

## СПИН-ОРБИТАЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ И ДИНАМИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ ЯНА—ТЕЛЛЕРА В СИСТЕМЕ $C_{60}^-$

А. А. Ремова\*

*Институт неорганической химии  
Сибирского отделения Российской академии наук  
630090, Новосибирск, Россия*

Поступила в редакцию 18 ноября 1998 г.

Рассматривается динамический эффект Яна—Теллера для заряженной молекулы фуллера  $C_{60}^-$  с учетом спин-орбитального взаимодействия. Аналитически решена система самосогласованных уравнений, описывающая взаимодействие электрона с колебаниями молекулы при спин-орбитальном расщеплении его уровня. Описывается новый тип нелинейных колебаний, возникающий в такой системе. Показано, что статические ян-теллеровские конфигурации в молекуле  $C_{60}^-$  при спин-орбитальном взаимодействии оказываются неустойчивыми даже в пределе сильной электрон-вибронной связи и симметрия атомной конфигурации невозмущенной молекулы  $C_{60}$  при усреднении по времени восстанавливается.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Одной из проблем физики фуллеренов, принадлежащих к наиболее высокосимметричной из точечных групп  $I_h$ , является понимание природы эффекта Яна—Теллера в различных возбужденных состояниях молекулы  $C_{60}$ . Колебательным свойствам фуллеренов уделяется большое внимание в экспериментальных исследованиях [1–10] ввиду их важности для оптических применений. В частности, поведение высокочастотной моды  $A_g$  служит указателем избыточного числа электронов в молекуле, тогда как моды  $H_g$  могут сдвигаться, уширяться или полностью исчезать. Высокая симметрия молекулы  $C_{60}$  обуславливает высокую степень вырождений состояний как ее электронной подсистемы, так и колебательной. «Лишний» электрон в  $C_{60}$  должен занять первый возбужденный уровень энергии с симметрией  $t_{1u}$  и распределиться по поверхности молекулы. Считается, что электрон-вибронное взаимодействие существенно изменяет такое состояние молекулы  $C_{60}^-$ . Взаимодействие электрона, занимающего наинизшую незанятую трехкратно вырожденную молекулярную орбиталь  $t_{1u}$ , с пятикратно вырожденными колебательными модами  $H_g$  приводит к образованию поляроноподобных состояний и к ян-теллеровским дисторсиям молекулы [11–13]. При этом конфигурации молекулы с минимальной энергией образуют мультиплеты. Таким образом, симметрия основного состояния понижается, но вырождение электронных уровней не снимается полностью, и электронная подсистема молекулы  $C_{60}^-$  остается очень чувствительной к возмущениям. Типичные вычисления, проведенные в приближении Борна—Оппенгеймера, позволяют получить эффективную потенциальную энергию как функцию статической конфигурации ионов [14]. В этом случае энергия нулевых колебаний должна быть много мень-

\*E-mail: lina@casper.che.nsk.su

ше, чем энергия ян-теллеровского расщепления электронного уровня. Считается, что в противоположном случае мы имеем дело с динамическим эффектом Яна—Теллера.

Экспериментальные исследования позволяют заключить, что для изолированной молекулы  $C_{60}$  эффект Яна—Теллера является динамическим [4, 5, 8, 10]. Следствием динамического разрушения симметрии может служить многофононная структура линий, наблюдаемая в рамановских и инфракрасных спектрах [3, 4], а также в данных по электронному спиновому резонансу [10]. Как правило, для корректировки энергии основного состояния добавляется энергия нулевых колебаний. Например, в [11–13] вычисления начинаются с определения положений минимумов потенциальной ямы, полученных в пределе сильной связи. Динамическая задача решается с учетом туннелирования электрона в конфигурационном пространстве между ямами через потенциальные барьеры, окружающие эти минимумы. Последовательно решить такую задачу затруднительно, если учесть, что сам эффективный потенциал определяется волновой функцией электрона. Рассматривались также эффекты электронных корреляций [15]. В работах [16, 17] было проведено исследование динамического эффекта Яна—Теллера в заряженных фуллеренах в терминах фазы Берри с учетом псевдovращений. Псевдovращения образуются в результате быстрых движений деформированных областей на поверхности молекулы, и движение индивидуальных атомов ограничено близостью к их симметричным положениям в нейтральной молекуле  $C_{60}$ .

