

Simetrija i vibracioni spektri C_{60} i nekih srodnih molekula

Radmila Kostić¹, Dejan Raković² i Mirjana Grujić¹

¹Institut za fiziku, P. fah 57, Beograd,

²Elektrotehnički fakultet, P. fah 35-54, Beograd

Rezime: Dat je prikaz analize u okviru teorije grupa za grupu simetrije ikosaedra. Rezultati su sumirani u tabelama i određen je broj i vrsta vibracionih modova za molekul C_{60} . Posmatrani su i molekuli C_{70} i C_{80} koji imaju nižu simetriju i odgovarajućim postupkom u okviru teorije grupa ilustrovano je kako se ovo snižavanje simetrije odražava na vibracioni spektar.

Cljučne reči: fulereni, simetrija, vibracioni modovi, infracrveni spektar, Raman spektar, superprovodnost.

1. Uvod

Molekul C_{60} je začetnik čitave klase materijala zasnovane na zatvorenim sferičnim ugljenikovim strukturama, koja pored drugih molekula obuhvata: kristalni C_{60} , kristalni C_{60} dopiran alkalnim metalima, tj. M_xC_{60} , $x=1, \dots, 6$, $M=K, Rb, Cs$ (kod materijala M_3C_{60} otkrivena je visokotemperaturna superprovodnost), cilindrične strukture (nanotube), polimere na bazi C_{60} , endohedralne fulerene (u unutrašnjost molekula smešten je atom, jon ili molekul) itd.

Kod niskotemperaturnih superprovodnika potvrđen je fononski mehanizam, tj. utvrđeno je da je energija sparivanja elektrona povezana sa elastičnim svojstvima kristalne rešetke. Kod visokotemperaturnih superprovodnika nije rasvetljen mehanizam sparivanja, ali delimično prisustvo izotopskog efekta pokazuje da postoji uticaj fononskog mehanizma, pored još neizvesnog konkurentskog mehanizma sparivanja. Od otkrića visokotemperaturne superprovodnosti kod C_{60} dopiranog alkalnim metalima, velika pažnja posvećuje se istraživanjima uticaja dopiranja na vibracioni spektar, da bi se došlo do podataka da li i koliko u mehanizmu sparivanja elektrona učestvuju određeni vibracioni modovi.

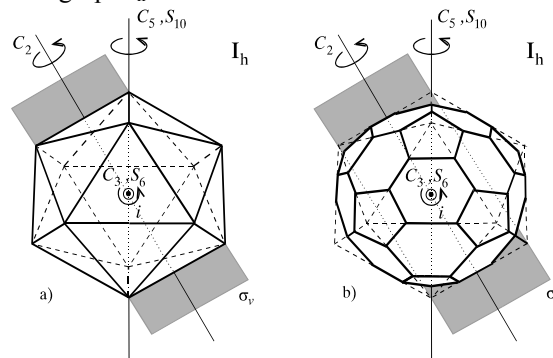
Visoka simetrija koju poseduje molekul C_{60} povezana je sa neobičnim svojstvima fulerena, a najočiglednije sa vibracionim i elektronskim karakteristikama.

C_{60} i njemu slični molekuli mogu se predstaviti kao zatvoreni "kavez", koji formiraju atomi ugljenika smešteni u temenima poliedra i pravci hemijskih veza između susednih atoma. Kao posledica načina formiranja veza između atoma ugljenika, ove veze formiraju petouglove i šestouglove. Može se pokazati da je energetski nepovoljno da dva petougla budu susedna, pa je to formulisano kao pravilo. Tako se došlo do mnogih poliedara, koji sadrže samo petouglove i šestouglove, od kojih su neki samo geometrijski mogući, dok drugi odgovaraju realnim

molekulima. Zato se molekuli tipa C_{12} (gde bi atomi C bili u temenima pravilnog ikosaedra), C_{20} (gde bi atomi C bili u temenima pravilnog dodekaedra, koji ima svih 12 petouglova strana, a nijednu šestouglova) ili C_{30} , koji bi imali ikosaedralnu simetriju, ne mogu realizovati. Najmanji molekul koji zadovoljava uslove da petouglovi ne budu susedni je C_{60} . Zatim slede C_{70} , C_{76} , C_{78} , C_{80} , C_{82} , ... Neki molekuli iz ovog niza, kao i C_{60} imaju ikosaedralnu, a većina neku simetriju nižeg reda [1].

2. Simetrija molekula C_{60} : tačkasta grupa I_h

Da bismo detaljno opisali simetriju molekula C_{60} , počimo od geometrije pravilnog ikosaedra. Pravilni ikosaedar (slika 1a), ima 120 elemenata simetrije: glavne ose petog reda koje prolaze kroz naspramna temena ikosaedra, sekundarne ose trećeg i drugog reda, centar simetrije i odgovarajuće nesvojstvene ose rotacije i ravni simetrije. Operacije koje odgovaraju ovim elementima simetrije mogu se podeliti u deset klasa (jednu klasu čine konjugovane operacije): E , $12C_5$, $12C_5^2$, $20C_3$, $15C_2$, i , $12S_{10}^3$, $12S_{10}$, $20S_6$ i $15\sigma_v$, koje komponuju ikosaedralnu tačkastu grupu I_h .

