

# A60

## KOLFOTBOLLAR



### MÅLSÄTTNING:

Laborationen syftar främst till att ge inblick i ett aktuellt forskningsområde och till att visa olika experimentella tekniker. Framför allt visas spektroskopins möjligheter att karaktärisera och bestämma olika ämnen.

### FÖRBEREDELSE:

Du bör känna till något om hur fotonabsorption i en molekyl kan leda till olika typer av excitationer. Du bör också ha en uppfattning om den transversella naturen hos plana elektromagnetiska vågor, d v s ljus, samt hur denna natur styr hur ljuset växelverkar med materia.

---

Namn..... Kurs.....

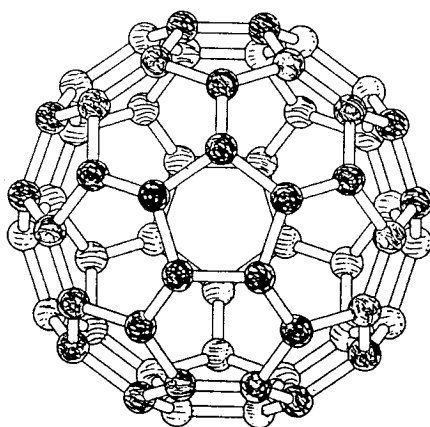
Utförd den..... Handledare.....

Godkänd den..... av.....

## Introduktion

### $C_{60}$ – en ny form av kol

Fram tills helt nyligen har man trott att rent kol endast förekommer som diamant eller grafit, men detta har ändrats i och med upptäckten av  $C_{60}$ . Denna molekyl består av 60 kolatomer ordnade i en sfäriskt symmetrisk struktur bestående av femhörningar och sexhörningar, figur 1. Det är samma struktur som en fotboll om man tänker sig en kolatom i varje punkt där tre sömmar möts. Strukturen är även känd under namnet trunkerad ikosaeder, d v s en tjugohörning (bestående av tolv plana femhörningar) med avklippta hörn (ersatta med sexhörningar). Dessa fotbollsformade molekyler kan i sin tur bilda kristaller och utgör alltså en ny ordnad form av rent kol.



Figur 1.  $C_{60}$  molekylen struktur.

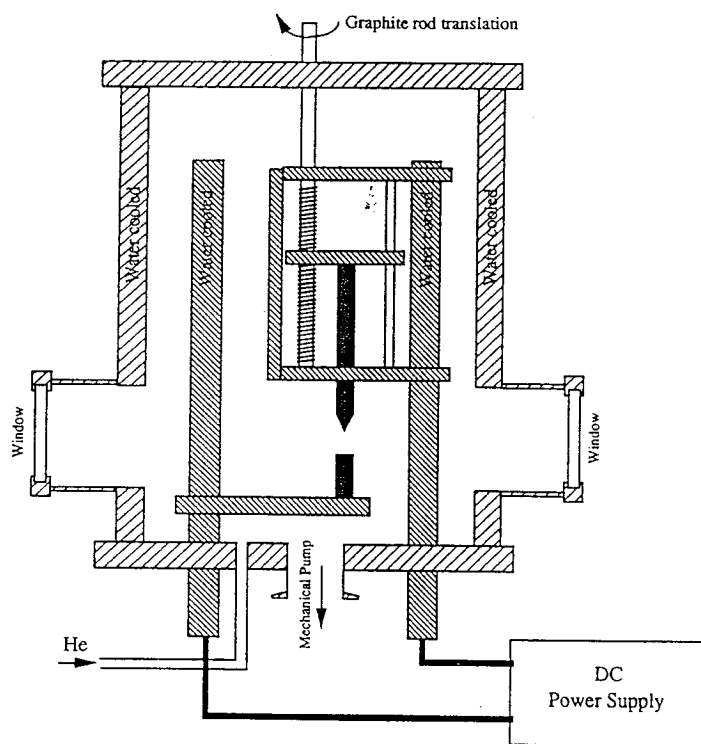
I denna laboration kommer du att få framställa  $C_{60}$  och karakterisera det med absorptionsspektroskopi. Du kommer i stort sett att upprepa de experiment som presenteras i den bifogade artikeln.

### Upptäckt

De första indikationerna på att det fanns en relativt stabil molekyl med 60 kolatomer fick Kroto, Smalley och deras medarbetare 1985 då de studerade vilka kolmolekyler som bildas då grafit laserförångas. Med hjälp av en masspektrometer kunde de se att just molekyler med 60 kolatomer var extra stabila. De hade dock ingen möjlighet att experimentellt verifiera strukturen på molekylen, eftersom endast ett fåtal molekyler producerades med den experimentella apparat som användes. När man funderade på vilken struktur en molekyl med 60 kolatomer skulle kunna ha föreslogs just fotbollsstrukturen som ett alternativ, men många var skeptiska.

Efterhand svalnade intresset för  $C_{60}$  eftersom man inte kunde producera tillräckliga mängder av ämnet för att undersöka dess egenskaper. Det var i detta läge som Wolfgang Krätschmer,

Donald Huffman och deras studenter upptäckte intressanta egenskaper hos sot som bildas då grafit förångas genom resistiv upphettning i en tunn heliumatmosfär. Anledningen till att man gjorde detta experiment var att man ville producera kolmolekyler, för att undersöka om det möjligen var dessa molekyler som orsakade en viss karakteristisk absorption av elektromagnetisk strålning från rymden. Istället fann Krättschmer att sotet hade absorptions-egenskaper liknade de som teoretiskt beräknats för  $C_{60}$ . Mätningarna av sotets absorption i UV och IR områdena tillsammans med jämförelserna med teori publicerades 1990. (Det är denna artikel som finns med i laborationshandledningen.) Efter denna upptäckt ökade intresset för  $C_{60}$  lavinartat eftersom det nu fanns möjligheter att producera stora mängder av  $C_{60}$ -haltigt sot i en relativt enkel apparat, figur 2. Det visade sig också vara enkelt att skilja  $C_{60}$  molekylerna från det övriga sotet genom att lösa upp dem i t ex bensen eller toluen och filtrera bort det resterande sotet. Kvar i toluenlösningen fann man också en mindre andel  $C_{70}$ , en molekyl som ser ut som en  $C_{60}$  molekyl förlängd med en extra ring av hexagoner på mitten. Förutom dessa båda finns det en hel familj av kolmolekyler med slutna skal av fem- och sexhörningar. Dessa molekyler har fått namnet fullerener efter en arkitekt, Richard Buckminster-Fuller, som utnyttjade fem- och sexhörningar för att konstruera sfäriska byggnader. Gemensamt för fullerenerna är att de har ett jämnt antal ( $2n$ ) kolatomer och består av 12 femhörningar och  $n-10$  sexhörningar, men ingen annan fulleren är så symmetrisk och stabil som  $C_{60}$ .



