

#### 5.2.4. Энергия $(\sigma+\pi)$ -плазмона для структурно охарактеризованных соединений $C_{60}$

Как уже отмечалось, измеренная энергия  $(\sigma+\pi)$ -плазмона для твердого фуллерена  $C_{60}$  существенно превышает таковую, рассчитанную в приближении свободных электронов. Большой сдвиг экспериментальной величины авторы работы [12] объяснили интенсивным  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -переходом, близким по энергии к энергии плазмона. Таким образом,

$$\hbar\omega_p(\sigma+\pi) = (E_g^2 + 4\pi n e^2 \hbar^2 / m)^{1/2}, \quad (11)$$

где  $E_g$  - энергия перехода. С целью проверки этого предположения в [14] была изучена зависимость положения основного пика в спектре ПЭЭ от энергии первичных электронов  $E_p$ . Предполагалось, что вероятность переходов  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -типа и вероятность возбуждения плазменных осцилляций валентных электронов имеют разную зависимость от  $E_p$  и, следовательно, должен наблюдаться сдвиг основного пика на спектре ПЭЭ при варьировании  $E_p$ .

Из табл. 5.2 следует, что никакого существенного сдвига не наблюдается при  $250 \text{ эВ} \leq E_p \leq 2000 \text{ эВ}$ . Несовпадение измеренной и рассчитанной величин  $\hbar\omega_p(\sigma+\pi)$  в случае  $C_{60}$  имеет другую природу. Скорее всего, плазменные осцилляции возбуждаются в пределах электронной системы молекулы. Плотность валентных электронов в сферическом слое, где расположены атомы углерода, близка к таковой в базисной плоскости графита и заметно превышает плотность во всем объеме кристаллита твердого фуллерена. Очевидно, что плотность валентных электронов практически равна нулю в центре молекулы  $C_{60}$  и в порах между молекулами при любой, самой плотной упаковке. Заполнить пространство внутри сферы фуллерена - довольно трудная задача. А поры между сферами  $C_{60}$  достаточно доступны и могут быть заполнены различными способами, например, при допировании твердого фуллерена щелочными металлами. Таким образом, для кристаллов соединений фуллерена отклонение наблюдаемой величины  $\hbar\omega_p(\sigma+\pi)$  от рассчитанной должно быть меньше такового в случае кристаллов чистого  $C_{60}$ .

Энергию плазмона  $\hbar\omega_p(\sigma+\pi)$  определяли двумя способами: либо из спектров потерь энергии электронов в геометрии отражения [24], либо из спектров потерь, сопровождающих фотоэлектронный пик  $C1s$  [31]. Численные результаты, полученные разными способами,

несколько различаются. Однако закономерности изменения ряда соединений одинаковы, если корректно применять оба способа. При возбуждении спектров потерь остросфокусированным пучком электронов приповерхностный слой в зоне анализа может в зависимости от теплопроводности образца существенным образом нагреваться. Действительно, температура образца в зоне анализа будет определяться тепловым балансом между нагревом поверхности электронным пучком и отводом тепла за счет теплопроводности полубесконечного образца. Полагая, что распределение температур в стационарных условиях является полусферически симметричным, получим

$$\Delta T = I E_{\text{эф}} / \pi r k, \quad (12)$$

где  $I$  - полный ток электронного пучка;  $E_{\text{эф}}$  - эффективная энергия электронов;  $r$  - радиус пучка;  $k$  - коэффициент теплопроводности и  $\Delta T$  - увеличение температуры в зоне анализа. Отсюда при  $I = 10 \text{ мкА}$ ,  $r = 10 \text{ мкм}$ ,  $k \cong 1 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$  (для  $C_{60}$   $k = 0.4\text{--}2 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$  в интервале температур  $300\text{--}30 \text{ К}$ ),  $E_{\text{эф}} \cong 2 \text{ кэВ}$  (заметим, что: 1)  $E_{\text{эф}} < E_p$ , но для оценки сверху можно считать  $E_{\text{эф}} = E_p$ ; 2) приведенные значения параметров являются рядовыми при возбуждении оже-спектров) получим  $\Delta T \cong 160 \text{ К}$ . Очевидно, что при таком нагреве многие вещества могут частично деструктурировать. Поэтому при электронном возбуждении корректными будут измерения, проведенные с использованием широкого пучка или при быстром сканировании узким пучком по поверхности образца.