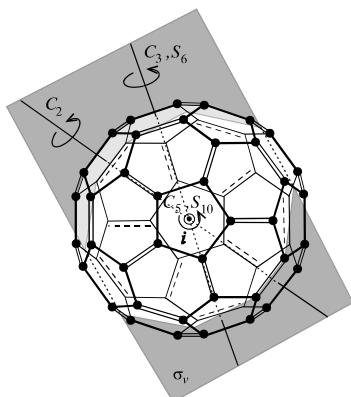


Slika 1. Operacije simetrije tačkaste grupe I_h (a) pravilnog ikosaedra i (b) zarubljenog ikosaedra.

Ako se pravilni ikosaedar preseče ravnima normalnim na ose petog reda, u preseku tih ravni sa stranama pravilnog ikosaedra dobijaju se petouglove strane, kroz čije centre prolaze ose petog reda (slika 1b). Tako se dobija novi poliedar, tzv. zarubljeni ikosaedar koji ima 60 temena, 90 ivica. Strane ovog novog poliedra su petouglovi dobijeni zarubljanjem (ima ih 12) i šestouglovi (ima ih 20) i ima istu grupu simetrije kao i pravilni ikosaedar. Svaki

petougao okružen je sa pet šestouglova. Dužine ivica zavise od rastojanja ravni kojima je presečen pravilni ikosaedar od centra. Ukoliko su ove ivice iste dužine to je pravilan zarubljeni ikosaedar.

U konkretnom slučaju atomi ugljenika nalaze se upravo u temenima jednog zarubljenog ikosaedra (slika 2). Konstatovano je da je dužina ivica, tj. veza u molekulu, koje pripadaju petouglu oko 0.146 nm, a dužina ivica koje se nalaze između dva šestougla oko 0.140 nm. To je posledica prirode hemijskih veza koje su ostvarene u ovakvom molekulu.



Slika 2. Molekul C_{60} i operacije simetrije ikosaedralne grupe I_h .

U određivanju broja i vrste vibracionih modova za molekul određene simetrije koristimo tabelu ireducibilnih reprezentacija, karakterističnu za odgovarajuću tačkastu grupu simetrije (tabela 1) i transformacije ekvivalencije za

atomske pozicije, što sadrži informaciju o pozicijama atoma u konkretnom molekulu. Poći ćemo od strukture tačkaste grupe I_h . Daćemo karakteristike svake klase.

E - operacija identiteta, koji predstavlja klasu za sebe.

$12C_5$ - ovu klasu čine operacije rotacija oko osa petog reda. To su glavne ili primarne ose simetrije. Ove ose prolaze kroz naspramna temena i centar pravilnog ikosaedra i postoji šest pravaca na kojima leže. Svakom tom pravcu, tj. osi mogu se pridružiti operacije C_5, C_5^2, C_5^3 i $C_5^4 = C_5^{-1}$. U prostijim tačkastim grupama simetrije svaka od ovih operacija predstavlja klasu (nisu konjugovane), pa tačkasta grupa C_5 ima sledećih pet klasa E, C_5, C_5^2, C_5^3 i C_5^4 , dok tačkasta grupa C_{5h} ima klase $E, C_5, C_5^2, C_5^3, C_5^4, \sigma_h, S_5, S_5^7, S_5^3$ i S_5^9 . U grupama, koje pored ose petog reda imaju i sekundarnu osu drugog reda ili ravan simetrije σ_v , operacije koje se odnose na osu petog reda formiraju klase. Može se pokazati da jednu klasu, označenu sa $2C_5$ sačinjavaju operacije C_5 i $C_5^4 = C_5^{-1}$, a drugu klasu, označenu sa $2C_5^2$, operacije C_5^2 i C_5^3 . Tako tačkasta grupa D_5 ima sledeće klase $E, 2C_5, 2C_5^2$ i $5C_2$, a grupa C_{5v} klase $E, 2C_5, 2C_5^2$ i $5\sigma_v$. Ova struktura klasa prenosi se dalje u grupe višeg reda kao što su: $D_{5h} = D_5 \times \sigma_h = (E, 2C_5, 2C_5^2, 5C_2, \sigma_h, 2S_5, 2S_5^3, 5\sigma_v)$ i $D_{5d} = D_5 \times i = (E, 2C_5, 2C_5^2, 5C_2, i, 2S_{10}^3, 2S_{10}, 5\sigma_d)$, i konačno, u tačkastu grupu I_h . Prema tome, ovu klasu čine operacije $6C_5$ i $6C_5^4$. Kod molekula C_{60} ove ose prolaze kroz centre petougaoih strana.

$12C_5^2$ - Kako je već objašnjeno, ovu klasu čine operacije $6C_5^2$ i $6C_5^3$.

Tabela 1. Karakter tabela ireducibilnih reprezentacija tačkaste grupe I_h gde je $\tau = (1 + \sqrt{5})/2$, tj. $\tau = -2\cos(4\pi/5)$; $1 - \tau = 2\cos(2\pi/5)$.

