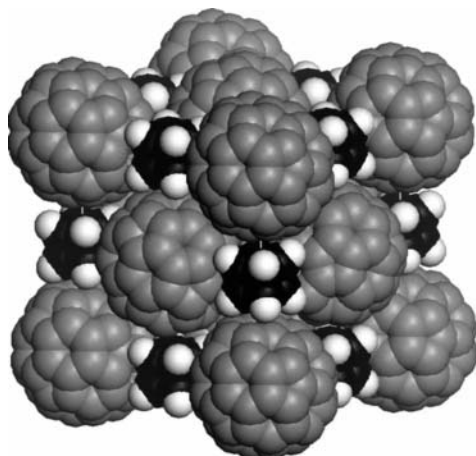


# KUBÁN-FULLERÉN KOKRISTÁLYOK FÁZISÁTALAKULÁSÁNAK INFRAVÖRÖS SPEKTROSKÓPIÁS VIZSGÁLATA

Németh Gergely, Klupp Gyöngyi, Kováts Éva, Pekker Sándor, Kamarás Katalin  
MTA Wigner Fizikai Kutatóközpont Szilárdtestfizikai és Optikai Intézet

A magas szimmetriájú  $C_{60} \cdot C_8H_8$  kristály a rotor-sztor rendszerek alapvegyülete (1. ábra) [1, 2]. A kristályban a sztor szerepét a konkáv felületű kubán játssza, míg a rotor szerepét a fullerén. A gömbszerű fullerén forgása alacsony hőmérsékleten drasztikusan lelassul és 140 K körül a lapcentrált köbös szerkezet átalakul rombossá. Ezt a változást spektroszkópiai

1. ábra. A kubán-fullerén lapcentrált köbös kokristály modellje.



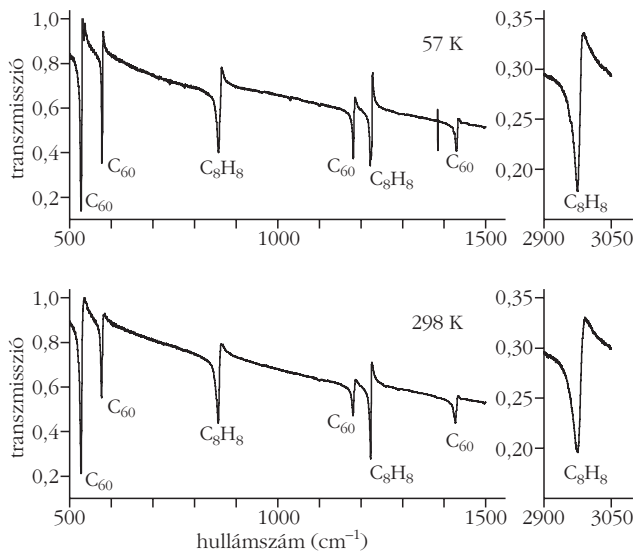
módszerekkel meg lehet figyelni. A lelassult forgás következtében a kristályban a molekulák környezetük hatására, meghatározott szimmetriát vesznek fel. Ez kisebb a  $C_{60}$  eredeti magas szimmetriájánál, így a rezgési gerjesztések vonalai felhasadnak. A hőmérsékletet 50 K-től 300 K-ig változtatva infravörös spektroszkópiával követtük a bekövetkező fázisátalakulást.

A korábban detektált rombos szerkezetnek öt különféle tércsoport is megfelel, amelyek közül a röntgendiffrakciós mérések részletes analízise és a kohé-

1. táblázat

**$C_8H_8$  és  $C_{60}$  situs szimmetriái különböző tércsoportok esetén**

	$C_{60}$ (situs)	$C_8H_8$ (situs)	
$P_{2_12_1}$	$C_1$	$C_1$	$D_2$
$P_{mc2_1}$	$C_s$	$C_s$	$C_{2v}$
$P_{mm2_1}$	$C_s$	$C_s$	$\bar{C}_{2v}$
$P_{na2_1}$	$C_1$	$C_1$	$C_{2v}$
$P_{nma}$	$C_s$	$C_s$	$D_{2b}$



2. ábra.  $C_{60}\bullet C_8H_8$  kristály infravörös spektrumai alacsony és magas (szoba) hőmérsékleten.