В случае рентгеновского возбуждения энергия, выделяющаяся в зоне анализа за единицу времени, как правило, на несколько порядков меньше. Однако в этом случае довольно трудно получить спектр потерь с высоким отношением сигнал/шум. Корректность измерения для спектра потерь, сопровождающего фотоэлектронный пик, заключается в достаточно высоком отношении сигнал/шум и стандартной для всех опытов процедуре вычитания фона.

**Таблица 5.2.** Измеренные и рассчитанные энергии ( $\sigma+\pi$ )-плазмона для структурно охарактеризованных соединений фуллерена  $C_{60}$

Соединение	$n, \text{ \AA}^{-3}$	$\hbar\omega_p(\sigma+\pi), \text{ эВ (расчет)}$	$\hbar\omega_p(\sigma+\pi), \text{ эВ (REELS)}$	$\delta$	Литература
$C_{60}$	0.331	21.4	25.2	0.15	[34]
$C_{60}\bullet(S_8)_2$	0.311	20.7	24.0	0.14	[35]
$C_{60}\bullet(ET)_2^{**}$	0.318	20.9	23.8	0.12	[36]
$4C_{60}\bullet 3(\text{twin-TDAS})$	0.333	21.5	23.6	0.09	[37]
$C_{60}$	0.331	21.4	26.1	0.18	[34]
$C_{60}\bullet(S_8)_2$	0.311	20.7	24.5	0.16	[35]
$C_{60}\bullet DB-TTF\bullet C_6H_6$	0.327	21.2	25.2	0.16	[38]
$(C_{60})_2\bullet TPDP\bullet (CS_2)_4$	0.330	21.4	25.5	0.16	[39]
$C_{60}\bullet DAN\bullet (C_6H_6)_3$	0.312	20.8	25.5	0.18	[40]
$C_{60}\bullet(\text{tritycene})$	0.326	21.5	25.8	0.18	
$C_{60}\bullet(TMDTDM-TTF)_2\bullet(CS_2)_3$	0.294	20.1	24.0	0.16	[41]
$C_{60}\bullet(Ph_3PAuCl)_2\bullet(C_6H_5CH_3)_{0.1}$	0.296	20.2	23.8	0.15	[42]
$C_{60}\bullet BTX\bullet CS_2$	0.307	20.6	25.2	0.17	[43]
$(C_{60})Pd(PPh_3)_2$	0.311	20.7	23.7	0.13	[44]
$[PPh_4]_2[C_{60}][Br]$	0.304	20.5	22.8	0.10	[45]
$[PPh_4]_2[C_{60}][Cl]$	0.307	20.6	22.7	0.09	[46]

\*Значения рассчитаны из структурных данных, которые приведены в публикациях, перечисленных в последнем столбце.

\*\*Химические и структурные формулы доноров приведены в публикациях.

В первом столбце табл. 5.2 приведены значения плотности валентных электронов  $n$  для исследуемых соединений, рассчитанные из структурных данных, опубликованных в литературе (см. последний столбец таблицы). При расчете полагали, что число валентных электронов элемента равно номеру группы этого элемента в

периодической таблице. Видно, что  $n$  для исследуемых соединений меньше этой величины для твердого  $C_{60}$ .

