

T1532

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ †

FULLERENLERİN YAPISINA Si VE Ge KATKILANMASI

1532

Mükremin YILMAZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
MERKEZ KÜTÜPHANESİ

2003

FULLERENLERİN YAPISINA Si VE Ge KATKILANMASI

Mükremin YILMAZ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI**

Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi tarafından
2002.0121.05 no'lu yüksek lisans tez projesi kapsamında desteklenmiştir.

2003

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FULLERENLERİN YAPISINA Si ve Ge KATKILANMASI

Mükremin YILMAZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

Bu tez 19.6.2003 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından *doksan beş* (95) not takdir edilerek oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Bülent ULUĞ (Danışman)

Prof. Dr. Narin ÜNAL

Prof. Dr. Orhan GÖLBAŞI

B. Uluğ
N. Ünal
O. Gölbaşı

ÖZET

FULLERENLERİN YAPISINA Si VE Ge KATKILANMASI

Mükremin YILMAZ

Yüksek Lisans Tezi Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Bülent ULUĞ

2003, 34 Sayfa

Bu çalışmada, ark-deşarj yöntemi kullanarak Si ve Ge katkılı heterofullerenlerin üretimi amaçlanmış ve bu amaca yönelik bir deney düzeneği geliştirilmiştir.

Katkılı fullerenleri elde etmek için çapı 3 mm, uzunluğu 60 mm olan karbon çubuklar kullanılmıştır. Çubuklara açılan 1,5 mm çapındaki delikler Si veya Ge tozlarıyla doldurulmuştur. Grafit çubuklar üzerlerinden ~80 A akım geçirilerek ~100 torr He atmosferinde buharlaştırılmış ve fullerenleri içeren kurum elde edilmiştir.

Fullerenler karbon kurumu içerisinde CS_2 ve toluenle yıkanarak ayrıştırılmıştır. Ge katkılı örneğin FTIR ve kütle spektrumları, olası bazı Ge katkılı fullerenlerin yanı sıra C_{60} ve C_{70} 'inde etkin olarak üretildiğini göstermektedir. Diğer yandan, Si katkılı örneğin kütle spektrumunda ise Si katkılı fullerenlerden kaynaklandığı düşünülen bir dizi pikler gözlenmiştir. Daha kesin sonuçlar için örneklerin NMR analizlerine ihtiyaç vardır ve bunların mevcut verilerle birlikte yorumlanması gerekmektedir.

ANAHTAR SÖZCÜKLER: Fulleren, Si Heterofulleren, Ge Heterofulleren.

JÜRİ: Prof. Dr. Bülent ULUĞ (Danışman)

Prof. Dr. Narin ÜNAL

Prof. Dr. Orhan GÖLBAŞI

ABSTRACT

SUBSTITUTING Si AND Ge INTO FULLERENE CAGE

Mükremin YILMAZ

M. Sc. in Physics

Adviser: Prof. Dr. Bülent ULUĞ

2002, 34 Pages

In this work, the production of Si or Ge substituted heterofullerenes using arc-discharge method was aimed and for this purposes an experimental setup was designed.

The graphite rods 3 mm in diameter, 60 mm in length were used to produce doped fullerenes. The holes drilled in rods 1.5 mm in diameter were filled with Si or Ge powders. The graphite rods were vaporized by ~80 A current passed trough in ~100 torr He atmosphere and the fullerenes consisted soot was obtained.

Fullerenes were extracted from the soot by washing it with CS₂ and toluene. FTIR and mass spectra of Ge added samples reveal that C₆₀ and C₇₀ were effectively produced beside some possible Ge doped fullerenes. On the other hand, a series of peaks which possibly result from Si doped fullerenes are determined in mass spectra of Si added samples. For farther conclusion, NMR analyses of the samples are required and need to be considered together with the existing data.

KEY WORDS : Fullerene, Si Heterofullerene, Ge Heterofullerene.

COMMITTEE : Prof. Dr. Bülent ULUĞ (Adviser)

Prof. Dr. Narin ÜNAL

Prof. Dr. Orhan GÖLBAŞI

ÖNSÖZ

Fullerenler, 1985'deki keşiflerinden ve 1990'da bol miktarda üretilmelerinden sonra kendine özgü molekül yapıları nedeniyle büyük ilgi çekmeye başlamıştır. Ayrıca, kristal içerisinde ve ince filimde, moleküler özelliklerini korurken optik ve elektriksel özelliklerinin yarı iletken benzeri davranışlar sergilediği gözlenmiştir. Katkılanmış fullerenlerin elektronik özellikleri yarı iletken, iletken yada süperiletken olarak ayarlanabilmektedir. Bu sıradışı özellikleri nedeniyle temelde fullerenlerden oluşan bazı malzemelerin nano ve mikroelettronik cihazlarda, nonlinear optikte, elektrofotografik sistem ve fotolitografi alanlarında uygulamalar bulacağı düşünülmektedir. Bu çalışmada yarı iletken teknolojisinde geniş uygulamalar bulmuş Si ve Ge'un fulleren yapısına katkılanması amaçlanmıştır.

Bana bu konuda çalışma olanağı veren danışmanım Sayın Prof. Dr. Bülent ULUĞ'a, yardımlarını gördüğüm Sayın Doç. Dr. Asiye ULUĞ'a ve çalışmalar boyunca içten dostluğuyla her zaman yanımda olan Sayın Arş. Gör. Melek TUNCAY KARABULUT'a teşekkürlerimi sunarım. Bu yüksek lisans tezi, Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi tarafından 2002.0121.05 no'lu yüksek lisans tez projesi kapsamında desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	vii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL BİLGİLER.....	3
2.1. Fullerenler.....	3
2.2. Katkısız Fullerenler.....	3
2.2.1. C ₆₀ ve özellikleri.....	4
2.2.2. C ₇₀ ve özellikleri.....	5
2.2.3. Diğer katkısız fullerenler.....	7
2.3. Katkılı Fullerenler.....	7
2.3.1. Endohedralfullerenler.....	8
2.3.2. Ekzohedralfullerenler.....	10
2.3.3. Heterofullerenler.....	10
2.4. Fulleren Eldesi ve Katkılama Yöntemleri.....	12
2.4.1. Lazer sputtering metodu.....	13
2.4.2. Elektrik ark yöntemi.....	15
2.4.3. Gaz ortamında fullerenlerin katkılanması.....	17
2.4.4. İyon aşılama yöntemiyle fullerenlerin katkılanması.....	17
2.5. Fullerenlerin Ayrıştırılması ve Saflaştırılması.....	19
3. MATERYAL ve METOD.....	22
3.1. Deney Düzenegi.....	22
3.2. Deneyin Yapılışı.....	25
3.3. FTIR Ölçümleri.....	26
3.4. Kütle Spektrumu Ölçümleri.....	27

4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	28
5. SONUÇ.....	32
6. KAYNAKLAR.....	33
ÖZGEÇMİŞ.....	34

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa No
Şekil 1.1. Karbon kurumunun kütle Spektrumu.....	1
Şekil 1.2. Karbonun allotropları. a- Grafit, b- Elmas, c- Fullerenler (C_{60} , C_{70} vb.)	1
Şekil 2.1. C_{60} molekülünün a-sembolik yapısı, b-bağ yapısı.....	4
Şekil 2.2. C_{70} molekülünün sembolik yapısı.....	6
Şekil 2.3. C_{70} tek kristaline elektrik alan katkılama için hazırlanan FET'in yapısı.....	6
Şekil 2.4. Endohedral fulleren molekülünün sembolik yapısı.....	8
Şekil 2.5. $C_{60}Cl_6$ ekzohedral fulleren molekülünün şematik gösterimi.....	10
Şekil 2.6. Heterofulleren molekülünün sembolik yapısı.....	11
Şekil 2.7. Lazerle buharlaştırma yaparak fulleren üreten bir sistem.....	14
Şekil 2.8. Lazer sputtering yöntemiyle elde edilen kurumun kütle spektrumu.....	14
Şekil 2.9. Ark deşarj yöntemiyle fulleren üreten bir sistem.....	16
Şekil 2.10. C_{60} filmi büyütürken eşzamanlı olarak azot iyonu bombardımanına tutarak $N@C_{60}$ üreten bir düzenek.....	18
Şekil 2.11. Gaz deşarj yöntemiyle $N@C_{60}$ elde etmek için hazırlanmış düzenek...	18
Şekil 3.1. Deney sisteminin şematik gösterimi.....	22
Şekil 3.2. Reaksiyon kabının kesit görünümü.....	24
Şekil 4.1. Örneklerin FTIR spektrumları; a- Saf C_{60} , b- Ge katkılı örnek, c- Si katkılı örnek. (+ C_{70} 'e ait pikler).....	27
Şekil 4.2. Örneklerin kütle spektrumları; a- Si katkılı örnek, b- Ge katkılı örnek.....	28

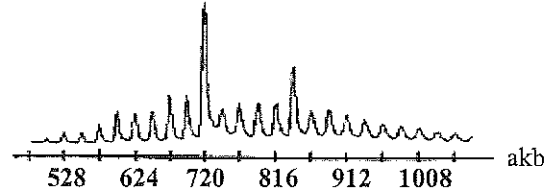
ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa No
Çizelge 2.1. Ayırıştırılmış ve saflaştırılmış metallofullerenler.....	9
Çizelge 2.2. Günümüzde elde edilebilen heterofullerenler.....	12
Çizelge 2.3. Katkılı fullerenlerin ayırıştırılmasında kullanılan kromotografik yöntemlerde; aşama sayısı, durgun faz ve hareketli faz kombinasyonlarından bazıları.....	21
Çizelge 4.1. Saf C ₆₀ , C ₇₀ ve C ₆₀ /C ₇₀ karışımının infrared piklerinin frekansları ve görelî şiddetleri.....	28

1.GİRİŞ

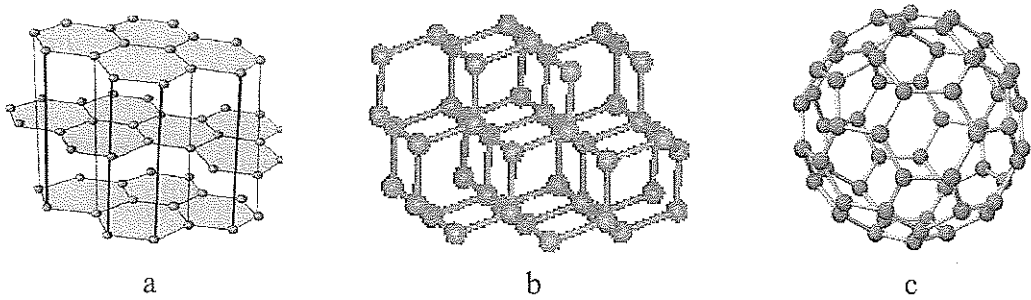
Fullerenler, karbon atomlarından oluşan kapalı kafes yapısındaki moleküllerdir. Genel formülü, n altıgenlerin sayısı olmak üzere, C_{2n+20} ile ifade edilir. Her fulleren 12 beşgen ve n altıgenden oluşur. Elmas ve grafitten sonra bu yapılar karbonun üçüncü formunu oluşturmaktadır (Taylor vd 1993).

