

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

Известно, что плазменная частота  $\omega_p$  для свободного электронного газа определяется концентрацией электронов  $n$ :

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

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]

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

Значение  $\epsilon_{core}$  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 поляризумость  $\alpha_i$  [21].

Отметим, что поляризумость 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  $\epsilon_{1s} = 1.0018$ . Легко показать, что и для других материалов на основе углерода  $\epsilon_{1s}$  незначительно отличается от единицы.

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

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

Коэффициент 0.25 в формуле (8) определяется отношением числа  $\pi$ -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  $\epsilon_{\sigma}$  составляют 4.1; 3.9; 4.9 и 4.8 эВ для графита, стеклоуглерода,  $C_{60}$  и  $C_{70}$  соответственно. Видно, что  $\epsilon_{\sigma}$  для фуллеренов превышает значения  $\epsilon_{\sigma}$  для графитоподобных материалов. Оценка поляризумости иона  $C^+$ , согласно (6), с учетом (7) дает величины  $\alpha$ , равные  $1.07 \times 10^{-24}$  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  $\rho$  для этих веществ известны недостаточно точно.

Связь между энергией плазмона  $\hbar\omega_p$  и удельной плотностью  $\rho$  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  $\rho$  - в  $\text{г/см}^3$ , для материалов на основе углерода соотношение (4) с учетом (9) можно записать как

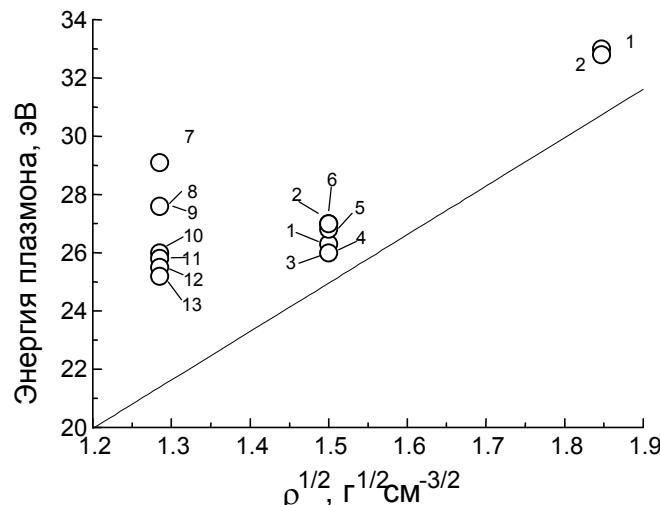
$$\hbar\omega_p(\sigma+\pi) = 16.637 \rho^{1/2}. \quad (10)$$

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  $\sigma+\pi$ -плазмена 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  $\pi$ -плазмонов установлено, что поляризуемость  $2s$ -электронов для  $C_{60}$  в полтора раза выше аналогичной величины для графита.



**Рис. 5.7.** Зависимость энергии  $\sigma+\pi$ -плазмена 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., Papagou 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. 1966-1071.
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.