Figur 2. Apparat för framställning av  $C_{60}$  genom förångning av grafitelektroder.

Det var först i och med att man kunde göra en NMR (Nuclear Magnetic Resonance) mätning som man blev helt övertygad om att  $C_{60}$  molekylen verkligen hade formen av en trunkerad ikosaeder. I NMR spektret kan man se vilken kemisk omgivning kolatomerna har, och eftersom atomerna i  $C_{60}$  alla har samma omgivning ger molekylen endast upphov till en topp i ett NMR spektrum.

Ett speciellt drag hos  $C_{60}$  molekylen är att den är ihålig. Man har därför försökt att producera  $C_{60}$  molekyler som innesluter andra atomer. Redan 1985 lyckades Heath, Kroto, Smalley och deras medarbetare tillverka  $C_{60}$  med en lantanatom. De antog då att atomen fanns innuti molekylen, men det gick återigen inte att "bevisa" då det fanns så få molekyler. Idag kan man tillverka större mängder av dessa metalladoperade fullerener genom att tillsätta ett metallsalt till grafiten som förångas, men man har ännu inte kommit på något effektivt sätt att separera dessa ur sotet. Man har även lyckats fånga in helium- och neonatomer i kolburen vid kollisioner mellan  $C_{60}$  och dessa ädelgasatomer.

Det väckte mycket stor uppmärksamhet när man våren 1991 upptäckte att kristaller av  $C_{60}$ , som normalt är isolatorer, genom att interkaleras med alkaliatomer blev halvledare vid rumstemperatur för att sedan bli supraledare då de kylades ner till 18 K. Interkalering betyder att man låter metallatomerna diffundera in i  $C_{60}$ -kristallen och sätta sig i tomrummen mellan  $C_{60}$  molekyler. Idag har man lyckats framställa kristaller med stökiometrin  $Rb_3C_{60}$  som blir supraledande vid 33 K.

När Iijima hösten 1991 i elektronmikroskop studerade de grafit-elektroder som använts vid  $C_{60}$ -tillverkningen fann han ett antal nålformade objekt några nm i diameter och upp till en  $\mu\text{m}$  långa. Dessa "nanorör" kan sägas bestå av hoprullade grafit-skikt med fullerenliknande kupoler i änden. När Ugarte året efter gjorde liknande elektronmikroskopstudier upptäckte han att det även bildades sfäriska koncentrisk skal av kolatomer, "kollökar".

Fler spännande överraskningar är säkert att vänta inom detta forskningsområde, som började med spektroskopi på molekyler ute i universum och på några år vuxit till ett mycket aktivt område inom fysik, kemi, medicin och materialvetenskap.

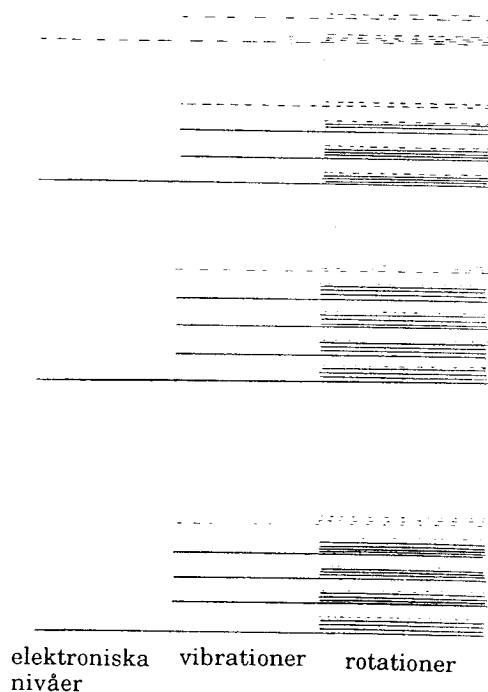
### Spektroskopi

En viktig del i upptäckten av metoden att producera makroskopiska mängder  $C_{60}$ , var samspelet mellan kvantmekaniska beräkningar utförda av bl a Sven Larsson, Andrey Volosov, fysikalisk kemi och Arne Rosén, fysik vid CTH/GU, och den experimentella metod som Krätschmer använde för att identifiera molekylen, d v s spektroskopi.

Liksom atomer har molekyler diskreta energinivåer. Energinivåernas placering och sannolikheten för att elektroner skall övergå från en energinivå till en annan vid absorption av fotoner är karakteristisk för varje molekyl. Molekylers spektra kan fungera som fingeravtryck och med deras hjälp kan man alltså identifiera olika ämnen. Detta kräver dock att man har kännedom om molekylens energinivåstruktur.

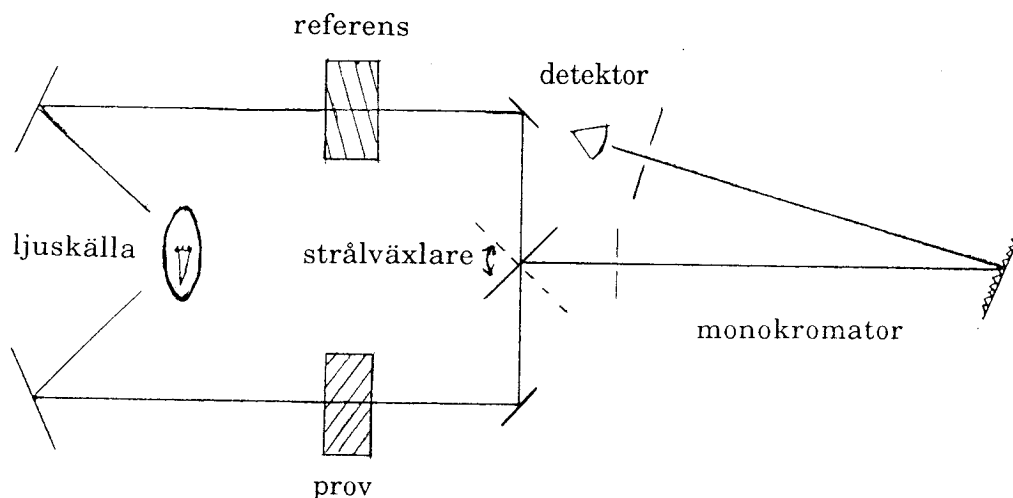
Ibland har man inte tillgång till något experimentellt spektrum, men man vill göra en förutsägelse om vid vilka våglängder som övergångar kan förväntas. I andra fall har man uppmätta spektra och ur dessa vill man försöka analysera struktur och egenskaper hos molekylen. I båda fallen krävs kvantmekaniska beräkningar och i praktiken betyder det att man måste lösa Schrödingerekvationen för den potential som kärnorna i molekylen bildar. Detta görs idag med datorer men även då är problemet så komplext att förenklingar måste göras.  $C_{60}$  är särskilt attraktiv när det gäller beräkningar eftersom dess höga symmetri som medför att dessa kan förenklas avsevärt. Detta är en anledning till att  $C_{60}$  har väckt ett sånt stort intresse bland fysiker.