Fullerenler, ilk kez Kroto, Smalley ve arkadaşları tarafından 1985 yılında Rice Üniversitesi'nde elde edilmiştir (Kroto 1991). He ortamında buharlaştırılan grafitten çıkan ürünlerin kütle spektrumunda, 60 ve 70 karbondan oluşan kümeler daha bol olmak üzere çift sayıda karbon içeren diğer birçok karbon kümelerine rastlanmıştır, (Şekil 1.1) (Smalley 1992).



Şekil 1.1. Karbon kurumunun kütle spektrumu

Başlangıçta yıldızlar arası ortamın spektrumundaki kaynağı belirsiz soğurum bandlarını açıklayabilmek amacıyla yapılan bu deney farklı bir sonuç vermiş ve yeni bir araştırma alanı doğmuştur. 60 ve 70 karbondan oluşan moleküllerin diğerlerine göre daha bol olması dikkat çekmiş, sonrasında yapılan incelemeler bu moleküllerin kapalı kafes yapısında olduğunu ve karbonun bilinen diğer allotroplarından farklı olduklarını göstermiştir (Şekil 1.2).



Şekil 1.2. Karbonun allotropları. a- Grafit, b- Elmas, c- Fullerenler (C_{60} , C_{70} vd.)

İlk kez Krätschmer vd (1990) elektrik deşarj yöntemiyle büyük miktarlarda C_{60} üretmeyi başarmıştır. Yöntemin kolaylığı sayesinde C_{60} ile ilgili çalışmalar hız kazanmış ve kısa zaman içerisinde C_{60} 'ın fiziksel ve kimyasal bir çok özelliği belirlenebilmiştir.

Fullerenlerin yapısı nedeniyle molekül içerisine başka atomların hapsedilip edilemeyeceği akla gelen ilk soru olmuştur. Yapılan deneyler $La@C_{60}$, $La@C_{70}$, $Y_2@C_{82}$, $U_2@C_{60}$ ve daha bir çok atom yada atom gruplarının kafes içine hapsedilebileceğini göstermiştir (Bethune vd 1993). Bu tarz fullerenler endohedral fullerenler olarak adlandırılmaktadır. Endohedral fullerenlerin simgelerinde kullanılan @ işareti, öncesinde belirtilen atomların fulleren kafesi içinde olduğunu ifade etmektedir.

Benzer şekilde katkılı fullerenler, katkılanan elementin moleküldeki yerine göre, element karbon atomunun yerine geçmişse heterofulleren, dışarıdan bağlanmışsa ekzohedral fulleren olarak adlandırılmaktadır.

Katkılanan fullerenlerin bir çok özelliği katkılanan elemente ve katkılanma şekline göre değişmektedir. Katkılanma kristal örgüye yada fulleren molekülüne olabilmektedir. Örneğin, kristal yapısına farklı elementler katkılanmış ve temelde fullerenlerden oluşan bazı malzemelerde süper iletkenlik (Schön vd 2001), ferromagnetizm (Rao vd 1994) ve nonlineer optik özellikler (Tsuboya vd 2003) gözlenmiştir. La, Y, U, Fe, Co, Ni gibi birçok element molekül yapısına katkılanarak elde edilen yapıların bazı özellikleri incelenmiştir (Liu ve Sun 2000). Günümüzde molekül yapısına katkılanmak istenen elementler arasında, yarıiletken teknolojisinde de çok önemli yere sahip olan Si ve Ge ilgi odağı haline gelmektedir. Silisyum endohedral fullerenlerin, $Si@C_n$, $n \geq 60$, Si yada SiC ile dolu karbon nanokapsüllerin ve kafes yapısında Si bulunan heterofullerenlerin kendine özgü fiziksel, elektronik ve optik özelliklere sahip olması beklenmektedir.

Bu çalışmada, Si veya Ge atomları fulleren kafesine katılarak Si veya Ge heterofullerenlerin eldesi amaçlanmıştır.

2. KURAMSAL BİLGİLER

2.1. Fullerenler

Fullerenler, karbon atomlarından oluşan kapalı kafes yapısındaki moleküllerdir. Fulleren kafesinde her bir atomun üç yakın komşusu vardır. Karbon sayısı n olmak üzere $3n/2$ tane bağ, 12'si beşgen ve kalanı altıgen olmak üzere toplam $n/2+2$ tane beşgen ve altıgen, molekül yüzeyini oluşturmaktadır. Sadece 12 beşgenden oluşan C_{20} fullerenlerin en küçük üyesidir. Fulleren moleküllerinde karbon atomları birbirlerine güçlü σ ve π bağlarıyla, kristal içerisindeki fulleren molekülleri ise birbirlerine zayıf Van Der Walls bağlarıyla bağlıdır (Aytekin 1995).

Fulleren kristalleri fulleren molekülüne göre farklılık göstermektedir. C_{60} saf kristali yüzey merkezli kübik yapıda iken C_{70} kristali hegzagonal sıkı paket yapıda olabilmektedir. Fullerenlerin oluşturduğu bu kristaller fulleridler olarak adlandırılmaktadır.

Fullerenler genel olarak katkısız ve katkılı fullerenler olmak üzere iki grupta incelenebilirler. Bölüm 2.2 ve 2.3'te bunlar ayrı ayrı ele alınacaktır.

2.2. Katkısız Fullerenler

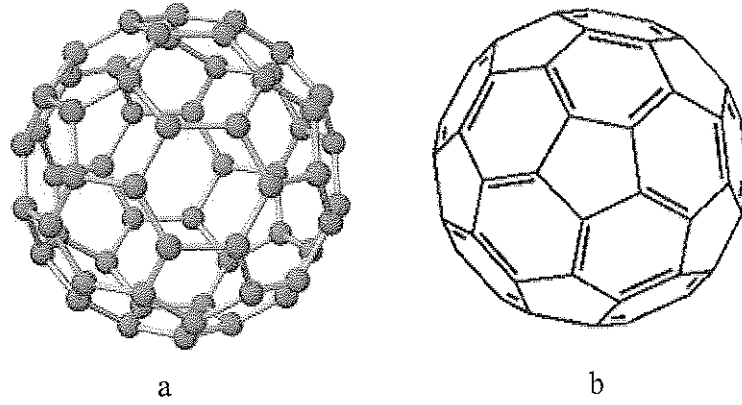
Yapısında karbondan farklı element içermeyen fullerenler bu grupta incelenmektedir. En bol elde edilen katkısız fullerenler C_{60} ve C_{70} 'tir. Bundan dolayı en çok üzerinde çalışılan fulleren molekülleri olmuşlardır. Krätschmer tarafından ilk kez büyük miktarlarda üretilmelerinden kısa bir süre sonra hemen hemen bütün fiziksel, kimyasal ve elektronik özellikleri belirlenmiştir.

En küçük katkısız fulleren C_{20} 'dir. Karbon atomu sayısı çift ve 20'den büyük olmak üzere her sayıda fulleren molekülü olması mümkündür. Nanotüpler de fullerenler arasında yoğun incelenenlerden biridir. Fakat çalışmamıza uzak oldukları için üzerinde durulmayacaktır.

2.2.1. C₆₀ ve özellikleri

C₆₀ molekülünün yapısı Şekil 2.1'deki gibidir. Fullerenler arasında en kararlı yapıya sahip olanıdır. Molekül 12 beşgen ve 20 altıgendendir oluşur. Her bir beşgenin etrafı altıgenler ile her bir altıgende 3 beşgen ve 3 altıgen ile sarılmıştır. Beşgenlerin birbirinden yalıtılmış olduğu en küçük fulleren molekülüdür.

Her karbon atomu biri çift olmak üzere 3 bağa sahiptir (Şekil 2.1.b). Çift bağların uzunluğu 1.39 Å, tek bağların uzunluğu ise 1.43 Å'dur (Krätschmer vd 1990). C₆₀ molekülü 30 tane çift 60 tane tek bağ olmak üzere toplam 90 bağa sahiptir.



Şekil 2.1. C₆₀ molekülünün a-sembolik yapısı, b-bağ yapısı

X-ışını kırınımı sonuçlarına göre molekülün çapı 7.1 Å'dur (Huffman 1991). Molekül çapı büyük olduğundan, kristal örgüde moleküller arasındaki mesafe de oldukça büyüktür. Dolayısıyla safsızlıklar moleküller arasındaki boşluklara kolayca girebilmekte ve C₆₀'ın saf kristal olarak büyütülmesini zorlaştırmaktadır. İlk kez AT&T Bell Laboratuvarında C₆₀ tek kristalinin büyütülmesi başarılmıştır (Huffman 1991). Bu çalışmaya göre C₆₀ kristali, örgü sabiti $a=10.04 \text{ \AA}$ olan yüzey merkezli kübik (fcc) yapıdadır. C₆₀ kristalinin yoğunluğu 1.7 g/cm^3 olup grafit ve elmasın yoğunluklarına göre (sırasıyla 2.3 g/cm^3 ve 3.5 g/cm^3) oldukça azdır.

Hidrostatik basınç altında C₆₀ yüksek sıkışabilirliğe sahiptir. Bu yönüyle grafitin altıgenlerine dik doğrultudaki sıkışabilirliğine benzemektedir. 20 cıgapaskal basınca kadar C₆₀ kristalinin yapısında faz geçişi gözlenmemiştir (Huffman 1991). Molekül

kafesleri birbirine temas ettiğinde kristalin sıkışabilirliğide azalmaktadır (Huffman 1991).

Optik soğurum ölçümleri ve direnç ölçümleri katı C_{60} 'ın yalıtkan olduğunu göstermektedir. Fotoemisyon ölçümlerinde ise gaz fazındaki C_{60} ile katı C_{60} 'ın spektrumlarının benzer oldukları gözlenmiştir (Huffman 1991). Sonuçlardaki bu benzerlik, gaz C_{60} molekülünün elektronik yapısının katı içerisinde de değişmediğini göstermektedir. Yine fotoemisyon sonuçlarına göre molekülün birinci iyonlaşma potansiyeli 7.6 eV'tur (Huffman 1991).

C_{60} 'ın band yapısıyla ilgili teorik çalışmalar, katı haldeki C_{60} 'ın enerji seviyelerindeki bazı genişlemelerin dışında, serbest C_{60} ile katı fazdaki C_{60} 'ın enerji seviyelerinin aynı olduğunu göstermiştir (Huffman 1991). En düşük band aralığı 1.5 eV olarak hesaplanmıştır, fakat bu aralık geçişleri yasak geçişlerdir. Bu nedenle C_{60} 'ın optik soğurum spektrumu zayıf bir yapı göstermektedir.

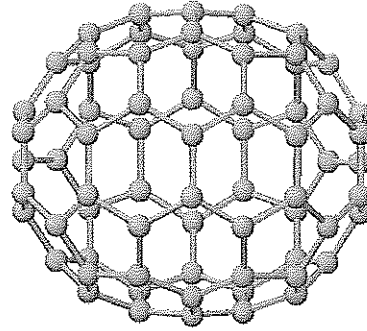
C_{60} kristali alkali metallerle katkılandığında iletken hale geçmektedir. İletim bandının yarısı doluncaya kadar katkılama miktarını artırmak iletkenliğini artırmakta, daha fazla katkılama yapıldığında iletkenliği azalarak, iletim bandı tamamen dolduğunda C_{60} kristali tekrar yalıtkan duruma geçmektedir.

