

УДК 539.18

©1994

## РАСЧЕТ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ФУЛЛЕРЕНА В МОДЕЛИ КВАНТОВОЙ ЯМЫ, СВЕРНУТОЙ В СФЕРУ

*В.В.Роткин, Р.А.Суриц*

Представлена модель свернутой в сферу квантовой ямы, позволяющая рассчитать ширину запрещенной зоны фуллерена, частоты молекулярных коллективных возбуждений, диэлектрическую функцию кристалла в дипольном приближении. Поляризуемость молекулы, определяемая в рамках модели методом самосоглазованного поля, содержит большой фактор деполаризации.

### 1. Квантовая яма, свернутая в сферу как возможная модель молекулы $C_{60}$

Молекула фуллерена — новой аллотропной модификации углерода — и кристалл, построенный из этих молекул, в течение трех последних лет являются объектом постоянного интереса со стороны многих исследователей групп. Значительное количество работ, посвященных экспериментальному исследованию электронной структуры фуллерена [1–8], свидетельствует об этом. В последнее время определенный успех был достигнут в теоретической интерпретации полученных спектров [9–14], в основном в результате достаточно сложных компьютерных расчетов.

Здесь мы представим очень простую модель молекулы  $C_{60}$  как свернутой в сферу квантовой ямы (ССКЯ). Достоинствами этой модели является наглядность и возможность получить, несмотря на простоту использованного приближения, разумные оценки для таких параметров электронной системы, как оптическая ширина запрещенной зоны, энергия плазменных колебаний, возбуждаемых в отдельной молекуле и в молекулярном кристалле фуллерена.

Рассмотрение молекулы фуллерена как свернутой в сферу графитовой плоскости представляется разумным, поскольку развертка молекулы отличается от слоя графита только наличием 12 пентагональных дефектов, обеспечивающих непланарность поверхности. Можно попытаться исследовать молекулу аналогично объекту, хорошо известному в физике полупроводниковых наноструктур, — квантовой яме [15]. Наш подход соответствует описанию  $C_{60}$  как системы с двумерным электронным газом на поверхности сферы. В рамках стандартной модели почти свободных электронов мы используем решения невозмущенного уравнения Шредингера в качестве нулевого приближения и внесем поправки за счет межэлектронного кулоновского взаимодействия.

Тангенциальная составляющая импульса для обычной квантовой ямы (КЯ) непосредственно превращается в  $\hbar \hat{k}_{\parallel} \rightarrow \hbar \hat{L}/R$  — отношение углового момента к радиусу орбиты электрона. Соответствующая кинетическая энергия вращения электрона имеет стандартную квадратичную зависимость от величины углового момента (как для КЯ — от момента в плоскости). Подобно тому как в КЯ квантуется движение электрона поперек ямы, так и для ССКЯ можно ввести дискретные уровни энергии электрона, соответствующие радиальному квантованию импульса. Эти энергетические уровни определяются притягивающим потенциалом ионов углерода  $V(r)$ , который удерживает электроны в узкой области вблизи поверхности молекулы  $C_{60}$  радиусом  $R$  и толщиной  $a$  много меньше радиуса.

Таким образом, кинетическая энергия электрона на поверхности молекулы имеет две компоненты  $\varepsilon = \varepsilon_l + \varepsilon_n$ . Далеко идущая аналогия с обычной КЯ позволяет оценить отношение этих двух компонент энергии электрона как  $\sim (\frac{a}{R})^2 \ll 1$ , где  $R$  — средний радиус молекулярной волновой функции. Разумную оценку для  $R$  дает среднее расстояние атомов углерода от центра молекулы  $R = 3.53 \text{ \AA}$ , отметим, что в этом случае диаметр молекулы становится меньше межмолекулярного расстояния, которое для ГЦК плотнейшей упаковки фуллерена составляет  $10.04 \text{ \AA}$ . В любом случае этот радиус заметно превышает толщину электронной оболочки, которая должна быть порядка  $a \simeq 1.5 \text{ \AA}$  — размер атома углерода.

Спин-орбитальным взаимодействием мы пренебрегаем по аналогии с другими аллотропными модификациями углерода, где оно чрезвычайно мало.

Учитывая, что радиус молекулы велик по сравнению с толщиной оболочки, внутри которой двигаются электроны, можно считать вращательную энергию поправкой к радиальной части кинетической энергии. Тогда в пренебрежении степенями  $a/R$  выше первой выражение для энергетических термов в молекуле  $C_{60}$  в нулевом приближении по межэлектронному взаимодействию имеет вид

$$\varepsilon = \varepsilon_l + \varepsilon_n = \frac{\hbar\omega_0}{2} l(l+1) + \varepsilon_n. \quad (1)$$

Здесь использовано обозначение для кванта орбитального движения

$$\hbar\omega_0 = \frac{\hbar^2}{m^* R^2} \quad (2)$$

В выражении (1)  $\varepsilon_n$  — энергии радиальных уровней квантования. Масштаб радиальной части энергии определяется глубиной потенциальной ямы квазисферического кора, образованного атомными остовами углерода, и должен быть порядка атомной энергии  $\varepsilon_B$ . В то время как квант энергии орбитального движения, согласно (2),  $\hbar\omega_0 \simeq 0.6 \text{ eV}$  при выборе  $m^* = m$  — массы электрона, вращающегося по поверхности ССКЯ, равной массе свободного электрона. Вообще говоря, величины  $R$  и  $m^*$  следует рассматривать как подгоночные параметры модели.

