

Pregled osnovnih metoda i tehnika karakterizacije fizičkih svojstava fulerena

Dejan Raković

Elektrotehnički fakultet, P.fah 35-54, 11120 Beograd

Rezime: U radu je dat prikaz eksperimentalnih i teorijskih fizičkih metoda za karakterizaciju sastava, strukture i elektrotehničkih svojstava materijala - sa ilustracijom njihove primene kod fulerena i fulerenskih jedinjenja, pre svega C_{60} i ugljeničnih nanotuba.

Ključne reči: fizičke metode karakterizacije materijala: molekulska težina, prostorna struktura (difrakcije, mikroskopije, spektroskopije, NMR, EPR), elektrotehnička svojstva (optička, transportna, dielektrična, magnetna, superprovodna); fizička svojstva C_{60} , $M_xM_{3-x}C_{60}$ i ugljeničnih nanotuba.

1. Uvod

Fizika fulerena [1,2], kao uopšte i čitava fizika materijala, nužno je bazirana na kombinaciji teorijskih i eksperimentalnih metoda karakterizacije [3,4], odnosno kombinaciji proračuna različitih fizičkih modela i sukcesivnih eksperimentalnih testiranja - što posredno dovodi do širenja odgovarajućih naučnih saznanja kroz formiranje opšteprihvaćenih modela pojava u konkretnim materijalima, koji potom omogućavaju i njihovu tehnološku primenu.

2. Fizičke metode karakterizacije materijala

Postojeće fizičke teorijske i eksperimentalne metode karakterizacije materijala [3,4] mogle bi se uslovno podeliti na karakterizaciju njihove molekulske težine, prostorne strukture i elektrotehničkih svojstava.

2.1 Molekulska težina

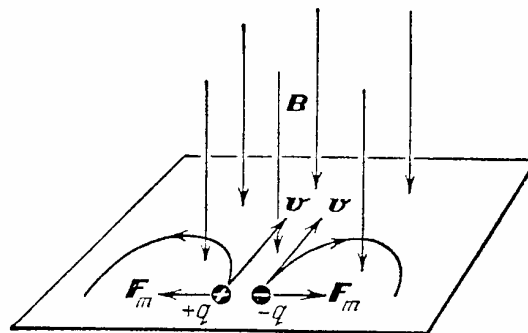
Molekulska težina izgrađivačkih molekula materijala određuje se metodom masene spektroskopije, mada se koriste i druge metode poput osmometrije, viskozimetrije, sedimentacije u centrifugi, i rasejanja svetlosti (pre svega u biofizici [4]).

Masena spektroskopija je zasnovana na određivanju specifičnog naelektrisanja (q/m) jonizovanih molekula ispitivanog materijala, merenjem na fotoluminiscentnom zaklonu položaja horizontalnog otklona ($r = mv/qB$) jona poznate brzine (v) u magnetnom polju (B) normalnom na njihovu Lorencovu kružnu trajektoriju (Sl.1).

Osmometrija je zasnovana na merenju osmotskog pritiska (p_{osm}) rastvora biopolimera. Odatle se može odrediti molekulska težina (M) iz Vant-Hofovog zakona: $p_{osm}/C = RT/M$ (C je koncentracija rastvora u g/cm^3).

Viskozimetrija je zasnovana na merenju viskoznosti rastvora (η), viskoznosti čistog rastvarača (η_0), i određivanju karakteristične viskoznosti rastvora biopolimera ($[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} (\eta - \eta_0) / \eta_0 C$). Molekulska težina određuje se iz relacije $[\eta] = AM^a$, gde se parametri a ($0,5 \leq a \leq 1$, zavisno od promočivosti klupka biopolimera) i A određuju drugim metodama.

Sedimentacija u centrifugi sastoji se od taloženja biomolekula pod dejstvom centrifugalne sile u ultracentrifugi (sa ekvivalentnim ubrzanjima $\sim 350.000 g$). Kiveta sa rastvorom polimera ima prozirne kristalne kvarcne zidove, što omogućava optičku registraciju brzine kretanja prelazne zone između čistog rastvarača i rastvora biopolimera. Molekulska težina dobija se iz Svedbergove formule: $M = RTs / (1 - \rho_0 / \rho_M) D$, gde je D koeficijent difuzije biopolimera u rastvoru, ρ_M gustina biopolimera, ρ_0 - gustina rastvarača, s koeficijent sedimentacije ($s = (dx/dt) / \omega^2 x$, gde je ω ugaona brzina rotacije centrifuge, a x rastojanje prelazne zone od ose rotacije; koeficijent sedimentacije meri se u svedberzima (S): $1S = 10^{-13}$ s). Veličina $s_0 = \lim_{C \rightarrow 0} s$ predstavlja karakteristiku datog biopolimera, i naziva se konstantom sedimentacije.



Slika 1: Prikaz skretanja jona po kružnoj trajektoriji u masenom spektrografu, usled delovanja Lorencove sile (F_m).

Rasejanje svetlosti u rastvoru biopolimera zavisi od molekulske težine biopolimera. Zbog rasejanja, intenzivnost upadnog snopa (I_0) slabi po zakonu $I = I_0 e^{-\kappa l}$, gde je l debljina sloja rastvora kroz koji prolazi svetlosni snop, a κ koeficijent mutnosti rastvora: $\kappa = 8\pi H C M / 3$ (gde je $H = 4\pi^2 n_0^2 (dn/dC)^2 / N_A \lambda^4$; tu su n_0 i n indeksi prelamanja rastvarača i rastvora, respektivno, C koncentracija rastvora, λ - talasna dužina svetlosti, a N_A Avogadrov broj). Molekulska masa (M) određuje se iz koeficijenta mutnosti rastvora (κ).

2.2 Prostorna struktura

Prostorna struktura materijala određuje se metodama difrakcije (rentgenska, neutronska, elektronska), mikroskopije (elektronska, STM, AFM) i spektroskopije (elektronske, vibracione, rotacione), kao i magnetnim (NMR, EPR) metodama [3, 4].

2.2.1 Difrakcione metode

Difrakcione metode (rentgenska, neutronska i elektronska difrakcija) su najznačajnije metode za strukturnu karakterizaciju materijala u kristalnoj formi.

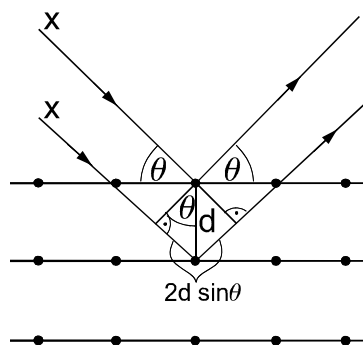
Rentgenska difrakcija koristi efekat difrakcije X-zraka ($\lambda_x \sim 0,1\text{nm}$) na kristalnoj rešetki, gde se difrakcioni maksimumi ostvaruju pod uslovom da se rasejani zraci na kristalnim ravnima nalaze u fazi (v. Sl.2), odakle sledi Bragov zakon: $n\lambda = 2d\sin\theta$ (gde je λ talasna dužina X-zraka, d rastojanje između kristalnih ravni na kojima se ostvaruje difrakcija, θ difrakcioni ugao između pravca upadnog X-zraka i kristalne ravni pri kome se ostvaruje difrakcioni maksimum, $n = 0,1,2, \dots$). Gornji Bragov uslov važi za proste kristalne strukture! U slučaju složenih kristalnih struktura, sa višeatomskim bazisom od s različitih atoma u primitivnoj ćeliji, neophodno je uračunati i geometrijski strukturni faktor:

$$S_K = \sum_j f_j \exp(i\mathbf{Kd}_j)$$

(gde sumiranje ide po svim bazisnim atomima, $j = 1,2,\dots,s$; tu je f_j atomski form faktor j-tog atoma u bazisu, \mathbf{K} vektor translacije recipročne rešetke, a \mathbf{d}_j vektor položaja j-tog atoma bazisa primitivne ćelije) - koji modifikuje intenzivnost difrakcionih maksimuma! Na taj način moguće je odrediti raspodelu elektronske gustine u kristalu! Da bi za složene biopolimerne strukture problem bio jednoznačno rešen, vršeno je prisajedinjavanje težih atoma proteinima (Perucov metod izomorfne zamene), i na osnovu razlike izvornih i modifikovanih difraktograma određivana jednoznačno prostorna raspodela elektronske gustine mnogih proteina! Kod DNK - koje imaju dvospiralnu strukturu (ali ne i globularnu, pa ni kvaternarnu kristalnu strukturu), i čiji molekuli obrazuju parakristale od linijskih molekula (međusobno pomerenih i uvrnutih) - koristi se metod "probe i greške", gde se teorijski izračunava difraktogram za razne modelne strukture i poredi sa eksperimentalnim, čime je dobijena dvospiralna struktura DNK (Votson & Krik)!

Neutronska difrakcija koristi termalne neutrone male energije ($E_n \sim 0,08\text{eV}$), koji imaju talasnu dužinu reda međuatomskih rastojanja u kristalu ($\lambda_n = h / \sqrt{2m_n E_n}$, $\lambda_n \sim 0,1\text{nm}$, gde je h Plankova konstanta, a m_n - masa neutrona).

Za razliku od difrakcije X-zraka, ona omogućava određivanje položaja atoma vodonika (H) na kojima se termalni neutroni intenzivno rasejavaju, što se uočava na neutronsom difraktogramu. Neutronske rasejanje je pogodno i za određivanje vodoničnih veza, što je od velikog značaja za organske materijale.



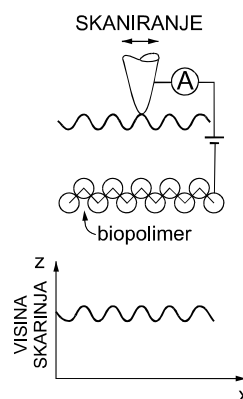
Slika 2: Šematski prikaz rentgenske difrakcije X-zraka u kristalu

Elektronska difrakcija koristi spore elektrone male energije ($E_e \sim 150\text{eV}$), koji imaju talasnu dužinu reda međuatomskih rastojanja u kristalu. Zbog svoje male energije spori elektroni prodiru plitko u uzorak, usled čega je njihova difrakciona slika skoro isključivo određena površinskim atomima kristalnog uzorka, pa se ova metoda koristi za karakterizaciju površine materijala.

2.2.2 Mikroskopijske metode

Mikroskopijske metode su od velikog značaja kako za karakterizaciju nadmolekularne morfološke strukture materijala (elektronska mikroskopija) tako i njihovih subatomskih detalja (STM, AFM).

Elektronska mikroskopija koristi talasna svojstva elektrona, omogućavajući istraživanje detalja prostorne strukture i do nekoliko međuatomskih rastojanja. Može se koristiti kako za posmatranje pojedinačnih makromolekula, tako i njihove nadmolekularne strukture, koja često sadrži i amorfne oblasti teško dostupne karakterizaciji difrakcionim metodama. Postoje različite varijacije elektronske mikroskopije (transmisiona, refleksijska, skanirajuća ...), sa stepenima uvećanja $\sim 10^5 - 10^6$ koji variraju zavisno od energije (i talasne dužine) ubrzanih i fokusiranih elektrona.



Slika 3: Šematski prikaz principa skanirajuće tunelske mikroskopije (STM)

STM (skanirajuća tunelska mikroskopija) je električna varijanta mikroskopije sa subatomskom

rezolucijom, koja služi za ultraprecizno određivanje prostorne strukture provodnih makromolekula i površine provodnih materijala uopšte. STM prati površinski oblik uzorka skaniranjem šiljkom na zatom bliskom odstojanju (Sl.3), kontrolisanom regulacijom fiksne tunelske elektronske struje između šiljka i ispitivanog provodnog uzorka, što se softverski pretvara u njegovu trodimenzionu sliku.

AFM ("atomic force" mikroskopija) je optička varijanta mikroskopije sa subatomskom rezolucijom, koja služi za ultraprecizno određivanje površinske strukture kako provodnih tako i neprovodnih uzoraka. AFM prati promenu nagiba optičke sonde koji se menja pri paranju sonde po površini materijala, čime se menja i ugao reflektovanog laserskog snopa, što se takođe softverski pretvara u trodimenzionu sliku ispitivanog uzorka.

2.2.3 Spektroskopske metode

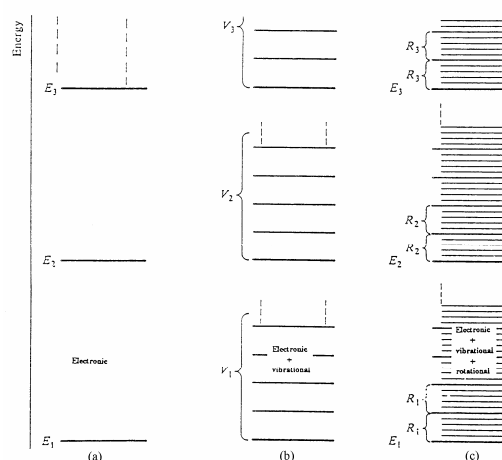
Spektroskopske metode omogućavaju određivanje položaja energetskih nivoa različitih eksitacija (elektronskih, vibracionih, rotacionih ili njihovih kombinacija) u ispitivanom uzorku. Informacije koje se dobijaju od različitih eksitacija su komplementarne, dajući potpuniju sliku o strukturi ispitivanog materijala.