Potasyum katkılanmış C_{60} kristali $T_c=18$ K kritik sıcaklığında süperiletken hale geçmektedir (Huffman 1991). Süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı rubidyum katkılanmış C_{60} kristali için 28 K ve rubidyum-talyum katkılanmış C_{60} kristali için 42.5 K olarak belirlenmiştir (Huffman 1991).

2.2.2. C_{70} ve özellikleri

C_{70} , C_{60} 'tan sonra ikinci en kararlı yapıdaki fullerendir. Molekül 70 karbon atomunun, 12 beşgen ve 25 altıgen yapıda bir araya gelmesinden oluşmaktadır. Molekülün yapısı Şekil 2.2'deki gibidir.

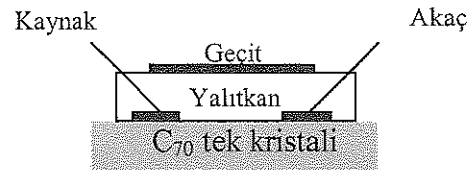
Karbon atomları C_{60} 'takine benzer şekilde tek ve çift bağlarla birbirine bağlanmaktadır. Çift bağların uzunluğu 1.41 Å, tek bağların uzunluğu ise 1.48 Å'dur. Karbon atomlarının bağlanma enerjileri 5.50 eV'tur (Aytekin 1995).



Şekil 2.2. C_{70} molekülünün sembolik yapısı

C_{70} kristali oda sıcaklığında yüzey merkezli kübik (fcc) yada hekzagonal sıkı paket (hcp) yapıda bulunmaktadır. C_{70} kristalinin örgü parametreleri hcp yapıda $a=10.602$ Å ve $c=17.263$ Å, fcc yapıda ise $a=15.01$ Å'dur (Schön vd 2001).

İletim bandındaki elektron yoğunluğu artırılarak C_{70} saf kristalinde yaklaşık 7 K'de süperiletkenlik gözlenmiştir (Schön vd 2001). C_{70} saf kristalinin iletim bandındaki elektron yoğunluğunu artırmak için FET (alan etkili transistör) kullanılmıştır. Hazırlanan FET şematik olarak Şekil 7'deki gibidir.



Şekil 2.3. C_{70} saf kristalinin iletim bandındaki elektron yoğunluğunu artırmak için hazırlanan FET'in yapısı (Schön vd 2001)

C_{70} için süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı olan 7 K'de serbest elektron yoğunluğu C_{70} molekülü başına 4 elektrondur. Teorik hesaplamalara ve fotoemiyon ölçümlerine göre C_{70} kristalinin iletim bandı 6 elektron alabilmektedir. C_{60} kristali, iletim bandının yarısı doluyken süperiletkenlik gösterirken, C_{70} tek kristalinin iletim bandının üçte ikisi

doluyken süperiletkenlik göstermesi ilginçtir. Bu durumun, C_{60} 'ın kübik C_{70} 'in ise hekzagonal kristal yapılarda bulunmalarından kaynaklandığı düşünülmektedir (Schön vd 2001).

2.2.3. Diğer katkısız fullerenler

C_{60} ve C_{70} 'ten başka çok sayıda katkısız fulleren molekülü bulunmaktadır. Bunlar arasında C_{20} , C_{28} , C_{40} , C_{50} , C_{74} , C_{76} , C_{82} , C_{84} ve C_{100} molekülleri C_{60} ve C_{70} kadar olmasada diğer katkısız fullerenlere göre daha yoğun incelenmektedir. Bu fullerenlerin elde edilmesi C_{60} ve C_{70} 'e göre çok daha zordur. Bundan dolayı bazıları karbon kurumu içerisinde klasik yöntemlerle belirlenebilirken, bazılarıda kurum içerisinde ayrıştırılarak saf olarak elde edilebilmektedir.

2.3. Katkılı Fullerenler

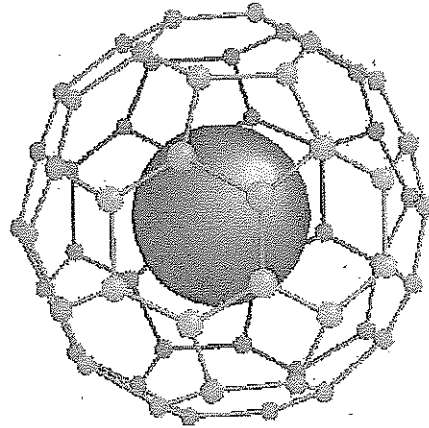
Molekül yapısında veya kristal örgüde, karbondan farklı elementlerin atomlarını içeren fullerenler bu grupta incelenebilir. Katkı atomu, kristal örgüde, fulleren molekülüne dışarıdan bağlanmış, molekül yapısına girmiş yada molekül kafesinin içerisinde olabilir.

Fullerenlerin özellikleri katkılanma şekline ve katkılanan elementin cinsine göre değişmektedir. Örneğin; C_{60} kristali yalıtkan iken alkali metallerle katkıldığında iletken olmakta, potasyum ile katkıldığında ise süperiletkenlik özelliği sergileyebilmektedir.

Molekül yapısında farklı atomlar içeren fullerenler, yabancı atomun moleküldeki yerine göre endohedral fullerenler, ekzohedral fullerenler ve heterofullerenler olarak üç ayrı şekilde adlandırılmaktadır.

2.3.1. Endohedral fullerenler

İçi boş kafes şeklindeki molekül yapısının fullerenlere özgü olduğu bilinmektedir. Peryodik cetveldeki bir çok atom kafes içindeki bu boşluğa girebilir. Bir yada birden çok atomun molekül kafesi içerisine hapsedilmesiyle oluşan fulleren molekülleri endohedral fullerenler olarak adlandırılmaktadır (Şekil 2.4). Kafes içerisindeki atom metal atomu ise bu tür fullerenlere endohedral metallofullerenler denilmektedir.



Şekil 2.4. Endohedral fulleren molekülünün sembolik yapısı

Endohedral fullerenler ilk kez, fullerenlerin keşfinden kısa bir süre sonra 1985 yılında yine aynı kişiler tarafından, sadece kütle spektrumunda belirlenebilecek kadar az miktarda elde edilmiştir (Eletsii 2000).

1991 yılında Chai ve arkadaşları makroskopik miktarlarda metallofulleren elde etmeyi başarmışlardır (Eletsii 2000). Bu çalışmada, He doldurulmuş, yüksek sıcaklıktaki tüp içerisinde, metal-grafit karışımından oluşan malzeme lazerle buharlaştırılmıştır. Daha sonra endohedral fulleren üretmek için yapılan çalışmaların sayısı hızla artmış ve gerçekleşen ilerlemeler sonucunda bazı endohedral fulleren moleküllerinin oluşturduğu kristallerin fiziksel, kimyasal ve yapısal özellikleri belirlenebilmiştir.

Günümüze kadar pek çok metal atomu fulleren kafesi içerisine hapsedilebilmiştir. Bunlara örnek olarak 3B grubu elementlerinden; Sc, Y, La, 2A grubu elementlerinden;

Ca, Sr, Ba ve alkali metallere; U, Zr, Hf verilebilir. Bunların bir kısmı uygun çözümlerle kurum içerisinde kısmen ayrıştırılmışken, bazıları da kromatografik yöntemlerle saflaştırılabilmektedir (Çizelge 2.1).

Çizelge 2.1. Ayrıştırılmış ve saflaştırılmış metallofullerenler (Liu vd 1999)

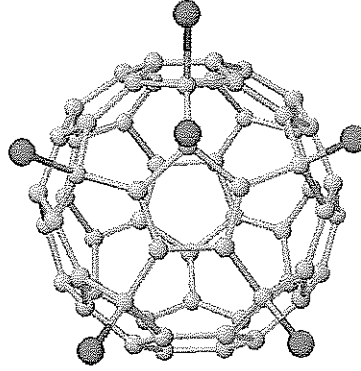
M	$M_m@C_{2n}$
III B Grubu Elementleri	$Sc_2@C_{74}$, $Sc_2@C_{76}$, $Sc_2@C_{82}$, $Sc_2@C_{84}$, $Sc_2@C_{86}$ $Y@C_{82}$ $La_2@C_{82}$, $La_2@C_{82}$
Lantanitler	$Ce@C_{82}$, $Ce_2@C_{82}$ $Pr@C_{82}$, $Pr_2@C_{82}$ $Sm@C_{74}$, $Sm@C_{82}$, $Sm@C_{84}$ $Eu@C_{74}$, $Gd@C_{82}$, $Dy@C_{82}$, $Ho_2@C_{82}$, $Er@C_{82}$, $Er_2@C_{82}$, $Tm@C_{82}$, $Yb@C_{82}$, $Yb@C_{84}$
II A Grubu Elementleri	$Ca@C_{72}$, $Ca@C_{74}$, $Ca@C_{80}$, $Ca@C_{82}$, $Ca@C_{84}$, $Ca@C_{82}$, $Sr@C_{80}$, $Sr@C_{82}$, $Sr@C_{84}$, $Ba@C_{80}$, $Ba@C_{84}$

Endohedral fullerenlerin katılanmamış fullerenlerden farklı iki temel özelliği bulunmaktadır. Birincisi, molekül kafesi içerisindeki atomun molekül merkezinde olmaması durumunda oluşan sürekli dipol momentidir ve molekül kristalinin makroskopik özellikleride bundan etkilenmektedir. Sürekli dipol momentine sahip böylesi moleküllerin etkileşme potansiyelleri küresel simetriye sahip olmamakta ve kristalleri anizotropik özellikler sergilemektedir.

İkinci özellik molekül kafesi içerisindeki atomun valans elektronlarını molekül kafesine aktarması ile ilişkilidir. Fulleren kafesinin dış yüzeyine elektron aktarılması molekülün kristal içerisinde diğer moleküllerle etkileşmesini etkilemektedir.

2.3.2. Ekzohedral fullerenler

Fulleren molekülüne dışardan farklı atom veya atom gruplarının bağlanması ile oluşan moleküller ekzohedral fullerenler olarak adlandırılmaktadır. Şekil 2.5'te $C_{60}Cl_6$ ekzohedral fulleren molekülü şematik olarak görülmektedir.



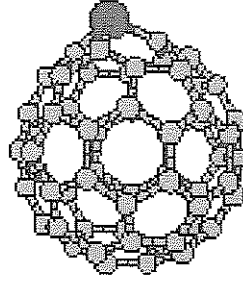
Şekil 2.5. $C_{60}Cl_6$ ekzohedral fulleren molekülünün şematik gösterimi

Fullerenlerin kimyasal özellikleri ile ekzohedral fullerenler yakından ilişkilidirler. Kimyasal yöntemlerle fullerenlere yeni atom yada atom grupları eklendiğinde oluşan yeni molekül bir ekzohedral fulleren olmaktadır. Bundan dolayı genellikle çalışmalarda bu tarz moleküllerin gösterdikleri özellikler fullerenlerin kimyasal özellikleri olarak ele alınmaktadır.

Fullerenlerin kimyasal özellikleri ile ilgili çalışmalar genellikle fulleren molekülüne hidrojen, florin, alkil ve aril gruplarının eklenmesine odaklanmış durumdadır. Çalışmaların büyük bir çoğunluğu C_{60} ile yapılıyor ise de azda olsa C_{70} , C_{76} , C_{78} , C_{84} ve $C_{59}N$ ile de yapılmaktadır.