Разделим состояния с различным главным квантовым числом  $n$  на радиальные серии. Тогда зазор между ближайшими заполненным и

пустым состояниями внутри каждой серии (между  $(n, l)$  и  $(n, l + 1)$ ) составит  $\hbar\omega_0(l+1)$ . Каждое состояние спектра вырождено с кратностью  $2(2l+1)$  с учетом спинового квантового числа и магнитного квантового числа (от которых, в нашем приближении, энергия терма не зависит).

Общее число электронов, заполняющих в определенной серии все состояния с орбитальным квантовым числом, меньше им или равным некоторому, определяемому как фермиевское  $l_n^F$ , т.е. соответствующее высшему из занятых уровней  $0 \leq l \leq l_n^F$ , равное  $N$

$$N = 2 \sum_{l=0}^{l_n^F} (2l+1) = 2(l_n^F + 1)^2. \quad (3)$$

Важно отметить, что наше приближение позволяет произвести разделение главной (радиальной) и малой (орбитальной) компонент кинетической энергии электрона в ССКЯ. Поправки к этому приближению соответствуют учету центробежного смещения вращающихся электронов, пренебрежение ими оправдано для не слишком больших  $l$ . С другой стороны, использование высоких орбитальных моментов  $l$  ограничено условием применимости модели ССКЯ к молекуле фуллерена, а именно: число узлов сферической функции, появляющейся как решение одноэлектронного уравнения Шредингера, с энергией, определяемой формулой (1), по крайней мере, не должно превышать числа узлов углеродных атомных волновых функций для атомов, находящихся на экваториальном сечении молекулы. Как будет показано далее, этому условию можно удовлетворить.

## 2. Выбор возможных электронных конфигураций в модели ССКЯ

Твердо установленным является тот факт, что чистый фуллерен — диэлектрик (или точнее полупроводник с достаточно широкой запрещенной зоной)  $E_g = 1.5-1.9\text{eV}$  [1,2,7,8]. В этом случае в модели электронной структуры следует искать конфигурации типа «замкнутых оболочек», не обладающие неспаренными электронами, способными участвовать в проводимости.

Кажется удивительным (но это легко проверить), что для 240 валентных электронов молекулы фуллерена в модели ССКЯ возможны — с учетом условия «замкнутых оболочек» — останутся лишь три набора, различающиеся числом заполненных радиальных серий и, разумеется, фермиевскими орбитальными моментами внутри каждой из серий. Минимальное число необходимых замкнутых радиальных оболочек — три. Как будет показано далее, именно эта конфигурация должна осуществляться в силу некоторых простых физических соображений.

Ниже представлены три единственно возможные конфигурации электронов в ССКЯ, в которых сохраняется зазор между пустыми и

$$A: (n = 1, l \leq 9) (n = 2, l \leq 3) (n = 3, l \leq 1),$$

$$B: (n = 1, l \leq 7) (n = 2, l \leq 5) (n = 3, l \leq 3) (n = 4, l \leq 1),$$

$$C: (n = 1, l \leq 8) (n = 2, l \leq 4) (n = 3, l \leq 2) (n = 4, l \leq 1) (n = 5, l \leq 0). \quad (4)$$

В самом деле, необходимость разместить 240 электронов по состояниям с вырождением  $2(2l + 1)$  в силу уравнения (3) эквивалентна необходимости разложить 120 пар в сумму целых квадратов — чисел электронов в каждой радиальной серии. Три возможных размещения представлены выше и определяют зазор между пустыми и заполненными уровнями (при фиксированном главном квантовом числе) как  $2\hbar\omega_0 \cong 1.2\text{eV}$  для (A, B) конфигураций и  $\hbar\omega_0 \cong 0.6\text{eV}$  для последней конфигурации. Таким образом, даже эта достаточно грубая модель (без учета кулоновского взаимодействия электронов на поверхности сферы, с подгочными параметрами  $R$  и  $m^*$ , выбранными в разделе 1) обеспечивает для первых двух моделей неплохое согласие с экспериментом.