Till skillnad från atomer kan molekyler vibrera och rotera. Detta avspeglas i molekylers spektra genom att varje elektronisk nivå splittras upp i vibrationsnivåer och varje vibrationsnivå splittras upp i rotationsnivåer. Vid övergångar mellan två elektroniska nivåer avges eller upptas fotoner med 1-10 eV energi, vilket motsvarar synligt och UV ljus. Avståndet mellan två närliggande vibrationsnivåer är i storleksordningen 0.1 eV d v s värmestrålning (IR ljus). Skillnaden mellan närliggande rotationsnivåer ligger kring 0.1-1 meV alltså i radiofrekvensområdet av det elektromagnetiska spektrat.



Figur 3. Schematisk bild över molekylens energinivåstruktur.

Vid karakteriseringen av det sot som bildats vid förångningen av grafiten i heliumatmosfär använde sig Krätschmer av absorptionsspektroskopi. Denna metod, som är en standardmetod för analys av olika ämnen, går ut på att man studerar hur ljus absorberas i ett material som funktion av våglängd.



Figur 4. Schematisk bild över utrustning för absorptionsspektroskopi.

### Bifogade artiklar

Bifogat med labhandledningen finns en kopia av Krätschmers, Fostiropoulos och Huffmans originalartikel som för första gången beskrev metoden att framställa större mängder  $C_{60}$ . Det är inte meningen att du skall sätta dig in i alla detaljer men läs abstract noga, studera figurer och notera vid vilka våglängder absorptionsmaxima ligger. Resten av artikeln kan läsas kursivt.

Därefter finns även en kopia av en artikel där det beskrivs hur man kan tillverka pappersmodeller av  $C_{60}$  och några andra fullerener.

## Laboration

Vid denna laboration kommer du att upprepa Krätschmers experiment från 1990. Det är fyra olika moment som skall genomföras:

- Produktion av sot innehållande  $C_{60}$
- Extraktion av  $C_{60}$  och  $C_{70}$  ur sotet med toluen och hexan
- Upptagande av spektra i UV-IR område
- Analys av spektra. Jämförelse med kvantmekaniska beräkningar av energinivåstrukturen

## Sotframställning

Det  $C_{60}$ -haltiga sotet produceras i en vakuumkammare som evakuerats och fyllts med 100 mbar helium. Apparaten, figur 2, liknar gamla tiders kolbågslampor som bl a användes som filmprojektorer. Över ett gap mellan två grafitstavar läggs en spänning på ca 20 V. Joner och elektroner rusar genom den tunna heliumatmosfären och en ström på ca 60 A går genom grafitstavarna. Då kolatomerna förångats i plasmat är de mycket heta men de kolliderar med den omgivande heliumgasen och kyls av. Kolatomer kan också kollidera med varandra och då slå sig ihop till kedjor, ringar och fullerenener. På kammarväggarna kommer  $C_{60}$  och de andra fullerenerna sedan att fastna tillsammans med större sotpartiklar. Spänningen mellan grafitstavarna hålls hela tiden konstant genom att reglera gapet mellan dem. Det tar ungefär 15-20 minuter att få tillräckligt med sot. Detta samlas ihop genom att försiktigt borsta sotet från väggarna på kammaren ned på pappersark. Från pappersarken är det sedan lätt att hålla ned sotet i glasbägare.

## Extraktion och provpreparering

Sotet fördelas i två bägare per delgrupp. I den ena bägaren skall sotet blandas med toluen och i den andra med hexan. Anledningen till att man använder hexan som lösningsmedel är att det inte blockerar ljus i UV området vilket är nödvändigt för att kunna göra absorptionsspektroskopi. De båda bägarna placeras på varsin värmeplatta med magnetomrörare i ca 20 min. Efter detta skall sotet filtreras bort från respektive lösning. I lösningsmedlen finns det nu förhoppningsvis  $C_{60}$ . Lösningen med toluen skall dunstas in på ett IR-genomskinligt substrat av KBr. Det är absolut nödvändigt att man använder handskar när man hanterar KBr substraten, eftersom KBr är ett salt som mycket lätt tar upp vatten och förstörs. KBr substratet placeras på ett filterpapper i en petriskål, som sedan sätts på värmeplattan. Genom att sakta droppa toluenlösningen på substratet och låta toluenet förångas mellan varje droppe får man ett lager av  $C_{60}$  på substratet. Försök att få ett så jämnt lager som

möjligt och undvik att allt  $C_{60}$  hamnar ute vid kanterna. Lösningen med hexan skall hållas ned i en kyvett av kvarts. En kyvett skall också fyllas med rent hexan för att användas som referens vid mätningen.

### Absorptionsmätning

Två olika apparater används för registrering av spektra. För mätning i UV och synliga området placeras kyvetterna med enbart hexan och hexan/ $C_{60}$  i varsin kyvetthållare. Våglängdsområdet som skall studeras ställs in. Se till att pennan är i ordning och nedfärd. Notera skala och anteckna på papperet var mätningen börjar. Vid mätning i IR området skall KBr substratet monteras i en speciell hållare som sedan placeras i IR-spektrofotometern.

### Utvärdering av spektra

Ur varje topp i ett spektrum kan man få information genom att studera dess läge, höjd samt bredd/form. Tänk dock på att instrumentets känslighet, noggrannhet och upplösning kan påverka spektrets utseende. För att kunna göra en riktig analys måste man också avgöra om alla toppar kommer från provet eller om de orsakats av någon bakgrundsstörning.

Nedan följer en vägledning till hur ni kan utvärdera era spektra. Frågorna diskuterar ni inom gruppen och med handledaren.

Vi börjar med att studera topparnas lägen. Bestäm våglängd/vågta/energi för topparna.

