Szén nanoszerkezetek: fullerének, szén nanocsövek (oktatási tananyag)

Kürti Jenő, Koltai János

ELTE, TTK
Fizikai Intézet
Biológiai Fizika Tanszék

2013. május

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés **2**

2. Grafit vs. gyémánt, a hibridizáció szerepe **5**

3. Fullerének **12**
3.1. Felfedezés, történeti áttekintés 12
3.2. C_{60} nagy mennyiségben: kristályos fullerének 18
3.3. C_{60} molekula elektronszerkezete: szimmetria–analízis 22
3.4. Sávszerkezet, optikai tulajdonságok 25
3.5. Rezgések 29
3.6. Dópolás, szupravezetés 33
3.7. Polimerek 34
3.8. Endohedrális fullerének 37

4. Szén nanocsövek **38**
4.1. Bevezetés 38
4.2. Elektronszerkezet 41
4.3. Rezgések 50

Irodalomjegyzék **52**

1. fejezet

Bevezetés

Néhány évtizeddel ezelőtt még azt tanították az iskolában, hogy a tiszta, elemi szénnek (carbon) csupán két allotrop módosulata van: grafit (graphite) és gyémánt (diamond). Mindkét változatban szabályos, kristályos rendben helyezkednek el a szénatomok. A kétféle struktúra azonban nem egyforma, az egyikben minden szénatom három, a másikban négy szomszédjához kapcsolódik kovalens kötéssel. Másképp fogalmazva: a szénatomok a grafitban sp^2, míg a gyémántban sp^3 hibridizációs állapotban vannak. Éppen a szerkezetek különbözősége okozza, hogy a grafit és a gyémánt tulajdonságai olyan nagy mértékben különbözőek. Minderről részletesen lesz szó a következő fejezetben. A jól rendezett, kristályos szerkezeteken kívül az elemi szénnek természetesen léteznek rendezetlen, amorf változatai is, amelyekben hármas és négyes koordinációjú szénatomok egyaránt előfordulnak, hosszútávú rend nélkül.

A múlt század végének egyik anyagtudományi meglepetése volt annak felismerése, hogy az elemi szénnek további szabályos szerkezetű allotrop módosulatai is léteznek. Elsőként a fullerénekет (fullerenes) fedezték fel 1985-ben. A fullerénekben a szénatomok kalickaszerű molekulákat képeznek. Legismertebb képviselőjük a 60 szénatomból álló, különösen magas szimmetriájú, majdnem gömbszerű C_{60} molekula. A fulleréneket Sir Harold W. Kroto (University of Sussex, UK), Robert F. Curl és Richard E. Smalley (Rice University, Texas, USA) fedezték föl és erre a fölfedezésükre 1996-ban megkapták a kémiai Nobel-díjat. A belül üres, zárt görbe felülettel rendelkező molekulákat a felfedezők Buckminster Fuller amerikai építész/költő/feltaláló-ról nevezték el, akinek a nevéhez ilyen görbült, méhsejt-szerkezetű építmények, ún. geodézikus kupolák fűződnek. A fullerénekben, a grafithoz hasonlóan, minden szénatomnak három szomszédja van, közöttük kovalens kötéssel. Azonban, a csak hatszögekből álló sík grafitréteggel (grafénnel) ellentétben, egy görbült, zárt felület kialakítása csak úgy lehetséges, hogy a hatszögek mellett ötszögek is vannak a felületen. (A következő fejezetben – Euler egy tételére hivatkozva – megmutatjuk, hogy az ötszögek száma mindig pontosan 12, a hatszögek száma tetszőleges.) A C_{60}, C_{70}, C_{82} stb. molekulák tulajdonképpen mind egy-egy allotrop módosulatát jelentik a szénnek.

Tágabb értelemben a fullerének családjának tagjai a szén nanocsövek (carbon nanotubes) is, melyeket először Sumio Iijima japán fizikus figyelt meg 1991-ben, elektronmikroszkópos felvételeken, fulleréneknek grafitrudak ívkisüléses elpárologtatásával történő előállítása során. Iijima ezért az elsők között megkapta a Norvég Tudományos Akadémia által első ízben 2008-ban kiosztott Kavli-díjat (Kavli-prize), a három díjazott terület (asztrofizika, nanotudomány és idegtudomány) közül természetesen a középsőért. Iijima az elektronmikroszkópos felvételeken koncentrikusan egymásba ágyazott, ún. többfalú nanocsöveket figyelt meg. Néhány évvel később másoknak sikerült egyfalú nanocsöveket is előállítani. Ezen csövek átmérője 1 nm körüli, míg hosszuk tipikusan néhányszor tíz mikron, de állítottak már elő centiméteres hosszúságú nanocsöveket is. Az egyenes csövek palástján a szénatomok hatszögekbe rendeződnek, mintha egy hatszöges síkot csavarnánk föl hengerré.

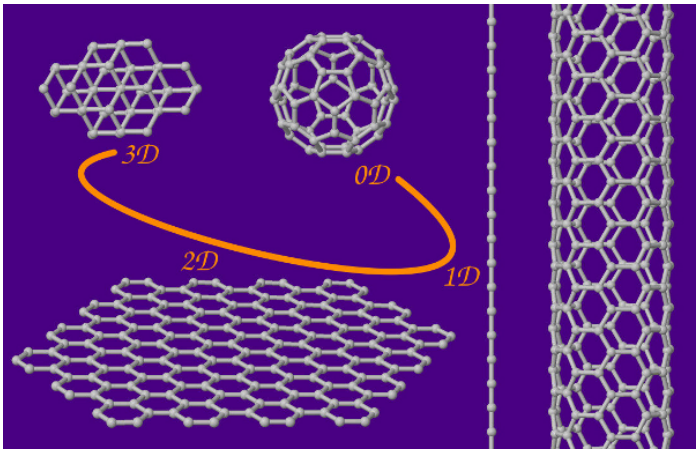
A szén nanoszerkezetek sorában a legfrissebben felfedezett változat a grafén (graphene), ami nem más, mint a grafit egyetlen, hatszöges, méhsejt szerkezetű atomrétege. Az egyfalú szén nanocsövek elméleti leírására a legegyszerűbb közelítésben, a görbület elhanyagolásával, kezdettől fogva a szénatomok síkbeli szabályos hatszöges rácsa jelentette a kiindulási pontot. Azt azonban sokáig senki nem gondolta komolyan, hogy az egyetlen atomnyi vastagságú atomréteg, a grafén kísérletileg valóban előállítható. Egészen addig, amíg a Manchesteri Egyetemen Andrej Konsztantyinovics Geim és Konsztantyin Szergejevics Novoszjolov (gyakoribb írásmóddal: Konstantin Novoselov) ezt meg nem valósították. Munkájukról „Electric field effect in atomically thin carbon films” címmel a Science folyóiratban számoltak be, 2004-ben. A módszer hihetetlenül egyszerű volt (utólag sok minden annak tűnik . . .). Kristályos grafit felületéről ragasztószalag segítségével letéptek egy nagyon vékony grafitréteget, és ezt addig folytatták, míg a végén már csak néhány atomréteg maradt a ragasztószalagon. Szerencsés esetben ez egyetlen atomnyi réteget, egy grafénsíkot jelentett, aminek síkbeli kiterjedése akár a mm-es méretet is elérheti. Az egy- vagy néhány rétegnyi grafén könnyen kezelhető SiO_2 hordozóra nyomva, ami fixen megtartja azt. A dologban – egyebek között – az a szép, hogy már egyetlen rétegnyi grafén ad olyan kontrasztot, hogy észre lehet venni egy optikai mikroszkópban. Ezért a felfedezésükért, és a grafénen végzett úttörő kísérleteikért Geim és Novoszjolov 2010-ben megkapták a fizikai Nobel- díjat. Két évvel később, 2012-ben pedig mindkettőjüket lovaggá ütötték. A szén nanoszerkezetek közül manapság a grafén kutatása fejlődik a legdinamikusabban, elég csak az évente megjelenő publikációk számát tekinteni. Az alkalmazások szempontjából is ez az anyag a legígéretesebb. A grafénről mégsem lesz szó ebben az anyagban, mivel arról külön tananyag készült, lásd Cserti József: „A grafén fizikájának alapjai”.

Az eddig felsorolt szerkezetekben a szénatomok hibridizációs állapota sp^3 (gyémánt), sp^2 (grafit, grafén) illetve a kettő közés esik (a görbült felületű fullerénekben, szén nanocsövekben). Elvileg létezhet a szénnek olyan allotrop módosulata is, ahol a szénatomok sp^1 hibridizációjúak. Ez nem más, mint szénatomok lineáris lánca. Nagyon hosszú lineáris szénláncot (carbyne) még nem sikerült előállítani a nagy reakcióképessége miatt.

Rövidebb láncokat (polyyne) azonban igen. Ezen rövidebb láncok végét valamilyen csoport (esetleg csak H-atom) zárja le, stabilizálva a lánc belsejében a szénatomok között alternálva sorakozó egyes- és hármas-kötéseket. Az eddig előállított leghosszabb ilyen $(-\mathrm{C} \equiv \mathrm{C}-)_\mathrm{n}$ láncban 44 szénatom van ($n = 22$). Megjegyzendő, hogy a fullerének felfedezéséhez éppen ilyen lineáris szénláncok vizsgálata vezetett. Minél hosszabb láncokat szerettek volna előállítani, de helyette kalickaszerű molekulákat találtak.

A sokfajta szén nanoszerkezet közül ebben az anyagban elsősorban a fullerének és kisebb mértékben a szén nanocsövek legfontosabb tulajdonságait tárgyaljuk, bevezető jelleggel. Elmélyültebb tanulmányozáshoz az irodalomjegyzék nyújt segítséget. Összefoglaló művekként különösen ajánlhatók a következő könyvek: „Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes" [1], „Physical Properties of Carbon Nanotubes" [2], „Carbon Nanotubes, Basic Concepts and Physical Properties" [3], „Carbon Nanotubes: Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications" [4], „Handbook of Nanophysics: 7-Volume Set" [5]. További információk találhatók a szén nanoszerkezetekről az ELTE Nanofizika csoportjának oldalán. Ezeken kívül, ajánlott compositeswiki helyek az interneten: grafén, illetve nanocsövek.

Befejezésül kiemeljük, hogy mind a fullerének, mind a szén nanocsövek kutatásában kezdetektől fogva aktívan vettek részt és nemzetközileg jelentős eredményeket értek el magyarországi kutatók. A teljesség igénye nélkül (csak az egyes csoportok vezetőit említve): az MTA TTK-MFA-ban Biró László Péter (n); az MTA Wigner-SZFI-ben Faigel Gyula (f), Kamarás Katalin (fn), Pekker Sándor (fn), Oszlányi Gábor (f); a BME Fizikai Intézetben Jánossy András (f), László István (fn), Simon Ferenc (n); az SZTE-n Hernádi Klára (n), Kónya Zoltán (n), Kukovecz Ákos (n); az ELTE Kémiai Intézetben Surján Péter (fn); végezetül az ELTE Fizikai Intézetben is aktív kutatások folytak és folynak az ELTE Nanofizika csoportban.



1.1. ábra. Szénatomokból álló különböző dimenziójú szerkezetek

2. fejezet

Grafit vs. gyémánt, a hibridizáció szerepe

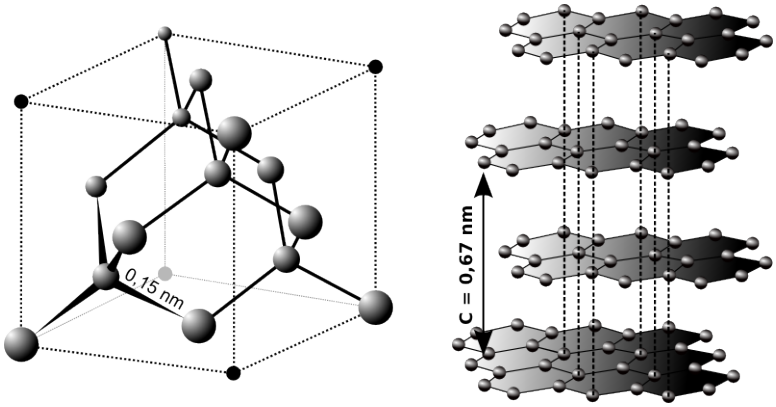
Az elemi szén két régóta jól ismert, szabályos szerkezetű, kristályos módosulata a gyémánt és a grafit. A gyémántot az ókorban, a grafitot még régebben, már az őskorban ismerték és használták. Mindkettő elnevezése görög eredetű. A gyémánt görög neve: $\alpha\delta\acute{\alpha}\mu\alpha\varsigma$ (adamasz), ami legyőzhetetlent, törhetetlent jelent Ez alakult át latin közvetítéssel: diamasz, diamantem. Az újgörög nyelvben már a latinból visszaszármazó $\delta\iota\alpha\mu\acute{\alpha}\nu\tau\iota$ (diamándi) használatos. A grafit neve a görög $\gamma\rho\acute{\alpha}\varphi\omega$ (grafó), írni szóból származik. Nehéz elképzelni nagyobb különbséget két anyag között, noha mindkettő csak szénatomokat tartalmaz. A gyémánt a legkeményebb anyag, speciális szerszámok élét, hegyét vonják be vele – a grafit ezzel szemben puha, nyomot hagy a papíron. A gyémánt átlátszó – a grafit fekete. A gyémánt az egyik legjobb szigetelő – a grafit ezzel szemben vezeti az elektromos áramot, ezért használható pl. forgó motoroknál áramleszedőnek. Mi az oka, hogy ugyanazon atomokból álló anyagok tulajdonságai ennyire eltérnek egymástól? A válasz: az atomok térbeli elrendeződése különböző, s ennek következtében más lesz ezen anyagok elektronszerkezete, és emiatt lesznek annyira mások a fentebb említett tulajdonságok.

A gyémántban a szénatomok voltaképpen egyetlen nagy, kovalens kötésekkel összetartott óriásmolekulát alkotnak. Minden szénatomnak négy egyenértékű szomszédja van, melyek a kiszemelt szénatom körül egy szabályos tetraéder négy csúcsában helyezkednek el (2.1 ábra). Minden szén-szén kötés egyforma hosszú: 154 pm. Ettől eltérően, a grafitban a szénatomok párhuzamos síkokba rendeződnek. A síkokon belül a szénatomok szabályos hatszöges rácsot alkotnak. Minden szénatomnak három egyenértékű szomszédja van, a közöttük lévő kötés hossza 142 pm. Ez a síkokon belül még erősebb kötést jelent, mint a gyémánt valamivel hosszabb, egyszeres kötései. A síkok között azonban csupán gyenge van der Waals kölcsönhatás van, ennek megfelelően a szomszédos síkok közötti távolság nagy: 335 pm. A gyengén kötött síkok könnyen elválaszthatók egymástól, ezért lehet írni a grafittal.

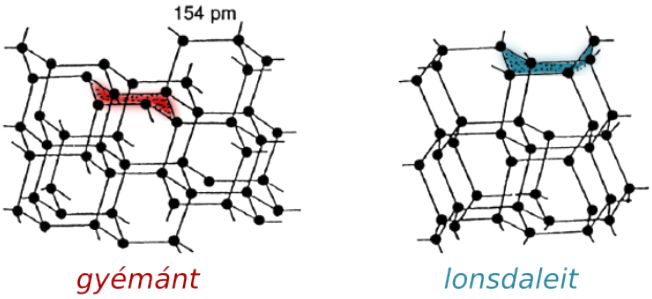
Néhány kiegészítés a szerkezetekről:

a) A szénnek van egy további sp^3 allotrop módosulata, a lonsdaleit, más néven hexagonális gyémánt. A szénatomok első szomszédai itt is szabályos tetraédert alkotnak, azonban míg a gyémántban a szénatomok hatos gyűrűi mind szék szerkezetűek, a lonsdaleitben kád szerkezetek is előfordulnak (2.2. ábra). A (köbös) gyémánt és a (hexagonális) lonsdaleit voltaképpen egy wurtzit – szfalerit párost alkot.

b) A 2.1 ábra a kristályos grafit leggyakoribb, ún. ABAB... szerkezetét ábrázolja, ahol minden második réteg azonos (Bernal-rétegződés). Lehetséges más rétegsorrend is, pl. ABC, vagy AA, vagy akár véletlenszerű (turbosztratikus grafit).



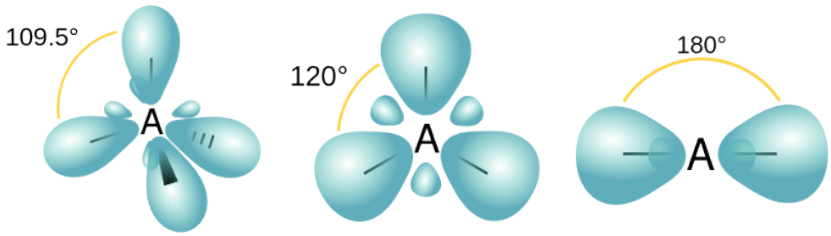
2.1. ábra. A gyémánt és a grafit szerkezete (wikimedia1 és wikimedia2)



2.2. ábra. (Köbös) gyémánt és hexagonális gyémánt (lonsdaleit) szerkezete közötti különbség

A gyémánt négy egyenrangú kötése azáltal valósul meg, hogy az elektronok atomi $2s$ (1 db) és $2p$ (3 db) állapotai összekombinálódnak ún. sp^3 hibridállapotokká (4 db). Bár az atomi $2p$ állapot energiája picit magasabb, mint a $2s$ állapoté, a kialakuló gyémántszerkezet energianyeresége ezt bőven kompenzálja. A hibridállapotok ugyanis –

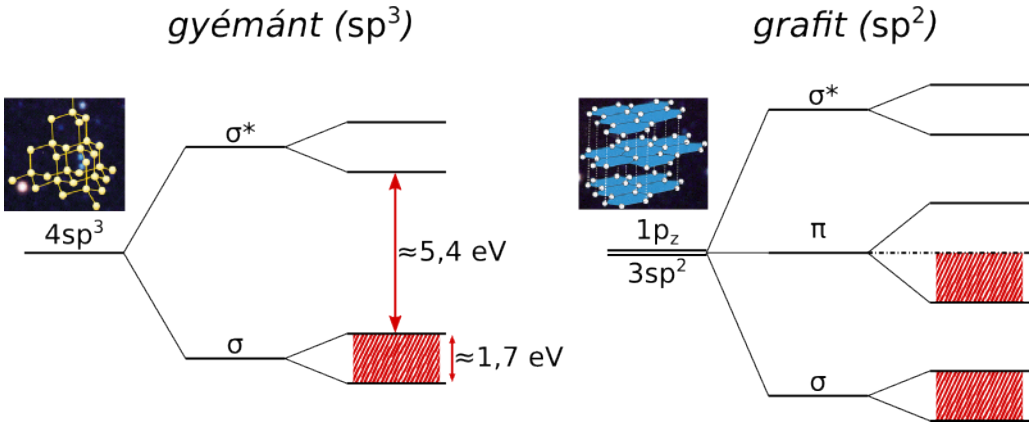
ellentétben a p állapotokkal – aszimmetrikusak a szénatom magjára nézve, ami nagyobb átfedést biztosít a szomszédos szénatomokon egymás felé irányuló hibridállapotok között, mint amekkora átfedés az atomi p pályák között lenne. Hangsúlyozni kell, hogy ez



2.3. ábra. sp^3, sp^2 és sp^1 hibridpályák (wikipedia)

az átfedés dominál, a nem egymással szembe mutató hibridpályák közötti átfedés ennél jóval kisebb mértékű. Mint azt a kémiai kötések elméletéből tudjuk, az átfedés előjelétől függően mélyebb energiájú (kötő) illetve magasabb energiájú (lazító) molekulaállapotok (molekulapályák) alakulnak ki az atomi állapotokból, jelen esetben a két egymással szembe mutató sp^3 hibridállapot-párokból. Egy ilyen molekulapálya hengerszimmetrikus a C–C kötés körül. Az ilyen állapotokat σ-állapotoknak hívjuk. A σ kötő és σ^* lazító kombinációk energiája között sokkal nagyobb a különbség, mint amekkora eredetileg az atomi s és p állapotok energiája között volt. Ezzel azonban még nincs vége a történetnek. A C–C kötéseket biztosító molekulapályák egymás közötti átfedése sem hanyagolható el teljesen. Bármely kiszemelt kétatomos molekulapálya a hat szomszédos hasonló molekulapálya mindegyikével ekvivalens módon fed át, azok is az ő szomszédjaikkal, és így tovább. Megmutatható, hogy ilyenkor az egész rendszerre kiterjedő delokalizált állapotok alakulnak ki. Ezen állapotok energiája attól függ, hogy milyen együtthatókkal kombinálódnak össze az egyes atompárokon (kötéseken) lokalizált állapotok. Nyilván a csupa kötőjellegű kombináció vezet a lehető legmélyebb, a csupa lazítójellegű kombináció pedig a lehető legmagasabb energiájú állapotra. A többi kombináció energiája ezek energiái közé esik. Tekintve, hogy az energiaszinteknek ez a felhasadása kisebb mértékű, mint a kezdeti $\sigma - \sigma^*$ felhasadás, továbbá a kombinációk s így az energiaszintek száma makroszkopikusan nagy, ennek az lesz az eredménye, hogy az eredetileg diszkrét σ-energiaszint kiszélesedik egy gyakorlatilag folytonos ún. σ-sávvá. Természetesen hasonló mondható el a σ^*-sávról is. N darab szénatom esetén, mivel atomonként 4 állapotot kell figyelembe vennünk, és ezen állapotok összes száma a felhasadás és kiszélesedés után változatlan marad, a σ- és σ^*-sávokban együtt összesen 4N darab energiaszint található. Ezeken helyezkedik el összesen 4N darab elektron. Mivel a betöltés alulról történik, és a Pauli-elvnek megfelelően minden energiaszintre két darab elektron kerülhet (ellenkező spinnel), ezért az elektronok éppen teljesen betöltik a σ-sávot, és egy sem jut a σ^*-sávba.