Наиболее подходящей конфигурацией для расчета свойств молекулы фуллерена является набор (4A). Рассмотрим атомные орбитали (АО) для атомов углерода, составляющих молекулу  $C_{60}$ . В локальной системе координат, связанной с каждым из 60 атомов на поверхности молекулы, это АО трех типов:  $2S$ ;  $2P_x$ ,  $2P_y$ ;  $2P_z$ . Будем в приближении метода линейной комбинации атомных орбиталей рассматривать молекулярную волновую функцию электрона как ЛКАО (отметим, что можно показать эквивалентность результатов, полученных методом ЛКАО, приближению свободных электронов в определенных условиях). Каким может оказаться  $(n - 1)$  — число узлов радиальной компоненты молекулярной орбитали (РКМО)? Поскольку центры координат в атомной и молекулярной системах координат не совпадают, в РКМО дают вклад как радиальная, так и угловая зависимости АО. Легко понять, что АО типа  $2P_x$ ,  $2P_y$ , где локальные оси  $x$  и  $y$  направлены вдоль поверхности  $C_{60}$  тангенциально к сфере в каждой точке, не имеют узлов в радиальном направлении, совпадающем с осью  $z$  при таком выборе локальных координат. Таким образом, их комбинация соответствует МО с  $n = 1$ . АО  $2P_z$  имеет один радиальный узел: она образует нормаль к поверхности в каждой точке. Соответственно АО  $2S$  имеет два узла и соответствует третьему уровню радиального квантования МО  $n = 3$ .

Невозможно образовать МО с числом узлов, большим трех, используя только волновые функции невозбужденных атомных состояний атома углерода. В силу вышеизложенного комбинация электронных уровней (4A), где  $n \leq 3$ , представляется нам наиболее вероятной моделью для молекулы  $C_{60}$ .

Максимальное число узлов МО вдоль поверхности молекулы фуллерена —  $2 \times (\text{число атомных оболочек углерода, попадающих в экваториальное сечение молекулы}) = 20$  (число атомов углерода необходимо удвоить, так как для орбиталей типа  $2P_x$ ,  $2P_y$ , которые имеют по два тангенциальных узла за счет угловой зависимости АО, каждую оболочку на экваторе молекулы следует считать дважды). Число угловых узлов МО должно иметь определенное соответствие рельефу ион-

ного молекулярного потенциала на поверхности молекулы фуллерена. По крайней мере, имеет смысл использовать МО с моментом не более  $l = 10$ , так как именно орбитальное квантовое число определяет число узлов вдоль поверхности. Если же  $l > 10$ , то отношение периметра молекулы к числу узлов становится меньше межатомного расстояния в молекуле фуллерена, и в этой области модель не применима.

### 3. Оптические спектры молекулы в модели ССКЯ

Элементарный расчет в рамках изложенной модели показывает, что электронная структура системы чрезвычайно похожа на атомарную. Функция ее отклика на внешнее возмущение определяется в дипольном приближении тремя основными осцилляторными термами (и несколькими более слабыми, о которых будет речь ниже)  $(\omega_i^2 - \omega^2)^{-1}$ , которые соответствуют трем дипольно-разрешенным переходам между уровнями орбитального квантования в пределах каждой из трех радиальных серий. Силы осцилляторов этих переходов пропорциональны, как не сложно показать, полному числу электронов в серии.

Переходы между различными радиальными сериями — недиагональные оптические переходы, т.е. переходы с изменением главного квантового числа  $(n, l_i) \rightarrow (m, l_f)$ :  $n \neq m$ , — ослаблены по сравнению с диагональными переходами в пределах одной серии в меру отношения  $(a/R)^2$ , хоть и не являются запрещенными по симметрии. В дипольном приближении переходы в квантовой яме идут между верхними из заполненных уровней в каждой из радиальных серий  $l_i = L_n$  (начальное состояние) и любыми уровнями с моментом, отличающимся от начального на единицу —  $l_f = l_i \pm 1$  (конечное состояние). Тогда для выбранной модели переходы происходят между следующими уровнями: (1,9) и (1,10), (2,3) и (2,4), (3,1) и (3,2). Для недиольных переходов, если поле будет изменять угловой момент электрона более, чем на единицу отклик вычисляется аналогично, лишь число возбуждаемых состояний быстро растет.

Причина ослабления сил осцилляторов для недиагональных переходов, не запрещенных по симметрии и не являющихся малыми относительно наложенного возмущения, состоит в том, что молекулярная волновая функция сильно локализована в области вблизи радиуса сферы — на большом расстоянии от начала координат, выбираемого, разумеется, в центре молекулы. Тогда оператор радиальной координаты практически не смешивает состояния с различными главными квантовыми числами, если выбрать радиальные волновые функции стандартным образом — ортогональными друг к другу. В дипольном приближении оптический матричный элемент будет пропорционален оператору координаты

$$\langle \hat{r} \rangle_{nm} = \langle \hat{R} + \hat{x} \rangle_{nm} \simeq R(\delta_{nm} + a/R), \quad (5)$$

где  $\hat{x}$  — оператор радиальной координаты в системе, связанной с точкой на поверхности сферы (аналог атомной системы координат), а  $R$  — расстояние от центра молекулы до этой новой системы координат.