UV:

IR:

Hur stämmer dessa med de värden som anges i den bifogade artikeln?

Kommer alla topparna från  $C_{60}$ ?

Vilka excitationprocesser ger upphov till absorptionerna?

Vilken information kan topparnas höjder ge?

Vilken bredd har topparna, och vad orsakas denna av?



# The infrared and ultraviolet absorption spectra of laboratory-produced carbon dust: evidence for the presence of the C<sub>60</sub> molecule

W. Krätschmer<sup>a</sup>, K. Fostiropoulos<sup>a</sup> and Donald R. Huffman<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Max-Planck-Institut für Kernphysik, P.O. Box 103980, D-6900 Heidelberg, Federal Republic of Germany

<sup>b</sup> Department of Physics, University of Arizona, Tucson, AZ 85721, USA

Received 1 May 1990

In carbon smoke samples prepared from vaporized graphite at elevated quenching gas pressures (e.g. > 100 Torr He) new absorption features have been observed in the infrared (the strongest at 1429, 1183, 577, and 528 cm<sup>-1</sup>). Broader features also have been observed in the ultraviolet (the strongest at 340, 270, and 220 nm). By studying <sup>13</sup>C-enriched samples we have shown that the infrared absorptions are produced by large, pure carbon molecules. The evidence supports the idea that the features are produced by the icosahedral C<sub>60</sub> molecule.

## 1. Introduction

The C<sub>60</sub> molecule was discovered as a peak in the mass spectra of quenched carbon vapor [1,2]. In order to explain the stability of this molecule, Kroto et al. [2] proposed the highly symmetric soccer-ball-like molecular shape, coined Buckminsterfullerene (a truncated icosahedron with point group I<sub>h</sub>). Because of its unusually high symmetry C<sub>60</sub> is expected to have only four infrared active vibrational modes (of species T<sub>1u</sub>) which calculations have shown are expected to occur at about 1600 ± 200, 1300 ± 200, 630 ± 100, and 500 ± 50 cm<sup>-1</sup> [3-6], the spread indicating the author-to-author variation in the calculated line positions. The presence of strong electronic transitions at 260 nm and shorter wavelengths has also been predicted [7]. Several authors have commented on the importance of producing enough C<sub>60</sub> for carrying out absorption spectroscopy, but so far the only known absorption feature is a weak electronic transition detected by depletion spectroscopy at 386 nm [8]. In order to further confirm the existence of the soccer-ball-shaped molecule and to investigate its role in both interstellar and terrestrial chemistry, knowledge of its absorption spectra is vitally needed.

We have recently reported the discovery of four strong lines in the infrared and three broader features in the near ultraviolet, observed in absorption spectra of laboratory-produced carbon smoke [9]. The infrared lines have also been noticed by other investigators [10]. The aim of this communication is to report new spectroscopic results on isotopically modified samples which support the idea that the reported features in fact originate from a pure and massive carbon molecule which very likely is the soccer-ball-shaped C<sub>60</sub> molecule.

## 2. Experimental procedures and results

Carbon smoke particles were produced by evaporating graphite rods by resistive heating in a conventional glass bell jar evaporator filled with an inert quenching gas. The carbon vapor nucleates in the presence of an inert quenching gas to form smoke particles, which can be collected on substrates. In order to produce <sup>13</sup>C dust particles, we made rods from commercially available, isotopically enriched carbon powder. In making the rods the powder was compressed (at about 1 kbar) and heated (to about 1300°C) for a few minutes within a quartz-glass tube.

The smoke produced by vaporizing the rods was collected either on transparent substrates for transmission measurements or on gold-coated glass surfaces for reflection measurements. The latter method avoids the complicating interference fringes that arise from transparent substrates when spectra are taken at high resolution. It also avoids unwanted substrate absorptions. Infrared measurements were made with an FTIR spectrometer (Bruker 113V) at 2 or 0.3  $\text{cm}^{-1}$  resolution, and visible-ultraviolet measurements (in the range shortward of 600 nm) were taken with grating instrument (PE-330) at 2 nm resolution.

The spectra from carbon dust obtained from natural carbon (about 99%  $^{12}\text{C}$ ) are shown in fig. 1. At pressures of about 10 Torr, the infrared spectra consist of a featureless background which steadily rises towards shorter wavelengths. Broad humps at 1600–1200  $\text{cm}^{-1}$  and 900–500  $\text{cm}^{-1}$  are superimposed on this rise. These humps originate from stretching and

bending modes of carbon within the highly distorted graphite structure of the dust particles. Infrared features which have been observed at 1588 and 868  $\text{cm}^{-1}$  only in highly oriented single crystals of graphite [11] are absent in our spectra. In overall shape, our spectra are very similar to those published in the literature [12]. However, for samples produced at higher quenching gas pressures (100 Torr for example), we noticed four prominent peaks which emerge out of the essentially unchanged continuum, along with a number of weaker lines. Also, in the ultraviolet, new features appear which seem to be correlated with the new infrared features. The infrared spectrum obtained with 99%  $^{13}\text{C}$  at the same quenching gas pressure shows that the four strong bands, as well as a number of the weaker lines, are displaced by a constant fraction (0.9625). This value is almost precisely the square root of the ratio of the  $^{12}\text{C}$  to the  $^{13}\text{C}$  masses, as expected for pure carbon.

