

00382  
5



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

"UN ESTUDIO DEL FULLERENO Y LA FULLERITA  
DE C<sub>60</sub>. BASADO EN CÁLCULOS DE PRIMEROS PRINCIPIOS"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
DOCTOR, EN CIENCIAS (FISICA)

P R E S E N T A :  
JORGE RAMÓN SOTO MERCADO

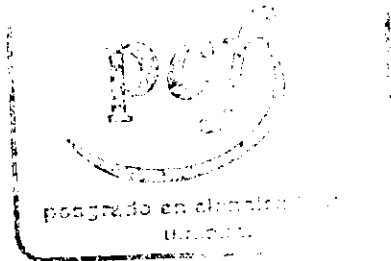
28182

ASESOR DE TESIS: DR. ALIPIO GUSTAVO CALLES MARTÍNEZ



MÉXICO, D.F.

2000





Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**

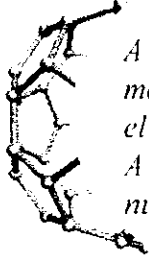


**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

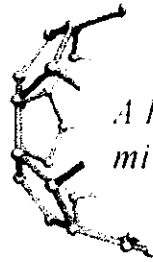
**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

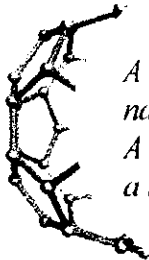
El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



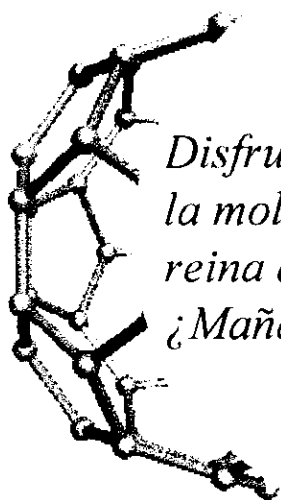
*A mi nina Aida que  
me enseñó a caminar por  
el sendero recto, firme y seguro.  
A mi futura sobrina(o?) ...  
nueva esperanza.*



*A Rosario  
mi musa inspiradora.*



*A la mas tierna de las  
nanas: Altagracia.  
A mi angelito y  
a mis suegros.*



*Disfrutemos el momento en que  
la molécula de  $C_{60}$  es la  
reina de la luna nueva.  
¿Mañana que nos cautivará?*

## AGRADECIMIENTOS

Doy las gracias a las siguientes instituciones que me apoyaron en las diferentes etapas de mis estudios de doctorado: Departamento de Física de la Facultad de Ciencias de la UNAM, SNI, SEP-UNISON, Patronato pro estudiantes de Sonora y DGSCA-UNAM.

También quiero agradecer a todas el personal de la DGSCA que me dió su apoyo técnico tanto para el manejo del software de la CRAY como de las estaciones de visualización y equipo de impresión y grabación de videos, en especial a Enrique Cruz.

Agradezco también a los doctores Rafael Barrio P., Chumin Wang y Alipio G. Calles, miembros de mi comité tutorial, por sus valiosas discusiones, a mi sínodo compuesto por los doctores Luis Enrique Sansores, Chumin Wang, Alipio G. Calles, José Luis Morán, Renela M. Valladares, Jorge J. Castro y Humberto Terrones M. por el tiempo que le dedicaron a la revisión de esta tesis y por su valiosos comentarios y correcciones.

A todos mis maestros de la UNISON y de la UNAM.

A mis amigos y familiares que me han acompañado en las buenas y en las peores...

A Alipio por proponerme este excelente tema de tesis; por su amistad y paciencia.

Cd. Universitaria, México D.F.  
Agosto 11, 2000  
Jorge Ramón Soto Mercado

# Índice General

<b>Introducción</b>	<b>xi</b>
<b>1 Fullerenos <math>C_{60}</math>.</b>	<b>1</b>
1.1 Estructura . . . . .	2
1.2 Cálculos electrónicos . . . . .	6
1.2.1 Clasificación de los estados electrónicos. . . . .	7
1.3 Constantes de fuerza. . . . .	10
1.3.1 Resultados . . . . .	12
1.4 Espectro vibracional y su clasificación. . . . .	14
1.5 Efecto isotópico . . . . .	20
1.5.1 Análisis del espectro vibracional . . . . .	21
1.5.2 Implicaciones del efecto isotópico. . . . .	26
<b>2 Fullerita <math>C_{60}</math>.</b>	<b>31</b>
2.1 Estructura . . . . .	32
2.1.1 Estructura a temperatura ambiente. . . . .	32
2.1.2 Fase de baja temperatura . . . . .	34
2.2 Orden orientacional. . . . .	35
2.2.1 Estructura ordenada. . . . .	36
2.2.2 Estructura defecto . . . . .	37
2.2.3 Teoría de grupos para la fase de bajas temperaturas	38
2.3 Constantes de fuerza intermoleculares. . . . .	41
2.3.1 Modelos teóricos de las interacciones intermoleculares en el sólido $C_{60}$ . . . . .	41
2.3.2 Modelo de cúmulos. . . . .	46
2.3.3 Clasificación de los estados fonónicos en el punto $\Gamma$ y las relaciones de dispersión. . . . .	47

2.4 Densidad de estados fonónicos y calor específico. . . . .	51
<b>Conclusiones</b>	<b>57</b>
<b>A Resumen de los métodos HF y DFT.</b>	<b>61</b>
A.1 El método de Hartree-Fock. . . . .	61
A.2 Teoría de la Funcional de la Densidad DFT. . . . .	66
<b>B Aspectos técnicos de los cálculos.</b>	<b>71</b>
<b>C Método de clasificación de estados.</b>	<b>75</b>
<b>D Visualización y animación.</b>	<b>79</b>
D.1 Orbitales moleculares 2d. . . . .	79
D.2 Orbitales moleculares 3d. . . . .	85
D.3 Modos normales de vibración. . . . .	90
<b>E Artículos publicados.</b>	<b>107</b>

# Introducción

En Septiembre de 1985, H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl y R. E. Smalley descubrieron la molécula de  $C_{60}$  o buckminsterfullereno [1]. El  $C_{60}$  es un alótropo del carbono, constituido por sesenta átomos de carbono acomodados en un patrón de hexágonos y pentágonos, que forman una estructura cerrada similar a la de un balón de fútbol *soccer*, llamada también *buckyball*. Una *buckyball* tiene un diámetro aproximado de 7 Å. A continuación haremos una breve reseña histórica del descubrimiento el cual fué, en parte, obra de la casualidad.

A principios de los setenta un grupo de la Universidad de Sussex Inglaterra, liderado por H. Kroto y D. Walton desarrolló algunos métodos para sintetizar cadenas largas de carbono, cuya dinámica de rotación-vibración fue estudiada por espectroscopía de microondas. Al mismo tiempo se llevaron a cabo algunos avances en radioastronomía: se detectó el espectro rotacional de emisión en microondas, por medio de radiotelescopios, del  $HC_3N$  [2]. Entre 1975 y 1978 se estudiaron las grandes cadenas  $HC_5N$ ,  $HC_7N$  y  $HC_9N$ , por el grupo de Kroto. Estas moléculas fueron encontradas en el medio interestelar, por radioastronomía, producidas por estrellas gigantes rojas.

En los ochenta, R. E. Smalley desarrolló una técnica de formación de agregados moleculares por medio de vaporización laser en la Universidad de Rice, Texas. En una visita de Kroto a la Universidad de Rice en 1984, mientras Smalley le describía el funcionamiento de su aparato de vaporización laser con un disco metálico, a Kroto se le ocurrió la idea de sustituirlo por un disco de grafito. Con este experimento pensó que podrían simular las condiciones en las que se forman las cadenas de carbono en las estrellas gigantes rojas [3].



El experimento Sussex/Rice se realizó en Septiembre de 1985. La técnica midió el tamaño de los agregados por espectroscopía de masas de tiempo de vuelo. Para su sorpresa los resultados no arrojaron evidencias sustanciales de las cadenas de carbono medidas en las estrellas gigantes rojas (de 5 a 9 átomos de carbono), sino de la formación predominante de agregados de sesenta carbonos acompañados en menor cantidad por agregados de setenta carbonos.

No fue solo por el hallazgo de la molécula de  $C_{60}$  (el fullereno más común y de aquí el más investigado) el motivo por el que en el año de 1996, H. W. Kroto, R. E. Smalley y R. F. Curl fueron merecedores del premio Nobel de química, sino también por el descubrimiento de toda una familia de moléculas de carbono denominadas fullerenos. Se les dió ese nombre en honor al arquitecto americano Robert Buckminster Fuller, el cual diseñó y construyó domos geodésicos similares a los fullerenos a mediados del siglo XX. Los fullerenos son una forma de carbono en la cual los átomos se acomodan formando jaulas cerradas. El número de átomos de carbono en la jaula puede variar, pero todas ellas poseen doce pentágonos, aunque diferente número de hexágonos. Este resultado proviene del teorema de Euler para los poliedros (1); donde  $c, v$  y  $a$  son, respectivamente, el número de caras, vértices y aristas del poliedro.

$$c + v = a + 2 \quad (1)$$

Ejemplos de fullerenos estables son el  $C_{70}$  (el cual tiene forma de un balón de *rugby*),  $C_{76}$ ,  $C_{78}$  y  $C_{84}$ .

Anteriormente se conocían seis formas cristalinas puras de carbono: dos clases de grafito (hexagonal y trigonal), dos clases de diamante (cúbico y hexagonal), coque y carbón (VI). Las últimas fueron descubiertas en 1968 y 1972. Posteriormente a su descubrimiento, se han encontrado fullerenos en depósitos geológicos muy antiguos como la shungita [4] y la fulgurita [5], así como en meteoritos. Recientemente se han hallado muestras naturales no sólo de  $C_{60}$  y  $C_{70}$ , los fullerenos más abundantes sintetizados en laboratorio, sino también fullerenos con un número de átomos de carbono que va desde cien hasta cuatrocientos [6]. Este hallazgo fue realizado por investigadores de la Universidad de Hawai en el meteorito de Allende que cayó hace tres décadas en el

estado de Chihuahua, México.

Los fullerenos se forman en el laboratorio haciendo incidir un laser pulsado muy intenso (con energía de 10-100 mJ y pulsos de 5 ns) sobre un blanco de grafito y después dejando condensar el material vaporizado en una atmósfera de gas inerte (p.ej. helio). Los átomos de carbono eyectados por el blanco forman agregados de átomos. El gas se lleva a una cámara de vacío donde se expande y se enfría a pocos grados sobre el cero absoluto. Los agregados resultantes se analizan con espectroscopía de masas de tiempo de vuelo.

Controlando adecuadamente las condiciones, Curl, Kroto y Smalley [1], fueron capaces de producir agregados con 60 y 70 átomos, donde los de 60 fueron sorprendentemente dominantes. En esto superaron a otros resultados anteriores como el de la Exxon [7].

Lo más interesante de estos materiales es que pueden tener un gran número de aplicaciones que podrían contribuir al desarrollo tecnológico del siglo XXI. Por ejemplo, ha sido propuesto su uso como lubricantes debido a que las minúsculas bolitas pueden rodar entre superficies [8]. También se ha planteado aprovechar sus fuertes efectos ópticos (cambian sus propiedades ópticas bajo irradiación con luz UV) lo cual es útil p.ej. en fotolitografía (ésta ha sido reportada como la primera aplicación práctica llevada a cabo) [9].

En 1990, W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos y D. R. Huffman [10] por primera vez sintetizaron cantidades razonables de sólido  $C_{60}$  (fullerita  $C_{60}$ ), estableciendo un arco eléctrico entre dos varillas de grafito en una atmósfera de helio y extrayendo del hollín el sólido mediante un solvente orgánico (benceno o tolueno). En forma similar al descubrimiento del fullereno  $C_{60}$ , esta investigación fue motivada por el estudio de ciertas líneas de absorción interestelar. El sólido posee una estructura fcc (cúbica centrado en las caras), con enlaces tipo van der Waals y es un aislante eléctrico (gap 2.3 eV). A temperatura ambiente las moléculas de  $C_{60}$  que constituyen el cristal giran libremente en sus posiciones cristalinas. Conforme se baja la temperatura a 260 K aproximadamente, las moléculas adoptan ciertas orientaciones angulares y el movimiento es de rotación constreñida [57, 59, 79, 80].

Normalmente el sólido  $C_{60}$ , que es un sólido de color negro, se torna de color púrpura cuando se disuelve en benceno ó tolueno. Cuando el  $C_{60}$  se expone a un laser ultravioleta, las *buckyballs* se polimerizan

formando enlaces entre moléculas adyacentes. En el estado polimerizado, el sólido ya no se disuelve en tolueno. El hecho de que cambie sus propiedades bajo la exposición de luz, lo hace un material fotosensitivo.

Si se le dopa con átomos alcalinos (K, Rb, Cs), el sólido  $C_{60}$  se convierte en el material orgánico superconductor de mas alta  $T_c$  (19-40 K dependiendo del alcalino) y el segundo de más alta  $T_c$  (después de los cupratos). Estos compuestos llamados fulleridos superconductores tienen como fórmula  $A_3C_{60}$  (A es un elemento alcalino: K, Rb, Cs, Na). Pero no solo existe esta forma de combinar los fullerenos con otros átomos. Aprovechando que son moléculas huecas, es posible insertar átomos dentro de ellas. A estas nuevas moléculas se les denomina endofullerenos (p.ej.  $La@C_{60}$ ). Cuando los átomos atrapados son metálicos, se les llama metalofullerenos [49, 20]. También se han producido nanotubos (vesión tubular de los fullerenos) los cuales tendrían aplicaciones diversas, entre ellas, de cables de orden nanométrico de inigualable resistencia a la tensión.

La síntesis de nuevos productos químicos basados en fullerenos ha sido un campo activo de investigación, con prospectos de aplicaciones específicas a la ciencia y tecnología de polímeros, biología y medicina.

Dada su gran potencialidad en aplicaciones tecnológicas, es muy importante contar con modelos teóricos que expliquen las propiedades de los fullerenos. En esta tesis se abarca en particular, el estudio del fullereno y fullerita de  $C_{60}$ , el cual es interesante desde dos puntos de vista; primero, el práctico que proviene de que este material es el fullereno sintetizado en mayor cantidad hasta el momento, lo cual lo hace más factible de aplicaciones inmediatas y segundo, el interés teórico, ya que la molécula de  $C_{60}$  posee la simetría  $I_h$  (el grupo de simetría molecular de mayor orden), esto hace que sean muy interesantes sus espectros electrónico y vibracional.

Por tratarse de una macromolécula, un modelo teórico *ab initio* de ésta es altamente demandante en capacidad de cómputo. Sin embargo, el estado del arte de la química cuántica ha permitido que se puedan realizar algunos cálculos de primeros principios en estas macromoléculas. En particular, se ha aplicado la Teoría de la Funcional de la Densidad (DFT) [11, 12], así como el Método de Hartree-Fock (HF) [13, 14], en programas tan elaborados como GAUSSIAN de GAUSSIAN INC (Pople et al.) [15]. Tanto Kohn como Pople han sido merecedores del

premio Nobel de química en 1998, por sus contribuciones en química cuántica. El aprovechamiento de este nivel de cómputo, nos lleva a tener nuestros propios cálculos *ab initio* completos tanto electrónicos como vibracionales de la molécula de  $C_{60}$ . Dichos cálculos son abordados en la primera parte de la tesis, en la cual se demuestra que son bastante competitivos dentro de los reportados a nivel internacional.

Hay dos puntos a destacar de la primera parte de la tesis. Una, es la aplicación de la teoría de grupos para realizar la clasificación completa tanto de los estados electrónicos como vibracionales, mediante un método basado en el cálculo de caracteres (ver Apéndice C). La otra, es la visualización de las nubes electrónicas en donde se aprecian cuestiones tan interesantes como la forma de los llamados orbitales tipo  $\pi$  y tipo  $\sigma$ . Además, también presentamos la animación de los modos normales de vibración. De aquí, encontramos una aplicación en el caso de moléculas que incluyen uno o dos isótopos de  $^{13}C$ : podemos detectar mediante la visualización los que llamamos modos localizados y que propician la apertura de huecos en la molécula, lo cual podría aplicarse a la creación de endofullerenos.

Otro resultado importante de la tesis obtenido de primeros principios es el tensor de constantes de fuerza. El poseer este resultado abre el campo de estudio, no solo a nivel molecular, sino en aplicaciones directas a los sólidos con base en fullerenos, como por ejemplo, los fullerenos superconductores. En particular, en la segunda parte de la tesis, estudiamos la fullerita  $C_{60}$ , un sólido molecular casi ideal.

Para el estudio de la fullerita  $C_{60}$  existen algunos modelos teóricos, la mayoría con base en la estimación de la interacción intermolecular mediante alguna función de potencial, aprovechando que ésta es tipo van der Waals. Sin embargo, la mayoría han fallado en predecir las diferentes orientaciones de las moléculas en el sólido. A temperatura ambiente las moléculas están rotando aleatoriamente sin un eje de rotación privilegiado, pero a  $T < 261$  K, se pierden dos de sus grados de libertad rotacionales, llegando a un movimiento en el cual la molécula salta entre dos orientaciones, para después congelarse y adoptar un orden orientacional [57, 59, 79, 80].

Ya que nuestro interés es hacer un modelo basado en cálculos de primeros principios, la fase ordenada en particular, es especial para un estudio tipo molecular. Esta es la base de nuestro modelo de constantes

de fuerza para el sólido a bajas temperaturas, que le llamamos modelo de cúmulos y es un cálculo de las interacciones entre primeros vecinos de moléculas adyacentes del sólido en su fase ordenada.

El problema del orden orientacional del sólido a bajas temperaturas ha sido la causa del fallo de varios de los modelos utilizados. Nosotros demostramos que este ordenamiento es provocado por interacciones a nivel electrónico, como lo mostraremos en un gráfico de la densidad electrónica para el cúmulo. En éste se demuestra que las orientaciones privilegiadas son las que enfrentan una zona de baja densidad electrónica con una de alta.

Las constantes de fuerza intermoleculares pueden superponerse a las intramoleculares (calculadas en la primera parte de la tesis) para formar una matriz dinámica completa que describa el espectro fonónico del sólido, ya que es un sólido molecular cuasideal como lo mencionamos anteriormente. De este modelo calculamos y hacemos la clasificación de los modos vibracionales del sólido en el punto  $\Gamma$ , así como las relaciones de dispersión en la primera zona de Brillouin. Por último hacemos el cálculo de la PDOS (Densidad de estados fonónicos), la cual se compara con los experimentos de dispersión inelástica de neutrones. Se calcula también el calor específico como función de la temperatura y se compara con el experimento.

Al final de la tesis, en el Apéndice D, presentamos una especie de compendio de las propiedades electrónicas y vibracionales de la molécula de  $C_{60}$ . Aquí se muestran en forma extensiva los orbitales moleculares en dos y tres dimensiones para la molécula, recalcando el carácter  $\sigma$  o  $\pi$  de ellos y su clasificación dentro de las representaciones irreducibles del grupo  $I_h$ , tanto para los cálculos DFT como HF. Se muestran los 46 modos vibracionales con un ejemplo de cada modo degenerado y una foto de la animación.

Esta tesis está enmarcada en una serie de trabajos que realizamos en el laboratorio interdisciplinario de la Facultad de Ciencias que concierne al estudio de nuevos materiales, cuyas líneas principales son, entre otras, cristales líquidos, perovskitas superconductoras y fullerenos superconductoras. Como referencias para estudios similares de primeros principios en moléculas o cúmulos realizados en estos materiales por nuestro grupo, ver las referencias [111] a la [118] en la bibliografía.

# Capítulo 1

## Fullereno $C_{60}$ .

A quince años del descubrimiento de la molécula de  $C_{60}$ , han sido ampliamente estudiadas sus propiedades físicas y químicas. Sin embargo, aún no se han explicado a cabalidad las propiedades tanto del sólido, como de los compuestos sólidos de los que forma parte, como por ejemplo, los fulleridos superconductores. Ver las refs. [16] y [17] para una revisión de los avances en esta materia y del estudio de los fullerenos y materiales relacionados en general.

Si se quiere tener un estudio de los compuestos de la molécula de  $C_{60}$ , es necesario conocer, primero, las propiedades moleculares de ésta. Nosotros realizamos un estudio de sus propiedades electrónicas y vibracionales basado en cálculos de primeros principios. Este es el objetivo central del capítulo.

El cálculo de las constantes de fuerza intramoleculares de la molécula de  $C_{60}$  como veremos en el segundo capítulo, es de vital importancia para hacer un estudio cuantitativo de las propiedades físicas del sólido. Ya que el sólido  $C_{60}$  es un sólido molecular, las propiedades de la molécula se reflejan en el desarrollo del sólido, en el intervalo de energías en el que no son importantes los efectos de la red.

En la sección 1.1 hacemos un resumen de las propiedades estructurales obtenidas experimentalmente y una breve exposición del grupo puntual al que pertenece la molécula: el grupo icosaédrico  $I_h$ . Asumida esta estructura, en la sección 1.2, exponemos los resultados de cálculos electrónicos *ab initio* tipo Hartree-Fock (HF) y de Teoría de la Funcional de la Densidad (DFT), realizados por nosotros mismos, así como la

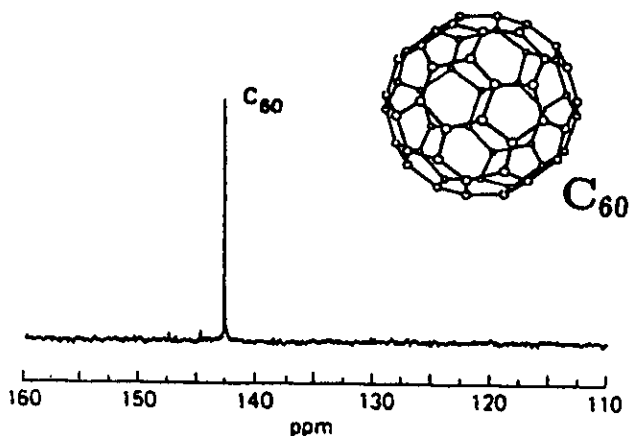


Figura 1.1: Espectro NMR a temperatura ambiente para el  $C_{60}$  [20].

clasificación de los orbitales moleculares de acuerdo a su representación irreducible. Hacemos énfasis en que desde un punto de vista físico, es posible dar una clasificación mas sencilla a los orbitales, aprovechando la simetría cuasiesférica de la molécula, en orbitales tipo  $\sigma$  y tipo  $\pi$ .

La parte central del capítulo, se encuentra en las secciones 1.3 y 1.4, donde exponemos el cálculo de las constantes de fuerza y el espectro vibracional clasificado, el cual comparamos con resultados experimentales del sólido en el punto  $\Gamma$ , medido con espectroscopía Raman, Infrarroja IR y dispersión inelástica de neutrones.

Finalmente, ya que existe una gran abundancia natural de moléculas de  $C_{60}$  que contengan al menos un isótopo de  $^{13}\text{C}$ , consideramos importante el estudio del llamado efecto isotópico.

## 1.1 Estructura

Los estudios realizados con espectroscopía  $^{13}\text{C}$  NMR (resonancia magnética nuclear) han demostrado que la molécula de  $C_{60}$  posee una estructura icosaédrica [18]. Dichos estudios han sido realizados sobre el núcleo  $^{13}\text{C}$ , el cual tiene una abundancia natural del 1.1% y un espín

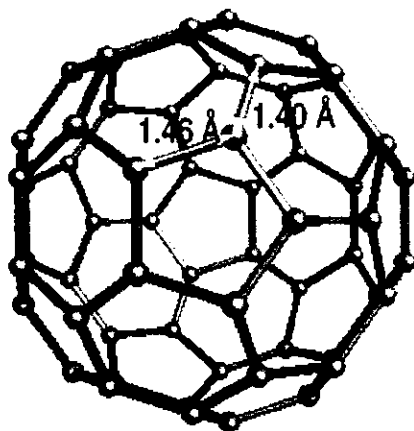


Figura 1.2: La molécula de  $C_{60}$  mostrando un enlace sencillo (1.46 Å) y uno doble (1.40 Å).

nuclear de  $\frac{1}{2}$ . En contraste, el núcleo más abundante  $^{12}C$  (98.9%) no tiene espín nuclear y por tanto es inadecuado para estudios NMR.

Los sesenta átomos de carbono en  $C_{60}$  están localizados en los vértices de un icosaedro truncado, donde todos los sitios atómicos son equivalentes entre sí. Tal estructura (con una simple sustitución nuclear  $^{13}C$ ) es consistente con una sola línea angosta en el espectro NMR, confirmando la existencia de un solo sitio simétrico. Para propósitos de caracterización, esta línea para  $C_{60}$  en solución de benceno a temperatura ambiente, está a 143 ppm (corrimiento en frecuencia en partes por millón relativa al tetrametilsilano) como se aprecia en la Fig. 1.1 [19, 20]. Como se observa en la Fig. 1.2, los átomos de carbono en  $C_{60}$  se encuentran en sitios localizados en los vértices de un icosaedro truncado, solo que éste no es regular. Un icosaedro truncado regular es un cuerpo geométrico cerrado formado por 90 aristas de longitudes iguales, 60 vértices equivalentes, 20 caras hexagonales y 12 caras pentagonales. Experimentalmente se ha demostrado que la molécula de  $C_{60}$  está constituida por dos enlaces de longitud diferente:



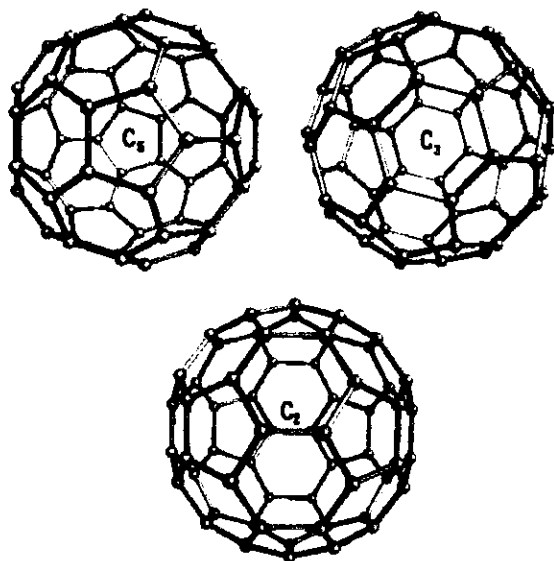


Figura 1.3: Operaciones de simetría del icosaedro truncado regular.

- Un enlace sencillo, divisor entre hexágono y pentágono, cuya longitud  $l_s$  es de 1.46 Å medida por NMR [18, 19, 20] y 1.455 Å por difracción de neutrones [21] (Ver Fig. 1.2).
- Un enlace doble, divisor entre hexágonos, cuya longitud  $l_d$  es de 1.40 Å medida por NMR y 1.391 Å por difracción de neutrones (Ver Fig. 1.2).

Como las longitudes entre los dos diferentes enlaces de la molécula no coinciden ( $l_s - l_d \simeq 0.06$  Å), su estructura no es la de un icosaedro truncado regular estrictamente; sin embargo, el grupo de simetría se mantiene. Las operaciones de simetría del icosaedro truncado son elementos del grupo puntual molecular icosaédrico  $I_h$ .

El grupo  $I_h$  contiene los 60 elementos del grupo  $I$  más los productos de esos elementos con la operación de inversión, dando un total de 120 elementos. En la Fig.1.3 se muestran las operaciones de simetría del icosaedro truncado regular.

Los ejes de simetría del grupo puntual  $I_h$  son:

- 6 ejes de quinto orden  $C_5$  a través de los centros de los 12 pentágonos.
- 10 ejes de tercer orden  $C_3$  a través de los centros de las 20 caras hexagonales.
- 15 ejes de segundo orden  $C_2$  a través de los centros de los 30 ejes que dividen dos hexágonos.

Los elementos del grupo  $I_h$  los podemos agrupar en 10 clases: Las primeras cinco son las del grupo  $I$  y las restantes se obtienen de hacer el producto de estas últimas con la operación de inversión.

La estructura de clases del grupo  $I_h$  se da en la Tabla 1.1 [22].

<b>Clase</b>	E	$C_5$	$C_5^2$	$C_3$	$C_2$
$n$	1	12	12	20	15
<b>Clase</b>	$i$	$S_{10}^3$	$S_{10}$	$S_3$	$\sigma_v$
$n$	1	12	12	20	15

Tabla 1.1: Estructura de clases y número de elementos  $n$  por clase del grupo  $I_h$  [22].

Las moléculas con simetría  $I_h$  tienen el más alto grado de simetría que cualquier otra molécula conocida. El grupo puntual  $I_h$  es el grupo puntual finito de simetría mas grande permitido en el espacio Euclideo tridimensional. Solo de consideraciones geométricas (reemplazando los vértices del icosaedro por átomos de carbono [1] y tomando las distancias carbono-carbono  $l_{C-C}$  dadas por las mediciones NMR [18]) se puede calcular el diámetro de la molécula, el cual es aproximadamente de 7.09 Å, el cual es similar al diámetro medido experimentalmente (NMR) de 7.10 Å  $\pm$  0.07, lo cual a su vez también confirma la estructura icosaédrica de la molécula [20].

Los átomos de carbono, en la molécula de  $C_{60}$ , forman una estructura cerrada con una distancia muy corta entre primeros vecinos. Ruoff

[23] calculó el módulo de bulto para una molécula individual de  $C_{60}$  y de sus resultados sugiere la posibilidad de que el cristal de  $C_{60}$  sea el material más incompresible conocido.

## 1.2 Cálculos electrónicos

En esta sección revisaremos algunos cálculos de primeros principios de los niveles electrónicos para el estado base de la molécula de  $C_{60}$  en su estado libre. También realizaremos la clasificación de dichos niveles dentro de la simetría  $I_h$  y la compararemos con modelos más simples que imponen condiciones de simetría sobre los orbitales moleculares.

Para la molécula de  $C_{60}$  existen varios ejemplos de cálculos electrónicos reportados en la literatura, sin embargo son pocos los que presentan una clasificación completa de los estados electrónicos (p.ej. Hückel [24] y Hartree-Fock [25]). Estos cálculos han ido mejorando paulatinamente conforme se han modernizado los equipos de cómputo así como el estado del arte de la química cuántica. Mientras que los modelos más sofisticados llevan a una mejor coincidencia cuantitativa con los experimentos sensibles a la estructura electrónica (p.ej. espectroscopía RIXS (dispersión inelástica resonante de rayos X [26])), el modelo de Hückel más simple lleva al mismo ordenamiento de niveles cerca del último nivel ocupado (HOMO).

Nosotros realizamos los cálculos electrónicos para la molécula de  $C_{60}$  por el método de Hartree-Fock HF, así como por el método de la Teoría de la Funcional de la Densidad DFT en la aproximación LDA (aproximación de la densidad local). En los dos casos hicimos un cálculo restringido que incluye a todos los electrones. Para el cálculo HF utilizamos GAUSSIAN 92 [15] con una base gaussiana denominada 3-21G. Esta base consiste de 540 funciones contraídas que son combinaciones lineales de 900 primitivas gaussianas para el cálculo del  $C_{60}$ . En el cálculo DFT utilizamos DGAUSS [27] con una base DZVP, la cual consta de 900 funciones primitivas gaussianas para el  $C_{60}$  y una base auxiliar A1 de 1860 primitivas gaussianas. Ver el Apéndice A para un resumen teórico de los métodos y el Apéndice B para una mejor definición de las bases y una comparación entre los cálculos electrónicos realizados.

RI	energía (eV)	tipo	$\ell$	RI	energía (eV)	tipo	$\ell$
2A <sub>g</sub>	-35.58774	$\sigma$	0	4A <sub>g</sub>	-18.00053	$\pi$	0
3T <sub>1u</sub>	-34.92724	$\sigma$	1	4G <sub>u</sub>	-17.89064	$\sigma$	7
4H <sub>g</sub>	-33.64653	$\sigma$	2	7H <sub>g</sub>	-17.34384	$\sigma$	8
3T <sub>2u</sub>	-32.26268	$\sigma$	3	6T <sub>1u</sub>	-17.16712	$\pi$	1
3G <sub>u</sub>	-31.24425	$\sigma$	3	5G <sub>g</sub>	-16.88209	$\sigma$	8
5H <sub>g</sub>	-29.47058	$\sigma$	4	2T <sub>2g</sub>	-16.42921	$\sigma$	8
3G <sub>g</sub>	-28.95968	$\sigma$	4	5G <sub>u</sub>	-15.91536	$\sigma$	9
3H <sub>u</sub>	-27.08691	$\sigma$	5	8H <sub>g</sub>	-15.52460	$\pi$	2
4T <sub>1u</sub>	-26.35653	$\sigma$	5	9H <sub>g</sub>	-14.24029	$\sigma$	8
4T <sub>2u</sub>	-24.79244	$\sigma$	5	5H <sub>u</sub>	-13.86849	$\sigma$	9
2T <sub>1g</sub>	-23.67491	$\sigma$	6	6T <sub>2u</sub>	-13.32519	$\pi$	3
6H <sub>g</sub>	-23.66771	$\sigma$	6	6G <sub>u</sub>	-12.85933	$\pi$	3
3A <sub>g</sub>	-22.34363	$\sigma$	6	6G <sub>g</sub>	-10.22109	$\pi$	4
4G <sub>g</sub>	-21.05850	$\sigma$	6	10H <sub>g</sub>	-9.93504	$\pi$	4
4H <sub>u</sub>	-20.46607	$\sigma$	7	6H <sub>u</sub>	-8.22024	$\pi$	5
5T <sub>1u</sub>	-19.70971	$\sigma$	7	7T <sub>1u</sub>	-0.91942	$\pi$	5
5T <sub>2u</sub>	-18.69356	$\sigma$	7	3T <sub>1g</sub>	0.71013	$\pi$	6

Tabla 1.2: Estados electrónicos HF del C<sub>60</sub>.

### 1.2.1 Clasificación de los estados electrónicos.

Una vez realizados los cálculos electrónicos procederemos a su clasificación dentro de la simetría  $I_h$ . La clasificación de los estados electrónicos es extremadamente demandante, ya que cada uno de los orbitales moleculares tiene 540 componentes en el caso de HF y 900 en el de Funcional de la Densidad para las bases escogidas en nuestros cálculos; por lo cual una clasificación por medio de proyectores es impráctica. Para hacer dicha clasificación utilizaremos un método muy sencillo basado en el cálculo de caracteres de las representaciones irreducibles, el cual está resumido en el apéndice C.

En las Tablas 1.2 y 1.3 presentamos la clasificación de los estados HF y DFT, respectivamente. En estas tablas RI significa la representación irreducible correspondiente al estado electrónico molecular y  $\ell$  es su

RI	energía (eV)	tipo	$\ell$	RI	energía (eV)	tipo	$\ell$
$2A_g$	-24.76648	$\sigma$	0	$4A_g$	-12.73952	$\pi$	0
$3T_{1u}$	-24.26882	$\sigma$	1	$4G_u$	-12.21025	$\sigma$	7
$4H_g$	-23.31291	$\sigma$	2	$6T_{1u}$	-12.15413	$\pi$	1
$3T_{2u}$	-22.30930	$\sigma$	3	$7H_g$	-11.72724	$\sigma$	8
$3G_u$	-21.51164	$\sigma$	3	$5G_g$	-11.39216	$\sigma$	8
$5H_g$	-20.24946	$\sigma$	4	$2T_{2g}$	-11.10006	$\sigma$	8
$3G_g$	-19.81174	$\sigma$	4	$8H_g$	-11.05563	$\pi$	2
$3H_u$	-18.36041	$\sigma$	5	$5G_u$	-10.63343	$\sigma$	9
$4T_{1u}$	-18.12553	$\sigma$	5	$6T_{2u}$	-9.76217	$\pi$	3
$4T_{2u}$	-17.12455	$\sigma$	5	$9H_g$	-9.63647	$\sigma$	8
$6H_g$	-16.14363	$\sigma$	6	$5H_u$	-9.34578	$\sigma$	9
$2T_{1g}$	-15.97621	$\sigma$	6	$6G_u$	-9.24942	$\pi$	3
$3A_g$	-15.59530	$\sigma$	6	$10H_g$	-7.69402	$\pi$	4
$4G_g$	-14.46230	$\sigma$	6	$6G_g$	-7.59460	$\pi$	4
$4H_u$	-13.77992	$\sigma$	7	$6H_u$	-6.44715	$\pi$	5
$5T_{1u}$	-13.46943	$\sigma$	7	$7T_{1u}$	-4.77220	$\pi$	5
$5T_{2u}$	-12.88488	$\sigma$	7	$3T_{1g}$	-3.70882	$\pi$	6

Tabla 1.3: Estados electrónicos DFT del  $C_{60}$ .

número cuántico de momento angular.

Los resultados obtenidos respaldan a modelos simples basados en la división de los orbitales moleculares de valencia en orbitales tipo  $\sigma$  y orbitales tipo  $\pi$ , los cuales aprovechan la forma cuasiesférica de la molécula y que después imponen desdoblamientos en concordancia con la simetría icosaédrica, tratada como una perturbación (Ver Dresselhaus [16] p. 90). Para ver un ejemplo de este tipo de modelos ver [28]; en este artículo se utiliza un potencial de Morse central corregido para modelar la estructura electrónica.

Se puede decir que la molécula de  $C_{60}$  consta de cuatro electrones de valencia por átomo de los cuales tres son tipo  $\sigma$  y básicamente poseen orbitales tangenciales a la jaula y uno tipo  $\pi$  radial a la jaula. Esto nos da un total de 180 electrones tipo  $\sigma$  y 60 tipo  $\pi$  para la molécula.

Asumiendo en primera instancia simetría esférica y encontrando los

$\ell$	electrones/estado	$n_c$	HOMO en simetría $I_h$
0	2	2	$a_g$
1	6	8	$t_{1u}$
2	10	18	$h_g$
3	14	32	$t_{2u} + g_u$
4	18	50	$g_g + h_g$
5	22	72	$t_{1u} + t_{2u} + h_u$
6	26	98	$a_g + t_{1g} + g_g + h_g$
7	30	128	$t_{1u} + t_{2u} + g_u + h_u$
8	34	162	$t_{2g} + g_g + 2h_g$
9	38	200	$t_{1u} + t_{2u} + 2g_u + h_u$
10	42	242	$a_g + t_{1g} + t_{2g} + g_g + 2h_g$

Tabla 1.4: Llenado de los electrones  $\sigma$  y  $\pi$  para el  $C_{60}$ .

desdoblamiento a la simetría menor  $I_h$ , obtenemos una forma de llenado de los orbitales, más no su ordenamiento por energía, el cual debe ser obtenido de los cálculos de primeros principios. Dicho llenado se puede hacer con ayuda de la tabla 1.4 (compilada utilizando la tabla 4.3 Dresselhaus [16] p. 84), donde se lista el número de electrones que llenan cada uno de los estados de momento angular  $\ell$ , junto con el número acumulado de estados electrónicos llenos y con los desdoblamientos de cada uno de los estados de momento angular en un campo icosaédrico.

Para los 180 electrones  $\sigma$ , vemos que pueden llenar hasta  $l = 8$  un total de 162 electrones, restando 18 electrones para  $l = 9$ . De los desdoblamientos en simetría icosaédrica vemos que estos pueden ser llenados por los estados  $g_u + h_u$  (que corresponden a los estados de más baja energía en los cálculos *ab initio*), parte de las representaciones irreducibles en que se desdobra el estado  $l = 9$ , quedando para orbitales desocupados los estados  $t_{1u} + t_{2u} + g_u$ .

La tabla 1.4 demuestra que 50 electrones  $\pi$  ocupan los estados de momento angular hasta  $l = 4$ , de tal manera que los 10 electrones  $\pi$  restantes están disponibles para empezar a llenar el estado  $l = 5$ . En simetría esférica, el estado  $l = 5$  puede acumular 22 electrones, lo cual correspondería a 72 electrones acumulados, suponiendo que todo

el nivel  $l = 5$  se llena antes de llenar  $l = 6$ . Sin embargo, el estado  $l = 5$  se desdobra en la simetría icosaédrica en las representaciones irreducibles  $h_u + t_{1u} + t_{2u}$  como se indica en la tabla 1.4. El nivel de mas baja energía es el de orden  $h_u$  (tomado de ambos cálculos), el cual se llena completamente con 10 electrones en  $C_{60}$ . Este último estado corresponde al último orbital ocupado HOMO (Highest occupied molecular orbital) de la molécula y es el modo  $6H_u$  en las tablas 1.2 y 1.3.

Como resultado de los cálculos de primeros principios vemos además que el primer orbital desocupado LUMO (Lowest unoccupied molecular orbital) es el  $t_{1u}$  correspondiente a un orbital tipo  $\pi$  con  $l = 5$ . El estado LUMO+1 corresponde también a un orbital  $\pi$  con  $l = 6$ , cuya representación es  $t_{1g}$ , el cual se demuestra que es ocupado antes que el estado  $\pi$  con representación  $t_{2u}$  con  $l = 5$ , implicando que el nivel  $t_{1g}$  deberá llenarse antes que el  $t_{2u}$  en un experimento de dopaje. Estos dos últimos estados son el  $7T_{1u}$  y  $3T_{1g}$  en los cálculos.

En resumen, el resultado obtenido de los cálculos *ab initio* lleva necesariamente a un traslape entre los dos tipos de orbitales. El más alto de los orbitales  $\sigma$  ocupado cae en DFT 2.9 eV bajo el HOMO, mientras que en HF 5.64 eV.

Con ayuda de las gráficas bidimensionales de los orbitales moleculares, que se muestran en el apéndice D.1, podemos observar el caracter  $\sigma$  ó  $\pi$  de los orbitales moleculares.

En el apéndice D.2 se muestran las gráficas tridimensionales de  $|\psi^\dagger\psi|$  sumadas sobre los elementos de las diferentes representaciones irreducibles.

Un cálculo Hückel, realizado por Haddon [29], que toma en cuenta solo orbitales tipo  $\pi$ , coincide con nuestra clasificación completa de los estados electrónicos, para los electrones alrededor del HOMO.

### 1.3 Constantes de fuerza.

El cálculo de las constantes de fuerza para la molécula de  $C_{60}$  es de vital importancia, ya que a partir de éstas se puede determinar el espectro vibracional, el cual puede ser comparado directamente con el experimento (infrarrojo [10], Raman [30], dispersión inelástica de neu-

trones [31, 32, 33], HREELS (high resolution electron energy loss spectroscopy) [34] y fotoluminiscencia [35]).

Este cálculo consiste en determinar la matriz dinámica completa (Hessiano) del sistema en estudio. Para llevarlo a cabo de primeros principios no se deberá tomar ninguna suposición acerca de la naturaleza o magnitud de las fuerzas. Únicamente se tomarán en cuenta los resultados directos de los cálculos electrónicos.

Los programas en UniChem, están diseñados para llevar a cabo directamente los cálculos vibracionales. Sin embargo, existen serias limitaciones en cuanto a cálculos realizados en macromoléculas. Uno de los paquetes más probado en cálculos de macromoléculas es DGAUSS con la versión UniChem 2.3.1 [36]. En [37] se reporta el espectro vibracional de  $C_{60}$  calculado con teoría de Funcional de la Densidad. Dicho cálculo fue realizado en un sistema CRAY RESEARCH C90/16 procesadores en poco más de ocho horas.

Sin embargo, éste resulta un método poco eficiente cuando se tiene un equipo más pequeño, más si no se aprovechan las propiedades de simetría del tensor de constantes de fuerza. Por lo tanto, nosotros optamos por no hacer el cálculo directo sino nada más hasta el cálculo de gradientes; como veremos solo son necesarios seis cálculos de gradientes (ya que los 60 átomos de la molécula de fullereno son equivalentes), cada uno tiene una duración de cuatro horas, dando un total de 24 horas de CPU- CRAY YMP/4. Para determinar el tensor de constantes de fuerza en esta forma, se hace [38] una aproximación de las segundas derivadas de la energía por diferencias centrales entre las fuerzas o gradientes:

$$\Phi_{\alpha\beta}^{(2)}(kk') = -\frac{F_{\alpha}^{+}(k) - F_{\alpha}^{-}(k)}{2\mu_{\beta}(k')} \quad (1.1)$$

donde  $F_{\alpha}^{\pm}(k)$  son las componentes cartesianas de las fuerzas resultantes (ó componentes del gradiente de la energía) sobre el átomo en la posición  $k$ , debidas a un desplazamiento  $\mu_{\beta}(k')$  positivo ó negativo en la coordenada cartesiana  $\beta$  del átomo en la posición  $k'$ .