#### 4. Линейная восприимчивость молекулы фуллерена в рамках модели ССКЯ

Пусть электроны движутся свободно по поверхности сферы и требуется рассчитать изменение электронной волновой функции под воздействием внешнего электрического поля, а также учесть кулоновское взаимодействие электронов (что можно совершить в рамках этого же вычисления путем введения эффективного поля).

Для этого запишем внешнее поле  $\hat{V}(r)$  — возмущение, накладываемое на систему ССКЯ, через действующий электрический потенциал  $\varphi(r, \Omega, t)$  на поверхности сферы (при  $r = R$ ) в общем виде как

$$\hat{V} = e \oint \hat{\rho}(\Omega, t) \varphi(R, \Omega, t) d\Omega = R^2 \oint \hat{\sigma}(\Omega, t) \varphi(R, \Omega, t) d\Omega. \quad (6)$$

Здесь  $\sigma(\Omega, t)$  — оператор поверхностной плотности заряда,  $\Omega$  — двухкомпонентный вектор точки на поверхности сферы,  $R$  — радиус этой сферы (молекулы). Отметим, что такая запись в рамках расчета самосогласованного поля уже включает эффект деполяризации через замену точного внешнего электрического потенциала на экранированный действующий. Подробнее это будет обсуждаться ниже. Действующий потенциал имеет смысл разложить по гармоникам на сфере — поверхности молекулы

$$\varphi(r, \phi, \theta) = \sum_{L, M} \varphi_{LM} r^L Y_M^L(\phi, \theta) e^{-i\omega t}.$$

Выпишем выражение для оператора плотности заряда на поверхности сферы

$$\sigma = \frac{e}{R^2} \langle \hat{\rho} \rangle_r, \quad (7)$$

где  $\langle \hat{\rho} \rangle_r$  — усредненный по радиальной части волновой функции оператор объемной плотности числа частиц, который в представлении вторичного квантования имеет вид

$$\langle \hat{\rho}(r, \Omega) \rangle_r = \sum_{i, j} \hat{a}_i^\dagger(t) \hat{a}_j(t) \langle \psi_i^*(r, \Omega) \psi_j(r, \Omega) \rangle_r, \quad (8)$$

где  $\psi_i$  — волновые функции электронов в ССКЯ,  $i, j = (n, \Lambda, \lambda, \zeta)$  — все квантовые числа: главное, орбитальное, магнитное и спиновое, — полностью сферически симметричной модели. Разумеется, по последним двум числам существует вырождение. Отметим, что среднее от оператора плотности числа частиц нормировано на полное число частиц в ССКЯ

$$\int \langle \hat{\rho} \rangle d^3 r = N = 240, \quad (9)$$

что приводит к нормировке  $\langle \hat{\sigma} \rangle$  на полную поверхностную плотность заряда  $\sigma_0$

$$\oint \langle \hat{\sigma}(\Omega, t) \rangle d\Omega = \frac{N_e}{R^2} = 4\pi\sigma_0. \quad (10)$$

В условиях сферической симметрии задачи для получения ответа в наиболее простом виде используется разложение вариаций плотности, индуцированных на сфере под действием  $\varphi_{LM}e^{-i\omega t}$  — сферических мультипольных гармоник внешнего потенциала, по сферическим гармоникам

$$\langle \delta\hat{\sigma} \rangle = \sum_{L,l} \delta\sigma_{L,l} Y_{L,l} e^{-i\omega t}. \quad (11)$$

Используя нестационарную теорию возмущений, мы получили следующий результат для линейной восприимчивости. Вариация поверхностной плотности заряда под действием возмущения определяется выражением

$$\begin{aligned} \langle \delta\hat{\sigma} \rangle = & -\frac{i}{\hbar} \frac{e^2}{R^2} \sum_{K,k} \varphi_{K,k} e^{-i\omega t} \sum_{i,j} (f_i - f_j) \int_{-\infty}^t e^{i(\omega_{ij} + \omega)(t-t')} dt' \times \\ & \times \oint Y_{L,l}(\Omega) Y_i^*(\Omega) Y_j(\Omega) d\Omega \oint Y_{K,k}(\Omega') Y_j^*(\Omega') Y_i(\Omega') d\Omega'. \end{aligned} \quad (12)$$

Отметим, что сферическая гармоника вариации плотности содержит выражение вида  $\oint Y_{K,k}(\Omega') Y_j^*(\Omega') Y_i(\Omega') d\Omega'$ . Каждая такая свертка определяется через два  $3j$  — символа Вигнера.