2.3.3. Heterofullerenler

Molekül yapısındaki bir yada birden fazla karbon atomunun farklı elementlerin atomlarıyla yer değiştirmesi sonucu oluşan fulleren molekülleri heterofullerenler olarak adlandırılmaktadır. Şekil 2.6'da heterofullerenlerin sembolik yapısı görülmektedir.



Şekil 2.6. Heterofulleren molekülünün sembolik yapısı

Bu moleküller, endohedral ve ekzohedral fullerenlerden sonra gözlenen üçüncü tip katkı fullerenlerdir. Heterofullerenler, moleküldeki farklı atomun cinsine, sayısına yada yerine göre molekülün elektronik yapısının ayarlanabilmesine olanak sağlayacağından, ayrıca ilgi çekmektedir.

Geçen on yıl içerisinde heterofulleren üretmeye yönelik çalışmalarda büyük ilerlemeler sağlanmıştır. İlk heterofulleren molekülleri, $C_{59}B$ ve $C_{58}B_2$, 1991 yılında Smalley ve arkadaşları tarafından elde edilmiştir (Reuther ve Hirsch 2000). Bu çalışmada boron katkılanmış grafit disk lazerle buharlaştırılmış ve elde edilen kurumdaki heterofullerenler Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance (FT-ICR) kütle spektrumuyla belirlenmiştir. Daha sonra Muhr ve arkadaşları tarafından $C_{59}B$ ve $C_{58}B_2$ moleküllerini makroskobik miktarlarda üretmek için ark deşarj yöntemi kullanılmıştır (Muhr 1996). Elde edilen moleküllerin kararlı olmaması nedeniyle saflaştırma ve karakterizasyon işlemleri başarılı olamamıştır.

Günümüze kadar birçok heterofulleren başarıyla üretilmiştir (Çizelge 2.2). Bunlar arasında makroskobik miktarlarda elde edilebilen sadece $C_{59}N$ yada özel adıyla aza[60]fulleren olmuştur.

Yapılan incelemelerde aza(60)fullerenlerin dimerik yapıda, $(C_{59}N)_2$, bulunduğu görülmüştür. Bugüne kadar aza(60)fulleren tek kristali elde edilememiştir. X-ışını toz difraksiyon yöntemi ile aza(60)fullerenlerin hekzagonal yapıda kristalleştiği belirlenmiştir. Ayrıca, $K_6C_{59}N$ hacim merkezli kübik yapıda kristallenmekte ve belirgin elektriksel iletkenlik göstermektedir (Reuther ve Hirsch 2000).

Çizelge 2.2. Günümüzde elde edilebilen heterofullerenler
(Chen vd 2002)

Heterofullerenler
$C_{60-x}B_x, C_{70-x}B_x$ ($x=1,2$)
$C_{59}N, C_{69}N$
$C_{58}BN$
$C_{59}O$
$C_{60-x}Si_x$
$C_{59}P, C_{69}P$
$C_{59}Ge, C_{59}As, C_{69}As$
$C_{59}M, C_{69}M$ ($M=Pt, Fe, Co,$ Ni, Rh, Ir)

Aza(60)fulleren üretmede, deney sonucunda elde edilen ürünleri ayrıştırmak çok zor olduğundan, diğer katkılı fullerenler için etkili sonuç veren ark deşarj yöntemi tercih edilmemektedir. Aza(60)fullerenlerin üretilmesinde daha önceden üretilmiş fullerenlerin kimyasal yollarla başkalaştırılması yöntemi kullanılmaktadır (Reuther ve Hirsch 2000).

2.4. Fulleren Eldesi ve Katkılama Yöntemleri

Fulleren elde etme yöntemleri başlangıç malzemesine göre birincisi grafitin diğeri ise hidrokarbonların kullanıldığı yöntemler olmak üzere iki grupta incelenebilir.

Birinci yöntemde grafit, asal gaz ortamında ark, lazer yada başka bir yöntemle buharlaştırılır. Oluşan buharın yoğunlaşması ile fullerenler ve diğer karbon yapıları oluşur.

İkinci yöntemde ise hidrokarbonlardan biri lazer, fırın yada başka bir yöntemle ısıtılarak yapılarındaki hidrojen uzaklaştırılır.

Fullerenlerin katkılanması da genel olarak iki yöntemle yapılmaktadır. Birinci yöntem grafit içerisine istenilen elementin tozunu katarak fulleren üretiminde bu katkı

grafiti kullanmaktır. İkinci yol ise daha önce üretilip saflaştırılmış fullerenlere, katkılanacak elementi sonradan katmaktır.

Katkılanacak madde normalde gaz fazında ise fullerenler o maddenin yüksek sıcaklık ve basınçtaki gaz ortamında belirli bir süre tutularak katkılanma yapılmaktadır. Bu yöntemde yüksek sıcaklık, fulleren kafesinde pencere açılmasına neden olmakta ve atomların molekül içine girmesini kolaylaştırmaktadır.

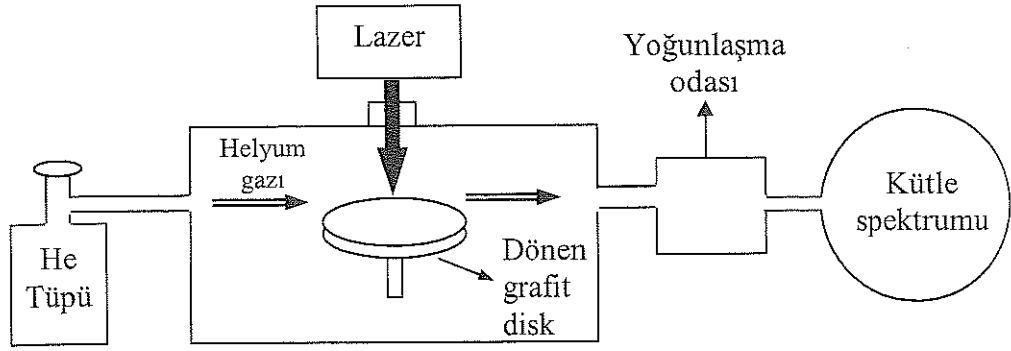
Katkılanacak madde normalde gaz fazında bulunmuyorsa, katkılanmak istenen atomlar iyonlaştırılıp hızlandırılarak fulleren kristali yada filmi bu iyonlarla bombardıman edilmektedir. İyonların enerjileri ayarlanarak, kafes içine girmeleri yada kafesteki karbon atomlarıyla yer değiştirmeleri sağlanmaktadır.

Bölümün buradan sonraki kısmında bu yöntemlerden yaygın kullanılan birkaçı daha ayrıntılı olarak incelenecektir.

2.4.1. Lazer sputtering yöntemi

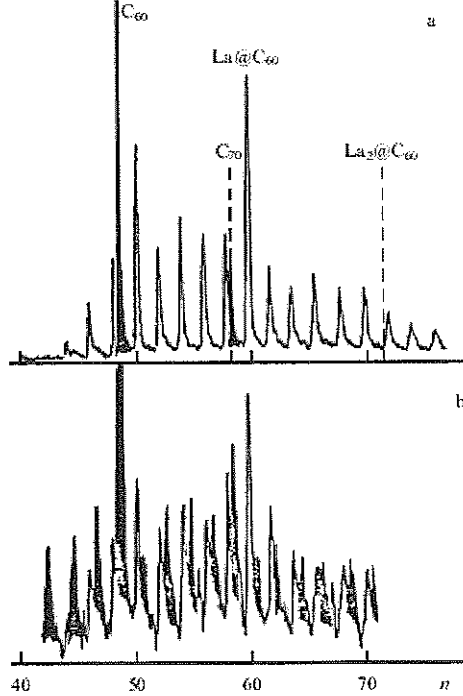
Fullerenlerin keşfi bu yöntemle gerçekleşmiştir. Yöntemde bir grafit disk orta şiddetli bir lazerle ışınlanmaktadır (Şekil 2.7). 532 nm dalgaboylu bir Nd-YAG lazeri, 30-40 mJ enerjili 5ns'lik atımlar veren ışın kaynağı olarak kullanılmaktadır. Hedef olarak kullanılan grafit disk döndürülerek yüzeydeki aşınmanın düzgün olması sağlanmaktadır. Oluşan karbon buharı daha sonra yoğunlaşarak, çok küçük bir bölümü fulleren olan karbon kümelerini oluşturmaktadır.

Bu yöntemde katkılı fulleren elde etmek için, katkılanmak istenen elementin buharının yüksek sıcaklık bölgesinde bulunması gerekmektedir. İlk deneylerde hedef olarak özel hazırlanmış LaCl_3 içeren grafit kullanılarak istenilen ortamın oluşması sağlanmıştır (Eletskii 2000).



Şekil 2.7. Lazerle buharlaştırma yaparak fulleren üreten bir sistem

Hedef yüzeyi lazerle ışınlanmış ve sonrasında ışınlanan yüzeye helyum gazı püskürtülerek yüzeydeki karbon ve lantanyum buhar karışımı süpürülmüştür. Buharın yoğunlaşmasıyla oluşan karbon kümeleri, kütle spektrum ünitesine yönlendirilmiştir. Elde edilen spektrum Şekil 2.8’de görülmektedir. Spektrumda C_{60} ve C_{70} piklerinden farklı olarak $La@C_{60}$ ve $La_2@C_{60}$ pikleride açıkça görülmektedir.



Şekil 2.8. Lazer sputtering yöntemiyle elde edilen kurumun kütle spektrumu (Eletskii 2000)

Lazer sputtering yöntemi, az miktarda ürün eldesine olanak sağladığı için katkılı fulleren üretim yöntemleri arasında yaygınlık bakımından ikinci sıradadır. Yinede bazı durumlarda bu yöntemi kullanmak daha uygun olmaktadır. Uranyum endohedral fulleren üretmek bu duruma örnek olarak verilebilir.

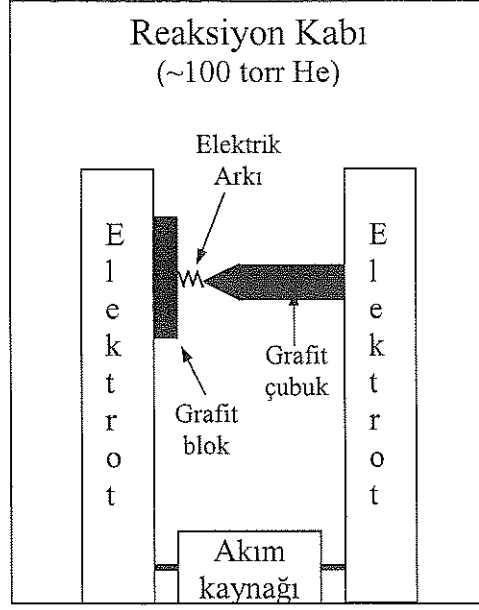
2.4.2. Elektrik ark yöntemi

Oldukça yaygın olan bu yöntem, temelde Krätchmer ve Huffman tarafından geliştirilen fulleren üretim yöntemine dayanmaktadır. Bu yöntemde, He ortamında iki grafit arasında elektrik arkı oluşturularak grafit buharlaştırılmakta ve buharın yoğunlaşmasıyla karbon kurumu oluşmaktadır (Şekil 2.9).