Se hacen como se dijo anteriormente sólo seis cálculos de gradientes, aprovechando la simetría de la molécula; cada cálculo se hace despues de desplazar uno de los átomos en las tres direcciones cartesianas positiva



y negativa por 0.01 Å, lo cual nos da un renglón ó columna del Hessiano.

Despues se utilizan las operaciones del grupo puntual icosaédrico  $I_h$  para determinar el Hessiano completo.

$$\Phi_{\alpha\beta}^{(2)}(KK') = \sum_{\mu\nu} S_{\alpha\mu} S_{\beta\nu} \Phi_{\mu\nu}^{(2)}(kk') \quad (1.2)$$

donde  $S_{\mu\nu}$  es la representación matricial de orden 3 del elemento de grupo  $S$ , y  $K$  es la nueva posición atómica que se genera cuando actúa la operación  $S$  sobre el átomo  $k$ .

### 1.3.1 Resultados

Para simplificar el análisis hagamos la siguiente transformación para el renglón ó columna del Hessiano obtenido [38]:

Para cada par de átomos  $i, j$ , consideremos el vector que los une

$$\mathbf{R}_{ij}^{\ell} = \mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j \quad (1.3)$$

donde  $\mathbf{R}_i$  y  $\mathbf{R}_j$  son los vectores que van del centro de la molécula a los átomos  $i$  y  $j$  respectivamente.

Además, formamos los dos vectores adicionales

$$\begin{aligned} \mathbf{R}_{ij}^{t_1} &= \mathbf{R}_i \times \mathbf{R}_{ij}^{\ell} \\ \mathbf{R}_{ij}^{t_2} &= \mathbf{R}_{ij}^{\ell} \times \mathbf{R}_{ij}^{t_1} \end{aligned} \quad (1.4)$$

Es importante notar que para vecinos relativamente cercanos entre si, el vector  $\mathbf{R}_{ij}^{\ell}$  cae sobre la superficie de la molécula, a lo largo del enlace y el vector  $\mathbf{R}_{ij}^{t_1}$  cae también sobre la superficie molecular y es perpendicular al enlace, mientras que el vector  $\mathbf{R}_{ij}^{t_2}$  es normal a ambas, la dirección tangente a la superficie de la molécula y a la del enlace.

Usando esta transformación de coordenadas, la representación matricial de orden tres del tensor de constantes de fuerza entre los átomos  $i$  y  $j$ , es transformada mediante una transformación de semejanza. Esto lleva a nuevas constantes de fuerza,  $\phi_{\alpha\beta}(i, j)$  donde las coordenadas  $\alpha$  representan a las coordenadas internas  $\ell, t_1, t_2$ . Los elementos diagonales del tensor  $\phi_{\alpha\beta}(i, j)$  corresponden a *bond stretching* (tendencia a estirar el enlace),  $\phi_{\ell}(i, j)$ , y *bond bending* (tendencia a curvar el enlace) en la superficie,  $\phi_{t_1}(i, j)$ , y *bond bending* normal a la superficie  $\phi_{t_2}(i, j)$ .

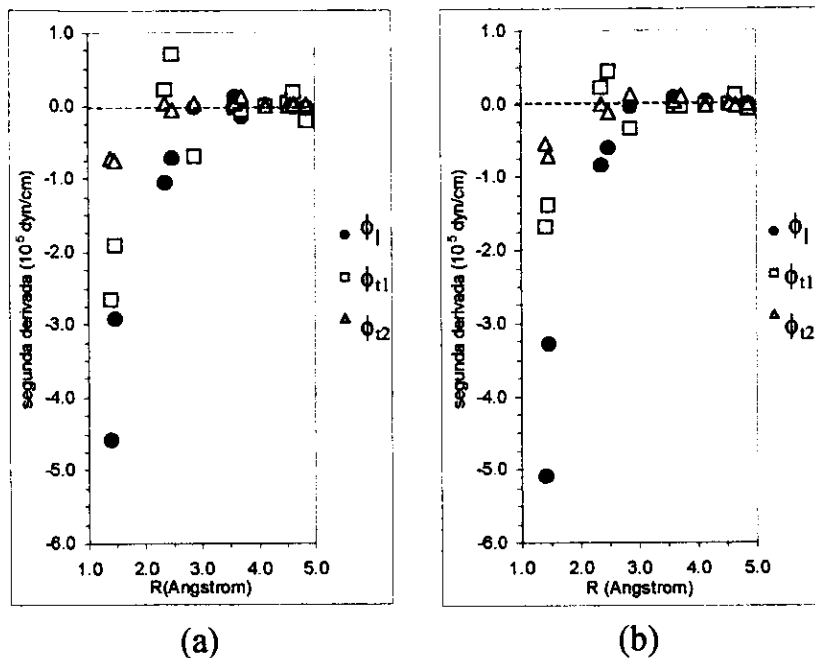


Figura 1.4: Segundas derivadas de la energía como función de la distancia interatómica  $R$  en angstroms. (a) nuestro cálculo [117], (b) los resultados de Quong et al [38] obtenidos a través de un cálculo LDA.

En la Fig. 1.4(a) se muestran los resultados para las segundas derivadas de la energía en función de la distancia interatómica para la molécula en las tres direcciones  $\ell, t_1, t_2$ . En la Fig. 1.4(b) se muestran los resultados obtenidos por Quong et al usando LDA [38]. Se observa una diferencia máxima  $\phi_\ell^{321G-HF} - \phi_\ell^{Quong}$  de aprox.  $-0.5 \times 10^5 \text{ dyn/cm}$  en la constante para enlace doble, disminuyendo esta diferencia considerablemente conforme aumenta la distancia. Esta diferencia puede ser debida a la selección de la base, como podemos ver al realizar el cálculo con una base menor tipo Slater STO 3-G, en la cual, ésta es mas notoria. La base adoptada por Quong consiste en 5 funciones tipo s mas 4 funciones tipo p por átomo de carbono, dando un total de 1020 pri-

mitivas, mientras las nuestras incluyen solo 900 para la 321-G y menos para la STO3G (ver Apéndice B).

Esta gráfica ofrece una gran cantidad de información acerca de la fuerzas interatómicas en la molécula de  $C_{60}$ . Las constantes de fuerza disminuyen conforme aumenta la distancia en forma regular, con la constante de fuerza de enlace sencillo más pequeña, casi por un factor de dos, que la constante de fuerza de enlace doble. Las constantes mayores son  $\phi_l$  y las menores  $\phi_{l_2}$  para vecinos cercanos. De la gráfica, se podría pensar que todas las interacciones que se llevan a cabo a una distancia mayor a 3 Å podrían desprejarse ya que son casi nulas; sin embargo, si se hace este corte, los eigenvalores que deberían ser cero, por invariancia traslacional y rotacional, son finitos y grandes.

Una vez calculado un renglón/columna del Hessiano se procede a completarlo de una manera muy sencilla, ya que las componentes del tensor de fuerzas en coordenadas propias, solo dependen de la distancia interatómica y no de su orientación. De aquí se transforma de nuevo a coordenadas cartesianas para su diagonalización. Es posible demostrar que este Hessiano es idéntico al que resulta de aplicar la ecuación 1.2.

## 1.4 Espectro vibracional y su clasificación.

En esta sección revisaremos el espectro vibracional de la molécula de  $C_{60}$  aislada en su estado base.

Una vez obtenido el Hessiano cartesiano lo que sigue es simplemente diagonalizarlo.

Después de lo anterior se procede a clasificarlo de acuerdo a la teoría de grupos. Ver apéndice C.

La molécula de  $C_{60}$  posee 180 grados de libertad. Tres de ellos corresponden a traslaciones y tres a rotaciones de la molécula como cuerpo rígido, quedando 174 grados de libertad vibracionales. Ya que la simetría icosaédrica da lugar a un gran número de modos degenerados, solo son esperados 46 modos de frecuencias distintas:

$$\Gamma_{mot} = 2A_g + 3T_{1g} + 4T_{2g} + 6G_g + 8H_g + A_u + 4T_{1u} + 5T_{2u} + 6G_u + 7H_u$$

RI	E	$12C_5$	$12C_5^2$	$20C_3$	$15C_2$	$i$	$12S_{10}^3$	$12S_{10}$	$20S_3$	$15\sigma_v$
$A_g$	1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1
$T_{1g}$	3	$+\tau$	$1-\tau$	0	-1	+3	$+\tau$	$1-\tau$	0	-1
$T_{2g}$	3	$1-\tau$	$+\tau$	0	-1	+3	$1-\tau$	$+\tau$	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
$A_u$	1	+1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	-1
$T_{1u}$	3	$+\tau$	$1-\tau$	0	-1	-3	$-\tau$	$\tau-1$	0	+1
$T_{2u}$	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

Tabla 1.5: Tabla de caracteres del grupo  $I_h$  [39]. En ésta tabla  $\tau = \frac{1+\sqrt{5}}{2}$ .

La tabla de caracteres para el grupo icosaédrico  $I_h$ , el cual describe la simetría del  $C_{60}$ , se muestra en la tabla 1.5 [39]. Para calcular la simetría de los modos vibracionales se debe conocer la simetría asociada con las combinaciones lineales de los sitios atómicos. En la tabla 1.6 [39] se muestran los caracteres para la transformación de equivalencia de los sitios atómicos simétricos  $\chi^{s.a}$  para varias ocupaciones simétricas de átomos en posiciones de alta simetría dentro del grupo puntual  $I_h$ : X átomos (especies huéspedes) en los vértices del icosaedro regular, átomos de carbono en los centros de las 20 caras hexagonales, en los centros de las 30 aristas y en los 60 vértices del icosaedro truncado regular.

El número de los modos vibracionales por cada representación irreducible de una molécula con simetría  $I_h$  se encuentra haciendo el producto directo de los caracteres para los sitios atómicos  $\chi^{s.a}$  de la tabla 1.6 con los caracteres para un vector en la simetría  $I_h$ , al cual le corresponde la representación irreducible  $T_{1u}$ . A este número hay que restarle las RI correspondientes a rotaciones puras  $T_{1g}$  y traslaciones puras  $T_{1u}$ . Lo anterior se expresa también mediante la ecuación 1.5 [40]

$I_h$	E	$12C_5$	$12C_5^2$	$20C_3$	$15C_2$	$i$	$12S_{10}^3$	$12S_{10}$	$20S_3$	$15\sigma_v$
$X_{12}$	12	2	2	0	0	0	0	0	0	4
$C_{20}$	20	0	0	2	0	0	0	0	0	4
$C_{30}$	30	0	0	0	2	0	0	0	0	4
$C_{60}$	60	0	0	0	0	0	0	0	0	4

Tabla 1.6: Tabla de caracteres para la transformación de equivalencia  $\chi^{s.a}$  de varios sitios atómicos en la simetría  $I_h$ [39].

$$a_\mu = \frac{1}{g} \sum_{i=1}^k g_i \chi_i^{*(\mu)} \chi_i^{(\Gamma)} \quad (1.5)$$

donde  $a_\mu$  es el número de frecuencias correspondientes al modo cuya representación irreducible es  $\mu$ .  $k$  es el número de elementos del grupo,  $g_i$  es el número de elementos correspondiente a la clase  $C_i$  del grupo, multiplicado por su caracter correspondiente en la transformación de equivalencia (tabla 1.6).  $\chi_i^{*(\mu)}$  es el caracter adjunto correspondiente a la representación irreducible  $\mu$ , tomado de la tabla 1.5 y  $\chi_i^{(\Gamma)}$  es el caracter correspondiente a la representación irreducible del vector ( $T_{1u}$  en la tabla 1.5). Por último  $g = \sum g_i$  es el número total de elementos del grupo  $I_h$ .

La teoría de grupos indica, además, que 10 de los 46 modos son activos Raman ( $2A_g + 8H_g$ ) en primer orden, cuatro son activos infrarrojos ( $4T_{1u}$ ) en primer orden y los 32 restantes son ópticamente silenciosos y pueden ser observados por experimentos de dispersión inelástica de neutrones. Los modos activos Raman tienen simetría  $A_g$  y  $H_g$ , ya que corresponden a las funciones base para todas las formas cuadráticas simétricas. Las formas cuadráticas antisimétricas que se transforman como  $T_{1g}$ , no contribuyen a la dispersión Raman. Los modos activos infrarrojos tienen simetría  $T_{1u}$ , ya que son las formas lineales asociadas con un vector.

Las tablas 1.7 y 1.8 presentan los resultados para las frecuencias de los modos *gerade* y *ungerade* (esta notación proviene del comportamiento de las RI ante la operación de inversión). En la primer columna

damos la clasificación de cada modo vibracional de acuerdo a las representaciones irreducibles RI del grupo  $I_h$ . En la segunda columna damos los resultados de nuestro trabajo (publicado en [117]) y en la tercera los experimentales. Las frecuencias de los modos experimentales corresponden a un ajuste a primer orden calculado a partir del espectro Raman de alto orden [41] y el espectro infrarrojo [42] para el sólido. Ya que el sólido es casi un sólido molecular ideal se espera poca diferencia con la molécula aislada.

En las siguientes columnas se compara con otros resultados teóricos: Giannozzi-Baroni [43] (DF/perturbación), Quong et al [38] (LDA), Adams et al [44] (QMD dinámica cuántica molecular), Wang et al [45] (LDA/aproximación de Heidin-Lundquist), Dixon et al [37] (LDA/DGAUSS) y Negri et al [46, 47] (QCFF/PI campo cuántico de fuerzas consistente para sistemas pi).

Notamos que nuestras predicciones exceden solo en dos modos mas del 10% siendo estos el modo  $T_{1g}(1)$  y el  $H_u(1)$ . Por otro lado, Quong [38], Adams [44], Wang [45], Dixon [37] y Negri [46] predicen 8, 6, 9, 6 y 4 modos que difieren en más del 10% de los valores experimentales, en particular en los mismos que en nuestros resultados. El cálculo de Giannozzi y Baroni [43], reproduce mejor los experimentos pero no predice las frecuencias de los modos silenciosos al igual que el de Adams et al [44].

A pesar de la alta simetría de la molécula de  $C_{60}$  los eigenvectores son, en general, difíciles de visualizar. En el apéndice D de presentan los gráficos para los modos vibracionales. Además se presenta en un video adjunto a esta tesis, algunas animaciones de los mismos. A continuación se describen algunos de los modos normales de vibración mas representativos:

El modo  $A_g(1)$  completamente simétrico es llamado modo de *respiración*, en el cual cada átomo de carbono se mueve en dirección radial desde el centro de la molécula. El modo  $A_g(2)$  es llamado *pentagonal pinch* (que estrecha al pentágono), en el cual los dos distintos enlaces son modulados de tal manera que el área de las caras pentagonales crece y decrece.

El modo simple  $A_u$  involucra rotaciones de cada cara pentagonal alrededor del eje que pasa a través de su centro y va hacia el centro de la molécula. Como resultado de esto todos los enlaces que separan

RI	NT <sup>[117]</sup>	E <sup>[42]</sup>	GB <sup>[43]</sup>	Q <sup>[38]</sup>	A <sup>[44]</sup>	W <sup>[45]</sup>	D <sup>[37]</sup>	N <sup>[46]</sup>
$A_g$	540	498	495	478	537	484	499	513
	1417	1470	1504	1499	1680	1529	1525	1442
$T_{1g}$	608	502		580		566	579	597
	963	976		788		825	830	975
	1322	1358		1252		1292	1318	1398
$T_{2g}$	573	566		547		550	551	637
	784	865		610		771	804	834
	899	914		770		795	839	890
	1330	1360		1316		1360	1393	1470
$G_g$	519	486		486		484	484	476
	668	621		571		514	573	614
	787	806		759		713	788	770
	1091	1076		1087		1117	1122	1158
	1371	1356		1296		1326	1347	1450
	1574	1524		1505		1528	1548	1585
$H_g$	263	273	259	258	249	263	261	258
	467	432	425	439	413	432	431	440
	739	711	711	727	681	713	727	691
	829	775	783	767	845	778	788	801
	1168	1101	1120	1093	1209	1111	1128	1154
	1214	1251	1281	1244	1453	1282	1297	1265
	1422	1426	1450	1443	1624	1469	1475	1465
	1636	1578	1578	1576	1726	1598	1618	1644

Tabla 1.7: El espectro del  $C_{60}$  (modos *gerade*) en  $\text{cm}^{-1}$ . En la primera columna se da la clasificación de los estados. Los resultados de nuestro trabajo [117] se dan en la segunda columna. La tercera columna contiene los resultados experimentales. Las siguientes columnas contienen los resultados teóricos de otros autores dentro de diferentes aproximaciones (ver texto).

caras hexagonales rotan pero no cambian de longitud a primer orden en la amplitud de vibración. Todas las caras pentagonales giran en fase. Ya que varias longitudes de enlace permanecen casi iguales, éste no deberá ser un modo de alta frecuencia.

RI	NT <sup>[117]</sup>	E <sup>[42]</sup>	GB <sup>[43]</sup>	Q <sup>[38]</sup>	A <sup>[44]</sup>	W <sup>[45]</sup>	D <sup>[37]</sup>	N <sup>[46]</sup>
$A_u$	1176	1143		850		947	972	1206
$T_{1u}$	556	526	527	547	494	533	535	544
	628	576	586	570	643	548	591	637
	1173	1183	1218	1176	1358	1214	1224	1212
	1400	1429	1462	1461	1641	1485	1486	1437
$T_{2u}$	368	356		342		344	342	350
	727	680		738		717	726	690
	1011	1026		962		987	996	999
	1188	1201		1185		1227	1234	1241
	1557	1576		1539		1558	1571	1558
$G_u$	378	400		356		356	350	358
	802	760		683		752	762	816
	856	924		742		784	830	832
	1000	970		957		977	984	1007
	1294	1310		1298		1339	1359	1401
	1481	1446		1440		1467	1480	1546
$H_u$	454	342		404		396	401	403
	563	563		539		534	541	531
	735	696		657		663	671	724
	822	801		737		742	762	812
	1237	1117		1205		1230	1248	1269
	1389	1385		1320		1360	1389	1469
	1636	1559		1565		1588	1611	1646

Tabla 1.8: Idem Tabla 1.7 (modos *ungerade*).

Los modos  $H_g$ , cada uno con degeneración cinco, se distinguen por la retención de un eje de simetría de orden cinco. El modo *squash* (este modo es similar al rebote de una pelota de squash), en el cual



pictóricamente la molécula de  $C_{60}$  es puesta boca abajo sobre una superficie con una cara pentagonal, y entonces es rebotado desde arriba sobre la cara pentagonal opuesta, es un modo  $H_g$  de baja frecuencia (ver el modo  $H_g(1)$  en el apéndice D).

Los cuatro modos  $T_{1u}$ , activos infrarrojos, cada uno tiene tres patrones con simetría característica de la representación vectorial  $(x,y,z)$ . Existe una tendencia de los modos moléculares de mas baja frecuencia a tener desplazamientos de caracter radial y los de alta frecuencia tangencial. Los desplazamientos tangenciales requieren de mayor energía, ya que las constantes de fuerza mayores son las que corresponden a interacciones en la superficie  $\phi_t$  como se aprecia en la Fig 1.4, siendo siempre menores las normales a la superficie  $\phi_{t_1}$  y  $\phi_{t_2}$ .

## 1.5 Efecto isotópico

El carbono tiene dos isótopos estables cuyas diferencias principales se presentan en la Tabla 1.8.

Isótopo	Abundancia natural	Peso molecular (a.m.u.)	Espín nuclear
$^{12}\text{C}$	98.892%	12.011	0
$^{13}\text{C}$	1.108%	13.002	$\frac{1}{2}$

Tabla 1.9: Diferencias entre las propiedades de los isótopos de  $^{12}\text{C}$  y  $^{13}\text{C}$ .

Por su espín nuclear el isótopo  $^{13}\text{C}$  ha sido aprovechado en los experimentos NMR (resonancia magnética nuclear) realizados en fullerenos, los cuales como a sido mencionado en la sección 1.1, son fundamentales para determinar su estructura, encontrándose con estos experimentos tanto la geometría de los fullerenos, como las diferentes longitudes de enlace C-C.

La existencia de uno o dos isótopos de  $^{13}\text{C}$  en la molécula de  $C_{60}$  tiene consecuencias importantes:

- Una disminución importante de la simetría molecular, como se aprecia en la tabla 1.10, lo cual provoca una disminución impor-

tante del número de frecuencias degeneradas. Incluso ya con dos o mas isótopos no hay degeneración de estados y cada modo es tanto activo IR como activo Raman. Sin embargo, las intensidades de estos modos no cambian apreciablemente bajo la adición de isótopos de  $^{13}\text{C}$ .

- Existe un corrimiento hacia menores frecuencias en los picos del espectro vibracional, el cual es a primer orden [48]:

$$\frac{\omega(x)^2}{\omega(0)^2} = 1 - \frac{x}{720} \quad (1.6)$$

donde  $x$  es el número de átomos de  $^{13}\text{C}$  en el fullereno. Este corrimiento es debido a la dependencia en la frecuencia como  $\sqrt{\frac{k}{m}}$  en la aproximación armónica, donde  $k$  es la constante de fuerza y  $m$  la masa atómica. Además se ha tomado a la masa atómica del  $^{12}\text{C}_{60}$  como de 720 u.a.

En esta sección estudiaremos el efecto isotópico aprovechando la matriz de constantes de fuerza que ya hemos calculado y diagonalizando la matriz dinámica, para cuando existan uno y dos isótopos de  $^{13}\text{C}$ , encontrando así los corrimientos en el espectro. Se hace una clasificación de los estados vibracionales de la molécula con un isótopo.

### 1.5.1 Análisis del espectro vibracional

Como mencionamos anteriormente, utilizaremos las constantes de fuerza de la Fig. 1.4 para construir la matriz dinámica, haciendo las sustituciones en las masas correspondientes, cuando se hace el cálculo con

Molécula	Grupo de simetría
$\text{C}_{60}$	$I_h$
$^{13}\text{C}^{12}\text{C}_{59}$	$C_{1h}$
$^{13}\text{C}_2^{12}\text{C}_{58}$	$C_1$

Tabla 1.10: Simetría de la molécula de  $\text{C}_{60}$  con uno y dos isótopos.

uno o dos isótopos de  $^{13}\text{C}$ . En el caso de dos isótopos existen muchas posibles posiciones de los dos isótopos distintos, pero la diferencia no se manifiesta notablemente en el espectro final.

Como hemos mencionado en el caso de una sustitución simple la nueva simetría de la molécula será  $C_{1h}$  (cuyos elementos son la reflexión  $\sigma_h$  en un plano que pasa a través del isótopo y el enlace doble perpendicular al eje principal de rotación  $C_1$ , la identidad, el cual cruza también por la mitad del enlace doble opuesto). Una vez que se obtiene el espectro vibracional, procedemos a clasificarlo con el método del apéndice C. En este caso basta realizar un sola operación, para dar la clasificación completa ya que la tabla de caracteres del grupo es muy simple (Tabla 1.11); como vemos basta aplicar la operación de reflexión para clasificar completamente los modos.

La teoría de grupos predice además cómo deberá ser la reducción de las RI del grupo  $I_h$  en el grupo  $C_{1h}$  y las mostramos en la Tabla 1.12.

En las Tabla 1.13 y 1.14 se muestran los corrimientos y el desdoblamiento de los modos vibracionales. Una cuestión a destacar es que, a pesar de que la teoría de grupos en principio predice que todos los modos deberán ser no degenerados, se observa una degeneración persistente en ciertos modos la cual es accidental y se indica con la abreviatura MIX en las tablas. Estos modos por lo general provienen de modos de alta degeneración en la molécula (tipo G y H). La amplitud de vibración del isótopo en esos modos es nula, produciendo en esta forma una mayor simetría, la cual da lugar a la degeneración accidental doble que nosotros observamos. La frecuencia de estos modos es la misma que la de la molécula sin isótopo. Es decir no hay corrimiento en estos modos, prediciendo que son insensibles a la presencia del isótopo. Por otro lado en el caso de dos isótopos el rompimiento de la degeneración es total, ya que el grupo es  $C_1$ . En las Tablas 1.13 y 1.14,

R	E	$\sigma_h$
$A_1$	1	1
$A_2$	1	-1

Tabla 1.11: Tabla de caracteres del grupo  $C_{1h}$ .

Modos	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>
A <sub>g</sub>	1	0
T <sub>1g</sub>	1	2
T <sub>2g</sub>	1	2
G <sub>g</sub>	2	2
H <sub>g</sub>	3	2
A <sub>u</sub>	0	1
T <sub>1u</sub>	2	1
T <sub>2u</sub>	2	1
G <sub>u</sub>	2	2
H <sub>u</sub>	2	3

Tabla 1.12: Reducción de las representaciones irreducibles del grupo I<sub>h</sub> en el grupo C<sub>1h</sub>.

podemos observar que incluso la degeneración accidental se rompe.

Podemos comparar los corrimientos obtenidos con los experimentos de Guha et. al. [48], para el modo 2A<sub>g</sub>. En dicho experimento se obtienen frecuencias de 1471, 1470 y 1469 cm<sup>-1</sup> para las moléculas de <sup>12</sup>C<sub>60</sub>, <sup>13</sup>C<sub>1</sub> <sup>12</sup>C<sub>59</sub> y <sup>13</sup>C<sub>2</sub> <sup>12</sup>C<sub>58</sub> respectivamente, mientras que de nuestro cálculo se obtienen 1416.8, 1415.4 y 1414 cm<sup>-1</sup>, dando diferencias porcentuales del 3.7% aproximadamente y corrimientos de 1.4 cm<sup>-1</sup>, contra el corrimiento de 1cm<sup>-1</sup> estimado de las mediciones experimentales del espectro Raman. Este resultado es satisfactorio y le da confianza a nuestro cálculo.

También comparamos con el modelo, mencionado en la introducción de esta sección, que calcula los corrimientos para todo el espectro, suponiendo que depende únicamente de la  $\sqrt{\frac{k}{m}}$ . Obviamente este modelo no predecirá detalles finos como la degeneración accidental encontrada, ni siquiera el rompimiento de simetría obtenido, solo expresará el corrimiento de las frecuencias de la molécula de C<sub>60</sub>, como si no hubiera un rompimiento en la simetría. Nosotros comparamos con el máximo corrimiento calculado (Ver Tablas 1.15 y 1.16). Como podemos ver hay algunas pequeñas discrepancias entre las frecuencias calculadas con los cambios isotópicos en la matriz dinámica y la que provienen de incluir

$^{13}C_1$	RI	$^{13}C_2$	$^{13}C_1$	RI	$^{13}C_2$	$^{13}C_1$	RI	$^{13}C_2$
262.67	A <sub>1</sub>	262.15	556.19	A <sub>1</sub>	556.17	738.74	A <sub>2</sub>	738.66
263.19	A <sub>2</sub>	262.92	561.93	A <sub>1</sub>	561.77	738.76	MIX	738.73
263.20	A <sub>1</sub>	263.08	563.43	A <sub>1</sub>	562.11	738.76	MIX	738.75
263.33	MIX	263.31	563.51	A <sub>2</sub>	563.37	781.77	A <sub>1</sub>	779.66
263.33	MIX	263.32	563.53	A <sub>2</sub>	563.48	784.11	A <sub>2</sub>	783.74
367.32	A <sub>1</sub>	366.60	563.53	A <sub>2</sub>	563.53	784.13	A <sub>2</sub>	784.11
368.03	A <sub>1</sub>	367.93	572.03	A <sub>1</sub>	571.86	785.62	A <sub>1</sub>	785.44
368.07	A <sub>2</sub>	368.05	572.86	A <sub>2</sub>	572.21	786.66	A <sub>2</sub>	785.93
376.81	A <sub>1</sub>	376.54	572.90	A <sub>2</sub>	572.86	786.72	A <sub>1</sub>	786.69
377.57	A <sub>2</sub>	376.86	606.75	A <sub>2</sub>	605.66	786.73	A <sub>2</sub>	786.71
377.70	MIX	377.69	608.01	A <sub>1</sub>	607.84	800.31	A <sub>1</sub>	799.47
377.70	MIX	377.69	608.03	A <sub>2</sub>	607.99	801.88	A <sub>2</sub>	801.36
453.61	A <sub>2</sub>	452.84	627.42	A <sub>1</sub>	626.76	801.92	A <sub>1</sub>	801.89
454.01	A <sub>1</sub>	453.50	628.02	A <sub>2</sub>	627.77	801.93	A <sub>2</sub>	801.92
454.58	A <sub>1</sub>	454.32	628.05	A <sub>1</sub>	627.82	820.22	A <sub>2</sub>	818.73
454.60	A <sub>2</sub>	454.57	666.47	A <sub>1</sub>	666.02	820.41	A <sub>1</sub>	820.32
454.60	A <sub>2</sub>	454.58	667.38	A <sub>2</sub>	666.18	821.72	A <sub>1</sub>	820.49
465.70	A <sub>1</sub>	464.96	667.84	A <sub>1</sub>	667.67	821.82	A <sub>2</sub>	821.72
467.18	A <sub>1</sub>	466.36	667.86	A <sub>2</sub>	667.81	821.82	A <sub>2</sub>	821.75
467.21	A <sub>2</sub>	467.16	724.82	A <sub>1</sub>	721.49	828.24	A <sub>2</sub>	827.46
467.26	MIX	467.21	727.04	A <sub>1</sub>	726.58	828.59	A <sub>1</sub>	827.79
467.26	MIX	467.26	727.04	A <sub>2</sub>	727.01	828.70	A <sub>1</sub>	828.06
517.72	A <sub>1</sub>	517.52	732.65	A <sub>1</sub>	731.33	829.31	MIX	829.12
519.12	A <sub>2</sub>	517.85	734.28	A <sub>2</sub>	733.83	829.31	MIX	829.24
519.18	A <sub>1</sub>	519.15	734.63	A <sub>1</sub>	734.18	854.72	A <sub>1</sub>	853.47
519.18	A <sub>2</sub>	519.17	734.81	A <sub>2</sub>	734.62	855.95	A <sub>2</sub>	855.22
539.70	A <sub>1</sub>	539.29	734.81	A <sub>2</sub>	734.68	856.35	A <sub>1</sub>	856.20
554.79	A <sub>1</sub>	554.31	737.40	A <sub>1</sub>	737.05	856.43	A <sub>2</sub>	856.32
556.18	A <sub>2</sub>	555.27	738.69	A <sub>1</sub>	738.23	897.84	A <sub>1</sub>	896.74

Tabla 1.13: Clasificación de los modos vibracionales para los isotopómeros  $^{13}C^{12}C_{59}$  y  $^{13}C_2^{12}C_{58}$ .

$^{13}\text{C}_1$	RI	$^{13}\text{C}_2$	$^{13}\text{C}_1$	RI	$^{13}\text{C}_2$	$^{13}\text{C}_1$	RI	$^{13}\text{C}_2$
898.86	A <sub>2</sub>	898.45	1212.81	A <sub>1</sub>	1212.64	1400.17	A <sub>1</sub>	1399.94
899.26	A <sub>2</sub>	899.08	1213.99	A <sub>1</sub>	1212.88	1400.18	A <sub>2</sub>	1400.16
961.20	A <sub>2</sub>	959.87	1214.02	MIX	1213.60	1415.44	A <sub>1</sub>	1413.97
962.21	A <sub>1</sub>	961.91	1214.02	MIX	1214.02	1419.58	A <sub>1</sub>	1419.12
962.76	A <sub>2</sub>	962.41	1234.21	A <sub>2</sub>	1232.52	1421.21	A <sub>2</sub>	1420.53
997.39	A <sub>2</sub>	996.58	1236.50	A <sub>1</sub>	1235.32	1421.96	A <sub>1</sub>	1420.90
999.21	A <sub>1</sub>	997.32	1237.15	A <sub>1</sub>	1237.03	1421.99	MIX	1421.71
999.64	A <sub>1</sub>	999.49	1237.16	A <sub>2</sub>	1237.07	1421.99	MIX	1421.96
999.71	A <sub>2</sub>	999.55	1237.16	A <sub>2</sub>	1237.16	1479.49	A <sub>1</sub>	1478.16
1010.14	A <sub>1</sub>	1009.34	1292.20	A <sub>1</sub>	1291.10	1479.85	A <sub>2</sub>	1478.88
1010.24	A <sub>2</sub>	1009.63	1293.07	A <sub>2</sub>	1291.48	1481.42	A <sub>1</sub>	1480.40
1010.95	A <sub>1</sub>	1010.43	1294.45	A <sub>1</sub>	1293.39	1481.42	A <sub>2</sub>	1481.38
1088.22	A <sub>2</sub>	1086.17	1294.46	A <sub>2</sub>	1294.34	1553.68	A <sub>1</sub>	1552.66
1090.96	A <sub>1</sub>	1089.88	1319.76	A <sub>2</sub>	1318.28	1557.06	A <sub>1</sub>	1554.52
1091.13	MIX	1091.07	1321.21	A <sub>1</sub>	1319.70	1557.07	A <sub>2</sub>	1557.06
1091.13	MIX	1091.10	1321.94	A <sub>2</sub>	1321.75	1571.28	A <sub>1</sub>	1570.38
1164.99	A <sub>1</sub>	1162.64	1328.84	A <sub>2</sub>	1327.62	1572.38	A <sub>2</sub>	1570.75
1166.38	A <sub>2</sub>	1164.63	1329.87	A <sub>1</sub>	1329.18	1573.58	A <sub>1</sub>	1572.88
1168.29	A <sub>1</sub>	1167.06	1330.41	A <sub>2</sub>	1330.27	1573.59	A <sub>2</sub>	1573.30
1168.42	MIX	1167.26	1368.52	A <sub>1</sub>	1366.75	1628.74	A <sub>1</sub>	1625.01
1168.42	MIX	1168.41	1369.75	A <sub>2</sub>	1369.35	1634.56	A <sub>2</sub>	1630.80
1172.25	A <sub>2</sub>	1171.72	1371.12	A <sub>1</sub>	1369.75	1635.93	A <sub>1</sub>	1635.40
1172.48	A <sub>1</sub>	1171.78	1371.18	A <sub>2</sub>	1370.88	1635.93	MIX	1635.59
1173.36	A <sub>1</sub>	1173.22	1386.48	A <sub>2</sub>	1385.22	1635.93	MIX	1635.93
1175.90	A <sub>2</sub>	1175.54	1387.07	A <sub>1</sub>	1385.31	1636.18	A <sub>2</sub>	1636.11
1186.74	A <sub>2</sub>	1185.26	1388.92	A <sub>1</sub>	1387.85	1636.20	A <sub>1</sub>	1636.18
1186.76	A <sub>1</sub>	1186.54	1388.96	A <sub>2</sub>	1388.92	1636.43	MIX	1636.22
1187.83	A <sub>1</sub>	1186.98	1388.96	A <sub>2</sub>	1388.95	1636.43	MIX	1636.37
1211.15	A <sub>2</sub>	1208.42	1397.57	A <sub>1</sub>	1394.12	1636.43	A <sub>2</sub>	1636.43

Tabla 1.14: Continuación de Tabla 1.13.

RI	$^{12}C_{60}$	$^{13}C_1$	Modelo	$^{13}C_2$	Modelo
1H <sub>g</sub>	263.33	262.67	263.15	262.15	262.96
1T <sub>2u</sub>	368.09	367.32	367.83	366.60	367.58
1G <sub>u</sub>	377.70	376.81	377.44	376.54	377.17
1H <sub>u</sub>	454.60	453.61	454.29	452.84	453.97
2H <sub>g</sub>	467.26	465.70	466.93	464.96	466.61
1G <sub>g</sub>	519.18	517.72	518.82	517.52	518.46
1A <sub>g</sub>	540.11	539.70	539.73	539.29	539.36
1T <sub>1u</sub>	556.20	554.79	555.81	554.31	555.43
2H <sub>u</sub>	563.53	561.93	563.14	561.77	562.75
1T <sub>2g</sub>	572.90	572.03	572.50	571.86	572.10
1T <sub>1g</sub>	608.03	606.75	607.61	605.66	607.18
2T <sub>1u</sub>	628.25	627.42	627.81	626.76	627.38
2G <sub>g</sub>	667.86	666.47	667.39	666.02	666.93
2T <sub>2u</sub>	727.07	724.82	726.56	721.49	726.06
3H <sub>u</sub>	734.81	732.65	734.30	731.33	733.79

Tabla 1.15: Comparación de frecuencias para las moléculas de  $^{12}C_{60}$ ,  $^{13}C_1$   $^{12}C_{59}$  y  $^{13}C_2$   $^{12}C_{58}$ , obtenidas de nuestro cálculo y del modelo mencionado en el texto.

solo una constante de fuerza de tipo *bond stretching* a primeros vecinos. Esto indica que es necesario tomar mas términos en el potencial armónico que incluyan a las constantes de tipo *bond bending* y hacerlo a mas capas de vecinos.

### 1.5.2 Implicaciones del efecto isotópico.

Poco después de que se demostró cual era la estructura de las moléculas de  $C_{60}$ , una de las aplicaciones que sobresalió para los fullerenos, fue encapsular elementos o moléculas en su interior. En los experimentos pioneros (1985), se observaron picos relacionados al lantano en el espectro de masas de material expulsado por vaporización láser de un blanco de grafito impregnado con lantano. Así se descubrieron las moléculas de  $La@C_{60}$  y  $La_2@C_{60}$ . Sin embargo, solo se pueden preparar en esta

RI	$^{12}\text{C}_{60}$	$^{13}\text{C}_1$	Modelo	$^{13}\text{C}_2$	Modelo
3H <sub>g</sub>	738.76	737.40	738.24	737.05	737.73
2T <sub>2g</sub>	784.13	781.77	783.58	779.66	783.04
3G <sub>g</sub>	786.73	785.62	786.19	785.44	785.64
2G <sub>u</sub>	801.93	800.31	801.38	799.47	800.82
4H <sub>u</sub>	821.82	820.22	821.25	818.73	820.68
4H <sub>g</sub>	829.31	828.24	828.73	827.46	828.16
3G <sub>u</sub>	856.43	854.72	855.84	853.47	855.24
3T <sub>2g</sub>	899.26	897.84	898.63	896.74	898.01
2T <sub>1g</sub>	962.76	961.20	962.09	959.87	961.42
4G <sub>u</sub>	999.71	997.39	999.01	996.58	998.32
3T <sub>2u</sub>	1011.08	1010.14	1010.37	1009.34	1009.67
4G <sub>g</sub>	1091.13	1088.22	1090.37	1086.17	1089.61
5H <sub>g</sub>	1168.42	1164.99	1167.60	1162.64	1166.79
3T <sub>1u</sub>	1173.36	1172.25	1172.54	1171.72	1171.73
1A <sub>u</sub>	1176.46	1175.90	1175.65	1175.54	1174.83
4T <sub>2u</sub>	1187.83	1186.74	1187.01	1185.26	1186.18
6H <sub>g</sub>	1214.02	1211.15	1213.17	1208.42	1212.33
5H <sub>u</sub>	1237.16	1234.21	1236.30	1232.52	1235.44
5G <sub>u</sub>	1294.46	1292.20	1293.57	1291.10	1292.67
3T <sub>1g</sub>	1321.94	1319.76	1321.02	1318.28	1320.10
4T <sub>2g</sub>	1330.41	1328.84	1329.48	1327.62	1328.56
5G <sub>g</sub>	1371.18	1368.52	1370.23	1366.75	1369.28
6H <sub>u</sub>	1388.96	1386.48	1388.00	1385.22	1387.03
4T <sub>1u</sub>	1400.19	1397.57	1399.22	1394.12	1398.24
2A <sub>g</sub>	1416.79	1415.44	1415.81	1413.97	1414.82
7H <sub>g</sub>	1421.99	1419.58	1421.00	1419.12	1420.01
6G <sub>u</sub>	1481.42	1479.49	1480.39	1478.16	1479.36
5T <sub>2u</sub>	1557.07	1553.68	1555.99	1552.66	1554.90
6G <sub>g</sub>	1573.59	1571.28	1572.49	1570.38	1571.40
7H <sub>u</sub>	1635.93	1628.74	1634.80	1625.01	1633.66
8H <sub>g</sub>	1636.43	1636.18	1635.29	1636.11	1634.16

Tabla 1.16: Continuación de Tabla 1.15.



forma cantidades minúsculas. En los años 1991-1992, se descubrió que podían obtenerse cantidades del orden de miligramos de endofullerenos conteniendo metales. Esto se realizó por vaporización láser [49] y de arco [20] de compuestos metal-grafito en una atmósfera de gases raros (He o Ar). Las moléculas de endofullerenos sintetizadas contienen átomos de tierras raras y metales de transición, aunque también se han introducido algunos metales alcalinos y de otras especies (ver Dresselhaus [16] para una extensa bibliografía p. 132,133.).

También se han introducido He o Ne dentro de la jaula de  $C_{60}$ , a través de vaporización de arco de electrodos de grafito en la presencia de esos gases raros [50].

Otro mecanismo de creación de endofullerenos es la fotofragmentación, mediante la cual se ha podido sintetizar moléculas como  $K@C_{60}$ ,  $Cs@C_{60}$  y  $Rb@C_{60}$ , entre otras [51].

Se ha propuesto que en una molécula de  $C_{60}$  conteniendo dos clases de isótopos, uno puede selectivamente excitar uno de ellos para crear huecos temporales en la estructura de la molécula e inducir la producción de endofullerenos [52]. La magnitud de los huecos, es factible de ser medida por NMR. En ese sentido, es de fundamental importancia la visualización de los modos para ver cuales son factibles de ser excitados y abrir dichos huecos.

Al hacer una revisión de los modos, encontramos que estos modos localizados existen tanto para uno como para dos isótopos, y vemos la posibilidad de que al ser excitados permitan la introducción de átomos o moléculas en su cavidad interior para crear endofullerenos. Algunos ejemplos de dichos modos se presentan en la Fig. 1.5 y 1.6, para uno y dos isótopos respectivamente. En el caso de dos isótopos tomamos el caso en que estos son primeros vecinos, porque creemos que se magnifica el evento. Es importante notar que los modos encontrados estuvieron siempre alrededor de los  $730\text{ cm}^{-1}$  y es donde creemos que la presencia del isótopo es notable. Además en el caso de un isótopo son modos del tipo  $A_1$  es decir del tipo simétrico ante la reflexión. Y es lógico, ya que el plano de reflexión pasa por el isótopo, y el crecimiento de la amplitud de estos modos es en ese mismo plano.

Parte del material presentado en esta sección lo resumimos en el artículo intitulado *Normal modes of vibration of the  $C_{60}$  isotopomers  $^{12}C_{59}^{13}C$  and  $^{12}C_{58}^{13}C_2$*  [117].