Используя полученное выражение (12) для линейной восприимчивости введем сферические функции отклика (СФО)  $\chi^L(\omega)$

$$\chi^L(\omega) = \frac{4\pi R^{2L+2}}{2L+1} \frac{\delta\sigma_{LM}}{\varphi_{LM}}, \quad (13)$$

где  $\delta\sigma_{LM}$  — индуцированные внешним потенциалом сферические гармоники изменения поверхностной плотности заряда молекулы. Симметричные свойства символов Вигнера позволяют упростить выражение (12), и окончательно сферическая гармоника вариации плотности поверхностного заряда принимает вид

$$\delta\sigma_{L,l} = \frac{e^2}{\hbar R^2} \varphi_{L,l} \sum_{n_i \zeta_i} \sum_{\Lambda, M} \frac{2f_{\Lambda\omega M, \Lambda}}{\omega^2 - \omega_{L, \Lambda}^2} \frac{(2\Lambda+1)(2M+1)}{4\pi} \begin{pmatrix} L & M & \Lambda \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2,$$

где  $\hbar\omega_{M, \Lambda} = \frac{\hbar^2}{2mR^2} (M(M+1) - \Lambda(\Lambda+1))$  — энергия перехода в квантовой яме, свернутой в сферу.

Подстановка последнего выражения в (13) определяет явный вид СФО, которые имеют непосредственный физический смысл. Это характеристики изменения электронной плотности на поверхности молекулы под воздействием внешнего потенциала мультипольного типа на частоте  $\omega$ .

## 5. Поляризуемость молекулы. Диэлектрическая проницаемость кристалла

5.1. *Множитель деполяризации.* Не следует отождествлять СФО, полученные в предыдущем разделе, со сферическими гармониками истинной поляризуемости молекулы, так как при достаточно высокой плотности электронов (а именно такой случай и реализуется в молекуле фуллерена) неизбежно возникают кулоновские корреляции в поверхностной электронной плотности. Мы учтем этот эффект в простейшем виде — в приближении случайных фаз (RPA). В этом приближении мы должны найти самосогласованное решение для флуктуаций поверхностной плотности заряда. Это решение эквивалентно замене внешнего потенциала на действующий, который включает в себя потенциал, связанный с вариациями плотности поверхностного заряда, индуцированными полным полем. Отметим, что различные гармоники любой из компонент полного потенциала независимы.

Самосогласованное решение для динамической поляризуемости имеет следующий вид

$$\alpha^L(\omega) = \frac{\chi^L(\omega)}{\chi^L(\omega)R^{-2L-1} + 1}. \quad (14)$$

Эта формула содержит большой множитель деполяризации по сравнению с затравочными СФО. Этот множитель возникает вследствие сильной поляризации (изменения поверхностной плотности) электронов. Полюса динамической поляризуемости (с учетом фактора деполяризации) определяют собственные частоты электромагнитных мод, возбуждаемых в электронном газе на поверхности ССКЯ поперечным внешним полем.

В высокочастотном пределе, например, мы получим (подробности изложены в [16]) полюса на частоте  $\omega = \omega_L$ , которая определяется уравнением

$$\omega_L^2 = \frac{Ne^2}{m^*R^3} \frac{L(L+1)}{2L+1}. \quad (15)$$

Для радиуса молекулы  $R = 3.53 \text{ \AA}$  полюса приведены в табл. 1.

Для наглядности сравним частоты одноэлектронных переходов в модели ССКЯ, определяющих полюса СФО  $\chi^L$  (см. табл. 2), с полюсами дисперсионной кривой молекулярной поляризуемости (частоты оптических переходов с учетом экранировки), приведенными в табл. 1.

Отметим, что поляризуемость молекулы во внешнем однородном электрическом поле — это RPA-отклик на внешний дипольный

Таблица 1

Таблица полюсов поляризуемости для мультиполярного возмущения с моментами от 1 до 5

$L$	1	2	3	4	5
$\omega_L$	19.8 eV	26.5 eV	31.7 eV	36.1 eV	40.0 eV



Таблица частот одноэлектронных переходов для первых трех мультипольных моментов внешнего поля, соответствующих переходам в  $n$ -й радиальной серии с начальным и конечным состояниями, обозначенными  $l_i$  и  $l_f$  соответственно (все частоты даны в eV)

$n = 1$				$n = 2$				$n = 3$		
$l_i$	7	8	9		1	2	3	$l_f = 2$	0	1
$l_f = 10$	16.2	11.4	6.0	$l_f = 4$	5.4	4.2	2.4	$l_f = 2$	1.8	1.2
	11	18.0	12.6		5	7.8	5.4		3	3.6
	12		19.8		6		9.0		4	5.4

потенциал  $L = 1$

$$\alpha(\omega) = R^3 \frac{\chi^1(\omega)}{\chi^1(\omega) + (R^3)}. \quad (16)$$

В качестве затравочного дипольного отклика  $\chi^1$  мы будем использовать функцию с тремя полюсами, приведенными в последних столбцах трех граф табл. 2, и не будем учитывать недиагональные переходы между различными радиальными сериями (это приближение обсуждалось ранее в разделе 3). График частотной зависимости поляризуемости имеет тот же вид, что и дисперсия СФО. Однако полюса поляризуемости сдвинуты к более высоким частотам вследствие деполяризации (см. рисунок). Таким образом, показано, что деполяризация приводит к увеличению ширины запрещенной зоны, а именно:  $E_g = 1.41 \text{ eV}$  (при  $R \approx 3.53 \text{ \AA}$ ).