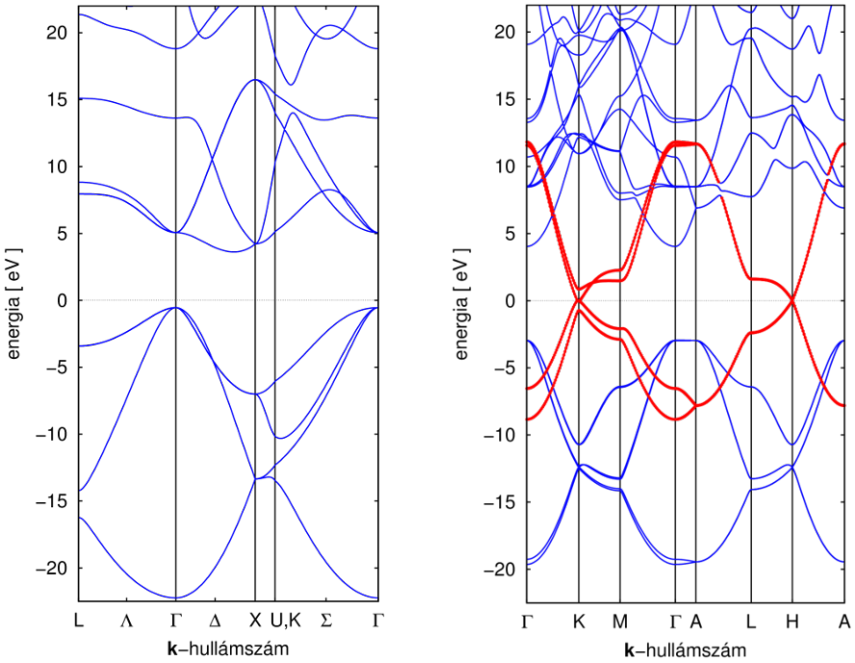
Az elmondottakat, a gyémánt sávszerkezetét a 2.4. ábra baloldali része mutatja. A szénatomoknak gyémántrácsba rendeződése tehát tipikus szigetelőt eredményez. A teljesen betöltött σ-sáv (vegyértéksáv) elektronjai moccanni sem tudnak. Ahhoz hogy elektromos áram folyhasson a mintán keresztül, az elektronok egy részét először az üres σ^*-sávba (vezetési sávba) kellene gerjeszteni. A termikus gerjesztés ehhez messze nem elegendő, mivel a két megengedett sáv közötti $\approx 5,4\,\mathrm{eV}$ széles ún. tiltott sáv (gap) sokkal nagyobb, mint a szobahőmérsékleti k_BT termikus energia ($\approx 25\,\mathrm{meV}$). Ugyanezen ok miatt a szokásos elektromos terek (feszültségek) is túl kicsik ahhoz, hogy áram indulhasson a mintában. Ehhez ugyanis az kellene, hogy az egyes elektronok a gap küszöbenergiájánál nagyobb energiát tudjanak fölvenni az elektromos térből. A gyémánt optikai tulajdonságait is a nagy tiltott sávszélesség magyarázza. Az 5,4 eV egy ultraibolya foton $h\nu$ kvantumenergiájának felel meg. Az ennél kisebb energiájú fotonok, amibe tehát a teljes látható tartomány beleesik, nem képesek gerjeszteni az elektronokat, hanem akadálytalanul áthaladnak az anyagon.



2.4. ábra. A gyémánt és a grafit sávszerkezetének különbözősége az eltérő hibridizáció miatt

Más a helyzet a grafitnál. Itt kovalens kötések – szénatomonként három – csak az egyes hatszöges síkokon belül vannak. Emiatt nem sp^3, hanem sp^2 hibridizációról van szó. Ezekből az sp^2 hibridállapotokból (atomonként három darab) alakul ki a grafit egy síkjának, a grafénnek a σ-váza, a neki megfelelő σ- illetve σ^*-sávokkal. Rajtuk kívül azonban még figyelembe kell venni szénatomonként egy-egy megmaradó atomi p-pályát (p_z), melyek merőlegesek a hatszöges síkra és nem vesznek részt a hibridizációban. Ezek a p-pályák átfednek egymással, méghozzá mindegyik egyszerre három ekvivalens szomszédjával. A belőlük kikombinálható, az egész síkra kiterjedő delokalizált molekulapályák az ún. π-pályák, a nekik megfelelő energiaszintek pedig a σ- illetve σ^*-sáv között félúton elhelyezkedő π-sávot alkotják. A helyzetet a 2.4 ábra jobb oldala mutatja. N darab szénatom esetén a σ- illetve σ^*-sávokba összesen 3N darab energiaszint esik, a mara-

dék N darab energiaszint a π-sávban van. A sávok betöltésénél atomonként ismét négy elektronnal kell számolni. A szinteket kettesével alulról betöltve ezúttal a π-sáv közepén elfogynak az elektronok. (Vegyük észre egyébként, hogy a σ- illetve π-állapotok egyaránt delokalizáltak, köztük nem ebben van a különbség, hanem a betöltöttségben.) Tekintve, hogy a legfelső betöltött energiaszint (Fermi-szint) fölött közvetlenül vannak betöltetlen állapotok, ezért az elektronok tetszőleges kis elektromos tér hatására meg tudnak mozdulni, vagyis a grafit fémes vezetőként viselkedik. Másrészt a π-sáv szélessége több eV, ez azt jelenti, hogy a látható fény fotonjai (1,5–3 eV) gerjeszteni tudják a π-sávon belül az elektronokat, vagyis a grafit – ellentétben a gyémánttal – nem átlátszó. Az elektromos és optikai tulajdonságok szempontjából alig játszik szerepet, hogy a grafit valójában sok párhuzamos, egymással gyenge kapcsolatban álló grafénsíkból áll, a közöttük lévő van der Waals kölcsönhatás csupán kicsit módosítja az elmondottakat.



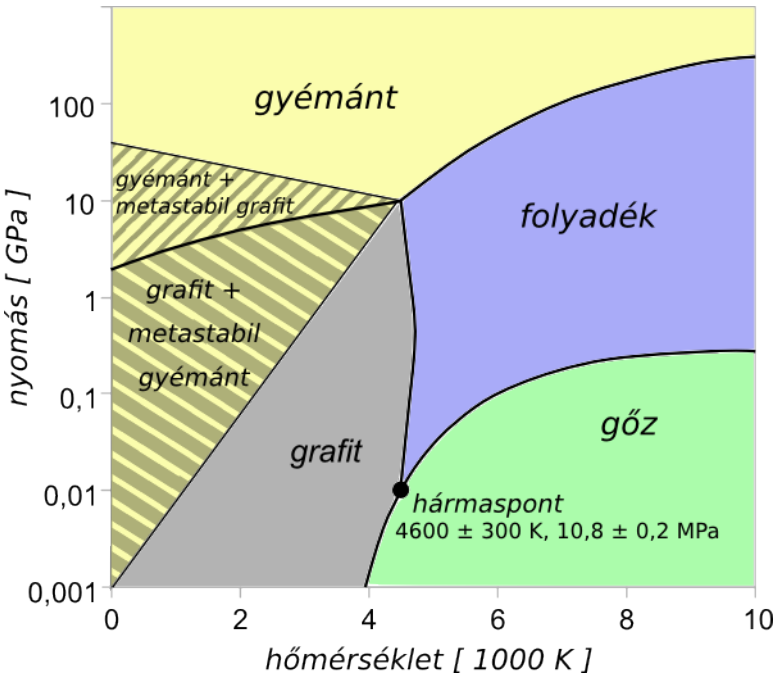
(a) gyémánt (b) grafit

2.5. ábra. DFT módszerrel számolt sávszerkezetek a szokásos magas szimmetriájú pontok mentén ábrázolva. A pirossal kiemelt sávok a π-sávok.

A sávszerkezetről az előzőekben leírtakat kicsit komolyabban is el lehet mondani. Ehhez a lehetséges energiaszinteket a k (háromdimenziós) hullámszám függvényében kell meghatározni, mintegy széthúzva a 2.4. ábra sávjait a hullámszám függvényében. Az $\epsilon(k)$ diszperziós relációt az adott szerkezet Brillouin-zónájának magas szimmetriájú pontjai mentén haladva szokás ábrázolni. A 2.5(a) illetve 2.5(b). ábrák az általunk

sűrűségfunkcionál módszerrel (density functional theory - DFT) számolt sávszerkezeteket mutatják. A Fermi-szint mindkét esetben nullánál van. A lényeg (grafitra nincs gap - tiltott sáv, gyémántra nagy gap van) megegyezik a 2.4. ábrán láthatóval. Természetesen a DFT-eredmény kvantitatívan is mutatja a teljes diszperziós relációkat, illetve olyan „részletek” is jól láthatók, hogy a gyémántnak indirekt a gapje. A 2.4 és 2.5(b) ábrák összehasonlításánál azt is vegyük figyelembe, hogy az előbbi a síkbeli grafénra, az utóbbi a térbeli grafitra vonatkozik.

Felmerülhet még a kérdés, hogy a gyémánt és a grafit közül melyik az energetikailag kedvezőbb szerkezet. Pusztán a pénzben kifejezhető értékükre gondolva kézenfekvőnek tűnik, hogy a grafit. Ez azonban a 2.4 ábrára tekintve egyáltalán nem nyilvánvaló. A π-elektronok kisebb energianyereséget jelentenek, mint a σ-elektronok. Ugyanakkor a grafitban a rövidebb C–C kötés miatt a σ-sáv mélyebben van, mint a gyémánt esetében. E két ellentétes tényező végeredménye hajszálnyival, szénatomonként 0,016 eV-tal a grafit javára billenti a mérleget. Ha ehhez hozzávesszük a grafit nagyobb entrópiáját, az $F = E - TS$ szabadenergia már egyértelműen a grafitnak kedvez. A nyomás növelésével viszont, a kompaktabb gyémánt kisebb fajtérfogata miatt a $G = E - TS + pV$ szabadentalpia lassabban nő a gyémántra, ezért kellően nagy nyomáson a grafit átalakul gyémánttá.



2.6. ábra. A szén egyszerűsített fázisdiagramja (wikipedia)

Végső soron az atomi hullámfüggvények könnyű hibridizációja az alapja annak, hogy

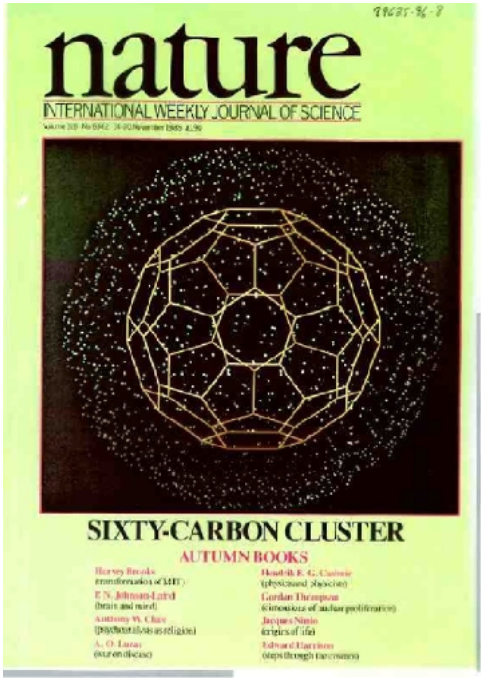
a szénatomok idegen atomok nélkül, önmagukban is változatos szerkezeteket képesek alkotni. A következőkben az új típusú szén nanoszerkezetek közül először a nulladimenziós fullerének, majd a (kvázi)egydimenziós szén nanocsövek bemutatása következik.

3. fejezet

Fullerének

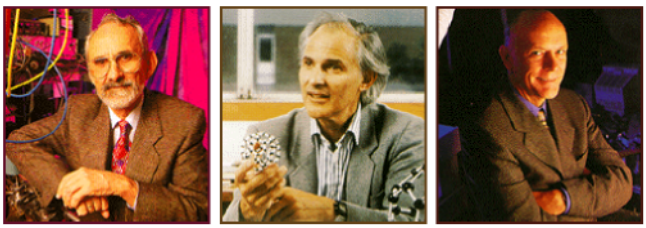
3.1. Felfedezés, történeti áttekintés

1985-ben jelent meg a Nature-ben egy cikk „C_{60}: Buckminsterfullerene” címmel [6]. Ebben a szerzők (Harry Kroto, Richard Smalley, Robert Curl – a későbbi Nobel-díjasok,



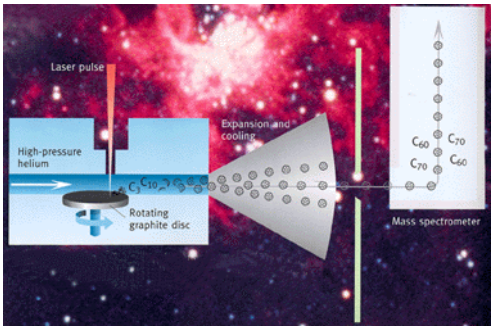
3.1. ábra. Az 1985-ös Nobel-díjas cikk a Nature címlapján

valamint két doktorandusz, Jim Heath és Sean O’Brien) beszámolnak arról a – tulajdon-



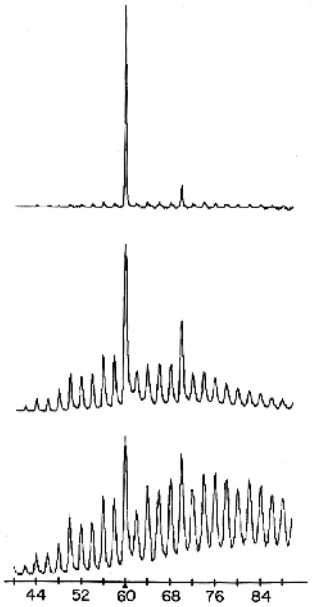
3.2. ábra. A három Nobel-díjas: R. Curl, H. Kroto és R. Smalley (nobelprize.org)

képpen véletlen – felfedezésükről, hogy grafit lézeres elpárologtatásával sikerült előállítaniuk egy 60 szénatomból álló nagyon stabil képződményt. Az eljárás csak annyit tett lehetővé, hogy repülésiidő-tömegspektrométerben megállapítsák a keletkezett atomfürtök, klaszterek tömegét. Pusztán abból a tényből, hogy a kísérleti körülmények változtatásával el lehetett érni, hogy a tömegspektrumot majdnem kizárólag a 60 szénatomból

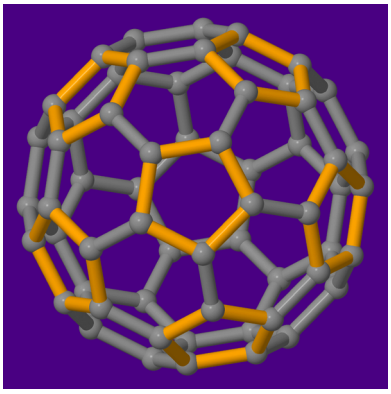


3.3. ábra. Kisméretű szénklaszterek képződése grafit lézeres elpárologtatásával (nobelprize.org)

álló klaszterek dominálják, arra lehetett következtetni, hogy ez egy különlegesen magas szimmetriájú s ezért stabil molekula, amire a 3.5 ábrán látható ún. csonkolt ikozaéderes szerkezetet javasolták. A felénk néző oldalon látható 6 darab ötszöget sárga szín jelöli. Ezekből a középpontra való tükrözés további 6 darab ötszöget generál. Az összesen 12 ötszög egy ikozaéder 12 csúcsának egyforma módon történő lemetszésével kapható. Buckminster Fuller amerikai építész tiszteletére – akinek nevéhez ilyen, ötszögekből és hatszögekből álló görbült felületű építmények fűződnek – a fullerének nevet adták az ilyen kalickaszerű molekuláknak. A többes szám indokolt, mivel a C_{60} mellett hasonló, de más szénatomszámú molekulák is léteznek, mint pl. a C_{70}, C_{82} stb. Az előfordulási gyakoriság tekintetében második, rögbilabdaalakú C_{70} molekula például úgy származtatható a(z európai) futballabda alakú C_{60}-ból, hogy az utóbbit képzeletben félbevágjuk valamelyik két szemközti ötszög közepén átmenő szimmetriatengelyére merőlegesen, és



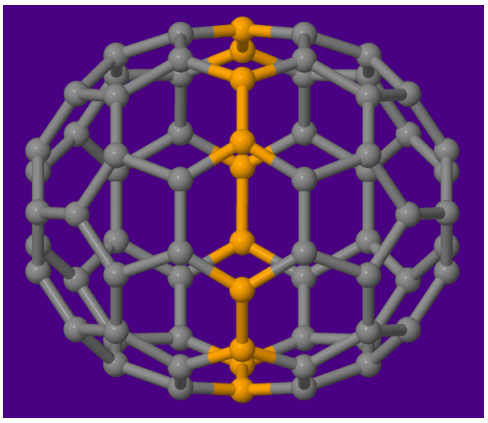
3.4. ábra. Grafit lézeres elpárologtatásával kapott tömegspektrumok. A vízszintes tengelyen az egyes klaszterekben lévő szénatomok száma. Az alsó a kezdeti, a felső a paraméterek megfelelő változtatásával kapott tömegspektrum, ami már túlnyomó részt C_{60}-tól, valamint kis mennyiségben C_{70}-től ered. (nobelprize.org)



3.5. ábra. A csonkolt ikozaéderes geometriájú C_{60} molekula

a két részt kicsit elforgatva széthúzzuk egymástól úgy, hogy be lehessen toldani egy tíz szénatomból álló gyűrűt (3.6 ábra).

Pár mondatot megér maga a felfedezés története. A Sussex-i Egyetemen a 70-es évek óta folytak kutatások lineáris szénláncdarabot tartalmazó poliinek (pl. $HC_{2n}H$ vagy



3.6. ábra. C_{70} származtatása C_{60}-ból

$HC_{2n+1}N$) előállítására. Kroto és munkatársai egyre hosszabb poliineket próbáltak előállítani. Ennek segítségével próbálták igazolni azt az asztrofizikai sejtést, hogy a vörös óriás csillagokban hosszú szénláncok keletkezhetnek. Krotoéknak 1983-ban már olyan hosszú molekulát sikerült előállítaniuk, mint a $H-C \equiv C-C \equiv C-C \equiv C-C \equiv N$ [7]. Krotonak a Rice Egyetemen dolgozó Curl ajánlotta, hogy összehozza az ugyanott dolgozó Smalley-val, aki éppen akkortájt épített egy berendezést, amelyben lézeres elpárologtatás segítségével kisméretű atomfürtök, klaszterek állíthatók elő. Az volt az elképzelés, hogy grafit felületéről „kifröccsentve" sikerülhet még hosszabb szénláncokat előállítani. Smalley a SiC_2-on végzett kísérleteket, ezért először elhárította Kroto kérését, hogy cserélje ki a SiC_2-ot grafitra. 1985 augusztusában aztán Smalley üzent Krotonak, hogy 1-2 hétig „ játszadozhat" a berendezésével. Ennek lett aztán a Nobel-díj az eredménye... Az előzményeknek és magának az izgalmas szeptemberi 10 nap történetének a részletes leírása feltétlenül elolvasásra érdemes, akár az eredeti visszaemlékezésekből [8, 9, 10, 11, 12], akár angol vagy magyar nyelvű összefoglalókból [13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20].

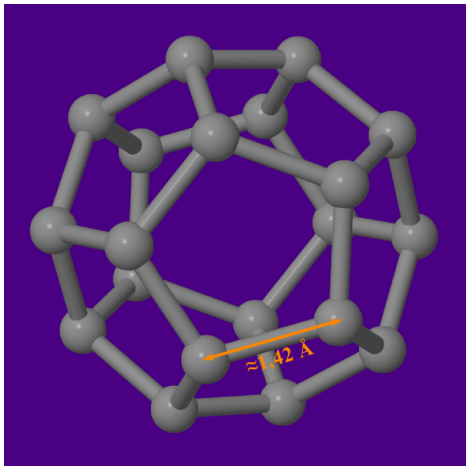
Érdemes megjegyezni, hogy azzal a feltétellel, miszerint minden szénatom pontosan három másik szénatomhoz kötődik, és ötszögeken és hatszögeken kívül más sokszög nem fordul elő, Eulernek a poliéderekre vonatkozó tételét fölhasználva könnyű megmutatni, hogy az ötszögek száma minden esetben 12 kell legyen, miközben a hatszögek száma tetszőleges (a C_{60}-nál történetesen 20). Euler tétele szerint ugyanis egy poliéderre a lapok száma (L), a csúcsok száma (C) és az élek száma (E) kielégíti a következő összefüggést:

$$L + C = E + 2 \quad . \tag{3.1}$$

Ha az ötszögek illetve hatszögek számát n_5-tel illetve n_6-tal jelöljük, az említett feltételek miatt $L = n_5 + n_6$, $C = (5n_5 + 6n_6)/3$ és $E = (5n_5 + 6n_6)/2$. Ezeket behelyettesítve 3.1-be, azonnal következik az a meglepő eredmény, hogy a csúcsok (szénatomok) számától függetlenül $n_5 = 12$ mindig, míg n_6 tetszőleges lehet. Mellesleg ebből az is következik,

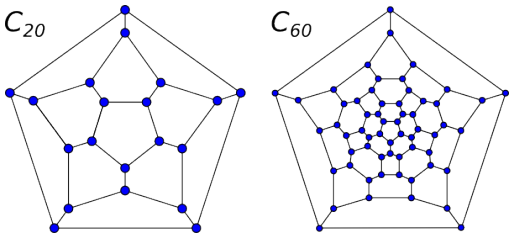
hogy a poliéderben lévő csúcsok száma páros, és ez magyarázza azt a tényt (lásd 3.4 ábra), hogy a klaszterekben lévő szénatomok száma kettesével változik.

