



Jak wygląda pewien fulleren i co ma Euler z tym wspólnego

Łukasz Skowronek

Student fizyki, Instytut Fizyki UJ

1. Wstęp

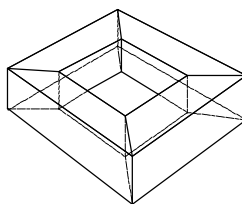
Istnieją cząsteczki, zwane fullerenami, zbudowane z atomów węgla, ułożonych w wierzchołkach pewnego wielościanu, którego krawędzie odpowiadają wiązaniom. Czytelnicy może wiedzą już o nich trochę z innych popularnych źródeł, a niemal na pewno widzieli kiedyś rysunki, pokazujące, jak cząsteczki owe są zbudowane. Artykuł niniejszy jednakże nie wymaga od Czytającego żadnej wiedzy o fullerenach, ani sam nie dostarcza wielkiej liczby informacji na ich temat, lecz ma na celu pokazać sytuację, w której proste, konsekwentnie i z wycuciem prowadzone rozumowanie prowadzi do wartościowego wniosku. Wzór Eulera (spójrz do ramki po prawej), znany ze szkoły raczej jako liczbowa ciekawostka, może zostać wykorzystany do zgadnięcia struktury wyjątkowej cząsteczki C_{60} w oparciu o skąpe dane (rysunek 2) z niezbyt skomplikowanego doświadczenia.

Wzór Eulera

Przez wzór Eulera w tym artykule rozumiana jest zależność

$$W - K + S = 2$$

między liczbami W , K i S wierzchołków, krawędzi i ścian wielościanu, któremu można bez cięcia i sklejanego, odkształcając, nadać postać powierzchni kuli, czyli sfery (nie dotyczy dziurawych wielościanów, np. tego z rysunku 1).



Rys. 1. Dowód wzoru Eulera można znaleźć np. w [4]

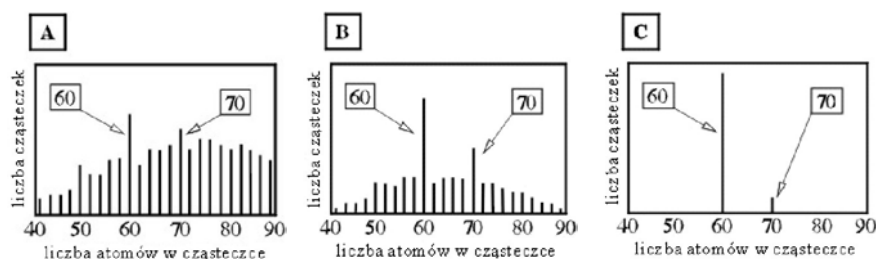
2. Wzór Eulera a fullereny

Fullereny zostały odkryte w roku 1985 przez Roberta F. Curla, Harolda W. Kroto i Richarda E. Smalleya¹, którzy błyskotliwie zinterpretowali niespodziewany wynik prowadzonego w innym celu eksperymentu [1, 2].

Curl, Kroto i Smalley przeprowadzili serię doświadczeń, w których wiązka światła z lasera padała na powierzchnię z grafitu. Dzięki działaniu światła część atomów węgla zostawała odparowana i tworzyła plazmę, czyli gorący, zjonizowany gaz, a po schłodzeniu w nieznanym wówczas sposób wiązała się trwale w czą-

¹ Wspólnie z innymi.

steczki, zabierane następnie z miejsca powstania i kierowane do przyrządu, pozwalającego określić ich masy i ilości, zwanego spektrometrem masowym. Wynikiem doświadczenia była zależność ilości cząsteczek, które powstały, od ich masy, a więc również od liczby atomów w cząsteczce. Okazało się, że cząsteczki o więcej niż około 20 atomach miały wyłącznie parzyste ich liczby, a wynik doświadczenia silnie zależał dla nich od czasu, jaki przebywały w pobliżu powierzchni grafitu, nim zostały schłodzone. Dla najbardziej interesującego zakresu mas powyżej 40 atomów na cząsteczkę rezultatem doświadczenia były histogramy podobne do poniższych.



