatóan 2013) pedig Kováts Éva témavezetésével jelenleg végzi. Rajtuk kívül három nyári gyakorlatos diák is részt vett a projektben, egy a grenoble-i Egyetem, kettő pedig a debreceni KLTE hallgatója.

Budapest, 2013. január 30.

Dr. Pekker Sándor
témavezető