Érdekes kérdés, hogy mi a lehető legkisebb méretű fullerén. Az előzőek értelmében ez 12 ötszögből és nulla hatszögből áll, tehát az atomok (csúcsok) száma 20. Az ötszögek miatt túlságosan feszített szerkezet instabil, mégis sikerült kimutatni a létezését [21]. A C_{20} és a C_{60} molekulák topológiáját síkba kiterítve mutatják a 3.8 ún. Schlegel-



3.7. ábra. A legkisebb lehetséges fullerén, a dodekaéder alakú C_{20}

diagramok.



3.8. ábra. A C_{20} (balra) és a C_{60} (jobbra) molekula Schlegel-diagramja (wikipedia)

Az Euler-szabályok az ötszögek és hatszögek számát rögzítik, de a konkrét elrendezésüket nem. Adott szénatomszám mellett az izomerek száma nagyon nagy. C_{60}-ra például 1812 különböző szerkezet képzelhető el, sőt, ha az egymással forgatással fedésbe nem hozható tükörképeket (enantiomereket) külön számítjuk, akkor a lehetséges izomerek száma 3532 [22]! Számítások igazolják, hogy a fullerének lehetséges izomerjei közül azoknak van különösen nagy stabilitása, amelyekben egyik ötszögnek sincs egy másik ötszöggel közös éle (izolált ötszög szabály - isolated pentagon rule). C_{60}-ra például a 3532 izomer közül

egyetlen egyre teljesül ez a szabály, s ez pedig éppen a 3.5. (illetve 3.8.) ábrán látható ikozaéderes szimmetriájú változat. A 3.1. táblázat mutatja néhány fullerénre a lehetséges izomerek számát, a tükörképeket azonosnak (i) illetve különbözőnek (i') véve. i_{IP} az izolált ötszögszabálynak eleget tevő izomerek száma, i'_{IP} ugyanez az enantiomereket is megkülönböztetve.

n	**i**	**i′**	$\mathbf{i_p}$	$\mathbf{i'_p}$
60	1812	3532	1	1
70	8149	16091	1	1
76	19151	38016	2	3
78	24109	47868	5	6
84	51592	102864	24	34

3.1. táblázat. A lehetséges izomerek száma néhány fullerénre

Mint oly gyakran, a C_{60} felfedezésével kapcsolatban is kiderült, hogy ilyen-olyan előzményei már voltak korábban. A részletekről a korábban már említett irodalom tanulmányozása javasolt. Itt csak egy nagyon rövid összefoglalót adunk.

Az ókorból említést érdemel Pláton (5 szabályos test, köztük az ikozaéder) illetve Archimédesz (13 archimédeszi test, köztük a csonkolt ikozaéder).

A középkorból több művészeti alkotás is fönnmaradt, melyeken csonkolt ikozaéder látható. Az első ismert rajz a csonkolt ikozaéderről az olasz festő és matematikustól, Piero della Francescától származik (1480). Kicsivel későbbi rajz található Luca Pacioli könyvében, valószínűleg Leonardo da Vincitől (1498 vagy 1509). Körülbelül ugyanekkor készült Albrecht Dürer egy rajza egy kiterített csonkolt ikozaéderről (≈1500). A XVI. századból több reneszánsz festményen is látható csonkolt ikozaéder. Kínában, a Ming dinasztia idején (1368-1644) készült olyan oroszlánszobor, amelynek mancsa csonkolt ikozaéderen nyugszik. Isztambulban, a Topkapi Szeráj egyik kapuja fölött a dombormű csonkolt ikozaédert ábrázol. Végül megemlítjük a japán „kagome” rácsokat, melyek síkban háromszögekből és hatszögekből állnak. Görbült felületekhez (kosár, lampion) néhány hatszöget ötszög (pozitív görbület) illetve hétszög (negatív görbület) helyettesít.

A XX. században kezdődnek a tudományos előzmények. Ezekről is csupán „távirati stílusban”, a részleteket illetően itt is az irodalomjegyzékre utalunk.

- 1933, Tisza László: ikozaéderes pontcsoport
- 1942, D.W. Thompson: szénkalicka 12 ötszög + akárhány hatszögből
- 1965, Schultz, geometriai megfontolások alapján: $C_{60}H_{60}$ – csonkított ikozaéder
- 1966, David Jones („Daedalus”), New Scientist-ben: labdaalakú szénmolekula hatszögekből (köztes sűrűség a szilárd/folyékony illetve gáz halmazállapot között)

- 1970, Eiji Osawa, a Kagaku c. japán nyelvű folyóiratban: 3D aromás szerkezetek lehetősége, köztük megemlíti a C_{60} molekulát
- 1971, W.E. Barth és R.O. Lawton: a görbült tál alakú korannulén molekula (1 ötös gyűrű 5 db hatos gyűrű szomszéddal) szintézise
- 1973, D.A. Bocsvar és G.E. Gal'pern: ferrocén szerkezet általánosítása: C_{20} (Sztankevics javaslata: C_{60})
- 1980, S. Iijima, elektronmikroszkóppal: gömbszerű szénrészecskék vákuumban párologtatott szénben
- 1981, R.A. Davidson: Hückel számolások szénklaszterekre, köztük C_{60}-ra is
- 1983, L.A. Paquette: $C_{20}H_{20}$ (dodekahedrán) szintézise
- 1981-85, O. Chapman, C_{60}-at próbált szintetizálni – sikertelenül

Így érkeztünk el 1985 szeptemberéig, amikor Krotoék fölfedezték a fullerén molekulákat. A felfedezés azonban éveken át csupán kuriózumnak számított, hiszen elméleti munkákon kívül nem adott lehetőséget másra, a rendkívül kis anyagmennyiség nem tett lehetővé semmilyen kísérleti vizsgálatot. Még az is, hogy a 60 szénatomból álló klaszter szerkezete valóban a 3.5 ábrán látható csonkolt ikozaéder, csak spekuláció maradt mindaddig, amíg nem sikerült makroszkópikus mennyiségben előállítani az anyagot, ami már tényleges vizsgálatok elvégzésre is elegendő volt. A felfedezéstől számítva öt évet kellett erre várni.

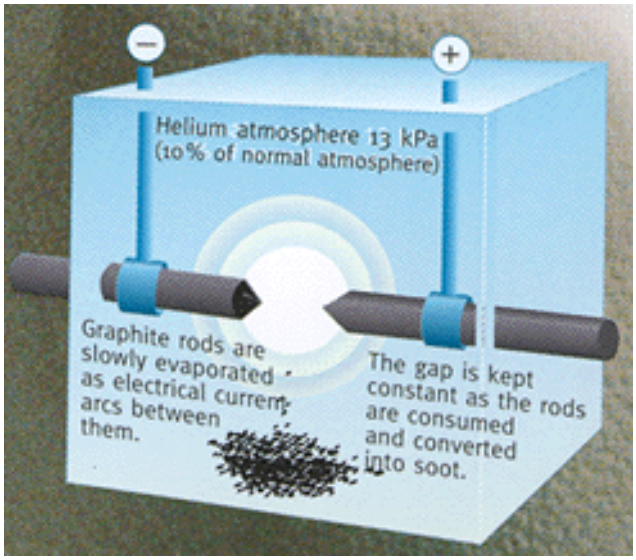
3.2. C_{60} nagy mennyiségben: kristályos fullerének

A kísérleti fullerénkutatásokat beindító munka, Wolfgang Krätschmer és munkatársai „Solid C_{60}: a new form of carbon" című cikke szintén a Nature-ben jelent meg, 1990-ben [23]. A szerzők – megint asztrofizikai indíttatásból! – grafit elektródákat párologtattak ívkisüléssel, kisnyomású hélium atmoszférában. A keletkező kormot benzolban feloldották, majd kikristályosították. Röntgen- és elektrondiffrakciós vizsgálatokkal, valamint optikai- és infravörös abszorpciós spektroszkópiai mérések segítségével bizonyították, hogy a kristályok legnagyobbrészt C_{60} molekulákból állnak.

A legfontosabb bizonyíték az volt, hogy az infravörös spektrumban mindössze 4 csúcsot láttak, ami egyértelműen azt mutatta, hogy a 60 atomból álló molekula igen magas szimmetriájú. A mért rezgési frekvenciák (528, 577, 1183 és 1429 cm^{-1}), továbbá az ultraibolya elnyelési spektrumban megfigyelt három csúcs helye (216, 264 és 339 nm) jó egyezésben voltak a C_{60}-ra akkorra már kiszámolt értékekkel.

Ezt követően számos laboratóriumban beindultak a kísérleti kutatások. A Krätschmer-módszerrel előállított kiindulási anyagból, különféle kromatográfiás eljárással sikerült –

3.9. ábra. W. Krätschmer és munkatársai cikke: kristályos C_{60} a Nature címlapján



3.10. ábra. C_{60} előállítása nagy mennyiségben grafit ívkisüléses párologtatásával (nobelprize.org)

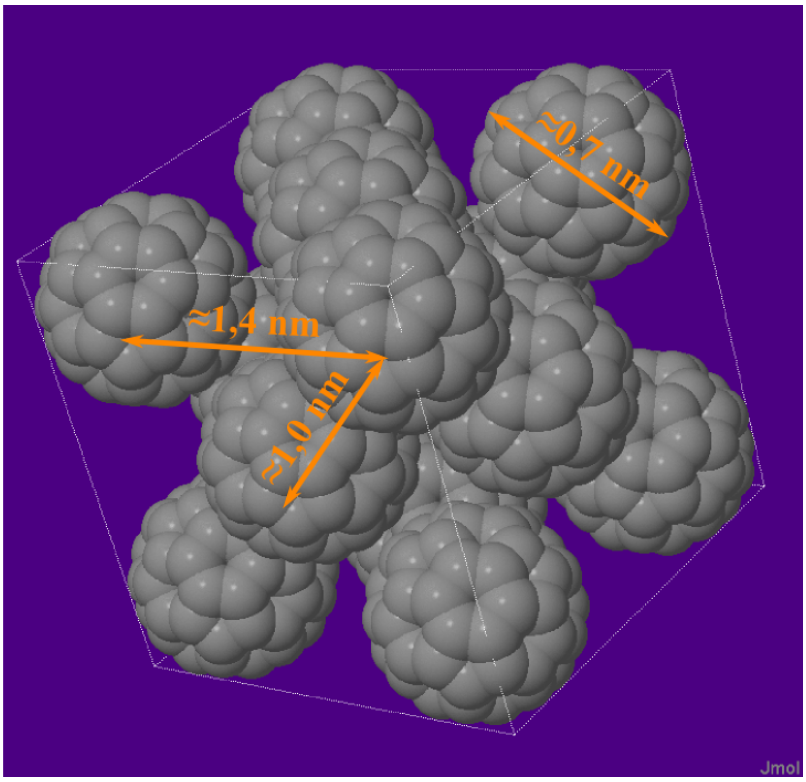
igaz kisebb mennyiségben és tisztasággal – más, nagyobb fulleréneket, főleg C_{70}-et is elválasztani. Kristályos változataik a különféle fulleritek. A vizsgálatok természetesen elsősorban a C_{60}-ra irányultak.

Folyadékfázisban végzett ^{13}C NMR mérések is megerősítették a C_{60} molekula magas szimmetriáját [24]. Az NMR spektrum egyetlen vonalból állt, ami a legerősebb bizonyítéka az ikozaéderes szerkezetnek, ugyanis csak így lehetséges, hogy a C_{60} minden atomja ekvivalens. Az NMR-vonal helye (142,5 ppm) is egyezésben van a C_{60}-ra számolt kémiai eltolódással. A C_{70} NMR-spektruma ezzel szemben 5 vonalból áll. Ez, valamint a vonalak helye és intenzitásaránya bizonyítja a C_{70} molekula alacsonyabb, D_{5h} szimmetriáját. Ezt megerősítik 2D-NMR mérések is [24].

A különböző diffrakciós vizsgálatok (röntgen-, elektron-, neutron-) is bizonyították, hogy valóban csonkolt ikozaéderes a C_{60} molekula szerkezete. Átmérője ≈0,7 nm, benne kétféle kötéshosszal: egy ötszög és egy hatszög közös éle valamivel hosszabb (≈1,45 nm), mint két hatszög közös éle (≈1,40 nm). A különböző típusú mérések kicsit különböző számértékeket adnak: röntgen (110 K, szilárd) 1,355(9)/1,467(21) [25], elektrondiffrakció (gáz) 1,401(10)/1,458(6) [26], NMR (folyadék) 1,40(2)/1,45(2) [24]. A kis különbségeken nincs mit csodálkozni: jól ismert, hogy a molekulák különböző jellegű és karakterisztikus időskálájú kölcsönhatásokra kicsit „különböző arcukat mutatják”. A magas szintű módszerekkel számolt eredmények között is vannak kis különbségek: HF (Hartree-Fock) 1,372/1,448 [27], DFT-LDA (sűrűségfunkcionál módszer - lokális sűrűség közelítésben) 1,388/1,441 [28], DFT-GGA (sűrűségfunkcionál módszer - gradiens korrekcióval) 1,403/1,461 [29], MP2 (Møller-Plesset perturbációszámítás) 1,406/1,446 [30].

Szobahőmérsékleti diffrakciós mérésekből az is kiderült, hogy a C_{60} lapcentrált köbös (fcc) rácsban kristályosodik, tércsoportja $Fm\overline{3}m$, rácsállandója $\approx 1,4\,\mathrm{nm}$ [31]. A szomszédos molekulák közepeinek távolsága $\approx 1\,\mathrm{nm}$, levonva ebből a gömbök $\approx 0,7\,\mathrm{nm}$ átmérőjét, az adódik, hogy a szomszédos C_{60} labdák felszínei egymástól nagyjából van der Waals távolságra vannak. Ez azt jelenti, hogy az egyes molekulákat csak gyenge másodlagos kötések tartják a helyükön. Emiatt a fullerén kristály meglehetősen puha. A van der Waals kötések gyengeségét mi sem jellemzi jobban, mint az a kísérleti megfigyelés, hogy a C_{60} molekulák szobahőmérsékleten gyors forgást végeznek, és ez a forgás szabadabb, mintha folyadékban lennének! NMR relaxációs mérések szerint pl. 283 K-en a szilárd fázisban a rotációs korrelációs idő extrém rövid (9,2 ps), rövidebb, mint ugyanezen a hőmérsékleten folyadékban (15,5 ps) [24].

A szabad forgás azonban csak 260 K fölött igaz. A C_{60} mintát lehűtve 260 K-en elsőrendű fázisátalakulás történik (≈ 5 kJ/mol átalakulási hővel). A kristályszerkezet lapcentrált köbösből egyszerű köbösre (sc) változik. Tovább hűtve, 90 K-en újabb, ezúttal magasabb rendű fázisátalakulás történik. A neutrondiffrakciós mérések azt mutatták, hogy 260 K alatt megszűnik a szabad forgás [31]. 260 K és 90 K között a C_{60} molekulák véletlenszerű „ugrásokat” végeznek, különböző orientációk között. 90 K alatt ez a reorientációs ugrálás is befagy. Az ikozaéderes molekula és a köbös kristályszerkezet frusztrációja miatt alacsony hőmérsékleten sztatikus rendezetlenség marad a mintában.



3.11. ábra. C_{60} molekulák lapcentrált köbös rácsa

Befejezésül hadd tegyünk még egy rövid eszmefuttatást a Nobel-díjról. Az senkinek nem volt meglepő, hogy a fullerének felfedezéséért 1996-ban kémiai Nobel-díjat adtak. Legfeljebb azon lehet csodálkozni, hogy a felfedezéstől számítva miért csak ilyen sokára. A dilemmát feltehetőleg az okozhatta, hogy a Krätschmer-féle eljárás nélkül valóban csak kuriózum maradt volna Kroto, Curl és Smalley felfedezése. Mivel azonban egyszerre legfeljebb három ember kaphat Nobel-díjat, a döntéssel végül az 1985-ös felfedezés kutatóit jutalmazták, az általános vélemény szerint teljesen megérdemelten. Krätschmert talán részben kárpótolhatta később, hogy 2010-ben az Európai Közösség által létesített "European Inventor of the Year" díjjal tüntették ki.

Végül még egy érdekesség. Mind Krotot 1985-ben, mind Krätschmert 1990-ben csillagászati megfigyelések inspirálták. Azonban, mint ahogy az már többször előfordult a tudomány történetében, a kiindulási problémafelvetés vakvágányra futott, helyette viszont sokkal jelentősebb felfedezések lettek a kutatások gyümölcsei. Érdekességként megjegyzendő, hogy nemrégiben kiderült, hogy fullerének valóban kimutathatók a csillagközi térben is [32].

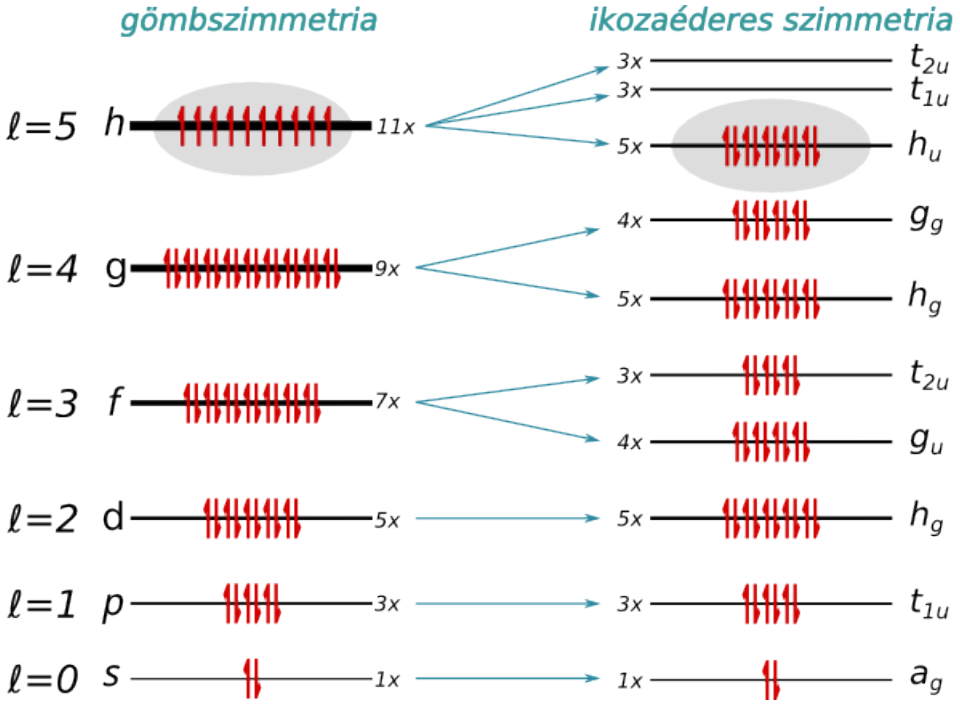
3.3. C_{60} molekula elektronszerkezete: szimmetria–analízis

A C_{60} molekula elektronszerkezetét a legegyszerűbb közelítésben a σ- és π-elektronok teljes szeparációjával tárgyalhatjuk. A görbült felület ellenére a szénatomok lényegében sp^2 hibridizációjúaknak tekinthetők. (Ezt később pontosítjuk.) A szénatomok belső, $1s$-héján lévő elektronjai mélyen kötöttek, azokkal nem foglalkozunk. A külső 4 elektronból atomonként 3 alkotja a molekula σ-vázát, s marad még minden atomon 1 elektron lokális atomi p_z-pályán. Ez utóbbi 60 elektron π-molekulapályákon delokalizálódik. Mivel ezek gyengébben kötöttek a σ-elektronoknál, ezek gerjesztései adják a látható és közeli ultraibolya tartományba eső optikai elnyelési spektrumot.

A π-molekulapályák energiáit nulladik közelítésben a következőképpen kaphatjuk. Az ikozaéderes szimmetria helyett közelítsük a C_{60}-at teljesen gömbszimmetrikusnak. Ebben az esetben a molekulapályák a gömbfüggvények szerint osztályozhatók. A hidrogénatommal ellentétben azonban most az l mellékkvantumszámtól is függ az energia. A pályimpulzusmomentum szerinti degeneráció ugyanis csak szigorúan $\frac{1}{r^2}$-es potenciál esetén teljesül. Most pedig nem ez a helyzet, hiszen nem egy atommag van az origóban, hanem sok egy gömb felszínén elosztva. Növekvő l-kvantumszámhoz növekvő energia tartozik, ezt mutatja sematikusan a 3.12 ábra bal oldala. Egy adott l-hez tartozó energiaszintek $2l + 1$-szeresen degeneráltak. Valójában a C_{60} szimmetriája a gömbénél alacsonyabb, „csak” ikozaéderes. Ezért a legtöbb nívó felhasad, alacsonyabb degenerációjú szintekre. Ennek pontos mikéntje csoportelméleti (ábrázoláselméleti) úton megkapható. Az ábrázoláselmélet alapvető összefüggéseit, az irreducibilis ábrázolás (irrep) fogalmát és a karaktertáblák használatát ismertnek tételezzük föl (lásd pl. [33], [34]). Itt (és majd a rezgéseknél) mindennek az I_h csoportra vonatkozó alkalmazását mutatjuk be.

Az ikozaéderes csoport (I_h) a legtöbb szimmetriaelemet tartalmazó diszkrét pontcsoport, az I_h csoport rendje (az elemek száma) 120. Ennél több elemet (végtelent) már csak a folytonos csoportok – például egy gömb $O(3)$ forgáscsoportja – tartalmaznak. Az energiaszintek felhasadásának vizsgálatához az I_h csoport karaktertáblázatára van szükség (lásd 3.13). A 120 szimmetriaművelet osztályozása: forgatások (15 db kétfogású tengely körül π szöggel – $15\,C_2$, 10 db háromfogású tengely körül $\pm 2\pi/3$ szöggel – $20\,C_3$, 6 db ötfogású tengely körül $\pm 2\pi/5$ szöggel – $12\,C_5$), ugyanezen tengelyek körül $\pm 4\pi/5$ szöggel – $12\,C_5^2$), tükrözve forgatások 10 db háromfogású tengely körül $\pm 2\pi/6$ szöggel – $20\,S_6$, tükrözve forgatások 6 db ötfogású tengely körül $\pm 2\pi/10$ szöggel – $12\,S_{10}$, ugyanezen tengelyek körül $\pm 6\pi/10$ szöggel – $12\,S_{10}^3$), ezeken kívül van még 15 db tükörsík ($15\,\sigma$), a középpontra vonatkozó inverzió (i) valamint az egységelem (helybenhagyás – E). Látható tehát, hogy a 120 elem 10 konjugált osztályba rendezhető. Ennek megfelelően a nem ekvivalens irreducibilis ábrázolások száma is 10. Ezek fele az inverzióra nézve páros ($gerade, g$), másik fele páratlan ($ungerade, u$).