Rys. 2

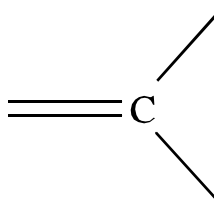
Histogram A odpowiada najkrótszemu czasowi między wytworzeniem plazmy a schłodzeniem cząsteczek, C – czasowi najdłuższemu, zaś B przedstawia przypadek pośredni. Niezależnie od warunków, najwięcej tworzyło się cząsteczek C_{60} , zawierających sześćdziesiąt atomów węgla. Kiedy czas przebywania cząsteczek przed schłodzeniem w gorącym środowisku był zwiększany, udział C_{60} wzrastał tak, że w przypadku C powstawały niemal tylko te cząsteczki, z małym dodatkiem C_{70} .

Gdyby wszystkie powstające w przypadku A cząsteczki były w podobnym stopniu trwałe i podobnie chętnie się tworzyły, czas przebywania w trudnych warunkach nie powinien wpływać na to, ile jakich cząsteczek pozostanie. Pewna ich liczba tworzyłaby się i pewna rozpadała, jednak odbywałoby się to podobnie dla każdej liczby atomów w cząsteczce. Histogramy powyżej byłyby do siebie podobne.

Wynik doświadczenia był wyraźnie inny. Na jego podstawie panowie Curl, Kroto i Smalley wywnioskowali, że cząsteczka C_{60} ma szczególną budowę i dużą trwałość, a potem, opierając się na intuicji i wiedzy, zapostulowali, jak wygląda. Podstawowym elementem ich trafnych domysłów była teza, że wszystkie cząsteczki o więcej niż około 20 atomach, obserwowane w doświadczeniu, miały budowę zamkniętych klatek, a konkretnie – zwyczajnych (bez dziur) wielościana-

nów, dla których słuszny jest wzór Eulera. Na pomysł ten uczeni wpadli ponoć przez skojarzenie z wielościennymi kopułami projektu amerykańskiego wizjonera, odkrywcy i architekta, Buckminstera Fullera, na którego cześć nazwali potem odkryte przez siebie cząsteczki fullerenami. Jeśli założyć, że Curl, Kroto i Smalley nie pomylili się w swoim domyśle, można dość łatwo wywnioskować, jak powinna wyglądać cząsteczka C_{60} .

Ponieważ w doświadczeniu obserwowane były praktycznie wszystkie parzyste, nie przesadnie duże liczby atomów w cząsteczce, większe niż około 20, a nieparzyste liczby powyżej około 20 nie pojawiały się wcale, należy przypuszczać, że wytłumaczenie tego faktu ma prosty, podstawowy charakter. Najłatwiej jest przyjąć, że każdy atom węgla mógł wiązać się tylko z nieparzystą liczbą sąsiadów. Założenie to wymusza, by liczba atomów w cząsteczce była parzysta, a gdy chodzi o czterwartościowe atomy węgla, narzuca każdemu dokładnie 3 sąsiadów, zaś przypuszczalne sposoby wiązania ogranicza do jednego, pokazanego na rysunku 3. Łatwo sprawdzić, że atomy wiążące się z trzema sąsiadami faktycznie mogą utworzyć cząsteczkę tylko wtedy, gdy ich liczba N jest parzysta. Skoro każdy atom ma trzech sąsiadów,



Rys. 3

liczba wiązań między atomami w cząsteczce wynosi $\frac{1}{2} \cdot 3 \cdot N = \frac{3}{2}N$ (czynnik $\frac{1}{2}$ bierze się stąd, że każde wiązanie jest dzielone przez 2 atomy). Oczywiście, liczba ta musi być całkowita, wobec czego N – parzyste.