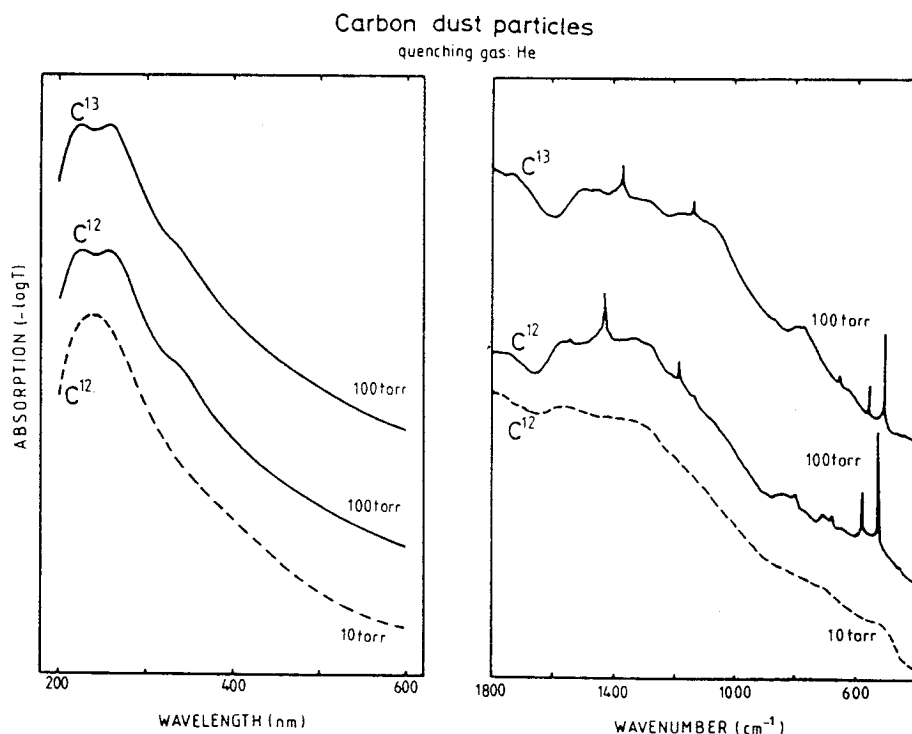


Fig. 1. The ultraviolet, visible, and infrared spectra of laboratory-produced carbon dust particles produced using different quenching gas pressures and isotopic compositions (99%  $^{12}\text{C}$  or  $^{13}\text{C}$  respectively). As an evaluation of the displacement of the infrared lines in  $^{13}\text{C}$  samples shows, the carrier of the infrared features which appear at higher quenching gas pressures must be a pure carbon molecule. For clarity, the spectra are vertically displaced.

Table 1

The infrared line positions (rounded to full wavenumbers) and integrated strength of lines which show similar frequency ratios in  $^{12}\text{C}$  and  $^{13}\text{C}$  dust samples. For the weaker features, this list is not complete

Obs. freq. 99% $^{12}\text{C}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Obs. freq. 99% $^{13}\text{C}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Relative intensity	Width 99% $^{12}\text{C}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Width 90% $^{13}\text{C}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
1429	1375	100	9.2	15.8
1183	1138	20	4.6	6.2
796	765	4		
675	649	6		
643	619	3		
577	556	20	3.3	4.0
565	545	3		
536	516	4		
528	508	70	3.0	3.5

This is strong evidence that the line carriers in our spectra are pure carbon molecules. Table 1 lists the observed IR line positions for the 99%  $^{12}\text{C}$  and  $^{13}\text{C}$  cases.

The UV spectra for 100 Torr quenching gas pressure and different isotopic compositions remain essentially unchanged. The extra features maintain their positions at 340, 270, and 220 nm (fig. 1). It was observed that the three ultraviolet features and the four infrared lines always appear together and form a characteristic pattern which is not intensity correlated with the background continuum. Thus the infrared and ultraviolet features both appear to originate from a new carbon species which is formed at higher gas pressures along with the dust which produces the continuum. The appearance of new spectral features in our experiments as the quenching gas pressure is increased is reminiscent of the appearance of the strong  $\text{C}_{60}$  peak in the mass spectra of the previous experiments [2] when the vaporizing laser pulse was timed to occur at the maximum density of the He quenching gas pulse.

Infrared spectroscopy performed at  $0.3\text{ cm}^{-1}$  resolution on 90%  $^{13}\text{C}$  samples displayed an increased line width for all the four main features but no essential change in the line shapes. Table 1 lists the observed widths. For a light carbon molecule one would expect line broadening caused by the various possible isotopic modifications (isotopomers) of the molecule. Instead we noted that the increase in line-width (e.g. for the  $528\text{ cm}^{-1}$  feature) is rather lim-

ited. It thus appears from these data that the carrier of the infrared features is a quite large molecule or group of large molecules.

In addition to the four strong infrared bands, table 1 lists five weak bands which also show the isotope shifts expected of pure carbon. There may also be more weaker bands. It is possible that these may also arise from the same  $\text{C}_{60}$  molecule, but with its symmetry disturbed by the carbon impurity mass present in approximately 1% abundance. The disturbed symmetry may be causing some disallowed modes to become observable. Other symmetry distortions may occur by interaction of  $\text{C}_{60}$  with the carbon grains. One may also speculate on the possibility that these additional bands are from the  $\text{C}_{70}$  molecule, which appears to a lesser extent in the mass spectra under conditions that produce a strong  $\text{C}_{60}$  peak [2].

In a search of the spectral range from about  $100$  to  $5000\text{ cm}^{-1}$ , as well as in the near infrared and visible, we detected no other features. Based on the ratio of absorption strengths in the infrared lines to the infrared continuum one can estimate that the abundance of the  $\text{C}_{60}$  molecule is of the order of 1% of the total sample.

### 3. Conclusions

Correlated absorption features in the ultraviolet and in the infrared, which were recently reported for the first time in our previous work, appear to be caused by pure carbon in view of the isotope shift observed in the infrared spectra. The number of strong bands in the vibrational region of the infrared is four, which agrees in number with that predicted by the symmetry of the soccer-ball-shaped  $\text{C}_{60}$  molecule. Vibrational frequencies noted in this paper are also in acceptable agreement with published theoretical values. The ultraviolet features are in rough agreement with the expected absorption frequencies of the same  $\text{C}_{60}$  molecule. We also note a qualitative correspondence between the high quenching gas pressure required to produce our newly observed bands and the high entraining gas pressure and relatively long clustering times involved in the previous mass spectrometric works. For these reasons we believe we have produced the first reported sample of Buckminsterfullerene in sufficient quantities for

doing infrared and ultraviolet absorption spectroscopy. For future studies of the properties of  $C_{60}$  it may be possible to extract bulk quantities of this molecule from smoke samples.

#### Acknowledgement

We gratefully acknowledge the assistance of Mr. Bernd Wagner. One of us (DRH) expresses appreciation to the Alexander von Humboldt Stiftung for support in the form of a Senior US Scientist Award during the early part of this work.