Bu kurumun yaklaşık yüzde yirmisini, çoğunluğu C_{60} ve C_{70} olan, fullerenler oluşturmaktadır. 1990 yılında geliştirilen bu yöntem bugüne kadar ciddi bir değişime uğramamıştır.

Katkılı fullerenleri elde etmek için katkılanmak istenen elementin buharının ark bölgesine eklenmesi yeterli olmaktadır. Oluşan katkılı fullerenler kurum içerisindeki diğer fullerenlerin yüzde birkaçını geçmemektedir (Eletskii 2000).

Ark bölgesine katkılanacak elementin buharını eklemenin en kolay yolu anod olarak metal yada bileşikleriyle katkılanmış grafit çubuk kullanmaktır. Bu yöntem ilk kez Johnson ve arkadaşları tarafından uygulanmıştır (Eletskii 2000). Grafit ve La_2O_3 tozları bağlayıcı olarak dextrine ile birlikte sıkıştırılmış ve ardından ısıtılarak çubuk üretilmiştir. Daha sonra bu yaklaşım biraz daha değiştirilerek basitleştirilmiştir. Grafit çubuk delinerek tüp şekline getirilmiş ve çubuk içerisine metal ile grafit tozu karışımı doldurulmuştur. Bu şekilde hazırlanan çubuklar Bandow ve arkadaşları tarafından $M@C_{82}$ ($M=Sc, Y, La$) endohedral fulleren içeren kurum üretmekte kullanılmıştır (Bandow vd 1993).



Şekil 2.9. Ark deşarj yöntemiyle fulleren üreten bir sistem

Elektrik ark yöntemi sayesinde ilk kez makroskopik miktarda saf La@82 elde edilebilmiştir (Eletsii 2000). Bu çalışmada 15 mm çapında 300 mm boyundaki grafit çubuğa, 270 mm derinliğinde 10 mm çapında delik açılmış ve delik, grafit tozu ve %1,6 oranında La_2O_3 ile doldurulmuştur. Çubuk $100\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 30 saat tutulmuş ve daha sonra $30\text{ }^\circ\text{C}/\text{saat}$ 'lik sıcaklık artışıyla $900\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ısıtılarak sağlamlaştırılmıştır. Sonrasında, oksijen konsantrasyonunu ve organik kalıntıları azaltmak için, $950\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta 10^{-5} torrda 30 saat bekletilmiştir. Katod olarak saf grafit çubuğun kullanıldığı deneyde ark 500 mbar He basıncında, 250 A akım geçirilerek oluşturulmuştur. Kurum içerisindeki fullerenler toluen yada karbondisülfür kullanılarak ayrıştırılmıştır.

Ark deşarj yönteminin yaygın kullanılmasını sağlayan bazı önemli avantajları vardır. Bu avantajlara örnek olarak, ihtiyaç duyulan deney elemanlarının kolay elde edilebilir olması ve deney sonucunda bol miktarda ürün elde edilebilmesi, verilebilir. Deney düzeneğinin ark sırasında aşırı ısınmasında yöntemin dezavantajlarındandır.

2.4.3. Gaz ortamında fullerenlerin katkılanması

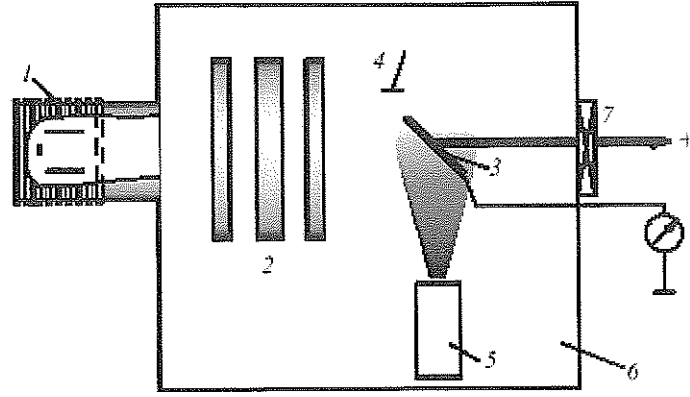
Önceden üretilmiş fullerenler yüksek sıcaklık ve basınçtaki gaz ortamında uzun süre bekletilerek katkılanabilmektedir. Bu yöntem genellikle He, Ne, Ar, Kr, Xe asal gazlarını yada CO ve CN gibi basit molekül yapısına sahip gazları içeren endohedral fullerenleri elde etmekte kullanılmaktadır (Eletskii 2000).

Endohedral fulleren üretimi için en uygun şartlar, katılmak istenen moleküle göre değişmekle beraber, 600-1000 C° sıcaklık aralığında ve birkaç bin atmosferlik basınçta oluşmaktadır. Bu yöntemle elde edilen endohedral fullerenlerin oranı %0,1'i geçmemektedir. Fakat kromatografik yöntemlerle incelemelere yetecek miktarda endohedral fulleren elde etmek mümkün olmaktadır. Yöntem birden fazla atomun fulleren kafesi içine girmesine de olanak sağlamaktadır (Eletskii 2000).

2.4.4. İyon aşılama yöntemiyle fullerenlerin katkılanması

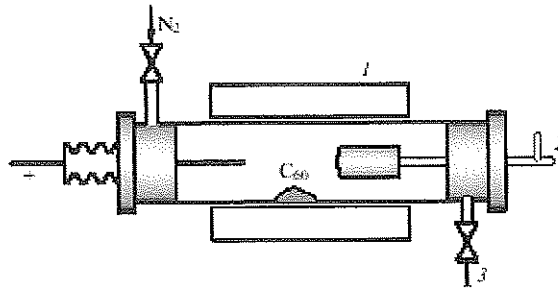
Oldukça etkili katkılama yöntemlerinden birisi de, fullerenlerin katkılanmak istenen elementin iyonlarıyla bombardıman edilmesidir. Bu yöntem yüksek kimyasal reaktiviteye sahip elementler, örneğin N, içeren endohedral moleküllerin elde edilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Eletskii 2000).

Bu yöntemle ilgili iki farklı deney düzeneği vardır. Birincisinde (Şekil.2.9) C₆₀ filmi bir bakır taban üzerine büyütülürken aynı anda azot iyonlarıyla da bombardıman edilmektedir. İyonların enerjisi, kaynak ve hedef taban arasındaki voltaj farkı değiştirilerek kontrol edilmektedir. Tipik olarak iyonların enerjisi ve oluşturduğu akımın şiddeti sırasıyla 40 eV ve 50 µA'dır. Birkaç satlık büyütme işleminden sonra filmin kalınlığı 2-4 µm olmaktadır. Sonrasında film bakır plakadan sökülerek toluende çözülür. Çözünen kısım C₆₀ ve N@C₆₀'dan oluşmaktadır.



Şekil 2.10. C_{60} filmi büyütürken eşzamanlı olarak azot iyonu bombardımanına tutarak $N@C_{60}$ üreten bir düzenek. 1-Azot iyon kaynağı, 2-Elektrostatik mercek, 3-Üzerine film büyütülecek taban, 4-Film kalınlığını ölçen cihaz, 5-Fulleren kaynağı, 6-Vakum odası, 7-Soğutma sistemi.

$N@C_{60}$ endohedral fulleren elde etmede kullanılan ikinci düzenek ise glov deşarjın kullanımına dayanmaktadır. Bu düzenek, iki elektrot ile içinden azot gazı geçen bir kuartz tüp içermektedir (Şekil 2.10). Tüpün orta kısmı, aynı zamanda da C_{60} 'ın konulduğu yer, bir ısıtıcı ile çevrelenmektedir. Elektrotlardan deşarj akımı geçerken C_{60} su soğutmalı katod üzerine yoğunlaşmaktadır. Saatler süren deşarj işleminin sonunda 10-50 mg C_{60} ile birlikte 10^{-4} - 10^{-3} mg $N@C_{60}$ katodda birikmektedir. Bu yöntemle elde edilen endohedral fulleren miktarı iyon bombardımanı ile elde edilenlere göre daha az olmaktadır. Fakat basit bir sistem olduğu için diğer sisteme göre daha çok tercih edilmektedir (Eletskii 2000).



Şekil 2.11. Gaz deşarj yöntemiyle $N@C_{60}$ elde etmek için hazırlanmış düzenek. 1-Isıtıcı, 2- Sulu soğutma sistemi, 3- Pompa bağlantı yeri

İyon aşılama yöntemi alkali metal atomları içeren endohedral fulleren üretiminde de kullanılmaktadır. Standart elektrik ark yöntemi bu amaçla kullanıldığında, alkali metallerin yüksek kimyasal aktivitelerinden kaynaklanan ciddi teknik zorluklar ortaya çıkmaktadır. Sonuçta iyon aşılama yöntemi bu çeşit molekülleri elde etmek için en uygun yöntem olarak görünmektedir.

2.5. Fullerenlerin Ayrıştırılması ve Saflaştırılması

Fullerenlerin büyük bir kısmı toluen, benzen, xilen gibi organik çözücülerde çözünmektedir (Bezmel'nitsyn vd 1998). Ayrıştırma yöntemlerinin çoğu fullerenlerin bu özelliğine dayanmaktadır. Elde edilen karbon kurumları bu çözümlerin biriyle yıkandığında fullerenlerin büyük bir kısmı çözünür. Çözünme yavaş olduğu için elde edilen çözeltinin çözgeni buharlaştırılarak kurum üzerinden tekrar tekrar geçirilir. Çözgen son olarak buharlaştırıldığında geriye değişik kristal şekillerine sahip fulleren tozları kalır. Uygulanan bu yöntem "SOXHLET yöntemi" olarak adlandırılmaktadır.

SOXHLET yöntemi kullanılarak yapılan ayrıştırma işlemi sonucunda ortaya çıkan ürün bir çok fullerenin karışımı şeklindedir. Karışımı oluşturan her bir fulleren sıvı kromatografisiyle saflaştırılabilmektedir. Katkılı fullerenler de sıvı kromatografisiyle saflaştırılabilmekte hatta farklı izomerleride ayrıştırılabilmektedir.

Katkılı fullerenlerin saflaştırılmasında temel sorun kurum içerisinde çok düşük konsantrasyonlarda bulunmalarıdır. Kromatografi işleminin tekrar tekrar uygulanması ve uygun durgun-hareketli faz ikilisinin seçilmesi ile bu sorun çözülebilmektedir.

Endohedral fullerenler genellikle sürekli dipol momentine sahip oldukları için polar çözümlerde çözünebilmektedirler. Bu özelliklerinden yararlanarak iki aşamalı kromatografik ayrıştırma ile endohedral fullerenleri saflaştırmak mümkün olmaktadır. Birinci aşamada apolar çözümler, örneğin toluen, kullanılarak C₆₀ ve C₇₀'in büyük bir kısmı uzaklaştırılmaktadır. İkinci aşamada ise CH₃OH + CS₂ (16:84 oranında) karışımı gibi polar çözümler kullanılarak endohedral fullerenler ayrıştırılmaktadır.

Katkılı fullerenlerin izomerlerini ayırmak çok daha zor olmaktadır. Kurum içerisinde çok az miktarda bulunan bu moleküller farklı molekül yapısında olup aynı kütleye sahiptirler. Bunun sonucunda da kromotogramlarında gecikme zamanları çok küçük farklılıklar göstermektedir. Ayrıca, bazı katkılı fullerenlerin kromotogramlarındaki pikleri, katkısız fullerenlerin pikleriyle neredeyse örtüşmektedir. Bu gibi sorunlar çok aşamalı kromotografi yöntemleri ile başarılı bir şekilde aşılabilmektedir (Eletskii 2000).