Tudjuk, hogy elfajult állapotok mindig valamelyik irreducibilis ábrázolását feszítik ki a molekula szimmetriacsoportjának. (A véletlen degenerációtól eltekintve, de az a C_{60}-nál nem fordul elő.) Kivételes tulajdonsága az I_h csoportnak, hogy 4-dimenziós (G_g, G_u),



3.12. ábra. A C_{60} gömbszimmetrikus közelítés esetén elfajult energiaszintjeinek felhasadása az alacsonyabb, ikozaéderes szimmetria miatt, sematikusan

$\mathcal{I}_h$	E	12 C_5	12 $(C_5)^2$	20 C_3	15 C_2	i	12 S_{10}	12 $(S_{10})^2$	20 S_6	15 σ	vektor	tenzor	aktivitás
$\mathbf{A_g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$	Raman
$\mathbf{T_{1g}(F_{1g})}$	3	$-2\cos\frac{4\pi}{5}$	$-2\cos\frac{2\pi}{5}$	0	-1	3	$-2\cos\frac{2\pi}{5}$	$-2\cos\frac{4\pi}{5}$	0	-1	(R_x, R_y, R_z)		infra
$\mathbf{T_{2g}(F_{2g})}$	3	$-2\cos\frac{2\pi}{5}$	$-2\cos\frac{4\pi}{5}$	0	-1	3	$-2\cos\frac{4\pi}{5}$	$-2\cos\frac{2\pi}{5}$	0	-1			
$\mathbf{G_g}$	4	-1	-1	1	0	4	-1	-1	1	0			
$\mathbf{H_g}$	5	0	0	-1	1	5	0	0	-1	1		$2z^2-x^2-y^2, xy,$ xy, yz, x^2-y^2	Raman
$\mathbf{A_u}$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1			
$\mathbf{T_{1u}(F_{1u})}$	-3	$2\cos\frac{4\pi}{5}$	$2\cos\frac{2\pi}{5}$	0	1	-3	$-2\cos\frac{2\pi}{5}$	$-2\cos\frac{4\pi}{5}$	0	1	(x, y, z)		infra
$\mathbf{T_{2u}(F_{2u})}$	3	$-2\cos\frac{2\pi}{5}$	$-2\cos\frac{4\pi}{5}$	0	-1	-3	$-2\cos\frac{4\pi}{5}$	$-2\cos\frac{2\pi}{5}$	0	1			
$\mathbf{G_u}$	4	-1	-1	1	0	-4	1	1	-1	0			
$\mathbf{H_u}$	5	0	0	-1	1	-5	0	0	1	-1			

3.13. ábra. A I_h csoport karaktertáblázata

sőt még 5-dimenziós (H_g, H_u) irreducibilis ábrázolása is létezik. Ennek megfelelően az $l = 0, 1, 2$ állapotok még degeneráltak maradhatnak. $l \geq 3$-ra azonban már több mint ötszörösen degeneráltak lennének az állapotok, vagyis ezek nem maradnak irreducibilisek

az alacsonyabb szimmetrián, hanem fölhasadnak az I_h csoport irreducibilis ábrázolásai szerint. Ezt mutatja a 3.12 ábra jobb oldala.

Az állapotok lehetséges szimmetriájának meghatározásához ki kell redukálni az atomi p_z-pályák által kifeszített 60-dimenziós ábrázolást (Γ_{60p_z}). Egy szimmetriaművelethez tartozó karakter az adott műveletet ábrázoló 60×60-as mátrix főátlójában lévő elemek összege (spur). Természetesen azonos konjugált osztályba tartozó elemek spurja megegyezik, ezért nem szerepel külön mind a 120 elem a karaktertáblában. A mátrix diagonálisában csak azok az atomok adnak nullától különböző értéket, amelyek az adott szimmetriaműveletre helyben maradnak. Ezek után a karakterek már könnyen megkaphatók:

$\mathcal{I}_h$	E	$12\,C_5$	$12\,C_5^2)$	$20\,C_3$	$15\,C_2$	i	$12\,S_{10}$	$12\,S_{10}^3$	$20\,S_6$	$15\,\sigma$
Γ_{60p_z}	60	0	0	0	0	0	0	0	0	4

A redukálható Γ_{60p_z} ábrázolás karaktersorát az egyes irreducibilis reprezentációk karaktereivel skalárisan szorozva megkapjuk, hogy az i-edik „irrep” hányszor fordul elő a redukálható ábrázolás fölbontásában:

$$n_i = \frac{1}{h} \sum_R \chi_i(R)^* \chi(R). \tag{3.2}$$

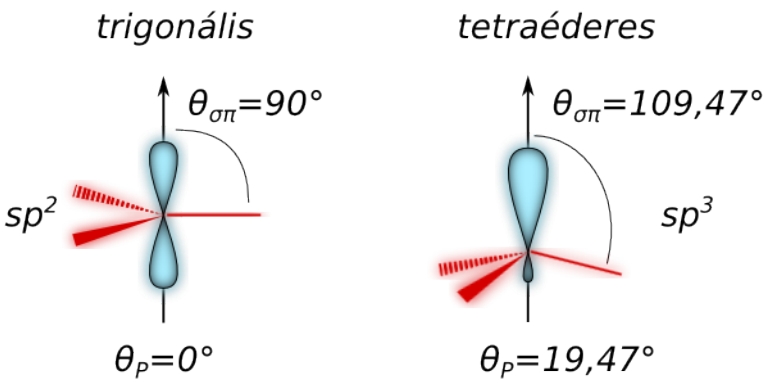
Itt h a csoport rendje (I_h csoportra $h = 120$). Az összegzés az R elemekre történik. Eredményül kapjuk:

$$\Gamma_{60p_z} = 1\,a_g \oplus 1\,t_{1g} \oplus 1\,t_{2g} \oplus 2\,g_g \oplus 3\,h_g \oplus 2\,t_{1u} \oplus 2\,t_{2u} \oplus 2\,g_u \oplus 2\,h_u. \tag{3.3}$$

A csoportelmélettel természetesen csak az állapotok szimmetriája kapható meg, az energiaértékek nem. Egy valami azért kvalitatíve is megjósolható: az egyetlen teljesen szimmetrikus (a_g) állapot lesz a legmélyebb energiájú (lásd 3.12 ábra). Ugyanis ez az egyetlen olyan molekulapálya, ahol minden atomi p_z pályának azonos az előjele a C_{60} felszínének ugyanazon oldalán, tehát egyedül itt nincs sehol csomósík a p_z pályák között.

Megjegyzendő, hogy a C_{60} energiaszintjeit az elsők között számolta ki PPP-közelítésben László István és Udvardi László [35]. A magasabbrendű számolások legfeljebb a konkrét számértékeket pontosítják, a nívóknak az ikozaéderes szimmetria szerinti besorolását nem. A h_u-szimmetriájú legfölső betöltött pálya (HOMO) és a t_{1u}-szimmetriájú legalsó betöltetlen pálya (LUMO) közötti energiakülönbség a számolások szerint $\approx 2eV$.

Nézzük meg röviden a görbület hatását a hibridizációra!. A görbült felület miatt a három C-C kötés nincs pontosan egy síkban, hanem kicsit lehajlik. Szokás definiálni a Θ_P piramidalizációs szöget [36], amely sp^2 hibridizáció esetén $0°$, míg sp^3 hibridizáció esetén $19,47°$ (lásd 3.14 ábra). A C_{60} geometriára $\Theta_P = 11,6°$ adódik. Ez azt jelenti, hogy $\sigma - \pi$ „rehibridizáció” történik, és a tényleges hibridizáció valahová 2 és 3 közé esik.



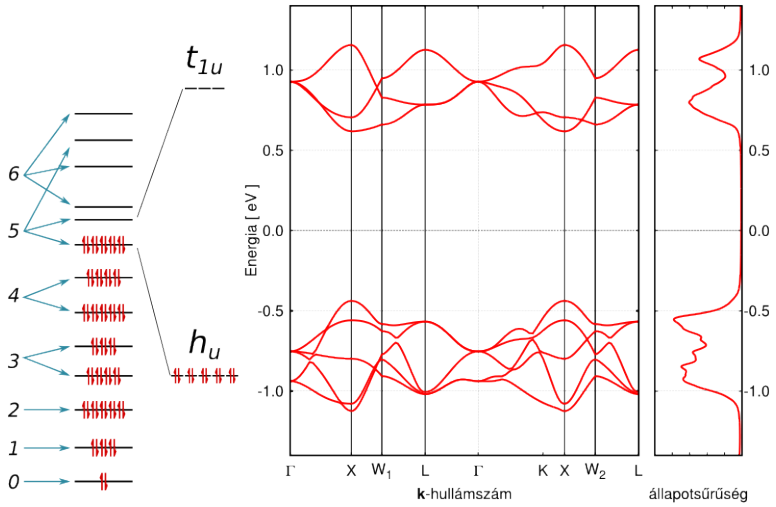
3.14. ábra. A Θ_P piramidalizációs szög definíciója ([36] alapján)

A számszerű érték megkapható, ha megköveteljük az adott geometria mellett az egyes hibridpályák ortonormáltságát. A számolás eredménye a következő [37]. Egyrészt a C_{60} felületére merőleges atompálya többé nem tiszta p_z pálya, hanem lesz egy kis σ jellege is: hibridizációja sp^{11}. Ez érthető is, hiszen ennek eredményeképpen az elektronok megtalálási valószínűsége valamelyest megnő a molekula külső felén, a belső feléhez képest. A molekula felületébe eső pályák közül a rövidebb kötés (hatszög-hatszög közös éle) irányába mutató pálya hibridizációja $sp^{1,2}$, míg a hosszabb kötés (ötszög-hatszög közös éle) irányába mutató 2 db. pálya hibridizációja $sp^{3,2}$. Így a molekula felületébe eső három kötés átlagos hibridizációja $sp^{2,3}$ – összhangban a piramidalizációs szögről írtakkal.

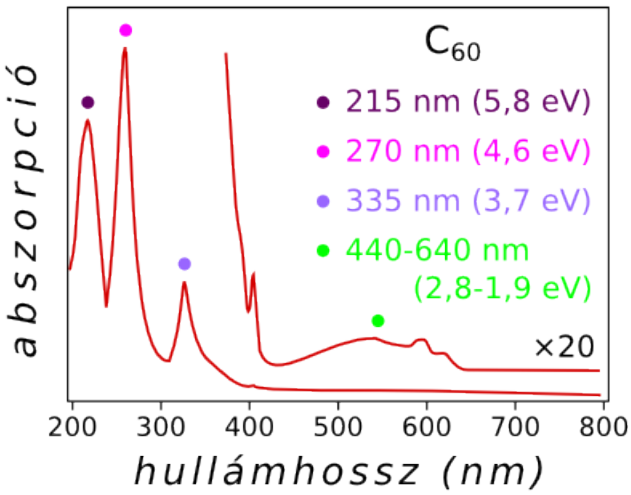
3.4. Sávszerkezet, optikai tulajdonságok

Mint tudjuk, szilárd fázisban az egyes atomok vagy molekulák diszkrét energiaszintjei kiszélesednek sávokká. Azonban, míg gyémántban, vagy grafitban a sávok szélessége nagyságrendileg a szokásos 10 eV, addig a fullerénekben a sávok szélessége alig 0,5 eV. Ennek oka az, hogy a fullerénmolekulák között csupán gyenge, másodlagos, van der Waals kötések vannak. A 3.15 ábra mutatja a HOMO és LUMO szintek kiszélesedését sávokká, valamint az ennek megfelelő állapotsűrűséget – DFT-módszerrel számolva.

A kis sávszélesség következtében – szokatlan módon – a kristályos fullerének optikai spektrumán fölismerhetők a molekuláris jellemzők. A 3.16 illetve 3.17 ábrák a C_{60} oldatban illetve vékony rétegben (filmen) mért abszorpciós spektrumát mutatják. A szilárd fázisban a sávok nagyjából ugyanott vannak és csak alig szélesebbek mint a folyadék fázisban. Az elnyelési sávok részleteit illetően, beleértve az exciton-gerjesztés szerepét valamint a rezgési finomszerkezetet, a szóbeli előadásra hagyatkozunk [Kürti Jenő: Szén nanoszerkezetek]. Annyit azért mindenképpen meg kell említeni, hogy a HOMO (h_u) és LUMO (t_{1u}) közti $\approx 2\,\mathrm{eV}$-os átmenet szimmetriaokok miatt tiltott. Szilárd fázisban



3.15. ábra. C_{60} HOMO és LUMO sávjai és állapotsűrűsége (saját DFT-számolás)

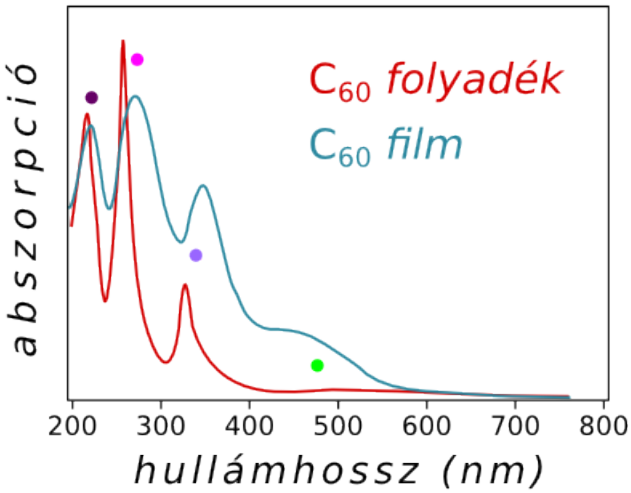


3.16. ábra. C_{60} optikai elnyelési spektruma oldatban mérve ([38] alapján)

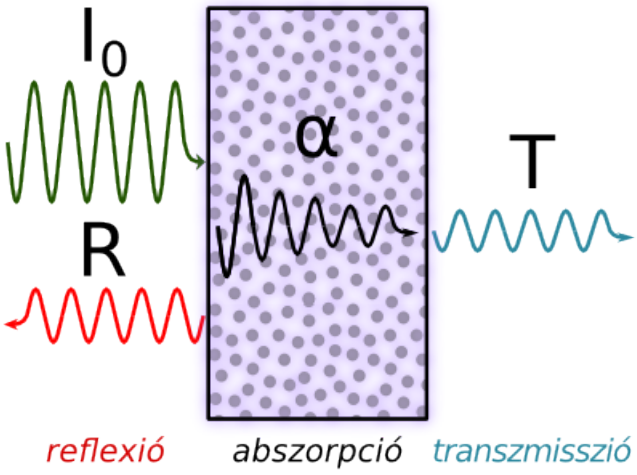
azonban, különösen a minta felületén, ha megszűnik az inverziós centrum, ez az átmenet is megengedetté válik.

A vékony rétegben való mérésnél természetesen nem elegendő a transzmisszióból visszaszámolni az abszorpciót, hanem a helyes kiértékeléshez a reflexiót is figyelembe kell venni (lásd a 3.18 ábrát).

Ezen a ponton tegyünk egy kis kitérőt az optikai spektroszkópiában használatos különböző mennyiségekről! A dielektromos formalizmusból jól ismert módon a minta optikai



3.17. ábra. C_{60} optikai elnyelési spektruma vékony rétegben (filmen) mérve, összehasonlítva a folyadék fázisban mért spektrummal



3.18. ábra. Az I_0 intenzitású beeső fény egy része visszaverődik (R), egy része elnyelődik (α), egy része pedig áthalad (T) a vékony mintán

tulajdonságait az $\epsilon_r = \epsilon' + i\epsilon''$ komplex dielektromos állandó, vagy – ekvivalens módon – az $N = n + i\kappa$ komplex törésmutató határozza meg. A kettő között a kapcsolat:

$$N = \sqrt{\epsilon_r} \quad . \tag{3.4}$$

A valós illetve képzetes részek egymásból kölcsönösen kifejezhetők:

$$\epsilon' = n^2 - \kappa^2 \quad ; \quad \epsilon'' = 2n\kappa \quad , \tag{3.5}$$

illetve

$$n = \sqrt{\frac{|\epsilon_r| + \epsilon'}{2}} \quad ; \quad \kappa = \sqrt{\frac{|\epsilon_r| - \epsilon'}{2}} \quad . \tag{3.6}$$

A korábban említett korrekcióhoz szükséges reflexió is kifejezhető a komplex törésmutatóval. Merőleges beesésre például:

$$R = \frac{(n-1)^2 + \kappa^2}{(n+1)^2 + \kappa^2} \quad . \tag{3.7}$$

Az α abszorpciós együttható pedig a következő kapcsolatban van a komplex törésmutató képzetes részével (κ):

$$\alpha = \frac{4\pi}{\lambda_0}\kappa \quad , \tag{3.8}$$

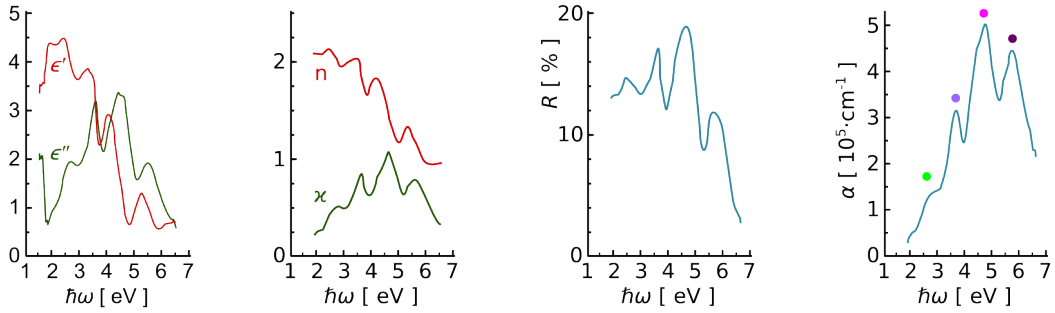
ahol λ_0 a beeső fény hullámhossza.

Ha a komplex dielektromos állandó (végső soron a szuszceptibilitás) valós illetve képzetes része közötti jól ismert Kramers–Kronig-féle integrálási összefüggéseket is figyelembe vesszük, akkor a különböző anyagi jellemzők ($\epsilon', \epsilon'', n, \kappa, \alpha, R, T$) közül elvileg elegendő egyet megmérni. A minta optikai tulajdonságaitól (átlátszóság, visszaverőképesség) függően vagy a transzmisszió vagy a reflexió mérhető könnyen, de ábrázolni többnyire az abszorpciót szokták.

A komplex dielektromos állandó valós és képzetes része külön-külön, direkt módon is meghatározható ellipszometriás méréssel. Ebből már a többi, korábban említett optikai jellemző könnyen megkapható. Egy ilyen mérés eredményét mutatja a 3.19(a) ábra.

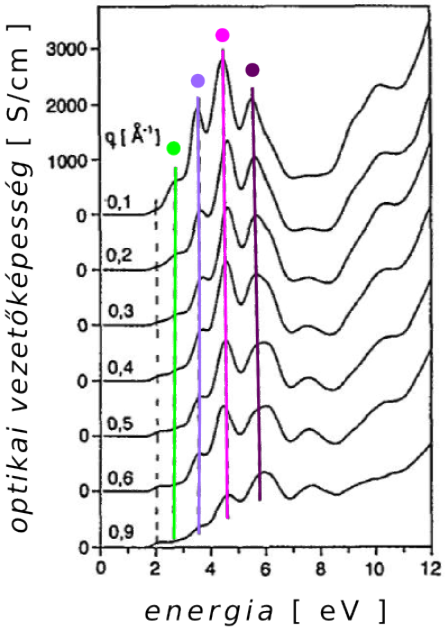
Az abszorpcióképességgel ekvivalens mennyiség, az optikai vezetőképesség ($\sigma = \omega \cdot \epsilon''$) határozható meg elektronenergia-veszteségi spektroszkópiával (EELS – electron energy loss spectroscopy). Egy ilyen mérés eredménye látható a 3.20 ábrán. Az optikai spektroszkópiához képest az a többlet, hogy nemcsak az átadott energia, hanem az impulzus is mérhető. Az, hogy a mért spektrum gyakorlatilag nem függ az átadott impulzustól, éppen azt igazolja, hogy a C_{60} sávjai nagyon keskenyek, az energia alig függ a hullámszámtól.

Végül megemlítjük, hogy röntgen fotoelektron spektroszkópiával (XPS) is vizsgálhatók a fullerén molekula gerjesztései. A szénatom mélyen kötött törzselektronjának kiütéséhez 285 eV szükséges. Az ennek megfelelő fundamentális vonalra ráülő szatellit sávok a molekula kisenergiás gerjesztéseit mutatják. Itt természetesen mások a kiválasztási szabályok, mint az optikai spektroszkópiánál, ezért pl. a HOMO-LUMO átmenet is megjelenik az XPS-spektrumban [41].