Hijerarhija položaja energetskih nivoa eksitacija izolovanih molekula prikazana je na Sl.4, na kojoj se vidi da unutar svakog elektronskog nivoa (Sl.4a) postoji struktura vibracionih nivoa (Sl.4b), unutar kojih postoji i struktura rotacionih nivoa (Sl.4c).

Ovakva hijerarhija molekularnih energetskih nivoa različitih eksitacija ($E_e : E_v : E_r \approx 1 : \gamma : \gamma^2$, gde parametar $\gamma = \sqrt{m_e/M}$ zavisi od odnosa masa elektrona m_e i jezgara M) određuje i oblik tzv. adijabatske aproksimacije u njihovom izračunavanju [5,6]: imajući u vidu mnogo veću inerciju vibracija jezgara i rotacija čitavih atomskih grupa unutar molekula, u prvoj aproksimaciji se posmatra kretanje elektrona u kulonovskom polju nepokretnih jezgara u molekulu, i rešavanjem elektronske Šredingerove jednačine određuju energije i talasne funkcije elektronskih nivoa. Ni ovaj postupak nije egzaktno rešiv, pa se u ovom koraku pribegava različitim metodama aproksimacije elektronskog hamiltonijana i predstavljanjem totalne višeelektronske talasne funkcije molekula ψ_e u obliku Sletjerovskih determinanti (ili njihovih linearnih kombinacija) sa molekulskim orbitalama (MO) u formi linearnih kombinacija atomskih orbitala (LCAO). Ovi postupci pokrivaju širok krug kvantnohemijskih metoda [5, 7] (neinteragujućih elektrona, mešanja elektronskih konfiguracija, Hartri-Fok-Rutanov metod samosaglašenog polja, Hikelov MO metod, Parizer-Par-Poplova π -elektronska aproksimacija, CNDO, INDO i MINDO semiempirijske metode bez razdvajanja σ i π elektrona itd.), a osim njih postoje i tehnike teorije višestičnih sistema preuzete iz teorije polja, nuklearne fizike i fizike čvrstog stanja [8]. Intenzivnosti elektronskih prelaza sa jednog na drugi nivo računaju se u tzv. dipolnoj aproksimaciji, pri čemu su

dozvoljeni prelazi između višeelektronskih konfiguracija sa promenom samo jedne jedoelektronske orbitale ali neizmenjenog totalnog spina, uz dodatna simetrijska ograničenja dozvoljenih prelaza saglasno odgovarajućim pravilima selekcije koja zavise od simetrije molekula i jedoelektronskih orbitala između kojih se ostvaruje jedoelektronski prelaz bez promene spina [5].

Deformišući molekul u širokom intervalu izmene relativnih položaja jezgara u sistemu tzv. hemijskih koordinata (q), dobija se skup elektronskih nivoa $E_{en}(q)$ koji opisuju glatke potencijalne hiperpovrši, koje figurišu kao potencijalne energije za vibracionu Šredingerovu jednačinu odgovarajućeg elektronskog nivoa ($n = 1, 2, 3 \dots$). Ukoliko odgovarajuće potencijalne hiperpovrši molekula imaju dovoljno duboke minimume, harmonijsko kretanje jezgara daje diskretni skup rešenja odgovarajućih elektronsko-vibracionih energetskih nivoa $E_{en,vm}(n = 1, 2, 3, \dots; m = 1, 2, 3, \dots, 3N-6)$, kao i odgovarajuće linearno nezavisne forme vibracionih normalnih modova (Q_{vm}), koji u N -atomskom molekulu korespondiraju sa $3N-6$ unutrašnjih vibracionih stepeni slobode, dok preostalih 6 stepeni slobode otpada na 3 translaciona i 3 rotaciona stepena slobode molekula kao celine. Sa stanovišta mehanizama interakcije i pravila selekcije intenzivnosti fundamentalnih vibracionih prelaza sa osnovnog na prvi pobudeni vibracioni nivo (istog elektronskog nivoa), postoje dve vrste vibracionih spektara: infracrvena apsorpcija i Ramanovo rasejanje [5,6]. U oba slučaja su najintenzivnija fundamentalna jednofononska pobuđenja, mada se mogu ostvarivati i manje intenzivna dvofononska i višefononska pobuđenja, sa svojim pravilima selekcije.



Slika 4: Šematski prikaz hijerarhije (a) elektronskih, (b) elektronsko-vibracionih i (c) elektronsko-vibraciono-rotacionih energetskih nivoa molekula.

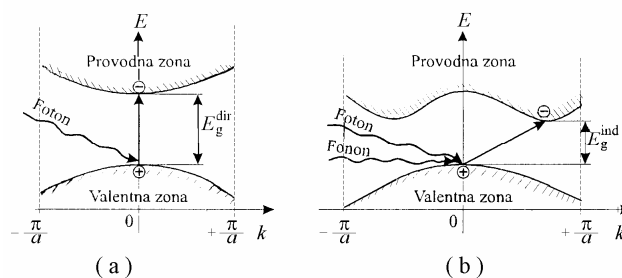
Deformišući molekul u širokom opsegu izmene uglova unutrašnjih rotacija (φ, θ) atomskih unutarmolekularnih grupa, dobija se skup elektronsko-vibracionih nivoa $E_{en,vm}(\varphi, \theta)$ koji opisuju glatke potencijalne hiperpovrši, koje figurišu kao potencijalne energije za rotacionu Šredingerovu jednačinu odgovarajućeg elektronsko-vibracionog nivoa ($n = 1, 2, 3$,

...; $m = 1, 2, 3, \dots$), odakle se dobija diskretni skup rešenja odgovarajućih elektronsko – vibraciono - rotacionih energetskih nivoa $E_{en,vm,rl}$ ($n = 1, 2, 3, \dots$; $m = 1, 2, 3, \dots$; $l = 1, 2, 3, \dots$); i intenzivnosti rotacionih prelaza sa jednog na drugi nivo računaju se u dipolnoj aproksimaciji, uz odgovarajuća pravila selekcije [6]. Ipak, zbog nedovoljne monohromatičnosti današnjih optičkih uređaja ($\sim 1 \text{ cm}^{-1}$), što po redu veličine daleko prevazilazi finu rotacionu strukturu spektralnih linija, rotacioni spektri nisu od većeg praktičnog značaja.

Dosadašnje razdvajanje elektronskih, vibracionih i rotacionih stepeni slobode je fizički opravdano u većini slučajeva. Međutim, u slučaju blisko raspoređenih (kvazidegenerisanih) elektronskih nivoa molekula, kada doprinosi energije vibracionog kretanja više nisu mali u odnosu na energetsku razliku ovakvih elektronskih nivoa, adijabatska aproksimacija više nije opravdana i neophodno je uključivanje *elektronsko-vibracionih interakcija* (tzv. Jan-Telerov efekat [9]). Slično, za molekularnu biofiziku fermentativnih konformacionih promena u kontaktu sa odgovarajućim supstratom značajne su *elektronsko-konformacione interakcije* [4], sa preraspodelom energije elektronskih prelaza u energiju rotacija čitavih delova molekula fermentata koje dovode do promene njihove konformacije.

U *kondenzovanom stanju* nastalom zbližavanjem pojedinačnih molekula, uzorak se može posmatrati kao džinovski molekul sastavljen od velikog broja polaznih molekula. Na osnovu Paulijevog principa isključenja, više elektrona ne može zauzimati ista dozvoljena stanja, što prouzrokuje "cepanje" nivoa elektrona izolovanih molekula u skupove energetskih nivoa na bliskom energetskom rastojanju, tzv. energetske zone. Na Sl.5 dat je šematski prikaz energetskih zona materijala sa tzv. direktnim (Sl.5a) i indirektnim (Sl.5b) energetskim procepom, koji razdvaja dve dozvoljene zone, valentnu i provodnu [3]. Prikaz energetskih zona dat je u faznom prostoru zavisnosti energije elektrona (E_e) u funkciji njegovog talasnog broja (k_e), čije fizički neekvivalentne vrednosti zbog prostorne periodičnosti kristala mogu ležati samo u granicama prve Brilloueneve zone ($-\pi/a < k \leq \pi/a$, u jednodimenzionom slučaju kristala s periodom rešetke a). Kod materijala sa direktnim energetskim procepom elektron sa vrha valentne zone može apsorbujući foton (kvant elektromagnetnog polja) vidljive svetlosti energije E_g preći na dno provodne zone, sa zanemarljivom promenom talasnog broja u odnosu na dimenziju Brilloueneve zone ($k_e = 2\pi/\lambda \sim 10^7 \text{ m}^{-1} \ll \pi/a \sim 10^{10} \text{ m}^{-1}$); međutim, u slučaju materijala sa indirektnim procepom, za prelazak elektrona sa vrha valentne na dno provodne zone potrebna je, pored energije E_g apsorbovanog fotona, i značajna promena talasnog broja (i njemu proporcionalnog impulsa, $p = \hbar k$) koju ne može imati foton vidljive svetlosti, već samo fonon (kvant vibracije kristalne rešetke, čije vrednosti talasnog broja mogu, poput elektronskih, ležati u granicama prve Brilloueneve zone), pa je u ovakvim prelazima neophodno, osim učešća elektrona i fotona, i učešće fonona. Pošto je

kod indirektnih prelaza neophodno dodatno učešće i fonona, to su materijali sa indirektnim energetskim procepom optički sporiji i neefikasniji od onih sa direktnim.



Slika 5: Šematski prikaz (a) direktnih i (b) indirektnih međuzonskih elektronskih prelaza, kod materijala sa direktnim, odnosno indirektnim procepom.

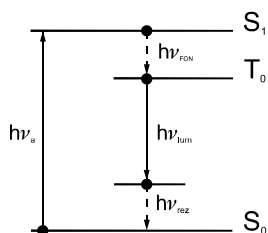
Elektronska spektroskopija bazirana je na merenju karakteristika elektronskih prelaza (energije, intenzivnosti, polarizacije ili vremena prelaza) u spektrima *rasejanja*, *apsorpcije*, *prelamanja* i *luminiscencije* infracrvene, vidljive ili ultraljubičaste svetlosti od strane molekula u slobodnom ili kondenzovanom (čvrstom ili tečnom) stanju.

Rasejanje svetlosti (od vidljive do X-zraka) omogućava određivanje oblika i unutrašnje strukture makromolekula. Meranjem intenzivnosti rasejanog snopa (I_θ) pod uglom θ , u odnosu na upadnu (I_0), određuje se funkcija rasejanja ($P_\theta = I_\theta/I_0$), koja se može i teorijski proračunati za razne geometrijske oblike (sfera, elipsoid, štap) i njihove međusobne prostorne rasporede - što je omogućilo određivanje tercijarne i kvaternarne strukture nekih proteina! Posebno značajno za biologiju je rasejavanje *sinhrotronskog* (X) zračenja, koje ima izrazito visoku intenzivnost i kolimaciju snopa, što omogućava određivanje strukture i brzih strukturnih prelaza biopolimera! *Ramanovo* (infracrveno) rasejanje ima visoku rezoluciju, i omogućava određivanje strukture makromolekula sa hromoforima (tzv. rezonantno Ramanovo rasejanje)!

Apsorpcioni spektri mogu biti *elektronski* (ultraljubičasti i vidljivi delovi spektra) i *vibracioni* (infracrveni deo spektra). I jedni i drugi spektri, zbog prisustva karakterističnih apsorpcionih traka za različite atomske grupe, omogućavaju brzu identifikaciju karakterističnih delova primarne (i sekundarne) strukture makromolekula! Elektronski apsorpcioni spektri omogućavaju i detekciju rezonantne preraspodele energije pobuđenja hromofornih grupa makromolekula (tzv. *eksitona* (Davidov)), čiji energetski nivoi se rezonantno cepaju u eksitonsku zonu; zbog eksitonske interakcije dolazi i do preraspodele intenzivnosti elektronskih apsorpcionih traka - što je posebno osetljivo na strukturni prelaz spirala-klupko kod proteina!

U kondenzovanom stanju apsorpcioni spektri omogućavaju i određivanje veličine i vrste energetskog procesa materijala (Od. 2.3.1).