В настоящей работе предложен новый квазиклассический вариант теории динамического эффекта Яна—Теллера. Рассматривается полное динамическое снятие вырождений статических ян-теллеровских уровней в результате спин-орбитального взаимодействия, благодаря которому возникают самосогласованные колебания молекулы, «перемешивающие» электронные состояния с переворотом спина. В упрощенной модели молекулы  $C_{60}^-$  с одним колебательным мультиплетом  $H_g$ , взаимодействующим с электроном в состоянии  $t_{1u}$ , и при учете спин-орбитального взаимодействия получены точные решения нелинейной системы динамических уравнений, описывающие процесс эволюции во времени основного состояния без использования теории возмущений. Показано, что статическое основное состояние неустойчиво по отношению к спин-орбитальным возмущениям даже в приближении сильной связи. Получено выражение для перенормировки внутримолекулярной фононной частоты и ее нелинейного расщепления.

## 2. МОДЕЛЬ

В модели учитывается взаимодействие  $\pi$ -электронов с колебаниями молекулы  $C_{60}$ , так как все другие электронные уровни в энергетическом масштабе расположены на существенно больших расстояниях, чем энергии мод  $H_g$ , и их возмущениями можно пренебречь. Как и в работе [17], здесь рассматривается одноэлектронное состояние, которое связано с одной колебательной модой  $H_g$  частоты  $\omega_0$ , а вместо группы симметрии усеченного икосаэдра — сферическая симметрия. Тогда  $t_{1u}$  и  $H_g$  можно описать сферическими функциями, соответственно,  $\{Y_{1k}\}_{k=-1}^1$  и  $\{Y_{2m}\}_{m=-2}^2$ .

Основной целью работы является квазиклассическое описание динамической неустойчивости основного состояния молекулы  $C_{60}^-$ , обусловленного электрон-вибронным и спин-орбитальным взаимодействиями. Исследуется процесс перераспределения заряда по поверхности молекулы, переворот спина электрона и колебательные движения

молекулы с течением времени. Функция Лагранжа  $L$  такого процесса имеет вид

$$L = L_{ph} + L_{el} + L_{el,el-vib} + L_{s-o}, \tag{1}$$

где

$$L_{el} = \frac{i\hbar}{2} \int \left( \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \right) d\Omega - \int \psi^* E_0 \psi d\Omega, \tag{2}$$

$$L_{vib} = \frac{\mu}{2} \int \frac{\partial \eta}{\partial t} \frac{\partial \eta^*}{\partial t} d\Omega - \frac{\kappa}{2} \int \eta \eta^* d\Omega, \tag{3}$$

$$L_{el-vib} = \lambda \int \psi^* (\eta + \eta^*) \psi d\Omega, \tag{4}$$

$\mu$  — эффективная масса,  $\kappa$  — жесткость,  $\int \psi^* \psi d\Omega = 1$ ,  $d\Omega = \sin \theta d\theta d\phi$ ,  $\theta$  и  $\phi$  — углы сферической системы координат. При условии

$$\sum_{m=-1}^1 c_m(t) c_m^*(t) = 1 \tag{5}$$

представление волновой функции  $\psi$  электронного уровня  $t_{1u}$  энергии  $E_0$  имеет вид

$$\psi = \sum_{k=-1}^1 c_k(t) Y_{1k}(\theta, \phi). \tag{6}$$

Как следует из теоретико-группового анализа, восемь мод  $H_g$  и две моды  $A_g$  молекулы фуллерена могут взаимодействовать с электроном в состоянии с симметрией  $t_{1u}$ . Здесь рассматривается одна из таких мод,  $H_g$ , с частотой  $\omega_0$ :

$$\omega_0 = \sqrt{\kappa/\mu}. \tag{7}$$

Вращение молекулы как целого не учитывается. Электрон-вибронное взаимодействие  $L_{el-vib}$  в (4) является локальным и ротационно-инвариантным [12],  $\lambda$  — константа этого взаимодействия. В (1)  $L_{s-o}$  — энергия спин-орбитального взаимодействия. С точностью до несущественной постоянной

$$L_{s-o} = A \langle \hat{\mathbf{s}} \rangle. \tag{8}$$

Для сферической молекулы радиуса  $R_m$  имеем [18]

$$A \approx \left( \frac{Ze^2}{\hbar c} \right)^2 \frac{r_a}{R_m} \frac{me^4}{\hbar^2},$$

