

СПЕКТР ПОТЕРЬ ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОНОВ, ОТРАЖЕННЫХ ОТ ПОВЕРХНОСТИ $C_{60}2S_8$

Ю.М.Шульга, В.И.Рубцов, А.С.Лобач,
Н.Г.Спицина, Э.Б.Ягубский

В ряде работ, посвященных исследованию особенностей электронной структуры бакминстерфуллерепа (C_{60}) было отмечено, что измеренная энергия $\sigma + \pi$ -плазмона $\hbar\omega_p$ заметно превышает таковую, рассчитанную в рамках модели свободных электронов [1-3]. Авторы [3] объясняют это тем, что основной пик на спектре потерь энергии электронов, который обычно связывают с потерями на возбуждение $\sigma + \pi$ -плазмона, в случае твердых фуллеренов имеет большой вклад, связанный с межзонными переходами, что эффективно смещает максимум пика в сторону больших энергий потерь. В [4] было сделано предположение, что плотность валентных электронов в области плазменных колебаний в случае твердых фуллеренов может заметно превышать усредненную по всему объему плотность, которую используют при расчетах частоты плазменных колебаний в модели свободных электронов.

Очевидно, что для более глубокого понимания механизма элементарных возбуждений в соединениях на основе фуллеренов необходимы как теоретические расчеты, так и дальнейшие экспериментальные исследования.

В настоящем сообщении мы представляем первые результаты изучения спектров потерь энергии электронов, отраженных от поверхности $C_{60}2S_8$. Соединение $C_{60}2S_8$ было получено недавно [5,6]. Оно кристаллизуется в моноклинной сингонии, пространственная группа $C2/c$, $a = 20.90$, $b = 21.10$, $c = 10.54 \text{ \AA}$ [6].

Электронные спектры измеряли на приборе РН1-551, оснащенный анализатором типа двойного цилиндрического зеркала и коаксиальной анализатору электронной пушкой. Анализатор использовали в режиме задерживающего потенциала (энергия электронов, проходящих через анализатор, составляла 25 eV) при абсолютном разрешении 0.7 eV. Спектры потерь и оже-спектры возбуждали электронным пучком. Энергию пучка первичных электронов выбрали равной 2 keV (при возбуждении спектров потерь) или 3 keV (при возбуждении оже-спектров). Полуширина энергетического распределения для первичного пучка составляла 0.5 eV. Давление остаточных газов в камере спектрометра при съемке не превышало $3 \cdot 10^{-10}$ Торг.

Измеренные спектры корректировали на зависимость коэффициента пропускания анализатора от кинетической энергии. Спектры однократных потерь $y(E)$ определяли из решения интегрального уравнения [7]

$$N^{in}(E) - ky(E) * N^{in}(E) = ky(E),$$

где значок * обозначает свертку по энергии; $N^{in}(E)$ — неупругая часть измеряемого спектра потерь, нормированная на площадь под упругим

пиком; k — фактор, учитывающий геометрию эксперимента по отражению электронов.

Полученная таким образом функция $y(E)$ пропорциональна усредненной по углам рассеяния функции потерь [7]

$$y(E) \sim \ln(1 + \theta_{\max}^2/\theta_E^2) \operatorname{Im}(1/\varepsilon(E)),$$

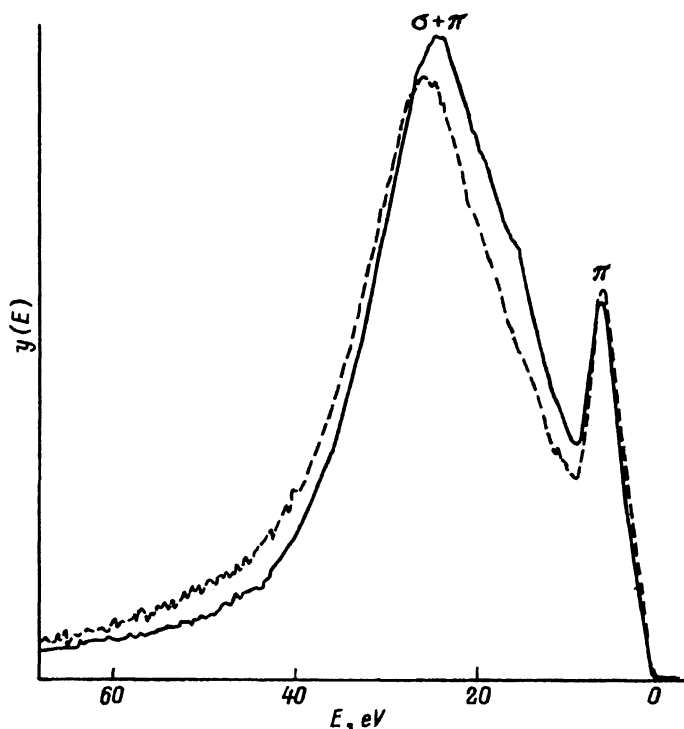
где θ_{\max} — максимальный угол рассеяния на электронах валентной оболочки, $\theta_E = E/(2E_p)$. Одним из преимуществ реализованного подхода является то, что он не требует специальных предположений о конкретной энергетической зависимости дифференциального сечения неупругого рассеяния для плазменных и других каналов рассеяния электронов. Последовательность операций при выделении функции $y(E)$ из экспериментального спектра C_{60} показана в работе [4].