Katkılı fullerenlerin ayrıştırılmasında kullanılan kromatografik yöntemlerde aşama sayısı, durgun faz ve hareketli faz kombinasyonlarından bazıları Çizelge 2.3'de verilmiştir.

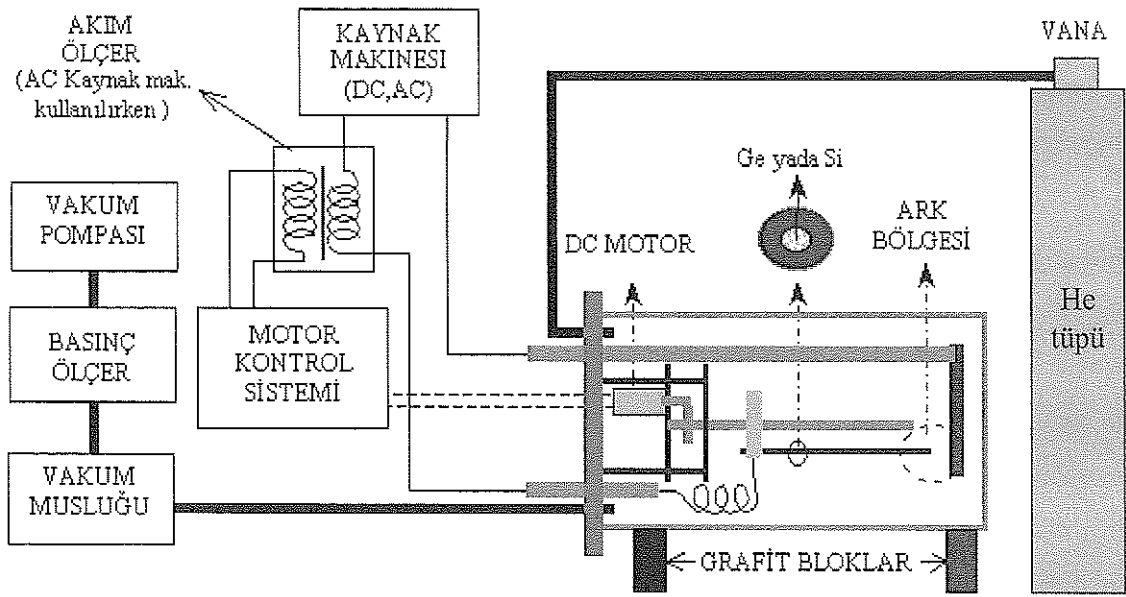
Çizelge 2.3. Katkılı fullerenlerin ayrıştırılmasında kullanılan kromatografik yöntemlerde; aşama sayısı, durgun faz ve hareketli faz kombinasyonlarından bazıları (Eletskii, A. V. 2000)

Katkılı fulleren	Aşama sayısı Durgun ve hareketli faz	Ayrıştırma yöntemi Çözgen
Sc ₂ C ₇₄ , Sc ₂ C ₈₂ , Sc ₂ C ₈₄	İki aşamalı a) polystyrene; toluene b) Buckyclutcher (Trident-Tri-DNP); toluene/hexane (50:50)	SOXHLET; CS ₂
La@C ₈₂	İki aşamalı a) Cosmosil (2-(1-pyrenil)- ethylsilylated silica); toluene b) Birinci seviyenin tekrarlanması	SOXHLET; 1,2,4 trichlorobenzene
La@C ₈₂	İki aşamalı a) polystyrene; CS ₂ , b) Buckyclutcher; toluene	SOXHLET; CS ₂
Sc ₃ @C ₈₂	Çok aşamalı polystyrene/toluene; decaline	SOXHLET; CS ₂
Pr@C ₈₂	İki aşamalı a) Cosmosil; toluene b) Buckyclutcher; toluene	SOXHLET; CS ₂ veya CS ₂ , methanol
La@C ₈₂	Tek aşamalı (p-carboxyphenyl) triphenyl- porphyrine (CPTPP)/silica gel; toluene:CS ₂ (3:1)	i) toluene; ii) pyridine

3. MATERYAL ve METOD

3.1. Deney Düzenegi

Fulleren üretimi için geliştirilen deney düzenegi Şekil 3.1'de verilmiştir. Düzenek; reaksiyon kabı, He tüpü, barometre, vakum pompası, kaynak makinesi, akım ölçer ve motor kontrol sisteminden oluşmaktadır.



Şekil 3.1. Deney sisteminin şematik gösterimi

Reaksiyon kabının iki gaz girişi bulunmaktadır. Bunlardan biri He tüpüne diğeri de vakum pompasına bağlanmıştır. Reaksiyon kabına verilen He gazının miktarı tüpteki vanayla kontrol edilmektedir. Reaksiyon sırasında, gaz akışını durdurmak ve vakum pompası tarafındaki olası gaz kaçaklarının reaksiyon kabına geçmesini önlemek amacıyla ikinci gaz girişine vakum musluğu bağlanmıştır. Böylece istenildiğinde tüm gaz giriş çıkışları kapatılabilmektedir.

Deneylerde yüksek saflıkta (Habaş, %99,999) He gazı kullanılmıştır. Gaz basıncı 100-200 torr arasında tutulmuştur. Gaz basıncını ölçmek için 5 mbar hassasiyetli bir mekanik barometre kullanılmıştır. Gaz basıncının, kritik bir etken olmasına karşın, 100-

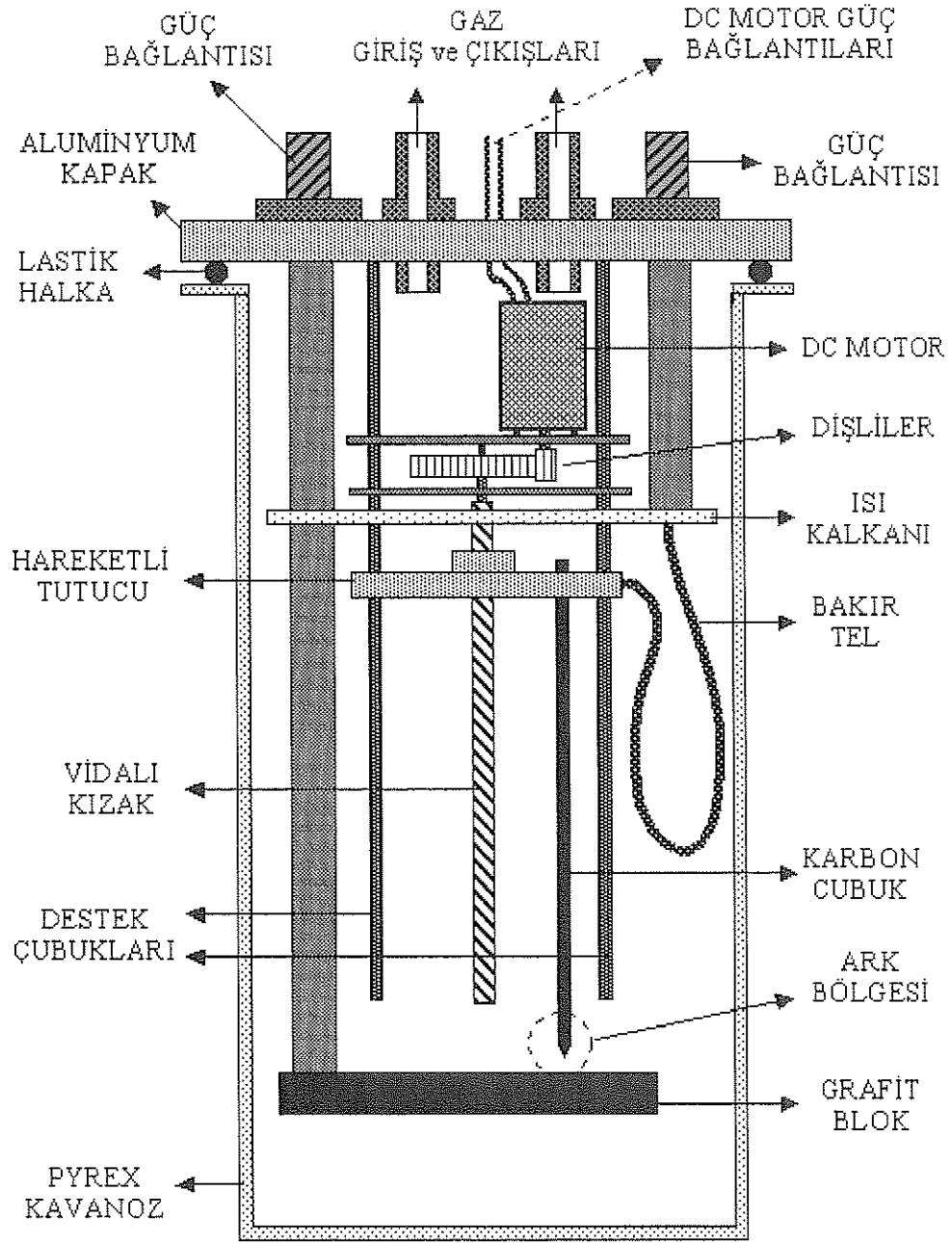
200 torr arasında olması yeterli olmaktadır. Bundan dolayı hassas bir basınç ölçme sistemine ihtiyaç duyulmamıştır.

Kesit görünümü Şekil 3.2'de verilen reaksiyon kabı; pyrex kavanoz, alüminyum kapak ve kapak üzerine tutturulmuş ark düzeneğinden oluşmaktadır. Ark düzeneğinde, bir DC motor, dişliler aracılığıyla vidalı kızağı döndürmektedir. Grafit çubuk tutucusuyla birlikte, kızağın dönme yönüne göre ileri yada geri hareket etmektedir. Böylece arkın başlaması ve düzgün devamı kontrol edilebilmektedir.

Dişli sistemi ve motor, iki krom-nikel çubukla alüminyum kapağa tutturulmuştur. Isı kalkanı kullanarak motor ve dişli sisteminin bulunduğu bölgenin aşırı ısınması önlenmiştir.

Ark için gerekli enerji AC yada DC kaynak makinelerinden sağlanmaktadır. DC kaynak makinesi kullanıldığında motor hızı ve yönü elle ayarlanmaktadır. AC kaynak makinesi kullanıldığında, geçen akım iki sarımlı bir sistem aracılığıyla ölçülmekte ve veriler motor kontrol sisteminde referans olarak kullanılmaktadır. Sistem çalıştırıldığında, motor grafit çubuğu ilerletmekte ve grafit çubuk üzerinden belirli bir akım geçmektedir. Ölçülen akım, önceden motor kontrol sisteminde belirlenen değerin üzerine çıktığında, motor kontrol sistemi motorun dönüş yönünü değiştirerek çubuk ile grafit blok arasındaki mesafenin artmasını sağlamakta ve dolayısıyla geçen akım azalmaktadır. Akım önceden belirlenen değerin altına indiğinde, motorun dönüş yönü değişerek grafit çubuğu grafit bloğa doğru ilerletmektedir. Böylece motor kontrol sistemi, dc motorun dönüş yönü ve hızını ayarlayarak arkın düzgün devam etmesini sağlamaktadır.