Представленные в табл. 5.2 значения  $\delta$  ( $\delta=1-\hbar\omega_p(\text{calc})/\hbar\omega_p(\text{exp})$ ), которые показывают степень отклонения рассчитанных энергий плазменных осцилляций всех валентных электронов от измеренных, для изученных соединений действительно меньше таковой для исходного фуллерена. Исключением являются только данные для  $C_{60}\bullet DAN\bullet (C_6H_6)_3$  - в этом случае  $\delta\{C_{60}\bullet DAN\bullet (C_6H_6)_3\} \cong \delta\{C_{60}\}$ . Это может быть обусловлено как возможной десорбцией молекул растворителя из зоны анализа, так и особенностями структуры данного комплекса. В целом результаты измерения энергии  $\sigma+\pi$ -плазмона для структурно охарактеризованных соединений  $C_{60}$  подтверждают гипотезу о локализации плазменных осцилляций валентных электронов фуллеренов.

#### Литература

1. Miller J.S. // Adv. Mater. – 1991. – Vol. 3. – P. 262.
2. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. // УФН. – 1993. – Vol. 163. – P. 33.
3. Соколов В.И., Станкевич И.В. // Усп. хим. – 1993. – 62. – P. 455.
4. Weaver J.H., Martin J.L., Komeda T. et al // Phys. Rev. Lett. – 1991. – 66, N 13. – P. 1741-1744.
5. Saito Y., Shinohara H., Ohshita A. // Japan J. Appl. Phys. – 1991. – 30, N 6. – P. L1068-L1071.
6. Hansen P.L., Fallon P.J., Kratschmer W. // Chem. Phys. Lett. – 1991. – 181, N 4. – P. 367-370.
7. Dravid V.P., Lin S., Kappes M.M. // Chem. Phys. Lett. – 1991. – 185, N 1,2. – P. 75-81.
8. Jost M.B., Troullier N., Poirier D.M. et al. // Phys. Rev. – 1991. – B44, N 4. – P. 1966-1971.
9. Benning P.J., Poirier D.M., Ohno T.R. et al. // Phys. Rev. – 1991. – B44, N 4. – P. 1962-1965.
10. Tong W.M., Olberg D.A.A., You H.K. et al. // J. Chem. Phys. – 1991. – 95, N 12. – P. 4709-4712.
11. Gensterblum G., Pireaux J.J., Thiry P.A. et al. // Phys. Rev. Lett. – 1991. – 67, N 16. – P. 2171-217.
12. Solmen E., Fink J., Kratschmer W. // Z. Phys. – 1992. – Vol. B86. – P. 87.
13. Михайлов Г.М., Рубцов В.И. // Поверхность. – 1987. – N 7. – С. 99-105.

