

5.2.3. Энергия ($\sigma+\pi$)-плазмона для твердого C_{60}

Известно, что плазменная частота ω_p для свободного электронного газа определяется концентрацией электронов n :

$$\omega_p = (4\pi n e^2 / m)^{1/2}, \quad (4)$$

где e и m - заряд и масса электрона соответственно [20]. Частота плазменных колебаний электронов в твердом теле отличается от соответствующей величины для свободных электронов обычно вследствие поляризации ионного остова. Для частоты плазмона, скорректированного на поляризацию остова, имеем выражение [20]

$$\omega_p' = (4\pi n e^2 / m \epsilon_{core})^{1/2}. \quad (5)$$

Значение ϵ_{core} можно рассчитать из уравнения

$$(\epsilon_{core} - 1) / (\epsilon_{core} + 2) = (4\pi/3) (\sum N_i \alpha_i), \quad (6)$$

где N_i - плотность атомов с ионным остовом, имеющим поляризуемость α_i [21].

Отметим, что поляризуемость иона C^{4+} по Полингу равна $1.3 \times 10^{-27} \text{ см}^3$ [22]. И для графита, наиболее устойчивой модификации твердого углерода,

$$N_C = N_A \rho / A = 1.12 \times 10^{23} \text{ см}^{-3} \quad (7)$$

(N_A - число Авогадро; A - атомная масса углерода; $\rho = 2.25 \text{ г/см}^3$ [23]). Тогда, согласно (6), при плазменных колебаниях всех валентных электронов $\epsilon_{ls} = 1,0018$. Легко показать, что и для других материалов на основе углерода ϵ_{ls} незначительно отличается от единицы.

Для плазменных колебаний π -электронов ситуация иная, поскольку поляризуемость $2s$ -электронов, являющихся внутренними по отношению к этим колебаниям, может быть существенной. Полагая, что плазменные колебания всех валентных электронов и отдельно p -электронов протекают в одних и тех же областях твердого тела, из (5) можно определить коэффициент, учитывающий поляризацию s -электронов (при условии, что $\epsilon_{ls} = 1$):

$$\epsilon_\sigma = 0.25 \{ [\hbar\omega_p(\sigma+\pi)] / [\hbar\omega_p(\pi)] \}^2. \quad (8)$$

Коэффициент 0.25 в формуле (8) определяется отношением числа π -электронов к числу всех валентных электронов. В [24] в рамках одного метода были измерены энергии плазмонов для графита (26.6 и 6.6 эВ), стеклоуглерода (25.2 и 5.7), C_{60} (25.2 и 5.8) и C_{70} (24.8 и 5.7). Отсюда значения ϵ_σ составляют 4.1; 3.9; 4.9 и 4.8 эВ для графита, стеклоуглерода, C_{60} и C_{70} соответственно. Видно, что ϵ_σ для фуллеренов превышает значения ϵ_σ для графитоподобных материалов. Оценка поляризуемости иона C^+ , согласно (6), с учетом (7) дает величины α , равные 1.07×10^{-24} и $1.64 \times 10^{-24} \text{ см}^3$ для графита и C_{60} соответственно. Для C_{70} и стеклоуглерода такие оценки провести невозможно, поскольку значения ρ для этих веществ известны недостаточно точно.

Связь между энергией плазмона $\hbar\omega_p$ и удельной плотностью ρ легко получить на основе соотношения

$$n = Z N_A \rho / A, \quad (9)$$

где Z - число валентных электронов, принимающих участие в плазменных колебаниях ($Z = 4$ для $\sigma+\pi$ -плазмона).

Если $\hbar\omega_p$ измерять в эВ, а ρ - в г/см^3 , для материалов на основе углерода соотношение (4) с учетом (9) можно записать как

$$\hbar\omega_p(\sigma+\pi) = 16.637 \rho^{1/2}. \quad (10)$$

На рис. 5.7 приведена зависимость $\hbar\omega_p(\sigma+\pi)$ от $\rho^{1/2}$, а также представлены точки, соответствующие алмазу [25, 26] ($\rho = 3,511 \text{ г/см}^3$ [23]), графиту [25-30] и C_{60} [4-8, 10, 31] ($\rho = 1,65 \text{ г/см}^3$ [14]). Видно, что для всех углеродных материалов имеется существенное отклонение измеренных величин $\hbar\omega_p(\sigma+\pi)$ от рассчитанных в приближении свободных электронов. Следует отметить, что для других материалов, таких как карбиды, нитриды или силициды переходных металлов, имеется хорошее соответствие между измеренными и теоретическими величинами $\hbar\omega_p$ [32, 33].