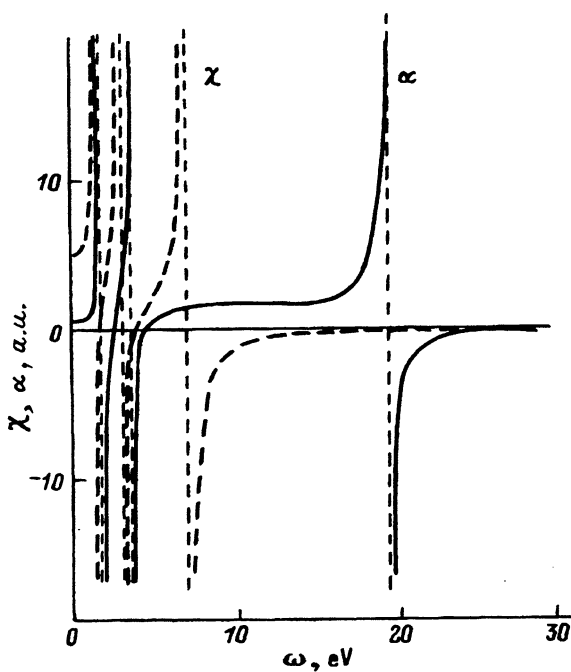
Статическая поляризуемость в RPA-приближении составляет около  $R^3$  с точностью до членов порядка  $a/R$  — малого параметра (см. также раздел 5.3). Это максимальная статическая поляризуемость электронной оболочки, равная поляризуемости металлической сферы радиуса  $R$ .

5.2. *Дисперсия диэлектрической проницаемости кристалла  $C_{60}$ .* Чистый  $C_{60}$  образует молекулярный кристалл с ГЦК-решеткой, параметр решетки в нем равен  $d = 14.2 \text{ \AA}$ . В этом случае молекулярная плотность фуллерепа  $\nu = 4/d^3 \approx 1.4 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-3}$ . Мы будем использовать приближение Лоренц-Лорентца для расчета диэлектрической проницаемости кристалла  $\varepsilon(\omega)$

$$\varepsilon(\omega) = \frac{1 + \frac{8\pi}{3} \nu \alpha(\omega)}{1 - \frac{4\pi}{3} \nu \alpha(\omega)}. \quad (17)$$

Если рассматривать однородное внешнее поле (или длинноволновый предел полей с пространственной зависимостью), то для  $\varepsilon(\omega)$  необходимо учитывать лишь дипольный член в поляризуемости. Вычисление в рамках RPA дает

$$\varepsilon(\omega) = \frac{1 + (1 + \frac{8\pi}{3} \frac{4R^3}{d^3}) R^{-3} \chi^1(\omega)}{1 + (1 - \frac{4\pi}{3} \frac{4R^3}{d^3}) R^{-3} \chi^1(\omega)}. \quad (18)$$



Дисперсионные кривые  $\chi$  — дипольного отклика отдельной молекулы без учета деполяризации (штриховые линии), кривые  $\alpha$  — самосогласованной поляризуемости молекулы фуллерена (сплошные линии).

Функция отклика и поляризуемость в модели ССКЯ имеют три полюса, отмеченных пунктиром. Сдвиг полюсов поляризуемости относительно функции отклика обусловлен эффектом деполяризации.

Полюса диэлектрической проницаемости определяют энергии возбуждений электронной плотности в кристалле под воздействием поперечного поля.

Следует отметить, что первый из полюсов проницаемости  $\epsilon(\omega)$  (при  $R$  и  $m^*$ , выбранных в разделе 1) соответствует оптической ширине запрещенной зоны в кристалле  $C_{60}$   $E_g \approx 1.4 \text{ eV}$ , здесь произведена поправка на среднее кристаллическое поле. Дисперсия диэлектрической проницаемости в целом повторяет ход частотной зависимости  $\alpha(\omega)$ , но ее полюса сдвинуты к меньшим частотам — действие среднего кристаллического поля противоположно эффекту деполяризации молекулы.

5.3. *Статическая диэлектрическая проницаемость.* Теперь можно отдельно исследовать поведение диэлектрической проницаемости в статическом пределе, где формула Лоренц–Лорентца переходит в известное соотношение Клаузиуса–Моссотти.