I_h	E	$12C_5$	$12C_5^2$	$20C_3$	$15C_2$	i	$12S_{10}^3$	$12S_{10}$	$20S_6$	$15\sigma_v$	Aktivnost
A_g	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	Ram
F_{1g}	+3	$+\tau$	$1-\tau$	0	-1	+3	τ	$1-\tau$	0	-1	
F_{2g}	+3	$1-\tau$	$+\tau$	0	-1	+3	$1-\tau$	τ	0	-1	
G_g	+4	-1	-1	+1	0	+4	-1	-1	+1	0	
H_g	+5	0	0	-1	+1	+5	0	0	-1	+1	Ram
A_u	+1	+1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	-1	
F_{1u}	+3	$+\tau$	$1-\tau$	0	-1	-3	$-\tau$	$\tau-1$	0	+1	IC
F_{2u}	+3	$1-\tau$	$+\tau$	0	-1	-3	$\tau-1$	$-\tau$	0	+1	
G_u	+4	-1	-1	+1	0	-4	+1	+1	-1	0	
H_u	+5	0	0	-1	+1	-5	0	0	+1	-1	
$\chi^{a.p.}$	60	0	0	0	0	0	0	0	0	4	
θ	0	$2\pi/5$	$4\pi/5$	$2\pi/3$	π	0	$6\pi/10$	$2\pi/10$	$2\pi/6$	π	

$20C_3$ - Sekundarne ose trećeg reda prolaze kroz centre trougaonih strana pravilnog ikosaedra. Ovakvih pravaca ima deset, a operacija simetrije dvadeset, $10C_3$ i $10C_3^2$, i sve pripadaju istoj klasi. Kod zarubljenog ikosaedra, tj. kod molekula C_{60} , ove ose prolaze kroz centre šestouglova.

$15C_2$ - U pravilnom ikosaedru postoji 30 ivica i 15 pravaca koji polove naspramne ivice. Na tim pravcima leže ose drugog reda. Kod zarubljenog ikosaedra ove ose polove stranice između dva šestougla.

Do sada nabrojane operacije nazivaju se svojstvene, a slede nesvojstvene operacije simetrije.

i - Pravilni, kao i zarubljeni ikosaedar, imaju centar simetrije, kroz koji prolaze i svi ostali elementi simetrije. Odgovarajuća operacija je preslikavanje u odnosu na taj centar i naziva se operacija inverzije.

$12S_{10}^3, 12S_{10}$ - Kompozicijom svojstvenih operacija i operacije inverzije dobijaju se nove operacije, tzv. nesvojstvene rotacije: $6S_{10}, 6S_{10}^3, 6S_{10}^7$ i $6S_{10}^9$, koje formiraju dve klase, i to $12S_{10}^3 (6S_{10}^3, 6S_{10}^7)$ i $12S_{10} (6S_{10}, 6S_{10}^9)$. Mada su nesvojstvene rotacije S_n definisane kao uzastopna rotacija oko ose za ugao $2\pi/n$ i refleksija u ravni

σ koja je normalna na osu, one se mogu predstaviti i kao kompozicija neke svojstvene rotacije i operacije inverzije, pa je $iC_5=S_{10}^3$ i $iC_5^2=S_{10}$, što dodatno pojašnjava tabelu 1.

20 S_6 - Ova klasa nesvojstvenih rotacija sastoji se iz dve podklase 10 S_6 i 10 S_6^5 , a mogu se predstaviti kao $iC_3^2=S_6$ i $iC_3=S_6^5$, što takođe dodatno pojašnjava tabelu 1.

15 σ_v - Ova klasa sadrži operacije refleksije u odnosu na ravni refleksije σ_v . Svaka ravan σ_v sadrži osu drugog reda koja polovi naspramne ivice i sama ravan prolazi kroz te ivice. Kod molekula C_{60} ova ravan prolazi kroz naspramne kraće ivice, tj. veze između dva šestougla. Pri operaciji refleksije u odnosu na σ_v četiri atoma ugljenika koji leže u toj ravni ne menjaju položaj. Ovo su jedini elementi simetrije koji prolaze kroz atomske položaje. Ova operacija može se predstaviti kao kompozicija dve ranije opisane $iC_2=\sigma_v$, pri čemu je ravan σ_v iz ove relacije normalna na C_2 . Kako sve operacije rotacije oko ose drugog reda pripadaju jednoj klasi i sve operacije refleksije takođe jednoj klasi, ne mora se voditi računa koja operacija kojoj odgovara.

Da bismo odredili simetrijska svojstva vibracionih modova, neophodno je odrediti ekvivalentne transformacije za atome ugljenika u molekulu. Karakteri ekvivalentnih transformacija atomskih položaja $\chi^{a,p}$ za 60 atoma ugljenika u molekulu C_{60} dati su kao vrsta u tabeli 1.