14. Yu.M.Shul'ga, V.I.Rubtsov, A.S.Lobach // Z. Phys. B: Condensed Matter. – 1994. – 93, N 3. – P. 327-331.
15. Tsai H.-C., Bodi D.B. // J. Vac. Sci. Technol. – 1987. – Vol. A5, N 6. – P. 3287-3312.
16. Fink J., Muller-Heinzerling T., Pfluger J. et al. // Solid State Commun. – 1983. – 47, N 9. – P. 687-691.
17. Muhling I., Bewilogua K., Brener K. // Thin Solid Films. – 1990. – 187, N 1. – P. 65-75.
18. Bertsch G.F., Bulgac A., Tomanek D., Wang Y. // Phys. Rev. Lett. – 1991. – 67, N 19. – P. 2690-2693.
19. Caputi L.S., Chiarello G., Santanello A. et al. // Phys. Rev. – 1986. – Vol. B34. – P. 6080.
20. Киттель Ч. // Введение в физику твердого тела, М.: – Наука. – С. 283-289.
21. Там же, С. 477.
22. Pauling L. // Proc. Roy. Soc. (London). – 1927. – Vol. A114. – P. 181-190.
23. Физический энциклопедический словарь, М.: Советская Энциклопедия. – 1966. – Т. 5. – С. 222.
24. Шульга Ю.М., Рубцов В.И., Моравский А.П., Лобач А.С. // Доклады АН. – 1992.
25. Zaluzec N.J. // Ultramicroscopy. – 1982. – 9, N 3. – P. 319-323.
26. Martin P.J., Filipczuk S.W., Netterfield R.P. et al. // J. Mater. Sci. Lett. – 1988. – 7, N 4. – P. 410-412.
27. Taft E.A., Philipp H.P. // Phys. Rev. – 1965. – Vol. 138. – P. 197-201.
28. Berger S.D., McKenzie D.R., Martin P.J. // Phil. Mag. Lett. – 1988. – 57, N 6. – P. 285-288.
29. Liang W.Y., Gundy S.L. // Phil. Mag. – 1969. – 19, N 11. – P. 1031-1035.
30. Caputi L.S., Papagou L. // Phys. Lett. – 1983. – Vol. A93. – P. 417-418.
31. Шульга Ю.М., Моравский А.П., Лобач А.С., Рубцов В.И. // Письма в ЖЭТФ. – 1992. – 55, N 2. – С. 137-140.
32. Pfluger J.P., Fink J., Weber W. et al. // Phys. Rev. – 1984. – B30, N 3. – P. 1155-1163.
33. Шульга Ю.М., Рубцов В.И., Дулинец Ю.Ч. и др // Поверхность. – 1989. – N 12. – С. 110-117.
34. Kratschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K., Huffman D.R. // Nature. – 1990. – Vol. 347. – P. 354-356.
35. Roth G., Adelman P. // Appl. Phys. A. – 1993. – Vol. 56. – P. 169.
36. Izuoka A., Tachikawa T., Sugawara T., Suzuki Y., Konno M., Saito Y., Shinohara H. // Chem. Commun. – 1992. – No 19. – P. 1472.

37. Kotov A.I., Konovalikhin S.V., Pisarev R.V., Shilov G.V., Dyachenko O.A., Yagubskii E.B. // Mendelev Comm. – 1994. – No 5. – P. 180.
38. Konarev D.V., Zubavichus Y.V., Slovokhotov Yu.L., Shul'ga Yu.M., Semkin V.N., Drichko N.V., Lyubovskaya R.N. // Synth. Metals. – 1997. – 88, N 1-2. – P. 85-87.
39. Нарымбетов Б.Ж., Хасанов С.С., Зорина А.В., Розенберг Л.П., Шибаева Р.П., Конарев Д.В., Любовская Р.Н. // Кристаллография. – 1997. – 42, №5. – P. 851-857.
40. Konarev D.V., Valeev E.F., Slovokhotov Yu.L., Shul'ga Yu.M., Lyubovskaya R.N. // J. Chem. Research (S). – 1997. – P. 442-443. J Chem. Research (M). – 1997. – P. 2647-2664.
41. Konarev D.V., Valeev E.F., Slovokhotov Yu.L., Shulga Yu.M., Roschupkina O.S., Lyubovskaya R.N. // Synth. Metals. – 1997. – 88, N 1-2. – P. 85-87.
42. Graja A., Lapinski A., Krol S. // J. Mol. Structure. – 1997. – Vol. 404. – P. 147.
43. Konarev D.V., Lyubovskaya R.N., Roschupkina O.S., Shulga Yu.M., Kaplunov M.G., Kremenskaya I.N., Rosenberg L.P., Hasanov S.S., Shibaeva R.P. // Molecul. Mater. – 1996. – 8, N 1-2. – P.79-82.
44. Bashilov V.V., Petrovskii P.V., Sokolov V.I., Lindeman S.V., Gusev I.A., Struchkov Yu.T. // Organometallics. – 1993. – Vol. 12. – P. 991.
45. Bilow U., Jansen M. // Chem. Commun. – 1994. – P. 403.
- N.G.Spitsyna, V.V.Cristenko, G.V.Shilov, et al. // Mol. Structure. –