

ПОЛНОСИММЕТРИЧНЫЕ КОЛЕБАНИЯ ФУЛЛЕРЕНА  $C_{60}$ О.Н.Бубель, С.А.Вырко, Е.Ф.Кисляков, Н.А.Поклонский<sup>1)</sup>Белорусский государственный университет  
220050 Минск, Республика Беларусь

Поступила в редакцию 24 мая 2000 г.

Полуэмпирическим методом молекулярных орбиталей исследуются полносимметричные колебания молекулы  $C_{60}$ . Расчеты равновесной геометрической конфигурации совпадают с прецизионными экспериментальными данными в пределах погрешности измерений. Вычисленное отношение жесткостей двух различных С–С связей в фуллерене равно 1.389. Сопоставление расчетов с данными по комбинационному рассеянию показывает возможность резонанса Ферми при полносимметричных колебаниях.

PACS: 31.20.-d, 61.46.+w, 78.30.-j

В силу высокой симметрии молекула  $C_{60}$  подвержена разного рода неустойчивостям, связанным как с взаимодействием электронных и ядерных степеней свободы (эффект Яна-Теллера [1]), так и с взаимодействием различных колебательных мод между собой (резонанс Ферми [2, 3]). Такие неустойчивости определяют свойства материалов на основе фуллерена, в частности [4], температуру перехода в сверхпроводящее состояние фуллеритов  $M_3C_{60}$ , где М – атом щелочного металла.

В работе [5] приводятся результаты измерений спектра комбинационного рассеяния фуллерена  $C_{60}$ , выполненные с точностью, достаточной для количественного исследования тонкой структуры спектральных линий. Линия, соответствующая высокочастотной полносимметричной моде  $A_g(2)$ , обнаруживает тонкую структуру, происхождение которой остается не ясным. Полносимметричные колебания  $A_g$  являются ян-теллеровски активными в ионах  $C_{60}^{n-}$ , поэтому представляют интерес и с этой точки зрения.

Цель работы – выяснение качественных особенностей полносимметричных колебаний молекулы  $C_{60}$ . Используется метод молекулярных орбиталей (программа MORAC 7.0 [6] с параметризацией РМЗ).

**Нормальные координаты полносимметричных колебаний.** На рис.1 изображена молекула  $C_{60}$  в виде усеченного икосаэдра. Штриховыми линиями показаны отсеченные части икосаэдра, кружками – атомы С.

В молекуле  $C_{60}$  имеется два типа связей [7]. Связи  $l_p$  являются сторонами пентагонов, лежащих в плоскостях усечения икосаэдра;  $l_h$  представляют собой связи между вершинами пентагонов и лежат на ребрах усекаемого икосаэдра. Считается, что связь  $l_h$  близка к двойной С–С-связи, а  $l_p$  – к одинарной.

Проведем сечение икосаэдра плоскостью, проходящей через полярные вершины и ребро. В икосаэдре всего 15 таких сечений. Половина одного из таких сечений подробно показана на рис.2.

Для описания колебаний фуллерена выберем в плоскости сечения прямоугольную систему координат с началом в центре молекулы. Ось  $Ox$  направим параллельно

<sup>1)</sup> e-mail: poklonski@phys.bsu.unibel.by

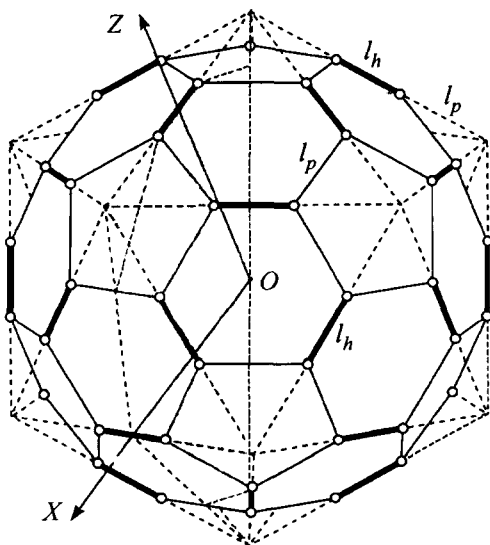


Рис.1. Молекула фуллера  $C_{60}$ . Светлые кружки – атомы углерода; сплошные линии – С–С-связи: тонкие –  $l_p$ , жирные –  $l_h$ . Штриховые линии – отсеченные части икосаэдра. Затемнена одна из 30 полуплоскостей, в которых движутся атомы углерода при колебаниях, не нарушающих симметрию икосаэдра

связи  $l_h$ . Полносимметричные колебания молекулы описываются двумя независимыми параметрами, в качестве которых выберем декартовы координаты атома углерода  $x$  и  $z$ . Кинетическая энергия 60 атомов углерода

$$K = 60 \frac{m}{2} [(\Delta \dot{x})^2 + (\Delta \dot{z})^2], \quad (1)$$

где  $\Delta x$ ,  $\Delta z$  – проекции смещения атома углерода массой  $m$  из положения равновесия.