Standardnim postupkom, imajući u vidu da je karakter reprezentacije za operaciju rotacije oko ose za ugao θ jednak $\chi=\chi^{a,p}(1+2\cos\theta)$, a za nesvojstvene rotacije za ugao θ jednak $\chi=\chi^{a,p}(-1+2\cos\theta)$, tada se izraz $\chi=\chi^{a,p}(-1-2\cos\theta)$ odnosi na preslikavanje u odnosu na centar simetrije i ($\theta=0$) i refleksije u odnosu na ravan simetrije σ ($\theta=\pi$). Karakter vektora translacije dat je izrazom $\chi_r=\pm(1+2\cos\theta)$, gde znak "+" važi za svojstvene, a "-" za nesvojstvene operacije. Karakter aksijalnog vektora rotacije dat je izrazom $\chi_r=1+2\cos\theta$. Za molekule važi $\chi_v=\chi-\chi_r-\chi_i$. Ovim jednostavnim postupkom može se doći i do informacije da li pri vibracijama u određenom modu dolazi do promene dipolnog momenta, tj. da li je taj mod aktivan u infracrvenom spektru (IC) ili dolazi do promene polarizabilnosti, što bi ukazalo da je mod Raman aktivan. Karakter dipolnog momenta dat je izrazom $\chi_{\mu}=\pm(1+2\cos\theta)$, gde se "+" odnosi na svojstvene, "-" na nesvojstvene operacije, a karakter reprezentacije polarizabilnosti jednak je $\chi_{\alpha}=2\cos\theta(1+\cos\theta)$. Reduci-bilne reprezentacije dobijene na prethodni način razlažu se standardnim postupkom na ireducibilne reprezentacije iz tabele 1.

U molekulu C_{60} , koji ima 174 vibracionih stepeni slobode, javlja se 46 vibracionih modova i to:

$$\chi_v = 2A_g(1)+3F_{1g}(3)+4F_{2g}(3)+6G_g(4)+8H_g(5)+ \\ +A_u(1)+4F_{1u}(3)+5F_{2u}(3)+6G_u(4)+7H_u(5).$$

U zagradama je dat stepen degeneracije.

Razlaganjem χ_{μ} i χ_{α} po ireducibilnim reprezentacijama, dolazi se do sledećih informacija u vezi aktivnosti modova, datih u tabeli 1: A_g i H_g modovi su Raman aktivni, a F_{1u} IC aktivni, dok su ostali optički neaktivni. Prema tome, u osnovnom spektru molekula C_{60} se javlja 10 Raman aktivnih ($2A_g+8H_g$) i 4 IC aktivna moda ($4F_{1u}$).

Na osnovu proračuna normalnih vibracija [2-4] i poređenja sa eksperimentalnim rezultatima [5-8] identifikovani su sledeći Raman aktivni modovi: A_g simetrije 497 cm^{-1} i 1470 cm^{-1} ; H_g simetrije 273 cm^{-1} , 432 cm^{-1} , 711 cm^{-1} , 775 cm^{-1} , 1101 cm^{-1} , 1251 cm^{-1} , 1426 cm^{-1} i 1577 cm^{-1} ; i IC aktivni F_{1u} modovi: 526 cm^{-1} , 576 cm^{-1} , 1183 cm^{-1} i 1429 cm^{-1} (videti tabelu 2).

Mada se prethodna analiza i proračuni [2] odnose na izolovani molekul, oni se često porede sa eksperimentalnim podacima koji se odnose na čvrsto stanje. Molekuli C_{60} su u čvrstom stanju povezani van der Waals-ovim silama, pa kao i kod drugih molekulskih kristala svojstva molekula ostaju uglavnom neizme-njena. Eksperimentalni dokaz je upravo to što se spektri C_{60} u gasnoj, čvrstoj fazi ili u rastvoru vrlo malo razlikuju.

Pored molekula C_{60} , ikosaedralnu simetriju ima i jedna od sedam formi molekula C_{80} , zatim molekuli C_{180} , C_{240} itd. Istim postupkom može se doći do broja i vrste modova za svaki od ovih molekula.

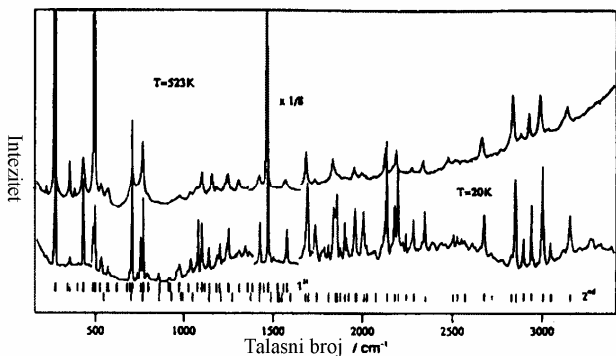
Tabela 2. Eksperimentalne vrednosti vibracionih modova u molekulu C_{60} sa njihovim asignacijama.