Warto zatem przyjąć założenie, że z każdego z W ($= N = 60$) wierzchołków wielościanu, stanowiącego model budowy C_{60} , wychodzą 3 krawędzie, odpowiadające wiązaniom. Jeżeli C_{60} zbudowane jest jak wielościan, to musi zachodzić równość $W - K + S = 2$, o ile przez W , K i S oznaczyć właściwe dla C_{60} liczby atomów, wiązań oraz wielokątów o atomach zamiast wierzchołków i wiązaniach w miejsce krawędzi. Figura odpowiadająca budowie C_{60} , powinna być jak najbardziej symetryczna, tak by nie występowały atomy związane dużo słabiej w porównaniu z pozostałymi. Chcąc wykluczyć ich obecność, najlepiej jest założyć, że cząsteczka wygląda jednakowo z punktu widzenia każdego swojego atomu. Do każdego wierzchołka wielościanu, oddającego budowę cząsteczki, muszą w takim razie przylegać jednakowe wielokąty, powiedzmy o l , m i n kątach (w zasadzie powinny one być także jednakowo ułożone względem podwójnego wiązania z rysunku 3, jednak nawet przy pominięciu tego nieco dyskusyjnego

warunku² można bardzo ograniczyć liczbę wielościanów, mogących odpowiadać strukturze C_{60}). Jeśli atomy węgla faktycznie miałyby po trzech sąsiadów, liczba występujących w C_{60} wiązań wynosiłaby $\frac{3 \cdot 60}{2} = 90$ ($= \frac{3}{2} N$, $N = 60$). Dla poszukiwanego wielościanu byłoby zatem $K = 90$. Wyrażenie na S łatwo znaleźć, zauważywszy, że każdy z 60 wierzchołków poszukiwanego wielościanu byłby wierzchołkiem dokładnie jednego l -kąta, dokładnie jednego m -kąta i dokładnie jednego n -kąta. Byłoby zatem 60 wierzchołków l -kątown, 60 wierzchołków m -kątown i 60 wierzchołków n -kątown i wielościan składałby się z $\frac{60}{l}$ l -kątown, $\frac{60}{m}$ m -kątown oraz $\frac{60}{n}$ n -kątown, a razem – $\frac{60}{l} + \frac{60}{m} + \frac{60}{n}$ ścian. W takim razie $S = 60\left(\frac{1}{l} + \frac{1}{m} + \frac{1}{n}\right)$. Wstawiając tę równość wraz z $W = 60$ i $K = 90$ do wzoru Eulera, dostaje się

$$90 - 60 + 60\left(\frac{1}{l} + \frac{1}{m} + \frac{1}{n}\right), \text{ czyli } \frac{1}{l} + \frac{1}{m} + \frac{1}{n} = \frac{8}{15}. \quad (\text{A})$$

Pozostaje znaleźć rozwiązania (A), pamiętając o ograniczeniach wynikających z poczynionych założeń. Po pierwsze, l , m i n są liczbami wierzchołków wielokąta, czyli muszą być naturalne i większe niż 2. Po drugie, $\frac{60}{l}$, $\frac{60}{m}$ i $\frac{60}{n}$ stanowią liczby wielokątown, zatem muszą być całkowite, co z kolei wymusza, by l , m i n były większymi od 2 dzielnikami 60, czyli liczbami ze zbioru $\{3, 4, 5, 6, 10, 12, 15, 20, 30, 60\}$.