где  $r_a$  — радиус атома углерода. Квантовые числа  $l$  and  $s$  фиксированы, а при усреднении в (8) необходимо учесть то обстоятельство, что, в отличие от  $\hat{\mathbf{s}}$ , проекции  $\hat{\mathbf{l}}$  не равновероятны, так как вероятность  $|c_m|^2$  иметь проекцию  $m$  зависит от времени. Проекции суммы  $\hat{\mathbf{j}} = \hat{\mathbf{l}} + \hat{\mathbf{s}}$  также не будут равновероятными:

$$\langle \hat{j}^2 \rangle = \sum_{j,n} j(j+1) b_{j,n} b_{j,n}^*, \tag{9}$$

где  $b_{j,n}$  — амплитуда вероятности того, что вектор  $\hat{\mathbf{j}} = \hat{\mathbf{I}} + \hat{\mathbf{s}}$  имеет величину  $j$  и проекцию  $n$ . Тогда, учитывая квантовомеханическое правило суммирования векторов через коэффициенты Клебша—Гордона  $\langle l, m; s, M | j, n \rangle$ , получаем

$$b_{j,n} = \frac{1}{\sqrt{2s+1}} \sum_{j=-(s+l), M, m}^{s+l} c_m^* \langle l, m; s, M | j, n \rangle. \quad (10)$$

Подстановка (10) в (9) дает

$$\langle \hat{\mathbf{j}}^2 \rangle = \frac{1}{2s+1} \sum_{j,n,m,m'} j(j+1) c_m c_m^* \langle j, n | l, m; s, M \rangle \langle j, n | l, m'; s, M' \rangle, \quad (11)$$

$$m, m' = -l, \dots, 0, \dots, l, \quad j = |s-l|, \dots, l, \dots, s+l, \\ M, M' = -s, \dots, 0, \dots, s, \quad M = n+m, \quad M' = n+m'.$$

С учетом (9)–(11) выражение (8) для  $l=1$  и  $s=1/2$  преобразовывается к виду

$$L_{s=0} = A \frac{\sqrt{2}}{2} c_0^* (c_1 + c_{-1}) + \text{с.с.} \quad (12)$$

Как будет показано ниже, связь  $\langle \hat{\mathbf{s}} \hat{\mathbf{I}} \rangle$  обуславливает те возмущения, которые приводят к динамическому расщеплению статического ян-теллеровского уровня наименьшей энергии.

Предполагается, что колебательное поле  $\eta$  молекулы  $C_{60}^-$  нестационарно и его можно описывать классически:

$$\eta = \sum_{k=-2}^2 \rho_k(t) Y_{2k}(\theta, \phi), \quad (13)$$

где  $\rho_k(t)$  — амплитуда  $k$ -ой сферической гармоники. Если амплитуда колебаний атомов много меньше, чем межатомные расстояния в положениях равновесия, классическое описание вибронной моды будет корректно. Другими словами, предполагается, что мы имеем дело со случаем сильной электрон-фононной связи, когда теория возмущений неприменима.

Подставляя (5), (6), (13) в (1)–(4), имеем

$$L_{el} = \frac{i\hbar}{2} \sum_{m=-1}^1 \left( c_m^* \frac{dc_m}{dt} - c_m \frac{dc_m^*}{dt} \right) - E_0 \sum_{m=-1}^1 c_m c_m^*, \quad (14)$$

$$L_{ph} = \frac{\mu}{2} \sum_{m=-2}^2 \frac{d\rho_m}{dt} \frac{d\rho_m^*}{dt} - \frac{\kappa}{2} \sum_{m=-2}^2 \rho_m \rho_m^*, \quad (15)$$

$$L_{el-ph} = \lambda \sum_{k=-2}^2 \sum_{m=-1}^1 \sum_{n=-1}^1 \rho_k c_m c_n^* F(k, m, n) + \text{с.с.}, \quad (16)$$