Luminescencija se pokazuje kao informativna spektroskopija makromolekula, ne toliko po talasnoj dužini maksimuma traka, koliko po *intenzivnosti, polarizaciji i vremenu luminesciranja* (naknadnog svetljenja eksitiranog makromolekula, $\sim 10^{-8}$ - 10^{-9} s, a ponekad i znatno duže). Luminescentno zračenje je polarizovano, čak i pri nepolarisanoj pobudnoj svetlosti. Naime, pri deeksitaciji makromolekula deo energije pobuđenja može relaksirati i neradijativno (pobuđivanjem fonona, odnosno zagrevanjem kristala), dok su u daljoj luminescentnoj deeksitaciji makromolekula - apsorbovana energija izračuje preko drugog elektronskog prelaza, koji u opštem slučaju ima neku drugu polarizaciju (odnosno pravac dipola elektronskog prelaza); takođe, deo energije može migrirati i zbog rezonantne interakcije makromolekula, koja se povećava sa smanjenjem rastojanja između makromolekula (v. Sl.6). Rezonantna preraspodela energije dovodi do promene strukture makromolekula, i do depolarizacije spektra luminescencije; isto važi i za fazne strukturne prelaze makromolekula. Zato je luminescencija značajna za ispitivanje konformacione strukture i dinamike makromolekula sa luminoforima (luminescirajućim delovima makromolekula)!



Slika 6: Uprošćena šema mogućih tipova prelaza pri luminescenciji

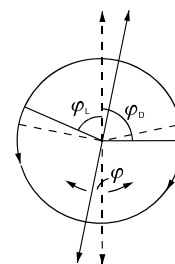
Postoje dva tipa spektara luminescencije: fluorescencija (prelaz elektrona sa očuvanjem spina) i fosforescencija (prelaz sa promenom spina); pošto je za realizaciju fosforescentnih prelaza neophodna spin-orbitna interakcija za sprezanje elektronskih nivoa različitog spina, to je radijativno vreme za deeksitaciju fosforescentnim kanalom znatno duže ($\sim 10^{-3}$ s) u poređenju sa fluorescentnim kanalom ($\sim 10^{-9}$ s). Spektri luminescencije se koriste za karakterizaciju uzoraka i u kondenzovanom stanju, gde se uočava i elektronska i vibraciona struktura spektralnih traka.

Prelamanje i apsorpcija polarisane svetlosti su posebno značajni za istraživanje biopolimera, jer oni poseduju *hiralnu strukturu* (nemaju ni centar ni ravni simetrije, odnosno njihov lik u ogledalu se ne poklapa sa njima samima). Pri prolasku *linijski polarisane* svetlosti (talasne dužine λ) kroz sloj biopolimernog rastvora (debljine l), ravan polarizacije rotira za kompleksni ugao

$$\bar{\varphi} = \frac{\pi}{\lambda}(n_L - n_D)l - i \frac{\pi}{\lambda}(\kappa_L - \kappa_D)l,$$

gde je $\varphi = \frac{\pi}{\lambda}(n_L - n_D)l$ - ugao rotacije ravni polarizacije (n_L i n_D su indeksi prelamanja za levo- i desno-cirkularno polarisanu svetlost), prikazan na Sl.7, a $\theta = \frac{\pi}{\lambda}(\kappa_L - \kappa_D)l$ -

kružni dihroizam (κ_L i κ_D su koeficijenti apsorpcije za levo- i desno-cirkularno polarisanu svetlost), koji ukazuje na stepen eliptične polarizacije (prethodno linearno polarisane svetlosti) u oblastima sopstvene apsorpcije makromolekula. Makromolekuli poseduju dvojaku hiralnost (monomera i spiralnog lanca), i pri izmeni konformacije može doći do znatne promene u φ i θ , na šta je ovaj metod posebno osetljiv: na ovaj način određen je stepen spiralnosti mnogih proteina, DNK, RNK i njihovih kompleksa, poređenjem eksperimentalnih krivih $\varphi(\lambda)$ i $\theta(\lambda)$ sa teorijskim kvantnomehničkim proračunima! Jedna varijanta prelamanja i apsorpcije polarisane svetlosti je Faradejev efekat u magnetnom polju (tzv. magnetna optička rotacija (φ_m) i magnetni kružni dihroizam (θ_m)), koji se pojavljuje i kod nehiralnih i kod hiralnih biopolimera; ovaj metod je posebno osetljiv u jakim magnetnim poljima, i njime se određuje konformaciona struktura biopolimera i njihovih kompleksa!



Slika 7: Šematski prikaz rotacije ravni polarizacije svetlosti, kao rezultat prolaska linijski polarisane svetlosti kroz sloj rastvora hiralnog makromolekula

Vibraciona spektroskopija bazirana je na merenju karakteristika vibracionih prelaza (energije, intenzivnosti, polarizacije) u međusobno komplementarnim spektrima rasejanja i apsorpcije infracrvene svetlosti od strane molekula u slobodnom ili kondenzovanom (čvrstom ili tečnom) stanju. Primenljiva je na molekularne strukture, ali i na kondenzovano stanje u celini, kako kristalno tako i nekristalno (kod koga su difrakcione metode od ograničenog značaja).

Ramanovo rasejanje ima visoku rezoluciju, i omogućava određivanje prostorne strukture, raspodele elektronske gustine, i elektronsko-vibracionih (elektron-fonon) interakcija kako kod makromolekula (posebno onih sa hromoforima, kod kojih se primenjuje rezonantno Ramanovo rasejanje, sa laserskom pobudom u domenu apsorpcije hromofora), tako i u kondenzovanom stanju.

Apsorpcioni spektri zbog prisustva karakterističnih infracrvenih apsorpcionih traka atomskih grupa, omogućavaju brzu identifikaciju karakterističnih delova primarne (i sekundarne) strukture makromolekula. U kondenzovanom stanju omogućavaju i određivanje veličine i vrste energetske procepa materijala malog energetskeg procepa, a takođe i određivanje strukture vibracionih nivoa (i time prostorne strukture, raspodele elektronske gustine i elektron-fonon interakcija).

Rotaciona spektroskopija je od manjeg praktičnog značaja, zbog nedovoljne monohromatičnosti današnjih optičkih uređaja ($\sim 1 \text{ cm}^{-1}$), što po redu veličine daleko prevazilazi finu rotacionu strukturu spektralnih linija.

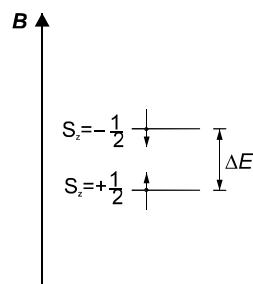
2.2.4 Magnetne metode

Metode nuklearne magnetne rezonance (NMR) i elektronske paramagnetne rezonance (EPR) imaju veliki značaj u karakterizaciji makromolekula, zbog velike osetljivosti magnetnih dipola na lokalno magnetno okruženje.

Nuklearna magnetna rezonanca (NMR) ima ogromnu primenu! Ona se primenjuje na makromolekulima koji sadrže atome elemenata sa neišezavajućim totalnim momentom jezgra J (na primer, ^{31}P i ^{13}C , čime je proučena dinamika izmene ATF pri kontrakciji mišića, što može biti od značaja i u kardiologiji; osim toga, izučena je i konformacija makromolekula, interakcija ferment-supstrat, antigen-antitelo, itd.). Princip NMR-spektroskopije je jednostavan: u stalnom magnetnom polju indukcije B dolazi do uklanjanja $(2J+1)$ -strukture degeneracije spinskih nivoa jezgra, pri čemu je cepanje spinskih energetskih nivoa jednako $\Delta E = g_n \mu_n B$, gde je g_n nuklearni Landeov faktor, a $\mu_n = e\hbar/2m_n$ nuklearni magneton (m_n je masa neutrona, e naelektrisanje elektrona, a $\hbar = h/2\pi$, gde je h Plankova konstanta). Ovo cepanje je moguće registrovati pomoću rezonantne apsorpcije fotona učestanosti $\nu = g_n \mu_n B/h \sim 10^8 \text{ Hz}$ (za $B \sim 10 \text{ T}$). Magnetna indukcija B ne mora biti samo spoljašnja, već može biti uslovljena i dipolnim magnetnim momentom susednih jona u makromolekulu - što daje kvantitativnu informaciju o rasporedu i interakcijama atomskih jezgara makromolekula.

Elektronska paramagnetna rezonanca (EPR) ima, takođe, ogromnu primenu. Ona se koristi kod makromolekula sa slobodnim radikalima ili sa neparnim brojem elektrona, tako da je rezultujući spin atoma ili atomske grupe $S=1/2$. U polju magnetne indukcije B ovaj spinski nivo se cepa na 2 energetska nivoa (v. Sl.8), sa energijom cepanja $\Delta E = g_e \mu_B B$, gde je g_e elektronski Landeov faktor, a $\mu_B = e\hbar/2m_e$ Borov magneton. To cepanje se registruje rezonantnom apsorpcijom fotona učestanosti $\nu = g_e \mu_B B/h \sim 10^{11} \text{ Hz}$. I u ovom slučaju magnetna polja susednih jezgara utiču na cepanje linija i pojavu hiperfine strukture u EPR-spekttru. EPR-spektroskopija primenjuje se za izučavanje fermentativnih procesa sa učešćem slobodnih radikala, strukture proteina

sa metaloorganskim aktivnim centrima (hemoproteina), kao i uopšte makromolekula u koje se veštački ubacuju slobodni radikali (tzv. spinske mete)!



Slika 8: Šematski prikaz cepanja spinskih nivoa kod EPR spektroskopije

2.3 Elektrotehnička svojstva

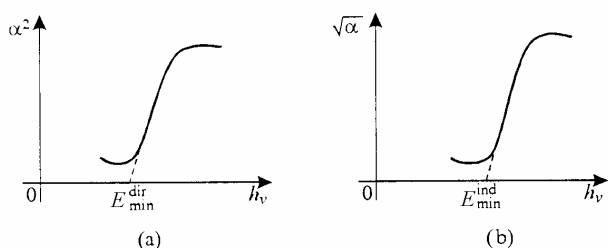
U elektrotehnička svojstva [3] mogu se svrstati optička (veličina i tip energetskeg procepa), transportna (specifična električna otpornost, tip većinskih nosilaca, njihova koncentracija, pokretljivost, efektivna masa, vreme relaksacije), dielektrična (relativna dielektrična propustljivost, dielektrični gubici, polarizabilnost), magnetna (magnetna susceptibilnost) i superprovodna (kritična temperatura, kritično magnetno polje, kritična gustina struje, izotopski efekat i sl.).

2.3.1 Optička svojstva

Optička svojstva karakterišu međuzonske elektronske prelaze u materijalu, bilo na račun apsorbovane energije zračenja uz generisanje parova elektron-šupljina (što je od značaja za izradu detektora zračenja, gde su poželjni optički brži materijali direktnog energetskeg procepa), bilo rekombinacijom injektovanih parova elektron-šupljina uz emisiju zračenja (što je od značaja za izradu izvora zračenja gde su takođe potrebni optički efikasniji materijali direktnog energetskeg procepa, ali i za funkcionisanje mikroelektronskih naprava gde ove procese treba minimizirati, i gde su zato potrebni materijali indirektnog energetskeg procepa).

U kondenzovanom stanju apsorpcioni spektri omogućavaju i određivanje veličine i vrste energetskeg procepa materijala, nalaženjem energije apsorpcionog praga upadne svetlosti (promenljive frekvencije) pri kojoj počinje njena intenzivna apsorpcija u ispitivanom materijalu. Teorijske analize pokazuju [3] da se minimalna energija direktnog prelaza (E_{min}^{dir}) dobija produžavanjem strmog dela zavisnosti kvadrata koeficijenta apsorpcije, $\alpha^2(h\nu)$, dok se minimalna energija indirektnog prelaza (E_{min}^{ind}) dobija produžavanjem strmog dela zavisnosti kvadratnog korena koeficijenta apsorpcije, $\alpha^{1/2}(h\nu)$, kako je to prikazano na Sl.9(a,b). Energetski

procep materijala je po definiciji minimalna vrednost pomenute dve vrednosti: $E_g = \min \{ E_{\min}^{\text{dir}}, E_{\min}^{\text{ind}} \}$.

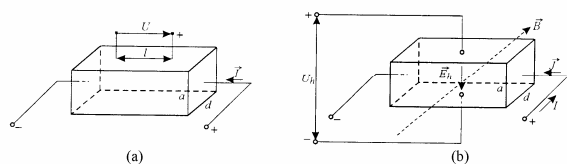


Slika 9: Određivanje veličine i tipa energetskog procepa materijala iz položaja minimalnih energija (a) direktnog prelaza i (b) indirektnog prelaza: $E_g = \min \{ E_{\min}^{\text{dir}}, E_{\min}^{\text{ind}} \}$.

2.3.2 Transportna svojstva

Transportna svojstva karakterišu mikroskopske parametre materijala relevantne za proces provođenja električne struje. Za određivanje transportnih karakteristika materijala najčešće se koriste Holova metoda, metode vruće tačke i četiri tačke, i ciklotronska rezonanca.