Ponieważ w prowadzonym rozumowaniu istotna jest tylko trójka wartości liczb l , m i n , a nie ich kolejność, można przyjąć, że szuka się zestawów (l, m, n) spełniających (A) i takich, że $l \leq m \leq n$. Dla $l \geq 6$ zachodzą wtedy nierówności $n \geq m \geq l \geq 6$ i $\frac{1}{l} + \frac{1}{m} + \frac{1}{n} \leq \frac{1}{6} + \frac{1}{6} + \frac{1}{6} = \frac{1}{2} < \frac{8}{15}$, więc nie ma sensu rozpatrywanie l większych niż 5. Pozostają przypadki $l = 3$, $l = 4$ i $l = 5$. Dla $l = 3$ równanie (A) przechodzi w $\frac{1}{m} + \frac{1}{n} = \frac{1}{5}$. Aby mogła zachodzić ta równość,

² Warto zastanowić się nad pierścieniem benzenu, w którym wszystkie połączenia między atomami węgla mają jednakową długość, choć zwykle jedno z nich rysuje się jako podwójne, a inne jako pojedyncze. Prosty obraz połączeń między atomami czasem zawodzi, gdyż wiązania powstają zgodnie z prawami mechaniki kwantowej, zawierające niedostrzegalną w makroskopowym świecie zasadę superpozycji stanów [5, 3].

wspólny mianownik $\frac{1}{m}$ i $\frac{1}{n}$ musi być wielokrotnością 5 (tak by jego skrócenie w ogóle mogło dać 5), zatem przynajmniej jedna z liczb m i n musi być nią również. Chwilowo można przyjąć, że jest to n , a w razie konieczności n z m zamienić. W takim razie $n=5p$, z p będącym liczbą naturalną. Podstawienie tego do $\frac{1}{m} + \frac{1}{n} = \frac{1}{5}$ daje $\frac{1}{m} = \frac{1}{5} \frac{p-1}{p}$. Aby liczba po prawej była odwrotnością liczby naturalnej, potrzeba, by $p-1$ dzieliło się przez p lub było równe 5 zatem jedynymi możliwościami są $p=2$ i $p=6$, co daje $(l, m, n) = (3, 10, 10)$ i $(l, m, n) = (3, 6, 30)$ jako rozwiązania (A) z $l=3$.

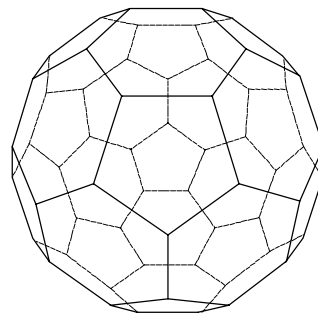
Dla $l=5$ rozumowanie jest niemal identyczne z powyższym. Dostaje się równanie $\frac{1}{m} + \frac{1}{n} = \frac{1}{3}$ i przyjmuje w nim $n=3p$, co prowadzi do zależności $\frac{1}{m} = \frac{1}{3} \frac{p-1}{p}$. Jedynymi możliwymi wartościami p są tym razem 2 i 4 co daje rozwiązania $(l, m, n) = (5, 6, 6)$ i $(l, m, n) = (5, 4, 12)$, z których drugie nie jest zgodne z przyjętą konwencją $l \leq m \leq n$ – może ono zostać tutaj pominięte (pojawi się ponownie dla $l=4$).

W wypadku $l=4$ sprawa jest trochę bardziej skomplikowana. Równanie (A) daje $\frac{1}{m} + \frac{1}{n} = \frac{1}{60}$. Ponieważ $\frac{17}{60} > \frac{15}{60} = \frac{1}{4} = \frac{1}{8} + \frac{1}{8}$, a zgodnie z przyjętą konwencją $m \leq n$, nie ma sensu rozpatrywanie m większych niż 7. Nadto $m \geq l=4$ oraz m musi być dzielnikiem 60, wobec czego pozostają do sprawdzenia przypadki $m=4$, $m=5$ i $m=6$. Dla $m=4$ dostaje się $\frac{1}{n} = \frac{1}{30}$, czyli $n=30$. Dla $m=5$ rezultatem jest $\frac{1}{n} = \frac{1}{12}$, a więc $n=12$. W wypadku $m=6$ liczba n musiałaby spełniać równanie $\frac{1}{n} = \frac{7}{60}$, czyli nie byłaby całkowita. Ostatecznie dla $l=4$ istnieją dwa dopuszczalne zestawy (l, m, n) , a są to: $(4, 4, 30)$ i $(4, 5, 12)$.