ω_i	(cm^{-1})	ω_i	(cm^{-1})
$\omega_1(A_g)$	497.5	$\omega_1(A_u)$	1143.0
$\omega_2(A_g)$	1470.0	$\omega_1(F_{1u})$	526.5
$\omega_1(F_{1g})$	502.0	$\omega_2(F_{1u})$	575.8
$\omega_2(F_{1g})$	975.5	$\omega_3(F_{1u})$	1182.9
$\omega_3(F_{1g})$	1357.5	$\omega_4(F_{1u})$	1429.2
$\omega_1(F_{2g})$	566.5	$\omega_1(F_{2u})$	355.5
$\omega_2(F_{2g})$	865.0	$\omega_2(F_{2u})$	680.0
$\omega_3(F_{2g})$	914.0	$\omega_3(F_{2u})$	1026.0
$\omega_4(F_{2g})$	1360.0	$\omega_4(F_{2u})$	1201.0
		$\omega_5(F_{2u})$	1576.5
$\omega_1(G_g)$	486.0	$\omega_1(G_u)$	399.5
$\omega_2(G_g)$	621.0	$\omega_2(G_u)$	760.0
$\omega_3(G_g)$	806.0	$\omega_3(G_u)$	924.0
$\omega_4(G_g)$	1075.5	$\omega_4(G_u)$	970.0
$\omega_5(G_g)$	1356.0	$\omega_5(G_u)$	1310.0
$\omega_6(G_g)$	1524.5	$\omega_6(G_u)$	1446.0
$\omega_1(H_g)$	273.0	$\omega_1(H_u)$	342.5
$\omega_2(H_g)$	432.5	$\omega_2(H_u)$	563.0
$\omega_3(H_g)$	711.0	$\omega_3(H_u)$	696.0
$\omega_4(H_g)$	775.0	$\omega_4(H_u)$	801.0
$\omega_5(H_g)$	1101.0	$\omega_5(H_u)$	1117.0
$\omega_6(H_g)$	1251.0	$\omega_6(H_u)$	1385.0
$\omega_7(H_g)$	1426.5	$\omega_7(H_u)$	1559.0
$\omega_8(H_g)$	1577.5		

Pored osnovnih modova, koji odgovaraju promeni jednog vibracionog kvantnog broja za jedan i koji su najintenzivniji u spektru, postoje i prelazi kod kojih se jedan kvantni broj menja za više od jedan (tzv. overtonovi) ili kada se menjaju dva ili više kvantnih brojeva

istovremeno (tzv. kombinacioni modovi). Ovi modovi su manje intenzivni. Da bi se primenom teorije grupa dobile informacije o ovim modovima, treba oformiti proizvode karaktera osnovnih modova, a potom izvršiti razlaganje na ireducibilne reprezentacije te grupe. Ako se pri razlaganju pojavi ma koja od ireducibilnih reprezentacija kojoj odgovaraju IC (u ovom slučaju F_{1u}) ili Raman (u ovom slučaju A_g ili H_g) aktivan mod, onda i taj kombinacioni mod ima odgovarajuću aktivnost i mogao bi biti vidljiv u eksperimentalnom spektru. U konkretnom slučaju overtonovi se očekuju u Raman spektrima, dok su prelazi drugog reda u IC spektrima zabranjeni zbog uslova parnosti. Broj Raman aktivnih prelaza drugog reda je vrlo veliki (151 mod A_g simetrije i 661 mod H_g simetrije). Ako izdvojimo prelaze drugog reda koji se odnose samo na modove Raman aktivne u osnovnom spektru, onda je to 39 A_g i 88 H_g modova. Ako sprovedemo analizu tražeći dozvoljene kombinacione prelaze, gde je jedan od osnovnih kombinacionih modova bio optički neaktivan, dobijamo da ne postoji nijedan mod A_g simetrije, dok se očekuju 152 moda H_g simetrije.

Kako u kristalima molekula C_{60} zadržava svoja svojstva, IC i Raman spektri koji odgovaraju dozvoljenim prelazima drugog i višeg reda uočljivi su u eksperimentalnim spektrima, tako da se zapaža vrlo bogat spektar sa oko 100 pikova u Raman spektrima drugog reda kao i prelazi višeg reda. Ovako bogat spektar zahteva pažljivu analizu i omogućava detaljan uvid u vibracionu strukturu molekula C_{60} .



Slika 3. Raman spektri C_{60} tankog filma (na temperaturi 523 i 20K) koji pokazuju aktivirane vibracione modove prvog i drugog reda, markirane kratkim linijama u dnu slike.

Snižavanje simetrije odražava se na promenu odgovarajućih svojstava fullerena. Povećanjem broja atoma ugljenika dobijaju se novi molekuli, od kojih neki imaju ikosaedralnu, a većina simetriju nižeg reda. Nižu simetriju imaju i molekuli koji su dobijeni dodavanjem bočnih grupa na različita mesta na obodu molekula. Formiranje kristala, gde postojanje ose petog reda nije dozvoljeno, neminovno dovodi do snižavanja simetrije. Izotopski efekat, tj. učešće atoma ugljenika ^{13}C u izgradnji molekula drastično snižava simetriju i aktivira mnogobrojne (inače neaktivne) vibracione modove prvog i višeg reda (slika 3).