(a) dielektromos állandó (b) törésmutató (c) reflexió (d) abszorpció

3.19. ábra. A C_{60} ellipszometriával mért komplex dielektromos állandója és az abból számolt komplex törésmutatója, reflexiója és abszorpciója ([39] alapján)



3.20. ábra. C_{60} elektronenergia-veszteségi (EELS) spektruma különböző átadott impulzusoknál. Az utóbbihoz tartozó hullámszámokat az egyes q-értékek jelzik. [40]

3.5. Rezgések

A C_{60} molekulát alkotó 60 atom elmozdulásvektorai az I_h csoport egy 180 dimenziós ábrázolását feszítik ki. Ennek az irreducibilis ábrázolások szerinti kiredukálása könnyen

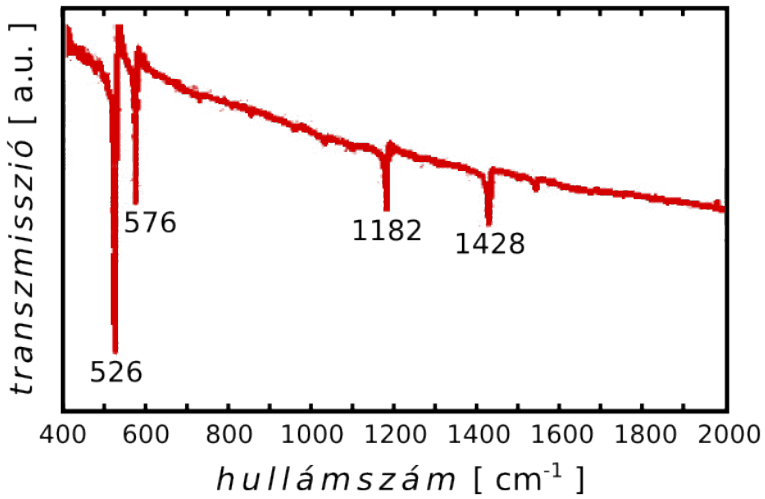
elvégezhető, aminek eredménye:

$$\Gamma = 2\,A_g \oplus 4\,T_{1g} \oplus 4\,T_{2g} \oplus 6\,G_g \oplus 8\,H_g \oplus 1\,A_u \oplus 5\,T_{1u} \oplus 5\,T_{2u} \oplus 6\,G_u \oplus 7\,H_u. \tag{3.9}$$

Ez még tartalmazza a 3 transzlációt és 3 rotációt is. A 3.13 ábrán látható karaktertáblából megállapítható, hogy az előbbi egy T_{1u}, az utóbbi egy T_{1g} ábrázolásnak felel meg. Ha ezeket levonjuk, kapjuk a 174 darab tiszta rezgés szimmetriák szerinti felbontását:

$$\Gamma = 2\,A_g \oplus 3\,T_{1g} \oplus 4\,T_{2g} \oplus 6\,G_g \oplus 8\,H_g \oplus 1\,A_u \oplus 4\,T_{1u} \oplus 5\,T_{2u} \oplus 6\,G_u \oplus 7\,H_u. \tag{3.10}$$

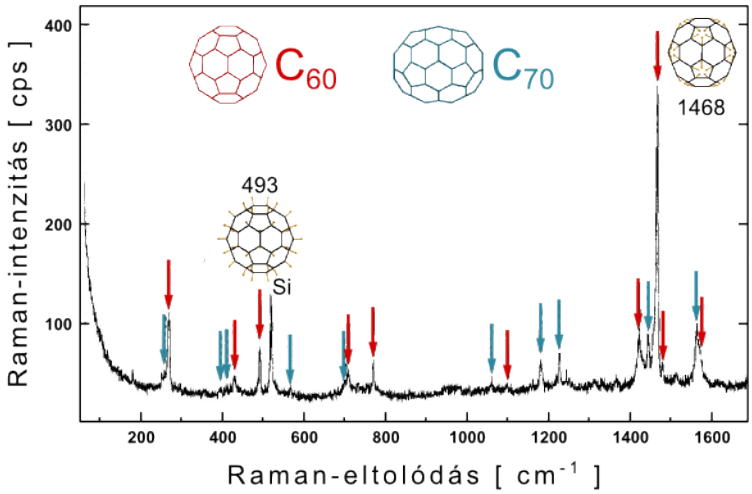
Szintén a 3.13-ból kiolvasható, hogy közülük a 4 db T_{1u} módus infra-aktív, a 2 db A_g illetve 8 db H_g módus pedig Raman-aktív. Most tehát kvantitatívan is láthatjuk, hogy a C_{60} molekula igen magas szimmetriája miatt a 174 darab rezgési módus mindössze 4 darab csúcsot ad az infra-, illetve összesen 10 darab csúcsot ad a Raman-spektrumban.



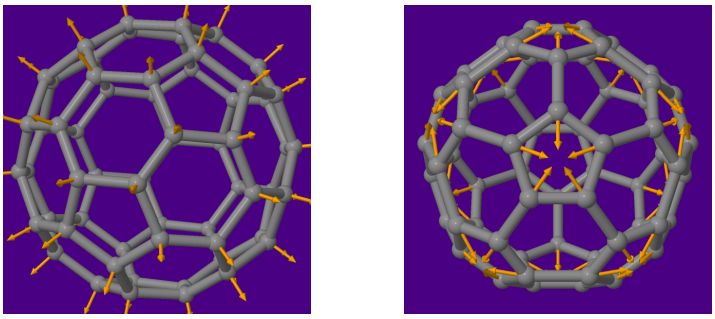
3.21. ábra. C_{60} négy infravörös-aktív csúcsa vékony réteg transzmissziós spektrumában. A mérés a Bécsi Egyetemen Hans Kuzmany professzor laborjában készült [42].

Egy vékony rétegben mért transzmissziós infravörös spektrumot mutat a 3.21 ábra. A 3.22 ábrán pedig egy $C_{60} - C_{70}$ keverék mintán mért Raman-spektrum látható.

A C_{60} két teljesen szimmetrikus A_g normálmódusának alakja nagyon egyszerű. Az egyik, az alacsonyabb frekvenciájú (493 cm^{-1}), az ún. lélegző módus (radial breathing mode - RBM). Itt az összes szénatom tisztán sugárirányban rezeg, azonos fázisban (lásd 3.23(a)). A másik, a magasabb frekvenciájú (1468 cm^{-1}), az ún. pinch módus. Itt mind a 12 ötszög fázisban zsugorodik-tágul, úgy, hogy ha teljesen összehúzódnának, akkor a szénatomok a csonkolás nélküli ikozaéder csúcsaiban találkoznának (lásd 3.23(b)).



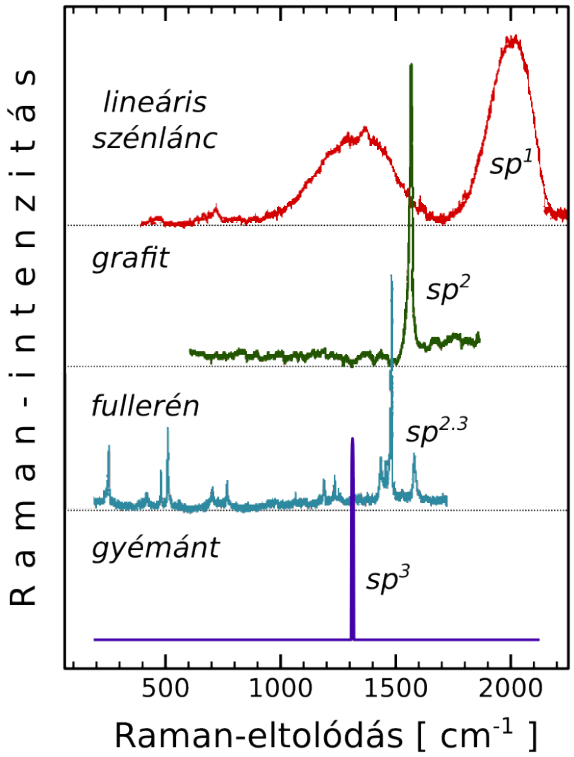
3.22. ábra. Egy kis mennyiségben C_{70}-et is tartalmazó C_{60} vékony réteg Raman-spektruma. Piros nyilak jelölik a C_{60}, kék nyilak a C_{70} Raman-sávjait. Külön bejelöltük a C_{60} két teljesen szimmetrikus A_g módusát: lélegző-módus (493 cm^{-1}) és pinch-módus (1468 cm^{-1}). Az egyértelműség kedvéért a Si-hordozó Raman-sávját megjelöltük. ([43] alapján)



(a) C_{60} RBM módusa (b) C_{60} pinch módusa

3.23. ábra. A C_{60} két teljesen szimmetrikus (A_g) rezgési módusa

Ami az intenzitásokat illeti, a 3.22 látható módon a C_{60} Raman-spektrumát a pinch módus dominálja. Tanulságos ezen a ponton egy összehasonlítást tenni a különböző hibridizációs fokú szén-allotropok Raman-spektrumai között. A 3.24 ábra négy különböző anyag Raman-spektrumát mutatja. Az sp^3 hibridizációjú gyémántnak egyetlen Raman-vonala van 1332 cm^{-1}-nél. Az sp^2 hibridizációjú kristályos grafitnak szintén egyetlen Raman-vonala van (ebben a tartományban) 1580 cm^{-1}-nél. (Az utolsó részben még szó



3.24. ábra. A különböző *sp*-hibridizáció hatása szén allotropok Raman-spektrumára. A mérések a Bécsi Egyetemen Hans Kuzmany professzor laborjában készültek. [44]

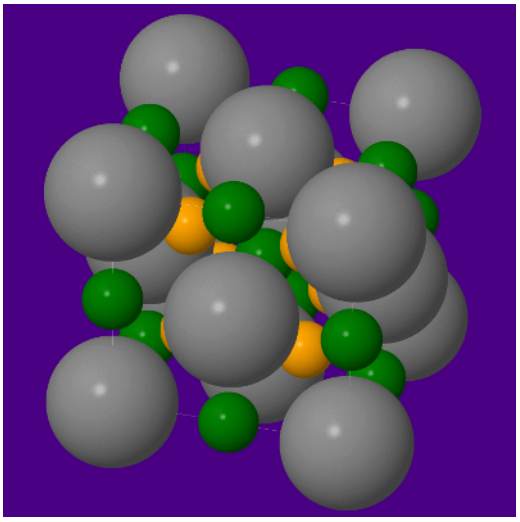
lesz a grafit illetve grafén Raman-spektrumáról, az abban található további vonalakról.) Mint láttuk, a C_{60} domináns Raman-vonala, ami a pinch módusnak felel meg, 1468 cm^{-1}-nél van, vagyis a gyémánt és a grafit megfelelő vonala közé esik. Ez gyönyörű empirikus demonstrálása annak a korábban már tárgyalt ténynek, hogy a C_{60}-ban a hibridizáció, a görbület miatt, 2 és 3 közé esik. A felsorolt erős vonalaknak megfelelő módusok – kicsit leegyszerűsítve – a szén–szén kötések nyújtási rezgései. Mint korábban láttuk, a hibridizáció csökkenésével rövidül a kötés, ami a „rugóállandó" s így a frekvencia növekedéséhez vezet. Az ábrán negyedikként feltüntettük az sp^1 hibridizációjú lineáris szénlánc Raman-spektrumát is. Itt még rövidebbek a szén–szén kötések, ennek megfelelően 2000 cm^{-1} körül jelenik meg egy erős sáv a Raman-spektrumban. A vonal azért olyan széles, mert az átlagos lánchosszúság meglehetősen kicsi, távol van attól, hogy végtelennek legyen tekinthető. A különböző hosszúságú rövid láncok frekvenciájában pedig jelentős a szórás. A másik, $1000 - 1500 cm^{-1}$ tartományban megfigyelhető széles sáv a rendezetlenségnek (disorder) köszönhető, ezért – hasonlóan a sok más rendezetlen szénszerkezetben megjelenő sávhoz – D-sávnak hívják. Ennek oka ebben az esetben a mintában kialakuló keresztkötések miatti $sp^2 - sp^3$ (és köztes) hibridállapotok megléte. A D-sávról is lesz

még szó az utolsó részben.

3.6. Dópolás, szupravezetés

A felfedezést követően igen hamar kiderült, hogy a fullerénkristályokba – természetesen itt is a C_{60}-on végezték a legtöbb vizsgálatot – különböző atomokat, molekulákat lehet interkalálni, azaz be lehet juttatni a fullerénmolekulák közötti üres helyekre. Amennyiben a bejuttatott komponensek elektrondonorként vagy elektronakceptorként viselkedmek, akkor a töltésátvitel miatt a folyamatot dópolásnak hívjuk, noha itt nem a hagyományos félvezetőknél ismert *ppm* koncentrációkról van szó, hanem a bevitt ionok száma összemérhető a C_{60} molekulák számával, vagy még inkább azok többszörösét teszi ki. Mivel a C_{60} elektronaffinitása nagy, ezért gyakorlatilag csak negatív dópolás jön szóba. Erre a célra a legalkalmasabb donorok az alkáli fémek atomjai.

A 3.25 ábra mutatja a lapcentrált köbös rácsban lehetséges speciális pozíciókat, ahol van is elegendő hely egy alkáli ion számára. Az oktaéderes helyekből (az ábrán zöld gömbökkel jelölve) pontosan ugyanannyi van, mint amennyi a C_{60} molekulák száma, a tetraéderes helyekből (az ábrán sárga gömbökkel jelölve) pedig kétszer annyi. Tehát egészen



3.25. ábra. A dópoló ionok számára lehetséges helyek a C_{60} lapcentrált köbös rácsában. Zöld gömbök jelölik az oktaéderes helyeket (1:1 sztöchiometria), sárga gömbök pedig a tetraéderes helyeket (2:1 sztöchiometria).

az A_3C_{60} szöchiometriájú fulleridekig, ahol A valamelyik alkáli atom ($A = Na, K, Rb, Cs$) a C_{60} kristályszerkezete változatlanul fcc marad. Azonban a szerkezet kis mértékű megváltozása lehetővé teszi az A_4C_{60} (*bct*), sőt A_6C_{60} (*bcc*) sztöchiometriájú fulleridek kialakulását is.

Szerencsés körülmény, hogy amellett, hogy ilyen sok alkáli ion fölvételét térkitöltési okok nem gátolják, a C_{60} LUMO szintje - mint láttuk - akár hat többletelektront is képes fölvenni, tehát a töltésátvitelnek sincs semmi akadálya. A C_{60} ionok megjelenését és az ionizációs fokot oldat fázisban ciklikus voltametria segítségével könnyen ki lehet mutatni. Szilárd fázisban pedig a különböző, korábban már említett, spektroszkópiai módszerek segítségével a dópolás során akár *insitu* lehet követni a dópolási szint változásának hatását. A rezgési spektrumokban például vöröseltolódás, „puhulás" figyelhető meg: a C_{60} IR- illetve Raman-aktív módusainak frekvenciája annál kisebb, minél negatívabb a C_{60} molekula. Konkrétan a pinch-módus frekvenciája nagyjából lineárisan csökken, $\approx 6\ cm^{-1}/x$ meredekséggel, ahol x az extra elektronok száma, vagyis az ionizációs fok.

A legjellegzetesebb változás a transzport-tulajdonságokban következik be. Amíg a tiszta C_{60} szigetelő, a félig betöltött legfölső sávval rendelkező A_3C_{60} fém, az eredeti LUMO-sáv teljes betöltését jelentő A_6C_{60} fázis pedig ismét szigetelő.

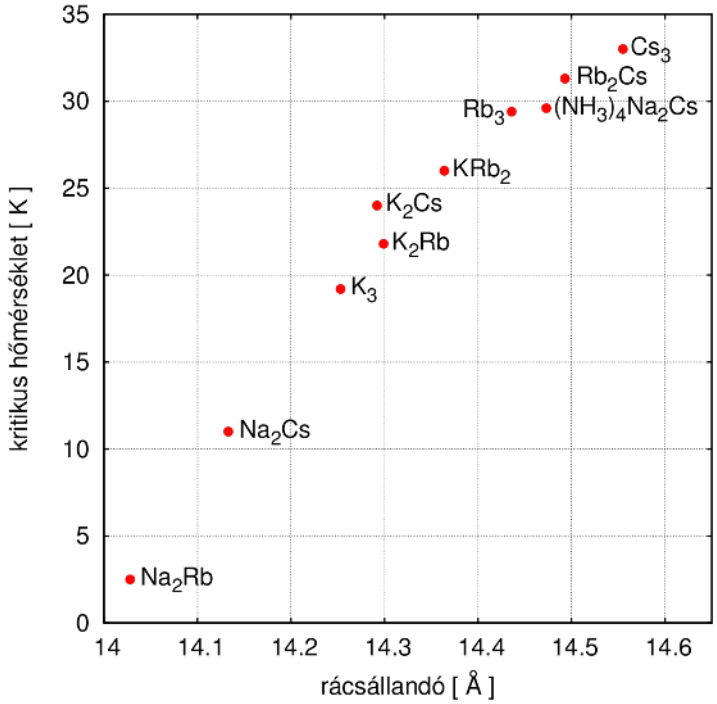
Fizikus szempontból talán a legizgalmasabb jelenség az, hogy az A_3C_{60} fázis, lehűtve, szupravezetővé válik. A T_c kritikus hőmérséklet meglepően magas tud lenni, különösen, ha figyelembe vesszük, hogy szerves anyaggal állunk szemben. A vezetés ugyanis nem az alkáli ionokon, hanem a C_{60} molekulákon keresztül történik. ^{13}C izotóphelyettesítéssel kimutatható, hogy a szupravezetés az elektron-fonon kölcsönhatásnak köszönhető, vagyis a hagyományos BCS-elmélettel leírható. Ilyenkor a következő összefüggés írható fel a T_c kritikus hőmérsékletre:

$$k_B T_c = 1,14\hbar\omega_D e^{-\frac{1}{N_F V}} \quad , \tag{3.11}$$

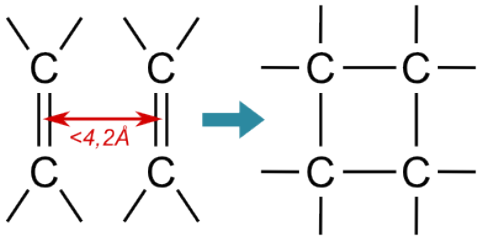
ahol ω_D a Debye-frekvencia, N_F az állapotsűrűség a Fermi-nívón, V pedig az elektron-fonon csatolási állandó. A viszonylag magas kritikus hőmérséklet két tényező következménye. Egyrészt nem akusztikus, hanem optikai fononokról (pinch-módus!) van szó, emiatt a Debye-frekvencia magasabb, mint a hagyományos szupravezetőkben. Másrészt a szokatlanul kis sávszélesség miatt nagy az N_F állapotsűrűség. Ennek következtében érthető, hogy minél nagyobb méretű alkáli ionról van szó, annál nagyobbra nő a kissé szétfeszített kristály rácsállandója, ami a vezetési sáv keskenyedéséhez, az állapotsűrűség növekedéséhez s ezáltal a kritikus hőmérséklet növekedéséhez vezet, amint az a 3.26 ábrán jól látható.

3.7. Polimerek

A fullerénmolekulák között kovalens kötés is kialakulhat, aminek következtében néhány molekulából álló dimerek, trimerek, általában oligomerek keletkezhetnek. Sőt, viszonylag könnyen létrejöhetnek nagyon sok fullerénmolekulát tartalmazó polimerek is. A kovalens kötés kialakulásának leggyakoribb (de nem kizárólagos!) módja a szerves molekulák közötti jól ismert reakció, a 3.27 ábrán látható 2+2 cikloaddíció. Ha például két szomszédos C_{60} molekula egy-egy rövidebb kötése párhuzamosan áll, miközben a kötések közötti



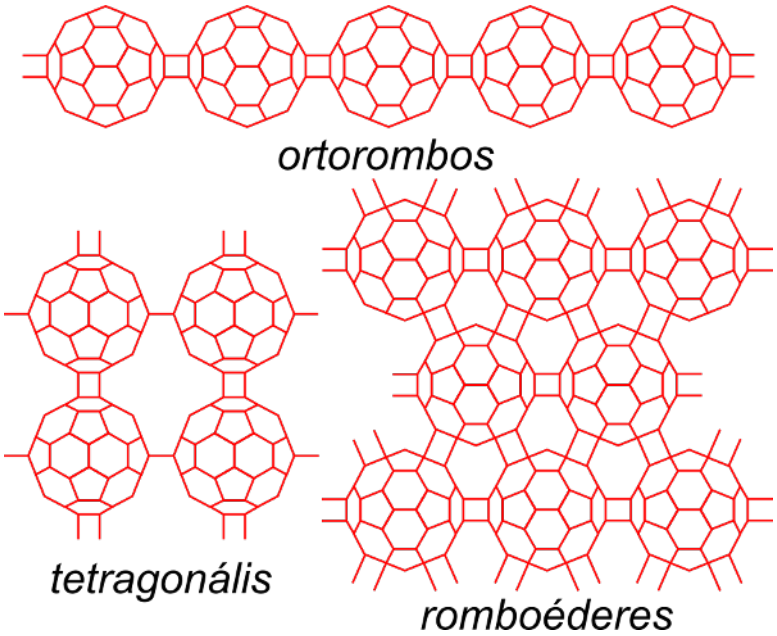
3.26. ábra. Korreláció a különböző $A_xB_{3-x}C_{60}$ alkáli dópolt fullerén szupravezető kritikus hőmérséklete és a rácsállandó között ([45] adataiból)



3.27. ábra. 2+2 cikloaddíció

távolság kisebb 0,42 nm-nél, akkor az érintett négy szénatomból az ábrán látható négyes gyűrű alakulhat ki, ami kovalens kapcsolatot teremt a két fullerénmolekula között.
A polimerizáció háromféle módon jöhet létre:

a) fotopolimerizáció
b) ionos polimerizáció



3.28. ábra. Különböző egy- és kétdimenziós C_{60}-polimerek

c) nagy nyomású polimerizió

A szimmetria-megfontolásokon alapuló Woodward–Hoffmann-szabályok miatt két semleges C_{60} között a 2+2 cikloaddíció végbemenetelét nagy barrier gátolja. A szomszédos molekulák HOMO-pályái ugyanis csak lazító kombinációt tudnak képezni. Azonban a barrier sokkal kisebb, ha a LUMO-pályára is kerül egy-egy elektron. Ezt kétféleképpen is el lehet érni. Vagy fény gerjeszt föl egy-egy elektront a LUMO-pályára (fotopolimerizáció), vagy pedig dópolás révén kerülnek oda elektronok (ionos polimerizáció). A fotopolimerben vagy az A_1C_{60} alkáli dópolásnál a 3.28 fölső részén látható ortorombos geometriájú, 2+2 cikloaddíciós kötésekkel összetartott lineáris polimerláncok alakulnak ki. A polimerláncokat közvetlenül is ki lehet mutatni, elektronmikroszkópos illetve diffrakciós módszerrel, illetve következtetni lehet rájuk spektroszkópiai, pl. infravörös mérésekből. Alkálidópolásnál a sztöchiometria függvényében más típusú polimerek is kialakulhatnak, olyanok is, ahol nem kettő, hanem csupán egyetlen kovalens kötés köti össze a szomszédos fullerénmolekulákat.