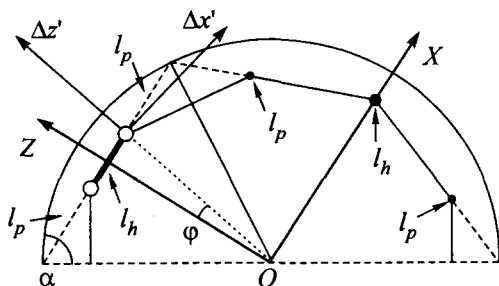


Рис.2. Сечение фуллера. Точками указано пересечение плоскостью С–С-связей; сплошными тонкими линиями – граней усеченного икосаэдра;  $\Delta x'$ ,  $\Delta z'$  – нормальные координаты полносимметричных колебаний (остальные обозначения см. рис.1 и текст)

В гармоническом приближении сумма потенциальных энергий С–С-связей

$$U = 30 \frac{k_h}{2} (\Delta l_h)^2 + 60 \frac{k_p}{2} (\Delta l_p)^2, \quad (2)$$

где  $k_h$ ,  $k_p$  – жесткости связей;  $\Delta l_h$ ,  $\Delta l_p$  – изменения длин связей при отклонении от положения равновесия.

Из рис.1 и 2 видно, что условиями сохранения икосаэдрической симметрии при движении атомов углерода являются

$$\Delta l_h = 2\Delta x, \quad \Delta l_p = \Delta z \operatorname{ctg} \alpha - \Delta x, \quad (3)$$

где  $1/\cos\alpha = 2\cos 18^\circ$  (см., например, [7]). Складывая (1) и (2) с учетом соотношений (3), получим гамильтониан полносимметричных колебаний фуллерена:

$$H = 60\frac{m}{2}[(\Delta\dot{x})^2 + (\Delta\dot{z})^2] + 30\frac{k_h}{2}(2\Delta x)^2 + 60\frac{k_p}{2}(\Delta z \operatorname{ctg}\alpha - \Delta x)^2. \quad (4)$$

Поворот координат  $\Delta x, \Delta z$  на угол

$$\varphi = \frac{1}{2} \operatorname{arctg} \left( \frac{2}{\operatorname{ctg}\alpha - (2\gamma + 1) \operatorname{tg}\alpha} \right), \quad (5)$$

где  $\gamma = k_h/k_p$ , приводит (4) к диагональному виду. Выражение (5) показывает зависимость нормальных координат фуллерена  $\Delta x', \Delta z'$  от отношения жесткостей связей  $\gamma$ .

**Расчет фуллерена методом молекулярных орбиталей.** Расчеты равновесной геометрической конфигурации  $C_{60}$  методом РМЗ дают  $l_h = 1.384 \text{ \AA}$  и  $l_p = 1.458 \text{ \AA}$ , что совпадает с экспериментальными данными [8] (в пределах погрешности измерений при температуре жидкого гелия). Отличие же наших расчетов в гармоническом приближении частот фундаментальных колебаний фуллерена от экспериментальных данных [9], как и расчетов [10] по методу MNDO, существенно. Особенно велико различие между рассчитанными частотами полносимметричных мод  $A_g(1) = 623 \text{ см}^{-1}$ ,  $A_g(2) = 1752 \text{ см}^{-1}$  и измеренными [5] значениями  $A_g(1) = 497 \text{ см}^{-1}$ ,  $A_g(2) = 1468 \text{ см}^{-1}$ . Для прояснения этого различия мы провели расчеты потенциальной поверхности полносимметричных мод в пределах отклонения от равновесных значений длин С-С-связей на  $\pm 0.04 \text{ \AA}$ . Исследование потенциальной поверхности с учетом (5) дает  $k_h/k_p \approx 1.389$ . Соответствующие этому значению  $\gamma$  нормальные координаты показаны на рис.2. Видно, что одно из нормальных колебаний является дыхательной модой, второе приблизительно соответствует скольжению атомов углерода по ребрам усекаемого икосаэдра.