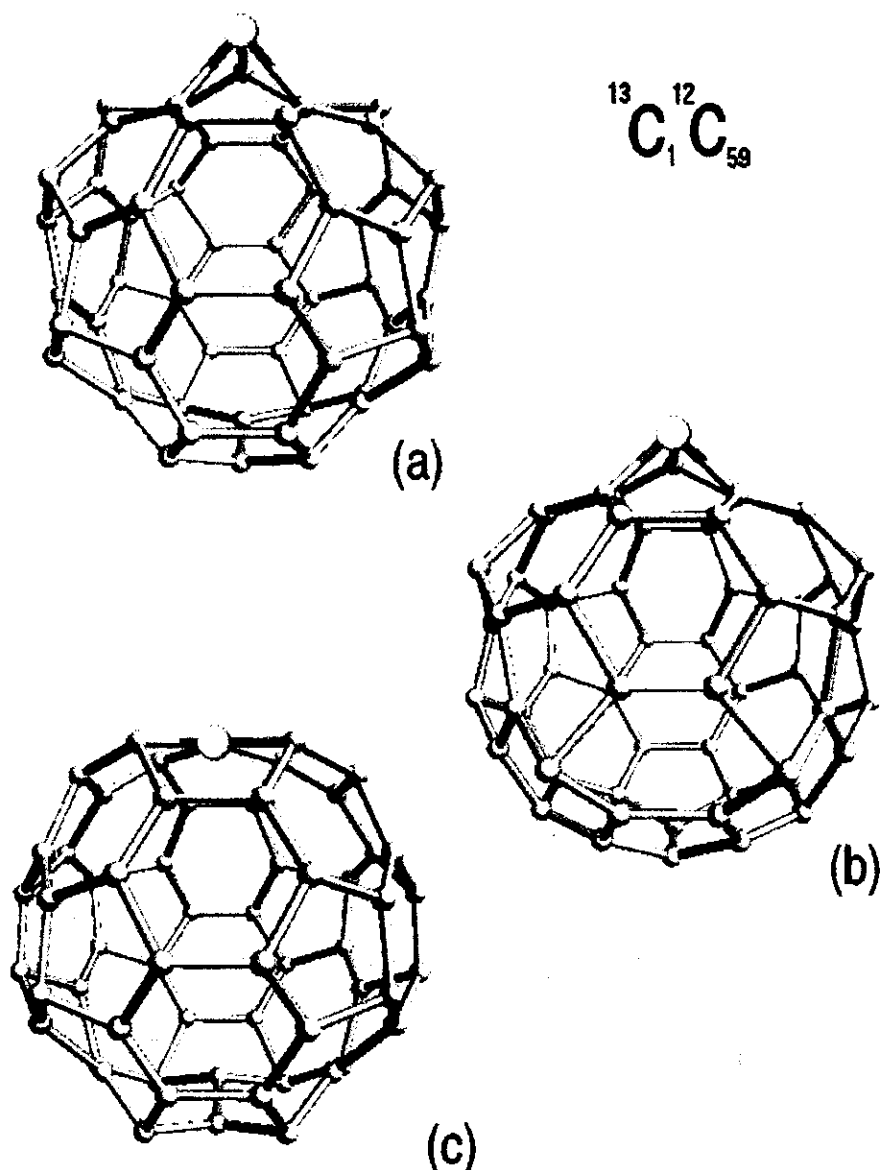


Figura 1.5: Amplitudes de vibración para los modos con frecuencias: (a)  $724.82\text{ cm}^{-1}$  ( $T_{2u}(2)$ ), (b)  $732.65\text{ cm}^{-1}$  ( $H_u(3)$ ) y (c)  $737.4\text{ cm}^{-1}$  ( $H_g(3)$ ), en  $^{12}\text{C}_{60}$ , después de agregar un isótopo de  $^{13}\text{C}$ .

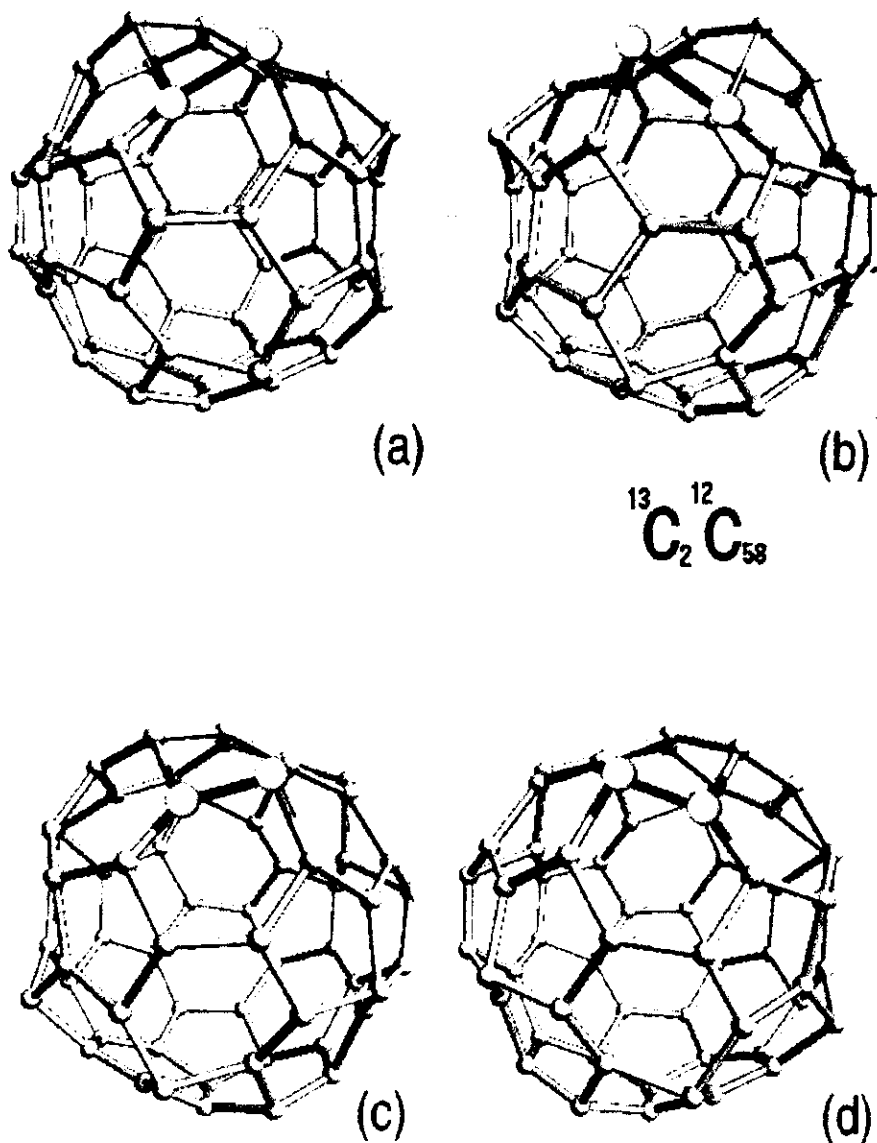


Figura 1.6: Amplitudes de vibración para los modos con dos frecuencias particulares, en dos distintos tiempos: Las figuras (a) y (b) corresponden al modo  $721.49 \text{ cm}^{-1}$  ( $T_{2u}(2)$ ) y c) y d) al modo  $732.65 \text{ cm}^{-1}$  ( $H_u(3)$ ) en  $^{12}C_{60}$ , después de agregar dos isótopos de  $^{13}C$ .

# Capítulo 2

## Fullerita $C_{60}$ .

El objetivo de este capítulo, es el estudio de las propiedades del sólido  $C_{60}$ , en un modelo que toma en cuenta los cálculos de primeros principios para la molécula aislada realizados en el capítulo anterior (aprovechando que se trata de un sólido molecular con interacciones intramoleculares covalentes e intermoleculares tipo van der Waals) más el ingrediente adicional de las constantes de fuerza intermoleculares calculadas en un modelo de cúmulos para primeros vecinos en la fase ordenada (esta fase ocurre por debajo de una temperatura  $T_0=261.4$  K).

En principio, existe una separación muy marcada entre las contribuciones intermoleculares e intramoleculares en la densidad de estados fonónica de  $C_{60}$  sólido, lo que nos permite aplicar el principio de superposición después de hacer los cálculos en forma independiente.

En la sección 2.1 se hace una breve exposición de las estructuras de la fullerita antes y después de la transición de fase de orden orientacional a 261.4 K. A partir de esta sección enfocamos el resto del capítulo al estudio de la fase ordenada, ya que la fase de alta temperatura solo puede estudiarse con modelos dinámicos porque en esta fase las moléculas están rotando continuamente. Comenzamos en la sección 2.2 con un estudio de teoría de grupos de las propiedades esperadas en los modos vibracionales debido a la disminución de la simetría  $I_h$  al colocarse en un campo cúbico. Estudiamos ambos, las representaciones irreducibles de los modos intermoleculares, así como los desdoblamientos de los modos intramoleculares de  $I_h$  a  $T_h$ .

En la sección 2.3, planteamos nuestro modelo para la fase ordenada,

comenzando con la exposición de otros modelos existentes, para después explicar la justificación y validez del estudio de cúmulos en la estructura ordenada, así como los resultados obtenidos para las constantes de fuerza calculadas como las segundas derivadas de la energía, en función de la orientación de la molécula. Además incluimos un estudio de la dispersión fonónica en la primera zona de Brillouin y una clasificación de los modos intramoleculares en el punto  $\Gamma$ , comparados con los experimentos de dispersión inelástica de neutrones. En la sección 2.4 hacemos un cálculo de la densidad de estados y el calor específico como función de la temperatura y lo comparamos con el experimento y otro cálculo basado en dinámica molecular.

## 2.1 Estructura

En esta sección presentaremos la estructura del sólido  $C_{60}$ , incluyendo su estructura a temperatura ambiente y a bajas temperaturas.

El sólido de  $C_{60}$  posee una estructura cúbica con una constante de red de 14.17 Å y una distancia a primeros vecinos  $C_{60}-C_{60}$  de 10.02 Å [53].

En la Fig. 2.1 se muestra un diagrama de fase propuesto para  $C_{60}$  [54]. Primero describiremos la estructura cristalina de  $C_{60}$  a temperatura ambiente, para después pasar a la fase de bajas temperaturas.

### 2.1.1 Estructura a temperatura ambiente.

A temperatura ambiente, las moléculas de  $C_{60}$  en el sólido se reorientan aleatoriamente en forma isotrópica y no correlacionada sobre un continuo de orientaciones semejanado a las rotaciones libres de una esfera (lo cual se ha demostrado por experimentos de resonancia magnética nuclear (NMR)[55, 56]). Los centros moleculares forman una red fcc (cúbica centrada en las caras) con una molécula de  $C_{60}$  por celda unitaria primitiva fcc (o cuatro moléculas por celda unitaria cúbica simple). A una temperatura de 283 K el tiempo de reorientación de las moléculas en el sólido es de aproximadamente  $9.1 \times 10^{-12}$  s, solo tres veces mayor que el de rotación libre [56] y por lo tanto no se puede hablar de un orden orientacional.

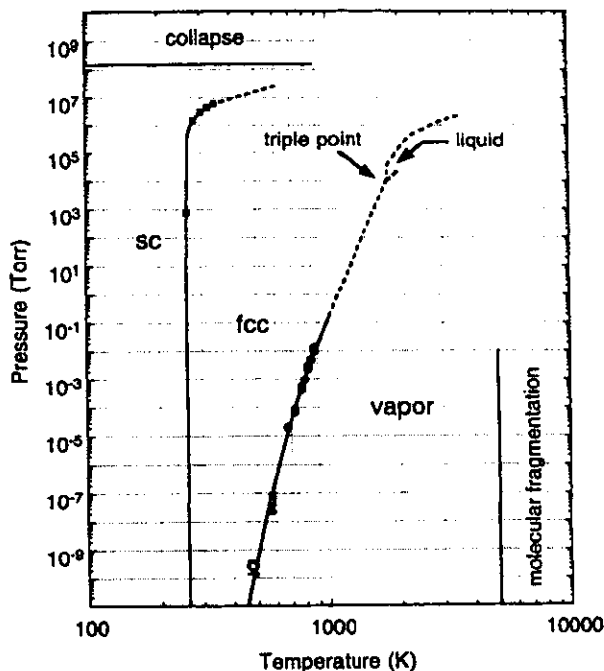


Figura 2.1: Diagrama de fase para el C<sub>60</sub>. Ref. Poirier et al [54].

Entonces el grupo espacial adecuado para la estructura a temperatura ambiente es  $O_h^5$ . Esta simetría ha sido establecida directamente por difracción de rayos X y difracción de neutrones [57, 58, 59, 21]. Esta estructura cristalina persiste al bajar la temperatura hasta aproximadamente 260 K, donde ocurre una transición a una fase cúbica simple (sc)(ver Fig. 2.1).

Las longitudes de los enlaces C–C en la fase sólida no cambian sustancialmente con la temperatura. Damay y Leclercq [60] midieron las longitudes de los enlaces y el radio molecular con una precisión de  $10^{-3}$  Å mediante experimentos de difracción de neutrones en un intervalo de temperaturas de 4 a 295 K. Miden que el radio varía solo unas milésimas de Å, mientras que las diferencias  $l_s - l_d$  entre el enlace sencillo y doble varían desde 0.079 Å a 4 K, hasta 0.062 Å a

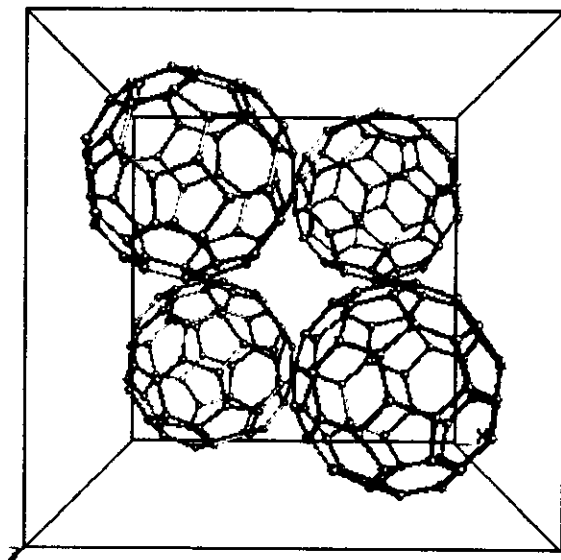


Figura 2.2: Estructura de baja temperatura cúbica simple del sólido  $C_{60}$ .

temperatura ambiente. El enlace sencillo se elonga y el doble se acorta conforme baja la temperatura, pero el radio permanece constante. La interpretación a estos resultados contradictorios dada por los autores es que cualquier error cometido en la medición de un enlace se compensa por un error en el enlace opuesto.

### 2.1.2 Fase de baja temperatura

La estructura bajo  $T_0 = 261.4$  K es una estructura cúbica simple (sc) cuyo grupo espacial es  $T_h^6$  (ver Fig. 2.2), con una constante de red  $a_0 = 14.17$  Å y donde las cuatro moléculas de la estructura fcc dejan de ser equivalentes; por lo tanto pasamos a una estructura ordenada. Desde el punto de vista físico, la reducción de la simetría cristalina, cuando la temperatura baja de  $T_0$ , es debida a que se fija una dirección específica [111] a cada una de las cuatro moléculas dentro de la celda unitaria (ver

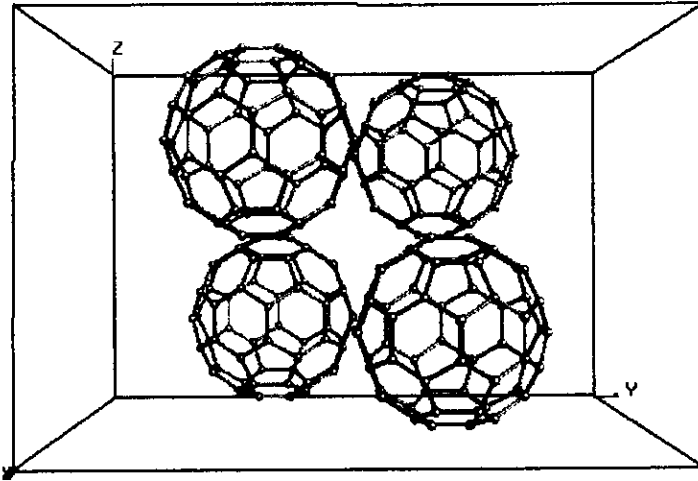


Figura 2.3: Orientación estándar del sólido  $C_{60}$ .

Fig. 2.4). En resumen, los grados de libertad rotacional son reducidos de esencialmente rotaciones aleatorias no correlacionadas a rotaciones alrededor de un eje de tercer orden específico. Esta reducción en los grados de libertad es la causa de la transición de fase a  $T_0$  y provoca que cambien las propiedades físicas del  $C_{60}$  en su estado cristalino.

La existencia de la transición de fase antes mencionada está sustentada por las anomalías medidas en algunas propiedades, tales como difracción de rayos X [61], calor específico [62, 63, 64], NMR [65, 19, 55, 18, 20], dispersión inelástica de neutrones [66, 67, 68, 69], velocidad del sonido y atenuación ultrasónica [70, 71], propiedades elásticas [72], espectroscopía Raman [73, 74, 75] conductividad térmica [76] y el coeficiente térmico de expansión de la red. [57, 77].

## 2.2 Orden orientacional.

En esta sección presentaremos las propiedades estructurales del  $C_{60}$  cristalino en su fase ordenada. En la sección 2.2.3 haremos un estudio de teoría de grupos para dicha fase.



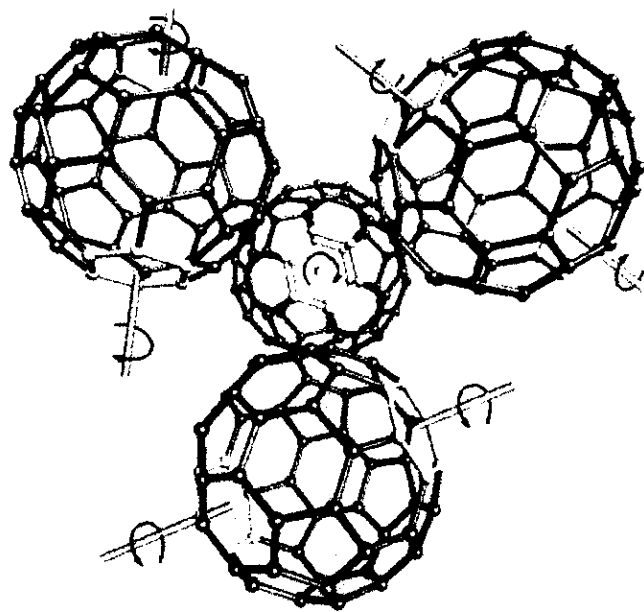


Figura 2.4: Orientación estándar del sólido  $C_{60}$ , mostrando los ejes de tercer orden por donde se realiza la rotación.

### 2.2.1 Estructura ordenada.

Como se mencionó en la sección 2.1.2, bajo la temperatura  $T_0$  se comienza a dar un ordenamiento, el cual aumenta paulatinamente hasta lograr un orden orientacional de largo alcance en el sólido. Para explicar geoméricamente la estructura ordenada, partiremos de la estructura de la Fig. 2.3 denominada orientación estándar. En esta orientación se mantiene el máximo grupo de simetría puntual  $I_h$  después de su reducción en el grupo espacial cristalino fcc. En la orientación estándar los ejes que pasan a través de tres ejes moleculares de segundo orden mutuamente ortogonales (los centros de enlaces dobles divisores entre hexágonos) de las cuatro moléculas, apuntan en las tres direcciones cartesianas (ver Fig. 2.3).

Para obtener la orientación de la fase ordenada de baja temperatura, las cuatro moléculas en la celda unitaria con coordenadas  $(0, 0, 0)$ ,

$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ ,  $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ ,  $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  se rotan (a favor de las manecillas del reloj) por  $22^\circ$  [78] ó  $18^\circ$  [80] a partir de la orientación estandar, alrededor de los ejes de tercer orden  $(1,1,1)$ ,  $(1,-1,-1)$ ,  $(-1,-1,1)$  y  $(-1,1,-1)$  respectivamente. Estos ejes apuntan hacia las esquinas del cubo y mantienen la simetría de tercer orden del grupo cúbico. Los ejes de rotación se muestran en la Fig. 2.4. El ángulo de rotación de  $22^\circ$  ha sido medido por Heiney et al. [78] mediante difracción inelástica de neutrones y el de  $18^\circ$  es determinado por O'Blascko et. al [80] por dispersión elástica de neutrones. Aunque la diferencia entre las mediciones es solo de  $4^\circ$ , tiene fuertes implicaciones físicas. El primer resultado es la base de modelos de largo alcance en el sólido mientras que el segundo obtenido mas recientemente (1998) justifica los estudios de modelos de interacciones de corto alcance, como el que nosotros proponemos en la sección 2.3.2.

En la estructura ordenada idealizada (la que maximiza la simetría de la reducción del grupo  $I_h$  en el campo cúbico cristalino), la orientación relativa de moléculas adyacentes, es tal que se alinea un enlace doble (rico en electrones) de una molécula, sobre una cara pentagonal (pobre en electrones) de la molécula adyacente. En la Fig. 2.5(a) se muestra cual es la orientación relativa entre los átomos de moléculas vecinas a  $22^\circ$ .

### 2.2.2 Estructura defecto

El sólido puede adoptar otra estructura, con solo una energía ligeramente mayor. En esta se orienta el enlace doble de una molécula de  $C_{60}$ , sobre una cara hexagonal de la vecina (ver Fig. 2.5(b)).

Se puede llegar a esta orientación partiendo de la de mínima energía. Esto se hace rotando la molécula de  $C_{60}$  en la celda unitaria por  $60^\circ$  alrededor de los mismos ejes de tercer orden en los que se hizo la rotación para la estructura orientacional anterior. Esto da como resultado un ángulo a partir de la orientación estándar de  $82^\circ$  [78] ó  $78^\circ$  [80].

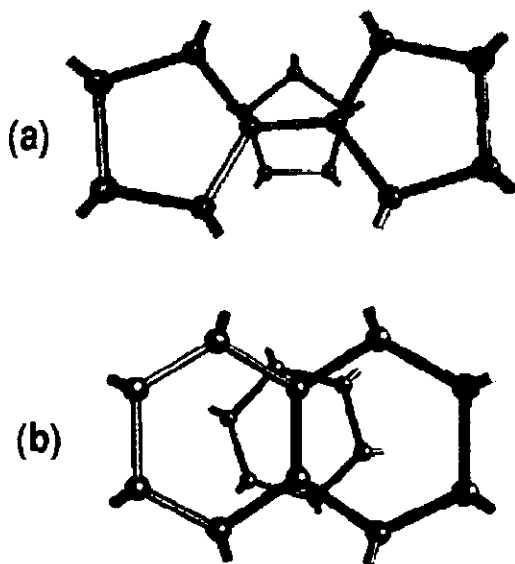


Figura 2.5: (a) Enlace doble sobre pentágono (Estructura ordenada)  
 (b) Enlace doble sobre hexágono (Estructura defecto). Ref. [116].

### 2.2.3 Teoría de grupos para la fase de bajas temperaturas

En la fase ordenada, como se menciona en la sección 2.1, el grupo espacial cristalino para la estructura del sólido de  $C_{60}$  es el  $T_h^6$ . En dicha fase hay cuatro moléculas por celda unitaria cúbica simple.

Desde el punto de vista de la teoría de grupos podemos estudiar dos aspectos (ver Dresselhaus [16]):

#### 1) Modos vibracionales intermoleculares de bajas energías.

La transformación que deja inalteradas las posiciones y orientaciones de las cuatro moléculas de  $C_{60}$  por celda unitaria en la estructura  $T_h^6$  es la transformación de equivalencia cuya representación irreducible es  $(A_g + T_g)$ . El número de modos intermoleculares asociado con las

traslaciones y rotaciones del centro de masa, se encuentra tomando el producto directo de la transformación de equivalencia ( $A_g + T_g$ ) con ( $T_g + T_u$ ) para las rotaciones y traslaciones, respectivamente, dando como resultado

$$(A_g + T_g) \times (T_g + T_u) = A_g + E_g + 3T_g + A_u + E_u + 3T_u \quad (2.1)$$

como vemos tenemos 24 modos intermoleculares, en los cuales uno de los modos  $T_u$ , es el modo acústico. Tanto en este punto como en el siguiente se utilizaron algunos de los siguientes productos directos.

$$\begin{aligned} \Gamma_i \times A_g &= \Gamma_i \\ E_g \times T_g &= 2T_g \\ E_u \times T_g &= 2T_u \\ T_g \times T_g &= A_g + E_g + 2T_g \\ T_u \times T_g &= A_u + E_u + 2T_u \end{aligned} \quad (2.2)$$

## 2) Desdoblamientos.

La presencia de cuatro moléculas por celda unitaria afecta las simetrías de los modos ópticos de la red. Usando de nuevo la transformación de equivalencia ( $A_g + T_g$ ) de las cuatro moléculas de  $C_{60}$  por celda unitaria en la estructura  $T_h^6$ , las vibraciones para un modo con simetría  $\Gamma$  se transforman como

$$\Gamma \times (A_g + T_g) \quad (2.3)$$

La relación de compatibilidad entre el grupo  $I_h$  y  $T_h$ , se muestra en la segunda columna de la Tabla 2.1 [16]. Esta relación de compatibilidad se usa para obtener los desdoblamientos del campo cristalino asociado con la disminución de simetría que ocurre cuando una molécula icosaédrica de  $C_{60}$  se coloca en un campo cúbico. Al evaluar el producto 2.3 utilizando 2.2 obtenemos los resultados para el punto  $\Gamma$  que se encuentran resumidos en la tercer columna de la Tabla 2.1.

Por ejemplo, el modo  $G_g$  de degeneración cuatro, ópticamente silencioso, en la molécula (simetría  $I_h$ ) deberá desdoblarse bajo la simetría del grupo puntual  $T_h$  de acuerdo a

$$[G_g]_{I_h} \longrightarrow [A_g + T_g]_{T_h} \quad (2.4)$$

$I_h$	$T_h$	Punto $\Gamma$ en $T_h^6$
$A_g$	$A_g$	$A_g + T_g$
$T_{1g}$	$T_g$	$A_g + E_g + 3T_g$
$T_{2g}$	$T_g$	$A_g + E_g + 3T_g$
$G_g$	$A_g + T_g$	$2A_g + E_g + 4T_g$
$H_g$	$E_g + T_g$	$A_g + 2E_g + 5T_g$
$A_u$	$A_u$	$A_u + T_u$
$T_{1u}$	$T_u$	$A_u + E_u + 3T_u$
$T_{2u}$	$T_u$	$A_u + E_u + 3T_u$
$G_u$	$A_u + T_u$	$2A_u + E_u + 4T_u$
$H_u$	$E_u + T_u$	$A_u + 2E_u + 5T_u$

Tabla 2.1: Relaciones de compatibilidad del grupo de alta simetría  $I_h$  con el grupo de menor simetría  $T_h$  y con el punto  $\Gamma$  del grupo espacial  $T_h^6$ . Ref. [16], p. 179.

Ahora, tomando en cuenta las cuatro moléculas por celda unitaria, para la fase cúbica de baja temperatura, obtenemos siete modos de frecuencias distintas para el desdoblamiento de cada modo  $G_g$  de acuerdo a:

$$(A_g + T_g) \times (A_g + T_g) = 2A_g + E_g + 4T_g \quad (2.5)$$

De aquí que los seis modos 4-degenerados  $G_g$  para la molécula de  $C_{60}$  en simetría icosaédrica  $I_h$ , se transforman en 12 modos  $A_g$ , 6  $E_g$  y 24  $T_g$  activos Raman, con 42 frecuencias distintas. Ya que su actividad Raman proviene solo de la interacción con el campo cristalino, los picos Raman derivados de los modos  $G_g$ , debe esperarse que den lugar a observaciones espectrales Raman muy débiles.

Como vimos en el ejemplo anterior el número de modos activos Raman para  $C_{60}$  a baja temperatura en la estructura  $T_h^6$  se hace muy grande. La Tabla 2.2 [16] lista las simetrías de los modos normales para  $C_{60}$  en el campo cristalino para la estructura  $T_h^6$ , incluyendo como modos Raman los siguientes:  $29A_g + 29E_g + 87T_g$ .

$I_h$	$T_h^6$ (Punto $\Gamma$ )
$2A_g$	$2A_g + 2T_g$
$3T_{1g}$	$3T_g + 3(A_g + E_g + 2T_g)$
$4T_{2g}$	$4T_g + 4(A_g + E_g + 2T_g)$
$6G_g$	$6(A_g + T_g) + 6(A_g + E_g + 3T_g)$
$8H_g$	$8(E_g + T_g) + 8(A_g + E_g + 4T_g)$
$1A_u$	$A_u + T_u$
$4T_{1u}$	$4T_u + 4(A_u + E_u + 2T_u)$
$5T_{2u}$	$5T_u + 5(A_u + E_u + 2T_u)$
$6G_u$	$6(A_u + T_u) + 6(A_u + E_u + 3T_u)$
$7H_u$	$7(E_u + T_u) + 7(A_u + E_u + 4T_u)$

Tabla 2.2: Simetrías de los modos vibracionales intramoleculares de la zona centro de Brillouin para los átomos de carbono en  $C_{60}$ , la primera columna con simetría icosaédrica, la segunda con simetría del grupo espacial  $T_h^6$ . Ref. [16], p. 183.

## 2.3 Constantes de fuerza intermoleculares.

En esta sección expondremos los modelos teóricos que se han planteado para la explicación de las características del sólido  $C_{60}$  a bajas temperaturas, como por ejemplo el ángulo de ordenamiento, dispersión de modos fonónicos, etc., principalmente en la fase de bajas temperaturas. Posteriormente, planteamos nuestro propio modelo, basado en los análisis de primeros principios que hasta ahora hemos realizado y haremos un estudio de los modos vibracionales del sólido en el punto  $\Gamma$  y su dispersión en la primera zona de Brillouin.

### 2.3.1 Modelos teóricos de las interacciones intermoleculares en el sólido $C_{60}$

Los primeros modelos de fonones en  $C_{60}$  toman ventaja de que las fuerzas intermoleculares son débiles y que son similares a las interacciones interplanares en el grafito. Las moléculas de  $C_{60}$  en estos modelos fueron tratadas simplemente como cascarones esféricos que interactu-

an con sus vecinos mas cercanos a través de algún potencial tipo van der Waals promedio. Los parámetros para tales modelos están basados en la constante elástica intercapa, la energía de enlace intercapa, o alguna de las demás propiedades que están determinadas por las fuerzas interplanares en el grafito [81]. Mientras que poseen la virtud de la simplicidad, los modelos de este tipo tienen varias características no satisfactorias. Primero, ignoran las interacciones de largo alcance que son responsables de estabilizar la estructura fcc de alta temperatura y que son necesarias para describir la dispersión fonónica medida. Además, esos modelos simplemente ignoran todas las componentes del potencial, excepto  $l = 0$ . Ya que las demás componentes  $l$  son las responsables de la transición de orden orientacional y de la dinámica rotacional, un modelo de este tipo es incapaz de describirlas. Sin embargo, en la fase de alta temperatura fcc, las moléculas rotando pueden considerarse esféricas y uno podría esperar que éstos modelos se asemejen a la realidad.

La primera modificación a este tipo de modelos, es describir las interacciones van der Waals con un potencial Lennard-Jones 6-12, en vez de utilizar alguna interacción promedio [82]. Esto aumenta bastante la complejidad computacional, ya que se deben calcular  $60 \times 60 = 3600$  potenciales interatómicos, con el fin de obtener la interacción entre cualquier par de moléculas. La ventaja, sin embargo, es que ahora son accesibles las componentes rotacionales del potencial.

Algunos cálculos de dinámica molecular realizados con un potencial tipo Lennard-Jones, predicen una transición de orden orientacional como el de Cheng y Klein [83]. Desafortunadamente, está acompañada de una distorsión tetragonal [84, 85]. Además, la densidad de estados correspondiente a los modos libracionales (modos rotacionales intermoleculares, también denominados librones) predicha en la fase de baja temperatura, está a la mitad de la energía medida [86, 69], indicando que el potencial orientacional es cuatro veces mas pequeño. Por otro lado, la densidad de estados para los modos traslacionales que refleja la contribución  $l = 0$  tiene una energía de corte de alrededor de 6 meV, en coincidencia excelente con el valor experimental en la fase fcc (6.2 meV). Los cálculos de dinámica molecular, sin embargo, solo llevan a una densidad de estados, más que a detalladas relaciones de dispersión.

Otros modelos proponen suavizar la parte rotacional del potencial

intermolecular y consideran la posibilidad de que la estructura de baja temperatura pueda ser estabilizada por una atracción coulombiana entre la *alta* densidad electrónica del enlace doble carbón-carbón y la *baja* densidad electrónica del pentágono, para moléculas adyacentes. Estos modelos definen cargas en varios puntos a lo largo de los enlaces, en los átomos, en el centro de los pentágonos y/o hexágonos, o en el centro de la molécula. Han sido propuestas varias versiones de este modelo [87, 88, 89, 90]. A continuación resumimos algunos de ellos.

**Modelo enlace-enlace. Lu, Li y Martin [88].**

Este modelo involucra cargas efectivas de  $q$  y  $-2q$  ( $q=0.27 e$ ) en los centros de los enlaces sencillos y dobles respectivamente [88]. Mientras que este modelo reproduce la orientación correcta de equilibrio de la molécula de  $C_{60}$  y lleva a orientaciones defecto, la orientación de más baja energía no corresponde a la observada experimentalmente. Además la energía más alta calculada para cualquier modo traslacional es de 5.7 meV, la cual es menor a la observada de 6.8 meV. En resumen, aunque la parte rotacional del potencial propuesta por Lu et al [88] es suavizada respecto a la del Lennard-Jones 6-12 usada por Cheng y Klein [83], las energías libracionales calculadas están en el intervalo entre 1.3 y 2.5 meV, comparadas con el experimental de 1.8 a 4 meV. De aquí que la contribución  $\ell = 0$  al potencial es todavía mas débil por un factor de 2.

**Modelo átomo-enlace. Sprink, Cheng y Klein [89].**

El segundo modelo involucra colocar una carga de  $q = -0.35 e$  en el enlace doble y  $-q/2$  en los átomos [89]. Este potencial reproduce la orientación de equilibrio observada experimentalmente para la molécula de  $C_{60}$ . En éste cálculo la mas alta energía fonónica es de sólo 5.3 meV, comparado con el valor observado de 6.8 meV. De aquí que la parte  $\ell = 0$  del potencial también es débil en este cálculo. Las energías libracionales están entre 0.9 y 2.2 meV, por abajo de los experimentales. En la densidad de estados el pico rotacional está alrededor de 1.6 meV, comparado con el valor de baja temperatura de 2.7 meV. A pesar de que el potencial es débil hay muchas similitudes, particularmente para los modos traslacionales.

**Modelo unificado. Yu, Bi, Kalia y Vashishta [90].**

Un tercer modelo es el modelo unificado de Yu et al [90], en éste se propone un término al potencial modificado de enlace-enlace. Es



similar al de Lu et al multiplicado por una función de error que toma en cuenta interacciones entre cargas enlazantes. En éste modelo se encuentra un mínimo absoluto en la energía para un ángulo de  $23.45^\circ$  de orientación para la molécula de  $C_{60}$ , en concordancia con el experimento (ver sección 2.2.1). Para el punto  $\Gamma$  la energía mas alta está alrededor de los 7.6 meV, por arriba de los 6.8 meV experimentales. En general, la coincidencia entre el espectro fonónico calculado y el experimental es mejor del 10%. En la densidad de estados se encuentran dos picos a bajas energías a 2.3 meV (el mayor) y uno menor a 3.7 meV, comparados con los experimentales de 2.7 y 3.9 meV respectivamente.

Las conclusiones del trabajo teórico realizado hasta el momento con modelos que involucran potenciales que combinan interacciones coulombianas que provienen de cargas colocadas en la molécula con un potencial estandar tipo Lennard-Jones son inadecuadas para describir la estructura y dinámica del  $C_{60}$  en una forma consistente y satisfactoria. Quizas es debido a lo inadecuado de los potenciales tipo Lennard-Jones para describir interacciones de corto alcance [91].

Otros intentos de describir la orientación del sólido se basan en la descripción de la molécula por su distribución multipolar.

**Modelo de multipolos. Yldirim, Harris, Erwin y Pederson [92].**

Los momentos multipolares coulombianos del  $C_{60}$  fueron calculados de primeros principios a partir de la densidad de carga en la aproximación de la densidad local (LDA) por Yldirim et. al. [92]. Ellos desarrollaron un modelo de cargas puntuales que reproduce los momentos multipolares *ab initio* desde  $\ell = 6$  hasta  $\ell = 18$ . Esto requiere de colocar cargas a lo largo de todos los enlaces, en los centros de pentágonos y hexágonos y en el centro de la molécula. Los momentos  $\ell = 6$  y  $\ell = 10$  dominan, pero muchos de los momentos de bajo orden son de alrededor de un orden de magnitud mas pequeños que los dados por los modelos de carga puntual anteriormente discutidos. Ellos encuentran, además, las energías de Coulomb que llevan a dos configuraciones locales que son aproximadamente degeneradas: Grupo espacial  $T_h^6$  con ángulos de  $23^\circ$  y  $93^\circ$ . Concluyen que se requieren repulsiones mecánico cuánticas de corto alcance para entender el ordenamiento observado.

**Modelo Lennard-Jones y multipolos. Gamba [93].**

Gamba propone un modelo para el potencial intermolecular del

sólido de  $C_{60}$  que incluye términos repulsivos, dispersivos y Coulombianos. Los términos repulsivos y dispersivos se representan como sitios de interacción tipo Lennard-Jones. Las diferencias del modelo esférico se dan por interacciones coulombianas. Se propone un modelo de dipolos polarizables distribuidos que reproduce los momentos multipolares *ab initio* de Yldrim et al. Encuentra un orientación mínima de  $20^\circ$ .

A continuación resumimos dos modelos que muestran los esfuerzos mas recientes por resolver el problema de orientación del sólido de  $C_{60}$ . Uno es un modelo puramente teórico y otro esta basado en un cálculo de primeros principios.

#### **Modelo de Shelkakeva y Tarayeva [94].**

Ellos desarrollan un modelo simple para la dependencia angular del potencial intermolecular en el sólido de  $C_{60}$ . El modelo está basado en las ideas de orientaciones preferentes de David et al [66] y en explotar al máximo las consideraciones de simetría. Aplican al modelo una aproximación rigurosa basada en la teoría de la bifurcación de soluciones de Lyapunov-Schmid para ecuaciones integrales no lineales. Obtienen la transición de primer orden, la temperatura de bifurcación  $T_b = 275$  K, la simetría  $T_h^6$  de la fase ordenada y la razón del número de moléculas con pentágonos enfrentando dobles enlaces de vecinos, en concordancia con los experimentos.

#### **Cálculos ab initio. Bonhen and Heid [95].**

Presentan un estudio de la energía total de la estructura de baja temperatura  $T_h^6$  basado en la teoría de la funcional de la densidad DFT en la aproximación de la densidad local LDA. Realizan el cálculo sobre la celda unitaria completa (240 átomos) utilizando una base de pseudopotenciales mixtos. Obtienen de primeros principios el potencial intermolecular como función del ángulo de orientación y la constante de red. De aquí determinan el modulo de bulto, la ecuación de estado, la dependencia de la orientación con la presión y las frecuencias librationales. Encuentran una orientación mínima de  $24.2^\circ$  la cual dicen está en el intervalo medido experimentalmente (de  $22.5^\circ$  [66] a  $26.5^\circ$  [80]). Sin embargo la cota superior es incorrecta, revisando la referencia de O'Blascko [80] es de  $18.5^\circ$ . Esta es una cota inferior encontrada con dispersión elástica de neutrones. Aunque el error sigue siendo pequeño como menciona O'Blascko en su artículo, demuestra que es necesario tener un modelo que defina mejor las interacciones de corto alcance

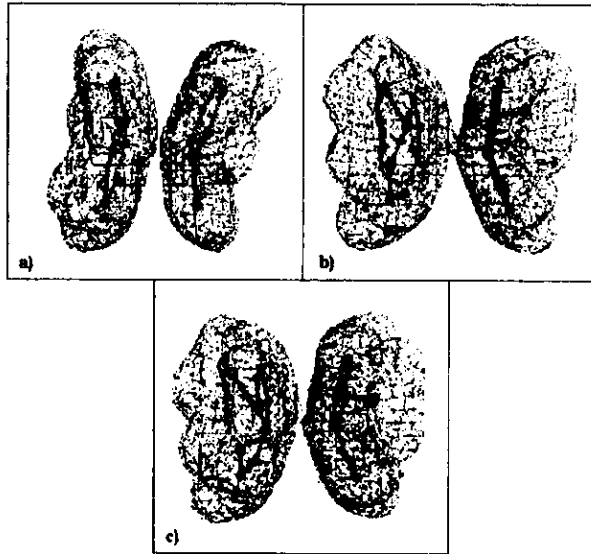


Figura 2.6: Densidades electrónicas para el cúmulo, alrededor de los  $22^\circ$ . (a)  $21^\circ$ , (b)  $22^\circ$  y (c)  $23^\circ$  [116].

para el sólido.

### 2.3.2 Modelo de cúmulos.

El modelo que a continuación presentamos no hace suposiciones *a priori* de cargas puntuales colocadas en lugares estratégicos, sino que aprovecha la densidad electrónica mecánico cuántica calculada de primeros principios, para hacer una estimación de las constantes de fuerza interatómicas entre moléculas adyacentes del sólido.

Un cálculo *ab initio*, que aunque no considera la interacción con la red del sólido, podría plantearse entre dos moléculas adyacentes, es decir un cálculo entre 120 átomos de carbono. Sin embargo, ya que la interacciones entre átomos de diferentes moléculas en el sólido  $C_{60}$ , son tipo van der Waals, asumiremos que éstas decaen rápidamente con la distancia y pueden considerarse casi cero para átomos a una distancia

mayor a los 7 Å, lo cual disminuye la dificultad del cálculo de 120 a 20 átomos aproximadamente.

La orientación de los átomos en el cúmulo, es determinada como se explica en la sección 2.2.1, para la fase de baja temperatura en sus diferentes orientaciones. Realizamos un cálculo tipo HF para el cúmulo, hidrogenando los extremos en las direcciones en que se ubicarían los siguientes átomos de carbono, con el fin de estabilizar el sistema.

Como una prueba de que esta aproximación es suficiente para demostrar la existencia de orden orientacional, calculamos la densidad electrónica para cúmulos orientados alrededor de la orientación experimental [116]. Se encontró, como puede observarse en la Fig. 2.6, que la densidad electrónica enlazante privilegiada es a los 22° (ver el traslape de las nubes electrónicas en la Fig. 2.6), comparable con uno de los valores experimentales [66]. Esta orientación es tal, que enfoca una región de alta densidad electrónica (enlace-doble divisor entre hexágonos) con una región de baja densidad electrónica (centro de pentágono). Esta es la misma conclusión de algunos modelos citados anteriormente.

Ahora, una vez demostrado que la orientación de 22° es la de mínima energía, hacemos un cálculo de las constantes de fuerza interatómicas. Estas fueron obtenidas de un cálculo tipo HF con GAUSSIAN 92 utilizando la base 3-21G. Una vez obtenidas las constantes en coordenadas cartesianas, estas fueron transformadas a constantes interatómicas, donde despreciamos las constantes perpendiculares a estas, ya que las torcas netas intermoleculares son cero en el sólido ideal de baja temperatura. Las constantes de fuerza interatómicas, se muestran en la Fig. 2.7.

### 2.3.3 Clasificación de los estados fonónicos en el punto $\Gamma$ y las relaciones de dispersión.

Una vez que se han obtenido las constantes de fuerza como una función de la distancia (para los valores de distancia de los primeros vecinos de los átomos en la red), más las constantes de fuerza intramoleculares calculadas en el primer capítulo, se procede a construir la matriz dinámica.

La matriz dinámica  $D_{i\mu,j\nu}^{\alpha\beta}(\mathbf{k})$  es la transformada de Fourier del ten-

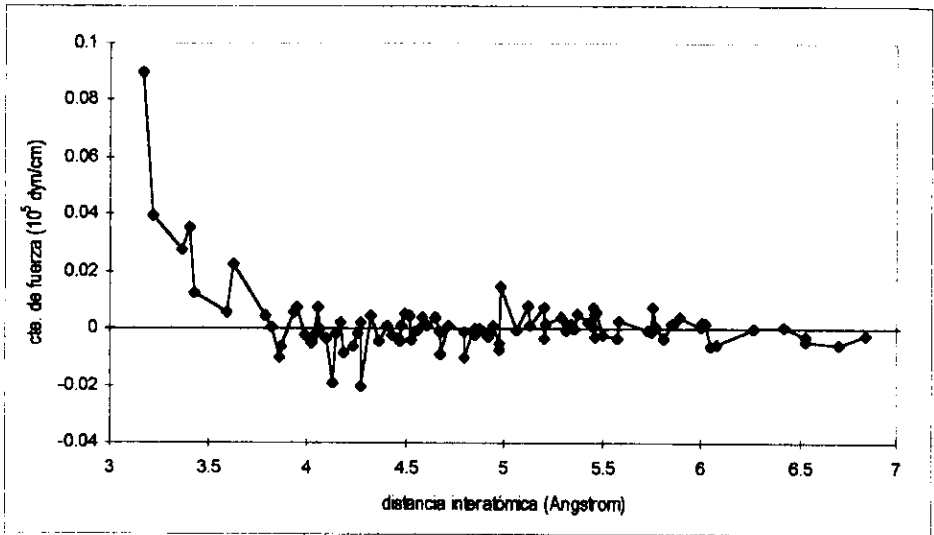


Figura 2.7: Constantes de fuerza interatómicas en el cúmulo para una orientación de  $22^\circ$ .

sor de constantes de fuerza [96]

$$D_{i\mu,j\nu}^{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \sum_{\lambda} \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \Phi_{i\mu,j\lambda}^{\alpha\beta} \exp[-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_\nu - \mathbf{R}_\lambda)] \quad (2.6)$$

donde  $m_i$  es la masa de la partícula  $i$ ;  $\Phi_{i\mu,j\lambda}^{\alpha\beta}$  es la matriz de constantes de fuerza con  $\alpha, \beta = x, y, z$ ,  $i, j = 1, 2, \dots, 60$ ,  $\mu, \nu = 1, 2, 3, 4$ . y  $\mathbf{R}_\nu$  es la coordenada del centro de masa de la molécula  $\nu$ . La suma es tomada sobre  $\lambda$  cuando  $(\mathbf{R}_\nu - \mathbf{R}_\lambda)$  es un vector de red de la red cúbica simple en este caso.