Ogółem jest pięć możliwych zestawów (l, m, n) : $(3, 10, 10)$, $(3, 6, 30)$, $(5, 6, 6)$, $(4, 4, 30)$ i $(4, 5, 12)$. Jeżeli przypuszczenia, które doprowadziły do ich wyselekcjonowania, były poprawne, to któremuś z nich powinien odpowiadać wielościan szczególnie przydatny jako model trwałej, przypuszczalnie wysoce symetrycznej cząsteczki, zbudowanej z atomów węgla. Ponieważ atomy węgla o typie wiązania, z rysunku 3 mają naturalną tendencję do łączenia się w sześciokąty (jak w grafi-

cie), najbardziej właściwy wydaje się zestaw z dwoma szóstkami i piątką – do odpowiedniego doń wielościanu można by dopasować wiązania z rysunku 3, nie zniekształcając ich zbyt³. Figura o $l = 5$, $m = 6$ i $n = 6$ istnieje i nazywa się dwudziestościanem ściętym. Twór ten powstaje przez ścięcie płaszczyznami wierzchołków dwudziestościanu foremego i pokazany został na rysunku 4.

Curl, Kroto i Smalley wysnuli hipotezę, że cząsteczka C_{60} zbudowana jest właśnie w tak regularny sposób, tym tłumacząc jej szczególną trwałość. W 1991 roku wykazano ostatecznie, że mieli rację, hodując kryształy ze zmodyfikowanych nieco cząsteczek C_{60} i analizując sposób rozpraszania na nich promieniowania rentgenowskiego. Za odkrycie fullerenów uczeni otrzymali w 1995 roku Nagrodę Nobla.



Rys. 4

Pozostałe z opisanego rozumowania zestawy (l, m, n) albo nie odpowiadają żadnemu wielościanowi o wymaganych własnościach $((3, 6, 30)$ i $(4, 5, 12))$, albo dają figury, do których trudno byłoby dopasować wiązania w typie z rysunku 3 $((3, 10, 10)$ i $(4, 4, 30))$. Wzór Eulera, razem z kilkoma rozsądnymi założeniami, pozwala znacznie zawęzić obszar poszukiwań struktury C_{60} , prowadzonych w oparciu o skąpe dane z rysunku 2, a także utwierdza w przekonaniu co do ogólnej, wysnutej również przez Curla, Krota i Smalleya, hipotezy, iż wszystkie fullereny, które obserwowali, odpowiadały wielościanom zbudowanym wyłącznie z sześć- i pięciokątów⁴.

Literatura

- [1] <http://www.chemistry.wustl.edu/~edudev/Fullerene/fullerene.html>
- [2] http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1996/index.html
- [3] <http://pl.wikipedia.org/>
- [4] D. Hilbert, S. Cohn-Vossen, *Geometria pogładowa*, PWN 1958.
- [5] R.F. Feynman, R.B. Leighton, M. Sands, *Feynmana wykłady z fizyki*, t. III, rozdz. 9 i 10, PWN 2004.

³ Zmiana naturalnego kształtu wiązań wiąże się z ich osłabieniem.

⁴ Wielościan z S_6 sześć- i S_5 pięciokątów ma $20 + 2S_6$ wierzchołków (proponując Czytelnikom samodzielne wykazanie tego), co wydaje zgadzać się z faktem, że w doświadczeniu Curla, Krota i Smalleya pojawiały się cząsteczki o parzystych, większych niż około 20 liczbach atomów, kiedy cząsteczki o większych niż około 20, nieparzystych ich liczbach, nie pojawiały się wcale.