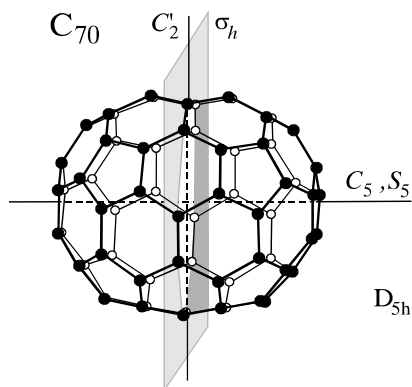
Tabela 3. Relacije koje važe između ikosaedralnih grupa I_h i I i nekih tačkastih grupa niže simetrije.

I_h	I	T_h	D_{5d}	D_5	D_{5h}	C_{1h}
A_g	A	A_g	A_{1g}	A_1	A_1	A_1
F_{1g}	F_1	T_g	$A_{2g}+E_{1g}$	A_2+E_1	A_2+E_1'	A_1+2A_2
F_{2g}	F_2	T_g	$A_{2g}+E_{2g}$	A_2+E_2	A_2+E_2'	A_1+2A_2
G_g	G	A_g+T_g	$E_{1g}+E_{2g}$	E_1+E_2	$E_1'+E_2'$	$2A_1+2A_2$
H_g	H	E_g+T_g	$A_{1g}+E_{1g}+E_{2g}$	$A_1+E_1+E_2$	$A_1+E_1+E_2'$	$3A_1+2A_2$
A_u	A	A_u	A_u	A_1	A_1	A_2
F_{1u}	F_1	T_u	$A_{2u}+E_{1u}$	A_2+E_1	A_2+E_1	$2A_1+A_2$
F_{2u}	F_2	T_u	$A_{2u}+E_{2u}$	A_2+E_2	A_2+E_2	$2A_1+A_2$
G_u	G	A_u+T_u	$E_{1u}+E_{2u}$	E_1+E_2	E_1+E_2	$2A_1+2A_2$
H_u	H	E_u+T_u	$A_{1u}+E_{1u}+E_{2u}$	$A_1+E_1+E_2$	$A_1+E_1+E_2$	$3A_1+2A_2$

Da bismo lakše pratili promene nastale usled snižavanja simetrije iz bilo kog od gore navedenih razloga, dajemo tabelu 3, koja se dobija jednostavnim razlaganjem, a pokazuje relacije između ikosaedralnih grupa I_h i I i njihovih podgrupa. Snižavanjem simetrije mogu se prevesti sledeće grupe: I_h u T_h , I_h u I , T_h u D_{5d} , I u D_5 , T_h u C_{1h} i D_{5d} u C_{1h} . Nešto komplikovanijim postupkom uz pomoć ikosaedralne grupe I i njene podgrupe D_5 dolazi se i do relacija koje se odnose na grupu D_{5h} , koja nije podgrupa grupe I_h .

3. Simetrija molekula C_{70} : tačkasta grupa D_{5h}

C_{70} je po molekulskoj masi prvi sledeći u nizu fullerena, posle molekula C_{60} . Ovaj molekul ima strukturu kao da je molekul C_{60} prepolovljen jednom ravni normalnom na osu petog reda, delovi razmaknuti, jedna polovina molekula rotirana za $2\pi/10$, a zatim u predelu preseka dodato još 10 atoma ugljenika da bi se zatvorili šestuglovi. Ovaj molekul ima ravan simetrije σ_h normalnu na glavnu osu i u skladu sa tim i operacije S_5 , S_5^2 , S_5^3 i S_5^4 svrstane u dve klase (S_5 , S_5^4) i (S_5^2 , S_5^3) i pet ravni σ_v , od kojih svaka sadrži glavnu osu. Izgled molekula dat je na slici 4.



Slika 4. Molekul C_{70}

Ovaj molekul ima simetriju nižu od ikosaedralne tj. simetriju D_{5h} koja ima 20 elemenata simetrije grupisanih u 8 klasa: E , $2C_5$, $2C_5^2$, $5C_2'$, σ_h , $2S_5$, $2S_5^3$ i $5\sigma_v$.

U ravni σ_h koja polovi molekul nalazi se 10 atoma, a u svakoj ravni σ_v nalaze se po 4 atoma ugljenika, što čini da vrsti $\chi^{A,P}$ odgovaraju karakteri dati u tabeli 4.

Imajući u vidu da je $\chi_i=E_1'+A_2''$ i $\chi_r=A_2'+E_1''$, dobijamo da je:

$$\chi_v = 12A_1' + 9A_2' + 21E_1' + 22E_2' + 9A_1'' + 10A_2'' + 19E_1'' + 20E_2''.$$

Od 122 vibraciona moda, 31 je IC aktivno ($21E_1' + 10A_2''$), a 53 Raman aktivno ($12A_1' + 22E_2' + 19E_1''$).