La matriz dinámica  $D_{i\mu,j\nu}^{\alpha\beta}(\mathbf{k})$  es hermitiana y tiene  $3N$  ( $N = 4 \times 60$  para el sólido de  $C_{60}$  en la fase cúbica simple) eigenvalores reales  $\omega^2(\mathbf{k})$  para una  $\mathbf{k}$  dada.

Los eigenvalores y eigenvectores de la matriz dinámica satisfacen las

RI	Exp. [97]	Este trabajo	Li [98]	Yldirim [92]	Lipin [99]
T <sub>u</sub>	40	40.3	32	30	41.2
A <sub>u</sub>	38	37.7	30	31	39.5
E <sub>u</sub>	38	42.2	33	33	41.2
T <sub>u</sub>	54	56.7	45	43	55.5
A <sub>g</sub>	15	24.7	13	7.7	20.5
T <sub>g</sub>	19	20.8	10.5	8.9	19.3
E <sub>g</sub>	22	27.5	10.5	11.7	19.6
T <sub>g</sub>	22	22	14.1	12.5	20.8
T <sub>g</sub>	32	23.7	20	17.9	29.7

Tabla 2.3: Modos traslacionales y libracionales (punto  $\Gamma$ ) para el C<sub>60</sub> bajo 261 K. Frecuencias en cm<sup>-1</sup>.

siguientes ecuaciones

$$\sum_v \sum_j \sum_\beta \left( D_{i\mu, j\nu}^{\alpha\beta}(\mathbf{k}) - \omega^2(\mathbf{k}) \delta^{\alpha\beta} \delta_{ij} \delta_{\mu\nu} \right) u_{j\nu}^\beta = 0 \quad (2.7)$$

donde  $\omega(\mathbf{k})$  es la frecuencia fonónica y  $u_{j\nu}^\beta$  es el eigenvector. Para cada vector de onda  $\mathbf{k}$ , se construye la matriz dinámica de  $720 \times 720$  y se diagonaliza numéricamente.

**Diagonalización y clasificación de frecuencias en el punto  $\Gamma(\mathbf{k}=0)$ .**

Como se había predicho en la sección 2.2.3 con el análisis de teoría de grupos, se obtienen 10 frecuencias distintas correspondientes al sólido, incluyendo el modo acústico T<sub>u</sub> con  $\omega = 0$  el cual corresponde a una traslación pura. Estas 10 frecuencias se dividen en modos traslacionales (*ungerade*) y libracionales (*gerade*), los cuales los clasificamos con ayuda del método expuesto en el apéndice C para el grupo T<sub>h</sub>.

Los resultados se muestran en la Tabla 2.3, donde son comparados con el experimento de dispersión inelástica de neutrones, realizado por Pintchovius et al. [97]. Así también, se compara con algunos otros cálculos teóricos: Li [98], Yldirim [92], y Lipin [99]. En esta tabla tomamos la clasificación de los modos experimentales hecha por Yldirim. Observamos que si hacemos una reclasificación de los modos

RI	Exp. [97]	Este trabajo	Li [98]	Yldrim [92]	Lipin [99]
$T_u$	40	40.3	32	30	41.2
$A_u$	38	37.7	30	31	39.5
$E_u$	40	42.2	33	33	41.2
$T_u$	54	56.7	45	43	55.5
$A_g$	22	24.7	13	7.7	20.5
$T_g$	15	20.8	10.5	8.9	19.3
$E_g$	32	27.5	10.5	11.7	19.6
$T_g$	19	22	14.1	12.5	20.8
$T_g$	22	23.7	20	17.9	29.7

Tabla 2.4: Modos traslacionales y libracionales (punto  $\Gamma$ ) para el  $C_{60}$  bajo 261 K (Reclasificación, ver texto). Frecuencias en  $\text{cm}^{-1}$ .

experimentales que lleva a la Tabla 2.4, (suponiendo que los modos que están traslapados son:  $T_u$  y  $E_u$  a  $40 \text{ cm}^{-1}$ , en vez de  $A_u$  y  $E_u$  a 38;  $A_g$  y  $T_g$  a  $22 \text{ cm}^{-1}$ , en vez de  $E_g$  y  $T_g$  a 22) logramos disminuir no solo nuestro error porcentual promedio sino también el de Li e Yldrim. Los dos modos ópticos  $T_u$  son IR-activos y todos los modos libracionales son activos Raman. Sin embargo, la observación de esos modos particulares por espectroscopía óptica es muy difícil por sus bajas frecuencias. Comparando con algunas medidas IR [100] podemos ver que el modo  $T_u$  que nosotros obtenemos a  $40.3 \text{ cm}^{-1}$ , el experimental es 41 y el modo  $T_u$  de  $56.7 \text{ cm}^{-1}$ , el experimental es de 55.

#### Dispersión de los modos fonónicos intermoleculares.

En la Fig. 2.8, se compara la dispersión de fonones intermoleculares con las medidas experimentales de dispersión inelástica de neutrones realizadas por Pintchovius et al [97]. Como vemos de nuestro modelo se obtienen bandas anchas, pero su comportamiento es muy similar al experimental. Los datos son representados a lo largo de la dirección  $(\Gamma - \Lambda - R)$  en el espacio recíproco y a lo largo de la zona  $(R - T - M)$ , donde debido a la degeneración, solo se obtienen seis ramas.

Como podemos ver, el modo acústico es suficiente para abarcar todas las ramas ópticas y exhibe una frecuencia máxima de 6.8 meV (exp.) contra 7.0 meV en nuestro cálculo. Las cuatro ramas más bajas

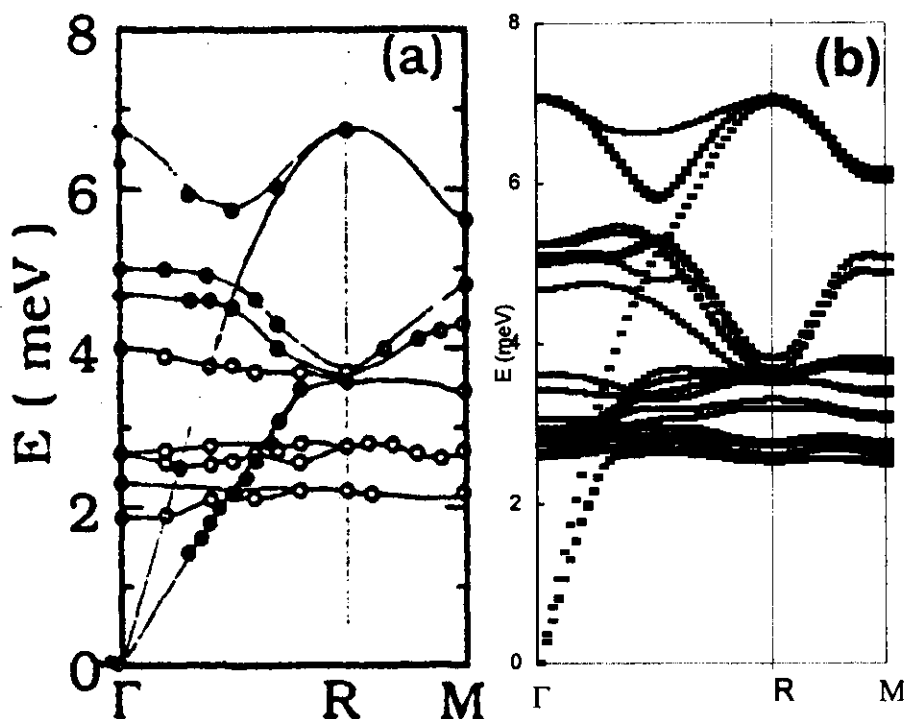


Figura 2.8: Dispersión de fonones. (a) Experimento [97], (b) Nuestros resultados.

que se observan corresponden a libraciones y casi no tienen dispersión. Las dos ramas ópticas superiores que exhiben frecuencias de 5 y 6.8 meV [100] experimental contra 5 y 7.0 de nuestro cálculo, corresponden perfectamente con los modos  $T_u$ , medidos experimentalmente con espectroscopía IR.

## 2.4 Densidad de estados fonónicos y calor específico.

Es importante aclarar que un modelo de constantes de fuerza para el sólido  $C_{60}$  deberá predecir el comportamiento del sólido en todas



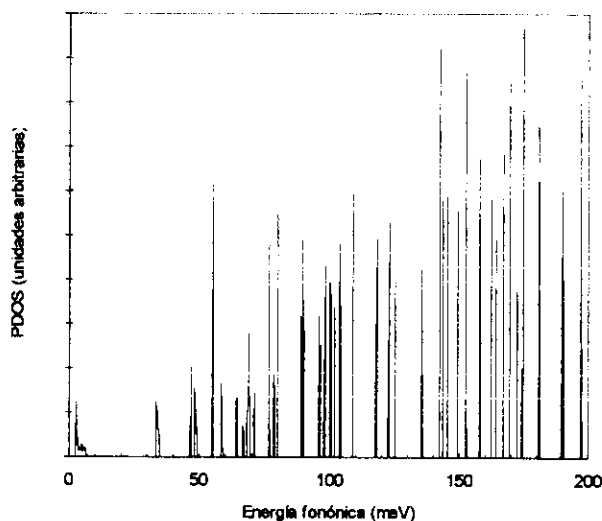


Figura 2.9: Densidad de estados fonónicos (PDOS).

las escalas de energía. Es bien sabido que los modos de vibración de este sólido, por tratarse casi de un sólido molecular ideal, se pueden separar en dos clases: vibraciones intermoleculares (o modos de la red) y vibraciones intramoleculares (o simplemente modos moleculares). Lo anterior nos lleva a la posibilidad de plantear un modelo que estudie por separado las propiedades intermoleculares e intramoleculares del sólido  $C_{60}$ , para después superponerlas en uno solo. Esto es precisamente lo que hacemos para conjuntar una Densidad de estados fonónicos o PDOS (phonon density of states):

1. Calculamos la parte de bajas energías o intermolecular con las constantes de fuerza obtenidas con el modelo de cúmulos para primeros vecinos en la red, más las constantes de fuerza intramoleculares. Pero en este caso nos quedaremos únicamente con las constantes en la dirección de los enlaces atómicos, ya que del modelo de cúmulos solo se obtienen constantes de ese tipo. Si se toman las constantes completas se pierde la invariancia traslacional y no se obtienen los modos acústicos necesarios para mo-

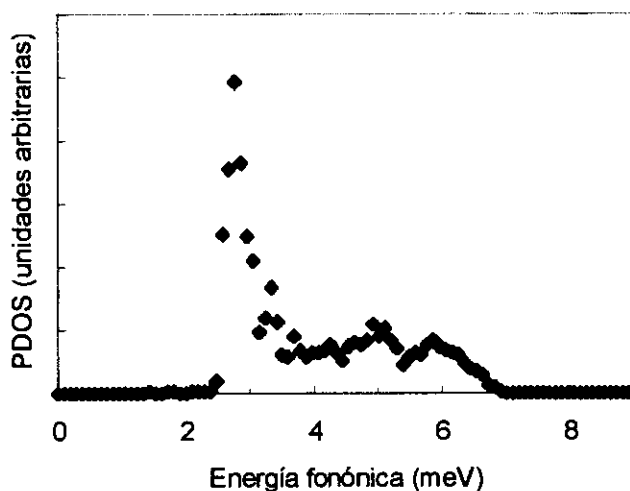


Figura 2.10: Ampliación de la PDOS en el intervalo de los 0-9 meV.

delar el sólido. Es decir estos tomarían un valor diferente de cero en el punto  $\Gamma$ .

2. La aparente pérdida de información del cálculo anterior (en la parte molecular) es suplida con un nuevo cálculo ahora que toma en cuenta todas las constantes intramoleculares del cual se obtiene la información deseada. Esta información básicamente es la misma que da un cálculo de molécula aislada. Esto se reflejará en la obtención de 46 picos de frecuencias distintas en la PDOS. La dispersión de estos modos es prácticamente nula como se verá en los resultados obtenidos para la PDOS.

Finalmente lo que se hace después de los dos cálculos anteriores, es conjuntar los dos espectros en uno solo que deberá explicar correctamente las propiedades del sólido.

Se hizo un muestreo de 10,000 valores de  $k$  tomados aleatoriamente en la primera zona de Brillouin, para obtener la PDOS mostrada en la Fig. 2.9.

Como podemos observar, efectivamente existe una marcada separación entre los modos intermoleculares (0-10 meV) y los intramolecu-

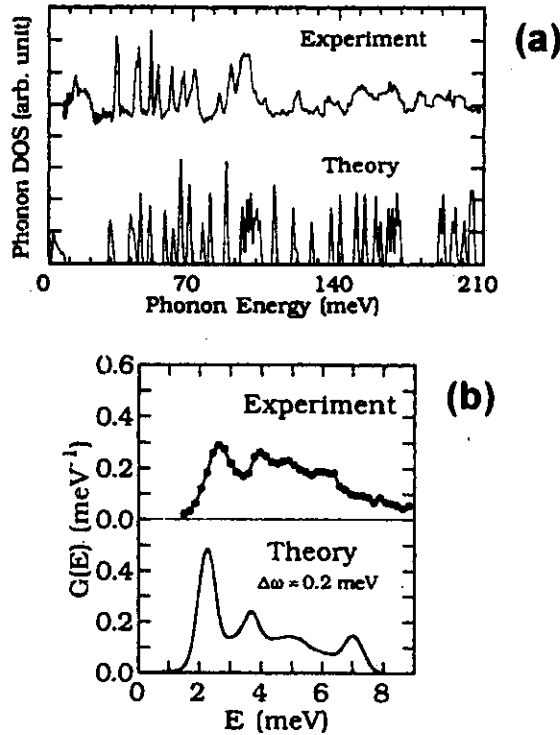


Figura 2.11: PDOS (a) Experimento y Teoría (Yu et al [90]), (b) Ampliación de la PDOS en el intervalo de 0-9 meV, experimento y teoría (Yu et al [90]).

lares (30-200 meV) que se refleja en la PDOS. En la Fig. 2.10 hacemos una ampliación de la PDOS en el intervalo de 0-9 meV, observando dos picos mayores a 3.0 y 3.5 meV los cuales son comparables al del experimento 2.9 y 4.1 meV [97] y a los cálculos de Yu et al [90] (2.3 y 3.7 meV) Ver Fig. 2.11. El mayor modo intermolecular se encuentra en los 7 meV comparado con el de Yu et al de 7.6 meV.

La importancia de la PDOS, a parte de su comparación directa con experimentos de dispersión inelástica de neutrones, es que a partir de ella se pueden obtener algunas propiedades termodinámicas como por

2.4. DENSIDAD DE ESTADOS FONÓNICOS Y CALOR ESPECÍFICO.55

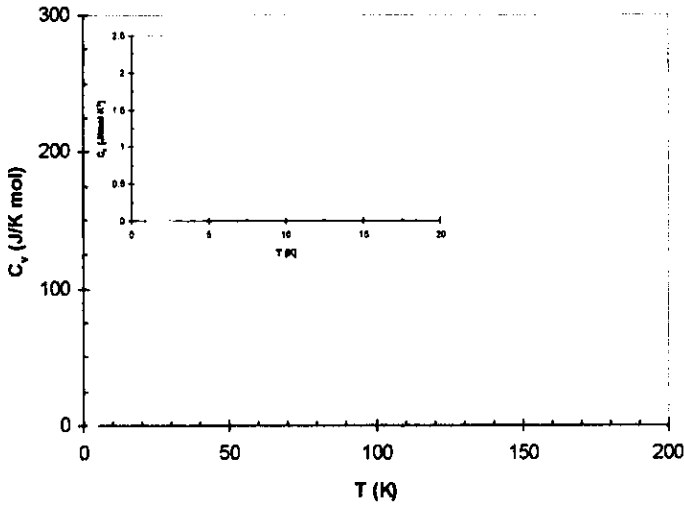


Figura 2.12: El calor específico  $C_v$  del sólido  $C_{60}$  como una función de la temperatura  $T$ . En el cuadro interior se muestra  $C_v/T$  vs  $T$ . Nuestros resultados [116].

ejemplo el calor específico  $C_v$  como función de la temperatura.

Si le llamamos  $g(\omega_i)$  a la densidad de estados fonónica, el calor específico puede ser evaluado directamente por la expresión estandar:

$$C_v = k \sum_i g(\omega_i) \left( \frac{h\omega_i}{2kT} \right)^2 \operatorname{csc}^2 \left( \frac{h\omega_i}{2kT} \right) \quad (2.8)$$

donde  $g(\omega_i)$  es el número de estados con frecuencia  $\omega_i$  por unidad de volumen del sólido. Esta cantidad se puede calcular suponiendo que la PDOS obtenida nos da el número de estados con frecuencia  $\omega_i$  por celda unitaria cúbica simple del sólido.  $T$  es la temperatura y  $k$  es la constante de Boltzmann.

La dependencia con la temperatura del calor específico se muestra en la Fig. 2.12. En el cuadro interior aparece una gráfica de  $C_v/T$  contra la temperatura. Como vemos, a muy bajas temperaturas ( $T < 8K$ ), el calor específico tiene un desarrollo que va como  $T^3$ , para después incrementarse, hasta que entre 30 y 80 K no tiene un incremento apreciable

la pendiente de  $C_v$ , indicando la saturación de la contribución de los modos fonónicos intermoleculares. Por último arriba de los 100 K, se observa un desarrollo lineal en T del calor específico. En la Fig. 2.13 mostramos los resultados de Yu et al [90] comparados con el experimento a bajas temperaturas [101] (círculos sólido en el cuadro interior de la gráfica).

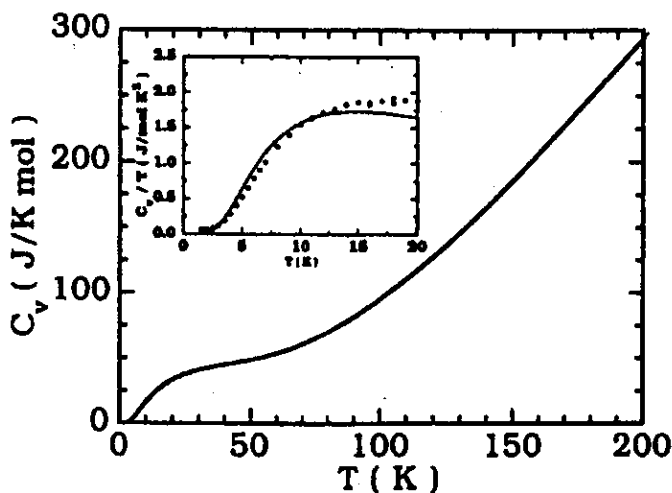


Figura 2.13: El calor específico  $C_v$  del sólido  $C_{60}$  como una función de la temperatura  $T$ . En el cuadro interior aparece la comparación con las mediciones experimentales [101] (círculos sólidos). Ref. Yu et al [90].

# Conclusiones

En esta tesis se obtuvieron a partir de cálculos de primeros principios en la molécula del fullereno  $C_{60}$  y en cúmulos de la fullerita  $C_{60}$ , resultados tales como estados electrónicos y su descomposición en estados  $\sigma$  y  $\pi$ , constantes de fuerza, modos normales de vibración, la densidad de estados fonónica, relaciones de dispersión, calor específico, ordenamiento orientacional a bajas temperaturas y efecto isotópico. Además los estados electrónicos y vibracionales se clasificaron estrictamente usando el método de proyección de caracteres.

En la primera parte de la tesis, acerca del fullereno  $C_{60}$  y como punto de partida para los cálculos posteriores, se obtuvieron los orbitales moleculares a partir de método de HF, con alta confiabilidad respecto a lo reportado en la literatura. Estos orbitales moleculares son clasificados y comparados con los resultantes de modelos mas simples que imponen condiciones de simetría esférica sobre ellos. Esto es de un gran utilidad para entender mejor a la molécula de  $C_{60}$ . Además probamos el caracter  $\sigma$  o  $\pi$ , a través de la reducción de las representaciones irreducibles del grupo de rotaciones en las del grupo icosaédrico visualizando los resultados para los enlaces en una estación de trabajo usando la interfase UNICHEM que soporta la CRAY.

Las constantes de fuerza para la molécula de  $C_{60}$  fueron calculadas por quien suscribe la tesis, en 1995 con el paquete GAUSSIAN 92, a partir de diferencia de gradientes dentro del formalismo de Hartree-Fock. Estas son comparables con las constantes LDA de Quong et al [38], probando que HF es competitivo para obtener el espectro vibracional de la molécula pues requiere menos esfuerzo computacional que otros métodos. El número máximo de cálculos de gradientes que se necesitan hacer es de seis haciendo un total de 24 hs. de tiempo de CPU en la

CRAY. En ese año el paquete GAUSSIAN 92 usado no permitía, por problemas de memoria, el cálculo de constantes de fuerza con LDA.

Hemos de señalar que realizamos más recientemente (1998) el mismo tipo de cálculo con una base similar en LDA en un GAUSSIAN 92 modificado. Las diferencias numéricas obtenidas para las constantes de fuerza no fueron sustanciales con respecto a HF, usando el doble de tiempo de CPU (48 hs. para los seis cálculos de gradientes) motivo por el cual no las estamos reportando en la presente tesis. Las frecuencias vibracionales aquí presentadas se comparan perfectamente con los datos experimentales disponibles de mediciones Raman, infrarroja y de dispersión inelástica de neutrones.

Como ya se mencionó para la clasificación tanto de los orbitales como del espectro vibracional, de acuerdo a las representaciones irreducibles del grupo  $I_h$ , probamos la eficiencia del método del apéndice C. Este método hace uso del cálculo de proyección de caracteres. El método tradicional para clasificar a cada estado requiere el uso de los 120 elementos del grupo junto con las 10 posibles clases aplicado a cada estado. Si el estado a clasificar está desarrollado en una base con un número grande de elementos (como es nuestro caso) el cálculo es muy laborioso. Fué mucho más fácil implementar en la computadora el método de caracteres del apéndice C que el tradicional que se usa comúnmente en la teoría de grupos.

En cuanto al efecto isotópico presentamos con detalles muy finos el rompimiento de simetría debido a la sustitución de uno y dos isótopos de  $^{13}\text{C}$  en la molécula de  $\text{C}_{60}$ . En particular, observamos como con un isótopo permanecen algunos modos degenerados para cuando la amplitud de vibración del isótopo es cero, recuperando así parte de la simetría original. Pudimos visualizar modos que propician la apertura de huecos en la molécula. Esperamos que esto pueda despertar el interés de algunos experimentales para provocar, usando las energías que calculamos, la excitación de modos localizados específicos y así lograr la apertura momentánea de la estructura.

En la segunda parte de la tesis, probamos cómo se puede construir un modelo de constantes de fuerza para el sólido de  $\text{C}_{60}$  a partir de la superposición, en una matriz dinámica efectiva, de las interacciones intermoleculares, así como de las intramoleculares. Las propiedades calculadas como la densidad de estados fonónica y el calor específico

como función de la temperatura son comparables a las obtenidas experimentalmente.

Los cálculos para el sólido están basados en una aproximación de las constantes de fuerza intermoleculares, a partir de un modelo *ab initio* para las interacciones interatómicas entre los átomos de un cúmulo formado sólo por los vecinos que se encuentren a una distancia máxima de 7 Å. También se utilizan las constantes de fuerza ya calculadas para las interacciones intramoleculares.

Respecto al ordenamiento orientacional, aunque muy trabajado desde el punto de vista teórico usando potenciales efectivos de largo alcance, nos pareció interesante trabajar este problema porque creíamos que se podía hacer un estudio con interacciones de corto alcance con los vecinos más cercanos a partir de cálculos *ab initio* con resultados más confiables. De esta forma obtuvimos constantes de fuerza entre los vecinos más cercanos de fullereno a fullereno. De esta manera reproducimos los resultados obtenidos por otros autores para la orientación entre moléculas moviéndonos alrededor de los ángulos propuestos por ellos mismos. Desde el punto de vista experimental se han encontrado recientemente otros ángulos de orientación en donde los autores [80] alegan que las orientaciones se deben a efectos de corto y no de largo alcance, tal y como pensamos al inicio de nuestro estudio (1997). De tal forma que probamos que el modelo usado, el cual llamamos modelo de cúmulos, es capaz de predecir el ordenamiento orientacional (local, pues puede haber otros), a través de un gráfico de las densidades electrónicas, como el mostrado en la figura 2.6 [116].

Vimos también, como los modos traslacionales y vibracionales obtenidos para el punto  $\Gamma$  del sólido son comparables a los dados por otros modelos y con el experimento de dispersión inelástica de neutrones, como se muestra en la tabla 2.5. Aquí recomendamos una reclasificación de los modos obtenidos experimentalmente pues dicen los autores que los clasificaron a simple vista; ésta mejora también otros resultados teóricos. También hacemos un cálculo de la dispersión de fonones en la primera zona de Brillouin la cual se muestra en la tabla 2.6 comparada con el experimento.

Es interesante señalar que en la literatura más reciente que hace cálculos electrónicos en el fullereno se hace referencia a los trabajos considerados como clásicos de 1993 [45], reconociendo que en el fullereno



no hay aportaciones nuevas, desde el punto de vista físico, para atacar aspectos electrónicos y vibracionales. Estos son la base para trabajar otras propiedades físicas sobre el fullereno, que son temas abiertos y actuales, como las que estudiamos en la presente tesis.

Por último, cabe destacar la importancia de contar con amplio material gráfico y de animación para facilitar la visualización de la compleja estructura electrónica y vibracional de la molécula de  $C_{60}$ , parte de la cual se muestra en el apéndice D de esta tesis.

Creemos que con las conclusiones a las que llegamos en este trabajo queda el campo abierto para realizar investigación en algunos sistemas formados por fullerenos. Ejemplos de estos, los cuales ya hemos comenzado a estudiar, son el fullerido superconductor  $K_3C_{60}$  y algunos endofullerenos basados en el  $C_{60}$ . Hemos comenzado a investigar también otras moléculas como el  $C_{36}$ , la cual puede llevar a nuevos fulleridos superconductores de alta  $T_c$ .

# Apéndice A

## Resumen de los métodos HF y DFT.

El objetivo de los métodos *ab initio* de la química cuántica es predecir las propiedades de sistemas atómicos y moleculares a partir de los principios fundamentales de la mecánica cuántica. Dichos métodos hacen uso de una variedad de transformaciones matemáticas y técnicas de aproximación para resolver las ecuaciones fundamentales. En este apéndice damos una breve introducción de la teoría que está detrás de dos métodos *ab initio* utilizados en la tesis para realizar los cálculos electrónicos: el método autoconsistente de Hartree-Fock (HF) y la Teoría de la Funcional de la Densidad (DFT).

### A.1 El método de Hartree-Fock.

Si queremos discutir las propiedades electrónicas de cualquier sistema (atómico o molecular), es natural describirlo con ayuda de la función de onda de muchos electrones  $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)$ , donde  $\mathbf{r}_i$  denota las coordenadas y espines electrónicos. En el caso no relativista dicha función de onda deberá ser solución de la Ecuación de Schrödinger independiente del tiempo:

$$H_{el}\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) \quad (\text{A.1})$$

donde  $\hat{H}_{el}$  es el operador Hamiltoniano puramente electrónico y  $E$  es la energía total del sistema. El hamiltoniano electrónico para una molécula poliatómica es (en unidades atómicas)

$$\hat{H}_{el} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \sum_{\alpha} \frac{z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{A.2})$$

El primer término de la ecuación A.2 contiene los operadores de energía cinética para los electrones; el segundo es la energía potencial para las atracciones entre los electrones y los núcleos de carga  $z_{\alpha}$  y el último término es la energía potencial de las repulsiones interelectrónicas.

La ecuación de Schrödinger para un sistema de mas de un electrón no es separable en ningún sistema de coordenadas debido al último término de la ecuación A.2, por lo tanto, es necesario realizar alguna aproximación.

Una de las primeras y más ampliamente usadas de todas las aproximaciones para  $\Psi$  es debida a Hartree (1928) [13], quien aproximó la función de onda de muchos electrones como un producto de funciones de las coordenadas de un solo electrón llamados orbitales.

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) = \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2)\dots\phi_n(\mathbf{r}_n) \quad (\text{A.3})$$

Sin embargo tal función no es antisimétrica y por lo tanto no cumple con el principio de exclusión de Pauli. Slater y Fock (1930) proponen incorporar la estadística de Fermi en el esquema de Hartree, reemplazando a la función de onda producto, por una función determinante de la siguiente forma:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1) & \phi_2(\mathbf{r}_1) & \dots & \phi_n(\mathbf{r}_1) \\ \phi_1(\mathbf{r}_2) & \phi_2(\mathbf{r}_2) & \dots & \phi_n(\mathbf{r}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \phi_1(\mathbf{r}_n) & \phi_2(\mathbf{r}_n) & \dots & \phi_n(\mathbf{r}_n) \end{vmatrix} \quad (\text{A.4})$$

Esta es la llamada aproximación de Hartree-Fock. Independientemente de la forma que escojamos para  $\Psi$  la mejor función de onda será la que cumpla con el siguiente principio variacional.

Consideremos la siguiente funcional:

$$E[\psi] = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (\text{A.5})$$

donde  $\hat{H}$  es el Hamiltoniano exacto y  $\psi$  es una función de onda arbitraria de las coordenadas electrónicas, sujeta solo a la restricción de que es normalizable sobre el espacio de configuración del sistema, cuya función de onda exacta es  $\Psi$ . El principio variacional a cumplirse será

$$\delta E[\psi] = \delta \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = 0 \quad (\text{A.6})$$

Si proponemos una función de onda aproximada de la forma A.4 sujeta a la constricción de orto-normalidad para los orbitales, las ecuaciones de Euler-Lagrange que se obtienen son las ecuaciones de Hartree-Fock (si utilizamos la forma A.3 las ecuaciones son las de Hartree)

$$\hat{H}^{ef} \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (\text{A.7})$$

donde  $\epsilon_i$  es la energía del  $i$ -ésimo orbital y donde  $\hat{H}^{ef}$  definido como el operador Hamiltoniano efectivo de Hartree-Fock, es en unidades atómicas

$$\hat{H}^{ef}(\mathbf{r}_i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{\alpha} \frac{z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + \sum_j [2\hat{J}_j(\mathbf{r}_i) - \hat{K}_j(\mathbf{r}_i)] \quad (\text{A.8})$$

Los operadores  $\hat{J}_i$  y  $\hat{K}_i$  son los operadores coulombiano o directo y de intercambio respectivamente definidos como:

$$\hat{J}_i(\mathbf{r}_k)\phi_j(\mathbf{r}_k) = \left\langle \phi_i(\mathbf{r}_l) \left| \frac{1}{r_{lk}} \right| \phi_i(\mathbf{r}_l) \right\rangle \phi_j(\mathbf{r}_k) \quad (\text{A.9})$$

$$\hat{K}_i(\mathbf{r}_k)\phi_j(\mathbf{r}_k) = \left\langle \phi_i(\mathbf{r}_l) \left| \frac{1}{r_{lk}} \right| \phi_j(\mathbf{r}_l) \right\rangle \phi_i(\mathbf{r}_k)$$

El operador  $\hat{H}^{ef}$  tiene la peculiaridad de depender de sus funciones propias las cuales no se conocen de inicio; por tanto las ecuaciones de Hartree-Fock deberán resolverse por un proceso iterativo.

En 1951 Roothaan y Hall [14] proponen desarrollar los orbitales espaciales como combinaciones lineales de un conjunto completo pre-definido de funciones base  $\chi_\mu$  de un electrón

$$\phi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \chi_{\mu} \quad (\text{A.10})$$

En principio si ésta base es completa (infinita), los orbitales se podrían obtener exactamente. En la práctica, sin embargo, se trunca la expansión a un número finito  $m$  de miembros de la base. Ya que se desean tener al menos  $N$  soluciones linealmente independientes  $m$  deberá ser mayor o igual al número de electrones.

Sustituyendo A.10 en las ecuaciones de Hartree-Fock A.8 obtenemos las denominadas ecuaciones de Roothaan-Hall

$$\sum_{\nu=1}^m (F_{\mu\nu} - \epsilon_i S_{\mu\nu}) c_{\nu i} = 0 \quad \mu = 1, 2, \dots, m \quad (\text{A.11})$$

La ecuación anterior puede ser reescrita en forma matricial:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon \quad (\text{A.12})$$

$\epsilon$  es la matriz diagonal de las energías orbitales, tal que cada uno de sus elementos  $\epsilon_i$  es la energía orbital uni-electrónica correspondiente a  $\chi_i$ . La matriz  $\mathbf{F}$  es la llamada matriz de Fock y representa los efectos promedio del campo de todos los electrones sobre cada orbital. La matriz de Fock es simplemente

$$F_{\mu\nu} = \left\langle \chi_{\mu} \left| \hat{H}^{ef} \right| \chi_{\nu} \right\rangle \quad (\text{A.13})$$

La matriz  $\mathbf{S}$  es la matriz de traslape, y representa el traslape entre orbitales.

$$\mathbf{S} = \boldsymbol{\chi}^{\dagger} \boldsymbol{\chi}$$

$$S_{\mu\nu} = \langle \chi_{\mu} | \chi_{\nu} \rangle \quad (\text{A.14})$$

Matriz de traslape

Las ecuaciones A.11 forman un conjunto de  $m$  ecuaciones homogéneas lineales simultáneas en los  $m$  coeficientes desconocidos  $c_{\mu i}$ , donde

$\mu = 1, 2, \dots, m$ , que describen el orbital molecular  $\phi_i$ . Para una solución no trivial, debe cumplirse

$$\det (F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) = 0 \quad (\text{A.15})$$

Esta es una ecuación secular cuyas raíces nos dan las energías de los orbitales  $\varepsilon_i$ .

Como vemos, tanto la matriz de Fock como los orbitales dependen de los coeficientes de la expansión del orbital molecular. De aquí que, la ecuación A.12 es no lineal y debe ser resuelta iterativamente. El procedimiento por el cual se hace esto es llamado método del *campo auto-consistente* (SCF). Cuando éste converge, la energía es mínima, y los orbitales generan un campo el cual produce los mismos orbitales. La solución produce un conjunto completo de orbitales, algunos *ocupados* ( $\phi_{i,j,\dots}$ ) y otros *desocupados* ( $\phi_{a,b,\dots}$ ) o *virtuales*.

El método SCF es el siguiente: Primero se seleccionan para los orbitales moleculares ocupados, expresiones del tipo A.10 con coeficientes preestablecidos. Este conjunto se usa para armar la matriz de Fock y la de traslape. Una vez calculados los elementos de matriz se procede a resolver la ecuación secular A.15 para obtener un conjunto de  $\varepsilon_i$ 's; esas  $\varepsilon_i$ 's se usan para resolver A.11 para un nuevo conjunto de coeficientes, llevando a un nuevo conjunto de orbitales moleculares y todo se repite de nuevo. Se continua con este proceso iterativo hasta que la energía total converge a su valor mínimo dentro de una cota establecida.

**Funciones base.** Consideremos ahora ejemplos de los tipos de funciones base empleados en los cálculos SCF moleculares. La aproximación mas utilizada para los orbitales moleculares es la de combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO), de la cual los dos tipos mas utilizados son los siguientes:

1. **LC-STO** (combinación lineal de orbitales tipo Slater). Esta aproximación implica el uso de uno o más orbitales tipo Slater centrados sobre cada uno de los átomos del sistema. La presencia de más de dos átomos causa dificultades para el cálculo de las integrales necesarias. Por ejemplo, para una molécula triatómica hemos de tratar integrales de tres centros, además de las

monocéntricas y bicéntricas. Para una molécula de cuatro, tendremos integrales de cuatro centros, pero se puede demostrar que el número de centros no pasa de cuatro.

2. Para simplificar la evaluación de las integrales moleculares, Boys propuso en 1950 el empleo de **GTO** (orbitales de tipo gaussiano). La simplificación radica en el hecho de que el producto de dos funciones gaussianas centradas en dos puntos diferentes es igual a una sola gaussiana centrada en un tercer punto; así todas las integrales de dos electrones de tres y cuatro centros se reducen a integrales de dos centros.

Una *función gaussiana* centrada en el núcleo  $a$  tiene la forma

$$g(\alpha, \mathbf{r}) = N r_a^n e^{-\alpha r_a^2} Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (\text{A.16})$$

Una función gaussiana no tiene la cúspide deseada en el núcleo y, por tanto, da una pobre representación de un orbital atómico para valores pequeños de  $r_a$ . Para obtener una representación precisa de un orbital atómico debemos usar, por tanto, una combinación lineal de varias gaussianas, éstas últimas se denominan *gaussianas contraídas* y tienen la forma:

$$\chi_\mu = \sum_p d_{\mu p} g_p \quad (\text{A.17})$$

donde las  $d_{\mu p}$  son constantes fijas para una base dada.

Entonces, el orbital molecular de tipo gaussiano tiene la siguiente forma general:

$$\phi_i = \sum_\mu c_{\mu i} \chi_\mu = \sum_\mu c_{\mu i} \left( \sum_p d_{\mu p} g_p \right) \quad (\text{A.18})$$

## A.2 Teoría de la Funcional de la Densidad DFT.

Una aproximación diferente para la solución de problemas cuánticos de muchas partículas fue adoptada por Thomas (1927)[102] y Fermi

(1928)[103], quienes propusieron un esquema basado en la densidad de electrones del sistema  $\rho(\mathbf{r})$ . En su modelo suponen que el movimiento de los electrones no está correlacionado y que su energía cinética puede ser descrita por una aproximación local basada en los resultados para electrones libres. El potencial del sistema se encuentra resolviendo la ecuación de Poisson y con el requerimiento de la constancia del potencial químico se obtienen las ecuaciones de Thomas-Fermi. Aunque esta aproximación solo se puede aplicar en ciertos sistemas sencillos y no es aplicable en moléculas, es un prototipo para futuras teorías basadas en funcionales de la densidad. La densidad electrónica la podemos definir como

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int d\mathbf{r}_2 \cdots \int d\mathbf{r}_N \Psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (\text{A.19})$$

donde  $N$  es el número de electrones del sistema.

En 1930, Dirac [104] propuso que los efectos de intercambio podrían incorporarse a través de un término derivado de la densidad de energía de intercambio en un sistema homogéneo. El uso de un potencial de intercambio además de término de Hartree, fue sugerido por Slater (1951) [105, 106], el cual de un argumento dimensional sencillo demuestra que debía tener una dependencia local de  $\rho(\mathbf{r})^{\frac{1}{3}}$  sobre la densidad.

Tiempo después, Hohenberg y Kohn (1964) [11] demostraron que las propiedades del estado base, particularmente la energía total  $E$  de un sistema de partículas, podían relacionarse en forma rigurosa a la distribución de la densidad. Al año siguiente, Kohn y Sham [12] introducen un método llamado Teoría de la Funcional de la Densidad DFT, del cual haremos una breve reseña.

La funcional de Energía la escribiremos de la siguiente manera

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_o[\rho(\mathbf{r})] + \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \left[ V_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \Phi(\mathbf{r}) \right] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{A.20})$$

donde  $T_o$  es la energía cinética que un sistema con densidad  $\rho$  tendría sin considerar interacciones electrón-electrón,  $V_{ext}$  es el potencial debido a los núcleos,  $\Phi$  es el potencial coulombiano clásico para electrones y  $E_{xc}$  es una definición de la energía de intercambio y correlación. En la



funcional de la energía todos los términos pueden ser evaluados exactamente, excepto la energía de intercambio y correlación.

El principio variacional de mínima energía aplicado a la funcional de Energía A.20 sujeto a la restricción de la constancia en el número de partículas lleva a

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} = \frac{\delta T_o[\rho]}{\delta \rho} + V_{ext}(\mathbf{r}) + \Phi(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} = \mu \quad (\text{A.21})$$

donde  $\mu$  es el multiplicador de Lagrange asociado a la restricción. Si comparamos esta ecuación con la correspondiente para un sistema con potencial efectivo  $V(\mathbf{r})$  pero sin interacción electrón-electrón

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} = \frac{\delta T_o[\rho]}{\delta \rho} + V(\mathbf{r}) = \mu \quad (\text{A.22})$$

vemos que los dos problemas matemáticos son idénticos bajo la sustitución

$$V(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + \Phi(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \quad (\text{A.23})$$

El problema variacional A.21 tiene como solución las siguientes ecuaciones de Euler-Lagrange

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{A.24})$$

con

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{A.25})$$

Estas ecuaciones que son del mismo tipo de las ecuaciones de Hartree, se les denomina ecuaciones de Kohn y Sham (K-S). Los orbitales de K-S no tienen otro significado físico que el de llevar a la función  $\rho$  y por lo tanto también las energías de K-S no deben confundirse con energías de los orbitales moleculares.

Hay un solo problema para usar las ecuaciones de K-S para encontrar  $\rho$  y  $E$  en sistemas moleculares y es que no se sabe la funcional correcta  $E_{xc}[\rho]$ . Varias funcionales aproximadas han sido propuestas para cálculos moleculares

**LDA. Aproximación de la densidad local.** Si  $\rho$  varía lentamente con la posición, uno puede demostrar que  $E_{xc}[\rho]$  está dado por

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{A.26})$$

donde  $\varepsilon_{xc}$  es la energía de intercambio y correlación por electrón en un gas electrónico homogéneo con densidad  $\rho$ . Una expresión segura para  $\varepsilon_{xc}[\rho]$  sin parámetros empíricos ajustables, la cual es la mejor forma funcional disponible, es dada por Vosko-Wilk y Nusair (1980) [107], la cual se aplica dentro de una versión mejorada de LDA llamada LSDA (Aproximación de la densidad local con espín), la cual usa diferentes densidades para electrones con diferentes espines

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[\rho^\alpha(\mathbf{r}), \rho^\beta(\mathbf{r})] \quad (\text{A.27})$$

### X $\alpha$

En esta aproximación se desprecia la contribución de correlación a  $\varepsilon_{xc}$  y (basada en el modelo del gas de electrones homogéneo) la contribución de intercambio es tomada como

$$E_x^{X\alpha}[\rho] = -\frac{3}{2} \alpha C \int d\mathbf{r} \rho^{\frac{4}{3}}(\mathbf{r}) \quad (\text{A.28})$$

donde  $\alpha$  es un parámetro ajustable que varía de  $\frac{2}{3}$  a 1.

**Método de cálculo.** Los orbitales moleculares  $\psi_i$ , se representan como combinaciones lineales de gaussianas en la misma forma que en el método HF.

$$\psi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} g_{\mu} \quad (\text{A.29})$$

donde las funciones  $g_{\mu}$  forman una base de funciones gaussianas contraídas, la cual puede ser optimizada específicamente para DFT ó ser idéntica a las bases utilizadas en HF.

Siguiendo a Sambe y a Felton [108], podemos aproximar la densidad electrónica A.25 por

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_r \rho_r g_r \quad (\text{A.30})$$

donde  $g_r$  es una base auxiliar para la densidad electrónica, la cual también es construida de funciones gaussianas.

De forma similar hacemos una expansión para el potencial de intercambio y correlación  $\mu_{xc}$  definido como:

$$\mu_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} \quad (\text{A.31})$$

en términos de otro conjunto de funciones auxiliares gaussianas  $g_s$

$$\mu_{xc} = \sum_s \mu_s g_s. \quad (\text{A.32})$$

Las bases auxiliares para la densidad y para el potencial de intercambio y correlación son similares mas no idénticas.