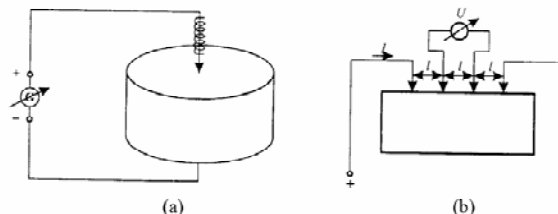
Holova metoda (Sl.10) omogućava određivanje specifične električne otpornosti (ρ), tipa većinskih nosilaca, njihove koncentracije (n) i pokretljivosti (μ). Merenjem prema šemi prikazanoj na Sl.10(a) određuje se specifična električna otpornost prema relaciji $\rho = (U/I) \cdot (ad/l)$, prema tako izmerenim vrednostima napona (U) i struje (I), i poznatim vrednostima bočnih dimenzija uzorka (a, d) i rastojanja između gornjih kontaktnih šiljaka (l). Tip većinskih nosilaca određuje se iz znaka Holove konstante (*elektroni*, za $R_h < 0$, ili *šupljine*, za $R_h > 0$), koja se izračunava prema izrazu $R_h = (U_h/I) (d/B)$, gde se merenje Holovog napona (U_h) i struje (I) obavlja prema šemi na Sl.10(b) u magnetnom polju indukcije (B), u kome se pokretna naelektrisanja pod dejstvom Lorencove sile nagomilavaju sa gornje ili donje strane uzorka, zavisno od njihovog znaka. Iz tako izračunatih vrednosti R_h i ρ određuju se koncentracija većinskih nosilaca, $n = 1/eR_h$, i njihova pokretljivost, $\mu = R_h/\rho$.



Slika 10: Šematski prikaz Holove metode za određivanje (a) specifične električne otpornosti i (b) Holove konstante poluprovodnika

Metoda vruće tačke (Sl.11a) služi za određivanje tipa većinskih nosilaca, merenjem polariteta otklona galvanometra između vrućeg i hladnog kraja uzorka, imajući u vidu da se većinski nosioci usled termalne difuzije uvek nagomilavaju na hladnom kraju uzorka.

Metoda četiri tačke (Sl.11b) omogućava određivanje specifične električne otpornosti, prema izrazu $\rho = 2\pi l(U/I)$ koji se pogodnim izborom rastojanja između kontaktnih šiljaka, $l = 1/2\pi$ cm, svodi na $\rho = U/I$ (Ωcm).



Slika 11: Šematski prikaz metoda (a) vruće tačke i (b) četiri tačke.

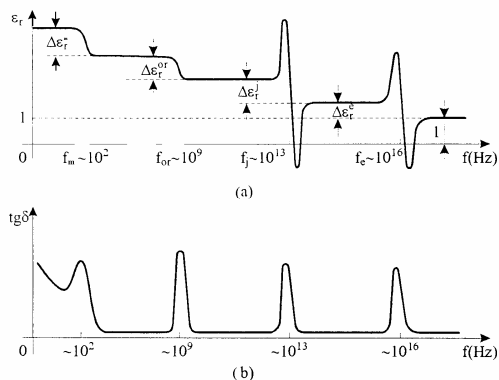
Ciklotronska rezonanca omogućava određivanje efektivne mase (m^*) većinskih nosilaca prema izrazu $m^* = eB/\omega_c$, uz merenje ciklotronske frekvencije (ω_c) rezonantne apsorpcije mikrotalasnog zračenja od strane većinskih naelektrisanja, koja se kreću u magnetnom polju indukcije B po spirali čija je osa paralelna polju. Kombinovanje Holove metode za određivanje pokretljivosti može se potom odrediti vreme relaksacije (τ) većinskih nosilaca, odnosno srednje vreme između dva sudara, kao $\tau = m^*\mu/e$.

2.3.3 Dielektrična svojstva

Dielektrična svojstva materijala posledica su orijentacije ili indukovanja mikroskopskih električnih dipolnih momenata u materijalu. Karakterišu se merenjem kapacitivnosti kondenzatora sa uzorkom (C_x) i sa vazduhom (C_0), različitim mostnim ili rezonantnim mernim metodama, što omogućava izračunavanje relativne dielektrične propustljivosti, $\epsilon_r = C_x/C_0$, uz korišćenje i standardizovanih korekcionih formula za ivične efekte. Imajući u vidu da je svaki kondenzator nesavršen, može se istovremeno izmeriti i tangens ugla gubitaka ($tg\delta$) ispitivanog uzorka. Za kompletniju karakterizaciju dielektričnih svojstava materijala, pri visokim učestanostima koriste se optička merenja transmisije, refleksije ili apsorpcije u širokom frekventnom dijapazonu (od 10^9 do 10^{16} Hz), uz indirektno izračunavanje dielektričnih svojstava. Pri tome se pokazuje matematički pogodnim predstavljanje dielektričnih parametara sredine u kompleksnom obliku ($\epsilon_r = \epsilon_r' + i\epsilon_r''$), tako da realne vrednosti karakterišu polarizaciona svojstva uzorka (ϵ_r'), a imaginarne vrednosti karakterišu dielektrične gubitke ($\epsilon_r'' = \epsilon_r' tg\delta$). Na Sl.11 dat je kvalitativan način frekventne promene realne i imaginarne komponente dielektrične propustljivosti, za idealizovani dielektrik koji bi imao sve tipove polarizacije; na Sl.12(a) uočavaju se priraštaji realne komponente dielektrične propustljivosti usled postojeće elektronske polarizacije ($\Delta\epsilon_r^e$), jonske polarizacije ($\Delta\epsilon_r^j$), orijentacione polarizacije ($\Delta\epsilon_r^{or}$) i međuslojne polarizacije

($\Delta\varepsilon_r^m$), sa skokovitim promenama na karakterističnim učestanostima iznad kojih odgovarajuće sporije promene polarizacije ne mogu da prate promenu naizmeničnog električnog polja više frekvencije; na Sl.12(b) uočava se da i maksimumi dielektričnih gubitaka postoje na pomenutim karakterističnim učestanostima zbog pojačane apsorpcije energije (elektronskim prelazima na $f_e \sim 10^{16}$ Hz, vibracionim prelazima na $f_j \sim 10^{13}$ Hz, rotacionim prelazima na $f_{or} \sim 10^9$ Hz i preraspodelama međuslojnih makroskopskih naelektrisanja na $f_m \sim 10^2$ Hz); u realnom slučaju u svakoj karakterističnoj frekventnoj oblasti može postojati više karakterističnih pojava, koje potiču od više dozvoljenih prelaza odgovarajuće vrste.

Pomenuta dielektrična svojstva karakterisala su materijal makroskopski, što je dovoljno za opisivanje elektromagnetnih svojstava materijala Maksvelovim jednačinama. Međutim, za mikroskopsku karakterizaciju materijala to nije dovoljno, pa se koriste teorijski mikrofizički modeli za karakterizaciju *polarizabilnosti* (α) materijala, kao koeficijenta srazmernosti između mikroskopskog dipolnog momenta (molekula, atoma ili jona) i lokalnog električnog polja. Nalaženje teorijske zavisnosti između makroskopskih (ε_r) i mikroskopskih (α) dielektričnih svojstava materijala u opštem slučaju nije rešeno, ali se uz neka uprošćenja dobija Klauzijus-Mosotijeva relacija $(\varepsilon_r - 1)/(\varepsilon_r + 2) = N\alpha/3\varepsilon_0$, koja na osnovu eksperimentalno određenog ε_r omogućava izračunavanje α , gde je N koncentracija mikroskopskih dipolnih momenata, a ε_0 dielektrična propustljivost vakuumu.



Slika 12: Način promene (a) realne komponente relativne dielektrične propustljivosti koja karakteriše čisto polarizaciona svojstva materijala (ε_r), i (b) imaginarne komponente relativne dielektrične propustljivosti, koja karakteriše dielektrične gubitke u materijalu ($\text{tg}\delta$), za idealizovani slučaj dielektrika sa sve četiri vrste polarizacije.

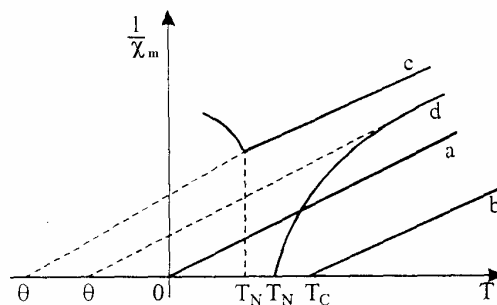
2.3.4 Magnetna svojstva

Magnetna svojstva materijala posledica su slabog ili jakog uređenja atomskih magnetnih dipola u materijalu, koji su inače rezultat superpozicije orbitalnih momenata količine kretanja elektrona oko jezgra i spinskih

momenata sopstvene rotacije elektrona u atomu. Jedno od najznačajnijih magnetnih svojstava materijala je *magnetna susceptibilnost* (χ_m), koja je povezana sa njegovom relativnom magnetnom propustljivošću (μ_r) relacijom $\mu_r = 1 + \chi_m$.

Snimanjem temperaturske zavisnosti magnetne susceptibilnosti ($\chi_m(T)$) iznad kritične temperature (Kirijeve T_C kod feromagnetika, i Nilove T_N kod ferimagnetika i antiferomagnetika) razrušenja jakog magnetnog uređenja, može se odrediti tip ovog uređenja iz ponašanja temperaturske zavisnosti recipročne susceptibilnosti. Na Sl.13 data je ova zavisnost i za paramagnetne materijale iako oni imaju slabo magnetno uređenje ($\chi_m \sim 10^{-7}$), kao i dijamagnetni (kod kojih je $\chi_m \sim -10^{-9}$ i temperaturski nezavisno).

Dodajmo da superprovodnici smešteni u nehomogeno magnetno polje bivaju iz njega istiskivani (Majsnerov efekat), zbog izrazito jakog dijamagnetnog efekta: tako je kod superprovodnika I vrste $\chi_m = -1$, odnosno oni se ponašaju kao *idealni* dijamagnetici koji potpuno istiskuju linije magnetne indukcije iz sebe ($B = \mu_0 \mu_r H = 0$), dok je kod superprovodnika II vrste situacija nešto složenija zbog prisustva mešanih normalnih i superprovodnih faza u uzorku, pa može biti $-1 < \chi_m < 0$.

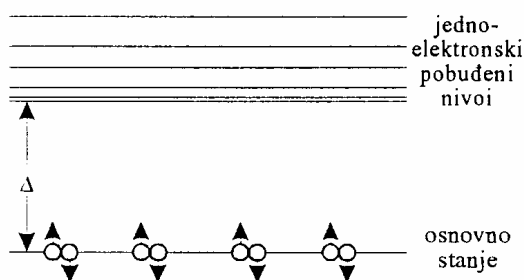


Slika 13: Temperaturska promena recipročne vrednosti magnetne susceptibilnosti iznad kritične temperature kod (a) paramagnetika, (b) feromagnetika, (c) antiferomagnetika i (d) ferimagnetika

2.3.5 Superprovodna svojstva

Superprovodnost je makroskopski kvantnomehantički efekat *sparivanja elektrona* u parove celobrojnog rezultujućeg spina, zbog čega se oni podvrgavaju Boze-Ajnštajnovoj kvantnoj statistici (a ne više Fermi-Dirakovoj, koja važi za mikročestice polucelog spina, i čija je posledica i Paulijev princip zabrane nalaženja na jednom kvantnom nivou više od dva elektrona, suprotnih spinova) i na temperaturi apsolutne nule svi parovi se kondenzuju na najnižem energetskom nivou superprovodnika, razdvojenom *energetskim procepom*

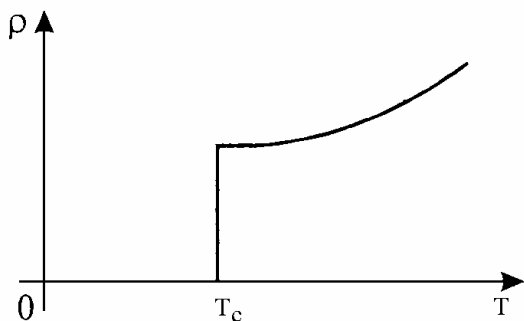
$\Delta(0)$ od jednoelektronskih pobuđenih nivoa normalnog, nesuperprovodnog stanja (Sl.14).



Slika 14: Šema energetskih nivoa superprovodnika

Superprovodna električna struja takvog kondenzata je *bezdisipativna* ($\rho = 0$), jer je bilo kojoj čestici kondenzata prilično teško da se raseje na primesnom atomu ili nekom drugom defektu kristalne rešetke, pošto se tome opiru sve ostale čestice kondenzata.