$\{F(k, m, n)\}_{k=-2, m=-1, n=-1}^{2,1,1}$  определяются через коэффициенты Клебша—Гордана:

$$F(k, m, n) = \frac{1}{3^{1/4}} \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \langle 1, m; 1, n | 2, k \rangle \langle 1, 0; 1, 0 | 2, 0 \rangle.$$

3. ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ И РЕШЕНИЕ

После подстановки (12), (14)–(16) в (1) для безразмерных параметров

$$\tilde{\lambda} = \frac{\lambda}{\mu}, \quad \alpha = \left( \frac{5\pi\hbar}{2\tilde{\lambda}^2\mu} \right)^{1/3}, \quad \beta = \frac{1}{\sqrt{5\pi}}\tilde{\lambda}\alpha^2, \quad \Omega_0^2 = \frac{\sqrt{5\pi}\omega_0^2\beta}{\tilde{\lambda}} \quad (17)$$

уравнения Лагранжа [19] исследуемой системы имеют вид

$$\begin{aligned} \frac{d^2v_{-2}}{d\tau^2} &= -\Omega_0^2v_{-2} + \sqrt{\frac{3}{2}}\tilde{c}_{-1}\tilde{c}_1^*, \\ \frac{d^2v_{-1}}{d\tau^2} &= -\Omega_0^2v_{-1} + \frac{\sqrt{3}}{2}(\tilde{c}_{-1}\tilde{c}_0^* - \tilde{c}_0\tilde{c}_1^*), \\ \frac{d^2v_0}{d\tau^2} &= -\Omega_0^2v_0 + \left( \tilde{c}_0\tilde{c}_0^* - \frac{1}{2}\tilde{c}_{-1}\tilde{c}_{-1}^* - \frac{1}{2}\tilde{c}_1\tilde{c}_1^* \right), \\ \frac{d^2v_1}{d\tau^2} &= -\Omega_0^2v_1 - \frac{\sqrt{3}}{2}(\tilde{c}_{-1}^*\tilde{c}_0 - \tilde{c}_0^*\tilde{c}_1), \\ \frac{d^2v_2}{d\tau^2} &= -\Omega_0^2v_2 + \sqrt{\frac{3}{2}}\tilde{c}_{-1}^*\tilde{c}_1, \end{aligned} \quad (18)$$

$$\begin{aligned} i\frac{d\tilde{c}_{-1}}{d\tau} &= \frac{1}{2}\tilde{c}_{-1}v_0 - \sqrt{\frac{3}{2}}\tilde{c}_1v_{-2} - \frac{\sqrt{3}}{2}\tilde{c}_0v_{-1} - \tilde{A}\tilde{c}_0, \\ i\frac{d\tilde{c}_0}{d\tau} &= \frac{\sqrt{3}}{2}(\tilde{c}_{-1}v_1 + \tilde{c}_1v_{-1}) - \tilde{c}_0v_0 - \tilde{A}(\tilde{c}_1 + \tilde{c}_{-1}), \end{aligned} \quad (19)$$

$$\begin{aligned} i\frac{d\tilde{c}_1}{d\tau} &= \frac{1}{2}\tilde{c}_1v_0 + \sqrt{\frac{3}{2}}\tilde{c}_{-1}v_2 - \frac{\sqrt{3}}{2}\tilde{c}_0v_1 - \tilde{A}\tilde{c}_0, \\ \sum_{m=-1}^1 \tilde{c}_m(\tau)\tilde{c}_m^*(\tau) &= 1, \end{aligned} \quad (20)$$

где

$$\begin{aligned} \tilde{c}_m &= c_m \exp(iE'_0\tau/\hbar), \quad E'_0 = \alpha E_0, \\ \tilde{A} &= A \frac{\sqrt{2}\alpha}{2\hbar}, \quad v_k = \frac{\rho_k}{\beta}, \quad \tau = \frac{t}{\alpha}. \end{aligned} \quad (21)$$