Los coeficientes  $c_{\mu i}$  son determinados mediante un proceso variacional análogo al usado para determinar la ecuaciones de Roothaan-Hall. Este procedimiento nos lleva a las siguientes ecuaciones:

$$\sum_{\nu=1}^m (H_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) c_{\nu i} = 0 \quad \mu = 1, 2, \dots, m \quad (\text{A.33})$$

donde

$$H_{\mu\nu} = h_{\mu\nu} + \sum_r \rho_r [\mu\nu||r] + \sum_s \mu_s [\mu\nu s] \quad (\text{A.34})$$

$$h_{\mu\nu} \equiv \left\langle g_\mu \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_\alpha \frac{z_\alpha}{r_{i\alpha}} \right| g_\nu \right\rangle \quad (\text{A.35})$$

$$[\mu\nu||r] = \left\langle g_\mu \left| \int d\mathbf{r}' \frac{g_r(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right| g_\nu \right\rangle \quad (\text{A.36})$$

$$[\mu\nu s] = \langle g_\mu | g_s | g_\nu \rangle \quad (\text{A.37})$$

$$S_{\mu\nu} = \langle g_\mu | g_\nu \rangle \quad (\text{A.38})$$

Para ver como se calculan los coeficientes  $\rho_r$  ver Dunlap [109].

DGAUSS utiliza la aproximación LSDA mencionada anteriormente para el potencial de intercambio y correlación. Este potencial no incorpora ningún parámetro ajustable.

# Apéndice B

## Aspectos técnicos de los cálculos.

En este apéndice se detallan algunos aspectos de tipo técnico empleados en los cálculos electrónicos realizados, así como una comparación entre ellos.

Nosotros tenemos como software de cálculo un paquete de programas llamado UniChem 3.0 el cual consiste básicamente de una interfase entre el software de visualización (instalado en una estación Silicon Graphics) y la supercomputadora CRAY-YMP/4. Este software consta de tres paquetes *ab initio* y un semiempírico.

Los paquetes *ab initio* son:

1. DGAUSS
2. CADPAC
3. GAUSSIAN 92

Se realizaron cálculos electrónicos para la molécula de  $C_{60}$  por dos de estos métodos, debido a las restricciones de CADPAC (255 funciones base para un máximo de 50 átomos). Sin embargo CADPAC es utilizado posteriormente para la diagonalización del Hessiano y la visualización de los modos normales de vibración. El cálculo de gradientes se llevo a cabo con el paquete GAUSSIAN 92. Comparamos los cálculos electrónicos entre DGAUSS y GAUSSIAN 92. Las longitudes para los

enlaces en la molécula de  $C_{60}$  utilizados en los cálculos fueron tomados a partir de los resultados experimentales NMR.

A continuación detallaremos la información utilizada en cada uno de los cálculos (funciones base, tipo de cálculo, etc.) para finalmente establecer algunos parámetros comparativos (potencial de ionización, afinidad electrónica, etc.).

### GAUSSIAN 92

El tipo de cálculo que realizamos para el estado base de la molécula de  $C_{60}$  es RHF (Restricted-Hartree-Fock), ya que la molécula de  $C_{60}$  en su estado base es de capa cerrada. Se escoge una base de tipo gaussiana denominada 3-21G, la cual sin aproximación en pseudopotenciales consiste en lo siguiente por cada átomo:

1. Se toma una función base gaussiana contraída por cada capa interior ( $1s$  en éste caso), la cual consta de 3 primitivas gaussianas.
2. Se toman dos funciones base gaussianas contraídas por cada capa de valencia ( $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ ), las cuales constan de dos y una primitivas respectivamente.

Esto nos da un total de 540 funciones base y 900 primitivas para el cálculo de la molécula de  $C_{60}$ .

El cálculo autoconsistente converge en 13 ciclos con una convergencia de  $4.98 \times 10^{-9}$  (RMS Density) a una energía (RHF) de aproximadamente -2259 Hartrees. Tiene una duración de 1hr. 48min. CPU.

### APLICACION DGAUSS

El tipo de cálculo que realizamos para el estado base de la molécula de  $C_{60}$  es de espín restringido. Este fue hecho dentro de la teoría de Funcional de la Densidad dentro de la aproximación LSDA (Local Spin Density Aproximation) con el potencial de intercambio-correlación de Vosko, Wilk y Nusair [107]. La base global aplicada es del tipo DZVP (Double-zeta-split-valence + polarization) la cual consta de 900 funciones primitivas gaussianas para  $C_{60}$  y la auxiliar es  $A_1$ , la cual consta

de 1860 funciones primitivas gaussianas para  $C_{60}$ . Siguiendo a Huzinaga y Tatewaky (1979) el patrón de expansión para una base DZVP para carbono puede ser escrita como (621/41/1)/[3/2/1]. La primera notación se refiere a orbitales del tipo primitivas gaussianas y la notación en paréntesis cuadrados muestra orbitales contraídos gaussianos. De aquí la base DZVP para el carbono consiste de tres funciones contraídas tipo s, dos tipo p y una función de polarización tipo d. El primer orbital GTO contraído tipo s, está compuesto de 6 gaussianas primitivas, el segundo tiene dos y el último, que es un orbital mas difuso no está contraído. Similarmente el orbital tipo p tiene 2 GTO contraídas, una con 4 primitivas p gaussianas y una no contraída.

Además de la base para los orbitales, DGAUSS usa una base auxiliar para representar la densidad electrónica y el potencial de intercambio y correlación. Esta base auxiliar  $A_1$  para carbono puede ser escrita como [7/3/3;7/3/3]. Esta base contiene 7 primitivas gaussianas tipo-s, 3 tipo-p y 3 tipo-d para aproximar la densidad y el mismo número de gaussianas para el potencial de intercambio y correlación.

El cálculo autoconsistente converge en 10 ciclos con una convergencia de  $3.53 \times 10^{-5}$  (Convergencia en la matriz de densidad) a una energía LDA-SCF de aproximadamente -2266 Hartrees. Tiene una duración de 2hr. 22min. CPU.

### Comparación.

A continuación citaremos algunos detalles que tienen en común los resultados de ambos cálculos, así como algunas diferencias.

El ordenamiento general de los orbitales moleculares en ambos cálculos es similar al de otros citados en la literatura y se muestran en las Tablas 1.2 y 1.3.

**Estado base:** El estado base de  $C_{60}$  es un estado de capa cerrada,  $A_g$ , con el HOMO (Highest occupied molecular orbital) siendo el  $6h_u$  y el LUMO (Lowest occupied molecular orbital) el orbital  $7t_{1u}$ . Es notable que la energía de este último es negativa como podemos apreciar en las Tablas 1.2 y 1.3, ya que en estados base de capa cerrada usualmente solo se tienen orbitales virtuales con energías positivas.

**Potencial de Ionización y afinidad electrónica.** Una energía relevante es el potencial de ionización para la molécula libre (Exp. 7.6

eV [10]) para la cual se obtuvo un valor de 8.22 eV HF y un valor de 6.44 eV LDFT (aproximada por el teorema de Koopman  $-\epsilon$ ), denotando la energía necesaria para remover un electrón de  $C_{60}$  neutro para crear un ion  $C_{60}^+$ . Esta energía es comparada con la mucho mas pequeña afinidad electrónica (energía necesaria para agregar un electrón dando lugar al ion  $C_{60}^-$ , cuyo valor experimental es de 2.65 eV [11]). Para ésta última el cálculo HF da un valor de 0.92 eV mientras LDFT da un valor de 4.76 eV. Como vemos el error HF es de 1.73 eV, un valor grande, el cual desafortunadamente es típico de afinidades electrónicas HF. Mientras que la afinidad electrónica es similar a la de otras moléculas receptoras, el gran potencial de ionización para  $C_{60}$ , la hace muy improbable para donar electrones. Los cálculos energéticos de estados electrónicos particulares en LDFT, no son confiables, sin embargo para las diferencias de energía entre estados, da mejor estimación LDFT. (Como se puede ver de la diferencia HOMO-LUMO).

La diferencia de energías HOMO-LUMO(gap) es de 7.3 eV en HF, mientras que para LDFT es de 1.62 eV comparable con los resultados de Wang [25] de 1.67 eV. Para sistemas grandes, los cálculos de Hartree-Fock generalmente exageran el ancho total de la banda de valencia debido a que desprecian la correlación electrónica y vemos que este es el caso de  $C_{60}$ .

**Cálculo de gradientes.** En la actualidad se cuenta con métodos que son capaces de calcular las primeras y segundas derivadas de la energía en forma analítica para diferentes niveles teóricos. Las primeras derivadas o gradientes son mucho mas económicos en tiempo que su contraparte en segundas derivadas, por eso es que encuentran aplicación directa en sistemas tan grandes como el  $C_{60}$  para la obtención del espectro vibracional y optimizaciones de geometría. El método utilizado por GAUSSIAN 92 para hacer el cálculo de gradientes está basado en cálculos analíticos (ver [110]).

# Apéndice C

## Método de clasificación de estados.

En éste apéndice resumiremos un método muy sencillo para la clasificación de estados electrónicos y vibracionales basado en el cálculo de caracteres y que es factible de programar en una computadora.

Una vez obtenidos los eigenvalores y eigenvectores normalizados correspondientes a los estados electrónico y vibracional de la molécula los cuales poseen una simetría  $G$ , es necesario primero separarlos en subconjuntos  $\{F_i\}$  con degeneración  $h$ . Lo anterior será necesario para llevar a cabo el cálculo de los siguientes escalares

$$a_R = \sum_{i=1}^h F_i^\dagger \hat{P}_R F_i, R \in C_j \quad (\text{C.1})$$

donde  $\hat{P}_R F_i$  es el efecto de la operación del elemento de simetría  $R$  sobre el eigenvector  $F_i$ .  $R$  pertenece a la clase  $C_j$  del grupo  $G$ .

Sí los eigenvectores  $F_i$  tienen una simetría definida, el escalar dado en C.1 será el caracter asociado al elemento  $R$  en la clase  $C_j$  para una representación irreducible RI particular.

La demostración de que esto es cierto, es muy sencilla:

Sea  $F_\mu = \Psi_\mu^\alpha$ , donde  $\Psi_\mu^\alpha$  es la  $\mu$ -ésima columna de la  $\alpha$ -ésima RI y sustituyámosla en la la Ec. C.1

$$\sum_{\mu} \Psi_\mu^{\alpha\dagger} \hat{P}_R \Psi_\mu^\alpha = \sum_{\mu\nu} \Psi_\mu^{\alpha\dagger} D_{\mu\nu}^\alpha(R) \Psi_\nu^\alpha \quad (\text{C.2})$$



donde  $D_{\mu\nu}^{\alpha}(R)$  es la matriz de la  $\alpha$ -ésima RI de dimensión  $n_{\alpha} = h$  asociada al elemento  $R$ ;  $\mu$  y  $\nu$  numeran las columnas y renglones de la  $\alpha$ -ésima RI. Usando la condición de ortonormalización  $\Psi_{\mu}^{\alpha\dagger}\Psi_{\nu}^{\beta} = \delta_{\alpha\beta}\delta_{\mu\nu}$  la ecuación C.2 puede ser escrita como

$$\sum_{\mu\nu} \Psi_{\mu}^{\alpha\dagger} D_{\mu\nu}^{\alpha}(R) \Psi_{\nu}^{\alpha} = \sum_{\mu} D_{\mu\mu}^{\alpha}(R) = \chi^{\alpha}(R) \quad (\text{C.3})$$

donde  $\chi^{\alpha}(R)$  es el caracter asociado al elemento  $R$ , en la clase  $C_j$  que pertenece a la  $\alpha$ -ésima RI.

Como vemos lo único que necesitamos es que los eigenvectores  $F_i$  tengan una simetría definida, de tal manera que cada  $F_i$  sea alguna columna de alguna representación irreducible. Sin embargo este no siempre es el caso (ver artículo por publicarse de E. Yépez, A. Calles y J.J. Castro).

### Clasificación de estados con simetría icosaédrica.

En el caso del grupo  $I_h$  la tabla de caracteres se muestra en la Tabla 1.5. Como vemos la operación de inversión distingue casi todas las RI, excepto las de degeneración tres, las cuales pueden ser  $T_1$  ó  $T_2$ , pero con otra operación p.ej.  $C_5$  se establece la clasificación completa.

Antes de aplicar las operaciones respectivas para el cálculo de los caracteres deberemos tomar en cuenta lo siguiente. Cada eigenvector  $F_i$  puede estar formado por elementos de diferente dimensión. Esto no sucede en el caso de los eigenvectores provenientes de la diagonalización del Hessiano en los cuales para cada átomo corresponde un vector de dimensión tres llamado modo normal de vibración. Sin embargo, en el caso electrónico los orbitales pueden contener por cada átomo componentes tipo s,p,d,... de dimensión 1,3,5 ó 6,... por lo cual será conveniente reacomodar los elementos en el eigenvector de tal manera que al realizar alguna operación de simetría tomenos en cuenta la dimensionalidad de sus componentes. La matriz  $D$  estará formada por bloques en la diagonal cada uno de la dimensión adecuada. Estos bloques serán,

por ejemplo, en el caso de la inversión y rotación  $C_5$ .

### Inversión

para estados s : 1

$$\text{para estados p: } \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (\text{C.4})$$

$$\text{para estados d: } \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

### Rotación alrededor del eje z: $C_\alpha$

para estados s : 1

$$\text{para estados p: } \begin{pmatrix} \cos \alpha & -\text{sen} \alpha & 0 \\ \text{sen} \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

para estados d:

$$\begin{pmatrix} \cos^2 \alpha & \text{sen}^2 \alpha & 0 & -\text{sen} \alpha \cos \alpha & 0 & 0 \\ \text{sen}^2 \alpha & \cos^2 \alpha & 0 & \text{sen} \alpha \cos \alpha & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 2\text{sen} \alpha \cos \alpha & -2\text{sen} \alpha \cos \alpha & 0 & \cos 2\alpha & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cos \alpha & -\text{sen} \alpha \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \text{sen} \alpha & \cos \alpha \end{pmatrix} \quad (\text{C.5})$$

78 APÉNDICE C. MÉTODO DE CLASIFICACIÓN DE ESTADOS.

Los orbitales  $d$  han sido tomados con la siguiente representación:

$$\begin{aligned}d_1 &= x_1^2 \\d_2 &= x_2^2 \\d_3 &= x_3^2 \\d_4 &= x_1x_2 \\d_5 &= x_1x_3 \\d_6 &= x_2x_3\end{aligned}\tag{C.6}$$

## Apéndice D

### Visualización y animación.

#### D.1 Orbitales moleculares 2d.

Una forma sencilla de visualizar los orbitales moleculares es mediante su corte en un plano. Los orbitales moleculares del fullereno  $C_{60}$  poseen una estructura complicada ya que pertenecen al grupo de simetría  $I_h$ . Sin embargo, existen modelos mas sencillos que consideran a cada molécula de  $C_{60}$  con solo 180 electrones tipo  $\sigma$  y 60 tipo  $\pi$ . Estos modelos aprovechan la forma aproximadamente esférica del fullereno para dar una aproximación fenomenológica a la estructura electrónica basada en consideraciones de simetría. De acuerdo a esta aproximación, los eigenestados del fullereno pueden ser descritos por los armónicos esféricos y clasificados por sus números cuánticos de momento angular. Después se impone una disminución de la simetría esférica a la icosaédrica como una perturbación, llevando a desdoblamientos de los niveles moleculares. Estos nuevos estados se clasifican de acuerdo a las representaciones irreducibles del grupo icosaédrico.

Los cálculos de primeros principios que nosotros realizamos no toman en cuenta estas aproximaciones en armónicos esféricos. Los orbitales moleculares son aproximados ahora en términos de una base gaussiana bastante extensa (900 componentes en el caso DFT y de 540 para HF). La clasificación de estos orbitales se hace con el método explicado en el apéndice C basado en el cálculo de caracteres.

En las gráficas D1 y D2, presentamos los 15 últimos orbitales mole-

culares ocupados para el  $C_{60}$  en el cálculo DFT y los dos primeros orbitales desocupados. Esto nos da una visualización de todos los orbitales tipo  $\pi$ , desde  $\ell = 0$  hasta  $\ell = 6$ . Además podemos visualizar los orbitales  $\sigma$  que se traslapan a los  $\pi$  en los orbitales ocupados mas altos. En las figuras D3 y D4 se presentan los mismos orbitales, solo que para los cálculos de HF.

Cada orbital molecular se acompaña por su clasificación dentro de las representaciones irreducibles del grupo  $I_h$  y su tipo ( $\sigma$  ó  $\pi$ ) correspondiente en el modelo esférico junto al número  $\ell$  de momento angular. Las energías correspondientes a ambos cálculos se encuentran en las tablas 1.2 y 1.3.

Lo mas importante de estos gráficos es visualizar cómo modelos tan simples como el esférico aproximan bien el desarrollo de los orbitales moleculares como se comprueba al compararlos con resultados de primeros principios. Sin embargo, estos modelos fenomenológicos no pueden dar el ordenamiento correcto de los orbitales.

Podemos ver que los orbitales pertenecientes a representaciones irreducibles degeneradas no poseen la simetría icosaédrica ya que hemos tomado solo un elemento de ellas.

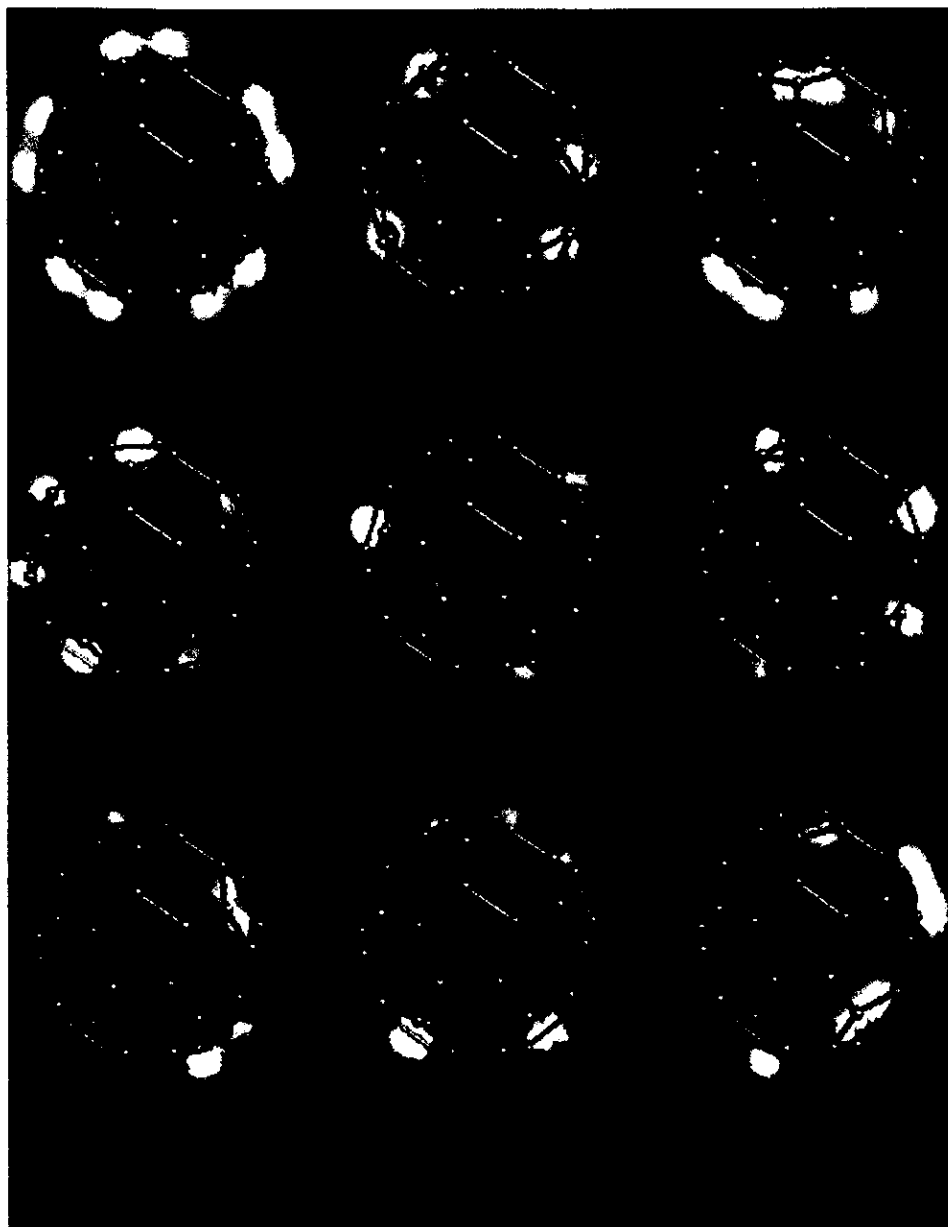


Figura D.1: Orbitales moleculares bidimensionales DFT (1 de 2).

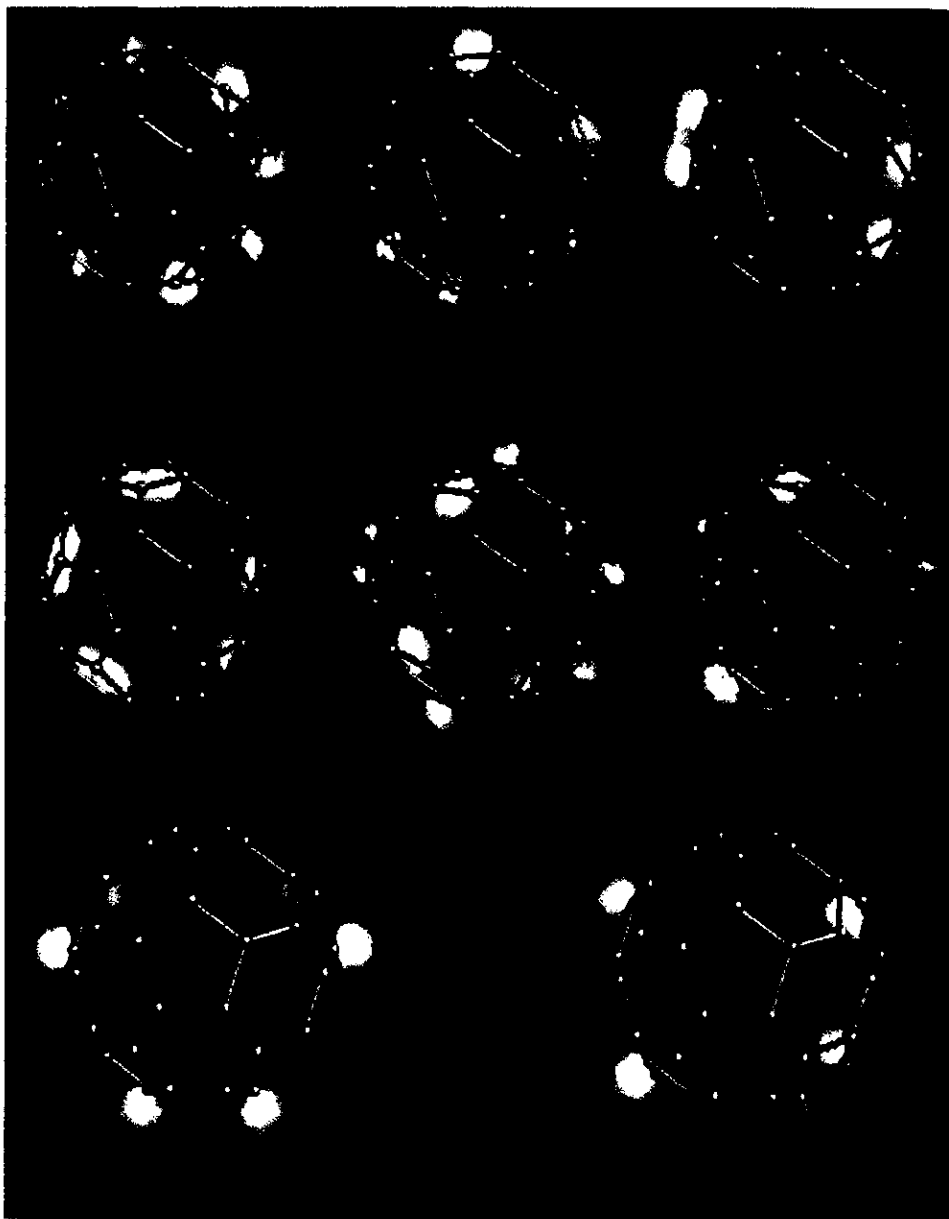


Figura D.2: Orbitales moleculares bidimensionales DFT (2 de 2).

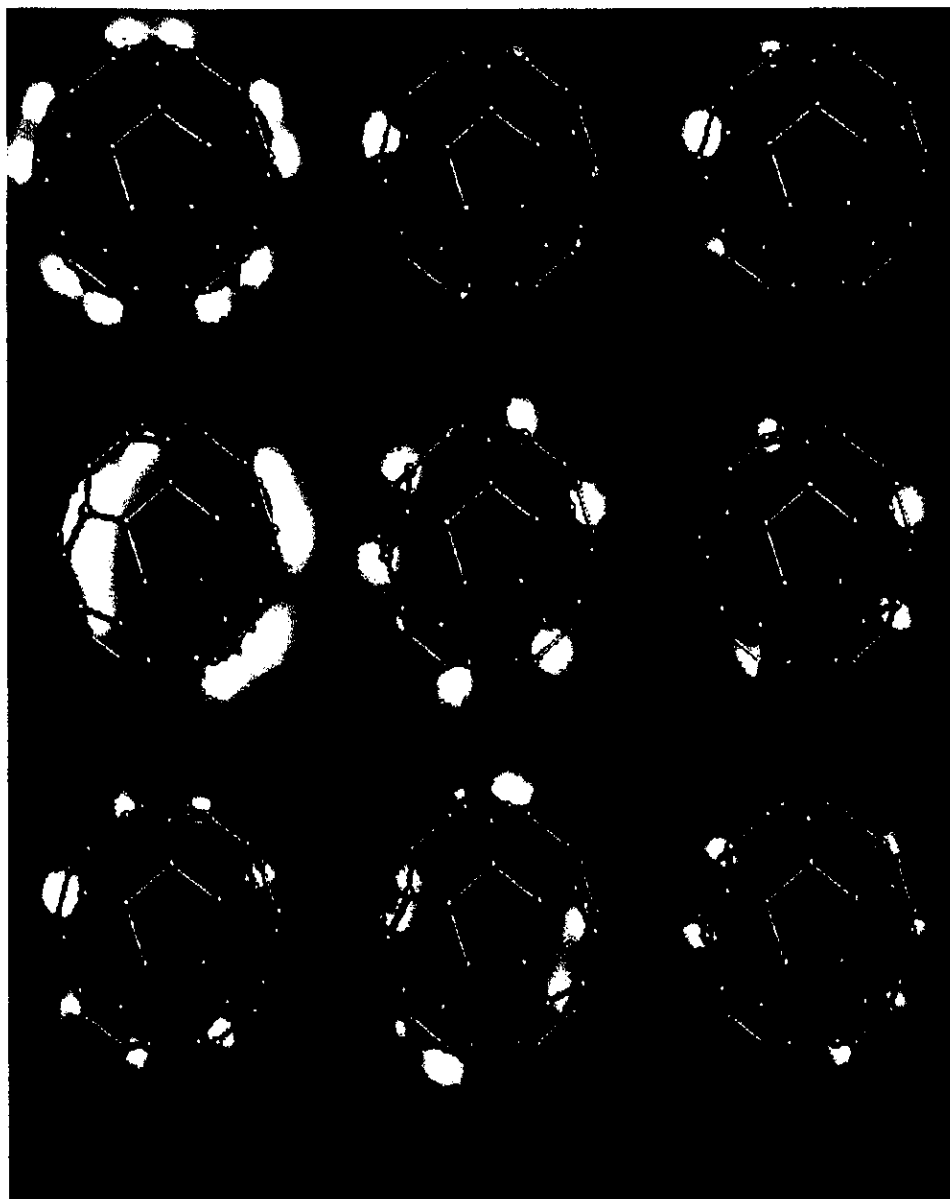


Figura D.3: Orbitales moleculares bidimensionales HF (1 de 2).



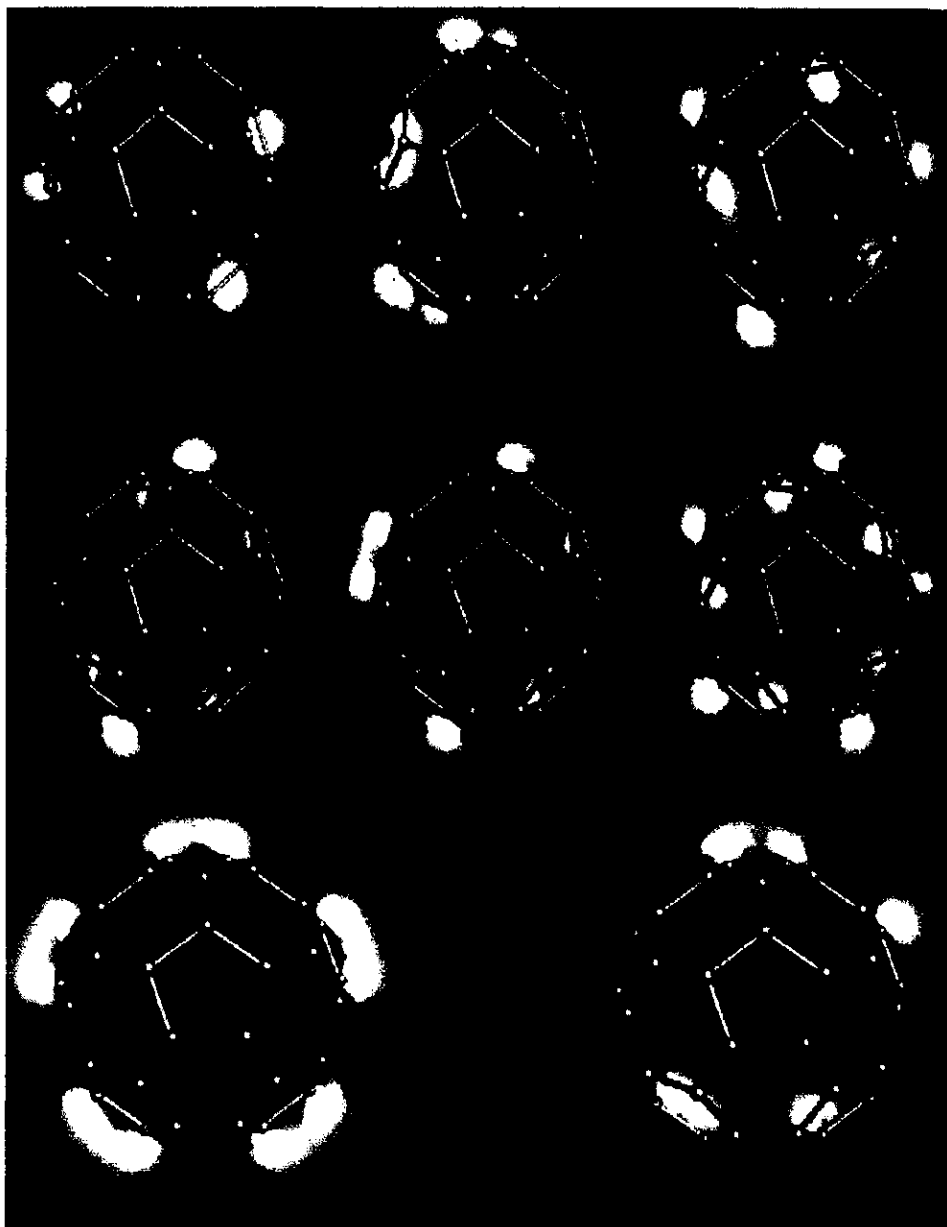


Figura D.4: Orbitales moleculares bidimensionales HF (2 de 2).

## D.2 Orbitales moleculares 3d.

Las representaciones tridimensionales de los orbitales moleculares de la molécula de  $C_{60}$  se presentan en las siguientes cuatro gráficas (D5 a D8). Para las representaciones irreducibles degeneradas hemos realizado una superposición de todas sus componetes por lo tanto todos los orbitales presentados tienen la simetría de la molécula. El orden en el que se presentan coincide con el de las cuatro gráficas anteriores.

Como podemos observar los orbitales tipo  $\sigma$ , tienen una formación tipo globular en la jaula, mientras que los orbitales tipo  $\pi$  poseen claramente una estructura electrónica formada por una capa interior rodeada por una capa electrónica exterior que rodea a la jaula sin tocar la misma.

El ordenamiento de los orbitales presentados por ambos cálculos no es exactamente el mismo, sin embargo los dos cálculos coinciden en que el HOMO (el mas alto orbital molecular ocupado) es un orbital tipo  $\pi$ , cuya representación irreducible es  $H_u$  y el LUMO (el mas bajo orbital molecular desocupado) es un orbital tipo  $\pi$ , cuya representación en el grupo icosaédrico es  $T_{1u}$ .

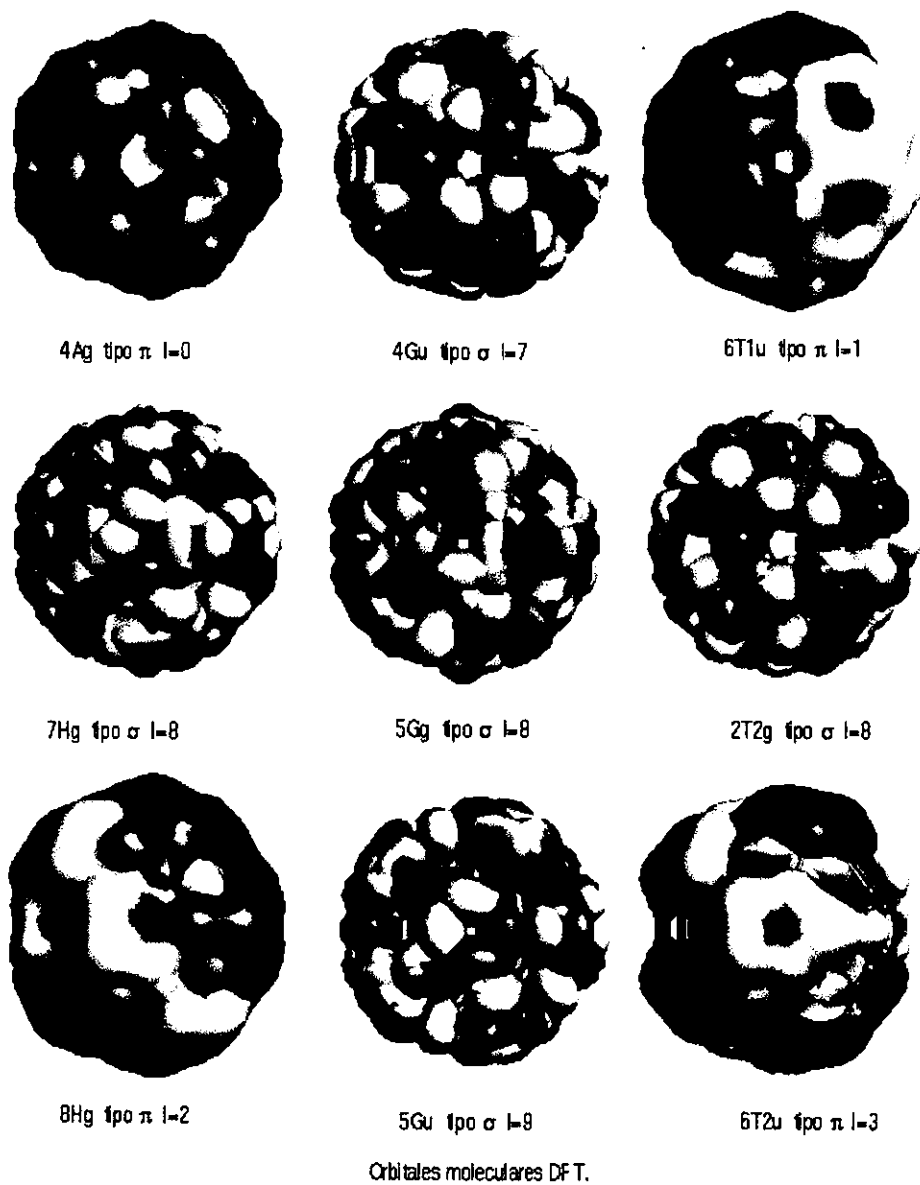


Figura D.5: Orbitales moleculares tridimensionales DFT (1 de 2).

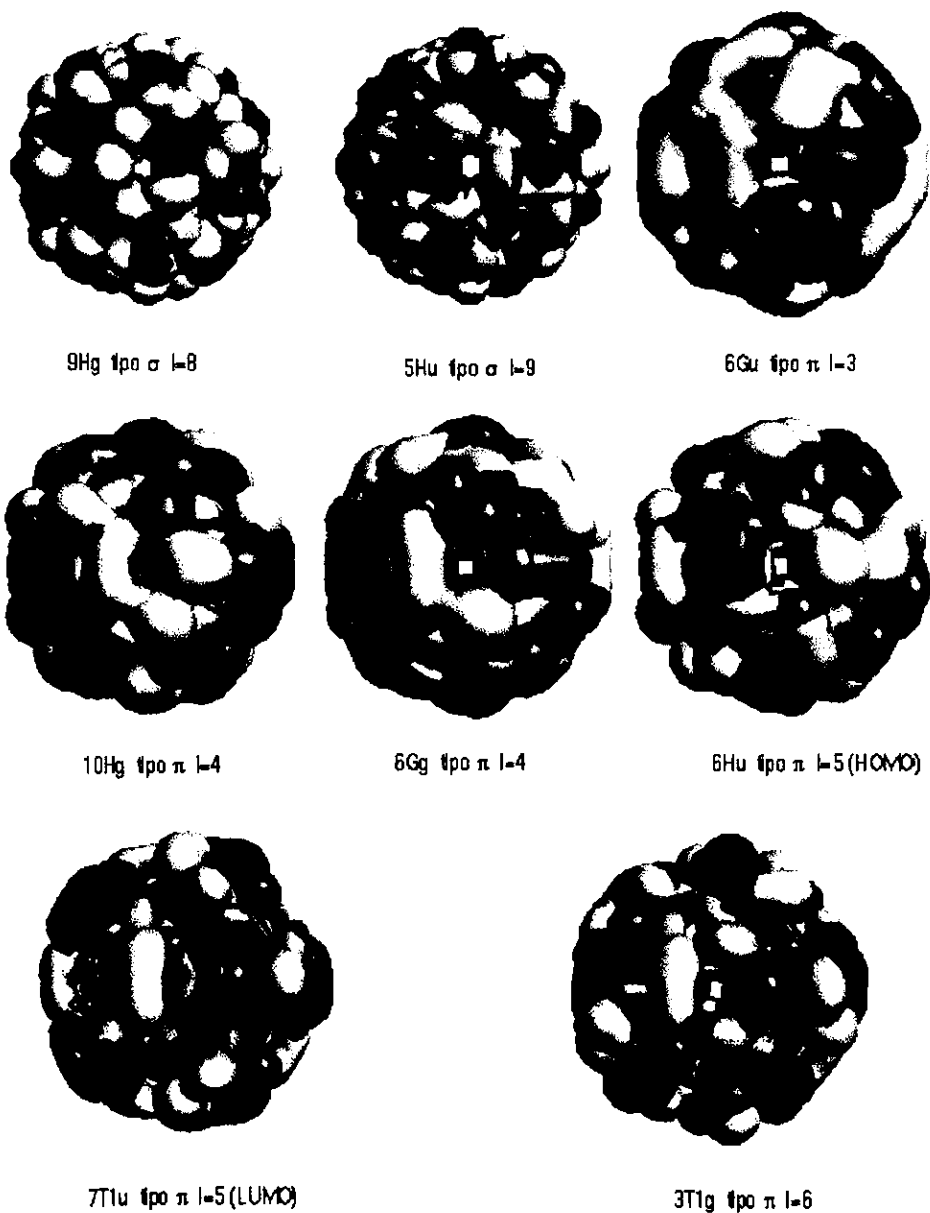


Figura D.6: Orbitales moleculares tridimensionales DFT (2 de 2).

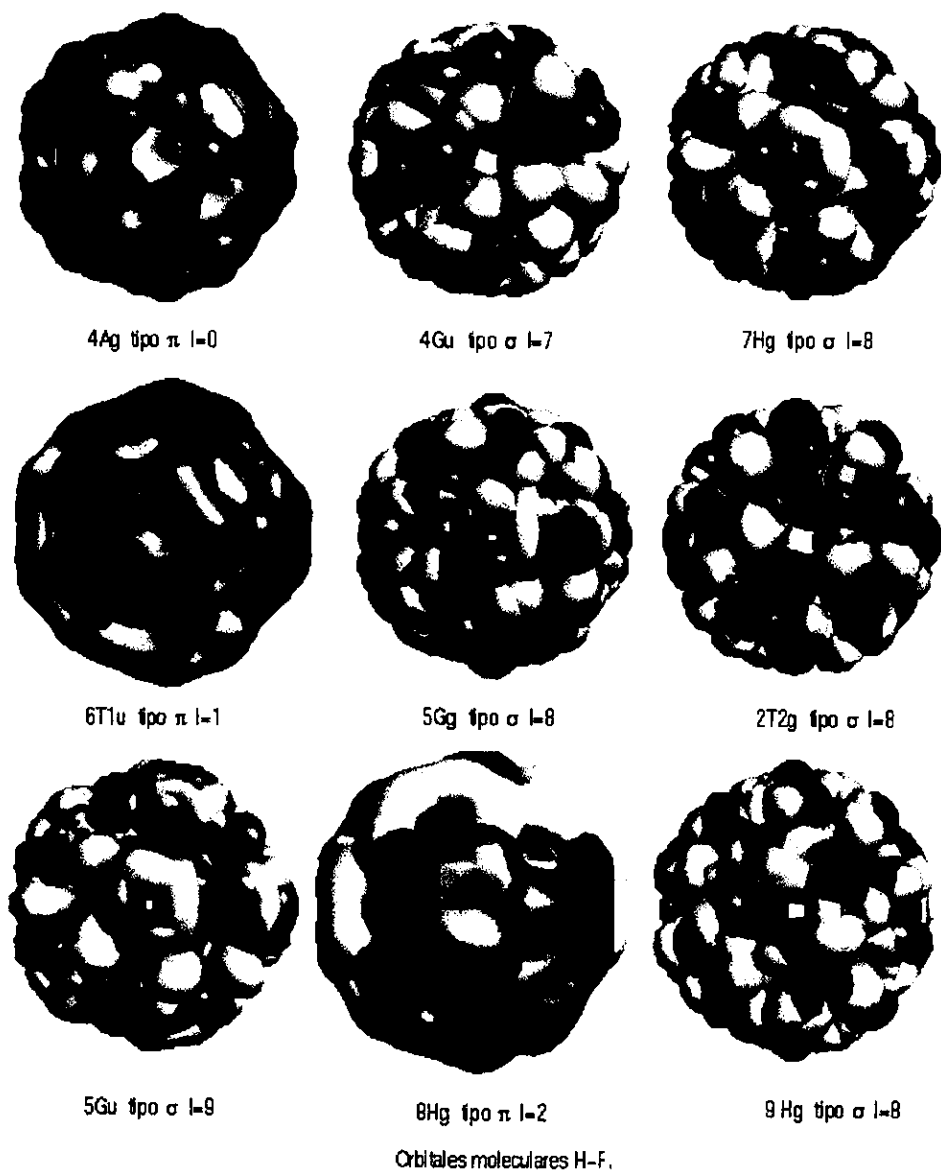


Figura D.7: Orbitales moleculares tridimensionales HF (1 de 2).