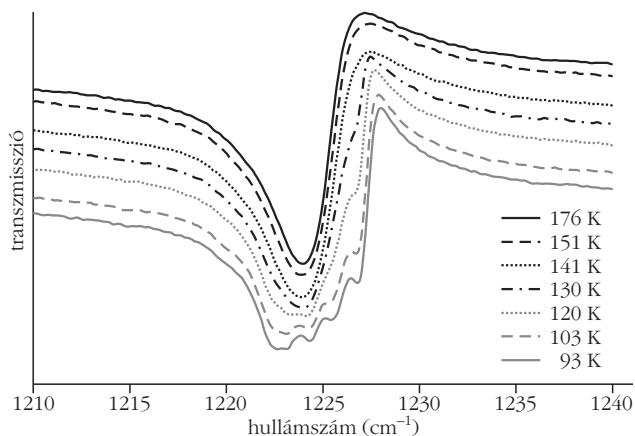
zióenergia-számolások a  $P_{nma}$  tércsoportra vezettek (1. táblázat) [2]. Csoportelméleti számolásokat kísérleteinkkel összevetve megállapítottuk, hogy az infravörös spektrumban talált felhasadások egyértelműen alátámasztják ezt a tércsoportot.

## Mérési módszer

A mérést Fourier-transzformációs spektrométerrel végeztük. A mérendő pormintából kálium-bromid pasztillát készítettünk, amely egyrészt az erősen abszorbens anyag hígítására szolgál, másfelől a részecsékén való fényszórást csökkenti. 57 K hőmérsékletű mintán több próbát végezve,  $0,25\text{ cm}^{-1}$  felbontásra volt szükség a felhasadás értékelhető megfigyeléséhez.

A felhasadások elméleti meghatározása céljából, az úgynevezett korrelációs módszerhez [3] fordultunk. Ezzel meghatározható, hogy ha az adott pontcsoportú molekula a megfelelő situs szimmetriájú pontcsoportba torzul, hogyan hasadnak fel a degenerált rezgési

3. ábra. A kubán  $1224\text{ cm}^{-1}$ -nél lévő elnyelési vonalának felhasadása a hőmérséklet csökkenésével.



2. táblázat

**Korrelációs táblázat különböző pontcsoportba történő torzulások esetén**

$I_b \rightarrow$ $T_{1u}$	$C_1 \rightarrow$ $3A$	$D_2$ $3(A + B_1 + B_2 + B_3)$	12 db
$I_b \rightarrow$ $T_{1u}$	$C_s \rightarrow$ $2A' + A''$	$C_{2v}$ $2(A_1 + B_1) + B_2$	5 db
$I_b \rightarrow$ $T_{1u}$	$C_1 \rightarrow$ $3A$	$C_{2v}$ $3(A_1 + B_1 + B_2)$	9 db
$I_b \rightarrow$ $T_{1u}$	$C_s \rightarrow$ $2A' + A''$	$D_{2b}$ $2(B_{1u} + B_{3u}) + B_{2u}$	5 db

módusok. A számolás során az  $I_b$  ( $C_{60}$ ) és  $O_b$  (kubán) minden irreducibilis reprezentációját redukálni kell a megfelelő torzult pontcsoportok szerint. Példának okáért a  $T_{1u}$  reprezentáció karakterei a  $C_s$  pontcsoportban ( $C_{60}$  esetén):

$$\begin{array}{ccc} \mathbf{R} & \mathbf{E} & \sigma_b \\ \chi_R(T_{1u}) & 3 & 1 \end{array}$$