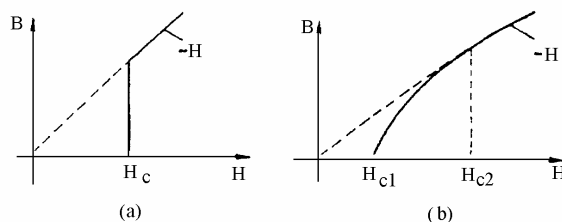
S povišenjem temperature iznad apsolutne nule, deo superprovodnih parova se termalno disocira, što smanjuje koncentraciju preostalih superprovodnih elektronskih parovima u kondenzatu, a time njihove kohezione sile i energetski procep *superprovodnika* - koji je zato funkcija temperature i iščezava pri kritičnoj temperaturi (T_c), kada se svi elektroni nalaze u jednoelektronskim normalnim stanjima i uzorak skokovito stiže neku konačnu električnu otpornost (Sl.15).



Slika 15: Temperaturna promena specifične električne otpornosti superprovodnika

Superprovodni parovi mogu se raskidati i na račun električne ili magnetne energije, zbog čega postoji i *kritična gustina struje* (J_c) i *kritično magnetno polje* (H_c) superprovodnog materijala (ustvari, takva čista situacija postoji kod *superprovodnika I vrste*, kod kojeg pri kritičnom magnetnom polju H_c uzorak skokovito prelazi iz superprovodnog u normalno stanje, Sl.16(a); kod *superprovodnika II vrste* pri vrednostima polja u intervalu dve kritične vrednosti (H_{c1} , H_{c2}) uzorak se nalazi u mešanom stanju prilično pravilnog naizmeničnog

rasporeda superprovodnih i normalnih faza (koje nose kvante magnetnog fluksa, $\Phi_0 = h/2e = 2 \cdot 10^{-15}$ Wb; tek iznad H_{c2} uzorak potpuno prelazi u normalno stanje, Sl.16(b).



Slika 16: Prodiranje magnetne indukcije (B) unutar uzorka u funkciji primenjenog magnetnog polja (H) kod (a) superprovodnika I i (b) superprovodnika II vrste

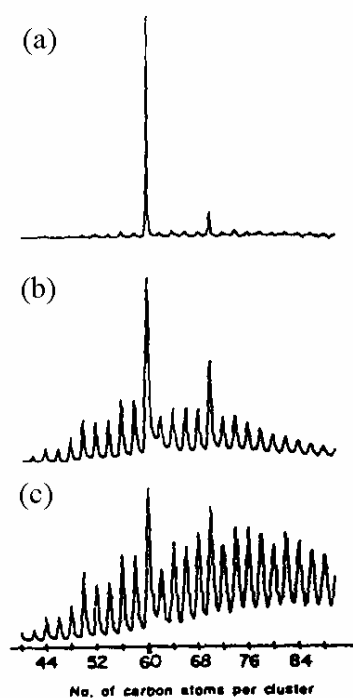
Sam fizički mehanizam sparivanja elektrona u superprovodne (Kuperove) parove je izuzetno kompleksan. Kod niskotemperaturskih superprovodnika dobar fizički okvir za ovaj proces predstavlja BCS teorija, saglasno kojoj se sparivanje elektrona u blizini Fermijeve površi odigrava posredstvom fonona (čija faza oscilovanja omogućava efektivno posredno privlačenje elektrona). Fononski mehanizam je potvrđen eksperimentalno otkrićem izotopskog efekta, saglasno kome razni izotopi (mase jona M) istog metala imaju različite kritične temperature, pri čemu važi $T_c \sim M^{-1/2}$, ukazujući da je energija sparivanja povezana sa elastičnim svojstvima kristalne rešetke. Saglasno BCS teoriji postoji direktna srazmernost između kritične temperature superprovodnog prelaza i maksimalne (Debajevske) energije fonona ($kT_c = 1,14\hbar\omega_D e^{-1/g_0 \cdot U_0}$; g_0 je energetska gustina elektronskih nivoa u normalnom provodniku, a U_0 potencijalna energija efektivne interakcije elektronskih parova posredstvom odgovarajućih fonona) - što je dovelo i do potrage za visokotemperaturnim superprovodnicima kod kojih bi sparivanje elektrona bilo posredstvom visokoenergetskih elektronskih eksitacija (eksitona, polarona, plazmona, magnona ...). Međutim, i posle otkrića visokotemperaturnih superprovodnika još uvek je nejasan mehanizam sparivanja (čak je utvrđeno delimično prisustvo izotopskog efekta, jer je u zavisnosti $T_c \sim M^{-\alpha}$ nađeno $\alpha \neq 1/2$, što ukazuje da postoji i uticaj fononskog mehanizma, pored još neizvesnog konkurentskog mehanizma sparivanja, možda posredstvom fluktuacija spinske gustine kristalne rešetke [10]).

3. Karakterizacija fizičkih svojstava fulerena

Metode i tehnike karakterizacije fizičkih svojstava materijala, opisane u Od.2, mogu biti primenjene i za karakterizaciju fizičkih svojstava fulerena, što će biti opisano u nastavku ovog rada.

3.1 Molekulska težina

Molekulska težina ugljeničnih klastera sa različitim brojem atoma, dobijenih leserskim isparavanjem grafitne mete pod različitim uslovima [9], određena je metodom *masene spektroskopije* (Sl. 17). Istraživački tim Kroto-Krl-Smolej (nagrađen 1996. godine Nobelovom nagradom za hemiju, za odlučujući doprinos u otkriću fulerena) otkrio je 1985. godine izrazito stabilan ugljenični klaster sa 60 atoma (C_{60}), za koji je pretpostavio da ima strukturu zarubljenog ikosaedra, poput fudbalske lopte.



Slika 17: Prikaz tri različita masena spektrograma, dobijenih leserskim isparavanjem grafitne mete pod različitim uslovima: (a) maksimiziranjem termalizacije ugljeničnih klastera i klaster-klaster reakcija; (b) u helijumskoj atmosferi pod pritiskom od 760 tora; (c) u helijumskoj atmosferi pod pritiskom od 10 tora. Uočava se maksimalan pik za stabilan ugljenični klaster sa 60 atoma, C_{60} . [Preuzeto iz Ref.11]

3.2 Elektronska i prostorna struktura

Dobro je poznato da osnovna elektronska konfiguracija atoma ugljenika $[He]2s^2 2p_x 2p_y$ ne može objasniti njegove četiri valentne veze kod dijamanta, kao ni tri valentne veze kod grafita, fulerena ili nanotuba, zbog nesimetričnih oblika talasnih funkcija valentnih elektrona.

3.2.1 Kristalne forme ugljenika: dijamant, grafit, C_{60} i nanotube

Čak ni ugljenikovo pobuđeno stanje $[He]2s 2p_x 2p_y 2p_z$ ne može objasniti njegove četiri tetraedarski simetrične

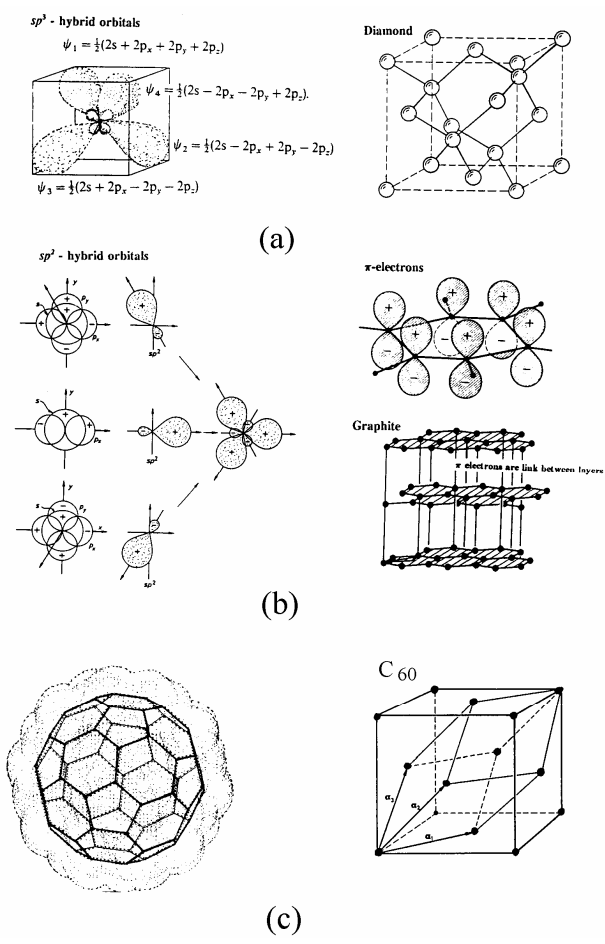
valentne veze. S druge strane, međusobna prostorna forma raspodele ugljenikovih valentnih veza u kristalu dijamanta (ili u molekulu metana, CH_4) određena je teorijskim simetrijskim zahtevom da raspodela elektronske gustine ugljenikove 4 valentne elektronske talasne funkcije u prostoru zauzima takav raspored da sam petočlani klaster atoma najbližih suseda ima tetraedarske elemente prostorne simetrije, sa uglovima od $109^\circ 28'$ između susednih valentnih veza. Ovaj zahtev može se ostvariti u kvantnoj hemiji molekula i kristala postupkom sp^3 - *hibridizacije*, kojim se 4 valentne elektronske atomske orbitale (AO) $2s$, $2p_x$, $2p_y$ i $2p_z$ pobuđenog stanja atoma ugljenika - kombinuju u obliku 4 valentne elektronske molekulske orbitale (MO) predstavljene u simetrizovanoj formi linearne kombinacije atomskih orbitala (LCAO), koja odgovara tetraedarskoj simetriji *dijamantske* kristalne forme ugljenika (v. Sl.18a).

Ugljenikovo pobuđeno stanje $[He]2s 2p_x 2p_y 2p_z$ ne može objasniti ni njegove tri simetrične valentne veze u ravanskoj heksagonalnoj simetriji grafitne kvazidvo dimenzione višeslojne kristalne forme ugljenika. U tom slučaju je međusobna prostorna forma raspodele ugljenikovih valentnih veza u slojevima grafita (ili u molekulu benzena, C_6H_6) određena teorijskim simetrijskim zahtevom da raspodela elektronske gustine ugljenikove 3 valentne elektronske talasne funkcije u prostoru zauzima takav raspored da sam četvoročlani klaster atoma najbližih suseda ima heksagonalne elemente ravanske simetrije, sa uglovima od 120° između susednih valentnih tzv. σ -veza. Ovaj zahtev se može ostvariti u kvantnoj hemiji molekula i kristala postupkom sp^2 - *hibridizacije*, kojim se 3 valentne elektronske atomske orbitale (AO) $2s$, $2p_x$ i $2p_y$ pobuđenog stanja atoma ugljenika - kombinuju u obliku 3 valentne elektronske molekulske orbitale (MO) predstavljene u simetrizovanoj formi linearne kombinacije atomskih orbitala (LCAO), koja odgovara heksagonalnoj ravanskoj simetriji *grafitne* kristalne forme ugljenika (v. Sl.18b); četvrta, nesparena valentna $2p_z$ orbitala formira π -elektrone normalne na grafitne slojeve, odnosno σ -veze, što obezbeđuje (slabu) međupovezanost grafitnih slojeva.

Kod *molekula* C_{60} , treće kristalne forme ugljenika sa simetrijom zarubljenog ikosaedra, elektronska struktura je složena jer sadrži $60 \times 4 = 240$ valentnih elektrona. Elektronska struktura molekula C_{60} bazirana je na sp^2 - *hibridizaciji* modifikovanoj ikosaedarskom prostornom strukturom molekula, što uzrokuje i dodatnu interakciju između ovih valentnih elektrona i π -elektrona. U ovom slučaju postoje dva tipa karakterističnih valentnih veza: $C_5 - C_5$ u pentagonima (ima 12 takvih pentagona) i $C_5 - C_6$ duple veze u (preostalim) heksagonima (v. Sl.18c), čije su dužine $r(C_5 - C_5) = 0,1458$ nm i $r(C_5 - C_6) = 0,1401$ nm određene elektronskom difrakcijom u gasnoj fazi [12].

Raspodela elektronske gustine unutar molekula C_{60} je takva da u unutrašnjosti molekula postoji rupa u elektronskoj gustini, što potvrđuje i transmisiona mikroskopija visoke rezolucije (HRTEM) na molekularom kristalu C_{60} (v. Sl.19a); s druge strane,

nesimetrična raspodela elektronske gustine po ugljeničnim vezama u pentagonima i heksagonima prouzrokuje i elektronske struje u njima (veće u pentagonima nego u heksagonima, Sl.19b), koje određuju magnetna svojstva molekula C₆₀.