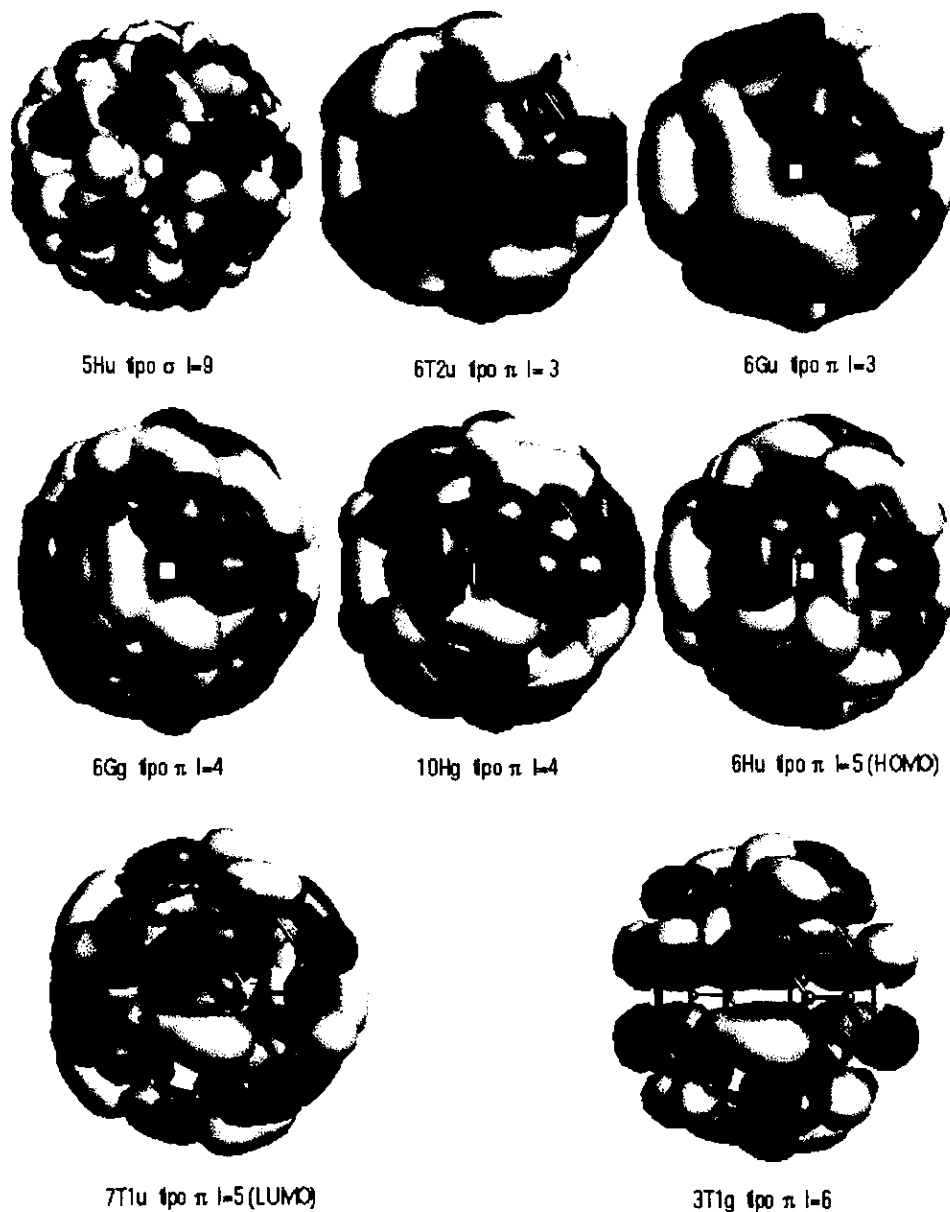


Figura D.8: Orbitales moleculares tridimensionales HF (2 de 2).

### D.3 Modos normales de vibración.

La teoría de grupos predice la existencia de 46 modos normales de vibración de frecuencias distintas para la molécula de  $C_{60}$  de los cuales la mitad son modos *gerade* y la otra mitad se clasifican como *ungerade*. La diferencia básica entre esos dos tipos de modos es su comportamiento ante la operación de inversión.

En las siguientes 14 gráficas (D9-D22), se muestran los 46 modos de vibración de la molécula de  $C_{60}$ . Estas gráficas son resultado de un cálculo de primeros principios dentro del formalismo HF explicado detalladamente en las secciones 1.3 y 1.4. Se muestra cada modo acompañado por su clasificación dentro del grupo  $I_h$ , así como con dos fotos congeladas (en su máxima y en su mínima elongación molecular). Las energías correspondientes a cada modo normal se encuentran en las tablas 1.7 y 1.8.

Algunos de los modos más interesantes son los siguientes:

1. El modo  $A_g(1)$  completamente simétrico es llamado modo de *respiración*, en el cual cada átomo de carbono se mueve en dirección radial desde el centro de la molécula (ver Figura D9).
2. El modo  $A_g(2)$  es llamado *pentagonal pinch* (que estrecha al pentágono), en el cual los dos distintos enlaces son modulados de tal manera que el área de las caras pentagonales crece y decrece (ver Figura D9).
3. El modo simple  $A_u$  involucra rotaciones de cada cara pentagonal alrededor del eje que pasa a través de su centro y va hacia el centro de la molécula. Como resultado de esto todos los enlaces que separan caras hexagonales rotan pero no cambian de longitud a primer orden en la amplitud de vibración. Todas las caras pentagonales giran en fase. Ya que varias longitudes de enlace permanecen casi iguales, éste no deberá ser un modo de alta frecuencia (ver Figura D16).
4. Los modos  $H_g$ , cada uno con degeneración cinco, se distinguen por la retención de un eje de simetría de orden cinco. El modo *squash* (este modo es similar al rebote de una pelota de squash), en el

cual pictóricamente la molécula de  $C_{60}$  es puesta boca abajo sobre una superficie con una cara pentagonal, y entonces es rebotado desde arriba sobre la cara pentagonal opuesta, es un modo  $H_g$  de baja frecuencia (ver Figura D13).

5. Los cuatro modos  $T_{1u}$ , activos infrarrojos, cada uno tiene tres patrones con simetría característica de la representación vectorial (x,y,z) (ver Figuras D16 y D17).

Como vemos, existe una tendencia de los modos moleculares de mas baja frecuencia a tener desplazamientos de caracter radial y los de alta frecuencia tangencial. Los desplazamientos tangenciales requieren de mayor energía, ya que las constantes de fuerza mayores son las que corresponden a interacciones en la superficie como se aprecia en la Fig. 1.4, siendo siempre menores las normales a la superficie.



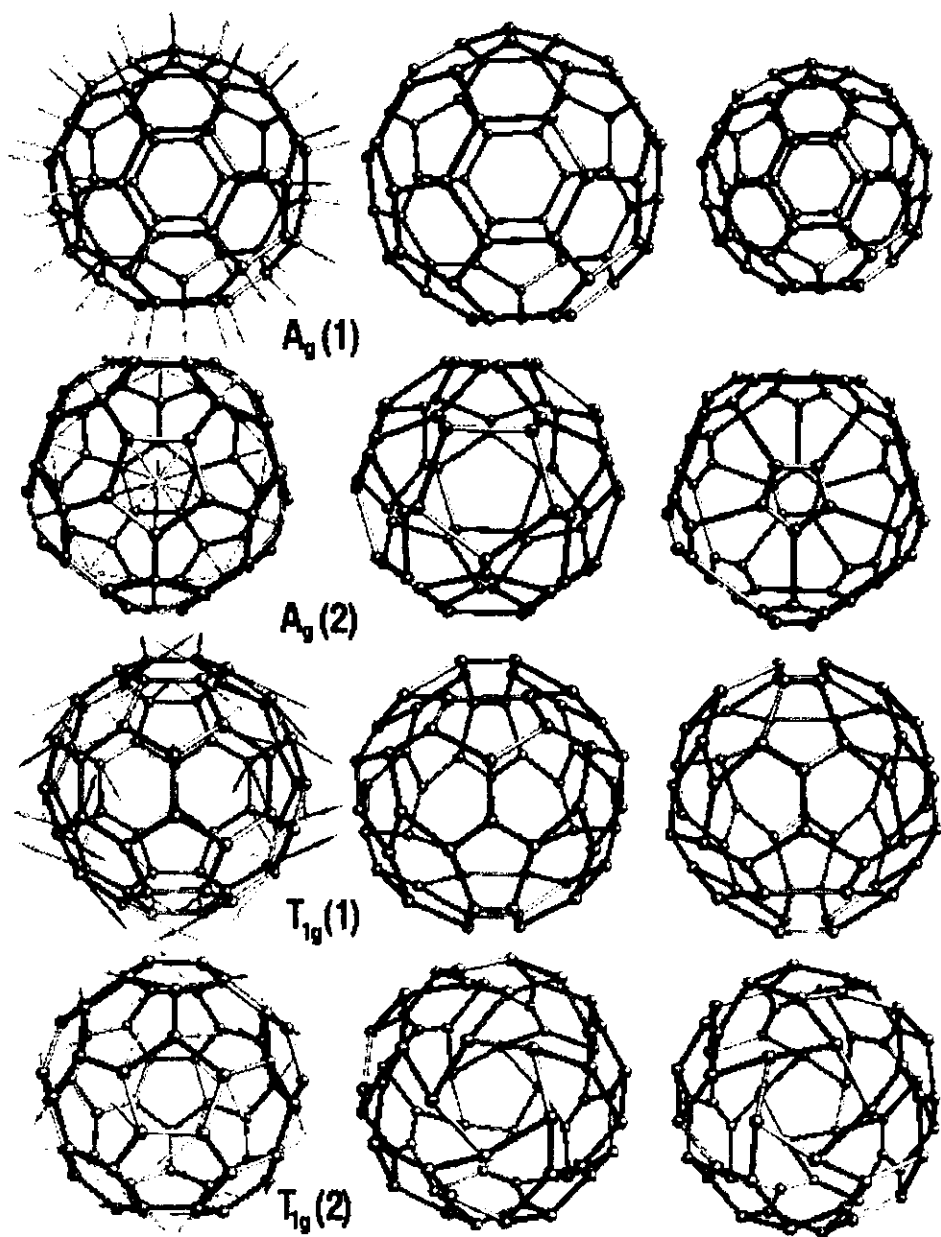


Figura D.9: Modos normales de vibración del C<sub>60</sub> (1 de 14).

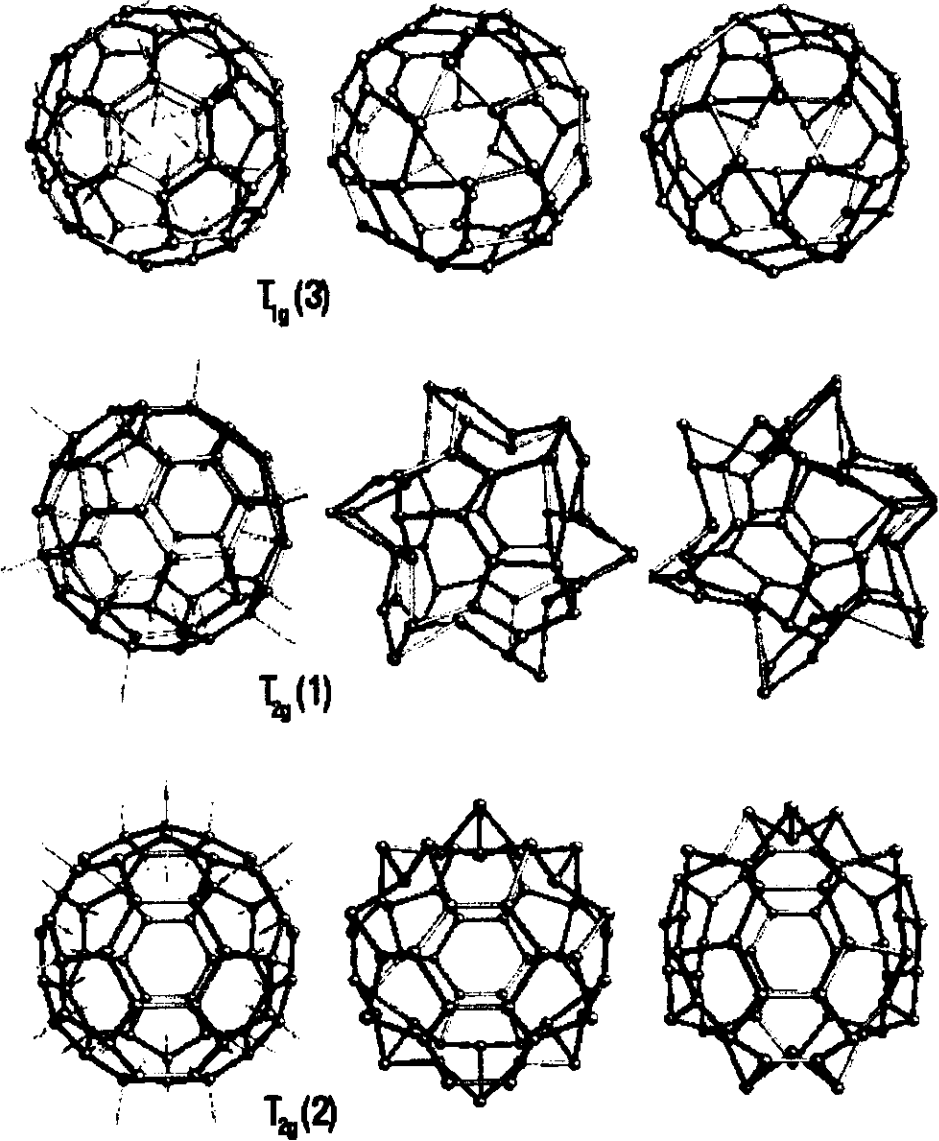
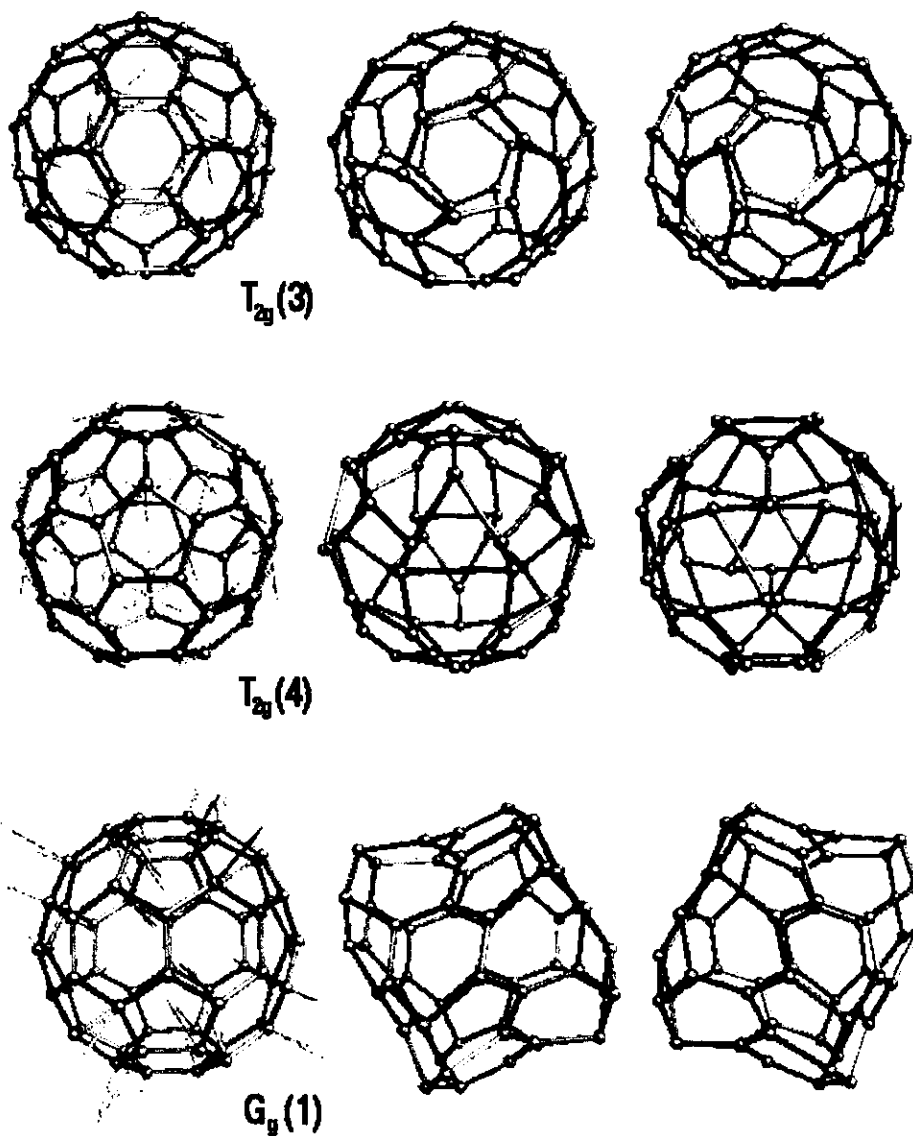


Figura D.10: Modos normales de vibración del C<sub>60</sub> (2 de 14).

Figura D.11: Modos normales de vibración del C<sub>60</sub> (3 de 14).

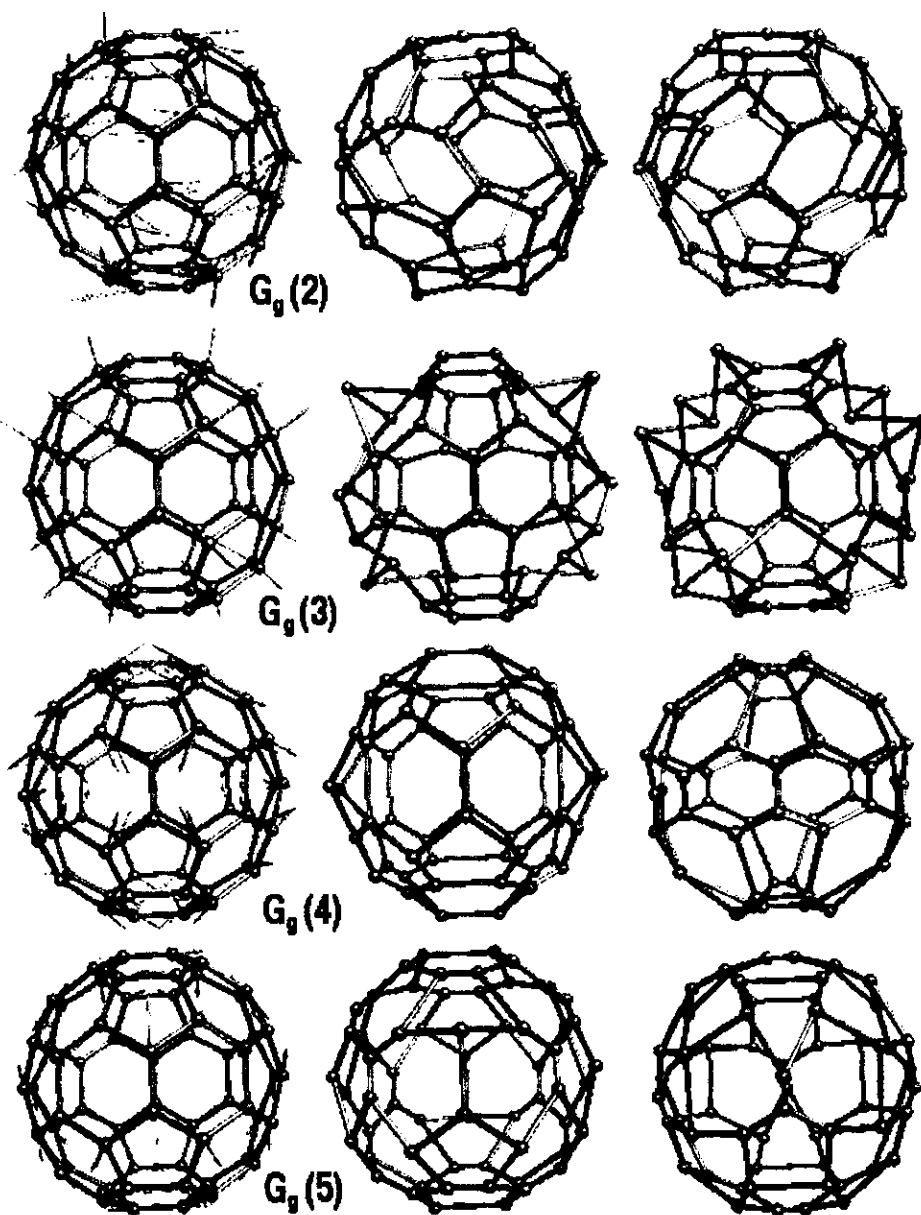


Figura D.12: Modos normales de vibración del C<sub>60</sub> (4 de 14).

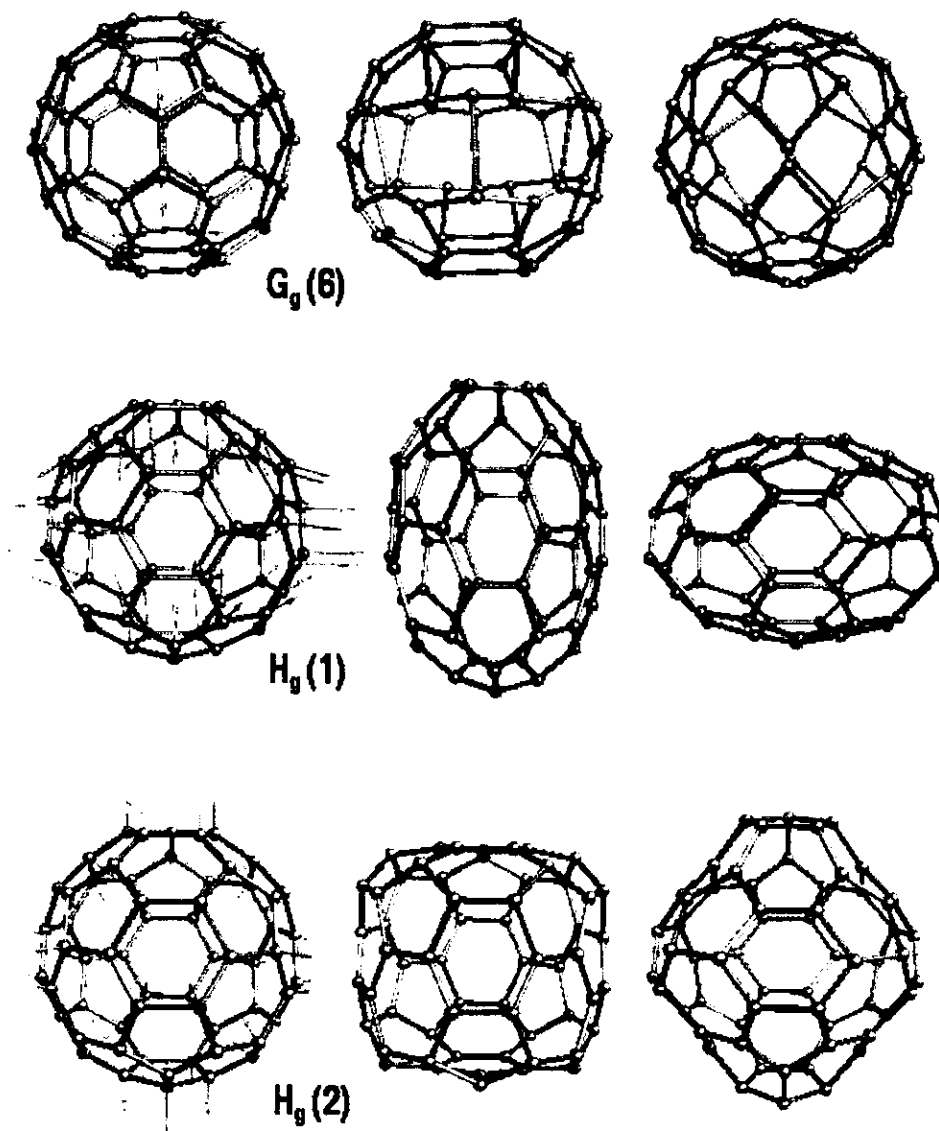


Figura D.13: Modos normales de vibración del C<sub>60</sub> (5 de 14).

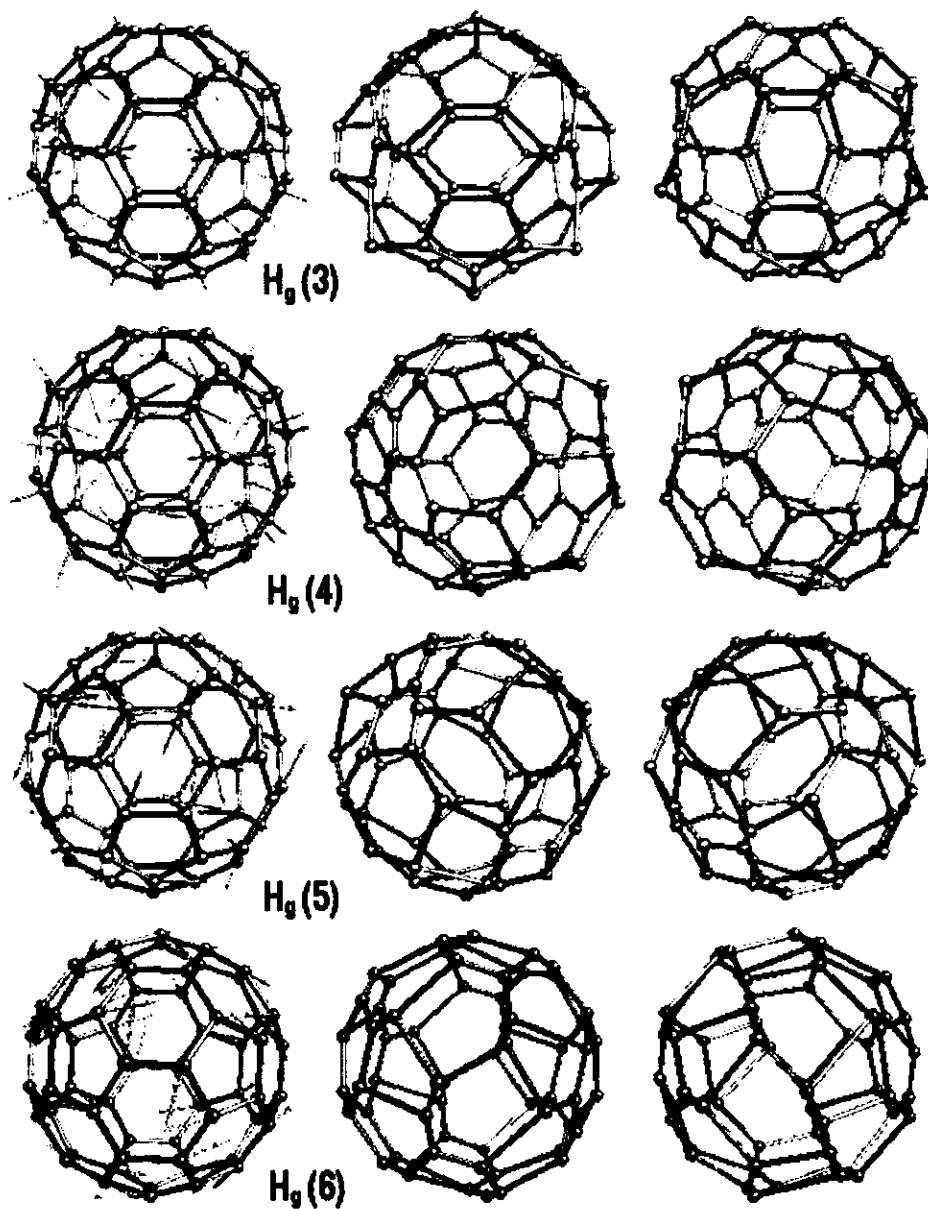


Figura D.14: Modos normales de vibración del C<sub>60</sub> (6 de 14).

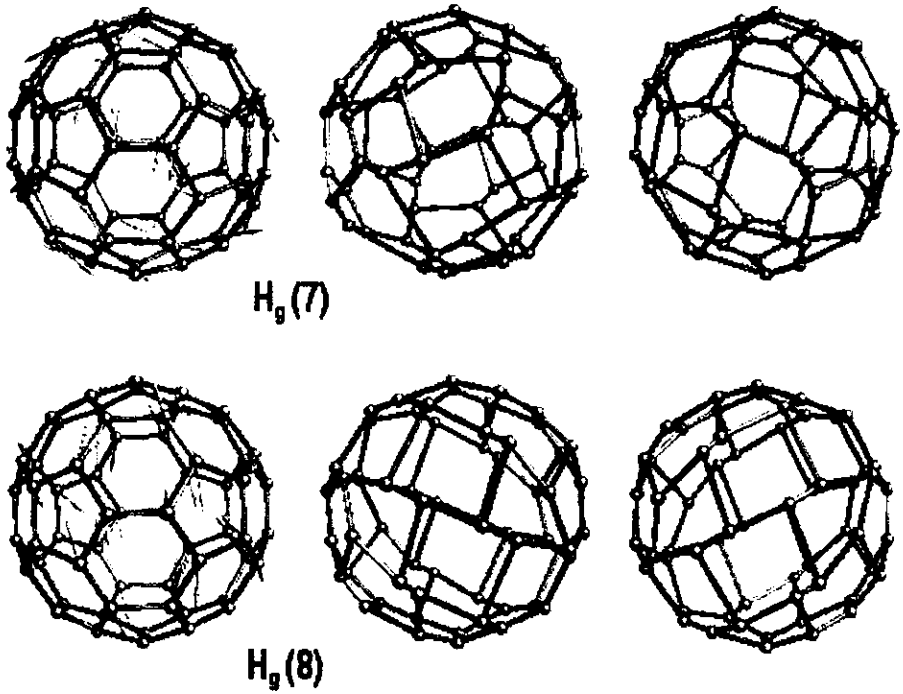


Figura D.15: Modos normales de vibración del C<sub>60</sub> (7 de 14).

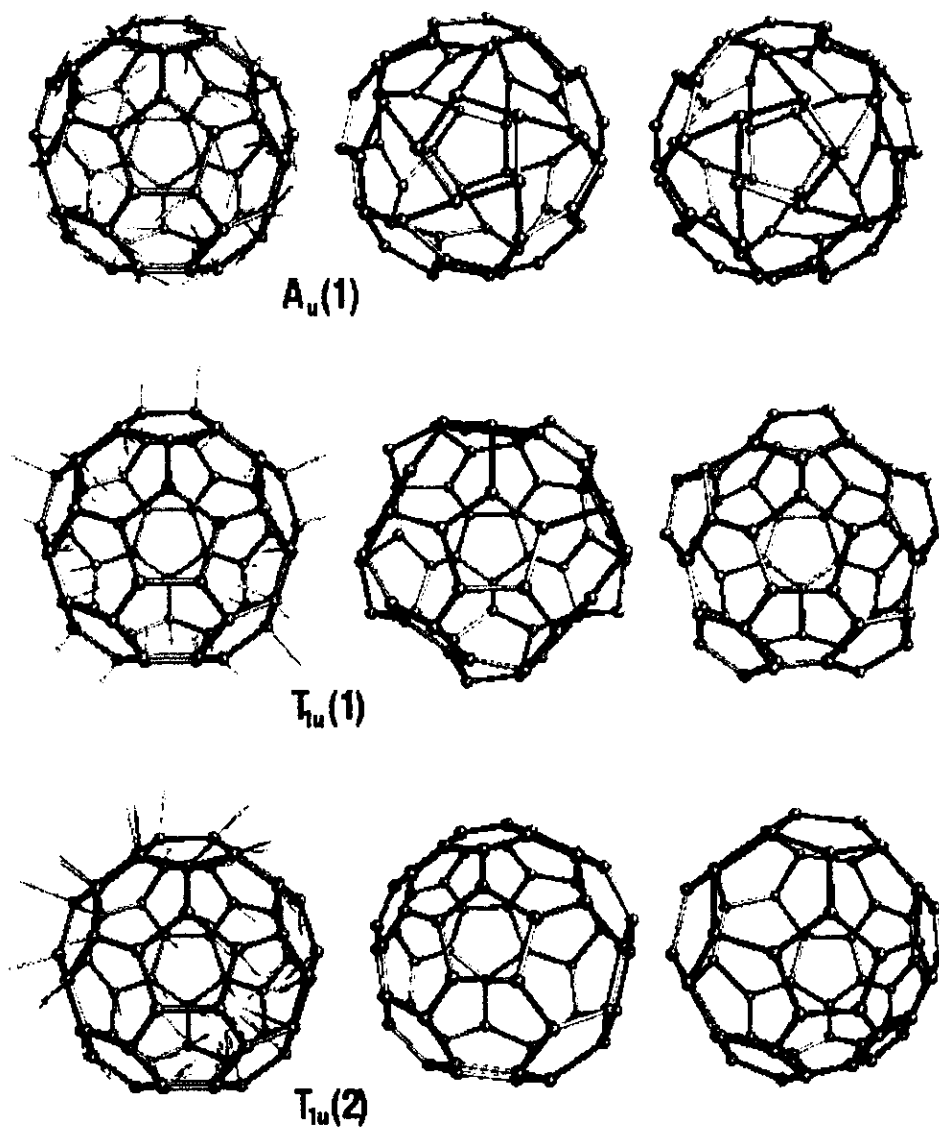


Figura D.16: Modos normales de vibración del C<sub>60</sub> (8 de 14).



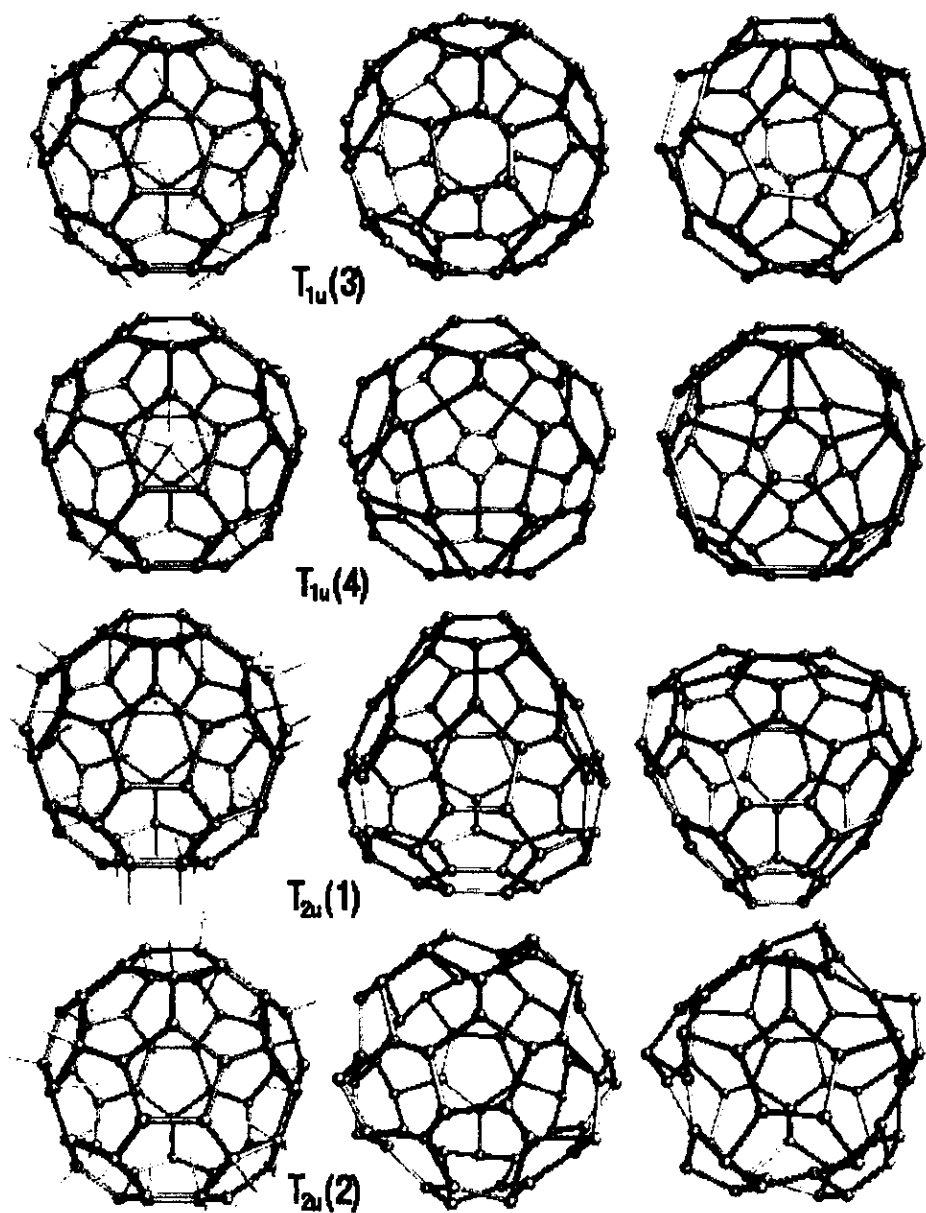


Figura D.17: Modos normales de vibración del C<sub>60</sub> (9 de 14).

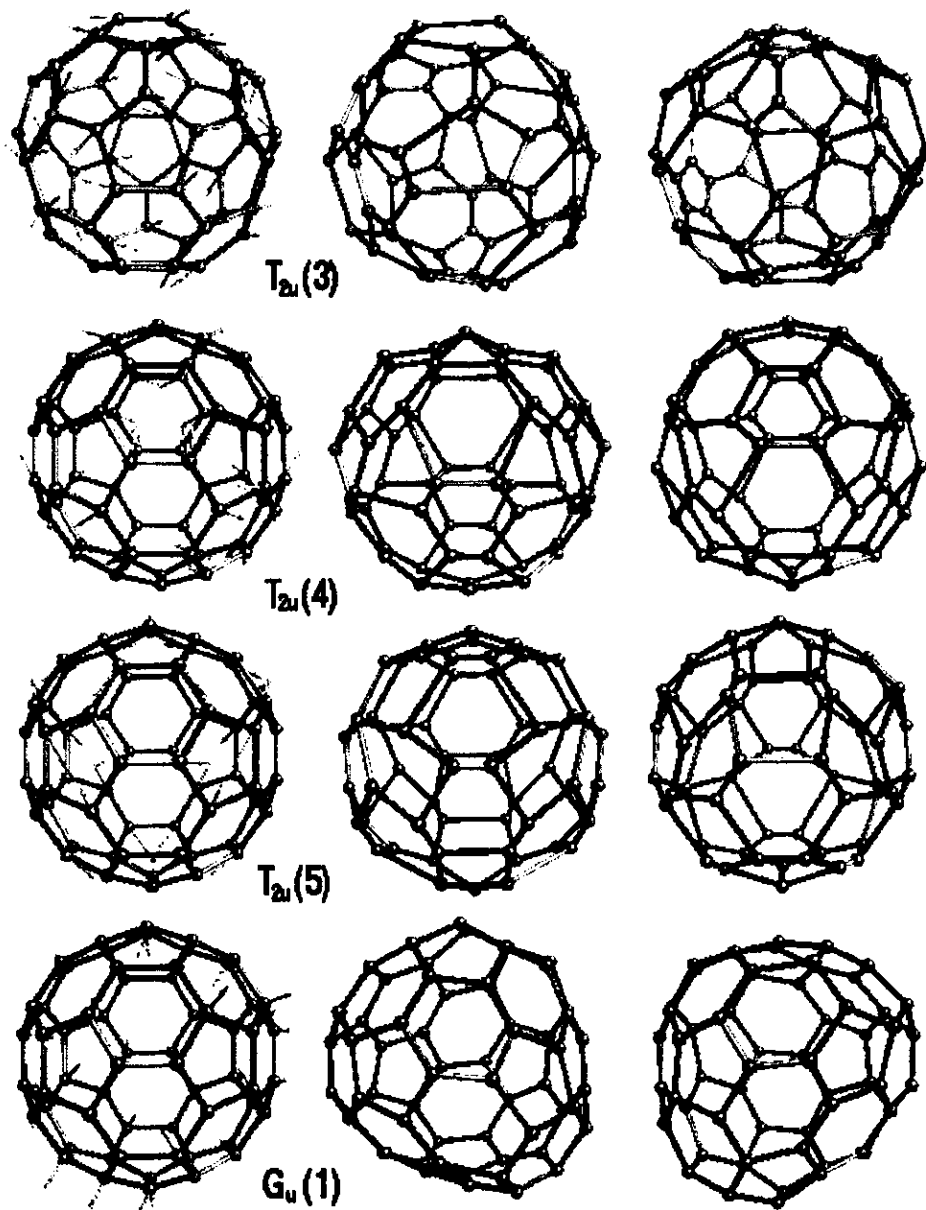
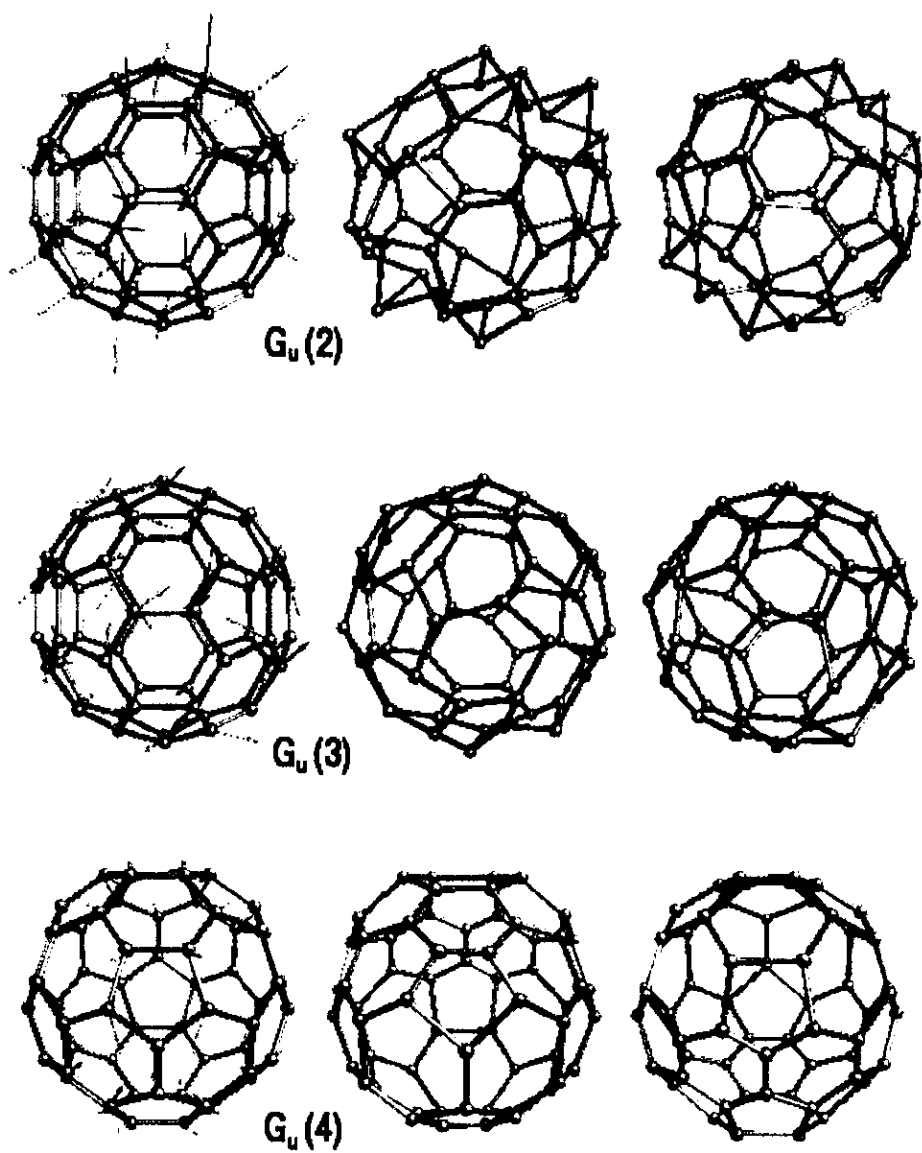
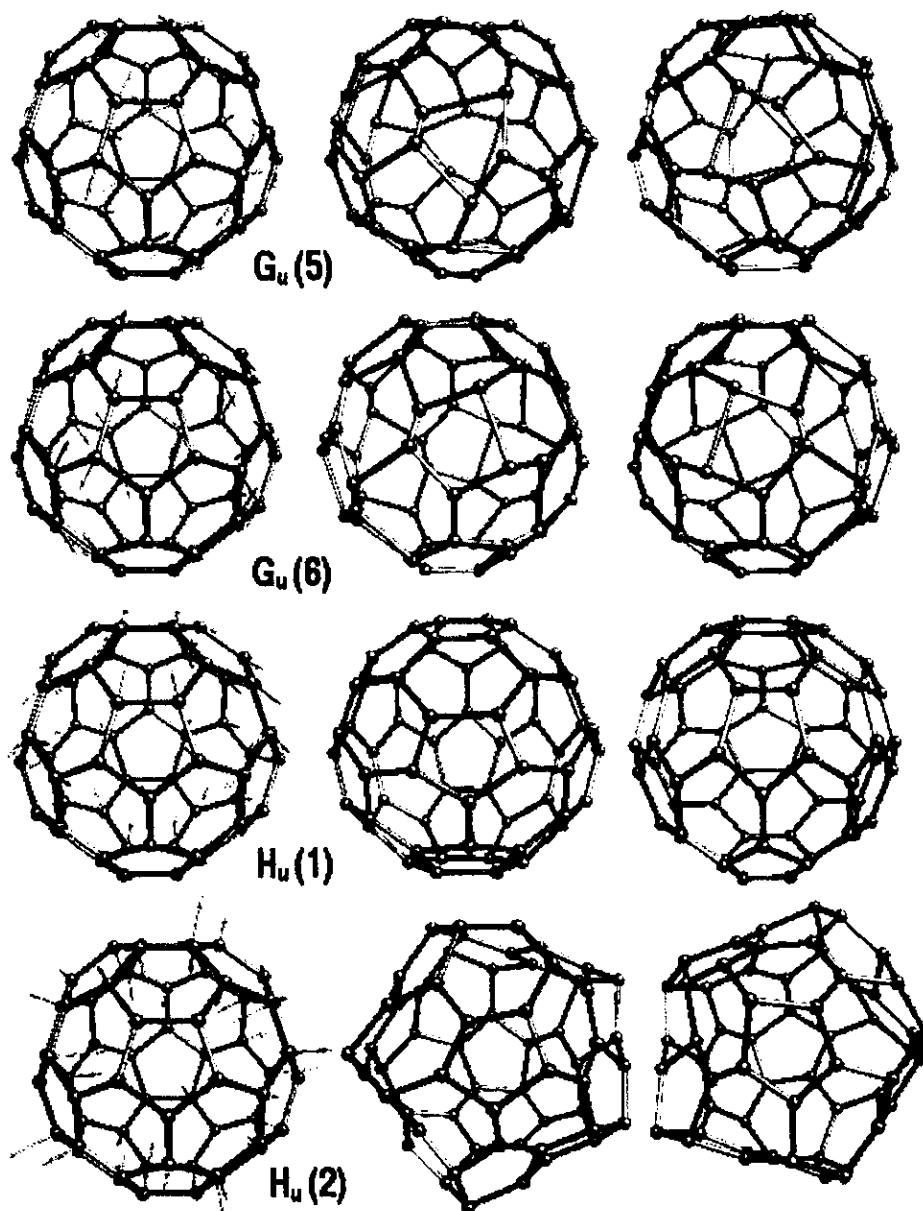


Figura D.18: Modos normales de vibración del C<sub>60</sub> (10 de 14).