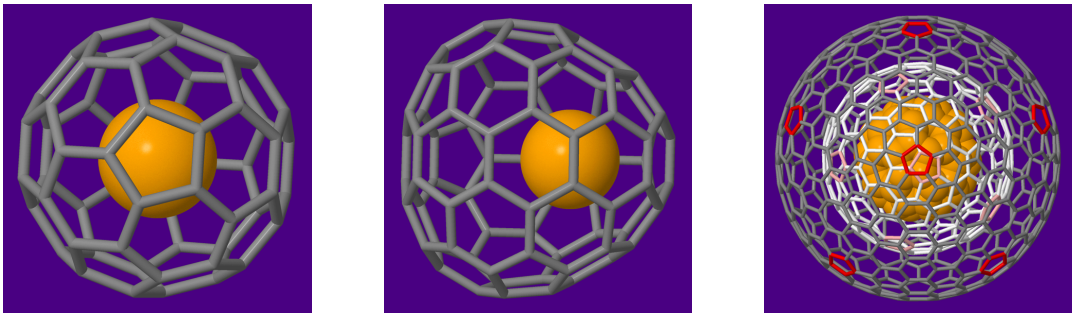
A harmadik fajta polimerizáció során nagy nyomást alkalmaznak. Ennek hatására nem a nagyobb illetve kisebb távolság közötti közbülső állapot E energiája csökken le, hanem a nagy távolsághoz tartozó $H = E + pV$ entalpia növekedése vezet a barrier csökkenéséhez. Nagy nyomás hatására többféle szerkezetű polimerek is kialakulhatnak. A már említett egydimenziós ortorombos polimer mellett kétdimenziós, tetragonális, sőt romboéderes polimerek is keletkezhetnek (lásd a 3.28 ábrát).

A C_{60}-polimerekről további részletek hangzanak el az előadáson.

3.8. Endohedrális fullerének

Az eddigiekben, például a dópolásnál, az idegen atomok, atomcsoportok a fullerénmolekulák közötti külső térbe kerültek. Azonban további lehetőségek is vannak: a fullerénmolekulák felszínére is beépülhetnek atomok, ilyen például a $C_{59}N$. Továbbá, kovalens kötésekkel különféle oldalcsoportokat lehet hozzákötni a fullerénmolekulák külsejéhez: funkcionalizálni lehet őket. Mindezek részleteire azonban itt nem térünk ki.

Megemlítjük azonban a fullerénvegyületek egy egészen újfajta változatát, amikor a kalickaszerű molekula belsejébe kerül valamilyen idegen atom, esetleg nem is egy, hanem több. Ezek általában magának a keletkezésnek a során záródnak be a molekula belsejébe, de ionimplantáció segítségével utólag is be lehet juttatni idegen atomokat fullerénmolekulák belsejébe. Két példa látható a 3.29(a) (nitrogén a C_{60} belsejében), illetv 3.29(b)



(a) N @ C_{60} (b) Sc @ C_{82} (c) N @ C_{60} @ C_{240}

3.29. ábra. Három endohedrális fullerén molekula. Közülük a két baloldalit előállították és kísérletileg is vizsgálták. A jobboldali csupán illusztráció, ami viszont egyúttal mutatja, hogy az Euler-szabályoknak megfelelően mindkét fullerénmolekula pontosan 12 ötszöget tartalmaz.

(szkandium a C_{82} belsejében) ábrákon. A N@C_{60} különlegessége, hogy a kompenzálatlan spinű N-atom spinjelzőként tud működni, mivel szabadon hiába reakcióképes, a kalickába zárva nem tud elreagálni. A 3.29(c) ábra csupán egy képzeletbeli endohedrális rendszert illusztrál.

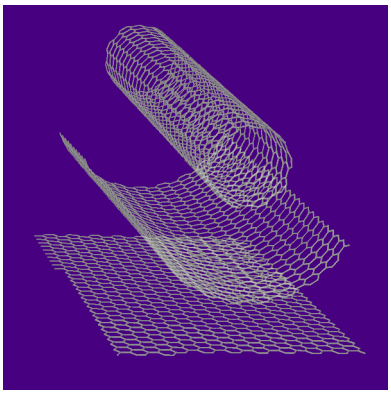
4. fejezet

Szén nanocsövek

4.1. Bevezetés

A fullerénekről szóló 1996-os Nobel-díjas plakáton szerepel egy ábra egy hosszúkásra nyúlt kapszulaszerű molekuláról, egy mindkét végén zárt szén nanocsőről. Ez egyértelműen utalt a nanocsövek és a fullerének közti rokonságra. Egyúttal azonban azt is jelképezte, hogy a nanocsövek kutatása akkor még perifériális területnek számított a fullerénekhez képest. Az évente publikált cikkek számát tekintve a szén nanocsövek 2000-ben utolérték a fulleréneket, 2010-re pedig már tízszer annyi tudományos cikk jelent meg a nanocsövekről, mint a fullerénekről. Szén nanocsöveket először Sumio Iijima japán kutató írt le a Nature-ben 1991-ben megjelent, „Helical microtubules of graphitic carbon" című cikkében [46]. (Noha utólag látszik, hogy – a fullerénekhez hasonlóan – a nanocsövekre utaló jelek megjelentek már korábban is az irodalomban.) Iijima a Krätschmer-eljárás során nem a lombik faláról, hanem a grafitrudakról lekapart kormot vizsgálta transzmissziós elektronmikroszkóppal. A felvételek koncentrikusan egymásba ágyazott hosszú csövek jelenlétét mutatták. Ezen többfalú csövekben a koncentrikus hengerek száma néha csak 2-3 volt, néha ennél sokkal több. A csövek falai egymástól van der Waals távolságra voltak. Néhány évvel később több csoportnak sikerült egyfalú nanocsöveket is előállítani [47]. Ehhez visszatértek a fullerének felfedezéséhez vezető lézeres párologtatási technikára. A fő különbség az volt, hogy nem tiszta grafitot lőttek meg lézerrel, hanem a grafit néhány százalékban átmenetifém-atomokat is tartalmazott, amelyek – mint kiderült – katalizálták az egyfalú nanocsövek kialakulását. Az egyfalú szén nanocsövek igen gyakran kötegekké állnak össze [48] Az áttörést a szén nanocsövek előállításában egy olcsó és könnyen szabályozható technika, a gőzfázisból történő leválasztás (CVD – chemical vapor deposition) hozta [49]. Ebben valamilyen szénhidrogén gázt (pl. metán, acetilén) engednek magas hőmérsékleten egy hordozó felületére juttatott katalizátor részecskékre (átmenetifém atomokból álló nanorészecskékre). A körülményektől függően (gáz milyensége, nyomása, katalizátor részecskék milyensége, mennyisége, elhelyezkedé-

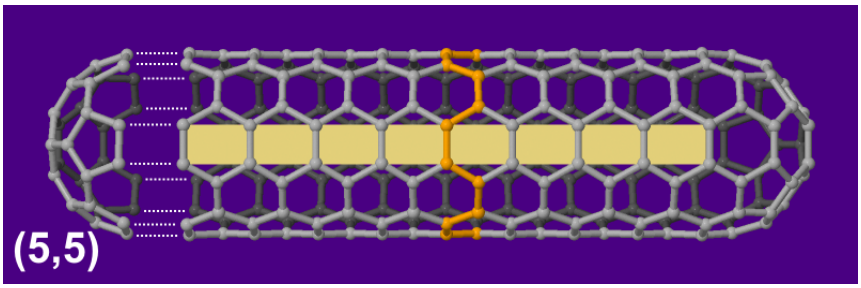
se, ...) különböző fajta egyfalú szén nanocsövek állíthatók elő, akár nagy mennyiségben is [50]. A csövek átmérője a nanométeres tartományba esik, vagyis a kerületükön körbemenve nagyon kevés atom található, legfeljebb néhányszor tíz! A csövek hossza ezzel szemben tipikusan néhányszor tíz mikrométer, de akár a centimétert is elérheti.



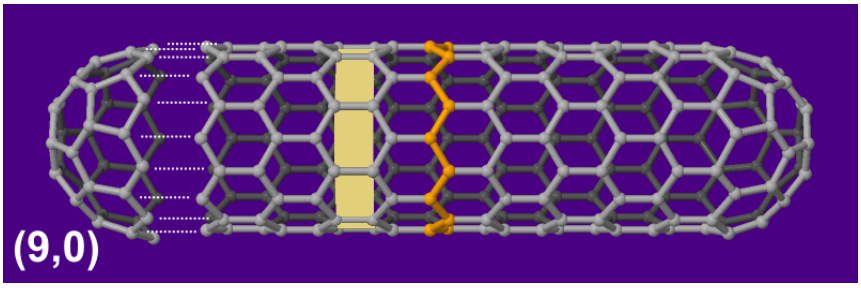
4.1. ábra. Egy hatszöges sík egy darabjának képzeletbeli föltekerése szén nanocsővé. A nanocsövek előállítása a valóságban nem így történik. Az ellenkező folyamatot, nanocső fölvágását és grafénszalaggá kiterítését azonban már megvalósították kísérletileg.

A csövek lehetnek zárt vagy nyitott végűek. Azonban, mivel egy cső hossza jóval nagyobb az átmérőjénél, az elektromos illetve optikai tulajdonságait a cső palástjának szerkezete határozza meg, a cső vége ebből a szempontból nem játszik szerepet. A csövek palástján pedig – az esetleges hibahelyeket nem számítva – kizárólag hatszögek találhatók. Úgy tekinthetjük, mintha egy síkbeli hatszöges rácsból (grafénből) kivágnánk egy csíkot és azt föltekernénk hengerré. (Hangsúlyozzuk, hogy az előállítás nem így történik!) A feltekerés módja megszabja nemcsak a cső átmérőjét, hanem a hatszögeknek a cső palástján való elhelyezkedését, az ún. kiralitást is. Vannak olyan csövek, ahol a hatszögek a cső hossztengelyével párhuzamosan sorakoznak, ezek az ún. akirális csövek. Két fajtájuk van, attól függően, hogy a hossztengelyre merőlegesen ún. karosszék (4.2), vagy cikkcakk (4.3) szerkezet rajzolódik-e ki. A királis csövekben (4.4) viszont a hatszögek nem a hossztengellyel párhuzamos vonalak mentén tekerednek. Az ábrán szereplő számpárok, az ún. kiralitási indexek jelentéséről lásd a következő részt. Ott majd azt is látni fogjuk, hogy a kiralitástól függően a nanocsövek között találunk fémeset és félvezetőt egyaránt, ami nagyon fontos a nanoelektronikai alkalmazások szempontjából.

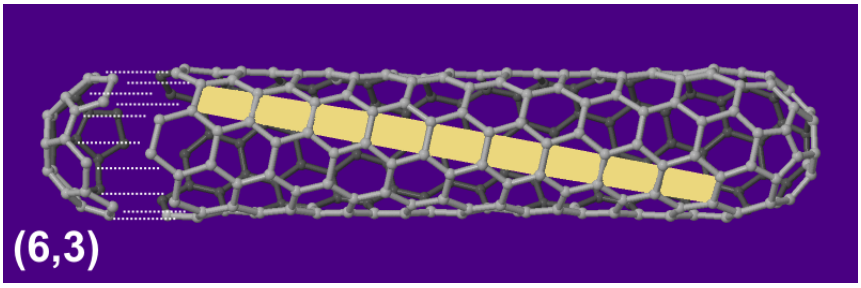
Iijima a szén nanocsövek felfedezéséért 2008-ban Kavli-díjat kapott. Ez egy új díj, amit először éppen 2008-ban adtak ki. A norvég királyi akadémia adományozza kétévente három területen: asztrofizika, idegkutatás és nanoszerkezetek kutatása. Összegében hasonló a Nobel-díjhoz. A szén nanocsövek felfedezéséért jogosan adtak ilyen kiemelkedő díjat. Az elméleti érdekességek mellett sokkal ígéretesebb alkalmazási lehetőségei vannak,



4.2. ábra. Példa akirális – karosszék (armchair) – nanocsőre



4.3. ábra. Példa akirális – cikk-cakk (zigzag) – nanocsőre



4.4. ábra. Példa királis (chiral) nanocsőre

mint a fulleréneknek. Az alábbiakban vázlatosan csokorba gyűjtöttük a legfontosabbakat. Téremissziós alkalmazások: a csövek rendkívül hegyesek, tehát már kis feszültség hatására nagy elektromos térerősség alakul ki a végüknél. Ennek hatására könnyen kiszakíthatók belőlük elektronok, vagyis jól használhatók elektronforrásként [51]. „Boltban kapható” ilyen eszköz pl. a hidegkatódos röntgen-forrás [52], vagy a mikrohullámú erősítő [53]. Komoly cégek foglalkoznak szén nanocsöves képernyők fejlesztésével is [54]. A nanocsövek nagyon hegyes volta más területen is kihasználható: AFM-tűk (AFM =

atomic force microscope) amúgy is nagyon hegyes végére ilyen nanocsöveket ragasztva a felvételek kontrasztviszonyai tovább javíthatók [55], [56], [57]. Másik fontos terület a szén nanocsövek ún. funkcionalizálása, különböző oldalcsoportoknak a nanocsőhöz való kovalens kötése, amelynek segítségével kémiai szenzorok kifejlesztésén dolgoznak több helyen – egyebek között Magyarországon is [58], [59]. A szén nanocsövek szakítószilárdsága nagyobb az acélénál, fajsúlya ugyanakkor jóval kisebb, mint az acélé. Ezt a nagyon kedvező mechanikai tulajdonságát egyelőre luxus sporteszközök gyártásánál használják ki [60]. Végül, de nem utolsó sorban meg kell említeni az optikai és elektromos tulajdonságai kombinálásában rejlő kedvező lehetőségeket: átlátszó, de elektromosan vezető filmek készíthetők belőle, ami nagyon fontos pl. érintőképernyős alkalmazásokban [61]. A szén nanocsövekről sok magyar nyelvű ismeretterjesztő írás ajánlható ([62], [63], [64], [65]).

4.2. Elektronszerkezet

Egy szén nanocsövet egyértelműen jellemezhetünk azzal a vektorral (feltekerési-, Hamada- vagy kiralitási-vektor), ami egy hatszöges síkrács két olyan rácspontját köti össze, melyek a feltekerés során fedésbe kerülnek. A $\vec{C}_h$ kiralitási vektort az $\vec{a}_1$ és $\vec{a}_2$ elemi rácsvektorok segítségével kifejezve, a lineárkombinációs együttható két egész szám lesz (4.5 ábra). Ezeket az (n, m) egész számokat az adott cső kiralitási indexeinek hívjuk. A korábban már leírt definíciók alapján világos, hogy karosszék csövekre a két index megegyezik, cikk-cakk csövekre az egyik index nulla, míg az általános esetben, királis csövekre a két index különböző és egyik sem nulla.

Az (n,m) indexek segítségével a nanocső összes geometriai paramétere kifejezhető. A legfontosabbakat a 4.1 táblázatban foglaltuk össze. Csak két megjegyzést teszünk a táblázathoz. Mivel a kiralitási vektor hossza éppen a cső kerületét adja, az átmérő ebből π-vel való osztással adódik. A Θ kiralitási szög nulla értékét a cikk-cakk csövekhez szokás hozzárendelni (lásd a 4.5 ábrát is). A hatszöges szerkezet + a rács tükörszimmetriája miatt Θ-ban elegendő egy 30°-os tartományra szorítkozni.

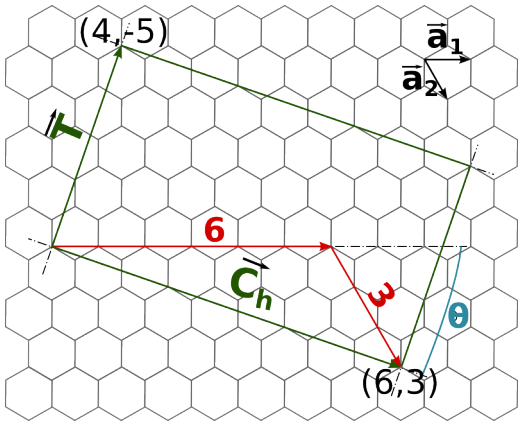
A szén nanocsövek sávszerkezetét a legegyszerűbb közelítésben – a görbület teljes elhanyagolásával – a grafénére visszavezetve kaphatjuk meg. A grafén elsőszomszéd szoros kötésű (tight binding) $\varepsilon(\vec{k})$ diszperziós relációjának levezetése megtalálható Cserti József: A grafén fizikájának alapjai c. tananyagában. Az eredmény:

$$\varepsilon^{\pm}(\vec{k}) = \pm\,|\gamma_0|\,\sqrt{3 + 2\cos\vec{k}\cdot\vec{a}_1 + 2\cos\vec{k}\cdot\vec{a}_2 + 2\cos\vec{k}\cdot(\vec{a}_1 - \vec{a}_2)} \quad , \tag{4.1}$$

ahol γ_0 az első szomszéd hopping integrál, szokásos értéke -(2,7-2,9) eV. A $\pm$ a vezetési illetve vegyértéksávra vonatkozik, az atomi p_z állapot energiáját pedig nullának választottuk. A szomszédos p_z-pályák átfedési integrálját itt elhanyagoltuk, ezért szimmetrikus a két sáv energiája a nullára nézve. A 4.6 ábra a 4.1 képlettel kapott állandó energiájú

paraméter neve	jele	karosszék (n,n)	cikk-cakk $(n,0)$	királis (n,m)
legnagyobb közös osztó	gcd	n	n	$\mathrm{lnko}(n,m)$
	$\mathcal{R}$	3	1	$\begin{cases} 3 & \text{ha}\,(n-m)/3\mathrm{gcd} \in \mathbb{Z} \\ 1 & \text{ha}\,(n-m)/3\mathrm{gcd} \notin \mathbb{Z} \end{cases}$
királis vektor	$\vec{C}_h$	$n(\vec{a}_1+\vec{a}_2)$	$n\vec{a}_1$	$n\vec{a}_1+m\vec{a}_2$
átmérő $(=\lvert\vec{C}_h\rvert/\pi)$	d_t	$\sqrt{3}a_0 n/\pi$	$a_0 n/\pi$	$a_0\sqrt{n^2+nm+m^2}/\pi$
kiralitás szög	Θ	$30°$	$0°$	$30° - \mathrm{arctg}\left(\frac{1}{\sqrt{3}}\frac{n-m}{n+m}\right)$
transzlációs vektor	$\vec{T}$	$-\vec{a}_1+\vec{a}_2$	$-\vec{a}_1+2\vec{a}_2$	$-\frac{2m+n}{gcd\,\mathcal{R}}\vec{a}_1+\frac{2n+m}{gcd\,\mathcal{R}}\vec{a}_2$
rácsállandó $(=\lvert\vec{T}\rvert)$	c	a_0	$\sqrt{3}a_0$	$a_0\frac{\sqrt{3(n^2+nm+m^2)}}{gcd\,\mathcal{R}}$
hatszögek száma	q	$2n$	$2n$	$2\frac{n^2+nm+m^2}{gcd\,\mathcal{R}}$
szénatomok száma	n_C	$4n$	$4n$	$4\frac{n^2+nm+m^2}{gcd\,\mathcal{R}}$
pontcsoport		D_{2nh}	D_{2nh}	D_q
kvantált hullámvektor	$\vec{k}_\perp$	$\frac{\vec{k}_1+\vec{k}_2}{2n}$	$\frac{\vec{k}_1}{n}+\frac{\vec{k}_2}{2n}$	$\frac{2n+m}{q\,gcd\,\mathcal{R}}\vec{k}_1+\frac{2m+n}{q\,gcd\,\mathcal{R}}\vec{k}_2$
folytonos hullámvektor	$\vec{k}_z$	$\frac{-\vec{k}_1+\vec{k}_2}{2}$	$\frac{\vec{k}_2}{2}$	$\frac{-m\vec{k}_1+n\vec{k}_2}{q}$
sávindex	m	$-n+1\ldots n$	$-n+1\ldots n$	$-q/2+1\ldots q/2$

4.1. táblázat. A nanocsövek fajtái és legfontosabb geometriai paramétereik



4.5. ábra. A legfontosabb mennyiségek a (6,3) nanocső példáján: a $\vec{C}_h$ kiralitási (feltekerési, Hamada) vektor, a Θ kiralitási szög és a $\vec{T}$ transzlációs vektor. $\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$, ahol $\vec{a}_1$ és $\vec{a}_2$ az elemi rácsvektorok. A $\vec{C}_h$ és a $\vec{T}$ által határolt téglalap a nanocső elemi cellája a síkba kiterítve.