Ako ovaj molekul, za potrebe analize, posmatramo kao dve celine, od kojih se jedna sastoji iz dve polovine molekula C_{60} rastavljene duž ose petog reda i zaokrenute kao što je opisano, a druga od 10 dodatih atoma, pri čemu svaka od celina opet ima simetriju D_{5h} , ako sprovedemo odgovarajuću analizu doći ćemo do zaključka da od 122 vibraciona moda 104 moda ($10A_1', 7A_2', 17E_1', 18E_2', 8A_1'', 9A_2'', 17E_1'', 18E_2''$) potiču od polovina molekula C_{60} . Koristeći se tabelom 3, može se analizirati poreklo ovih modova. Ostalih 18 modova potiču od preostalih 10 atoma u tzv. ekvatoru.

Molekuli slične strukture mogu se dobiti postupkom ubacivanja novih atoma u omotač duž ose petog reda, tako da se dobija sve veći molekul koji prerasta u izduženu nanotubu, za koju važi potpuno analogna simetrijska analiza.

Eksperimentalni IC i Raman spektri [9] imaju mnogo linija, što je u skladu sa ovom analizom. Na osnovu proračuna normalnih modova [10] izvršena je delimična identifikacija.

Tabela 4. Karakter tabela ireducibilnih reprezentacija tačkaste grupe D_{5h} gde je $\tau = (1 + \sqrt{5})/2$, tj. $\tau = -2\cos(4\pi/5)$; $1 - \tau = 2\cos(2\pi/5)$.

D_{5h}	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C_2'$	σ_h	$2S_5$	$2S_5^3$	$5\sigma_v$	Aktivnost
A_1'	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	Ram
A_2'	+1	+1	+1	-1	+1	+1	+1	-1	
E_1'	+2	$\tau-1$	$-\tau$	0	+2	$\tau-1$	$-\tau$	0	IC
E_2'	+2	$-\tau$	$\tau-1$	0	+2	$-\tau$	$\tau-1$	0	Ram
A_1''	+1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	
A_2''	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	IC
E_1''	+2	$\tau-1$	$-\tau$	0	-2	$1-\tau$	$+\tau$	0	Ram
E_2''	+2	$-\tau$	$\tau-1$	0	-2	$+\tau$	$1-\tau$	0	
$\chi^{a.p.}$	70	0	0	0	10	0	0	4	
θ	0	$2\pi/5$	$4\pi/5$	π	π	$2\pi/5$	$6\pi/5$	π	

4. Simetrija molekula C_{80} : tačkasta grupa D_{5d}

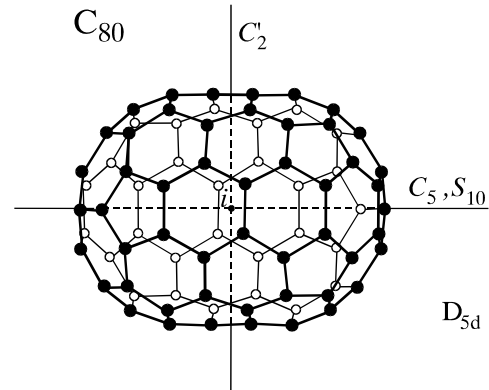
Molekul C_{80} javlja se u 7 izomera, koji se razlikuju po obliku i simetriji. To su: $C_{80}1(D_{5d})$, $C_{80}2(D_2)$, $C_{80}3(C_{2v})$, $C_{80}4(D_3)$, $C_{80}5(C_{2v})$, $C_{80}6(D_{5h})$ i $C_{80}7(I_h)$. Ovde posmatramo izomer $C_{80}1(D_{5d})$ prikazan na slici 5. Ova grupa simetrije ima 20 elemenata podeljenih u 8 klasa: E , $2C_5$, $2C_5^2$, $5C_2'$, i , $2S_{10}^{-1}$, $2S_{10}$ i $5\sigma_d$ i njoj odgovara tabela 5.

Ako bismo krenuli od molekula C_{60} , ovaj molekul je nastao tako što je molekul C_{60} prepolovljen jednom ravni koja je normalna na osu petog reda, te polovine razmaknute i struktura popunjena sa 20 ugljenikovih atoma tako da se formiraju šestouglovi. Ovaj molekul ima centar simetrije. Svaka osa drugog reda C_2' normalna je na osu petog reda i na jednu ravan σ_d , tzv. dijagonalnu ravan refleksije. U svakoj ravni σ_d nalaze se 4 atoma.

Imajući to u vidu formirana je vrsta karaktera $\chi^{a.p.}$ u tabeli 5. Uzimajući u obzir da je $\chi_r = A_{2u} + E_{1u}$ i $\chi_r = A_{2g} + E_{1g}$, dobijamo da je:

$$\chi_v = 13A_{1g} + 10A_{2g} + 23E_{1g} + 24E_{2g} + 11A_{1u} + 12A_{2u} + 23E_{1u} + 24E_{2u}.$$

Od 140 vibracionih modova 34 je IC aktivno ($12A_{2u} + 23E_{1u}$), a 61 Raman aktivno ($13A_{1g} + 23E_{1g} + 24E_{2g}$).



