

# VIBRATIONAL SPECTRA OF C<sub>60</sub> POLYMERS: EXPERIMENT AND FIRST-PRINCIPLE ASSIGNMENT

V.M.Senyavin\*<sup>1</sup>, A.A.Popov, A.A.Granovsky

Department of Chemistry, Moscow State University, 119992 Moscow, Russia

Infrared and Raman spectroscopy was demonstrated to be a convenient and reliable tool to follow the derivatization of an extraordinarily high-symmetric C<sub>60</sub> fullerene molecule, particularly in the processes of 2+2 cycloaddition reactions leading to the dimer and O, T and R polymers of C<sub>60</sub> [1]. At the same time, the complete interpretation of their vibration spectra at an adequate quantum chemical level being a highly demanding problem is still unavailable.

In this work we present a detailed first principle study, both at the Hartree-Fock level and using the density functional theory, of the vibrational properties of the C<sub>60</sub> cycloaddition products, from dimer to 1D and 2D polymers.

Starting from the pristine molecule and comparing the predicting power of the two methods employed in the frames of the large-scale calculations using a wide variety of the density functionals and representative basis sets a Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) functional was found to possess a sufficient quality within the time-saving RI procedure.

Basing on the model calculations the extent of inter-ball interactions in the polymers was numerically elucidated and the appropriate finite fragments (combining the C<sub>60</sub> moiety and the 3 nearest belts of carbon atoms from neighboring units, Fig.1) were chosen to simulate the spectra of polymeric chain and layers posing the periodic conditions. The high-level quantum chemical calculations of the force fields and the bands intensity parameters for such fragments allowed us to propose a complete vibrational assignment for the fullerene dimer and polymers (Fig.2). To follow directly the transformation of the C<sub>60</sub> modes upon derivatization the scheme was realized to interpret the spectra of polymers in terms of icosahedral vibrations and the over-all translations and rotations of the parent molecule.

1. V.M.Senyavin, V.A.Davydov, L.S.Kashevarova, A.V.Rakhmanina, V.Agafonov, H.Allouchi, R.Ceolin, G.Sagon, H.Szwarc. *Chem. Phys. Lett.*, **313**, 421 (1999).

<sup>1</sup> E-mail: senyavin@phys.chem.msu.ru

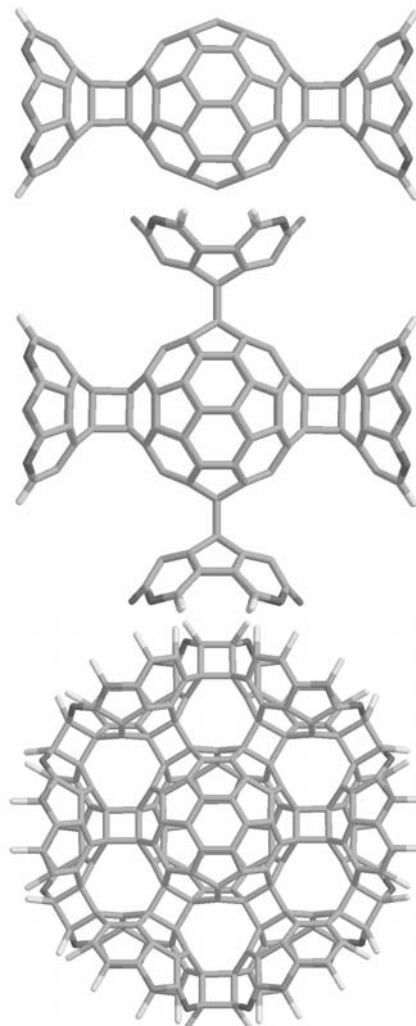


Fig. 1. Fragments of O, T and R polymers of C<sub>60</sub>

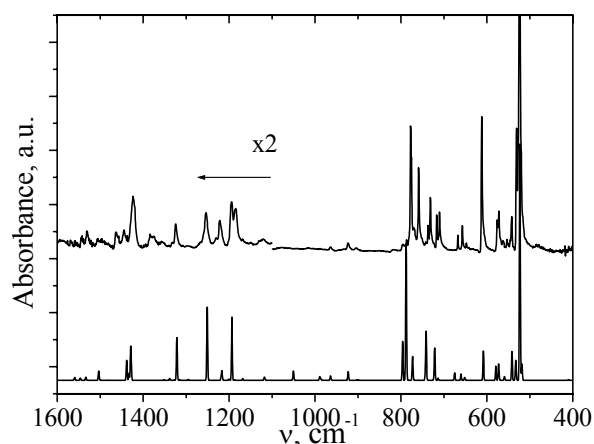


Fig. 2. Experimental (top) and calculated (bottom) IR spectra of C<sub>60</sub> chain (J) polymer

# КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ПОЛИМЕРИЗОВАННЫХ СОСТОЯНИЙ ФУЛЛЕРЕНА $C_{60}$ : ЭКСПЕРИМЕНТ И КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

**В.М.Сенявин\*<sup>2</sup>, А.А.Попов, А.А.Грановский**

Химический факультет МГУ, 119992 Москва, Российская федерация

Методы колебательной (ИК и КР) спектроскопии находят широкое применение для анализа процессов дериватизации высокосимметричной молекулы фуллерена  $C_{60}$ , в частности, для идентификации продуктов реакции 2+2-циклоприсоединения: димера и О-, Т- и Р-полимеров фуллерена [1]. В то же время, интерпретация колебательных спектров этих соединений на адекватном квантово-механическом уровне требует значительных вычислительных ресурсов и вплоть до настоящего времени не проведена.

В настоящей работе проведены расчеты колебательных спектров димера, а также одно- и двумерных полимеров  $C_{60}$ , как на уровне Хартри-Фока, так и с использованием теории функционала плотности.

На примере исходной молекулы фуллерена при использовании широких наборов базисных функций проведено сравнение методов ХФ и ТФП (с несколькими вариантами функционалов) для описания структуры и спектральных свойств этого класса соединений. Показано, что использование функционала РВЕ является (при реализации вспомогательного разложения) экономичной процедурой расчета, приводящей к хорошему соответствию с экспериментальными данными.

На основании модельных расчетов выделены фрагменты полимерной цепи или слоя, полностью (при наложении условий периодичности) определяющие их колебательные свойства (Рис.1). По результатам квантовомеханических расчетов силовых полей и параметров интенсивностей спектральных линий этих фрагментов проведена полная интерпретация колебательных спектров димера и полимеров  $C_{60}$  (Рис.2). Предложена и реализована наглядная модель описания спектров производных фуллерена в терминах форм колебаний исходной молекулы и ее движений как целого.

1. V.M.Senyavin, V.A.Davydov, L.S.Kashevarova, A.V.Rakhmanina, V.Agafonov, H.Allouchi, R.Ceolin, G.Sagon, H.Szwarc. *Chem. Phys. Lett.*, **313**, 421 (1999).

\*<sup>2</sup> E-mail: senyavin@phys.chem.msu.ru

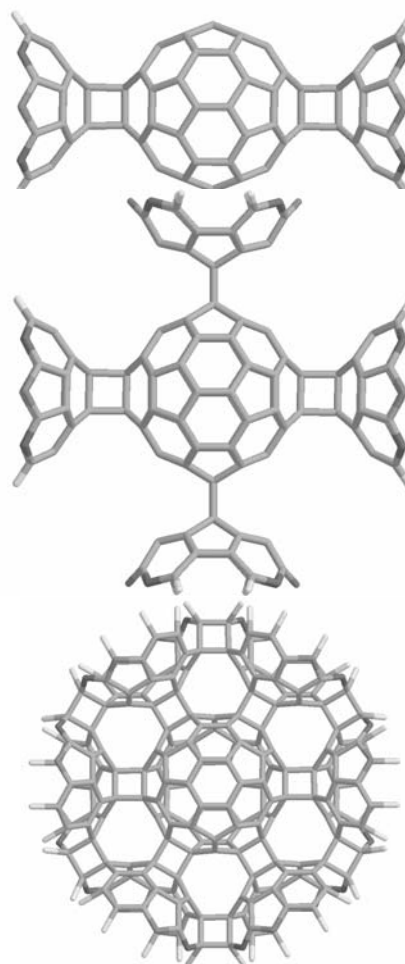


Рис. 1. Фрагменты О, Т и Р-полимеров  $C_{60}$

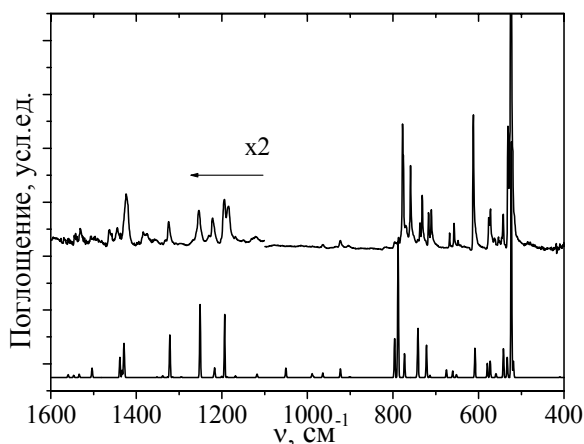


Рис. 2. Экспериментальный (вверху) и рассчитанный (внизу) ИК-спектры линейного (О) полимера  $C_{60}$