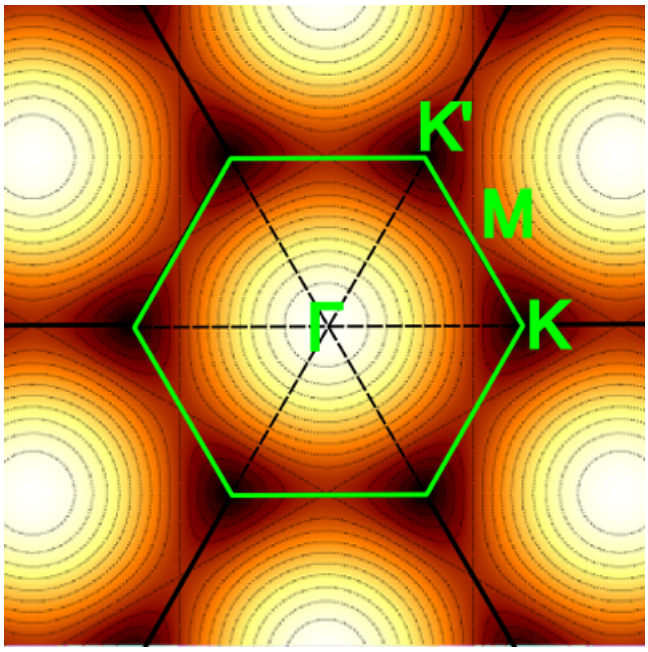
kontúrvonalakat mutatja. Az ábrán berajzoltuk a grafén Brillouin-zónáját (BZ) is a nevezetes pontokkal (Γ, K és M). A vezetési- és a vegyértéksáv a szabályos hatszög alakú BZ hat sarkában, a K-pontokban találkozik. Ebben az új megközelítésben ismét láthatjuk, hogy a grafénben nincs tiltott sáv, vagyis fémes. Ugyanakkor meglehetősen különleges fém, mivel az állapotsűrűség nulla a Fermi-szinten, hiszen az utóbbi mindössze hat diszkrét pontból áll. A K-pontok közelében a (kétdimenziós) diszperzió lineáris, ezek a nevezetes Dirac-kúpok. Távolodva a K-ponttól a kezdetben izotrop, köralakú kontúrvonalak növekvő mértékű „háromszögesedést" mutatnak: ez az ún. trigonal warping. A viszonyok számszerű érzékeltetésére: a gerjesztési energia az M-pontban $2|\gamma_0| \approx 6\ eV$, ami már az UV-tartományba esik. A Γ-pontban ($\vec{k} = 0$) pedig ugyanez az érték $6|\gamma_0| \approx 18\ eV$.

Az egyetlen lényeges különbség a síkbeli grafén és a hengeres nanocső között nem dinamikai, hanem kinematikai: a feltekerés miatt a hullámfüggvény a kerület mentén 2π szerint periodikus, ezért a hullámszámvektor csőre merőleges ($k_\perp$) komponense csak diszkrét értékeket vehet föl:

$$2\pi R/\lambda_\perp \equiv k_\perp R = q \quad vagy \quad \vec{k}_\perp \cdot \vec{C}_h = 2\pi p \quad , \tag{4.2}$$

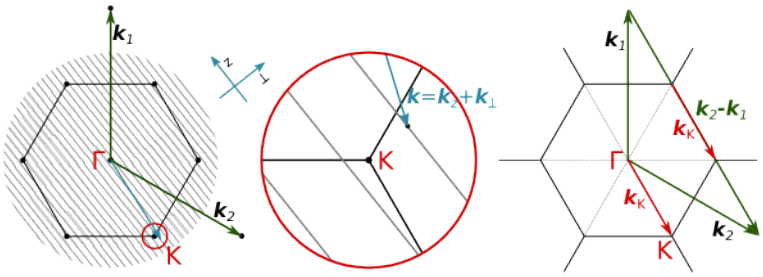
ahol p egész szám. Itt R a cső sugara, és $\left|\vec{C}_h\right| = 2\pi R$.

Mivel a nanocső hossza tipikusan legalább három, de akár hat nagyságrenddel is nagyobb lehet az átmérőjénél, ezért a hullámszámvektornak a cső hossztengelyével párhuzamos (k_z) komponense kvázi-folytonosan változik. Egy nanocső egydimenziós diszperziós relációját tehát úgy kapjuk, hogy a grafén kétdimenziós diszperziós relációjából egy párhuzamos vonalsereggel kivágjuk az $\varepsilon(k_z)$ görbéket. A párhuzamos vonalak távolsága a



4.6. ábra. A konstans energiájú görbék és a grafén Brillouin-zónája

cső sugarával fordítottan arányos, az irányuk pedig a kiralitási szögtől függ. Mindkettő kifejezhető az (n,m) kiralitási indexekkel.



4.7. ábra. Egy nanocsőben megengedett hullámszám-értékek: párhuzamos vonalsereg a grafén kétdimenziós Brillouin-zónájában. Az ábra egyúttal illusztráció a fémesség feltételének bizonyításához: „(n-m)/3 = egész” szabály (lásd a szövegben).

Ezek után könnyű kifejezni a fémesség feltételét: egy nanocső akkor fémes, ha van olyan vonal a cső hossztengelyével párhuzamos diszkrét vonalseregből, amelyik átmegy valamelyik K-ponton. Például karosszék csőre, a hatszöges rácsot a reciprokrácsával összevetve azonnal látszik, hogy amíg a valódi rácsban a cső hossztengelyére merőlegesen

karosszék-módon futnak az elemi cella élei, a szintén hatszöges reciprokrács élei cikk-cakk-módon futnak a hossztengelyre merőlegesen. Ez viszont azt jelenti, hogy a diszkrét párhuzamos vonalseregből az, amelyik átmegy a Γ-ponton, egyúttal biztosan átmegy egy K-ponton is. Vagyis a karosszék csövek mind fémesek.

De a fémesség feltételét az általános esetben is könnyű megfogalmazni. Mivel a kiralitási vektor definíció szerint merőleges a cső hossztengelyére, továbbá kihasználhatjuk a 4.2 diszkrétségi összefüggést, ezért tetszőleges $\vec{k} = \vec{k}_z + \vec{k}_\perp$ vektorra, amelyik ráesik a diszkrét vonalsereg valamelyikére, teljesül, hogy

$$\vec{k} \cdot \vec{C}_h = (\vec{k}_z + \vec{k}_\perp) \cdot \vec{C}_h = \vec{k}_\perp \cdot \vec{C}_h = \vec{k}_\perp \cdot (n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2) = 2\pi p \quad . \tag{4.3}$$

A kérdés ezek után az, hogy vajon egy K-pontba mutató hullámszámvektor teljesíti-e a 4.3 feltételt. Ha igen, akkor a nanocső fémes, ha nem, akkor szigetelő (félvezető). A 4.7 ábra jobb oldalán jól látható, hogy a Γ pontból egy K-pontba mutató vektor éppen harmada két reciprokrács-vektor különbségének:

$$\vec{k}_K = \Gamma\vec{\mathrm{K}} = \frac{1}{3}(\vec{k}_1 - \vec{k}_2) \quad . \tag{4.4}$$

Ennek a vektornak a $\vec{C}_h$-val való skalárszorzata:

$$\vec{k}_K \cdot \vec{C}_h = \frac{1}{3}(\vec{k}_1 - \vec{k}_2) \cdot (n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2) = \frac{1}{3}(n - m) \cdot 2\pi \quad . \tag{4.5}$$

Itt kihasználtuk a valódi rács illetve a reciprokrács elemi rácsvektorainak ortogonalitását:

$$\vec{k}_i \cdot \vec{c}_j = 2\pi\delta_{ij} \quad . \tag{4.6}$$

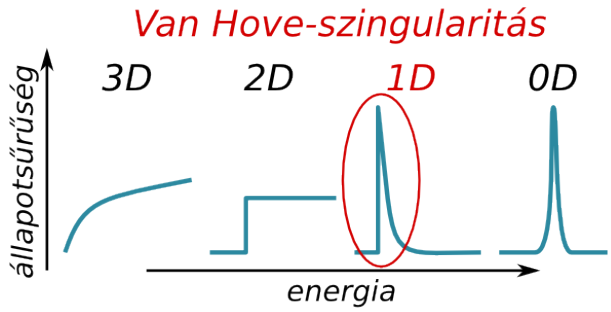
Tehát, egy nanocső fémességének feltétele az általános esetben:

$$\frac{n - m}{3} = p \quad , \tag{4.7}$$

ahol p egész szám. Vagyis a cikk-cakk csövek közül minden harmadik fémes, nevezetesen ahol a nem nulla kiralitási index maradék nélkül osztható hárommal. A királis csöveknek is egyharmada fémes, kétharmada félvezető. A karosszék csövek pedig a 4.7 képlet szerint is valóban mind fémesek.

Az itt leírtak képezik az ún. zónahajtogatási (zone folding) közelítés alapjait. Ez a közelítés az elektromos tulajdonságokra kielégítően működik mindaddig, amíg a görbületi hatások nem jelentősek, tehát pl. az 1-1,5 nm átmérőjű tipikus csövekre. Azonban vannak 1 nm-nél kisebb átmérőjű csövek is, amikor már nem hanyagolható el a görbület hatása. A legkisebb létező átmérő például alig 0,4 nm, a (3,3), (5,0) vagy (4,2) csövek ilyen vékonyak. A görbület hatása kettős. Egyrészt a $\sigma - \pi$ rehibridizáció miatt az egyszerű képlet szerint félvezető csövek – pl. (5,0) – valójában fémesek. Másrészt, a görbület

miatt a különböző szén-szén kötések nem lesznek ekvivalensek, vagyis a henger palástját nem lehet egy teljesen szabályos hatszöges rácsra kiteríteni. Meg lehet mutatni, hogy ilyenkor a K-pont mintegy lecsúszik a hossztengellyel párhuzamos vonalról, ami egy kicsi, másodlagos gap nyílásához vezet. Egyedüli kivételt a karosszék csövek jelentik, amikor a K-pont a vonallal párhuzamosan csúszik el, tehát rajta marad a vonalon. Más szóval a karosszék csövek még a görbületi hatásokat figyelembe véve is fémes tulajdonságúak.



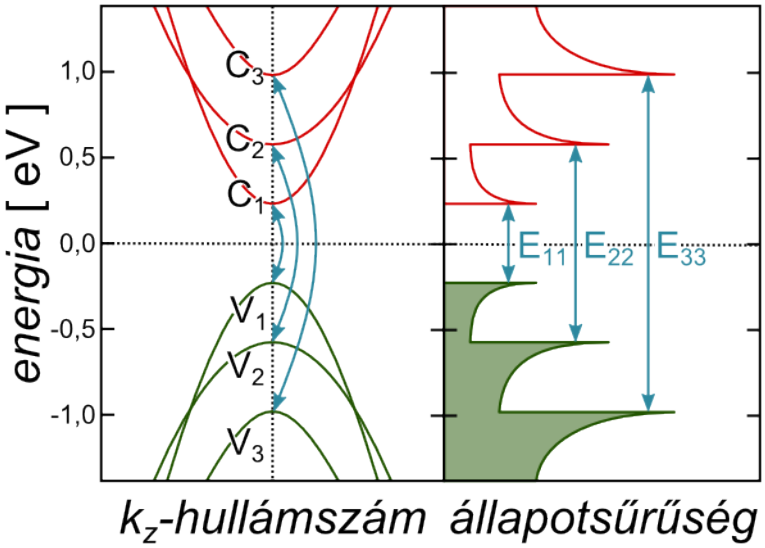
4.8. ábra. Az állapotsűrűség jellege különböző dimenzióban

A hátralévő részben néhány olyan fontos tulajdonságot mutatunk még be, ahol a kvalitatív kép nem változik a görbületi effektusok miatt.

A 4.8 ábra sematikusan hasonlítja össze a különböző dimenziójú rendszerek állapotsűrűségét. Jól látszik, hogy minél alacsonyabb a dimenzió, annál erősebb szingularitás figyelhető meg. Nulla dimenzióban a diszkrét energiaszintek Dirac-delta szingularitásnak felelnek meg. Egydimenzióra jellemző a Van Hove szingularitások megléte az állapotsűrűségben. Mint tudjuk, az állapotok egyenletesen oszlanak el a k-térben. Egydimenzióban ebből azonnal következik, hogy az állapotsűrűség fordítottan arányos a $\frac{d\varepsilon}{dk}$ deriválttal. Valahányszor a $\varepsilon(k)$ diszperziós reláció vízszintes érintővel rendelkezik, az állapotsűrűség eldivergál.

A 4.9 ábra sematikusan mutatja mind a vegyértéksávok, mind a vezetési sávok Van Hove szingularitásait. A kiválasztási szabályok miatt az optikai abszorpciót az azonos indexű Van Hove szingularitások közötti átmenetek dominálják.

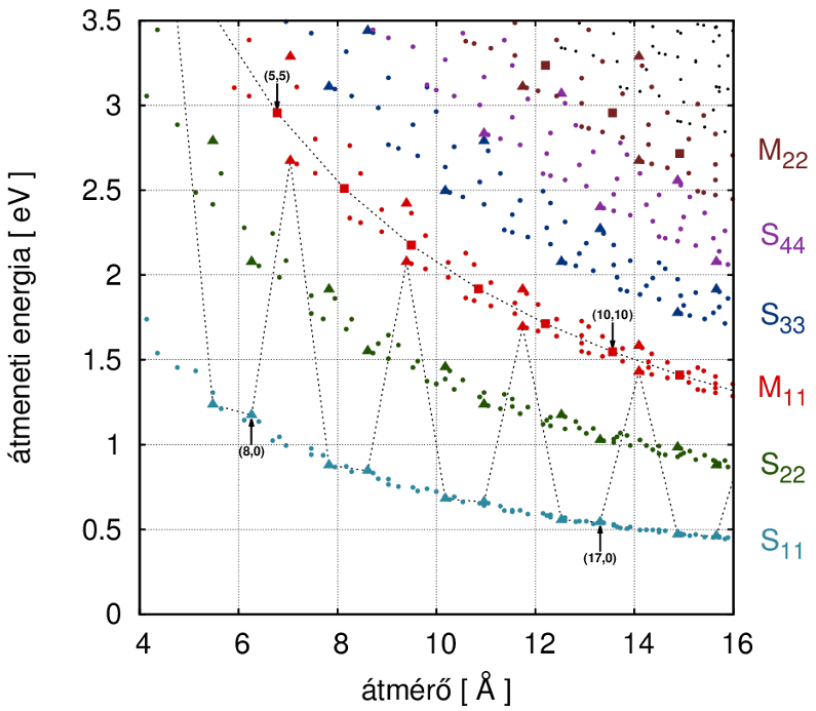
Az E_{11}, E_{22} stb. átmeneti energiákat az átmérő függvényében ábrázolva kapjuk az ún. Kataura-plotot [66]. A 4.10 ábrán az egyszerű, az (n,m) indexekből a görbületi hatások figyelembevétele nélkül számított átmeneti energiákat és átmérőket használtuk. Az egyes pontok jellegzetes mintázatot rajzolnak ki. A kisebb indexű átmenetek jól elkülönülnek egymástól, és átlagosan 1/d - görbék mentén sorakoznak. Ha belenagyítanánk, akkor észre lehetne venni az átlagtól eltérő egyedi viselkedéseket is. Ebben is van szisztéma: a 2n+m konstans értékéhez tartozó „családok” halszálka, vagy fenyőág módjára, felváltva lefelé illetve fölfelé elkanyarodnak az átlagos trendtől. A fémes csövek E_{11} átmenetei nagyobbak a félvezető csövek E_{11} illetve E_{22} átmeneteinél. Ez jól megfigyelhető nanocsövek



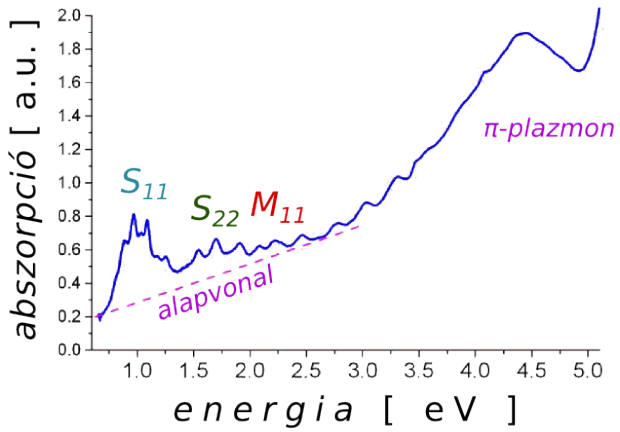
4.9. ábra. A diszperziós reláció és az állapotsűrűség sematikus ábrázolása. Zöld szín jelöli a vegyértéksávokat, piros a vezetési sávokat. Az optikai átmenetek intenzitása különösen nagy lesz a Van Hove-szingularitásokat összekötő szimmetrikus átmenetekre ($E_{11}, E_{22}, \ldots$).

keverékének optikai abszorpciós spektrumában is (lásd 4.11).

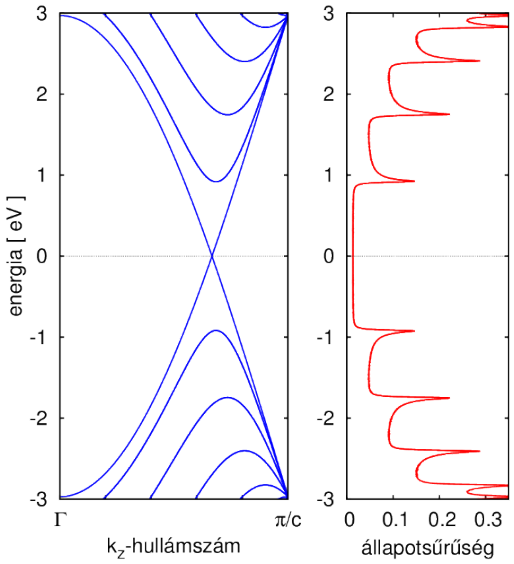
Végezetül mindegyik típusra bemutatjuk az egyszerű, első szomszéd tight binding módszerrel számolt, zónahajtogatásos diszperziós relációt illetve az állapotsűrűséget a Van Hove szingularitásokkal.
Először egy karosszék nanocsőre – (10,10).
Ezt követően fémes illetve nemfémes cikk-cakk nanocsövekre – (18,0) illetve (17,0).
Végül fémes illetve nemfémes királis nanocsövekre – (16,1) illetve (14,6).
Megjegyzendő, hogy a királis csövek elemi cellája sokkal nagyobb, ez az oka, hogy sokkal több vonalból áll a diszperziós relációjuk, mint az akirális csöveké.



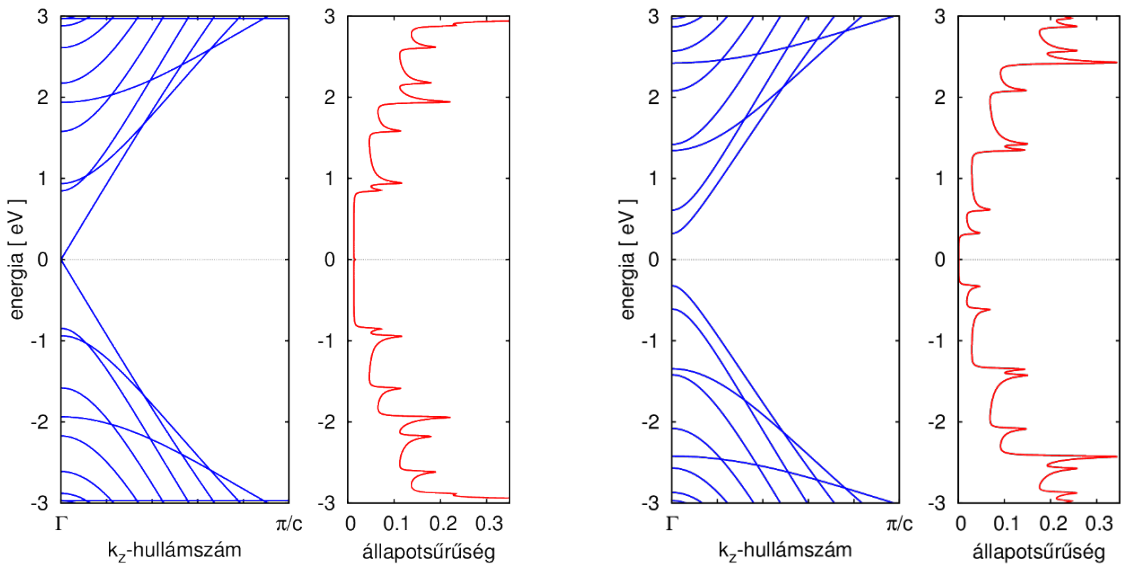
4.10. ábra. Kataura-plot. A különböző színek különböző *ii* átmenetnek felelnek meg. S a félvezető csövekre, M a fémes csövekre vonatkozik. A karosszék csöveket négyszög, a cikk-cakk csöveket háromszög, a királis csöveket karika jelöli.



4.11. ábra. Különböző kiralitású szén nanocsövek keverékének optikai spektrumában jól megkülönböztethetők a félvezető (S_{11}, S_{22}) illetve fémes (M_{11}) csövekre jellemző átmenetek (wikipedia)



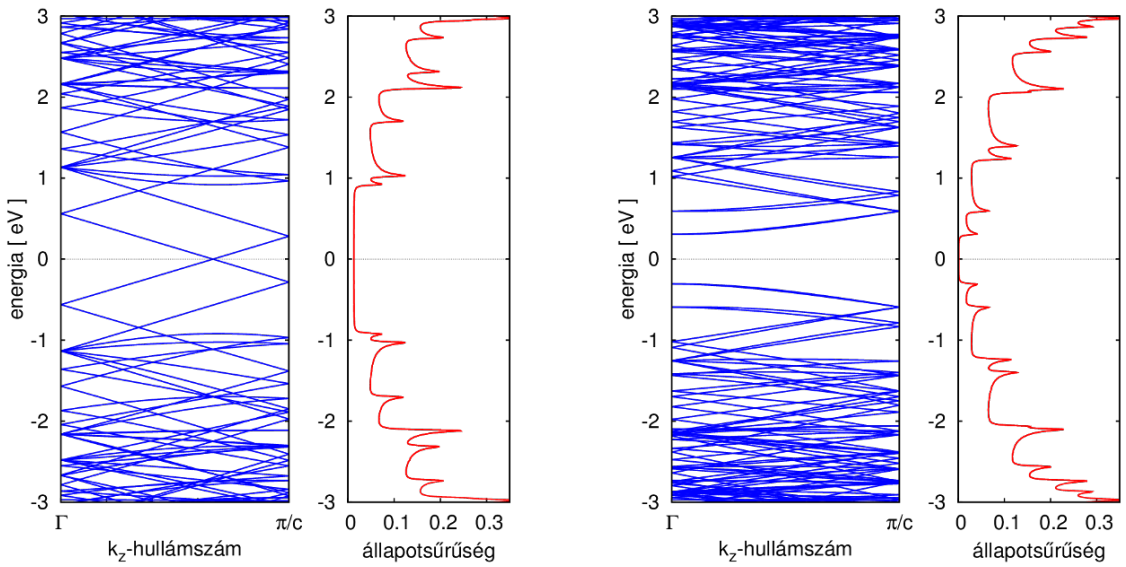
4.12. ábra. A karosszék nanocsövek mindig fémesek. Illusztrációként a (10,10) nanocső diszperziós relációja és állapotsűrűsége.