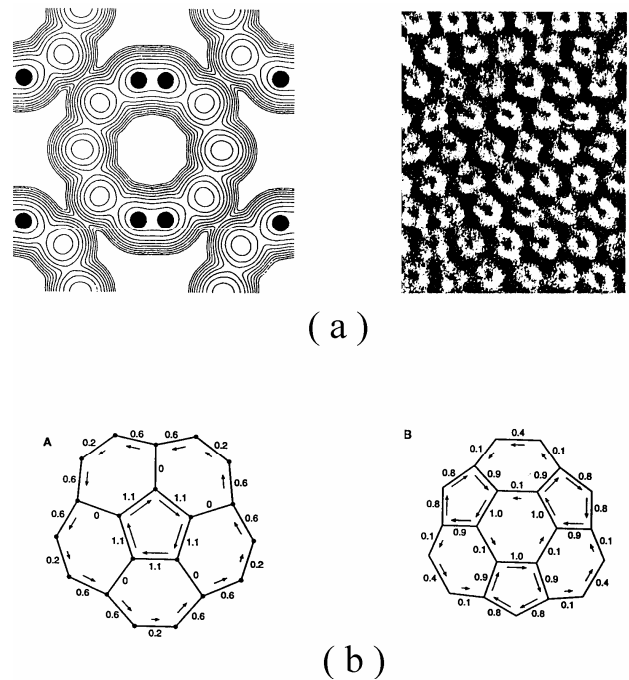


Slika 18: Prikaz raspodele elektronske gustine talasnih funkcija valentnih orbitala kod tri simetrizovane forme linearne kombinacije atomskih orbitala: (a) sp^3 - hibridizacija (levo), koja odgovara prostornoj tetraedarskoj simetriji dijamantske kristalne forme ugljenika (desno); (b) sp^2 - hibridizacija (levo), koja odgovara ravanskoj heksagonalnoj simetriji grafitne kvazidvodimenzione višeslojne kristalne forme ugljenika, kod koje su susedni grafitni slojevi slabo međupovezani nesparenim valentnim π -elektronima normalnim na ravan slojeva (desno); (c) modifikovana sp^2 - hibridizacija (levo), koja odgovara prostornoj ikosaedarskoj simetriji molekula C₆₀, sastavljenog od 12 pentagona i 20 heksagona; u formi molekularnog kristala molekuli C₆₀ obrazuju gusto pakovanu površinski centriranu kubičnu kristalnu rešetku (desno). [Preuzeto iz Ref. 1, Ch.3]

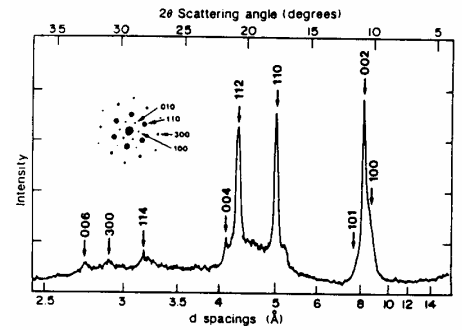
U kristalnoj formi, molekuli C₆₀ obrazuju molekularni kristal po principu gustog pakovanja, formirajući površinski centriranu kubičnu kristalnu rešetku, kako je pokazano metodama rentgenske i elektronske difrakcije (Sl.20).

Konačno, kod *nanotuba*, četvrte kristalne forme ugljenika, elektronska struktura je, slično molekulu C₆₀, bazirana je na modifikovanoj sp^2 - hibridizaciji. Ugljenične nanotube su neobične cevaste strukture, nešto

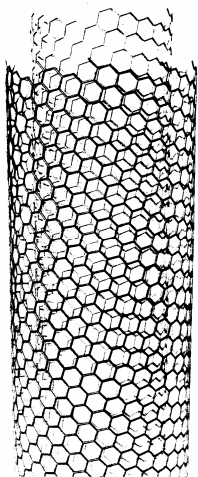
između fullerena i klasičnih ugljeničnih vlakana, koje se mogu definisati kao bešavni cilindrični slojevi grafita (sastavljeni od ugljeničnih heksagona), dužine toliko veće od prečnika da se mogu sa elektronske tačke gledišta tretirati kao jednodimenzione (1D) strukture. Realne nanotube mogu se sastojati od jedne ili više helikoidalnih ljuski (Sl.21), koje se na svojim krajevima zatvaraju zahvaljujući prisustvu i ugljeničnih pentagona. Korak spiralizovanosti helikoidalnih ljuski ili njihovih intermolekularnih interakcija omogućava periodičnu promenu elektronske zonalne strukture nedopiranih nanotuba, od poluprovodničke do metaličke [13]. Ovakva svojstva, u kombinaciji sa velikom mehaničkom čvrstoćom, čini ih veoma atraktivnim materijalima za mnogobrojne primene.



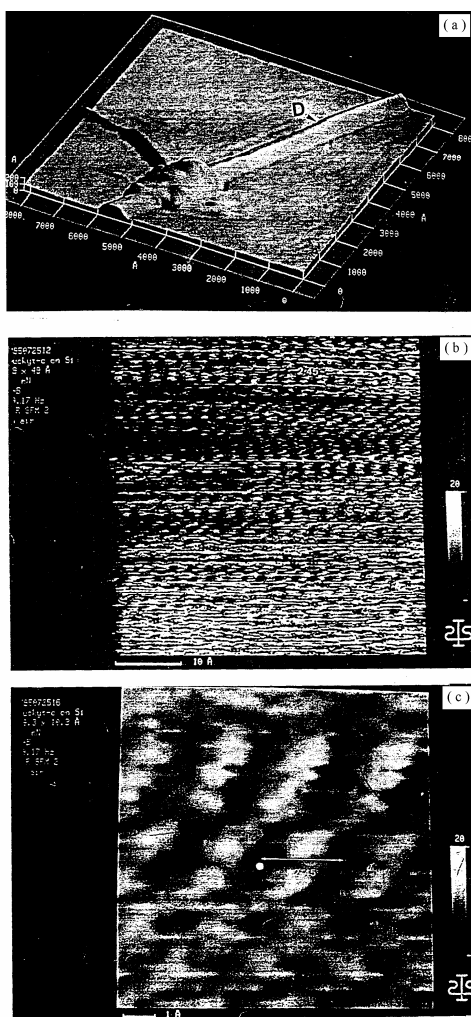
Slika 19: Prikaz: (a) zanemarljive elektronske gustine u unutrašnjosti molekula C₆₀ određene teorijski (levo) i transmissionom mikroskopijom visoke rezolucije (desno) na molekularom kristalu C₆₀; (b) elektronskih struja u pentagonima (levo) i heksagonima (desno), sa izračunatim hemijskim šiftozima duž valentnih veza molekula C₆₀. [Preuzeto iz Ref. 1, Ch.3]



Slika 20: Rentgenski i elektronski (gore levo) difraktogram molekularnog kristala C₆₀, koji ukazuje na gusto pakovanu površinski centriranu kubičnu kristalnu rešetku. [Preuzeto iz Ref. 1, Ch.3]



Slika 21: Kompjuterski model nanotube sastavljene od dve helikoidalne ljuske. [Preuzeto iz Ref. 13]



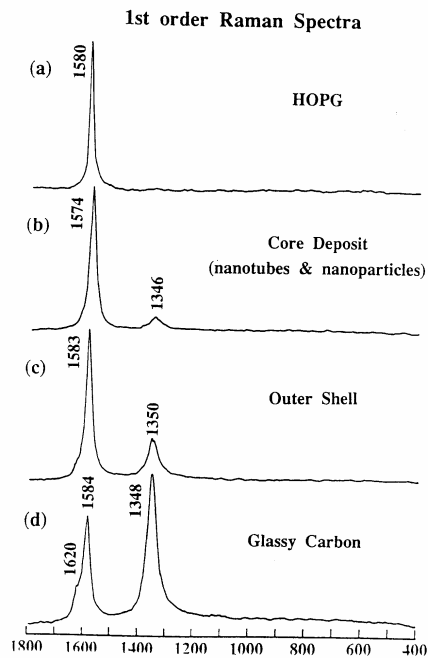
Slika 22: Topografski snimak jedne ugljenične nanotube na AFM mikroskopu, sa različitim uvećanjima: (a) telo nanotube; (b) površina nanotube sa atomskom rezolucijom; (c) deo površine nanotube sa subatomsom rezolucijom, na kojoj se vidi helikoidalni raspored atoma. [Preuzeto iz Ref. 14]

Na Sl.22(a-c) prikazan je topografski snimak jedne nanotube na AFM mikroskopu, sa uvećanjima od nadmolekularnog do subatomskeg nivoa, dok je na Sl.23 dat snimak mnoštva pročišćenih nanotuba na TEM mikroskopu.

Konačno, dragocenu informaciju o prostornoj strukturi ugljeničnih nanotuba daje i Ramanova spektroskopija. Na Sl.24(b,c) vidi se da unutrašnje jezgro i spoljašnja ljuska imaju Ramanov spekter u kojem dominira linija koja karakteriše uređenu strukturu visoko orijentisanog pirolitičkog grafita (Sl.24a), nasuprot situaciji kod amornog grafita (Sl.24d).



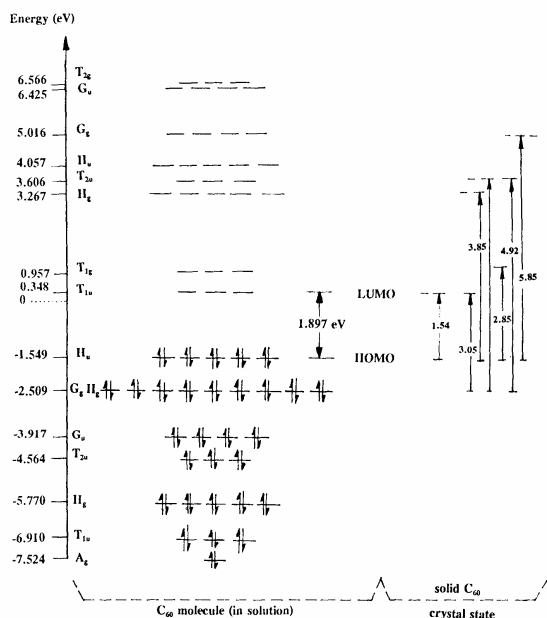
Slika 23: TEM snimak mnoštva pročišćenih nanotuba. [Preuzeto iz Ref. 13]



Slika 24: Ramanovi spektri (a) visoko orijentisanog pirolitičkog grafita (HOPG), (b) jezgra nanotube, (c) spoljašnje ljuske nanotube i (d) amornog ugljenika. [Preuzeto iz Ref. 13]

3.2.2 Elektronsko-vibraciono-rotaciona spektroskopija C_{60}

Dodatna informacija o prostornoj i elektronskoj strukturi fullerena dobija se kombinovanim teorijskim proračunima za različite moguće modelne strukture molekula, praćenim uporednim metodama eksperimentalne elektronsko - vibraciono - rotacione spektroskopije.



Slika 25: Struktura elektronskih nivoa energije fullerena C_{60} , u rastvoru (izolovani molekuli) i molekularnom kristalu, izračunata semiempirijskom Hikelovom MO metodom. Uočava se da je energetska procepa (razlika između najniže zauzete molekularne orbitale (LUMO) i najviše zauzete molekularne orbitale (HOMO)) veći kod izolovanog molekula (1,897 eV) nego u molekularnom kristalu (1,54 eV), zbog dodatnog cepanja dozvoljenih energetskih nivoa u čvrstom stanju [Preuzeto iz Ref. 1, Ch.3]

Semiempirijski Hikelov MO metod izračunavanja strukture elektronskih nivoa, sa odgovarajućom simetrijskom asignacijom bitnom za optičku apsorpcionu aktivnost, primenjen je na molekul C_{60} i njegov molekularni kristal (Sl.25).

Izračunata je i struktura jednofononskih vibracionih nivoa energije molekula C_{60} , sa simetrijskom asignacijom odgovarajućih nivoa bitnom za njihovu aktivnost u spektrima infracrvene apsorpcije i Ramanovog rasejanja (Sl.26 i Tabl. 1).

Konačno, izračunata je i struktura rotacionih nivoa energije u molekulu C_{60} , i to kako fina tako i superfina, sa uključenim tenzorskim popravkama višeg reda u rotacionom hamiltonijanu (Sl.27).

Struktura i dinamika deeksitacije niskoležećih pobuđenih elektronskih stanja molekula C_{60} (singletnih S_1

i S_2 , i tripletnih T_1 i T_2) izučavana je kombinovanim eksperimentalnim metodama optičke apsorpcije (OA) i fotoluminescencije (PL); pri tome, najintenzivniji dipolni optički apsorpcioni elektronski prelazi dozvoljeni su uz promenu samo jedne jednoelektronske orbitale bez izmene spina, dok je kod elektronske deeksitacije u spektrima luminescencije moguće (fluorescencija) ali nije neophodno očuvanje spina (fosforescencija), v. Sl.28.