Здесь и далее комплексно-сопряженные уравнения не выписываются. Полученная нелинейная система динамических уравнений (18)–(20) имеет одно точное решение, свойства которого будут исследоваться ниже. Это решение ищется в виде

$$\begin{aligned} v_{-2} &= g\sqrt{\frac{3}{2}}\tilde{c}_{-1}\tilde{c}_1^*, \\ v_{-1} &= g\frac{\sqrt{3}}{2}(\tilde{c}_{-1}\tilde{c}_0^* - \tilde{c}_0\tilde{c}_1^*), \\ v_0 &= g\left( \tilde{c}_0\tilde{c}_0^* - \frac{1}{2}\tilde{c}_{-1}\tilde{c}_{-1}^* - \frac{1}{2}\tilde{c}_1\tilde{c}_1^* \right), \end{aligned} \quad (22)$$

$$v_1 = -g \frac{\sqrt{3}}{2} (\tilde{c}_{-1}^* \tilde{c}_0 - \tilde{c}_0^* \tilde{c}_1),$$

$$v_2 = g \sqrt{\frac{3}{2}} \tilde{c}_{-1}^* \tilde{c}_1.$$

Подставляя (22) в (19), получаем

$$-i \frac{d\tilde{c}_{-1}}{d\tau} = \frac{3}{4} g \left[ 2\tilde{c}_{-1} \left( \tilde{c}_1 \tilde{c}_1^* + \frac{1}{6} \right) - \tilde{c}_1^* \tilde{c}_0^2 \right] - \tilde{A} \tilde{c}_0,$$

$$-i \frac{d\tilde{c}_0}{d\tau} = \frac{3}{4} g \left[ -2\tilde{c}_1 \tilde{c}_{-1} \tilde{c}_0^* + \tilde{c}_0 \left( \tilde{c}_0 \tilde{c}_0^* + \frac{1}{3} \right) \right] - \tilde{A} (\tilde{c}_{-1} + \tilde{c}_1), \quad (23)$$

$$-i \frac{d\tilde{c}_1}{d\tau} = \frac{3}{4} g \left[ 2\tilde{c}_1 \left( \tilde{c}_{-1} \tilde{c}_{-1}^* + \frac{1}{6} \right) - \tilde{c}_{-1}^* \tilde{c}_0^2 \right] - \tilde{A} \tilde{c}_0.$$

Значения константы электрон-фононной связи  $g$  в (22), (23) определяются далее.

Одно из точных решений нелинейной системы уравнений (20), (23) для нахождения  $\tilde{c}_m(\tau)$  имеет вид гармонических колебаний со следующими частотами:

$$\omega_1 = \frac{3g}{4} \sqrt{1 - a^* a}, \quad \omega_{2,3} = \omega_1 \pm \sqrt{2} \tilde{A}, \quad (24)$$

где  $a$  — произвольная константа, и  $a^* a \leq 1$ . В то же время амплитуды вероятности  $\tilde{c}_m(\tau)$  оказываются связанными следующим условием:

$$\tilde{c}_0^2 - 2\tilde{c}_{-1} \tilde{c}_1 = a e^{2ig\tau}. \quad (25)$$

При этом условии система (23) сводится к линейной, а решение имеет вид гармонических осцилляций. Однако амплитуды этих колебаний зависят от частоты  $\omega$ , и принцип суперпозиции не выполняется. Кроме того, такие электронные автоколебательные состояния могут быть самосогласованно связаны с колебаниями атомной плотности только в том случае, если полученное решение, согласно (22), будет удовлетворять системе (18), что возможно в случае

$$(2\omega_i)^2 - \Omega_0^2 + \frac{1}{g} = 0, \quad i = 1, 2, 3. \quad (26)$$

Ограничимся двумя принципиально важными случаями, а именно,  $aa^* = 0$  и  $aa^* = 1$  в (24). В отсутствие спин-орбитального взаимодействия ( $A = 0$ ) первый случай соответствует верхнему уровню ян-теллеровской статической конфигурации молекулы  $S_{60}^-$ . Когда  $aa^* = 1$ , мы имеем дело с нижшим по энергии стационарным уровнем. В обоих случаях спин-орбитальное взаимодействие приводит к самосогласованным электронным переходам и колебаниям атомов в молекуле с частотами  $\Omega_1$  и  $\Omega_2$  в безразмерных переменных:

$$\Omega_1 = \frac{\alpha A}{\hbar}, \quad \Omega_2 = 2\Omega_1. \quad (27)$$

Для  $aa^* = 1$  имеем

$$\begin{aligned}\tilde{c}_1 &= \frac{1}{\sqrt{6}} e^{ig\tau} \left( \frac{1}{\sqrt{2}} e^{i\Omega_1\tau} + \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-i\Omega_1\tau} + i \right), \\ \tilde{c}_0 &= \frac{1}{\sqrt{6}} e^{ig\tau} (e^{i\Omega_1\tau} - e^{-i\Omega_1\tau}), \\ \tilde{c}_{-1} &= \frac{1}{\sqrt{6}} e^{ig\tau} \left( \frac{1}{\sqrt{2}} e^{i\Omega_1\tau} + \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-i\Omega_1\tau} - i \right),\end{aligned}$$

Re  $v_{\pm 1}$  и Im  $v_{\pm 2}$  осциллируют с частотой  $\Omega_1$ , а Re  $v_{\pm 2}$ , Im  $v_{\pm 1}$  и Re  $v_0$  — с частотой  $2\Omega_1$ . Эти две частоты возникают одновременно, а средняя по времени величина колебательного поля  $\tilde{\eta}$  (13) обращается в нуль, а, следовательно, первоначальная симметрия недеформированной молекулы должна в среднем восстановиться. Аналогичные решения получены и для случая  $aa^* = 0$ .

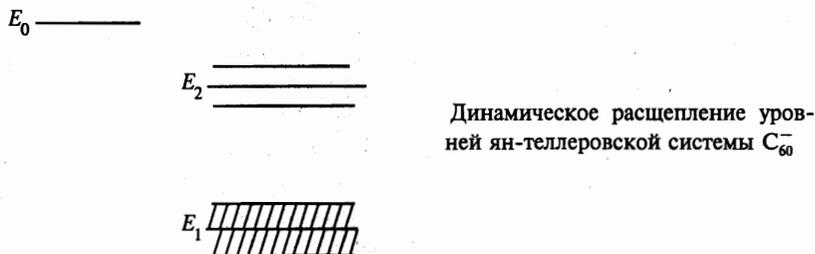
В пределе сильной связи необходимо, чтобы  $g/\Omega_0 \gg 1$  и  $g/\Omega_{1,2} \gg 1$ . Из (27) эти два условия выполняются, если  $\Omega_0 \ll 1$  и  $\Omega_{1,2} \ll 1$ , либо  $\Omega_0 \approx \Omega_{1,2}$ . Случай  $\Omega_0 = \Omega_{1,2}$  можно исключить из рассмотрения в силу его маловероятности. Система с  $\Omega_0 < \Omega_{1,2}$  радикально перестраивается и тоже не исследуется, так как константа спин-орбитального взаимодействия мала и  $A/\hbar\omega_0 \approx \Omega_{1,2}/\Omega_0 \ll 1$ .

С математической точки зрения система нелинейных уравнений (19), (20) имеет бифуркационное решение. Для любого бесконечно малого возмущения  $A$  стационарные состояния системы теряют устойчивость и возникают автоколебания. Механизм их возбуждения является мягким, и можно говорить о динамической устойчивости системы. В фазовом пространстве решений рассматриваемой системы имеются по крайней мере два устойчивых предельных цикла и две неустойчивые точки бифуркаций [20]. Одна из этих точек задает стационарное состояние с наименьшей энергией для деформированной молекулы  $C_{60}^-$ . При спин-орбитальном возмущении системы оно становится неустойчивым.