Reaksiyon kabında bulunan gazı boşaltmak için 0,1 torr'a inebilen diyafram tipi bir vakum pompası (Vacuubrand MZ2) kullanılmıştır. Deneye başlamadan önce reaksiyon kabındaki gaz vakum pompasıyla boşaltılıp He ile doldurulmaktadır. İstenmeyen gazları en aza indirmek için bu işlem, kavanozun hava ortamına her açılıp kapatılmasından sonra, 4 kez tekrarlanmaktadır.



Şekil 3.2. Reaksiyon kabının kesit görünümü

3.2. Deneyin Yapılışı

Deneyde yüksek saflıkta, < 2 ppm, grafit çubuklar kullanılmıştır (TAAB, CO68). 60 mm boyunda ve 3 mm çapındaki 10 adet çubuk, ortasına 1,5 mm çapında delik açılarak tüp şekline getirilmiştir.

Ge heterofullerenlerin eldesinde 5 adet çubuk % 99,999 saflıktaki Ge tozuyla (Aldrich, 32739-5) sıkıca doldurulmuştur. Hazırlanan çubuklarda Ge/C oranı atom sayısına göre % 4'tür.

Si heterofullerenlerin eldesinde ise kalan 5 çubuk, % 99 saflıktaki Si (Merck, 12497.0250) ve grafit tozuyla sıkıca doldurulmuştur. Hazırlanan çubuklarda Si/C oranı sayıca % 2 olacak şekilde ayarlanmıştır.

Si dolu çubuklardan biri sisteme yerleştirilmiştir. Kavanoz, içindeki gaz vakum pompasıyla boşaltılıp vakum musluğu kapatıldıktan sonra, helyumla doldurularak basınç 100-200 torr olacak şekilde ayarlanmıştır.

Ark sırasında çubuk içerisindeki tozların dökülmemesi için sistem yatay duruma getirilmiştir. Kavanozun, yere temas ettiği bölgelerde meydana gelebilecek büyük sıcaklık farklarından dolayı, çatlamasını önlenmek amacıyla yer ile kavanoz arasına grafit bloklar yerleştirilmiştir.

DC kaynak makinesi en çok 80 A akım verecek şekilde ayarlanmıştır. DC kaynak makinesinin bağlantısı grafit çubuk pozitif ve alttaki blok negatif olacak şekilde yapıldığında ark oluşmakta diğer durumda ise ark oluşmamaktadır. Bunun sonucunda grafit çubuk aşırı ısınmakta ama önemli bir aşınmaya uğramamaktadır. Bu durumdan yararlanarak deney başlangıcında DC kaynak makinesinin bağlantısı ark oluşmayacak şekilde yapılarak sistem birkaç dakika ısıtılmıştır. Bu işlem sırasında vakum pompası sürekli açık tutularak yüzeylerden sıcaklık artışıyla salınan safsızlıklar ortamdan uzaklaştırılmıştır. Ortam He'la birkaç defa süpürüldükten sonra basınç yaklaşık 100 torr olarak ayarlanmıştır. Kaynak makinesinin bağlantısı ark oluşacak şekilde yapılarak

çalıştırılmış ve motor kontrol sistemi kullanılarak çubuk, bloğa doğru ilerletilmiştir. Ark başladıktan hemen sonra çubuk bir miktar geri çekilerek çubukla blok arasında belirli bir aralık bırakılmıştır. Bu aralık sabit kalacak şekilde çubuk yavaş yavaş ilerletilmiştir. Yaklaşık 10 dakika süren ark sonucunda çubuğun 50 mm'lik kısmı buharlaştırılmıştır. Kalan çubuk geri çekilerek ark sonlandırılmış ve sistem soğumaya bırakılmıştır.

Bu işlemler Si tozu doldurulmuş diğer 4 çubuk içinde tekrarlanmıştır. Toplam 25 cm'lik grafit çubuğun buharlaşması ve ardından yoğunlaşmasıyla yüzeylerde biriken kurum toplanmıştır. Oluşmuş olabilecek hidrokarbonları uzaklaştırmak için kurum eter ile yıkanmıştır.

Fullerenlerle diğer karbon kümelerini ayrıştırmak için 100 ml CS₂ kavanoza eklenerek yarım saat ultrasonik banyoda tutulmuştur. Elde edilen karışım gosh (G4) filtreden geçirilmiş ve kırmızı renkte çözelti elde edilmiştir. Çözeltideki CS₂ buharlaştırılarak 15-20 mg siyah çökelti elde edilmiştir. Son olarak 100 ml toluen kalan tortudan geçirilerek, çökeltiye eklenmiş ve toluen buharlaştırılmıştır.

Sistem temizlendikten sonra Si dolu çubuklar için yapılan bu işlemler Ge dolu çubuklar için de tekrarlanmıştır. Elde edilen çözelti koyu kırmızı renkte olmuştur. Çözgen buharlaştığında Si'lu örneğe göre daha çok çökelti birikmiştir.

3.3. FTIR Ölçümleri

İnfrared soğurum ölçümleri Broker Tensor27 FTIR spektrofotometresi kullanılarak yapılmıştır. Örneklerin spektrumları, 400-4000 cm⁻¹ aralığında 1 cm⁻¹ adımlarla, 64 taramanın ortalaması olarak alınmıştır. Referans olarak hava alınmıştır.

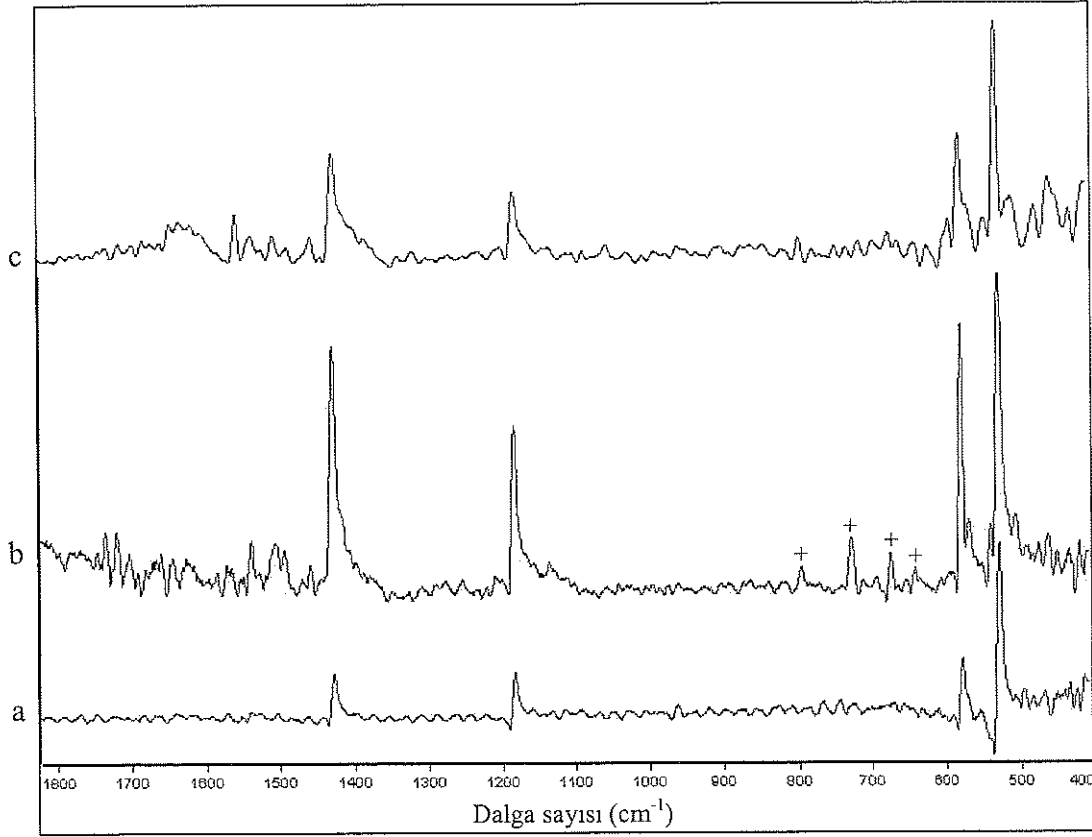
Tablet hazırlamakta kullanılan KBr 140 C°'de 1 saat kurutulduktan sonra 350 mg'ı alınarak ~3 mg örnek ile agat havanında öğütülmüştür. Homojen bir karışım elde edildikten sonra karışımdan 250 mg alınarak 7 ton basınç altında tablet haline getirilmiştir.

3.4. Ktle Spektrumu lmleri

rneklerin ktle spektrumları TBTAK MAM'da bulunan VG Zabspec MS cihazıyla Fast Atomic Bombardment (FAB) tekniği kullanılarak elde edilmiştir.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

Si ve Ge katkıli örnekler ile ticari olarak elde edilen saf (%99,9) C_{60} 'ın FTIR spektrumları Şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1. Örneklerin FTIR spektrumları; a- Saf C_{60} , b- Ge katkılanmış örnek, c- Si katkılanmış örnek. (+ C_{70} 'e ait pikler)

Si doldurulmuş grafit çubuklardan elde edilen Örnek 1'in FTIR spektrumunda, Şekil 4.1-c, Çizelge 4.1'de verilen C_{60} 'a ait 4 pik kolayca görülmektedir. C_{70} 'e ait pikleri belirlemekse oldukça güç görünmektedir. Buradaki 4 pik örnek içerisindeki C_{60} 'tan gelebileceği gibi diğer fulleren yapılarından da kaynaklanıyor olabilir. Bu düşüncelere kütle spektrumu kısmen açıklık getirmektedir. Örnek 1'in kütle spektrumunda, Şekil 4.2-a, C_{60} ve C_{70} 'e ait pikler görünmezken bazı yapıların daha tercih edilir olduğu açıktır. Bu yapıların fulleren olduğu kesin olmasada FTIR spektrumunda fullerenlere özgü piklerin bu yapılardan kaynaklandığı düşünülmektedir.

Ge'lu örneğin FTIR spektrumunda, Şekil 4.1-b, C₆₀ ve C₇₀ pikleri çok açık görülmektedir. Bunların dışında Ge katkılanmış fullerenlerle ilişkilendirilebilir bir pik yada bilinen piklerde belirgin bir kayma gözlenmemektedir.