Slika 5. Molekul C_{80}

Ako ovaj molekul za potrebe analize rastavimo na celine, od kojih se jedna sastoji od dve polovine molekula C_{60} razmaknute duž ose petog reda, a drugu celinu čine 20 atoma ugljenika, koji razmaknute delove povezuju i sprovedemo odgovarajuću analizu za svaku celinu posebno, dolazimo do zaključka da 120 modova ($10A_{1g}$, $8A_{2g}$, $20E_{1g}$, $22E_{2g}$, $9A_{1u}$, $9A_{2u}$, $20E_{1u}$, $22E_{2u}$) potiču od polovina molekula C_{60} , njihovo poreklo se može videti u modovima molekula C_{60} (tabela 3), a ostalih 20 potiču od dodatnih 20 atoma ugljenika.

Tabela 5. Karakter tabela ireducibilnih reprezentacija tačkaste grupe D_{5d} gde je $\tau = (1 + \sqrt{5})/2$, tj. $\tau = -2\cos(4\pi/5)$; $1 - \tau = 2\cos(2\pi/5)$.

D_{5d}	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$2C_2'$	i	$2S_{10}^{-1}$	$2S_{10}$	$5\sigma_d$	Aktivnost
A_{1g}	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	Ram
A_{2g}	+1	+1	+1	-1	+1	+1	+1	-1	
E_{1g}	+2	$\tau-1$	$-\tau$	0	+2	$\tau-1$	$-\tau$	0	Ram
E_{2g}	+2	$-\tau$	$\tau-1$	0	+2	$-\tau$	$\tau-1$	0	Ram
A_{1u}	+1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	
A_{2u}	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	IC
E_{1u}	+2	$\tau-1$	$-\tau$	0	-2	$1-\tau$	$+\tau$	0	IC
E_{2u}	+2	$-\tau$	$\tau-1$	0	-2	$+\tau$	$1-\tau$	0	
$\chi^{a.p.}$	80	0	0	0	0	0	0	4	
θ	0	$2\pi/5$	$4\pi/5$	π	0	$-2\pi/10$	$2\pi/10$	π	

Dodavanjem novih grupa od po 20 atoma u omotač duž ose petog dobija se sve veći molekul, tj. prerasta u izduženu nanotubu, za koju važi potpuno analogna simetrijska analiza.

5. Zaključak

Otkrićem molekula C_{60} , tj. molekula tipa fullerena, otvoren je niz izazovnih pitanja vezanih za ove potpuno

nove materijale. Istražuje se njihova struktura, hemijske veze, raspodela elektrona, interakcije između molekula u čvrstom stanju itd. Infracrvena apsorpcija i Raman spektroskopija kombinovane sa detaljnim proračunima vibracionog spektra daju dragocene informacije o ovim materijalima.

Simetrijska analiza je postupak koji daje interesantne i dragocene informacije za potpunu identifikaciju vibracionih modova (dobijenih eksperimentom i kroz proračun normalnih vibracija), od potencijanog značaja i za razumevanje superprovodnih svojstava fullerena.

U ovom radu je zato dat prikaz grupnoteorijske analize ikosoedralne simetrije molekula C_{60} , kao i molekula C_{70} i C_{80} niže simetrije, i odgovarajućim postupkom u okviru teorije grupa ilustrovano kako se to snižavanje simetrije odražava na vibracioni spektar ovih fullerenskih molekula.

6. Literatura

- [1] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press, San Diego, (1996).
- [2] R.A. Jishi, R.M. Mirie and M.S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* 45 (1992), p.13685.
- [3] A.A. Quong, M.R. Pederson and J.L. Feldman, *Solid State Commun*, 87 (1993), p.535.
- [4] J.L. Feldman, J.Q. Bruoghton, L.L. Boyer, D.E. Reich and M.D. Kluge, *Phys. Rev. B* 46 (1992), p.12731.
- [5] Z.H. Dong, P. Zhou, J.M. Holden, P.C. Eklund, M.S. Dresselhaus and G. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* 48 (1993), p.2862.
- [6] K.A. Wang, A.M. Rao, P.C. Eklund, M.S. Dresselhaus and G. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* 48 (1993), p.11375.
- [7] S. Guha, J. Menendez, J.B. Page, G.B. Adams, G.S. Spencer, J.L. Lehman, P. Giannozzi and S. Baroni, *Phys. Rev. Lett.* 72 (1994), p.3359.
- [8] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus and P.C. Eklund, *J. Raman Spectrosc.* 27 (1996), p.351.
- [9] W.G. Harter and T.C. Reimer, *Chem. Phys. Lett.* 194 (1992), p.230.
- [10] F. Negri, G. Orlandi, F. Zerbetto, G. Ruani, A. Zakhidov, C. Taliani, K. Kinuchi and Y. Achiba, *Chem. Phys. Lett.*, 211 (1993), p.353.

SYMMETRY CONSIDERATIONS AND VIBRATIONAL SPECTRA OF SOME FULLERENE MOLECULES

Summary.

The group theory for the icosahedron is reviewed and the mathematical tables are given for an application of the icosahedral group symmetry of the vibrational states of the C_{60} molecule. The effects of lowering the icosahedral symmetry on vibrational spectra of C_{70} and C_{80} molecules are examined too.