#### 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В работе исследуются электронно-колебательные состояния заряженной молекулы  $C_{60}$  при спин-орбитальном взаимодействии. Предполагается, что реальная конфигурация атомов может быть описана непрерывным распределением атомной плотности на сферической поверхности молекулы. Сферические функции  $\{Y_{1m}\}_{m=-1}^1$  используются для представления волновой функции трехкратно вырожденного электронного состояния  $t_{1u}$ , связанного с атомными колебаниями пятикратно вырожденного уровня  $H_g$ . Функции  $\{Y_{2k}\}_{k=-2}^2$  характеризуют соответствующую вибронную моду. Электрон-фононное взаимодействие вводится обычным образом [12, 18]. Помимо электрон-фононного взаимодействия рассматривается динамическое «перемешивание» электронных состояний, вызванное переворотом спина при различных проекциях  $m$  электронного орбитального момента  $\hat{l}$ .

Решение (27), полученное в третьем разделе, и принципиальные результаты представлены на рисунке, где показан переход от электронного состояния  $t_{1u}$  ( $E_0$ ) недеформированной молекулы  $C_{60}^-$  к динамическому ян-теллеровскому состоянию (заштрихованный участок).  $E_1$  и  $E_2$  — расщепленные электронные уровни энергии атомных конфигураций пониженной симметрии деформированной молекулы  $C_{60}^-$ , которая возникает



из-за статического эффекта Яна—Теллера. Эти два стационарных состояния оказываются неустойчивыми по отношению к спин-орбитальному взаимодействию. Если кратность вырождения исходного уровня  $E_0$  равна трем, то кратности вырождения уровней  $E_1$  и  $E_2$  равны, соответственно, двум и трем. В результате спин-орбитальной связи вырождение верхнего ян-теллеровского уровня  $E_2$  снимается и в статическом пределе, тогда как нижний уровень  $E_1$  в соответствии с теоремой Крамерса расщепляется только динамически. Заштрихованный участок на рисунке соответствует состояниям электрона, которые возникают при нестационарном «перемешивании» уровней и в результате переворотов спина. Электронные состояния изменяются со временем с амплитудами вероятности  $c_1(t)$ ,  $c_{-1}(t)$ ,  $c_0(t)$  в определенном интервале энергий. Ширина этого интервала определяется константой спин-орбитального взаимодействия (28). Как показано в предыдущем разделе, электронные переходы сопровождаются самосогласованными устойчивыми колебательными движениями как распределенного по поверхности молекулы заряда, так и атомов в молекуле, а также переворотами спина электрона. Аналогичные осцилляции возникают в результате переходов между расщепленными состояниями уровня  $E_2$ . Колебания являются нелинейными, но гармоническими.

Среднее по времени от полученных колебаний  $v_i$  обращается в нуль, и, таким образом, средняя по времени симметрия атомной конфигурации молекулы оказывается такой же, как и у недеформированной молекулы, тогда как симметрия электронных состояний оказывается полностью разрушенной.

Предлагаемое рассмотрение справедливо в том случае, когда квантованием колебаний можно пренебречь. Для этого необходимо, чтобы энергия нулевых колебаний была много меньше, чем статическое ян-теллеровское расщепление уровня. Считается также, что статическое расщепление много больше динамического, потому что полученные здесь новые колебательные моды  $\Omega_{1,2}$  должны быть классическими по предположению. Амплитуды колебаний ограничены из-за малости константы спин-орбитального взаимодействия. Это означает, что константа электрон-фононного взаимодействия велика и выполняется критерий приближения Борна—Оппенгеймера ( $g \approx 1/\Omega_0^2 \gg 1$ ).

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе предложен вариант квазиклассического рассмотрения эффекта Яна—Теллера для молекулы  $C_{60}^-$ , способствующий пониманию природы некоторых возбужденных электронных состояний в фуллеренах. На сегодняшний день существует много трудностей с прямой проверкой этого эффекта в экспериментах. Методом, который здесь представлен, были получены выражения для ян-теллеровского расщепления вну-

тримолекулярных фононных частот  $H_g$  и объяснена одна из многофононных особенностей в рамановских и инфракрасных спектрах соединений фуллеренов. Следствия эффекта Яна—Теллера проявляются и в данных по электронному спиновому резонансу [10]. В частности, мода  $H_g$  может полностью исчезнуть, а вместо нее возникнуть две другие с меньшими частотами, причем эти частоты различаются в два раза. Появление такого рода особенностей в рамках статического эффекта Яна—Теллера или традиционного динамического эффекта объяснить нельзя.