#### References

- [1] E.A. Rohlfing, D.M. Cox and A. Kaldor, *J. Chem. Phys.* 81 (1984) 3322.
- [2] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl and R.E. Smalley, *Nature* 318 (1985) 162.
- [3] D.E. Weeks and W.G. Harter, *J. Chem. Phys.* 90 (1989) 4744.
- [4] R.E. Stanton and M.D. Newton, *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 2141.
- [5] S.J. Cyvin, E. Brendsdal, B.N. Cyvin and J. Bruhvoll, *Chem. Phys. Letters* 143 (1988) 377.
- [6] Z.C. Wu, D.A. Jelski and T.F. George, *Chem. Phys. Letters* 137 (1987) 291.
- [7] S. Larsson, A. Volosov and A. Rosén, *Chem. Phys. Letters* 137 (1987) 501.
- [8] J.R. Heath, R.F. Curl and R.E. Smalley, *J. Chem. Phys.* 87 (1987) 4236.
- [9] W. Krätschmer, K. Fostiropoulos and D.R. Huffman, in: *Dusty objects in the universe*, eds. E. Bussoletti and A.A. Vittone (Kluwer, Dordrecht, 1990), in press.
- [10] J. Hare, private communication (1990).
- [11] R.J. Nemanich, G. Lucovsky and S.A. Solin, *Solid State Commun.* 23 (1977) 117.
- [12] E. Bussoletti, L. Colangeli and V. Orfino, in: *Experiments on cosmic dust analogues*, eds. E. Bussoletti, C. Fusco and G. Longo (Kluwer, Dordrecht, 1988) p. 63.

# A Paper-Pattern System for the Construction of Fullerene Molecular Models

John M. Beaton

The Upjohn Company, Kalamazoo, MI 49001

The spheroidal structure of  $C_{60}$  (Buckminsterfullerene), isolated in quantity in 1990 (1), was predicted in 1985 (2) and confirmed by X-ray crystallography even more recently (3). The ellipsoidal structure of the less abundant  $C_{70}$  was established spectroscopically (4) showing the expected five resonances in the  $^{13}C$ -NMR spectrum. Advances in this field are prompting frequent reviews (5, 6)

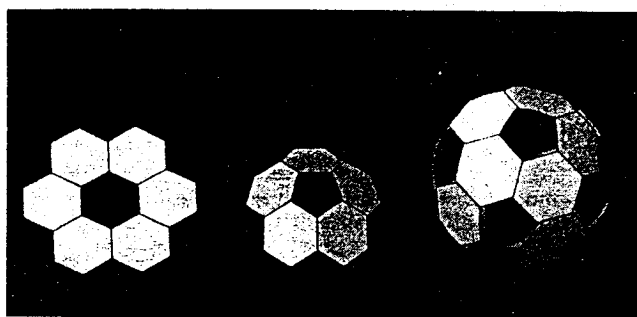


Figure 1. Photograph of a cutout ring of six paper hexagons, overlapped and glued to form a nonplanar ring with a pentagonal hole, and an assembled model of  $C_{60}$ .

and new members of the fullerene family (homologs of  $C_{60}$ ) are being isolated and characterized (7). The visualization of possible structures for the reported  $C_{76}$ ,  $C_{84}$ ,  $C_{90}$ ,  $C_{94}$ , and other homologs is logically approached through the construction of symmetrical molecular models. Conventional ball-and-stick models as well as computer simulations have been used in the scientific literature and the popular press to illustrate the interesting fullerene geometry.

Conventional models focus on individual atoms of different elements with various types of bonding. Fullerene structures consist of only rings of carbon atoms with uniform interatomic bonding, so modelling can be simplified if the units are reduced to hexagons and pentagons. Although  $C_{60}$  is described as having 20 hexagonal rings and 12 pentagonal rings, there is redundancy here.  $C_{60}$  can be viewed as 12 pentagons evenly distributed on the surface of a sphere, each connected to its five nearest neighbors by a bridge bond. This bridging generates the 20 hexagons. A more useful way to look at  $C_{60}$  is to focus on an array of 20 fused hexagons on the surface of a sphere with 12 pentagonal holes among them. All fullerenes have 12 pentagonal rings (8) and the symmetry can be analyzed more easily if these are distinctively marked relative to the arbitrary number of hexagons in the surrounding pattern. This is easily done if the hexagons are solid and the pentagons are holes.

An inexpensive and convenient material of construction is hexagonally marked paper. If a cluster of seven hexagons is cut radially and the middle hexagon excised, the resulting flat ring of six hexagons (Fig. 1) can be reduced by overlap of hexagons adjacent to the radial cut to give a cup-shaped ring of five hexagons. Glue or doubled-coated tape secures the structure. Twelve such cups arranged so that each overlaps with its five nearest neighbors gives a model of  $C_{60}$ . A more practical way to generate the structure is from an extended planar array on hexagonal paper with appropriately placed hexagonal holes (Fig. 2). By simply overlapping neighboring hexagons around the hexagonal holes, these are reduced to pentagonal holes and the truncated icosahedral structure of  $C_{60}$  appears (Fig. 1). A

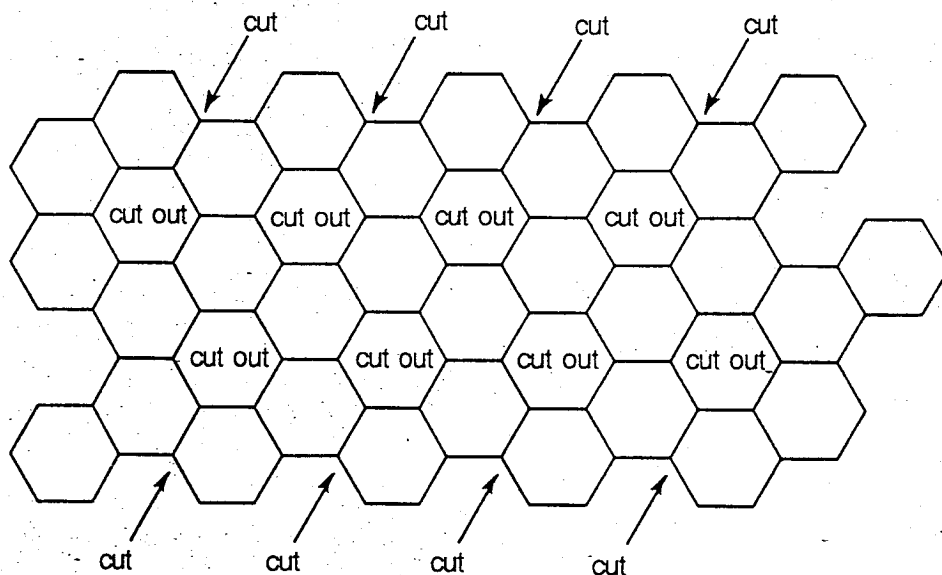


Figure 2. Cutout pattern for construction of  $C_{60}$  model.