Figura D.19: Modos normales de vibración del C<sub>60</sub> (11 de 14).

Figura D.20: Modos normales de vibración del C<sub>60</sub> (12 de 14).

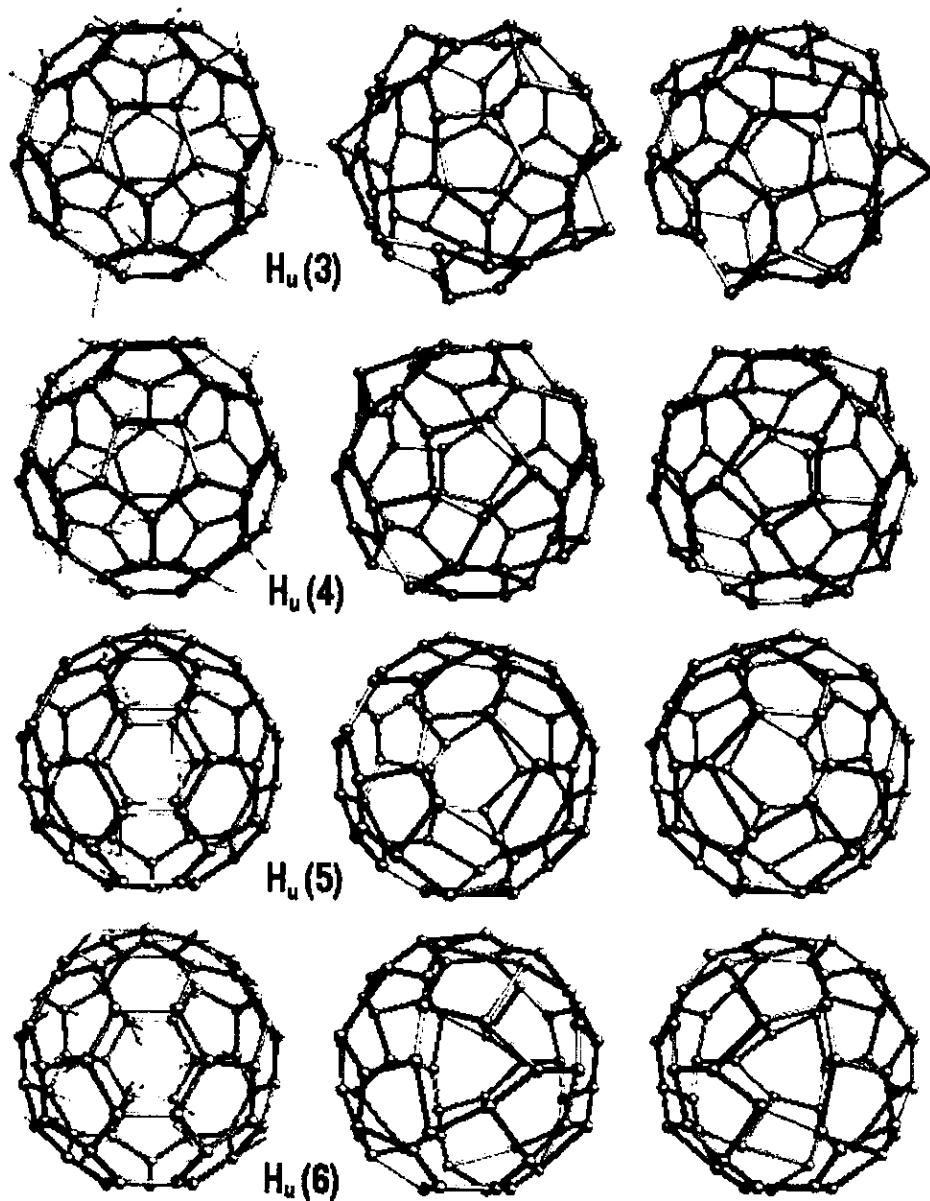


Figura D.21: Modos normales de vibración del C<sub>60</sub> (13 de 14).

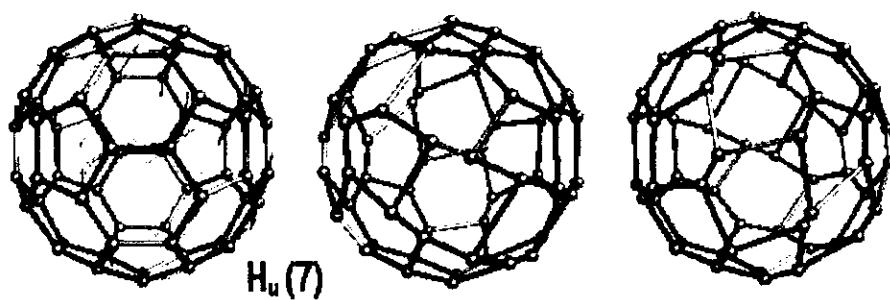


Figura D.22: Modos normales de vibración del C<sub>60</sub> (14 de 14).

# Apéndice E

## Artículos publicados.

ORIENTATIONAL ORDER PHASE TRANSITION IN SOLID  $C_{60}$ 

J. R. SOTO\*, R. M. VALLADARES\*, A. CALLES\*\*,

\*Depto. de Física, Facultad de Ciencias, UNAM, Apdo. Post. 70-646, 04510 México D. F.

\*\* Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Carret. México-Toluca, km 36.5, Edo. de Méx., México.

## ABSTRACT

The phonon spectrum and thermal parameters such as specific heat, effective temperature and amplitude of vibration of solid  $C_{60}$  are studied from ab-initio calculations. The relative orientations between the  $C_{60}$  balls are taken into account in a *sc* phase below 261.4K. The same properties are studied above the transition temperature (261.4K) where the balls are randomly oriented in a *fcc* structure. A difference is found in some of the thermal parameters due to the relative inter-molecular orientation. In particular, the low energy vibrational spectrum (which is separated by a  $\sim 20$ meV gap from the intra-molecular spectrum) is changed.

## INTRODUCTION

The search for a theoretical model that will predict the thermodynamic properties of solid  $C_{60}$  in its various phases is still an important problem, particularly the analysis of the orientational phase transition at  $T_0 = 261.4K$ . This is a first order phase transition in which  $c_p$ , the heat capacity at constant pressure, undergoes certain anomalies [1], as can be seen in figure 1. These anomalies are due to a solid state structural phase change from a *fcc*  $Fm\bar{3}m$  spatial group corresponding to the high temperature phase to the low temperature *sc* structure with a  $P6_3$  spatial group. The theoretical study of specific heat is the most direct method for characterizing a phase transition. For temperatures below  $T_0$ , both the vibrational intermolecular modes and the translational and librational modes contribute to the specific heat, especially at temperatures greater than the Debye temperature ( $\sim 70K$ ). On the other hand for temperatures greater than  $T_0$  the contributions from the intramolecular

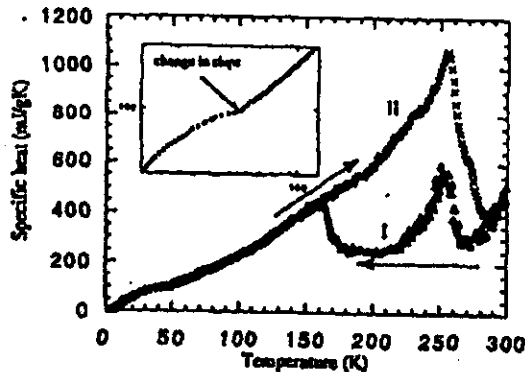


Figure 1. Experimental specific heat anomaly around the transition temperature.



modes are dominant. In general all these excitations can be treated as Einstein modes [2]. There have been several theoretical attempts to describe in detail the structural phase transition in this material [3-5]. In all these attempts a potential model has been assumed. Our approach differs in that we carry out the calculation of the specific heat and other thermodynamic properties (for both phases) from a force constant model derived from first principles.

## METHOD

The fact that solid  $C_{60}$  is a well defined molecular solid allows us to make a clear distinction between the inter- and intramolecular modes and corresponding force constants.

### Intramolecular force constants

In this case an isolated molecule model is justified. We carry out six Hartree-Fock type calculations to obtain the energy gradients which result from moving one carbon atom in the three cartesian directions and their negatives. We assume icosahedral symmetry and, since the carbon atoms in the molecule are indistinguishable, we complete the intramolecular Hessian with a second-derivative approximation by central differences [6].

### Intermolecular force constants

The intermolecular force constant problem is much more complicated. In order to determine the force constants one has to work with at least 120 carbon atoms corresponding to two adjacent molecules. Nonetheless, and given that the interactions between different molecules are very weak (Van-der-Waals type) we restrict ourselves to interactions between nearby atoms separated by a maximum distance of 7Å. This reduces the problem in such a way that one only has to work with about 20 carbon atoms. In order to define the clusters involved in the calculation we take into account the relative positioning between adjacent molecules as well as the structures corresponding to both phases:

#### a) Low temperature phase

As was mentioned above, at temperatures below 261.4K the structure of solid  $C_{60}$  is  $sc$  or  $Pn\bar{3}$  with four molecules per unit cell. We take the molecular orientation to be of  $22^\circ$  a value that is within the range determined experimentally [7]. This we implement in the following way: we begin with the standard alignment, i.e. where three two-fold axes of the molecules point in the cartesian directions. We then rotate each molecule by  $22^\circ$  (in the clockwise direction) around the different axes. For the molecule placed at (0,0,0) we rotate around the (1,1,1) axis and for the molecules placed at (1/2, 1/2, 0), (0, 1/2, 1/2), and (1/2, 0, 1/2) we rotate around the (1,-1,1), (1,1,1) and (-1,-1,1) axes respectively.

#### b) High temperature phase

In this phase the molecules have no privileged orientation, therefore in our simulations we pick the standard alignment. In this phase the structure is  $fcc$  and belongs to the space group  $Fm\bar{3}m$  having two molecules per unit cell. As we did with the intramolecular force constants we carry out the calculations of the force constants between the cluster atoms using Hartree-Fock theory. Once we have obtained the force constants for both phases we calculate the phonon density of states (PDOS)  $G(\omega)$  by diagonalizing the dynamic matrix (whose dimensions are  $720 \times 720$  and  $360 \times 360$  for the  $sc$  and  $fcc$  phases respectively) for a high number of  $k$  vectors taken randomly within the first Brillouin zone. With  $G(\omega)$  known

we are able to evaluate the following thermodynamic properties: specific heat, effective temperature and vibration amplitude. In terms of  $G(\omega)$  these are written as:

$$c_v = \frac{1}{K_B T^2} \int [\hbar \omega n(\omega)]^2 G(\omega) d\mathbf{k} \quad (1)$$

$$T_{eff} = \int \hbar \omega [n(\omega) + \frac{1}{2}] G(\omega) d\mathbf{k} \quad (2)$$

$$Am = \int \frac{1}{\omega} [n(\omega) + \frac{1}{2}] G(\omega) d\mathbf{k} \quad (3)$$

where  $n(\omega) = 1/(e^{\hbar \omega / k_B T} - 1)$ . As can be seen from equation (2)  $T_{eff}$  is a measure of the average kinetic energy of the molecule in the solid and allows one to obtain the energy scale for phonon excitations.  $Am$  allows one to measure the dominating phonon contribution in both phases and could determine how valid the harmonic approximation is.

## RESULTS

### Temperatures below the phase transition

Before discussing the thermodynamic properties obtained from the PDOS we wish to emphasize the possibility of predicting the relative molecular orientations (low temperature phase) using a first principles approach. This can be seen in figures 2 that show the electronic density as a function of three different alignment angles with values around  $22^\circ$ . As can be seen a bonding configuration is favoured at an angle of  $22^\circ$  which is within the experimentally determined interval ( $22-26^\circ$ ). This value of the alignment angle has already been predicted by using model potentials by Yu *et. al* [3]. From figure 3 it can be seen that in our configuration there is alignment of a double bond rich in electrons (corresponding to one molecule) and a pentagonal face poor in electrons (corresponding to the adjacent molecule). The force constants determined for this orientation are indeed the ones corresponding to the minimum energy configuration. We now present the PDOS corresponding to this structure in figure 6a. In it we see a pronounced gap corresponding to the separation between the inter- and intramolecular modes, which supports the notion that we are working with a molecular solid. The gap is of around 20 meV. We observe as well that the PDOS at low energies has values within the range 2-8 meV again in agreement with those determined experimentally [8]. On the other hand the high energy spectrum shows the 46 peaks corresponding to the 46 different frequencies at which the isolated molecule vibrates. These modes make no significant contribution to the specific heat at lower temperatures. Figure 5a shows the evolution of the  $C_v$  as a function of temperature in the low temperature range. Here the temperature dependence of the rotational degrees of freedom is neglected. Qualitatively we observe the same behaviour as that observed experimentally [9]; that is a wide plateau which corresponds to the saturation of the intermolecular phonon modes which then converts into a linear function of temperature.

### Temperatures above the phase transition

At high temperatures the low energy phonon spectrum changes considerably up to 16meV (see figure 4). Even though the contribution of these intermolecular modes is deactivated



Figure 2. a), b) and c) Variation of the electronic density surface of the cluster corresponding to angles 21, 22 and 23 ° respectively.

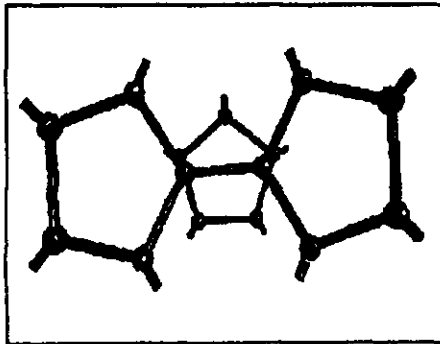


Figure 3. Nearest atoms in neighboring molecules of solid  $C_{60}$  for an alignment of  $22^\circ$ .

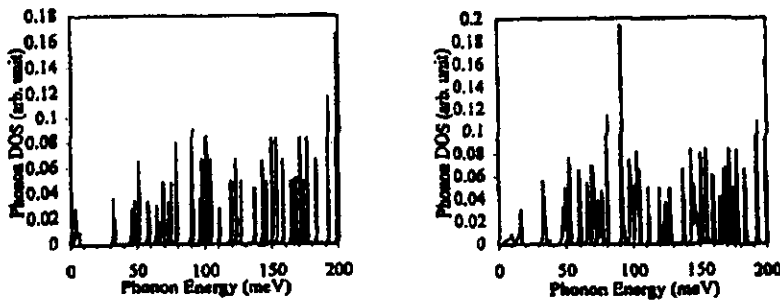


Figure 4. PDOS for the a) *sc* and b) *fcc* phases.

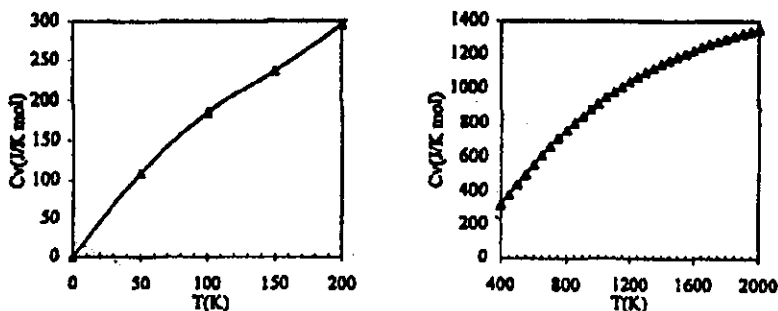


Figure 5. Specific heat for the a) *sc* and b) *fcc* phases.

at temperatures greater than 350K, they are instrumental in the evolution of the specific heat. Since these modes saturate at greater temperature they diminish the value of the initial part of the slope of the  $C_v$  curve. This gives rise to the extended plateau. In spite of the fact that our results were obtained within the harmonic approximation they are comparable to those obtained in ref. [9]. Finally figures 6a, 6b and 7a, 7b show the effective temperature and vibration amplitude as a function of temperature for both phases. As can be seen all figures exhibit a slope which is more pronounced at low temperatures, highlighting the dominance of the intramolecular bonds over the weak intermolecular bonds. We point out that the amplitude of 2000K is well within the limits of the harmonic approximation.

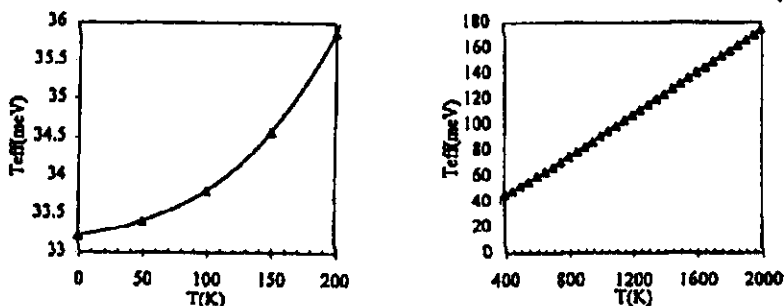


Figure 6. Effective temperature for the a) *sc* and b) *fcc* phases.

## CONCLUSIONS

We have shown that it is possible to predict the orientational structure of the  $C_{60}$  solid at low temperatures from a first principles calculations in agreement with experimental results. We see that the PDOS calculated from our force constants leads to an accurate qualitative description of the behaviour of thermal parameters. In particular our results predict the

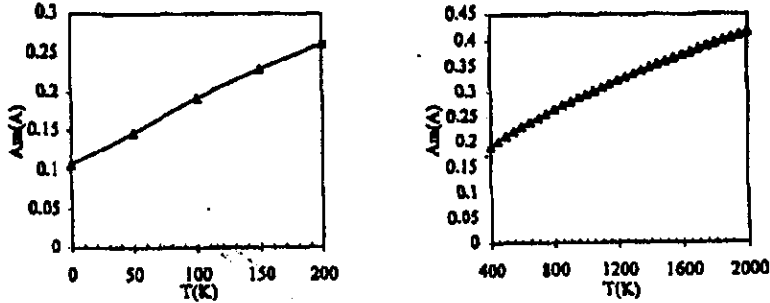


Figure 7. Vibrational amplitudes for the a) *sc* and b) *fcc* phases.

anomalies in the specific heat around the transition temperature. The results for the  $C_v$  at 200K are comparable to those reported in ref. [3]. However it must be added that our simulations overestimate the magnitude of the anomaly. This result could be improved by using methods that account for the effects of the rotational degrees of freedom.

#### REFERENCES

1. E. Grivei, M. Cassart, J. P. Issi, L. Langer, B. Nysten, J. P. Michenaud, C. Fabre, and A. Rassat, *Phys. Rev. B* **48**, 8514 (1993).
2. J. R. Olson, K.A. Topp, and R. O. Pohl, *Science* **259**, 1145 (1993).
3. J. Yu, L. Bi, R. K. Kalia, and P. Vashishta, *Phys. Rev. B* **49**, 5008 (1994).
4. J. Lu, X. Li, and R. M. Martin, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1551 (1992).
5. M. Sprik, A. Cheng, and M. L. Klein, *J. Phys. Chem.* **96**, 2027 (1992).
6. A. A. Quong, M.R. Pederson, and J. L. Feldman, *Solid State Comm.* **87**, 535 (1993).
7. P. A. Heiney, J. E. Fisher, A. R. McGhie, W. J. Romanow, A. M. Denenstien, J. P. McCauley Jr., A. B. Smith III, and D. E. Cox, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2911 (1991).
8. L. Pitschovius, B. Renker, F. Gompf, R. Heid, S. L. Chaplov, M. Haluska, and H. Kuzmany, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 266 (1992).
9. W. P. Beyermann, M. F. Hundley, J. D. Thompson, F. M. Diedrich, and G. Gruner, *Phys. Rev. Lett* **68**, 2046 (1992).
10. V. I. Zubov, N.P. Tetrikov, J. F. Sanchez, and A. A. Caparica, *Phys Rev B* **53**, 12060 (1996).

## Normal modes of vibration of the $C_{60}$ isotopomers $^{12}C_{59}^{13}C$ and $^{12}C_{58}^{13}C_2$

J. R. Soto and A. Calles

Facultad de Ciencias, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70-646,  
04510 México D. F.

J. L. Morán-López

Instituto de Física, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, S.L.P., México

(Received 10 August 1999; accepted 17 April 2000)

The vibrational excitation spectra of the isotopomers  $^{12}C_{59}^{13}C$  and  $^{12}C_{58}^{13}C_2$  has been calculated within the framework of a first principle calculation. The force constants between the carbon atoms we obtained by performing the second derivatives of the energy within the Hartree-Fock approximation. A comparison of the frequency shifts in the vibrational spectra produced by the isotopes with Raman spectroscopy experiments is also presented. © 2000 American Institute of Physics. [S0021-9606(00)00527-4]

### I. INTRODUCTION

The observation of the isotope shift of  $T_c$  in  $M_3C_{60}$  superconductors produced by carbon isotopes, indicates that the vibration of the carbon atoms plays an important role in the superconductivity mechanism in these materials.<sup>1</sup> Thus, the study of the vibrational spectra of the  $C_{60}$  molecule with  $^{13}C$  isotopes inserted in one or two positions in the molecule is of particular interest to elucidate the superconducting mechanism in the  $M_3C_{60}$  superconductors.

From general physical grounds, it is expected that the substitution of one or two  $^{12}C$  atoms by other with different mass would produce a natural modification to the normal modes of vibration and the bond length associated to those atoms would depend on the temperature in a different way to the rest of the atoms.

One can produce deliberately isotopomers by enriching the graphite rods with  $^{13}C$ , however, due to the natural abundance of this isotope, which is about 1.1%, one may expect that fullerenes produced from natural graphite contain some  $^{13}C$  isotopes. The presence of this isotope in fullerenes has been observed<sup>2</sup> in Raman spectra obtained from frozen solutions of  $C_{60}$ . Other technique that can be used to detect the presence of the  $^{13}C$  isotope is the nuclear magnetic resonance

(NMR). This isotope in contrast to  $^{12}C$  atoms carries a nuclear spin of 1/2.

Nuclear magnetic resonance spectroscopy was one of the first techniques used to show conclusively the icosahedral structure of the  $C_{60}$  molecule. Such structure, with one isotope substitution, is consistent with a single peak in the NMR spectrum indicating that all carbon sites are equivalent.<sup>3</sup> Once the magnetic dipolar coupling of  $^{13}C$ - $^{13}C$  is measured in NMR experiments, which depends on the inverse cube of the distance between those atoms, the C-C bond distances in the  $C_{60}$  molecule can be determined.<sup>4</sup> Also through NMR experiments, we believe one could measure the size of the cage deformation provoked by the presence of the isotopes.

In the present paper we obtain, from first principles, the modification of the vibrational spectra when one or two atoms of the  $C_{60}$  molecule are substituted for  $^{13}C$  isotopes. It is well known, theoretically and experimentally, that the frequency shift goes as  $1/\sqrt{m}$ . In the present calculation we confirm such dependence and give the exact identity of the modified modes produced by the symmetry breaking.

The paper is organized as follows: in Sec. II we comment on the details of the first principle calculation of the

TABLE I. The bond stretching,  $\phi_r$ , the tangential (bond bending on the surface),  $\phi_{t1}$ , and normal to the surface of the molecule,  $\phi_{n1}$ , force constants in  $10^5$  dyn/cm compared with the results of Qiong *et al.* (Ref. 5) obtained through a calculation using LDA.

R	$\phi_r$	$\phi_t(Q)$	$\phi_{t1}$	$\phi_{n1}(Q)$	$\phi_{n2}$	$\phi_{n2}(Q)$
1.403	4.5800	5.0930	2.6550	1.6870	0.7259	0.5370
1.463	2.9175	3.2810	1.9080	1.3750	0.7597	0.7187
2.367	1.0530	0.8500	-0.2141	-0.2180	-0.0254	0.0000
2.482	0.7226	0.6000	-0.6943	0.4375	0.0709	0.1250
2.866	0.0241	0.0370	0.7041	0.3400	-0.0268	-0.1250
3.598	-0.1134	-0.0850	0.0240	0.0375	-0.0273	-0.0250
3.717	0.01570	0.0350	0.0740	0.0350	-0.1187	-0.1000
4.139	0.0173	-0.0250	0.0158	0.0250	-0.0010	0.0300
4.538	0.0009	0.0000	0.0264	0.0000	-0.0006	0.0000
4.637	0.0179	0.0300	-0.1835	-0.1250	-0.0184	0.0250
4.862	0.0309	0.0000	0.2051	0.0870	-0.0079	0.0000

TABLE II. The  $^{12}\text{C}_{60}$  vibrational spectra in  $\text{cm}^{-1}$ . The symmetry classification is given in the first column. The experimental results (Ref. 6) are given in the second column. The third column contains our results and the fourth one gives the discrepancy between our results and the experimental results. The next columns contain the theoretical results from other authors (Refs. 5, 7-10), within various theories and approximations.

Sym	Expt.		Dis.	DFPT		LDFT		LDFT/PAO		LDFT/Num.		LDFT/DG		
	Ref. 6	This work		Ref. 7	Dis.	Ref. 5	Dis.	Ref. 8	Dis.	Ref. 9	Dis.	Ref. 10	Dis.	
$A_g$	498	540	8.43%	495	0.60%	478	4.02%	537	7.83%	484	2.81%	499	0.20%	
	1470	1417	3.61%	1504	2.31%	1499	1.97%	1680	14.29%	1529	4.01%	1525	3.74%	
$T_{1g}$	502	608	21.12%			580	15.54%			566	12.75%	579	15.34%	
	976	963	1.33%			788	19.26%			825	15.47%	830	14.96%	
	1358	1322	2.65%			1252	7.81%			1292	4.86%	1318	2.95%	
$T_{2g}$	566	573	1.24%			547	3.36%			550	2.83%	551	2.65%	
	865	784	9.36%			610	29.48%			771	10.87%	804	7.05%	
	914	899	1.64%			770	15.75%			795	13.02%	839	8.21%	
	1360	1330	2.21%			1316	3.24%			1360	0.00%	1393	2.43%	
$G_g$	486	519	6.79%			486	0.00%			484	0.41%	484	0.41%	
	621	668	7.57%			571	8.05%			514	17.23%	573	7.73%	
	806	787	2.36%			759	5.83%			713	11.54%	788	2.23%	
	1076	1091	1.39%			1087	1.02%			1117	3.81%	1122	4.28%	
	1356	1371	1.11%			1296	4.42%			1326	2.21%	1347	0.66%	
	1524	1574	3.28%			1505	1.25%			1528	0.26%	1548	1.57%	
$H_g$	273	263	3.66%	259	5.13%	258	5.49%	249	8.79%	263	3.66%	261	4.40%	
	432	467	8.10%	425	1.62%	439	1.62%	413	4.40%	432	0.00%	431	0.23%	
	711	739	3.94%	711	0.00%	727	2.25%	681	4.22%	713	0.28%	727	2.25%	
	775	829	6.97%	783	1.03%	767	1.03%	845	9.03%	778	0.39%	788	1.68%	
	1101	1168	6.09%	1120	1.73%	1093	0.73%	1209	9.81%	1111	0.91%	1128	2.45%	
	1251	1214	2.96%	1281	2.40%	1244	0.56%	1453	16.15%	1282	2.48%	1297	3.68%	
	1426	1422	0.28%	1450	1.68%	1443	1.19%	1624	13.88%	1469	3.02%	1475	3.44%	
	1578	1636	3.68%	1578	0.00%	1576	0.13%	1726	9.38%	1598	1.27%	1618	2.53%	
	$A_u$	1143	1176	2.89%			850	25.63%			947	17.15%	972	14.96%
$T_{1u}$	526	556	5.70%	527	0.19%	547	3.99%	494	6.08%	533	1.33%	535	1.71%	
	576	628	9.03%	586	1.74%	570	1.04%	643	11.63%	548	4.86%	591	2.60%	
	1183	1173	0.85%	1218	2.96%	1176	0.59%	1358	14.79%	1214	2.62%	1224	3.47%	
	1429	1400	2.03%	1462	2.31%	1461	2.24%	1641	14.84%	1485	3.92%	1486	3.99%	
$T_{2u}$	356	368	3.37%			342	3.93%			344	3.37%	342	3.93%	
	680	727	6.91%			738	8.53%			717	5.44%	726	6.76%	
	1026	1011	1.46%			962	6.24%			987	3.80%	996	2.92%	
	1201	1188	1.08%			1185	1.33%			1227	2.16%	1234	2.75%	
	1576	1557	1.21%			1539	2.35%			1558	1.14%	1571	0.32%	
$G_u$	400	378	5.50%			356	11.00%			356	11.00%	350	12.50%	
	760	802	5.53%			683	10.13%			752	1.05%	762	0.26%	
	924	856	7.36%			742	19.70%			784	15.15%	830	10.17%	
	970	1000	3.09%			957	1.34%			977	0.72%	984	1.44%	
	1310	1294	1.22%			1298	0.92%			1339	2.21%	1359	3.74%	
	1446	1481	2.42%			1440	0.41%			1467	1.45%	1480	2.35%	
$H_u$	342	454	32.75%			404	18.13%			396	15.79%	401	17.25%	
	563	563	0.00%			539	4.26%			534	5.15%	541	3.91%	
	696	735	5.60%			657	5.60%			663	4.74%	671	3.59%	
	801	822	2.62%			737	7.99%			742	7.37%	762	4.87%	
	1117	1237	10.74%			1205	7.88%			1230	10.12%	1248	11.73%	
	1385	1389	0.29%			1320	4.69%			1360	1.81%	1389	0.29%	
	1559	1636	4.94%			1565	0.38%			1588	1.86%	1611	3.34%	
	Average			4.92%		1.69%		6.14%		10.37%		5.18%		4.65%

force constants for the  $\text{C}_{60}$  molecule, present the vibrational spectra results and compare them with other *ab initio* calculations and with the experimental data obtained by infrared and Raman spectroscopies. In Sec. III the results for the normal mode of vibration of the proposed isotopomers are classified according to the irreducible representations of the re-

spective symmetry group. This identifies, in detail, how the presence of isotopes modifies the whole spectrum, and one can see, through a direct visualization, the normal modes of vibration that deform the molecule due to the isotope larger amplitude of vibration. Finally, in Sec. IV we present our conclusions.

TABLE III. The vibrational spectra in cm<sup>-1</sup> for the pristine <sup>12</sup>C<sub>60</sub> (I<sub>h</sub>), <sup>12</sup>C<sub>59</sub><sup>13</sup>C(C<sub>1h</sub>), and <sup>12</sup>C<sub>58</sub><sup>12</sup>C<sub>2</sub> (no group) isotopomers classified according to the respective symmetry group.

<sup>12</sup> C <sub>60</sub>	Sym	<sup>12</sup> C <sub>59</sub> <sup>13</sup> C	Sym	<sup>12</sup> C <sub>58</sub> <sup>12</sup> C <sub>2</sub>	<sup>12</sup> C <sub>59</sub> <sup>13</sup> C	Sym	<sup>12</sup> C <sub>58</sub> <sup>12</sup> C <sub>2</sub>	<sup>12</sup> C <sub>59</sub> <sup>13</sup> C	Sym	<sup>12</sup> C <sub>58</sub> <sup>12</sup> C <sub>2</sub>
263.33	1H <sub>g</sub>	262.67	A <sub>1</sub>	262.15	738.74	A <sub>2</sub>	738.66	1212.81	A <sub>1</sub>	1212.64
368.09	1T <sub>1u</sub>	263.19	A <sub>2</sub>	262.92	738.76	MIX	738.73	1213.99	A <sub>1</sub>	1212.88
377.7	1G <sub>g</sub>	263.2	A <sub>1</sub>	263.08	738.76	MIX	738.75	1214.02	MIX	1213.6
454.6	1H <sub>g</sub>	263.33	MIX	263.31	781.77	A <sub>1</sub>	779.66	1214.02	MIX	1214.02
467.26	2H <sub>g</sub>	263.33	MIX	263.32	784.11	A <sub>2</sub>	783.74	1234.21	A <sub>1</sub>	1232.52
519.18	1G <sub>g</sub>	367.32	A <sub>1</sub>	366.6	784.13	A <sub>1</sub>	784.11	1236.5	A <sub>1</sub>	1235.32
540.11	1A <sub>g</sub>	368.03	A <sub>1</sub>	367.93	785.62	A <sub>1</sub>	785.44	1237.15	A <sub>1</sub>	1237.03
556.2	1T <sub>1u</sub>	368.07	A <sub>2</sub>	368.05	786.66	A <sub>2</sub>	785.93	1237.16	A <sub>2</sub>	1237.07
563.53	2H <sub>g</sub>	376.81	A <sub>1</sub>	376.54	786.72	A <sub>1</sub>	786.69	1237.16	A <sub>2</sub>	1237.16
572.9	1T <sub>1g</sub>	377.57	A <sub>1</sub>	376.86	786.73	A <sub>1</sub>	786.71	1292.2	A <sub>1</sub>	1291.1
608.03	1T <sub>1g</sub>	377.7	MIX	377.69	800.31	A <sub>1</sub>	799.47	1293.07	A <sub>2</sub>	1291.48
628.25	2T <sub>1u</sub>	377.7	MIX	377.69	801.88	A <sub>2</sub>	801.36	1294.45	A <sub>1</sub>	1293.39
667.86	2G <sub>g</sub>	453.61	A <sub>2</sub>	452.84	801.92	A <sub>1</sub>	801.89	1294.46	A <sub>2</sub>	1294.34
727.07	2T <sub>1u</sub>	454.01	A <sub>1</sub>	453.5	801.93	A <sub>2</sub>	801.92	1319.76	A <sub>1</sub>	1318.28
734.81	3H <sub>g</sub>	454.58	A <sub>1</sub>	454.32	820.22	A <sub>2</sub>	818.73	1321.21	A <sub>1</sub>	1319.7
738.76	3H <sub>g</sub>	454.6	A <sub>1</sub>	454.57	820.41	A <sub>1</sub>	820.32	1321.94	A <sub>2</sub>	1321.75
784.13	2T <sub>1g</sub>	454.6	A <sub>2</sub>	454.58	821.72	A <sub>1</sub>	820.49	1328.84	A <sub>2</sub>	1327.62
786.73	3G <sub>g</sub>	465.7	A <sub>1</sub>	464.96	821.82	A <sub>2</sub>	821.72	1329.87	A <sub>1</sub>	1329.18
801.93	2G <sub>g</sub>	467.18	A <sub>1</sub>	466.36	821.82	A <sub>2</sub>	821.75	1330.41	A <sub>2</sub>	1330.27
821.82	4H <sub>g</sub>	467.21	A <sub>2</sub>	467.16	828.24	A <sub>2</sub>	827.46	1368.52	A <sub>1</sub>	1366.75
829.31	4H <sub>g</sub>	467.26	MIX	467.21	828.59	A <sub>1</sub>	827.79	1369.75	A <sub>2</sub>	1369.35
856.43	3G <sub>g</sub>	467.26	MIX	467.26	828.7	A <sub>1</sub>	828.06	1371.12	A <sub>1</sub>	1369.75
899.26	3T <sub>1g</sub>	517.72	A <sub>1</sub>	517.52	829.31	MIX	829.12	1371.18	A <sub>2</sub>	1370.88
962.76	2T <sub>1g</sub>	519.12	A <sub>2</sub>	517.85	829.31	MIX	829.24	1386.48	A <sub>2</sub>	1385.22
999.71	4G <sub>g</sub>	519.18	A <sub>1</sub>	519.15	854.72	A <sub>1</sub>	853.47	1387.07	A <sub>1</sub>	1385.31
1011.08	3T <sub>1u</sub>	519.18	A <sub>2</sub>	519.17	855.95	A <sub>2</sub>	855.22	1388.92	A <sub>1</sub>	1387.85
1091.13	4G <sub>g</sub>	539.7	A <sub>1</sub>	539.29	856.35	A <sub>1</sub>	856.2	1388.96	A <sub>2</sub>	1388.92
1168.42	5H <sub>g</sub>	554.79	A <sub>1</sub>	554.31	856.43	A <sub>2</sub>	856.32	1388.96	A <sub>2</sub>	1388.95
1173.36	3T <sub>1u</sub>	556.18	A <sub>2</sub>	555.27	897.84	A <sub>1</sub>	896.74	1397.57	A <sub>1</sub>	1394.12
1176.46	1A <sub>g</sub>	556.19	A <sub>1</sub>	556.17	898.86	A <sub>2</sub>	898.45	1400.17	A <sub>1</sub>	1399.94
1187.83	4T <sub>1u</sub>	561.93	A <sub>1</sub>	561.77	899.26	A <sub>2</sub>	899.0	1400.18	A <sub>2</sub>	1400.16
1214.02	6H <sub>g</sub>	563.43	A <sub>1</sub>	562.11	961.2	A <sub>2</sub>	959.87	1415.44	A <sub>1</sub>	1413.97
1237.16	5H <sub>g</sub>	563.51	A <sub>2</sub>	563.37	962.21	A <sub>1</sub>	961.91	1419.58	A <sub>1</sub>	1419.12
1294.46	5G <sub>g</sub>	563.53	A <sub>2</sub>	563.48	962.76	A <sub>2</sub>	962.4	1421.21	A <sub>2</sub>	1420.53
1321.94	3T <sub>1g</sub>	563.53	A <sub>2</sub>	563.53	997.39	A <sub>2</sub>	996.58	1421.96	A <sub>1</sub>	1420.9
1330.41	4T <sub>1g</sub>	572.03	A <sub>1</sub>	571.86	999.21	A <sub>1</sub>	997.32	1421.99	MIX	1421.71
1371.18	5G <sub>g</sub>	572.86	A <sub>2</sub>	572.21	999.64	A <sub>1</sub>	999.49	1421.99	MIX	1421.96
1388.96	6H <sub>g</sub>	572.9	A <sub>2</sub>	572.86	999.71	A <sub>2</sub>	999.55	1479.49	A <sub>1</sub>	1478.16
1400.19	4T <sub>1u</sub>	606.75	A <sub>2</sub>	605.66	1010.14	A <sub>1</sub>	1009.34	1479.85	A <sub>2</sub>	1478.88
1416.79	2A <sub>g</sub>	608.01	A <sub>1</sub>	607.84	1010.24	A <sub>2</sub>	1009.63	1481.42	A <sub>1</sub>	1480.4
1421.99	7H <sub>g</sub>	608.03	A <sub>1</sub>	607.99	1010.95	A <sub>1</sub>	1010.43	1481.42	A <sub>2</sub>	1481.38
1481.42	6G <sub>g</sub>	627.42	A <sub>1</sub>	626.76	1088.22	A <sub>1</sub>	1086.17	1553.68	A <sub>1</sub>	1552.66
1557.07	5T <sub>1u</sub>	628.02	A <sub>2</sub>	627.77	1090.96	A <sub>1</sub>	1089.88	1557.06	A <sub>1</sub>	1554.52
1573.59	6G <sub>g</sub>	628.05	A <sub>1</sub>	627.82	1091.13	MIX	1091.07	1557.07	A <sub>1</sub>	1557.06
1635.93	7H <sub>g</sub>	666.47	A <sub>1</sub>	666.02	1091.13	MIX	1091.1	1571.28	A <sub>1</sub>	1570.38
1636.43	8H <sub>g</sub>	667.38	A <sub>1</sub>	666.18	1164.99	A <sub>1</sub>	1162.64	1572.38	A <sub>2</sub>	1570.75
		667.84	A <sub>1</sub>	667.67	1166.38	A <sub>1</sub>	1164.63	1573.58	A <sub>1</sub>	1572.88
		667.86	A <sub>2</sub>	667.81	1168.29	A <sub>1</sub>	1167.06	1573.59	A <sub>1</sub>	1573.3
		724.82	A <sub>1</sub>	721.49	1168.42	MIX	1167.26	1628.74	A <sub>1</sub>	1625.01
		727.04	A <sub>1</sub>	726.58	1168.42	MIX	1168.41	1634.56	A <sub>1</sub>	1630.8
		727.04	A <sub>2</sub>	727.01	1172.25	A <sub>2</sub>	1171.72	1635.93	A <sub>1</sub>	1635.4
		732.65	A <sub>1</sub>	731.33	1172.48	A <sub>1</sub>	1171.78	1635.93	MIX	1635.59
		734.28	A <sub>2</sub>	733.83	1173.36	A <sub>1</sub>	1173.22	1635.93	MIX	1635.93
		734.63	A <sub>1</sub>	734.18	1175.9	A <sub>2</sub>	1175.54	1636.18	A <sub>2</sub>	1636.11
		734.81	A <sub>2</sub>	734.62	1186.74	A <sub>2</sub>	1185.26	1636.2	A <sub>1</sub>	1636.18
		734.81	A <sub>2</sub>	734.68	1186.76	A <sub>1</sub>	1186.54	1636.43	MIX	1636.22
		737.4	A <sub>1</sub>	737.05	1187.83	A <sub>1</sub>	1186.98	1636.43	MIX	1636.37
		738.69	A <sub>1</sub>	738.23	1211.15	A <sub>2</sub>	1208.42	1636.43	A <sub>2</sub>	1636.43

## II. FORCE CONSTANTS AND VIBRATIONAL SPECTRUM OF C<sub>60</sub>

The interatomic forces of the fullerene molecule determine the vibrational spectra. Thus, in order to calculate the

vibrational spectra we solved the Hessian matrix in the harmonic approximation using force constants obtained from first principles. We calculated the second derivatives using the central gradient differences of the energy obtained within



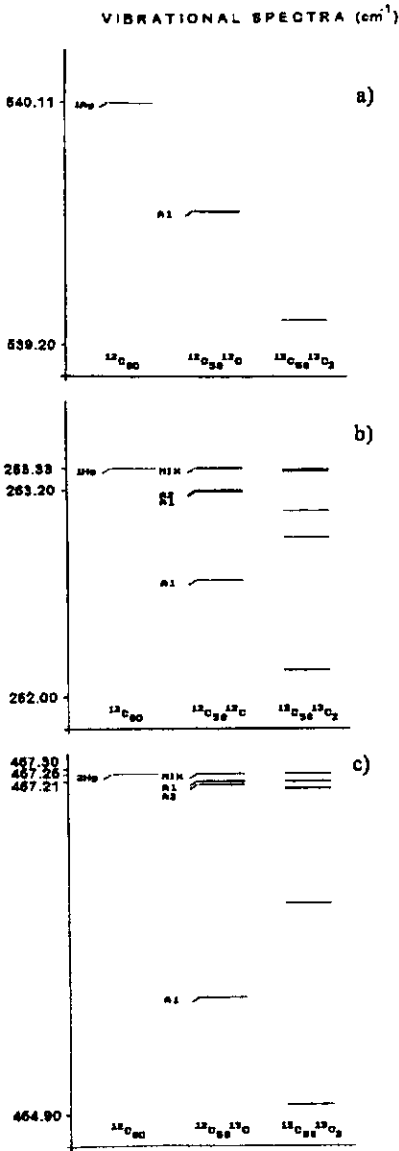


FIG. 1. An amplification of the vibrational spectra ( $\text{cm}^{-1}$ ) for (a) the  $A_g(1)$ , (b)  $H_g(1)$ , and (c)  $H_g(2)$ , Raman modes in  $^{12}\text{C}_{60}$  and the split states in the  $^{13}\text{C}_{60}$ ,  $^{13}\text{C}$  and  $^{12}\text{C}_{59}^{13}\text{C}$ , isotopomers.