Для исследований были получены небольшие (максимальный размер не превышал 0.1 mm) кристаллы $C_{60}2S_8$, которые тем не менее давали четко выраженную рентгеновскую дифрактограмму даже при комнатной температуре. Образцы для съемки электронных спектров готовили путем механического нанесения $C_{60}2S_8$ на алюминиевую подложку, которую предварительно очищали и затем окисляли на воздухе до образования тонкой ($\sim 40 \text{ \AA}$) оксидной пленки. Полагали, что такая пленка предотвращает возможное химическое взаимодействие исследуемого образца с подложкой. Спектры потерь регистрировали только от участков с достаточно толстым слоем $C_{60}2S_8$, который полностью блокировал выход оже-электронов от материала подложки.

Спектры ИК-поглощения (таблетки с КВг или суспензии в вазелиновом масле) получены на спектрофотометре «Specord 75 IR».

Прежде чем приступить к обсуждению особенностей полученной функции потерь, отметим, что ИК-спектры $C_{60}2S_8$ хорошо описываются суммой спектров индивидуальных C_{60} и S_8 : на спектре $C_{60}2S_8$ отчетливо видны пики при 530, 580, 1180 и 1430 cm^{-1} , характерные для C_{60} , а также малоинтенсивный пик при 465 cm^{-1} , связанный с колебаниями S_8 . Такой характер ИК-спектра означает слабые трансформации молекулярной структуры компонентов, образующих комплекс $C_{60}2S_8$, незначительный перенос заряда и, следовательно, большие трудности в будущем при определении направления этого переноса.

Функции потерь $y(E)$ для $C_{60}2S_8$ и C_{60} , нормированные на интегральную интенсивность, представлены на рисунке. Видно, что обе функции имеют два основных максимума, которые относятся к возбуждению плазменных колебаний всех валентных электронов ($\sigma + \pi$ -плазмон, 24.0 eV для $C_{60}2S_8$ и 25.2 eV для C_{60}) и отдельно π -электронов (π -плазмон, 5.8 eV). Расчет энергии плазменных колебаний всех валентных электронов с использованием формулы Друде ($\omega_p^2 = 4\pi n e^2/m$, n — плотность валентных электронов) дает значения $\hbar\omega_p$, равные 21.2 eV для C_{60} ($\rho = 1.65 \text{ g/cm}^3$) и 20.3 eV для $C_{60}2S_8$ ($\rho = 1.89 \text{ g/cm}^3$). Таким образом, отмеченный выше сдвиг основного максимума на $\sim 1 \text{ eV}$ хорошо описывается в рамках модели свободных электронов. Однако разница между измеренной и рассчитанной величинами $\hbar\omega_p$ остается такой же существенной, как и в случае C_{60} .



Функция $y(E)$ для $C_{60}2S_8$ (сплошная линия) и C_{60} (штриховая линия).

Средняя плотность валентных электронов для $C_{60}2S_8$ еще ниже, чем аналогичная величина для твердых образцов C_{60} . Однако относительная разность измеренной и рассчитанной величин $\hbar\omega_p$ для $\sigma + \pi$ -плазмона $\sigma_{rel} = 1 - \hbar\omega_p(\text{расч.})/\hbar\omega_p(\text{изм.})$ в случае $C_{60}2S_8$ оказывается практически такой же, как и в случае C_{60} ($\sigma_{rel} = 0.15$).

Из рисунка видно также, что положение максимума, обусловленного π -плазмой, одинаково для сравниваемых соединений, а его пиковая интенсивность в случае $C_{60}2S_8$ меньше, чем в случае C_{60} . Совпадение положений рассматриваемых пиков, возможно, связано с возрастанием относительной доли π -электронов, которое компенсирует уменьшение суммарной плотности валентных электронов в $C_{60}2S_8$ по сравнению с C_{60} . Причина падения вероятности неупругого рассеяния на π -плазме в случае $C_{60}2S_8$ пока остается неясной. Можно думать, что в случае комплекса с серой мы имеем два π -плазмона, несколько различающихся по энергиям, что приводит к уширению пика, связанного с возбуждением плазменных колебаний π -электронов, и, следовательно, к снижению наблюдаемой пиковой интенсивности.

Таким образом, функция потерь для $C_{60}2S_8$ представляет собой кривую с двумя максимумами, один из которых обусловлен возбуждением $\sigma + \pi$ -плазмона, а второй — π -плазмона. Как и в случае C_{60} , наблюдается существенное отличие измеренной величины $\hbar\omega_p(\sigma + \pi)$ от рассчитанной в модели свободных электронов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 93-03-18002 и 93-03-18705).

Список литературы

- [1] Hansen P.L., Fallon P.J., Kratschmer W. // Chem. Phys. Lett. 1991. V. 181. P. 367.
- [2] Шульга Ю.М., Моравский А.П., Лобач А.С., Рубцов В.И. // Письма в ЖЭТФ. 1992. Т. 55. С. 132.
- [3] Solmen E., Fink J., Kratschmer W. // Z.Phys. B. 1992. V. 86. P. 87.
- [4] Рубцов В.И., Шульга Ю.М. // ЖЭТФ. 1993. Т. 103. С. 2065.
- [5] Roth G., Adelmann P. // Appl. Phys. A. 1993. V. 56. P. 169.
- [6] Бураков Л.И., Дьяченко О.А., Коновальчихин С.В., Куш Н.Д., Лавретьев И.П., Спицина Н.Г., Шилов Г.В., Ягубский Э.Б. // Изв. РАН. Сер. хим. 1993 (в печати).
- [7] Михайлов Г.М., Рубцов В.И. // Поверхность. 1987. № 7. С. 99.

Институт химической
физики РАН
Черноголовка
Московская область

Поступило в Редакцию
18 января 1994 г.