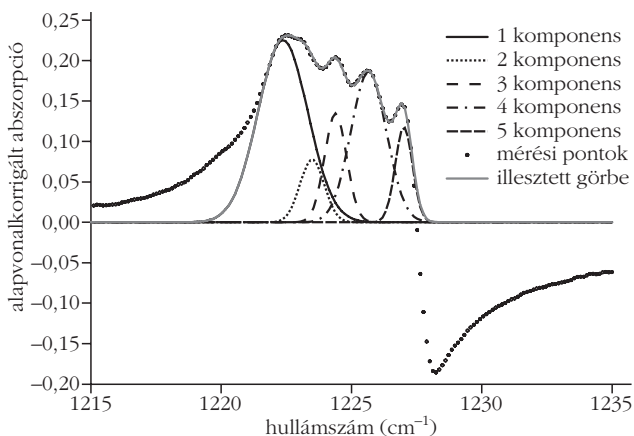
Tovább a redukciós képletből számolhatunk:

$$n(\Gamma_i) = \frac{1}{2} \sum_{i=R}^2 \chi_R(T_{1u}) \chi_R(\Gamma_i).$$

Ha egy elemi cellában több inekvivalens ugyanolyan situs szimmetriájú molekula van, azok rezeghetnek azonos és különböző fázisban is. Az eltérő fázisú rezgések kissé eltérő frekvenciákon jelennek meg, ez a Davydov-felhasadás. Meghatározásához az adott pontcsoport irreducibilis reprezentációit kell összevetnünk a kristály tércsoportjához tartozó pontcsoportéval. Az infravörös spektrumban a  $T_{1u}$  módus felhasadásait a 2. (korrelációs) táblázat foglalja össze a kubán esetén.

A 2. ábrán a minta infravörös spektrumának számunkra releváns részei láthatók 57 K, illetve 298 K hőmérsékleten.

4. ábra. A kubán  $1224\text{ cm}^{-1}$ -nél lévő elnyelési vonalának felhasadása az 5 illesztett csúccsal.



Ha ebből kiemeljük a kubán  $1224\text{ cm}^{-1}$ -nél lévő elnyelési vonalát (3. ábra), és a különböző hőmérsékleten szemügyre vesszük látható, hogy  $140\text{ K}$  környékén figyelhető meg az átalakulás. Továbbá észrevehető, hogy 5-szörös felhasadás következett be, amit a 4. ábrán illesztéssel is bizonyítottunk.

Az illesztés alapján látható, hogy ötszörös felhasadás jött létre. Ennek alapján kizárható a  $P_{2,2,2}$  és a  $P_{na2}$  tércsoport. A maradék 3 tércsoport közötti döntésben a kis intenzitású csúcsok száma adja meg a választ. Mivel csak kevés ilyen csúcs jelent meg, ezért arra lehet következtetni, hogy a legmagasabb szimmetriájú tércsoport valósul meg. Ez pedig a röntgen-

diffrakciós mérések által megmutatott  $P_{nma}$  tércsoportra vezet, mivel e tércsoport pontcsoportja a legmagasabb szimmetriájú.

#### Irodalom

1. G. Bortel, S. Pekker, É. Kováts: Low Temperature Structure and Supramolecular Interactions of the  $C_{60}$ -Cubane Cocrystal. *Crystal Growth Design* 11 (2011) 865–874.
2. S. Pekker, É. Kováts, G. Oszlányi, G. Bényei, G. Klupp, G. Bortel, I. Jalsovszky, E. Jakab, F. Borondics, K. Kamarás, M. Bokor, G. Kriza, K. Tompa, G. Faigel: Rotor-stator molecular crystals of fullerenes with cubane. *Nature Materials* 4 (2005) 764–767.
3. W. G. Fateley, F. R. Doolittle, N. T. McDavitt, F. F. Bentley: *Infrared and Raman Selection Rules for Molecular and Lattice Vibrations: The Correlation Method*. Wiley-Interscience, 1972.