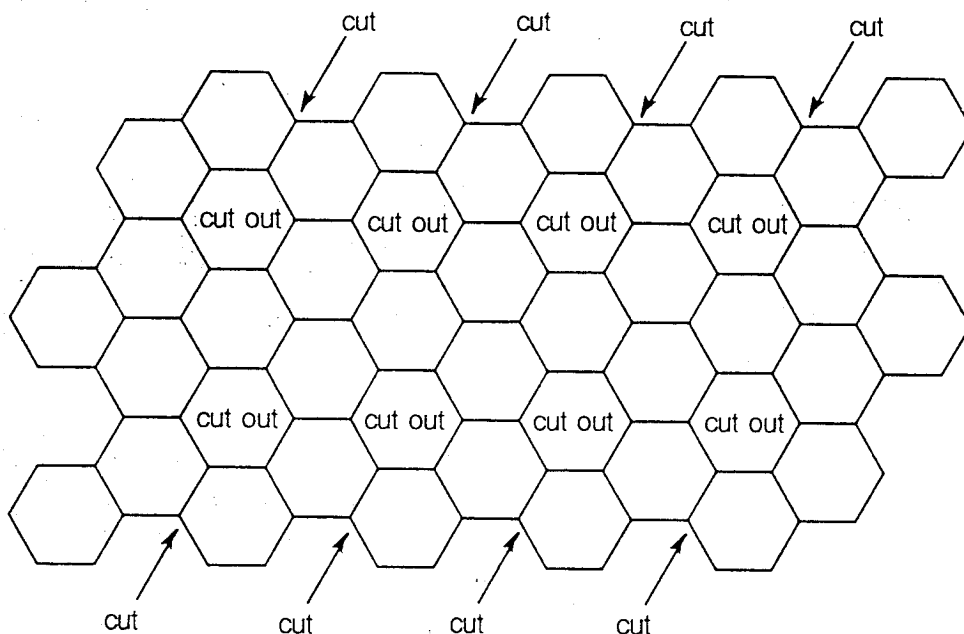


Figure 3. Cutout pattern for construction of  $C_{70}$  model.

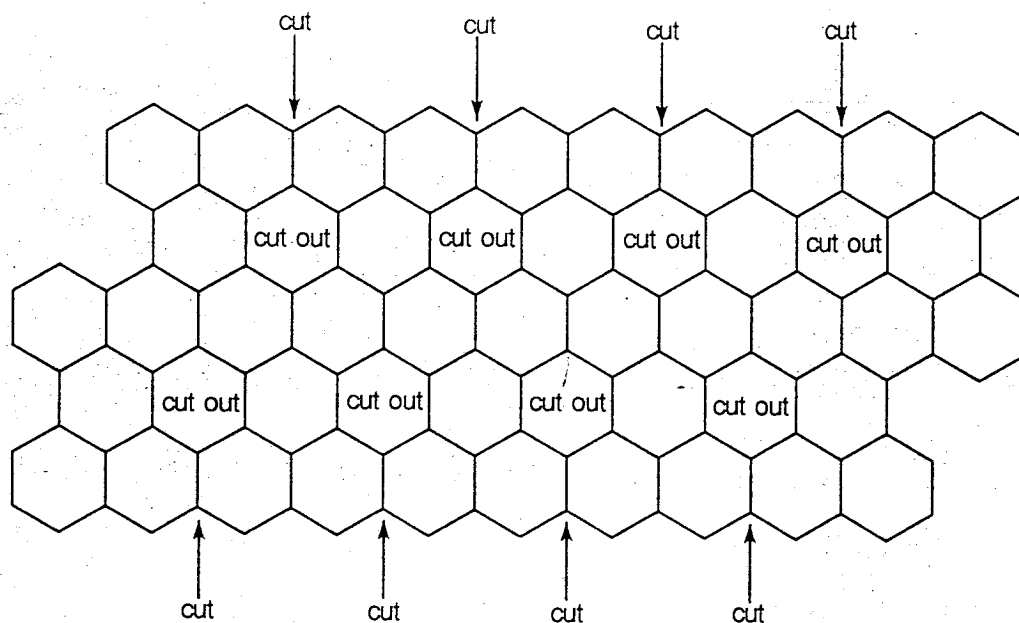


Figure 4. Cutout pattern for the most symmetrical of several isomeric models of  $C_{80}$ .

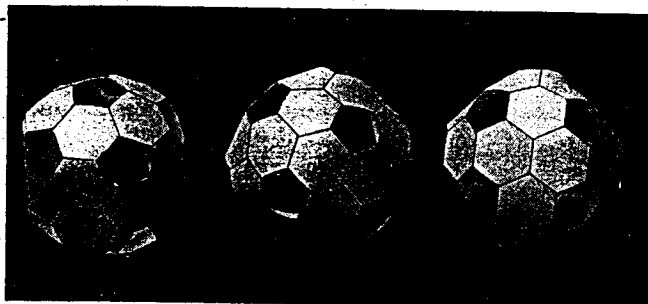


Figure 5. Photograph of assembled models of  $C_{70}$ ,  $C_{80}$ , and  $C_{76}$ .

small modification of this pattern that involves inserting five more hexagons, generates a pattern for  $C_{70}$  (Fig. 3). Separation of the holes by a group of three hexagons instead of a single hexagon generates a symmetrical pattern (Fig. 4) that in turn produces a symmetrical model for one of at least four reasonable structures for  $C_{80}$  (Fig. 5).

Paper patterns and derived models for a large number of fullerenes including structural isomers and chiral pairs have been generated. The pattern shown in Figure 6 leads to an almost spherical model for  $C_{76}$  (Fig. 5). Analysis of this model reveals its point group to be  $T_d$ . Such a structure would be expected to show five resonances in the  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum with intensities in the ratio 4:12:12:24:24. This is not in agreement with the data very recently published (9) showing that a purified sample of  $C_{76}$  prepared