В пределе низких частот в выражении для СФО (13) может быть произведено дальнейшее суммирование. Подстановка результата непосредственно в (16) дает

$$\alpha(0) = R^3 \frac{1}{\frac{a_B}{4R} + 1}, \quad (19)$$

где  $a_B = \hbar^2/(m^*e^2)$  — эффективный боровский радиус (характерный параметр статической поляризуемости ССКЯ). Тогда формула (17) дает для  $\epsilon_0$  величину 2.02 при радиусе ямы  $R = 3.53 \text{ \AA}$ . Фактически мы используем для электронных состояний, ближайших к уровню Ферми  $E_f(n, l^F)$ :  $n = 1, 2, 3$ , величину среднего от оператора радиальной координаты, который входит в матричный элемент оптического

перехода. При этом, в первом приближении, мы не рассматриваем центрального сноса электронов, полностью пренебрегая различием в матричном элементе для этих состояний за счет различия в гамилтониане членов орбитальной кинетической энергии, т.е. полагаем  $R$  очень слабо зависящим от орбитального и главного квантового чисел. Обоснованность такого приближения подробно обсуждалась выше.

Необходимо отметить, что известные нам экспериментальные значения статической диэлектрической проницаемости имеют сильный разброс. Если, согласно работе [17],  $\epsilon_0 = 1.83$  (авторы этой работы провели измерение микроволнового поглощения на пленках фуллерена и определили проницаемость на частоте 10 GHz, ширину запрещенной зоны величиной  $E_g = 1.86 \text{ eV}$  по температурной зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости), тогда согласование модели ССКЯ с экспериментом достигается при  $R \simeq 3.5 \text{ \AA}$  и  $m = 0.8m_0$ .

Если следовать результатам работы [5], то эта оценка для статической проницаемости сильно занижена, изменение емкости при внесении в нее образцов кристаллического  $C_{60}$  дает  $\epsilon_0^{\text{exp}} = 4.4$ , что неизбежно приводит к необходимости увеличить радиус сферической квантовой ямы, например до  $4.5 \text{ \AA}$ . Такое значение параметра нашей модели обеспечивает согласование статической поляризуемости с экспериментом [5]. Тогда необходимо выбрать второй подгруппочный параметр задачи  $m^*$ , близкий к значению, наблюдаемому в алмазе, —  $0.56m$ , при этом квант орбитального движения  $\hbar\omega_0 = \frac{\hbar^2}{m^*R^2} \approx 0.68 \text{ eV}$ . Изменение  $m^*$  практически не скажется на величине статической проницаемости кристалла  $\epsilon_0$ , так как последняя зависит от  $m^*$  только через малый поправочный член. Причина этого — влияние деполяризации, что можно понять, анализируя выражение (19).

Ширину запрещенной зоны для экспериментов на газе молекул фуллерена несложно оценить из поляризуемости молекулы: первого из полюсов  $\alpha(\omega)$ , появляющегося на частоте  $1.41 \text{ eV}$  (а без учета фактора деполяризации  $1.36 \text{ eV}$ ). Для выбранного значения  $R \simeq 4.5 \text{ \AA}$  получается разумное значение статической молекулярной поляризуемости  $84.5 \text{ \AA}^3$ .

Статическая проницаемость равна 4.1 при  $R = 4.5 \text{ \AA}$ . Это немного меньше экспериментального значения [5], но следует помнить, что в нашем рассмотрении совершенно не учитывались дипольно активные фоновые моды молекулы. Достаточно трудно оценить их вклад в общую молекулярную поляризуемость: он может составлять для взятых в разумных пределах характеристик фоновых мод от 0.1 до 0.7. Оптическая ширина запрещенной зоны в кристалле  $C_{60}$  составляет в нашей модели ССКЯ  $E_g \simeq 1.42 \text{ eV}$  (это первый из полюсов выражения (17)).

**5.4. Спектры характеристических потерь электронов для сферической молекулы.** Расчет диэлектрической проницаемости кристалла фуллерена фактически позволяет определить все важнейшие характеристики электронной системы и, в том числе спектральную корреляционную функцию электронной плотности, которая просто пропорциональна мнимой части обратной диэлектрической проницаемости  $\epsilon^{-1}$ . Можно считать, что она прямо наблюдается в экспериментах по измерению спектров характеристических потерь электронов (СХПЭ) в геометрии опыта на прострел образца электронным пучком. Важна

Частоты переходов с возбуждением первых пяти молекулярных плазмонов (все частоты даны в eV)

$L$	1	2	3	4	5
$\omega_L$	13.9	18.7	22.3	25.4	28.1

именно такая геометрия эксперимента, так как в этом случае электронной системе не передается импульс (или не изменяется угловой момент). В противном случае в спектре характеристических потерь должны проявляться все сферические гармоники поляризуемости, т.е. все мультипольные плазменные колебания. В случае же передачи малых моментов (опыты с измерением малоуглового рассеяния проходящего электронного пучка) в выражение для функции потерь входит только член с  $L = 1$ .