Можно считать, что причина отклонения измеренных величин от теоретических заключается в том, что плотность валентных электронов (ПВЭ) в зоне плазменных колебаний заметно выше средней по объему. Для графита такое предположение кажется верным: ПВЭ должна быть высокой в базисной плоскости и низкой в межплоскостном пространстве. Введя в формулу (10) коэффициент k , учитывающий превышение ПВЭ в зоне плазменных колебаний над плотностью, усредненной по всему объему материала, получим: $k = 1.1$ -

1.2 для графита и $k = 1.4-1.9$ для C_{60} . Для алмаза формально рассчитанное значение $k = 1.1$.

Таким образом, для твердых образцов C_{60} , а также для графита и алмаза проведено сопоставление экспериментальных значений энергии $\sigma+\pi$ -плазмона с теоретическими значениями, рассчитанными в приближении свободных электронов. Отклонение теоретических значений от экспериментальных является наибольшим для C_{60} . На основании экспериментальных значений энергий $\sigma+\pi$ - и π -плазмонов установлено, что поляризуемость 2s-электронов для C_{60} в полтора раза выше аналогичной величины для графита.

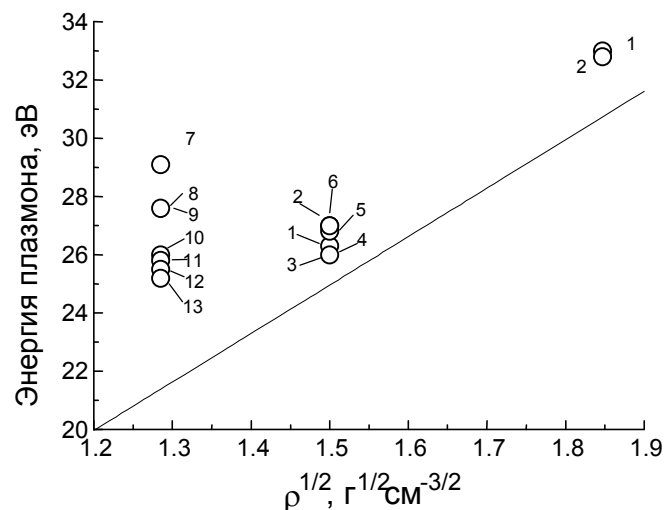


Рис. 5.7. Зависимость энергии $\sigma+\pi$ -плазмона от $\rho^{1/2}$ для углеродных материалов. Номер точки на рисунке соответствует номеру работы (см. список литературы), в которой приводимое значение было получено. Прямая линия - расчет по формуле (10).

Литература к рис. 5.7.

1. Zaluzec N.J. // Ultramicroscopy. — 1982. — 9, N 3. — P. 319-323.
2. Martin P.J., Filipczuk S.W., Netterfield R.P. et al. // J. Mater. Sci. Lett. — 1988. — 7, N 4. — P. 410-412.
3. Taft E.A., Philipp H.P. // Phys. Rev. — 1965. — Vol. 138. — P. 197-201.
4. Berger S.D., McKenzie D.R., Martin P.J. // Phil. Mag. Lett. — 1988. — 57, N 6. — P. 285-288.

5. Liang W.Y., Gundy S.L. // Phil. Mag. — 1969. — 19, N 11. — P. 1031-1035.
6. Caputi L.S., Papaguo L. // Phys. Lett. — 1983. — V. A93. — P. 417-418.
7. Tong W.M., Olberg D.A.A., You H.K. et al. // J. Chem. Phys. — 1991. — 95, N 12. — P. 4709-4712.
8. Weaver J.H., Martin J.L., Komeda T. et al. // Phys. Rev. Lett. — 1991. — 66, N 13. — P. 1741-1744.
9. Jost M.B., Troullier N., Poirier D.M. et al. // Phys. Rev. — 1991. — B44, N 4. — P. 1966-1971.
10. Saito Y., Shinohara H., Ohshita A. // Japan J. Appl. Phys. — 1991. — 30, N 6. — P. L1068-L1071.
11. Шульга Ю.М., Моравский А.П., Лобач А.С., Рубцов В.И. // Письма в ЖЭТФ. — 1992. — 55, N 2. — С. 137-140.
12. Hansen P.L., Fallon P.J., Kratschmer W. // Chem. Phys. Lett. — 1991. — 181, N 4. — P. 367-370.
13. Dravid V.P., Lin S., Kappes M.M. // Chem. Phys. Lett. — 1991. — 185, N 1,2. — P. 75-81.