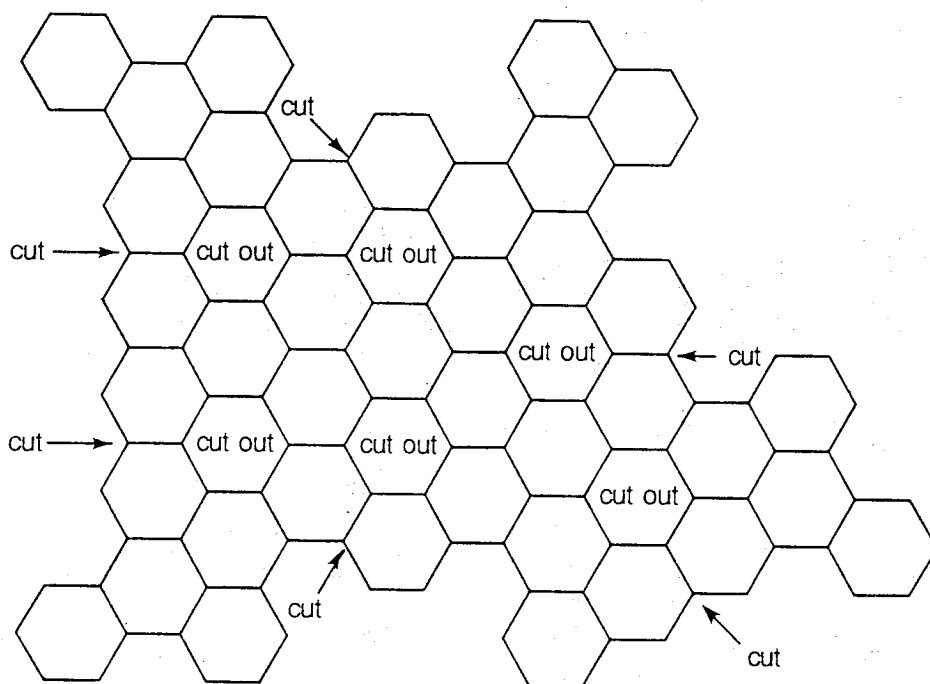


Figure 6. Cutout pattern for construction of a  $C_{76}$  model with  $T_d$  symmetry.

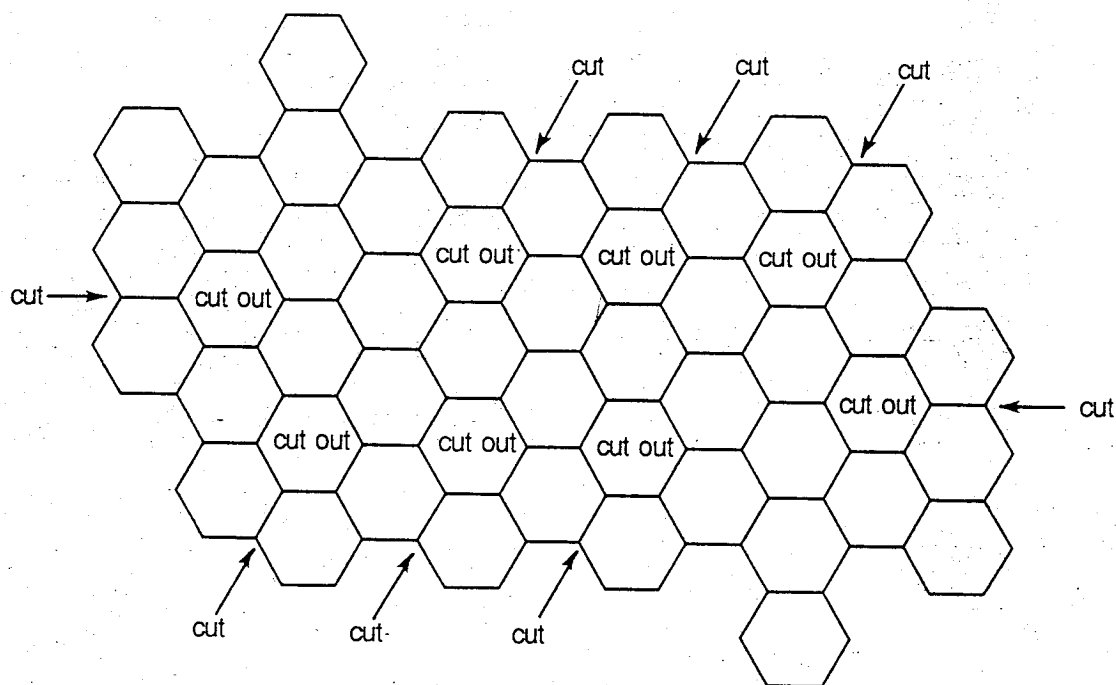


Figure 7. Cutout pattern for construction of a  $C_{76}$  model with  $D_2$  symmetry.

as previously (7) exhibits 19 resonances of near-equal intensity, compatible only with a chiral structure of  $D_2$  symmetry. Among several depictions of this novel structure (9) is a photograph of an enantiomeric pair of  $C_{76}$  models constructed from paper hexagons and pentagons. One enantiomer is conveniently represented by the planar paper-pattern shown in Figure 7.

#### Literature Cited

1. Krätschmer, W.; Lamb, L. D.; Fostiropoulos, K.; Huffman, D. R. *Nature* 1990, 347, 354.

2. Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. *Nature* 1985, 318, 162.

3. Hawkins, J. M.; Meyer, A.; Lewis, T. A.; Loren, S.; Hollander, S. R. *Science* 1991, 252, 312.

4. Ajie, H.; Alvarez, M. M.; Anz, S. J.; Beck, R. D.; Diederich, F.; Fostiropoulos, K.; Huffman, D. R.; Krätschmer, W.; Rubin, Y.; Schriver, K. E.; Sensharma, D.; Whetten, R. L. *J. Phys. Chem.* 1990, 94, 8630.

5. Stoddart, J. F. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, 30, 70.

6. Diederich, F.; Whetten, R. L. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, 30, 678.

7. Diederich, F.; Ettl, R.; Rubin, Y.; Whetten, R. L.; Beck, R.; Alvarez, M.; Anz, S.; Sensharma, D.; Wudl, F.; Khemani, K. C.; Koch, A. *Science* 1991, 252, 548.

8. Kroto, H. W. *Nature* 1987, 329, 529.

9. Ettl, R.; Chao, I.; Diederich, F.; Whetten, R. L. *Nature* 1991, 353, 149.

# UTVÄRDERING LAB. A60 I KVANTFYSIK F3/Kf3

Ringa in!

- |  |     |       |        |
|--|-----|-------|--------|
| 1. Följer Du föreläsningarna i kvantfysik                                | Ja  | Nej   |        |
| 2. Hade Du läst igenom Lab-PM när Du kom hit                             | Ja  | Nej   |        |
| 3. Läste Du motsvarande avsnitt i kursboken                              | Ja  | Nej   |        |
| 4. Hur var Lab-PM  | Bra | Medel | Dåligt |
| 5. Hur var den laborativa delen  | Bra | Medel | Dålig  |
| 6. Hur var handledaren   | Bra | Medel | Dålig  |
| 7. Tycker Du laborationen belyser ett väsentligt avsnitt i kvantfysiken? | Ja  | Nej   |        |
| 8. Övriga synpunkter.....  |     |       |        |