Çizelge 4.1. Saf C₆₀, C₇₀ ve C₆₀/C₇₀ karışımının infrared pikleri ve görelî şiddetleri (Cox vd 1991)

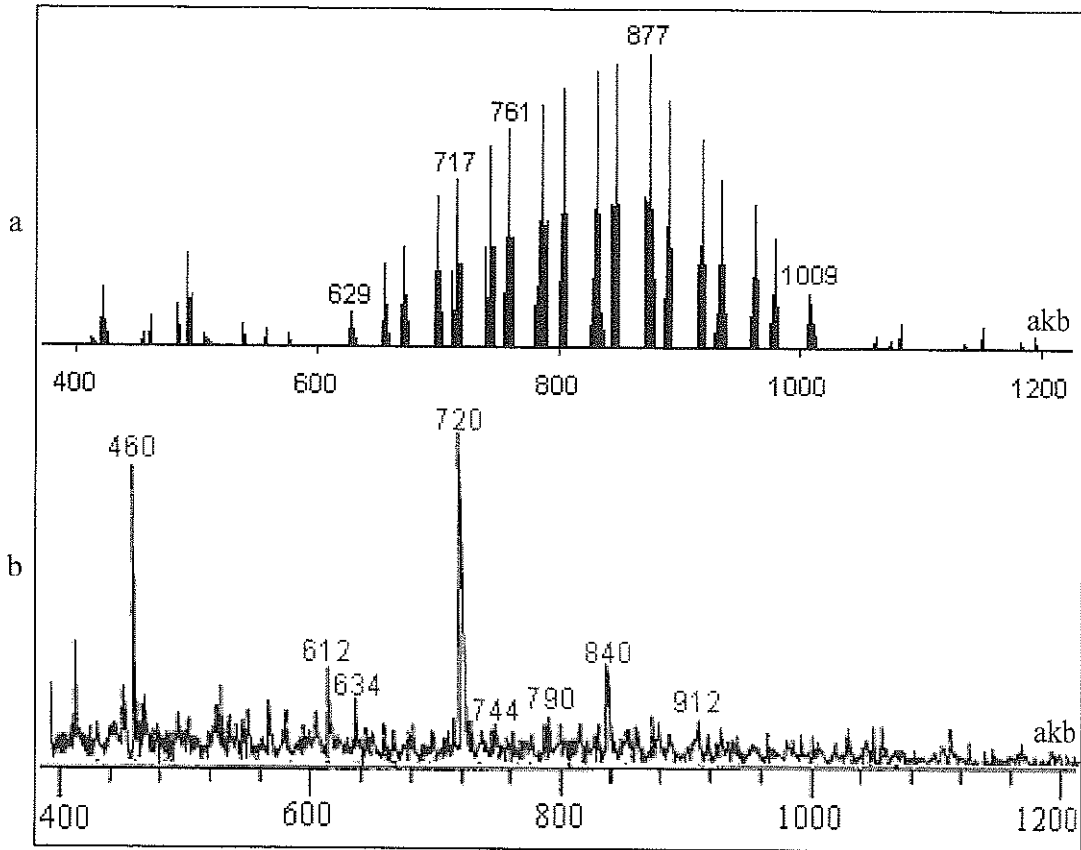
C ₇₀		C ₆₀		C ₆₀ /C ₇₀ karışımı	
frek. (cm ⁻¹)	görelî şid.	frek. (cm ⁻¹)	görelî şid.	frek. (cm ⁻¹)	görelî şid.
1430.1					
1427.9					
1419.7		1428.9	0.30	1429	1.00
1413.0					
1132.6	0.03	1181.2	0.28	1183	0.20
795.2	0.04			796	0.04
723.6	0.16				
692.7	0.04				
674.2	0.07			675	0.06
642.2	0.02			643	0.03
577.8	0.11	576.3	0.28	577	0.20
565.6	0.02			565	0.03
535.1	0.08			536	0.04
458.0		527.3	1.00	528	0.70

Örnek 1'in kütle spektrumunda, Şekil 4.2a, 629-1009 akb arasındaki sıralı pikler dikkat çekmektedir. Bu aralıkta molekül ağırlıkları 629, 657, 673, 701, 717, 745, 761, 789, 805 833, 849, 877, 893, 921, 937, 965, 981 ve 1009 akb olup molekül ağırlıkları arasındaki artışlar 28 akb ve 16 akb şeklindedir. Piklerin sıralanışı 600 akb'den sonra başladığı için bu yapıların C₅₀'ye dışarıdan bağlanmış Si ve O'ler olduğu düşünülebilir. İlginç olan durum, fulleren yapısındaki bir karbonun, Si ile yer değiştirmesi sonucunda oluşacak kütle farkının yine 16 akb olmasıdır. Bu nedenle, 16 akb'lik kütle artışları fulleren yapısındaki C atomlarıyla Si atomlarının yer değiştirmesi sonucunda da oluşmuş olabilir.

Dikkati çeken diğeri bir nokta da, örnek içerisinde C₆₀ ve C₇₀'in çok az miktarda olmasıdır. Katkılama yapılmadan aynı deney şartlarında elde edilmiş örneklerde C₆₀ ve C₇₀ en bol bulunan fullerenlerdir. Si katkılı örnekte ise molekül ağırlıkları düzenli artan

10 adet pik grubu görülmektedir. Bunlar arasında en şiddetlisi 877 akb'deki piktir. Bu ağırlığa sahip Si ve C'dan oluşabilecek olası molekül $Si_3@C_{66}$ olabilir. Bu sonuç kesin olmasada, Wang vd'nin (2000) elde ettiği sonuçlara benzerlik göstermektedir. Bu çalışmada C_{66} molekülü içine Sc_2 hapsedilmesinin bu yapıyı daha kararlı hale getirdiği belirtilmektedir. Benzer durum Si_3 içinde geçerli olabilir. Diğer 9 pik için de Si katkılı hetero, endo yada ekzohedral fulleren yapıları önermek mümkündür.

Örnek 2'nin kütle spektrumunda, Şekil 4.2b C_{60} ve C_{70} pikleri açıkça görülmektedir. Bunların dışında 612, 634, 744, 790, 912 gibi bazı pikler sırasıyla $C_{45}Ge$, $C_{47}Ge$, $Ge_2@C_{50}$, $Ge@C_{60}$, $Ge@C_{70}$ gibi Ge katkılanmış fulleren moleküllerinin kütleleriyle uyumaktadır.



Şekil 4.2. Örneklerin kütle spektrumları; a- Si katkılı örnek, b- Ge katkılı örnek

Bütün bu olasılıkları en aza indirmek için farklı analizlerin yapılması gerektiği açıktır. Örneklerin NMR spektrumlarının elde edilmesiyle yapıda oksijen olup

olmadığının ve yapıdaki Si yada Ge atomlarının fulleren yapısına nasıl bağlandığının (içinde, dışında yada molekül kafesinde olabilir) belirlenmesi mümkündür.

5. SONUÇ

Bu çalışmada heterofulleren üretmeyi sağlayacak bir düzenek geliştirilmiştir. Bu sistem kullanılarak, katkıli fullerenleri elde etmek için Si ve Ge tozlarıyla deneyler yapılmıştır. Elde edilen karbon kurumları içerisindeki fullerenler CS_2 ve toluen kullanılarak kısmen ayrıştırılmıştır. Örneklerin FTIR ve Kütle Spektrogramları C_{60} ve C_{70} moleküllerinin etkin şekilde üretilebildiğini göstermiştir. Si katkılanmış örneğin kütle spektrumunda Si katkıli fullerenlerden kaynaklanan bir dizi pik gözlenmiştir. Ge katkıli örnekte ise bazı pikler Ge katkıli fullerenlerin molekül ağırlıklarıyla uyumaktadır. Çoğu pikler için birden çok olası katkıli fulleren yapısı söz konusudur. Olasılıkları en az indirmek için elde edilen verilerin NMR spektrumları ile birlikte değerlendirilmeleri gerekmektedir.

6. KAYNAKLAR

- AYTEKİN, Ö. 1995. *Fullerenelerin Argon Atmosferinde eldesi*. Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 32
- BEZMEL'NITSYN, V. N., ELETSKII, A. V. and OKUN', M. V. 1998. Fullerenes in solutions. *Physics- Uspekhi*, 41(11): 1091-1114
- BANDOW, S., SHINOHARA, H., SAITO, Y., OHKOHCHI, M. and ANDO, Y. 1993. High yield synthesis of lanthanofullerenes via lanthanum carbide. *Journal of Physical Chemistry*, 97: 6101-6104
- BETHUNE, D. S., JOHNSON, R. D., SALEM, J. R., DE VRIES, M. S. and YANNONI, C. S. 1993. Atoms in carbon cage: the structure and properties of endohedral fullerenes. *Nature*, 366: 123-127
- CHEN, Z., WANG, G., ZHAO, X. and TANG, A. 2002. Isomerism and aromaticity of heterofullerenes $C_{70-n}P_n$ ($n=2-10$). *J. Mol. Model*, 8: 223-229
- COX, D. M., BEHAL, S., DISKO, M., GORUN, S. M., GREANEY, M., HSU, C. S., KOLLIN, E. B., MILLAR, J., ROBBINS, J., ROBBINS, W., SHERWOOD, R. D. and TINDALL, P. 1991. Characterization of C_{60} and C_{70} clusters. *J. Am. Chem. Soc.*, 113: 2940-2944
- ELETSKII, A. V. 2000. Endohedral structures. *Physics-Uspekhi*, 43:111-137
- HUFFMAN, D. R. 1991. Solid C_{60} . *Physics Today*, 22-29
- KRÄTSCHMER, W., LAMB, L. D., FOSTIROPOULOS, K. and HUFFMAN, D. R. 1990. Solid C_{60} : a new form of carbon. *Nature*, 347: 354-358
- KROTO, H. W. 1991. C_{60} : Buckminsterfulleren. *Chem. Rev.*, 91: 1213-1235
- LIU, S. and SUN, S. 2000. Recent progress in the studies of endohedral metallofullerenes. *Journal of Organometallic Chemistry*, 599: 74- 86
- MUHR, H. J., NASPER, R., SCHNYDER, B. and KOTZ, R. 1996. The boron heterofullerenes $C_{59}B$ and $C_{69}B$: Generation, extraction, mass spectrometric and XPS characterization. *Chem. Phys. Lett.*, 249: 399-405
- RAO, C. N. R. and SESHADRI, R., 1994. Phase-transitions, superconductivity and ferromagnetism in fullerene systems. *MRS Bulletin*, 19: 28-30
- REUTHER, U. and HIRSCH, A., 2000. Synthesis, properties and chemistry of aza[60]fullerenes. *Carbon*, 38:1539-1549
- SCHÖN, J. H., KLOC, C. H., SIEGRIST, T., STEIGERWALD, M., SVENSSON, C. and BATLOGG, B. 2001. Superconductivity in single crystals of the fullerene C_{70} . *Nature*, 413: 831-833
- SMALLEY, R. E. 1992. Self-Assembly of the fullerenes. *Acc. Chem. Res.*, 25: 98-105.
- TAYLOR, R. and WALTON, D. R. M., 1993. The chemistry of fullerenes. *Nature*, 363: 685-693
- TSUBOYA, N., HAMASAKI, R., ITO, M., MITSUISHI, M., MIYASHITA, T. and YAMAMOTO, Y. 2003. Nonlinear optical properties of novel fullerene-ferrocene hybrid molecules. *Journal of Materials Chemistry*, 13: 511-513
- WANG, C.R., KAI, T., TOMIYAMA, T., YOSHIDA, T., KOBAYASHI, Y., NISHIBORI, E., TAKATA, M., SAKATA, M. and SHINOHARA, H. 2000. C_{66} fullerene encaging a scandium dimer. *Nature*, 408: 426-427

ÖZGEÇMİŞ

Mükremin YILMAZ 1977 yılında Kayseri’de doğdu. İlk öğrenimini Milas, orta ve lise öğrenimini Nazilli’de tamamladı. 1995 yılında girdiği Kocaeli Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü’nden 1997 yılında Akdeniz Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü’ne geçti ve 2000 yılında mezun oldu. Eylül 2000 – Temmuz 2003 tarihleri arasında Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans öğrenimini tamamladı. Ağustos 2001’den beri aynı kurumda Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.

AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
MERKEZ KÜTÜPHANE