(a) Fémes cikk-cakk cső (18,0)

(b) Nemfémes cikk-cakk cső (17,0)

4.13. ábra. Fémes illetve nemfémes cikk-cakk nanocső diszperziós relációja és állapotsűrűsége



(a) Fémes királis cső (16,1)

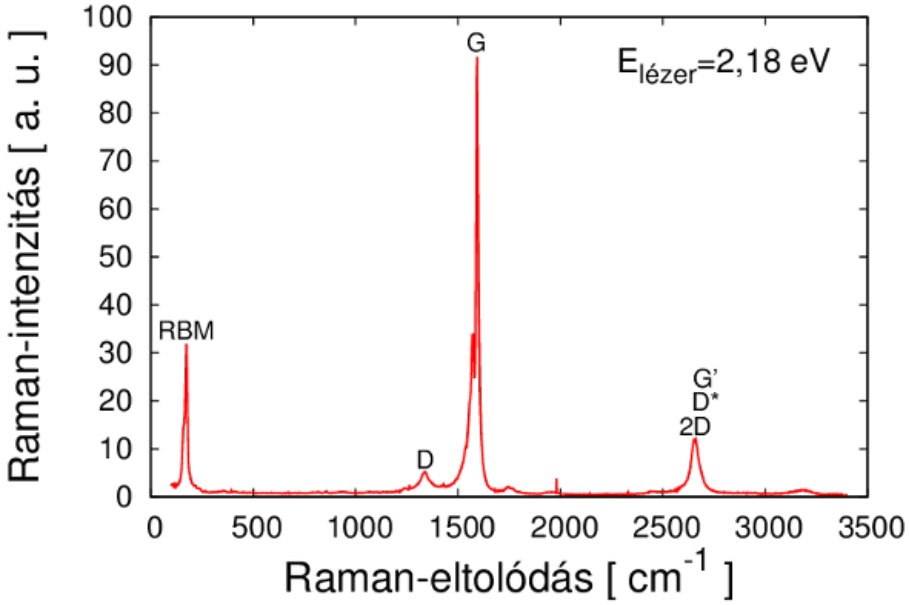
(b) Nemfémes királis cső (14,6)

4.14. ábra. Fémes illetve nemfémes királis nanocső diszperziós relációja és állapotsűrűsége

4.3. Rezgések

Anélkül, hogy a szimmetria-analízisbe mélyen belemennénk, itt csak a rezgési spektroszkópia szempontjából legfontosabb információkat foglaljuk össze. Akit a téma részletesebben érdekel, annak a már javasolt irodalom (pl. [3]) mellé még egy könyvfejezetet, illetve a benne lévő hivatkozásokat ajánljuk [67]. Ott tárgyalásra kerül a vonalcsoport illetve a helikális szimmetria alkalmazása a szén nanocsövek rezgési tulajdonságainak meghatározásában.

A nanocsövek infravörös spektrumát nehéz vizsgálni, mivel a jel nagyon gyenge a csövek jelentős abszorpciója miatt. Éppen ezért itt is csak az irodalomra utalunk [68].

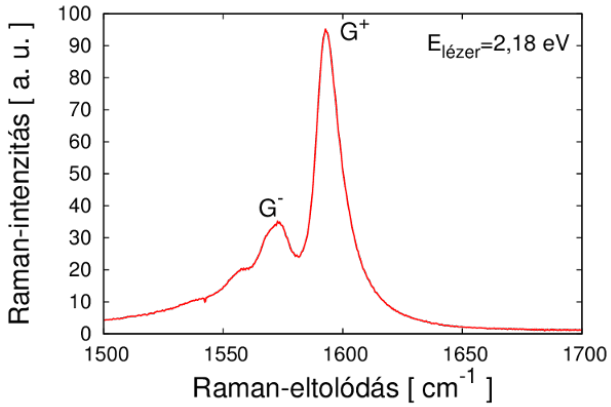


4.15. ábra. Különböző átmérőjű egyfalú szén nanocsövek keverékének jellegzetes Raman-sávjai. A mérési adatokat Simon Ferenc bocsájtotta rendelkezésünkre.

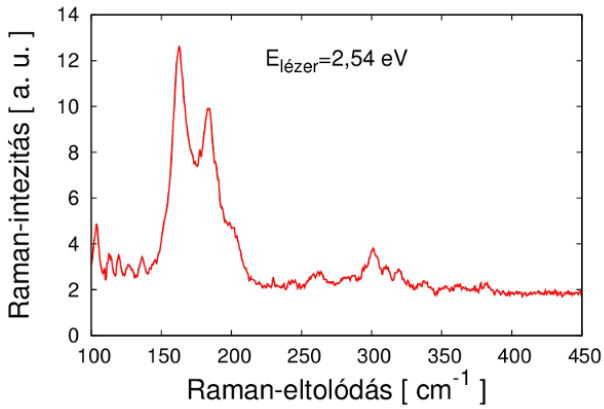
Ezzel szemben a Raman-spektroszkópia az egyik leginformatívabb módszer a nanocsövek vizsgálatában. Ennek oka elsősorban az, hogy nemcsak a rezgési frekvenciák tanulmányozhatók, hanem – a gerjesztő lézer frekvenciáját változtatva – a rezonancia effektus miatt a gerjesztési energiák is. Például különböző típusú csövek keverékén mérve, mindig azon csövek spektruma jelenik meg szelektíven erősítve, amelyek valamelyik Van Hove szingularitások közti átmenete rezonanciába kerül a gerjesztő lézer frekvenciájával ($h\nu_{lézer} = E_{ii}$).

A Raman-spektrumnál is a grafénből érdemes kiindulni. A grafénnek a Γ-pontban egyetlen, kétszeresen degenerált Raman-aktív módusa van, E_{2g} szimmetriával – ez a G-

sáv 1580 cm^{-1}-nél. A szénatomok rezgése tisztán a síkban történik. A szén nanocsövek Raman-spektrumában is ez a legerősebb sáv. Azonban, a síkbeli hatszöges rácsban még degenerált módus a görbület miatt fölhasad egy valamivel alacsonyabb frekvenciájú G^- és egy nagyjából az eredeti helyen maradó G^+ sávra. A G^- módus frekvenciájának csökkenése különösen erős fémes nanocsövekre, a nagy elektron-fonon csatolás miatt. A 4.15 ábrán még alig látható felhasadás belenagyítva jól kifejezetté válik (lásd 4.16(a) ábra).



(a) G-sáv



(b) RBM-sávok

4.16. ábra. Különböző átmérőjű egyfalú szén nanocsövek keverékének G^+- és G^--sávja (a) illetve RBM-sávjai (b)

A nanocsövek jellegzetes és diagnosztikai szempontból legfontosabb rezgése a lélegző módus (radial breathing mode – RBM). Ilyenkor a szénatomok szinte kizárólag sugárirányban mozognak, mindegyik azonos fázisban. Ennek a rezgésnek nincs megfelelője

a grafénnél, hiszen az átmérő tart végtelen határesetben ez a mozgás átmegy a síkra merőleges transzlációba. Emiatt az is érthető, hogy az RBM frekvenciája fordítottan arányos az átmérővel, a cső átmérőjének (tehát a kiralitási indexeknek) növekedésével nullához tart. Amennyiben a cső valamilyen hordozón rezeg, akkor a kísérletileg mérhető határérték lehet véges, nem nulla is. Nagyon kis átmérőknél az átlagos $1/d$ függéshez képest kissé puhulnak a frekvenciák, és kismértékű egyedi eltérések is vannak, valamelyest hasonlóan a Kataura-plotnál az energiáról elmondottakhoz [69].

Tipikus RBM-frekvenciákra példa: $\approx 1.3\ nm$ átmérőjű csövekre – jellemzően ívkisüléssel előállított csövek, pl. (17,0) – $\nu_{RBM} \approx 160\ cm^{-1}$, míg mondjuk $\approx 0.75\ nm$ átmérőjű csövekre – CoMoCat: kobalt-molibdén katalizátoros CVD módszerrel előállított csövek, pl. (7,4) – $\nu_{RBM} \approx 300 cm^{-1}$.

Egy különböző kiralitású csövek keverékén mért RBM-spektrumot mutat a 4.16(b) ábra. Igen gyakran egy ilyen spektrum már önmagában sokat elárul a mintában lévő csövek átmérőeloszlásáról. Ha pedig sok különböző lézergerjesztéssel veszünk föl Raman-spektrumot az RBM tartományban, akkor az ilyen kétdimenziós Raman-spektrumokból, a korábban már említett szelektív rezonancia-erősítés miatt, beazonosíthatók a mintában található különböző kiralitási indexű csövek. Jelenleg nem ismert olyan preparálási módszer, amivel célzottan lehetne adott kiralitású csövet nagy mennyiségben előállítani. De, különösen a kis átmérőjű csövek tartományában, léteznek már olyan módszerek, amikkel célzottan lehet szeparálni adott kiralitású csöveket. Ezek utólagos beazonosításában nyújt rendkívül fontos segítséget a kétdimenziós RBM-spektrumok mérése.

Végül, ha csak érintőlegesen is, de megemlítjük a Raman-spektrum egy olyan fontos részletét, ami magasabbrendű folyamatok eredménye. Egyrészt az 1350 cm^{-1} körül megjelenő, hibahelyek, illetve rendezetlenség által indukált (disorder induced) sávot, a D-sávot (lásd a 4.15 ábrát). Ennek legfontosabb tulajdonsága, hogy diszperziója van, vagyis a pozíciója függ a gerjesztő lézer frekvenciájától. Növekvő lézerfrekvenciával a D-sáv helye nagyobb frekvenciák felé csúszik, $\approx 50\ cm^{-1}/eV$ meredekséggel. Ugyanez a jelenség megfigyelhető grafénben illetve grafitban is. A D-sáv értelmezése hosszú időn keresztül zajló viták után tisztázódott. Mint kiderült, a D-sáv egy magasabbrendű Raman-folyamat eredménye, ami akkor válik megfigyelhetővé, amikor az ún. kettős rezonancia feltétele teljesül.

A D-sáv frekvenciájának kétszeresénél, $\approx 2700\ cm^{-1}$-nél viszont mindig megfigyelhető egy viszonylag erős csúcs (lásd a 4.15 ábrát). Ezt eredetileg G'-nak vagy D^*-nak hívták, de az utóbbi időben a $2D$-sáv elnevezés terjedt el. Ez a sáv annyiban rokon a D-sávval, hogy itt is kettős rezonanciáról van szó, csak itt a magasabbrendű folyamat során mindkét elektronszórási lépés fonon keletkezésével jár, szemben a D-sávval, ahol az egyik szórási lépést egy hibahely okozza.

A D-sáv és a 2D-sáv a grafén vizsgálatában is rendkívül fontos szerepet játszik. Erről további információk érdekében az irodalomra utalunk ([70] és a benne lévő hivatkozások).

Irodalomjegyzék

[1] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus and P.C. Eklund: Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes (Academic Press, New York, 1996).

[2] R. Saito, G. Dresselhaus and M.S. Dresselhaus: Physical Properties of Carbon Nanotubes (Imperial College Press, London, 1998).

[3] S. Reich, Ch. Thomsen, J. Maultzsch, Carbon Nanotubes: Basic Concepts and Physical Properties (Wiley-VCH, Berlin, 2004).

[4] A. Jorio, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus, Carbon Nanotubes: Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications (Springer, Berlin and Heidelberg, 2008).

[5] K.D. Sattler (Ed.): Handbook of Nanophysics: 7-Volume Set, 1st ed. (CRC Press, 2010).

[6] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl and R.E. Smalley, Nature **318**, 162 (1985).

[7] C. Kirby, H.W. Kroto, D.R.M. Walton, J. Mol. Spectr. 83, 261 (1983)

[8] R.F. Curl and R.E. Smalley, Fullerenes, Scientific American, **265**, 32–41, (October 1991).

[9] "Harold Kroto - Autobiography", Nobelprize.org, (13 May 2013). http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1996/kroto-autobio.html

[10] R.F. Curl and R.E. Smalley, Science **242**, 1017 (1988).

[11] H. Kroto, Space, Stars, C_{60} and Soot, Science **242**, 1139 (1988).

[12] R.E. Smalley, Great Balls of Carbon, The Sciences **31**, 22 (1991).

[13] H. Aldersey-Williams: The most beautiful molecule (Aurum Press, London, 1991).

[14] J. Baggott: Perfect Symmetry (Oxford University Press, Oxford, 1994).

[15] Beck Mihály és Braun Tibor, Forradalom a kémiában: a fullerének felfedezése Magyar Tudomány **37**, 1415 (1992).

[16] Beck Mihály, A fullerének felfedezésének története, Debreceni Szemle, **5**(3-4), 481 (1997).

[17] Beck Mihály, Változatok egy elemre – Kajtár Márton emlékének, Természet Világa **127**(11), 482-485 (1996). http://www.termeszetvilaga.hu/tv9611/fulleren.html

[18] László István, A C60 molekula megtalálásának heurisztikai vizsgálata, Természet Világa **129**(5), 199 (1998). http://www.termeszetvilaga.hu/tv98/tv9805/c60.html

[19] Kamarás Katalin, A természet futball-labdái Természet Világa **123**(3) (1992). http://www.kfki.hu/chemonet/hun/olvaso/nobel96/kamaras.html

[20] Kürti Jenő, A varázslatos szénatom, Fizikai Szemle **47**(9), 274 (1997). http://wigner.elte.hu/science/pub/FizSzem-1997-9_274.pdf

[21] Prinzbach, et. al, Nature **407**, 60-63 (2000).

[22] P. W. Fowler and D. E. Manolopoulos, An Atlas of Fullerenes (Clarendon Press, 1995).

[23] W. Krätschmer, L.D. Lamb, K.Fostiropoulos and D.R. Huffman, Nature **347**, 354 (1990).

[24] R. D. Johnson, D. S. Bethune, and C. S. Yannoni, Accounts of Chemical Research **25**, 169-175 (1992).

[25] L. Shengzhong, Y-J. Lu, M. M. Kappes, and J. A. Ibers, Science **254**(5030), 408—410 (1991).

[26] K. Hedberg, L. Hedberg, D. S. Bethune, C. A. Brown, H. C. Dorn, R. D. Johnson, and M. D. Vries, Science, **254**(5030), 410—412 (1991).

[27] J. Cioslowski, Electronic Structure Calculations on Fullerenes and Their Derivatives, First Edition (Oxford University Press, USA, 1995).

[28] C. van Wüllen, Chemical Physics Letters **219**, 8 (1994).

[29] W. Andreoni, Annual Review of Physical Chemistry **49**, 405 (1998).

[30] M. Häser, J. Almlöf, and G. E. Scuseria, Chemical Physics Letters **181**, 497 (1991).

[31] W. I. F. David, R. M. Ibberson, T. J. S. Dennis, J. P. Hare, and K. Prassides, EPL **18**, 219 (1992).

[32] J. Cami, J. Bernard-Salas, E. Peeters, and S. E. Malek, Science **329**(5996), 1180-1182, (2010).

[33] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and A. Jorio, Group Theory: Application to the Physics of Condensed Matter (Springer, 2008).

[34] G. Burns: Introduction to Group Theory with Applications (Academic Press, New York, 1977).

[35] I. László and L. Udvardi, Chem. Phys. Letters **136**, 418-422 (1987).

[36] S. Niyogi, M. A. Hamon, H. Hu, B. Zhao, P. Bhowmik, R. Sen, M. E. Itkis, and R. C. Haddon, Acc. Chem. Res. **35**, 1105 (2002).

[37] Surján Péter, A fullerének elektronszerkezete; in: A kémiai legújabb eredményei 81, (Akadémiai Kiadó, 1996).

[38] J. P. Hare, H. W. Kroto, and R. Taylor, Chemical Physics Letters **177**, 394 (1991).

[39] M. K. Kelly, P. Etchegoin, D. Fuchs, W. Krätschmer, and K. Fostiropoulos, Phys. Rev. B 46, 4963 (1992).

[40] J. Fink and E. Sohmen, Physik Journal **48**, 11 (1992).

[41] J. H. Weaver, J. L. Martins, T. Komeda, Y. Chen, T. R. Ohno, G. H. Kroll, N. Troullier, R. E. Haufler, and R. E. Smalley, Phys. Rev. Lett. **66**, 1741 (1991).

[42] H. Kuzmany, B. Burger, and J. Kürti, in Optical and Electronic Properties of Fullerenes and Fullerene-based Materials [eds. J. Shinar, Z. V. Varnedy, and Z. H. Kafafi] (MARCEL DEKKER Incorporated, 2000), pp. 293-332.

[43] M. Matus, H. Kuzmany, and W. Krätschmer, Solid State Communications **80**, 839 (1991).

[44] J. Kastner, J. Winter and H. Kuzmany, Materials Science Forum, **191**, 161 (2005).

[45] C. M. Lieber and Z. Zhang, in Solid State Physics, edited by HENRY EHRENREICH and FRANS SPAEPEN (Academic Press, 1994), pp. 349–384.

[46] S. Iijima, Nature **354**, 56 (1991).

[47] D. S. Bethune, C. H. Klang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, and R. Beyers, Nature **363**, 605 (1993); S. Iijima and T. Ichihashi, Nature **363**, 603 (1993).

[48] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tománek, J. E. Fischer, and R. E. Smalley, Science **273**, 483 (1996).

[49] M. José–Yacamán, M. Miki–Yoshida, L. Rendón, and J. G. Santiesteban, Applied Physics Letters **62**, 657 (1993).

[50] K. Hata, D. N. Futaba, K. Mizuno, T. Namai, M. Yumura, and S. Iijima, Science **306**, 1362 (2004).

[51] R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, and W. A. de Heer, Science **297**, 787 (2002).

[52] Z. L. Tolt, C. Mckenzie, R. Espinosa, S. Snyder, and M. Munson, J. Vac. Sci. Technol. B **26**, 706 (2008).

[53] W. Zhu, C. Bower, O. Zhou, G. Kochanski, and S. Jin, Applied Physics Letters **75**, 873 (1999).

[54] N. S. Lee, D. S. Chung, I. T. Han, J. H. Kang, Y. S. Choi, H. Y. Kim, S. H. Park, Y. W. Jin, W. K. Yi, M. J. Yun, J. E. Jung, C. J. Lee, J. H. You, S. H. Jo, C. G. Lee, and J. M. Kim, (Samsung Display Laboratory), Diamond and Related Materials **10**, 265 (2001).

[55] H. Dai, J. H. Hafner, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, and R. E. Smalley, Nature **384**, 147 (1996).

[56] C. L. Cheung, J. H. Hafner, and C. M. Lieber, PNAS **97**, 3809 (2000).

[57] N. R. Wilson and J. V. Macpherson, Nat Nano **4**, 483 (2009).

[58] M. Mohl, Z. Kónya, Á. Kukovecz, and I. Kiricsi, in Functionalized Nanoscale Materials, Devices and Systems, edited by A. Vaseashta and I. N. Mihailescu (Springer Netherlands, 2008), pp. 365–368.

[59] E. Horváth, A. Koós, K. Kertész, Z. Vértesy, G. Molnár, M. Ádám, C. Dücső, J. Gyulai, and P. Biró, Nanopages **1**, 209 (2006).

[60] L. Kalaugher, Nanotube bike enters Tour de France, nanotechweb.org, http://nanotechweb.org/cws/article/tech/22597 (2005).

[61] Z. Wu, Z. Chen, X. Du, J. M. Logan, J. Sippel, M. Nikolou, K. Kamaras, J. R. Reynolds, D. B. Tanner, A. F. Hebard, and A. G. Rinzler, Science **305**, 1273 (2004).

[62] Biró László Péter, Nano + technológia = nanotechnológia?, Természet Világa, **134**(10), (2003). http://www.termeszetvilaga.hu/fizika_eve/fizika/biro.html

[63] Biró László Péter, Nanovilág: a szén nanocsőtől a kék lepkeszárnyig, Fizikai Szemle, **53**(11), 385 (2003). http://wwwold.kfki.hu/fszemle/archivum/fsz0311/biro0311.html

[64] Kürti Jenő, Szén nanocsövek, Fizikai Szemle **57**(3), 106 (2007). http://wwwold.kfki.hu/fszemle/archivum/fsz0703/FizSzem-200703.pdf

[65] Rusznyák Ádám, Koltai János, Zólyomi Viktor és Kürti Jenő, Szén nanocsövek elméleti vizsgálata, Fizikai Szemle **58**, 386 (2008). http://wwwold.kfki.hu/fszemle/archivum/fsz0811/FizSzem-200811.pdf

[66] Kataura H., Kumazawa Y., Maniwa Y., Umezu I., Suzuki S., Ohtsuka Y., and Achiba Y., Synthetic Metals **103**, 2555 (1999).

[67] V Zólyomi, J Koltai, J Kürti, H Kuzmany, "Phonons of single walled carbon nanotubes", Chapter in DFT calculations on fullerenes and carbon nanotubes (V Basiuk, S Irle, eds.), Signpost Publisher, (2008).

[68] Á. Pekker, Á. Botos, Á. Rusznyák, J. Koltai, J. Kürti, and K. Kamarás, J. Phys. Chem. Lett. **2**, 2079 (2011).

[69] J. Kürti, V. Zólyomi, M. Kertesz, and G. Sun, New J. Phys. **5**, 125 (2003).

[70] V. Zólyomi, J. Koltai, and J. Kürti, Physica Status Solidi (b) **248**, 2435 (2011).