Number of vibration modes of C_{60}

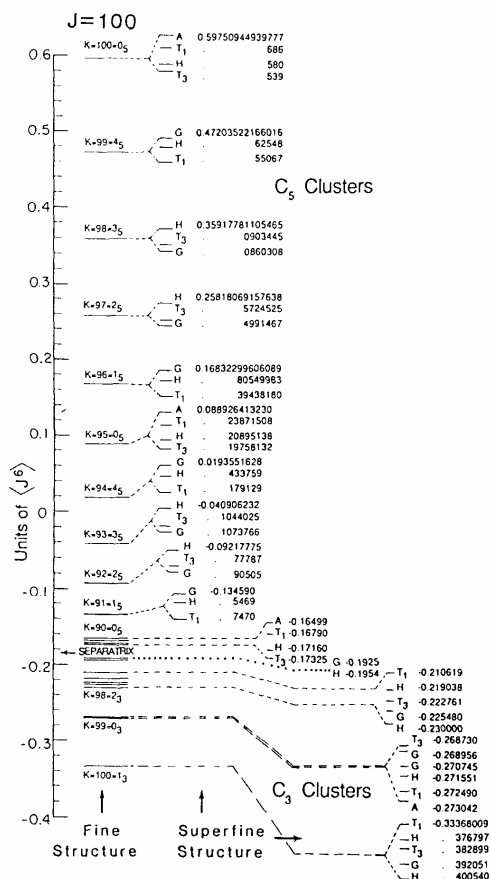
I_h	# Eigenvalue	irrep dimensionality	Total number of modes
A_g	2	1	2
T_{1g}	3	3	9
T_{2g}	4	3	12
G_g	6	4	24
H_g	8	5	40
A_u	1	1	1
T_{1u}	4	3	12
T_{2u}	5	3	15
G_u	6	4	24
H_u	7	5	35

A_g and H_g - Raman (10)
 T_{1u} - Infrared (4)

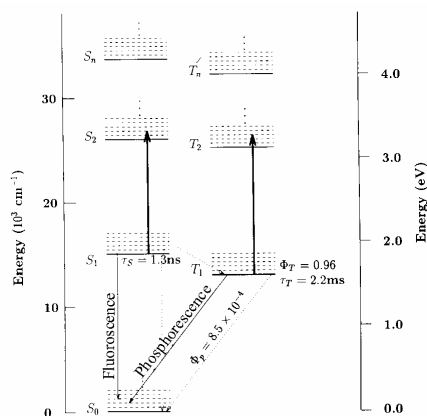
Slika 26: Struktura vibracionih jednofononskih nivoa energije u molekulu C_{60} : od $3N - 6 = 3 \cdot 60 - 6 = 174$ vibracionih stepeni slobode (poslednja kolona), odnosno vibracionih modova, neki su višestruko degenerisani (treća kolona) pa se energetski može registrovati samo 46 vibracionih svojstvenih vrednosti (druga kolona; v. i Tabl.1), od kojih je, međutim, samo 4 potencijalno aktivno u spektrima infracrvene apsorpcije (T_{1u} simetrija) a 10 u spektrima Ramanovog rasejanja (A_g i H_g simetrije). [Preuzeto iz Ref. 1, Ch.3]

Posle neradijativne populacije metastabilnog tripletnog stanja T_1 , moguća su dodatna optička pobuđenja sa osnovnih na viša pobuđena stanja, $S_1 \rightarrow S_n$ i $T_1 \rightarrow T_n$, uz izučavanje strukture i dinamike deeksitacije viših pobuđenih elektronskih stanja.

Na Sl. 28 prikazana je i struktura vibracionih nivoa osnovnog i pobuđenih elektronskih stanja, koja se uočava kako u spektrima optičke apsorpcije i fotoluminescencije (pikovi M_0 do M_9 u OA spektrima, i M_0 do M_9 u PL spektrima, na Sl.29(a) za izolovani molekul C_{60}), tako i u čisto vibracionim jednofononskim spektrima infracrvene apsorpcije i Ramanovog rasejanja (Tabl. 1). Na Sl.29(b) prikazana je struktura vibracionih nivoa osnovnog i pobuđenih elektronskih stanja i za C_{60} u formi monokristala (pikovi C_0 do C_8 u PL spektru, gore) i tankog filma (pikovi F_0 do F_9 u OA spektrima, i F_0 do F_8 u PL spektrima, dole).

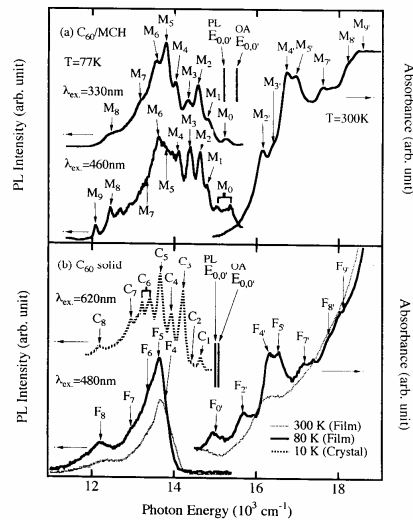


Slika 27: Struktura rotacionih nivoa energije u molekulu C_{60} za modelni hamiltonijan totalnog angularnog momenta $J = 100$: fina (levo) i superfina struktura (desno). [Preuzeto iz Ref. 1, Ch.3]



Slika 28: Struktura i dinamika deeksitacije niskeležećih pobuđenih elektronskih stanja izolovanog molekula C_{60} (singletnih S_1 i S_2 , i tripletnih T_1 i T_2) dobijena kombinovanim eksperimentalnim metodama optičke apsorpcije (OA) i fotoluminescencije (PL). Na slici su naznačeni vreme života τ_S singletnog S_1 stanja u spektru fluorescencije, kao i kvantna efikasnost Φ_T za brzi ($\sim \tau_S$) neradijativni prelaz sa optički pobuđenog stanja S_1 na metastabilno tripletno stanje T_1 , kao i za fosforescentnu deeksitaciju tripletnog stanja T_1 u osnovno singletno stanje S_0 za vreme τ_T sa efikasnošću Φ_P . [Preuzeto iz Ref. 2, Ch.13]

Rotacioni spektri molekula C_{60} zahtevaju veoma visoku mernu rezoluciju, i mogu se dobiti infracrvenom visokotemperaturskom (~ 1000 °C) spektroskopijom u gasnoj fazi. Na Sl.30 prikazana je moguća vibraciono-rotaciona struktura jednog aktivnog infracrvenog apsorpcionog F moda, koja mora biti izotopski osetljiva jer rotaciona energija zavisi od momenta inercije molekula.

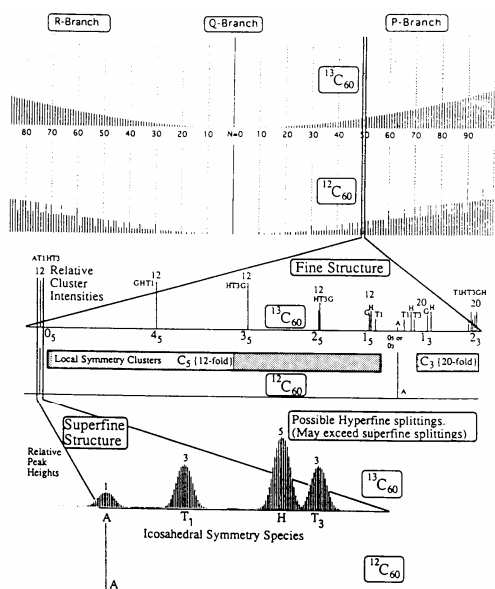


Slika 29: Spektre optičke apsorpcije (OA) i fotoluminescencije (PL) za (a) izolovane molekule C_{60} (u rastvoru metilcikloheksana, MCH, za dve eksitacije: 330 nm, gore, i 460 nm, dole, na temperaturi 300 K) i (b) molekularni kristal C_{60} u formi monokristala (za eksitaciju 620 nm na temperaturi 10 K, gore) i tankog filma (za eksitaciju 480 nm, na temperaturama 80 K i 300 K, dole). [Preuzeto iz Ref. 2, Ch.13]

Tabela 1: Unutarmolekularne vibracione frekvencije (izražene u cm^{-1} ; $1 eV = 8066,8 cm^{-1}$) izolovanog molekula C_{60} i njihove simetrijske asignacije: eksperiment i tri grupe teorijskih proračuna. U infracrvenom apsorpcionom spektru potencijalno su aktivni antisimetrični F_{1u} modovi*, a u Ramanovom spektru to su simetrični A_g i H_g modovi (v. i Sl.26). Ostala 32 moda su optički neaktivna. [Preuzeto iz Ref. 2, Ch.11]

$\omega_i(\mathcal{R})$	Even-parity				Odd-parity				
	Exp. ^a	Th ^b	Th ^c	Th ^d	Exp. ^a	Th ^b	Th ^c	Th ^d	
$\omega_1(A_g)$	497.5	492	478	483	$\omega_1(A_u)$	1143.0	1142	850	1012
$\omega_2(A_g)$	1470.0	1468	1499	1470	$\omega_2(F_{1u})$	526.5	505	547	547
$\omega_3(F_{1g})$	502.0	501	580	584	$\omega_3(F_{1u})$	575.8	589	570	578
$\omega_4(F_{1g})$	975.5	981	788	879	$\omega_4(F_{1u})$	1182.9	1208	1176	1208
$\omega_5(F_{1g})$	1357.5	1346	1252	1297	$\omega_5(F_{1u})$	1429.2	1450	1461	1445
$\omega_1(F_{2g})$	566.5	541	547	573	$\omega_1(F_{2u})$	355.5	367	342	377
$\omega_2(F_{2g})$	865.0	847	610	888	$\omega_2(F_{2u})$	680.0	677	738	705
$\omega_3(F_{2g})$	914.0	931	770	957	$\omega_3(F_{2u})$	1026.0	1025	962	1014
$\omega_4(F_{2g})$	1360.0	1351	1316	1433	$\omega_4(F_{2u})$	1201.0	1212	1185	1274
$\omega_5(F_{2g})$					$\omega_5(F_{2u})$	1576.5	1575	1539	1564
$\omega_1(G_g)$	486.0	498	486	449	$\omega_1(G_u)$	399.5	385	356	346
$\omega_2(G_g)$	621.0	626	571	612	$\omega_2(G_u)$	760.0	789	683	829
$\omega_3(G_g)$	806.0	805	759	840	$\omega_3(G_u)$	924.0	929	742	931
$\omega_4(G_g)$	1075.5	1056	1087	1153	$\omega_4(G_u)$	970.0	961	957	994
$\omega_5(G_g)$	1356.0	1375	1296	1396	$\omega_5(G_u)$	1310.0	1327	1298	1425
$\omega_6(G_g)$	1524.5	1521	1505	1534	$\omega_6(G_u)$	1446.0	1413	1440	1451
$\omega_1(H_g)$	273.0	269	258	268	$\omega_1(H_u)$	342.5	361	404	387
$\omega_2(H_g)$	432.5	439	439	438	$\omega_2(H_u)$	563.0	543	539	521
$\omega_3(H_g)$	711.0	708	727	692	$\omega_3(H_u)$	696.0	700	657	667
$\omega_4(H_g)$	775.0	788	767	782	$\omega_4(H_u)$	801.0	801	737	814
$\omega_5(H_g)$	1101.0	1102	1093	1094	$\omega_5(H_u)$	1117.0	1129	1205	1141
$\omega_6(H_g)$	1251.0	1217	1244	1226	$\omega_6(H_u)$	1385.0	1385	1320	1358
$\omega_7(H_g)$	1426.5	1401	1443	1431	$\omega_7(H_u)$	1559.0	1552	1565	1558
$\omega_8(H_g)$	1577.5	1575	1575	1568	$\omega_8(H_u)$				

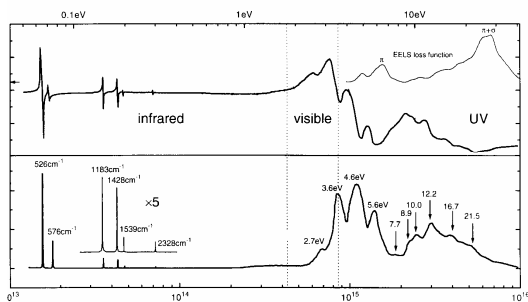
*Oznaka F modova u ovoj tabeli korespondentna je oznaci T modova na Sl.26.