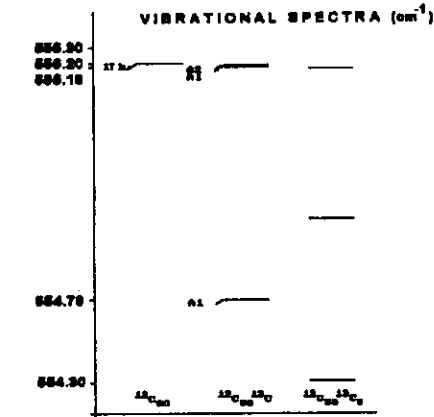


FIG. 2. An amplification of the vibrational spectra ( $\text{cm}^{-1}$ ) for the  $T_{1g}(1)$  infrared mode in  $^{12}\text{C}_{60}$  and the split states in the  $^{13}\text{C}_{60}$ ,  $^{13}\text{C}$  and  $^{12}\text{C}_{59}^{13}\text{C}$ , isotopomers.

the Hartree Fock (HF) approximation. The HF calculation was performed with the GAUSSIAN 92 package using a 3-21 G basis.

To simplify the analysis, it is necessary to introduce the following transformation<sup>5</sup> for each pair of atoms,  $i$  and  $j$ , one considers the vector that connects them,  $\mathbf{R}'_{ij} = \mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j$ , where  $\mathbf{R}_i$  and  $\mathbf{R}_j$  are the vectors from the center of the molecule to atoms  $i$  and  $j$ , respectively. Then one defines two additional vectors  $\mathbf{R}^1_{ij} = \mathbf{R}_i \times \mathbf{R}'_{ij}$  and  $\mathbf{R}^2_{ij} = \mathbf{R}'_{ij} \times \mathbf{R}^1_{ij}$ . It is important to notice that for near neighbors  $\mathbf{R}^1_{ij}$  lies on the surface of the molecule, along the bond,  $\mathbf{R}^2_{ij}$  lies also on the surface and is perpendicular to the bond, and  $\mathbf{R}^3_{ij}$  is normal to the surface. By using this coordinate transformation, the matrix representation of the force constant tensor of order 3 between atoms  $i$  and  $j$  is transformed by a similarity transformation. It yields new force constants,  $\phi_\alpha(i, j)$ , where  $\alpha$  represents the internal coordinates that we denoted by  $l$ ,  $t_1$ , and  $t_2$ .

In Table I we show the results for the force constants as a function of the distance between carbon atoms for the  $\text{C}_{60}$  molecule in the three directions: along the bond (bond stretching),  $\phi_l$ , the tangential (bond bending on the surface),  $\phi_{t_1}$ , and normal to the surface of the molecule,  $\phi_{t_2}$ . For comparison we show in the same table the results obtained by Quong *et al.*<sup>5</sup> using the local density approximation (LDA). One notices that both calculations have essentially the same distance dependence. The largest force constants correspond to bond stretching,  $\phi_l$ , and the smallest to the bond bending elements normal to the surface  $\phi_{t_2}$ .

The vibrational spectrum for the  $\text{C}_{60}$  molecule containing only  $^{12}\text{C}$  atoms obtained using the force constants given in Table I, is presented in Table II and is compared to the experimental results<sup>6</sup> and with other *ab initio* calculations.<sup>5,7-10</sup> In the first column we give the classification of each energy level according to the irreducible representation of the  $I_h$  group. In the second column we give the

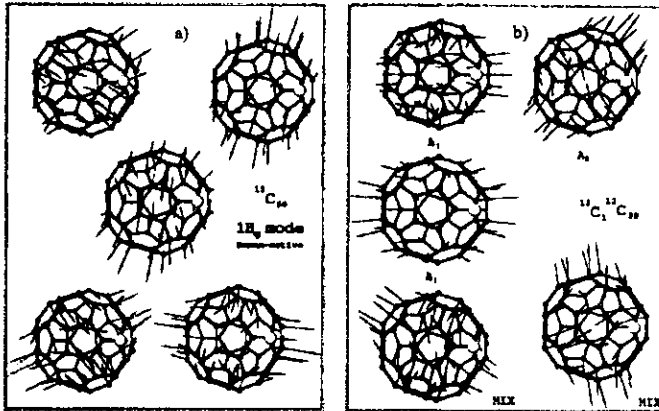


FIG. 3. (a) The vibration amplitudes in the fivefold degenerate  $H_g(1)$  Raman mode in  $^{12}\text{C}_{60}$ . In this figure, the place where the  $^{13}\text{C}$  atom is substituted by the isotope is marked with a larger circle. (b) The vibration amplitudes for the split  $H_g(1)$  Raman modes in the  $^{12}\text{C}_{58}^{13}\text{C}_2$  isotopomer.

values obtained experimentally.<sup>6</sup> It is worth noting that the experimental results correspond to observations of infrared modes in solid C<sub>60</sub> films deposited on KBr substrates. Since C<sub>60</sub> films are close to a nearly ideal molecular solid one expects very small differences with the isolated molecule. In the third and fourth columns we present our results and the discrepancy with the observed values. In the following columns we show the results obtained within the density functional perturbation theory,<sup>7</sup> local density functional theory,<sup>5</sup> local density functional/pseudo atomic orbital,<sup>8</sup> local density functional/numerical,<sup>9</sup> and local density functional/dgauss.<sup>10</sup> In each case we quote the discrepancy with respect to experiment. One notices that the results obtained within the DFPT and LDF/PAO, the spectrum has been calculated only partially.

According to group theory the classification of the normal modes of vibration are  $\Gamma = 2A_g + 3T_{1g} + 4T_{2g} + 6G_g + 8H_g + A_u + 4T_{1u} + 5T_{2u} + 6G_u + 7H_u$ . The calculation that reproduces the best experimental values is the one carried out by Giannozzi and Baroni,<sup>7</sup> although as mentioned above only some modes have been calculated. We notice that our predictions exceed in more than 10% of the observed values only in two modes,  $T_{1g}(1)$  and  $H_u(1)$ . On the other hand, Quang,<sup>5</sup> Adams,<sup>8</sup> Wang,<sup>9</sup> and Dixon<sup>10</sup> predict 8, 6, 9, and 6 modes that differ more than 10% of the experimental values. In particular all those calculations differ in more than 10% in the  $T_{1g}(1)$  and  $H_u(1)$  modes.

### III. VIBRATIONAL SPECTRA OF THE ISOTOPOMERS $^{12}\text{C}_{58}^{13}\text{C}_2$ AND $^{12}\text{C}_{58}^{13}\text{C}_2$

We calculate now the vibrational spectra of molecules with one or two atoms of the  $^{13}\text{C}$  isotope. The calculation is carried out with the same force constants and modifying the dynamic matrix with the isotope masses. In the first case, the new symmetry group is  $C_{1s}$  (whose elements are the reflection in a plane  $\sigma_h$  passing through the isotope and the double bond which is perpendicular to  $C_1$  principal rotation axis, the

identity, which goes through the middle of the other double bonds). In the second one, when we substitute two  $^{13}\text{C}$  atoms for the isotope  $^{13}\text{C}$  there are many different possibilities for the position of the pair. We tried various geometries and obtained essentially the same result for all of them. The results, for the vibrational spectra with the group theory classification, of the C<sub>60</sub> molecule and of the  $^{12}\text{C}_{58}^{13}\text{C}_2$  and  $^{12}\text{C}_{58}^{13}\text{C}_2$  isotopomers, are presented in Table III.

With the help of the symmetry classification it is easy to see which levels, sensitive to Raman or infrared spectroscopies for example, are substantially splitted by the isotope substitution. According to group theory the active Raman and infrared modes, at first order, are  $2A_g + 8H_g$  and  $4T_{1u}$ , respectively. In Figs. 1(a)–1(c) we amplify the vibration spectra for modes which can be observed with Raman spectroscopy. In Fig. 2 we show the splitted modes which can be observed with infrared spectroscopy.

In addition to the obvious symmetry reduction due to the presence of the  $^{13}\text{C}$  isotope, there is a direct isotope effect on the frequencies arising from their dependence on  $(k/m)^{1/2}$ , where  $k$  and  $m$  are the force constant and the atomic mass, respectively. In a C<sub>60</sub> molecule with  $n$   $^{13}\text{C}$  isotopes, at first order, the vibrational frequency is expected to be reduced proportional to the difference between  $^{12}\text{C}_{60}$  and  $^{12}\text{C}_{60-n}^{13}\text{C}_n$ , that is,

$$\frac{\omega(n)^2}{\omega(0)^2} = 1 - \frac{n}{720}, \quad (1)$$

where  $\omega(0)$  is an eigenmode frequency of  $^{12}\text{C}_{60}$  and 720 amu is its atomic mass.

We can compare our results for the frequency shift for the  $A_g(2)$  mode with the high resolution Raman spectra obtained by Guha *et al.*<sup>2</sup> In the Raman experiment they obtained 1471, 1470, and 1469  $\text{cm}^{-1}$  for the  $^{12}\text{C}_{60}$ ,  $^{12}\text{C}_{59}^{13}\text{C}_1$ , and  $^{12}\text{C}_{58}^{13}\text{C}_2$  molecules, respectively. From our calculation we obtain 1416.8, 1415.4, and 1414  $\text{cm}^{-1}$  in the same order for the respective isotope substitutions. Thus, the shifting in the energy levels, in our calculation, due to the increase in

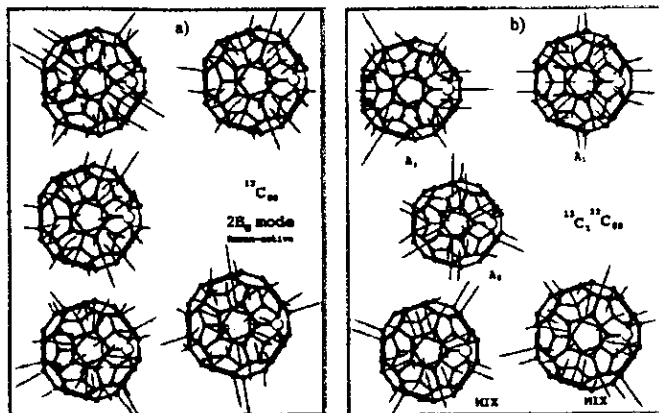


FIG. 4. (a) The vibration amplitudes for the fivefold degenerate  $H_g(2)$  Raman mode in  $^{12}C_{60}$ . In this figure the place where the  $^{13}C$  atom is substituted by the isotope is marked with a larger circle. (b) The vibration amplitudes for the splitted  $H_g(2)$  Raman modes in the  $^{12}C_{59}^{13}C$  isotopomer.

mass is  $1.4\text{ cm}^{-1}$  as compared to the  $1.0\text{ cm}^{-1}$  predicted from Eq. (1) and as observed in the Raman spectroscopy experiments. This result is quite satisfactory and gives confidence in our calculations.

From Table III and as illustrated in Figs. 1(b) and 1(c), we observe that when we substitute a  $^{12}C$  atom with one  $^{13}C$  isotope, a degeneracy remains. According to group theory that is not correct since there is a reduction of irreducible representations from  $I_h$  to the  $C_{1v}$  group, and this last one has only onefold irreducible representations. The unexpected degeneracy is due to the fact that in some modes the amplitude of vibration of the isotope is zero, leading therefore to a higher symmetry. We observe that all  $T$  modes are frequency splitted with no exception. On the other hand, all the  $H$ ,  $G_u(1)$ , and  $G_g(4)$  modes show the twofold degeneracy.

In Figs. 3(a) and 3(b) we show the vibration amplitudes of the pristine  $^{12}C_{60}$  and of the  $^{12}C_{59}^{13}C$  isotopomer for the  $263.33\text{ cm}^{-1}$   $H_g(1)$  mode, and its isotope splitting, respectively. In Fig. 3(a) we present the five degenerate modes and show with a larger circle the position where we locate the isotope. Figure 3(b) contains the four split modes and the still degenerate mix mode. Similarly, in Figs. 4(a) and 4(b) we show the vibration amplitudes for the  $467.26\text{ cm}^{-1}$ ,  $H_g(2)$  and its isotope splitting, respectively. From Figs. 3(b) and 4(b), one observes that the amplitude of vibration of these modes in the  $^{13}C$  isotope has zero amplitude. This fact produces a higher symmetry in the molecule, and gives rise to the twofold degeneracy that we find in our calculation. The localized modes were found also with the help of the visualization.

#### IV. CONCLUDING REMARKS

We calculated from first principles the force constants acting in the  $^{12}C_{60}$  molecule, and the vibrational spectra of that molecule and its isotopomers when one or two atoms are replaced by  $^{13}C$  isotopes. Based on the results obtained and in view of recent experiments<sup>2</sup> of isotopically resolved Ra-

man spectra of  $C_{60}$ , we feel that through that technique one could measure the modified vibrational spectra.

The results for the force constants as well as for the vibrational spectra agree well with other calculations<sup>1,7-11</sup> and with the experimental data.<sup>9</sup> We presented in a very fine detail the effects produced by breaking the symmetry through the isotope substitution of one and two  $^{13}C$  isotopes in the  $^{12}C_{60}$  molecule. We studied carefully the modes that are sensitive to Raman and infrared spectroscopies. In particular, we observe that with one isotope, surprisingly enough, still remains a low degeneracy in the energy levels. As it is observed from the visualized amplitudes, this is produced by the fact that the isotope is still; situation that gives rise to a recovery of a higher symmetry in those modes.

We expect that this calculation may provoke the interest of some experimentalists to check the predictions presented here.

#### ACKNOWLEDGMENTS

J.L.M.L. would like to thank CONACyT, México for partial support under contract 25851-E. Also partially supported by UNAM under supercomputer project UNAM-CRAY-SC001095. Computations were performed at DGSCA-UNAM with a CRAY-YMPAA/432.

<sup>1</sup>A. P. Ramirez, A. R. Kortan, M. P. Rosseinsky, S. J. Duclos, A. M. Mujica, R. C. Haddon, D. W. Murphy, A. V. Makhija, S. M. Zubarak, and K. B. Lyons, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1058 (1992).

<sup>2</sup>S. Guha, J. McInénder, J. H. Page, G. B. Adams, G. S. Spencer, J. P. Lehman, P. Giannozzi, and S. Baroni, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 3359 (1994).

<sup>3</sup>R. D. Johnson, G. Meijer, J. R. Salem, and D. S. Bethune, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 3619 (1991).

<sup>4</sup>C. S. Yamanaka, P. P. Berrier, D. S. Bethune, G. Meijer, and J. R. Salem, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 3190 (1991).

<sup>5</sup>A. A. Quong, M. R. Pederson, and J. L. Feldman, *Solid State Commun.* **87**, 535 (1993).

<sup>6</sup>K. A. Wang, A. M. Rao, P. C. Eklund, M. S. Dresselhaus, and G. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **48**, 11375 (1993).

<sup>7</sup>P. Giannozzi and S. J. Baroni, *J. Chem. Phys.* **100**, 8537 (1994).

<sup>8</sup>G. B. Adams, J. B. Page, O. F. Sankey, J. Guha, J. McInénder, and D. R. Huffman, *Phys. Rev. B* **44**, 4052 (1991).

<sup>9</sup>X. Q. Wang, C. Z. Wang, and K. M. Ho, *Phys. Rev. B* **48**, 1884 (1993).

<sup>10</sup>D. A. Dixon, B. F. Chase, G. Fitzgerald, and N. Matuzawa, *J. Phys. Chem.* **1998**, 4486 (1995).

# Bibliografía

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley. "C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene". *Nature*, **318**, 162 (1985).
- [2] B. E. Turner. "Detection of interestelar cyanoacetylene". *Astrophys. J.*, **163**, 135 (1971).
- [3] H. W. Kroto. "Symmetry, space, stars and C<sub>60</sub>". *Rev. Mod. Phys.*, **69**, 703 (1997).
- [4] P. R. Buseck, S. J. Tsipursky, and R. Hettich. "Fullerenes from the geological environment". *Science*, **257**, 215 (1992).
- [5] T. K. Daly, P. R. Buseck, P. Williams, and C. F. Lewis. "Fullerenes from a fulgurite". *Science*, **259**, 1599 (1993).
- [6] L. Becker, T. E. Bunch, and L. J. Allamandola. "Higher fullerenes in the Allende meteorite". *Nature*, **400**, 227 (1999).
- [7] E. A. Rohlfing, D. M. Cox, and A. Kaldor. "Production and characterization of supersonic carbon cluster beams". *J. Chem. Phys.*, **81**, 3322 (1984).
- [8] B. K. Gupta and B. Bhushan. "Materials characterization and effect of purity and ion implantation on the friction and wear of sublimed fullerene films". *J. Mat. Res.*, **9**, 11 (1994).
- [9] A. F. Hebard, C. B. Eom, R. M. Fleming, Y. J. Chabal, A. J. Muller, S. H. Glarum, G. J. Pietsch, R. C. Haddon, A. M. Mujsce, M. A. Paczkowski, and G. P. Kochanski. "Enhanced cohesion of photo-oxidized fullerene films: a new opportunity for lithography". *Appl. Phys. A*, **57**, 299 (1993).

- [10] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos and D. R. Huffman. "Solid C<sub>60</sub>: a new form of carbon". *Nature* **347**, 354 (1990).
- [11] P. Hohenberg, and W. Kohn. "Inhomogeneous electron gas". *Phys. Rev.*, **136**, B864 (1964).
- [12] W. Kohn, and L.J. Sham. "Self -consistent equations including exchange and correlation effects". *Phys Rev.*, **140**, A1133 (1965).
- [13] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **24**, 89 (1928).
- [14] C.C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, **23**, 69(1951). G. G. Hall, *Proc. Roy. Soc.*, **A205**, 541 (1951).
- [15] GAUSSIAN 92/DFT, Revision F.3, J.A. Pople, M. J. Frish, G. W. Trucks, H. B. Schlegel et al., *Gaussian Inc., Pittsburgh PA* (1993).
- [16] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. C. Eklund. *Science of fullerenes an carbon nanotubes*. Academic Press Inc. (1998).
- [17] Ver referencias incluidas en *Solid State Physics*, ed. H. Ehrenreich, and F. Spaepen, Vol. 48 , Academic Press Inc. (1994).
- [18] C. S. Yannoni, P. P. Bernier, D. S. Bethune, G. Meijer, and J. R. Salem. "NMR determination of the bond lengths in C<sub>60</sub>". *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 3190 (1991).
- [19] R. Tycko, R. C. Haddon, G. Dabbagh, S. H. Glarum, D. C. Douglass, and A. M. Muzsca. "Solid-state magnetic resonance spectroscopy of fullerenes". *J. Phys. Chem.*, **95**, 518 (1991).
- [20] R. D. Johnson, D. S. Bethune, and C. S. Yannoni. "Fullerene structure and dynamics: a magnetic resonance potppurri". *Acoounts of Chem. Res.*, **25**, 169 (1992).
- [21] W. I. F. David, R. M. Ibberson, J. C. Matthewman, K. Prassides, T. J. S. Dennis, J. P. Hare, H. W. Kroto, R. Taylor, and D. R. M. Walton. "Crystal structure and bonding of ordered C<sub>60</sub>". *Nature*, **353**, 147 (1991).

- [22] D. E. Weeks and W. G. Harter. "Rotation-vibration spectra of icosahedral molecules. II. Icosahedral symmetry, vibrational eigenfrequencies, and normal modes of buckminsterfullerene". *J. Chem. Phys.*, **90**, 4744 (1989).
- [23] R. S. Ruoff. "The bulk modulus of  $C_{60}$  molecules and crystals: a molecular mechanics approach". *Appl. Phys. Lett.*, **59**, 1553 (1991).
- [24] R. C. Haddon. "Electronic structure, conductivity, and superconductivity of alkali metal doped  $C_{60}$ ". *Accounts of Chemical Research*, **25**, 127 (1992).
- [25] A. H. H. Chang, W. C. Ermler, and R. M. Pitzer. " $C_{60}$  and its ions: Electronic structure, ionization potential and excitation energies". *J. Phys. Chem.*, **95**, 9288 (1991).
- [26] Y. Luo, H. Agren, F. Gel'mukhanov, J. Guo, P. Skytt, N. Wassdahl, and J. Nordgren. "Symmetry-selective resonant inelastic x-ray scattering of  $C_{60}$ ". *Phys. Rev. B*, **52**, 14479 (1995).
- [27] (a) B. I. Dunlap, J. Anzelm, J. W. Mintmire. "Local-density-functional total energy gradients in the linear combination of Gaussian-type orbitals method". *Phys. Rev. A*, **42**, 6354 (1990). (b) B. I. Dunlap, and J. Anzelm. "Second derivatives of the local-density-functional total energy when the local potential is fitted". *Phys. Rev. A*, **45**, 81 (1992). (c) J. W. Anzelm, E. J. Wimmer. "Density functional Gaussian-type-orbital approach to molecular geometries, vibrations, and reaction energies". *J. Chem. Phys.*, **96**, 1280 (1992). DGAUSS es un programa basado en la Teoría de la Funcional de la Densidad que es parte del paquete de software UniChem.
- [28] F. Alonso-Marroquín, J. Giraldo, A. Calles, and J. J. Castro. "Electronic and vibrational properties of the  $C_{60}$  molecule". *Rev. Mex. Fis.*, **44S3**, 19 (1998).
- [29] R. C. Haddon, L. E. Brus, and K. Raghavachari. "Electronic structure and bonding in icosahedral  $C_{60}$ ". *Chem. Phys. Lett.*, **125**, 459 (1986).

- [30] D. S. Bethune, G. Meijer, W. C. Tang, H. J. Rosen, W. G. Golden, H. Seki, C. A. Brown, and M. S. de Vries. "Vibrational Raman and infrared spectra of chromatographically separated  $C_{60}$  y  $C_{70}$  fullerene clusters". *Chem. Phys. Lett.* **179**, 181 (1991) ; P. Zhou, K-A. Wang, Y. Wang, P. C. Eklund, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and R. A. Jishi. "Raman scattering in  $C_{60}$  and alkali-metal-saturated  $C_{60}$ ". *Phys. Rev. B* **46**, 2595 (1992).
- [31] R. L. Cappelletti, J. R. D. Copley, W. A. Kamitakahara, F. Li, J. S. Lannin, and D. Ramage. "Neutron measurements of intramolecular vibrational modes in  $C_{60}$ ". *Phys. Rev. Lett.* **66**, 3261 (1991).
- [32] K. Prassides, T. J. S. Dennis, J. P. Hare, J. Tomkinson, H. W. Kroto, R. Taylor, and D. R. M. Walton. "Inelastic neutron scattering spectrum of the fullerene  $C_{60}$ ". *Chem. Phys. Lett.*, **187**, 455 (1991); K. Prassides, J. Tomkinson, C. Christides, M. J. Rosseinsky, D. W. Murphy, and R. C. Haddon. "Vibrational spectroscopy of superconducting  $K_3C_{60}$  by inelastic neutron scattering". *Nature*, **354**, 462 (1991).
- [33] C. Coulembeau, H. Jobic, P. Bernier, C. Fabre, D. Schutz, and A. Rassat. "Neutron inelastic scattering spectrum of footballene  $C_{60}$ ". *J. Phys. Chem.* **96**, 22 (1992).
- [34] G. Gensterblum, J. J. Pireaux, P. A. Thiry, R. Caudano, J. P. Vigneron, Ph. Lambin, A. A. Lucas, and W. Krätschmer. "High-resolution electron-energy-loss spectroscopy of thin films of  $C_{60}$  on Si(100)". *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2171 (1991).
- [35] M. K. Nissen, S. M. Wilson, and M. L. W. Thewalt. "Highly structured singlet oxygen photoluminescence from crystalline  $C_{60}$ ". *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2423 (1992).
- [36] UniChem es un paquete de software disponible comercialmente actualmente en su versión 4.0 por Oxford Molecular, LTD (1996). Beaverton, OR 97076 USA. Versiones anteriores registradas por CRAY RESEARCH, Eagan, MN.

- [37] D. A. Dixon, B. E. Chase, G. Fitzgerald, and N. Matsuzawa. "Prediction of the fundamental vibrational frequencies for  $C_{60}$  by local density functional theory". *J. Phys. Chem.*, **99**, 4486 (1995).
- [38] A. A. Quong, M. R. Pederson, and J. L. Feldman. "First principles determination of the interatomic force-constant tensor of the fullerene molecule". *Solid State Comm.*, **87**, 535 (1993).
- [39] P. C. Eklund, P. Zhou, K. Wang, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. "Optical phonon modes in solid an dopped  $C_{60}$ ". *The fullerenes*, ed. H. W. Kroto, J. E. Fisher and D. E. Cox. Pergamon Press, p. 221 (1993).
- [40] D. S. Scholand. *Molecular symmetry*. D. van Nostrand company LTD (London) (1965).
- [41] Z. H. Dong, P. Zhou, J. M. Holden, P. C. Eklund, M. C. Dresselhaus, and G. Dresselhaus. "Observation of higher-order Raman modes in solid  $C_{60}$  films". *Phys. Rev. B*, **48**, 2862 (1993).
- [42] K. A. Wang, A. M. Rao, P. C. Eklund, M. S. Dresselhaus, and G. Dresselhaus. "Observation of higher-order infrared modes in solid  $C_{60}$  films". *Phys. Rev. B*, **48**, 11375 (1993).
- [43] P. Giannozzi and S. J. Baroni. "Vibrational and dielectric property of  $C_{60}$  from density-functional perturbation theory". *J. Chem. Phys.*, **100**, 8537 (1994).
- [44] G. B. Adams, J. B. Page, O. F. Sankey, K. Sinha, J. Menendez, and D. R. Huffman. "First-principles quantum-molecular-dynamics study of the vibrations of icosahedral  $C_{60}$ ". *Phys. Rev. B*, **44**, 4052 (1991).
- [45] X. Q. Wang, C. Z. Wang and K. M. Ho. "First-principles study of vibrational modes in icosahedral  $C_{60}$ ". *Phys. Rev. B*, **48**, 1884 (1993).
- [46] F. Negri, G. Orlandi and F. Zerbetto. "Quantum-chemical investigation of Franck-Condon and Jahn-Teller activity in the electronic spectra of Buckminsterfullerene.". *Chem. Phys. Lett.*, **144**, 31 (1988).



- [47] F. Negri, G. Orlandi and F. Zerbetto. "QCFF/PI vibrational frequencies of some spherical carbon clusters". *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 6037 (1991).
- [48] S. Guha, J. Menéndez, J. B. Page, G. S. Spencer, J. P. Lehman, P. Giannozzi, and S. Baroni. "Isotopically resolved Raman spectra of  $C_{60}$ ". *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 3359 (1994).
- [49] J. H. Weaver, Y. Chai, G. H. Kroll, C. Jin, R. T. Ohno, R. E. Haufler, T. Guo, J. M. Alford, J. Conceicao, L. P. F. Chibante, A. Jain, G. Palmer, and R. E. Smalley. "XPS probes of carbon-caged metals". *Chem. Phys. Lett.*, **190**, 460 (1992).
- [50] M. Saunders, H. A. Jimenez-Vasquez, R. J. Cross, and R. J. Poreda. "Stable compounds of helium and Neon:  $He@C_{60}$  and  $Ne@C_{60}$ ". *Science*, **259**, 1428 (1993).
- [51] R. F. Curl. "Pre-1990 evidence for the fullerene proposal". *Carbon*, **30**, 1149 (1992).
- [52] J. L. Morán-López, J. M. Cabrera-Trujillo, and J. Dorantes-Dávila. "A possible route to macroscopic formation of endohedral fullerenes". *Solid State Comm.*, **96**, 451 (1995).
- [53] P. W. Stephens, L. Mihaly, P. L. Lee, R. L. Whetten, S. M. Huang, R. Kaner, F. Diederich, and K. Holczer. "Structure of single-phase superconducting  $K_3C_{60}$ ". *Nature (London)*, **351**, 632 (1991).
- [54] D. M. Poirier, D. W. Owens, and J. H. Weaver. "Alkali-metal-fulleride phase equilibria". *Phys. Rev. B*, **51**, 1830 (1995).
- [55] R. Tycko, G. Dabbagh, R. M. Fleming, R. C. Haddon, A. V. Makhija, and S. M. Zahurak. "Molecular dynamics and the phase transition in solid  $C_{60}$ ". *Phys. Rev. Lett.*, **67**, 1886 (1991).
- [56] R. D. Johnson, C. S. Yannoni, H. C. Dorn, J. R. Salem, and D.S. Bethune. " $C_{60}$  rotation in the solid state: dynamics of a faceted spherical top". *Science*, **255**, 1235 (1992).

- [57] P. A. Heiney, G. B. M. Vaughan, J. E. Fisher, N. Coustel, D. E. Cox, J. R. D. Copley, D. A. Neumann, W. A. Kamitakahara, K. M. Creegan, D. M. Cox, J. P. M. C. Cauley, Jr., and A. B. Smith III. "Discontinuous volume change at the orientational-ordering transition in solid  $C_{60}$ ". *Phys Rev. B.*, **45**, 4544 (1992).
- [58] R. M. Fleming, A. P. Ramirez, M. J. Rosseinsky, D. W. Murphy, R. C. Haddon, S. M. Zaharak, and A. V. Makhija. "Relation of structure and superconducting transition temperatures in  $A_3C_{60}$ ". *Nature (London)*, **352**, 787 (1991).
- [59] P. A. Heiney, J. E. Fischer, A. R. McGhie, W. J. Romanow, A. M. Denenstein, J. P. McCauley, Jr., A. B. Smith III, and D. E. Cox. "Heiney et al. Reply", *Phys. Rev. Lett.*, **67**, 1468 (1991).
- [60] P. Damay and F. Leclercq. "Molecular geometry in fullerene  $C_{60}$ : A direct determination of the bond-length difference  $d_{C-C} - d_{C=C}$ ". *Phys. Rev. B*, **49**, 7790 (1994).
- [61] P. A. Heiney. "Structure, dynamics and ordering transition of solid  $C_{60}$ ". *J. Phys. Chem. Solids*, **53**, 1333 (1992).
- [62] E. Grivei, B. Nysten, M. Cassart, A. Demain, and J. P. Issi. "Specific heat of fullerene extract". *Solid State Commun.*, **85**, 73 (1993).
- [63] T. Atake, T. Tanaka, R. Kawaji, K. Kikuchi, K. Saito, S. Suzuki, I. Ikemoto, and Y. Achiba. "Heat capacity measurements and thermodynamic studies of the new compound  $C_{60}$ ". *Physica C*, **185-189**, 427 (1991).
- [64] T. Matsuo, H. Suga, W. I. F. David, R. M. Ibberson, P. Bernier, P. Zahub, C. Fabre, A. Rassat, and A. Dworkin. "The heat capacity of solid  $C_{60}$ ". *Solid State Commun.*, **83**, 711 (1992).
- [65] C. S. Yannoni, R. D. Johnson, G. Meijer, D. S. Bethune, and J. R. Salem. " $^{13}C$  NMR study of the  $C_{60}$  cluster in the solid state: molecular motion and carbon chemical shift anisotropy". *J. Phys. Chem.*, **95**, 9 (1991).

- [66] W. I. F. David, R. M. Ibberson, J. C. Matterman, K. Prassides, T. J. S. Dennis, J. P. Hare, H. W. Kroto, R. Taylor, and D. R. M. Walton. "Crystal structure and bonding of ordered  $C_{60}$ ". *Nature*, **353**, 147 (1991).
- [67] D. A. Neumann, J. R. D. Copley, R. L. Cappelletti, W. A. Kamitakahara, R. M. Lindstrom, K. M. Creegan, D. M. Cox, W. J. Romanow, N. Coustel, J. P. McCauley, Jr, N. C. Maliszewskyj, J. E. Fischer, and A. B. Smith, III. "Coherent quasielastic neutron scattering study of the rotational dynamics of  $C_{60}$  in the orientationally disordered phase". *Phys. Rev. Lett.*, **67**, 3808 (1991).
- [68] L. Pintschovius, B. Renker, F. Gompf, R. Heid, S. L. Chaplot, M. Haluska, and H. Kuzmany. "Inelastic neutron scattering study of the external vibrations in single crystal  $C_{60}$ ". *Phys. Rev. Lett.*, **69**, 2662 (1992).
- [69] D. A. Neumann, J. R. D. Copley, W. A. Kamitakahara, J. J. Rush, R. L. Cappelletti, N. Coustel, J. E. Fischer, J. P. McCauley, A. B. Smith, K. M. Creegan, and D. M. Cox. "Rotational dynamics and orientational melting of  $C_{60}$ : a neutron scattering study". *J. Chem. Phys.* **96**, 8631 (1992).
- [70] X. D. Shi, A. R. Kortan, J. M. Williams, A. M. Kini, B. M. Saval, and D. M. Chaikin. "Sound velocity and attenuation in single-crystal  $C_{60}$ ". *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 827 (1992).
- [71] S. Hoen, N. G. Chopra, X. D. Xiang, R. Mostovog, J. How, W. A. Vanka, and A. Zettl. "Elastic properties of a van der Waals solid:  $C_{60}$ ". *Phys. Rev. B*, **46**, 12737 (1992).
- [72] W. Schranz, A. Faith, P. Dolinar, H. Warhanek, M. Haluska, and H. Kuzmany. "Low frequency elastic properties of the structural and freezing transitions in single-crystal  $C_{60}$ ". *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 1561 (1993).
- [73] P. H. M. van Loosdrecht, P. J. M. van Bentum, and G. Meijer. "Rotational ordering transition in single-crystal  $C_{60}$  studied by Raman spectroscopy". *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 1176 (1992).

- [74] P. H. M. van Loodsrecht, P. J. M. van Bentum, M. A. Verheijen, and G. Meijer. "Raman scattering in single crystal  $C_{60}$ ". *Chem. Phys. Lett.*, **198**, 587 (1992).
- [75] S. P. Love, D. McBranch, M. I. Salkola, N. V. Coppa, J. M. Robinson, B. I. Swanson, and A. R. Bishop. "Near-infrared Raman spectroscopy of solid  $C_{60}$ . Raman activation of silent modes by  $^{13}C$  and sample disorder". *Chem Phys. Lett.*, **225**, 170 (1994).
- [76] R. C. Yu, N. Tea, M. B. Salamon, D. Lorents, and R. Malhotra. "Thermal conductivity of single crystal  $C_{60}$ ". *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 2050 (1992).
- [77] F. Gugenberg, R. Heid, C. Meingast, P. Adelmanm, M. Braun, H. Wühl, M. Haluska, and H. Kuzmany. "Glass transition in single-crystal  $C_{60}$  studied by high-resolution dilatometry". *Phys. Rev. Lett.*, **60**, 3774 (1992).
- [78] P. A. Heiney, J. E. Fischer, A. R. McGhie, W. J. Romanow, A. M. Denenstein, J. P. McCaulay, Jr, A. B. Smith III, and D. E. Cox. "Orientational ordering transition in solid  $C_{60}$ ". *Phys. Rev. Lett.*, **66**, 2911 (1991).
- [79] R. Blinc, J. Selinger, J. Dolinsek, and D. Arcon. "Two-dimensional  $^{13}C$  NMR study of orientational ordering in solid  $C_{60}$ ". *Phys. Rev. B*, **49**, 4493 (1994).
- [80] O. Blaschko, G. Krexner, Ch. Maier, and R. Karawatzki. "Determination of molecular orietational angles in the low-temperature phase of  $C_{60}$ ". *Phys. Rev. B*, **56**, 2288 (1997).
- [81] Y. Wang, D. Tománek, and G. F. Bertsch. "Stiffness of a solid composed of  $C_{60}$  clusters". *Phys. Rev. B* **44**, 6562 (1991).
- [82] L. A. Girifalco. "Molecular properties of  $C_{60}$  in the gas and solid phases". *J. Phys. Chem.* **96**, 858 (1992).
- [83] A. Cheng and M. L. Klein. "Molecular dynamics investigation of alkali-metal-doped fullerites". *J. Phys. Chem.* **95**, 6750 (1991).

- [84] Y. Guo, N. Karasawa, A. Goddard III. "Prediction of fullerene packing in  $C_{60}$  and  $C_{70}$  crystals". *Nature* **351**, 464 (1991).
- [85] A. Cheng and M. L. Klein. "Molecular-dynamics investigation of orientational freezing in solid  $C_{60}$ ". *Phys. Rev. B* **45**, 1889 (1992).
- [86] B. Renker, F. Gompf, R. Heid, P. Adelman, A. Heiming, W. Reichardt, G. Roth, H. Schober, and H. Rietschel, "Neutron scattering study of intermolecular excitations in solid  $C_{60}$  and  $C_{70}$ ". *Z. Phys. B - Cond. Mat.* **90**, 325 (1993).
- [87] K. H. Michel. "Molecular structure and orientational ordering in solid  $C_{60}$ ". *J. Chem. Phys.* **97**, 5155 (1992).
- [88] J. P. Lu, X. P. Li, and R. M. Martin. "Ground state and phase transitions in solid  $C_{60}$ ". *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1551 (1992).
- [89] M. Sprik, A. Cheng, and M. L. Klein. "Modeling the orientational ordering transition in solid  $C_{60}$ ". *J. Phys. Chem.*, **96**, 2027 (1992).
- [90] J. Yu, L. Bi, R. K. Kalia, and P. Vashishta. "Intermolecular and intramolecular phonons in solid  $C_{60}$ : Effects of orientational disorder and pressure". *Phys. Rev. B*, **49**, 5008 (1994).
- [91] J. D. Axe, S. C. Moss, D. A. Neumann. "Structure and dynamics of crystalline  $C_{60}$ ". *Solid State Physics Vol 48*, Pag. 149, Academic Press, Inc. (1994).
- [92] T. Yildirim, A. B. Harris, S. C. Erwin, and M. R. Pederson. "Multipole approach to orientational interactions in solid  $C_{60}$ ". *Phys. Rev. B*, **48**, 1888 (1993).
- [93] Z. Gamba. "Polarizability and intermolecular potential of  $C_{60}$ ". *Phys. Rev. B*, **57**, 1402 (1998).
- [94] T. I. Schelkacheva, and E. E. Tareyeva. "Orientational phase transition in solid  $C_{60}$ ". *Phys. Rev. B*, **61**, 3143 (2000).
- [95] K.-P. Bohnen, and R. Heid. "Ab initio intermolecular potential of solid  $C_{60}$  in the low-temperature phase". *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 1167 (1999).

- [96] A. A. Maradudin, E. W. Montroll, G. H. Weiss, and I. P. Ipatova, *Solid State Physics* (Academic Press, New York, 1971), Suppl. 3.
- [97] L. Pintschovius, S. L. Chaplot, R. Heid, B. Renker, M. Haluska, and H. Kuzmany. New York, Berlin (1993). Springer-Verlag. Springer series in solid-state sciences, H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring, and S. Roth, (eds.), vol. 117, p. 162.
- [98] X. P. Li, J. P. Lu, and R. M. Martin. "Ground-state structural and dynamical properties of solid  $C_{60}$  from an empirical intermolecular potential". *Phys. Rev. B*, **46**, 4301 (1992).
- [99] A. S. Lipin and B. N. Mavrin. "Lattice dynamics of the orientationally ordered crystal  $C_{60}$ ". *Phys. Stat. Sol. (b)*, **177**, 85 (1993).
- [100] S. A. Fitzgerald and A. J. Sievers. "Comment on "lattice phonon modes in solid  $C_{60}$  studied by far-infrared spectroscopy"". *Phys. Rev. Lett.*, **70**, 3175 (1993).
- [101] W. P. Beyermann, M. F. Hundley, J. D. Thompson, F. M. Diederich, and G. Gruner. "Low-temperature specific heat of  $C_{60}$ ". *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 2046 (1992).
- [102] L. H. Thomas, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **23**, 542 (1927).
- [103] E. Fermi, *Z. Phys.*, **48**, 73 (1928).
- [104] P. A. M. Dirac, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, **26**, 376(1930).
- [105] J. C. Slater, *Phys. Rev.*, **81**, 385 (1951).
- [106] J. C. Slater, *Phys. Rev.*, **82**, 538 (1951).
- [107] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair. "Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis". *Can. J. Phys.*, **58**, 1200(1980).
- [108] H. Sambe, and R. H. Felton. "Calculation of the ionization potentials of ozone and ammonia by a LCAO-X alpha method". *J. Chem. Phys.*, **61**, 3862 (1974).

- [109] B. I. Dunlap, J. W. D. Connolly, and J. R. Sabin. "On first-row diatomic molecules and local density models". *J. Chem. Phys.*, **71**, 4993 (1979).
- [110] P. Saxe, Y. Yamaguchi, and H. F. Schaefer III. "Analytic second derivatives in restricted Hartree-Fock theory. A method for high-spin open-shell molecular wave functions". *J. Chem. Phys.*, **77**, 5647 (1982).
- [111] J. J. Castro, E. Yépez, A. Calles, J. R. Soto, and A. Cabrera. "Dynamic atomic displacements in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  as a function of temperature". *Physica C*, **235-240**, 1163(1994).
- [112] A. Calles, J. J. Castro, E. Yépez, A. Cabrera, and J. R. Soto. "Apical oxygen movement in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  as a function of the oxygen concentration". *Physica C*, **235-240**, 1161(1994).
- [113] E. Yépez, A. Calles, J. J. Castro, and J. R. Soto. "Phonon contribution for the low temperature specific heat of solid  $\text{C}_{60}$  and  $\text{K}_3\text{C}_{60}$ ". *Physica C*, **235-240**, 2495(1994).
- [114] J. R. Soto, A. Calles, and J. J. Castro. "Theoretical analysis for the specific heat and thermal parameters of solid  $\text{C}_{60}$ ". *Physica C*, **282-287**, 1913(1997).
- [115] A. Calles, J. R. Soto, J. J. Castro, and E. Yépez. "Theoretical analysis of the Jahn-Teller effect in the La-Ba-Cu-O superconductor". *Physica C*, **282-287**, 1623(1997).
- [116] J. R. Soto, R. M. Valladares, and A. Calles. "Orientational order phase transition in solid  $\text{C}_{60}$ ". *Phase transformations and systems driven far from equilibrium*. Symposium. Mater. Res. Soc. 1998, p. 285. Warrendale, PA, USA.
- [117] J. R. Soto, A. Calles, and J. L. Morán-López. "Normal modes of vibration of the  $\text{C}_{60}$  isotopomers  $^{12}\text{C}_{59}^{13}\text{C}$  and  $^{12}\text{C}_{58}^{13}\text{C}_2$ ". *J. Chem. Phys.*, **113**, 1055 (2000).

- [118] J. L. Morán-López, J. R. Soto, and A. Calles. "Enhancing the production of endohedral fullerenes: a theoretical proposal". ed. J. L. Morán-López (Plenum, New York, 2000).