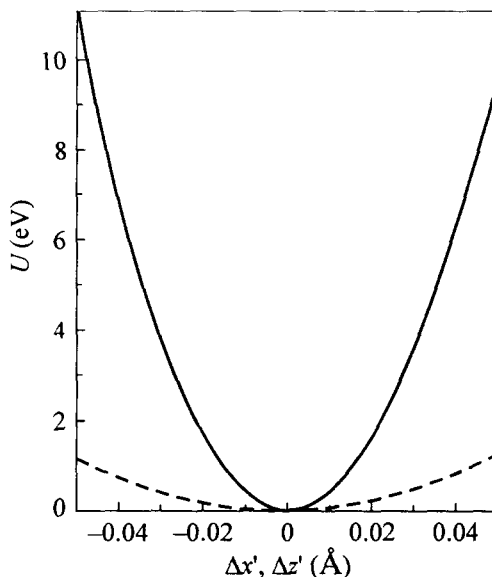


Рис.3. Зависимость энергии фуллерена  $U$  от нормальных координат  $\Delta x', \Delta z'$ . Сплошная линия соответствует высокоэнергетической моде  $A_g(2)$ , штриховая — дыхательной  $A_g(1)$ . За начало отсчета энергии  $U$  принята энергия равновесной геометрической конфигурации

Результаты расчетов потенциальной поверхности в зависимости от нормальных координат приведены на рис.3. Видна заметная асимметрия кривых, особенно в слу-

чае высокочастотной моды. При аппроксимации рассчитанных кривых полиномами вида  $U(x) = \kappa x^2 + \beta x^3$  получаем параметры ангармоничности  $\beta_1 = 0.427 \cdot 10^3 \text{ эВ}/\text{Å}^3$  для низкочастотной и  $\beta_2 = -6.22 \cdot 10^3 \text{ эВ}/\text{Å}^3$  для высокочастотной мод.

**Резонанс Ферми в фуллерене  $C_{60}$ .** Измерения [5] формы спектральной линии  $A_g(2)$  в рамановских спектрах изотопно чистых фуллеренов  $^{12}C_{60}$  и  $^{13}C_{60}$  при температуре 2 К обнаруживают в обоих случаях дублетную структуру линии с величиной расщепления  $2 \text{ см}^{-1}$  и различающимися в 10 раз интенсивностями пиков дублета. Поскольку измеренная частота моды  $A_g(2)$  приблизительно равна утроенному значению частоты  $A_g(1)$ , и результаты расчетов (рис.3) показывают ангармоничность полносимметричных колебаний, можно предположить, что в этом случае наблюдается резонанс Ферми между фундаментальным колебанием  $A_g(2)$  и вторым обертоном  $3A_g(1)$ . Из наблюдаемого соотношения интенсивностей пиков дублета и величины расщепления линии в первом порядке теории возмущений для двух близлежащих уровней получаем константу связи  $0.55 \pm 0.08 \text{ см}^{-1}$  между взаимодействующими колебаниями. Это экспериментальное значение константы связи, в предположении справедливости предлагаемого механизма расщепления линии, может быть использовано для усовершенствования существующих моделей молекулы  $C_{60}$ .

- 
1. H.A.Jahn and E.Teller, Proc. Roy. Soc. **A161**, 220 (1937).
  2. E.Fermi, Zs. f. Physik. **71**, 250 (1931).
  3. М.П.Лисица, А.М.Яремко, *Резонанс Ферми*, Наукова думка, Киев, 1984.
  4. M.Lanno, G.A.Baraff, M.Schlüter, and D.Tomanek, Phys. Rev. **B44**, 12106 (1991).
  5. P.J.Horoyksi, M.L.W.Thewalt, and T.R.Anthony, Phys. Rev. **B54**, 920 (1996).
  6. J.J.P.Stewart, *MOPAC manual (7th ed.)*, 1993; J. Comp. Chem. **10**, 209 (1989).
  7. А.В.Елецкий, Б.М.Смирнов, УФН **163**, 33 (1993).
  8. F.Leclercq, P.Damay, M.Foukani et al., Phys. Rev. **B48**, 2748 (1993).
  9. В.В.Дикий, Г.Я.Кабо, Успехи химии **69**, 107 (2000).
  10. E.S.Stanton and M.D.Newton, J. Phys. Chem. **92**, 2141 (1988).