Как известно, полюса  $\varepsilon^{-1}(\omega)$ , соответствующие нулям диэлектрической проницаемости, дают частоты возможных продольных колебаний в электронной плазме твердого тела. В нашем случае (при отсутствии передачи углового момента электронам) частота возбуждения плазменного колебания в кристалле фуллерена равна 27.6 eV для  $R = 4.5 \text{ \AA}$  или 25.0 eV при  $R = 3.56 \text{ \AA}$ .

Эти частоты соответствуют продольным коллективным колебаниям в кристалле, если импульс возбуждения не слишком велик (много меньше обратной постоянной решетки). Что касается спектра возбуждений с большими импульсами, то он должен быть достаточно сложен. Он включает в себя в меру пространственной неоднородности возмущающего электрического потенциала частоты, очень близкие к полюсам всех сферических гармоник  $\alpha^L(\omega)$  (гармоники высоких моментов должны проявляться слабее).

Полюса поляризуемостей определяются формулой (15), мы можем для оценки выписать часть из них при  $R = 4.5 \text{ \AA}$  и  $m^* = 0.56 m$  (табл. 3).

Линии, соответствующие данным частотам, действительно наблюдались в спектрах фотоэмиссии и в экспериментах по измерению спектров характеристических потерь электронов  $[1^{-3}]$ .

Таким образом, модель ССКЯ позволила нам в простой и легкой для аналитического расчета форме описать некоторые свойства электронной структуры молекулы фуллерена и кристаллической фазы. В рамках этой модели рассчитаны следующие характеристики: ширина запрещенной зоны, статическая диэлектрическая проницаемость, частоты коллективных возбуждений. Прослежена аналогия между поведением молекулы фуллерена и двумерного электронного газа в квантовой яме.

Работа выполнена в рамках программы Фонда интеллектуального сотрудничества «Фуллерены и атомные кластеры», поддержанной Министерством науки и технической политики РФ.

## Список литературы

- [1] Kuzuo R., Terauchi M., Tanaka M., Saito Y., Shihonara H. // *Jap. J. Appl. Phys.* 1991. V. 30A. P. L1817.
- [2] Lucas A.A., Gensterblum G., Pireaux J.J., Thiry P.A., Caudano R., Vigneron J.-P., Lambin Ph., Kratschmer W. // *Phys. Rev. B.* 1992. V. 45. P. 13694.
- [3] Jost M.B., Troullier N., Poirier D.M., Martins J.L., Weaver J.H., Chibante L.P.F., Smalley R.E. // *Phys. Rev. B.* 1991. V. 44. P. 1966.
- [4] Мальцев В.А., Нерушев О.А., Новопашин С.А., Селиванов Б.А. // *Письма в ЖЭТФ.* 1993. Т. 57. С. 634.
- [5] Hebard A.F., Haddon R.C., Fleming R.M., Kortan A.R. // *Appl. Phys. Lett.* 1991. V. 59. P. 2109.
- [6] Uchida M., Ohmori Y., Yoshino K. // *Jap. J. Appl. Phys.* 1991. V. 30B. P. L2104.
- [7] Wen C., Li J., Kitazawa K., Aida T., Honma I., Komiyama H., Yamada K. // *Appl. Phys. Lett.* 1992. V. 61. P. 2162.
- [8] Ren S.L., Wang Y., Rao A.M., McRae E., Holden J.M., Hager T., Wanf KaiAn, Lee Wen Tse, Ni H.F., Selegue J., Eclund P.C. // *Appl. Phys. Lett.* 1991. V. 59. P. 2678.
- [9] Ching W.Y., Huang M.-Z., Xu Y.-N., Harter W.G., Chan F.T. // *Phys. Rev. Lett.* 1991. V. 67. P. 2045.
- [10] Bertsch G.F., Bulgac A., Tomanek D., Wang Y. // *Phys. Rev. Lett.* 1991. V. 67. P. 2690.
- [11] Barton G., Eberlein C. // *J. Chem. Phys.* 1991. V. 95. P. 1512.
- [12] Lambin Ph., Lucas A.A., Vigneron J.-P. // *Phys. Rev. B.* 1992. V. 46. P. 1794.
- [13] Michalewicz M.T., Das M.P. // *Sol. State Comm.* 1992. V. 84. P. 1121.
- [14] Bulgac A., Ju N., *Phys. Rev. B.* 1992. V. 46. P. 4297.
- [15] Андо Т., Фаулер А., Стерн Ф. *Электронные свойства двумерных систем.* М.: Мир, 1985.
- [16] Rotkin V.V., Suris R.A. // *Mol. Mat.* 1994. V. 5. P. 87.
- [17] Rabenau T., Simon A., Kremer R.K., Sohmen E. // *Z. Phys. B.* 1993. V. 90. P. 69.

Физико-технический институт  
им. А.Ф. Иоффе РАН  
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию  
23 мая 1994 г.