Slika 30: Moguća vibraciono-rotaciona struktura jednog aktivnog infracrvenog apsorpcionog F_{1u} moda, koja proističe iz ikosaedarske simetrije molekula C_{60} . Uočava se izotopska osetljivost rotacione strukture spektra jer rotaciona energija zavisi od momenta inercije molekula. [Preuzeto iz Ref. 2, Ch.11]

3.2.3 Elektrotehnička svojstva fullerena

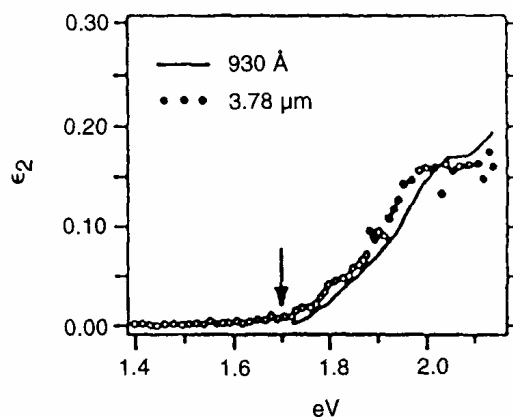
Struktura elektronskih i vibracionih stanja u čvrstom stanju često se izražava i preko frekventne zavisnosti kompleksne relativne dielektrične propustljivosti $\epsilon_r(\omega)$, dobijene iz optičkih merenja transmisije, apsorpcije ili refleksije u širokom frekventnom dijapazonu od daleke infracrvene do ultraljubičaste oblasti spektra, kao što je to prikazano za C_{60} na Sl.31.



Slika 31: Realni $\epsilon_1(\omega)$ i imaginarni $\epsilon_2(\omega)$ delovi relativne dielektrične propustljivosti za tanak film C_{60} , na sobnoj temperaturi u širokom frekventnom dijapazonu od daleke infracrvene do ultraljubičaste oblasti spektra. Optička merenja su dopunjena u UV delu spektra iznad 7eV spektroskopijom gubitaka energije elektrona (EELS). [Preuzeto iz Ref. 2, Ch.13]

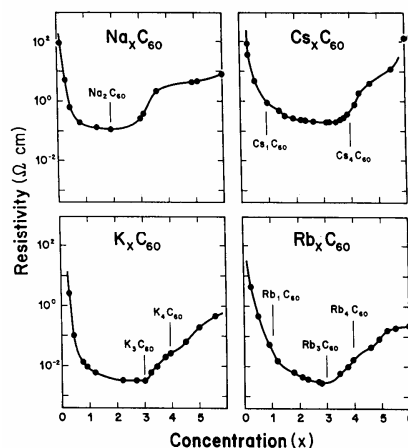
Optička apsorpciona merenja na tankim filmovima C_{60} , prikazana na Sl.32 kroz energetska zavisnost imaginarnog dela relativne dielektrične propustljivosti, ukazuju na energetska procepa od 1,7 eV. S druge strane, merenja optičke apsorpcije i fotoluminiscencije (v. Sl.29) pokazuju neznatne razlike između energija osnovnih elektronskih prelaza $E_{0,0}$ u molekularnoj i kristalnoj formi

(oko 1,88 eV), što je bliže teorijskim semiempirijskim Hikelovim MO rezultatima za molekularni C_{60} (1,897 eV) nego za njegovu kristalnu formu (1,54 eV), v. Sl.25.



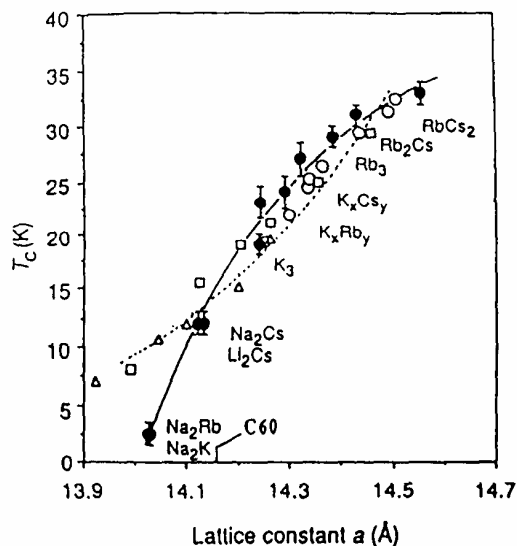
Slika 32: Energetska zavisnost imaginarnog dela relativne dielektrične propustljivosti, za dva tanka (930 Å i 3,78 µm) vakuumski naparena kristalna filma C_{60} na kvarcnoj podlozi; strelica ukazuje na apsorpcioni prag od 1,7 eV. [Preuzeto iz Ref. 2, Ch.13]

U električnom pogledu C_{60} je poluprovodnik, sa specifičnom električnom otpornošću $\rho \sim 10^6 \Omega\text{m}$ izmerenom na filmovima C_{60} neizloženim dejstvu kiseonika, i čak $\sim 10^{12} \Omega\text{m}$ na filmovima izloženim dejstvu kiseonika. Najefikasniji donorski dopanti za C_{60} su alkalni metali; stabilne kristalografske M_xC_{60} faze dobijaju se za $x = 0, 1, 3, 4$ i 6 , što je ustanovljeno metodama NMR spektroskopije i Rentgenske difrakcije [2]. Među ovim fazama M_3C_{60} pokazuje najbolja provodna svojstva (v. Sl.33). Zanimljivo je istaći da merenja temperaturske zavisnosti Holove konstante kod K_3C_{60} ukazuju na njen negativan znak (i elektrone kao većinske nosioce) ispod 220 K, a pozitivan znak (i šupljine kao većinske nosioce) iznad 220 K, ali mala vrednost Holove konstante ukazuje na istovremeno prisustvo nosilaca oba znaka, sa izvesnom predominacijom elektrona ispod a šupljina iznad 220 K.



Slika 33: Zavisnost specifične električne otpornosti od broja alkalnih atoma u M_xC_{60} , za $M = \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$ i Rb , na temperaturi 300 K. [Preuzeto iz Ref. 2, Ch.14]

Ispod neke kritične temperature faza M_3C_{60} pokazuje i superprovodna svojstva, čak i za binarne dopante $M_xM'_{3-x}C_{60}$ (v. Sl.34), pri čemu je trenutni rekorder $Rb_xTi_{3-x}C_{60}$ sa $T_c = 43$ K, što je još uvek znatno ispod temperature jevtinog rashladnog agensa, tečnog azota (77,4 K).



Slika 34: Zavisnost kritične temperature superprovodnog prelaza za različite sisteme $M_xM'_{3-x}C_{60}$, u funkciji parametra elementarne ćelije PCKR rešetke. [Preuzeto iz Ref. 2, Ch.15]

Eksperimentalne vrednosti različitih makroskopskih parametara za dve superprovodne faze K_3C_{60} i Rb_3C_{60} date su u Tabl. 2, odakle se vide veoma visoke vrednosti kritičnih gustina struje (i do $\sim 10^4$ A/mm²), znatno veće nego kod najboljih niskotemperaturnih, a pogotovo visokotemperaturnih superprovodnika.

Tabela 2: Eksperimentalne vrednosti različitih makroskopskih parametara za dve superprovodne faze K_3C_{60} i Rb_3C_{60} . [Preuzeto iz Ref. 2, Ch.15]

Parameter	K_3C_{60}	Rb_3C_{60}
$fcc a_0$ (Å)	14.253 ^a	14.436 ^a
T_c (K)	19.7 ^b	30.0 ^b
$2\Delta(0)/kT_c$	5.2 ^c , 4.0 ^c , 3.6 ^c , 3.6 ^c	5.3 ^d , 3.1 ^d , 3.6 ^d , 3.0 ^d , 2.98 ^d
$(dT_c/dP)_{P=0}$ (K/GPa)	-7.8 ^e	-9.7 ^e
$H_{c1}(0)$ (mT)	13 ^f	26 ^f , 19 ^g
$H_{c2}(0)$ (T)	26 ^f , 30 ^f , 29 ^g , 17.5 ^h	34 ^f , 55 ^f , 76 ^h
$H_c(0)$ (T)	0.38 ^f	0.44 ^f
J_c (10^6 A/cm ²)	0.12 ^f	1.5 ^f
ξ_0 (nm)	2.6 ^f , 3.1 ^f , 3.4 ^f , 4.5 ^h	2.0 ^f , 2.0 ^g , 3.0 ^g
λ_L (nm)	240 ^f , 480 ^g , 600 ^g , 800 ^g	168 ^f , 370 ^f , 460 ^g , 800 ^g , 210 ^h
$\kappa = \lambda_L/\xi_0$	92 ^f	84 ^f , 90 ^g
dH_{c2}/dT (T/K)	-1.34 ^h , -3.5 ^h	-3.8 ^h
ξ_{w0} (nm)	9.5 ^h , 12.0 ^h , 15.0 ^h	4.0-5.5 ^h
ℓ (nm)	3.1 ^h , 1.0 ^h	0.9 ^h

Što se tiče mehanizma superprovodnog elektronskog sparivanja u $M_xM'_{3-x}C_{60}$ dopiranim fullerenskim sistemima, pokazano je prisustvo izotopskog efekta kroz zavisnost kritične temperature od mase izotopa ugljenika,

ali to nije BCS zavisnost $T_c^{-\alpha}$ sa $\alpha = 0,5$, već sa nekim otklonom od te vrednosti (a kod Rb_3C_{60} je čak $\alpha = 0$), ukazujući da je uloga alkalnih dopanata da izvrši elektronski transfer na provodnu zonu koja potiče od C_{60} i da raširi kristalnu rešetku - što je konzistentno i sa jakim eksperimentalnom korelacijom T_c sa parametrom kristalne rešetke, ali ne i sa masom alkalnih jona. Veruje se da u sparivanju superprovodnih elektrona u dopiranim fulerenima značajnu ulogu igraju intramolekularni vibracioni modovi u C_{60}^{3-} anjonima, ali bi značajnu ulogu mogle imati i konkurentne efektivno privlačne elektron-elektron interakcije usled uske provodne π -elektronske zone u C_{60} [2].

4. Zaključak

U radu je dat prikaz osnovnih metoda i tehnika karakterizacije fizičkih svojstava materijala - sa ilustracijom njihove primene kod nedopiranih i dopiranih fulerena, pre svega C_{60} i ugljeničnih nanotuba. Ovakav komplementarni pristup, baziran na kombinaciji teorijskih i eksperimentalnih metoda i tehnika karakterizacije, odnosno kombinaciji proračuna različitih fizičkih modela i sukcesivnih eksperimentalnih testiranja - posredno dovodi do širenja naučnih saznanja kroz formiranje opšteprihvaćenih modela pojava u fulerenima, omogućujući njihovu dalju tehnološku primenu.

5. Literatura

- [1] Dj.Koruga, S.Hameroff, J.Withers, R.Loutfy, and M.Sundareshan, *Fullerene C₆₀: History, Physics, Nanobiology, Nanotechnology* (North-Holland, Amsterdam, 1993).
- [2] M.S.Dresselhaus, G.Dresselhaus, and P.C.Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes* (Academic Press, San Diego, 1996).
- [3] D.Raković, *Fizičke osnove i karakteristike elektrotehničkih materijala* (Elektrotehnički fakultet, Beograd, 1995), Gl.5.
- [4] D.Raković, *Osnovi biofizike* (Grosknjiga, Beograd, 1994; 1995), Gl.1.
- [5] L.A.Gribov, *Vvedenie v molekulyarnuyu spektroskopiyu* (Nauka, Moskva, 1976).
- [6] M.V.Vol'kenshtein, L.A.Gribov, M.A.El'yashevich i B.I.Stepanov, *Kolebaniya molekul* (Nauka, Moskva, 1972).
- [7] Yu.A.Ustynyuk, ed., *Kvantovohemicheskie metody rascheta molekul* (Himiya, Moskva, 1980).
- [8] R.McWeeny and B.T.Pickup, *Quantum theory of molecular structure*, Rep. Prog. Phys. 43 (1980), pp. 1065-1144.
- [9] H.Jahn and E.Teller, *Proc. Roy. Soc.* A161 (1937), p. 220.
- [10] D.J.Skalapino, The case for dx²-dy² pairing in the cuprate superconductors, *Phys. Rep.* 250 (1995), pp.

329-365; J.Kirtley, Imaging magnetic fields, *IEEE Spectrum*, Dec. 1996, p. 40.

- [11] H.W.Kroto, J.R.Heath, S.C.O'Brien, R.F.Curl, and R.E.Smalley, Buckminsterfullerene, *Nature* 318 (1985), p. 162.
- [12] K.Hedberg, L.Hedberg, D.Bethune, C.A.Brown, H.C.Dorn, R.D.Johnson, and M. de Vries, Bond lengths in free molecules of buckminsterfullerene, C₆₀, from gas-phase electron diffraction, *Science* 254 (1991), p. 410.
- [13] T.Ebbesen, Carbon nanotubes, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 24 (1994), pp. 235-264, i tamošnje reference.
- [14] S.C.Tsang, P.de Oliveira, J.J.Davis, M.L.H.Green, H.A.O.Hill, The structure of the carbon nanotube and its surface topography probed by transmission electron microscopy and atomic force microscopy, *Chem. Phys. Lett.* 249 (1996), p. 413.

A REVIEW OF BASIC METHODS AND TECHNIQUES OF CHARACTERIZATION OF PHYSICAL PROPERTIES OF FULLERENES

Summary

A review of experimental and theoretical physical methods for characterization of composition, structure, and electrotechnical properties of materials is given – with illustration of their application on fullerenes, fullerenes complexes and carbon nanotubes.