Рассмотренный новый тип нелинейных колебаний обусловлен спин-орбитальным взаимодействием, поэтому они должны сопровождаться достаточно медленными переворотами спина электрона. Колебания происходят вблизи положений равновесия недеформированной молекулы, а статическая ян-теллеровская конфигурация атомов в  $C_{60}^-$  является неустойчивой даже в приближении Борна—Оппенгеймера. Более того, у изолированной молекулы  $C_{60}^-$  основное состояние нестационарно. Эффект Яна—Теллера может стать статическим в кристаллической структуре фуллеритов или фуллеридов [21]. В этих случаях вырождение ян-теллеровского основного состояния снимается полностью кристаллическим полем.

Итак, у изолированной электронно-вибронной системы молекулы  $C_{60}^-$  при спин-орбитальном взаимодействии основное состояние в фазовом пространстве представляется замкнутыми циклами, обеспечивающими периодическое движение вблизи неустойчивых стационарных решений. Полученные нелинейные колебания сопровождаются передачей энергии от электронной подсистемы к колебательной при возбуждении спиновой степени свободы.

В заключение заметим, что к аналогичным эффектам может приводить учет вращений молекулы как целого. Роль спин-орбитального взаимодействия будет играть кориолисово расщепление уровней. Большинство результатов останется справедливыми в этом последнем случае, и они могут быть полезными при экспериментальных исследованиях эффекта Яна—Теллера для свободно вращающейся молекулы  $C_{60}^-$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по сверхпроводимости РАН (проект 96107).

## Литература

1. T. W. Ebbesen, J. S. Tsai, K. Tanigaki et al., *Nature (London)* **355**, 620 (1992).
2. M. G. Mitch, S. J. Chase, and J. S. Lannin, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 883 (1992).
3. P. J. Horoyski, M. L. W. Thewalt, and T. R. Anthony, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 194 (1995).
4. P. Zhou, K.-A. Wang, P. C. Eklund et al., *Phys. Rev. B* **48**, 8412 (1993).
5. J. Kim and W.-P. Su, *Phys. Rev. B* **50**, 8832 (1994).
6. K. Prassides, C. Christides, M. J. Rosseinsky et al., *Europhys. Lett.* **19**, 629 (1992).
7. Y. Wang, J. M. Hodden, A. M. Rao, and P. C. Eklund, *Phys. Rev. B* **50**, 173 (1994).
8. O. Gunnarsson, H. Handschuh, P. S. Bechthold et al., *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1875 (1995).
9. D. Dubois and K. M. Kadish, *J. Amer. Chem. Soc.* **113**, 4346 (1991).
10. X. Wei and Z. V. Vardeny, *Phys. Rev. B* **52**, 2317 (1995).
11. V. P. Antropov, O. Gunnarsson, and A. I. Liechtenstein, *Phys. Rev. B* **48**, 7651 (1993).
12. M. O'Brien, *Phys. Rev. B* **53**, 3775 (1996).
13. J. L. Dunn and C. A. Bates, *Phys. Rev. B* **52**, 5996 (1995).

14. I. B. Bersuker, *The Jahn–Teller Effect and Vibronic Interactions in Modern Chemistry*, Plenum Press, New York (1984).
15. W. Z. Wang, C. L. Wang, A. R. Bishop et al., *Phys. Rev. B* **51**, 10209 (1995).
16. J. Ihm, *Phys. Rev. B* **49**, 10726 (1994).
17. A. Auerbach, N. Manini, and E. Tosatti, *Phys. Rev. B* **49**, 12998 (1994).
18. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика*, Наука, Москва (1988), гл. XIII.
19. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Механика*, Наука, Москва (1989), гл. I.
20. В. И. Арнольд, *Дополнительные главы теории обыкновенных дифференциальных уравнений*, Наука, Москва (1978), гл. VI.
21. A. A. Remova, V. P. Shpakov, U-Hyon Paek, and V. R. Belosludov, *Phys. Rev. B* **52**, 13715 (1995).