

Расчет электронной структуры фуллерена в модели сферической квантовой ямы.

В.В.Роткин, Р.А.Сурис

Аннотация

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 самосогласованного поля, содержит большой фактор деполяризации.

I. КВАНТОВАЯ ЯМА, СВЕРНУТАЯ В СФЕРУ, КАК ВОЗМОЖНАЯ МОДЕЛЬ МОЛЕКУЛЫ C_{60} .

Молекула фуллера — новой аллотропной модификации углерода — и кристалл, построенный из них, в течение трех последних лет являются объектом постоянного интереса со стороны многих исследовательских групп. Значительное количество работ, посвященных экспериментальному исследованию электронной структуры фуллера [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 квантовой ямы, свернутой в сферу (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 фуллера.

Рассмотрение молекулы фуллера 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: $\hbar \hat{\mathbf{k}}_{\parallel} \rightarrow \hbar \hat{\mathbf{L}}/R$ — 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 $V(r)$ притягивающим потенциалом ионов углерода, 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 $(\frac{a}{R})^2 \ll 1$, 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 фуллера составляет 10.04 \AA . В любом случае этот радиус заметно превышает толщину электронной обложки, которая должна быть порядка $a \simeq 1.5 \text{ \AA}$ — размера 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) ε_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 ε_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 в 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 или равным некоторому, определяемому как Фермиевское l_n^F — то есть соответствующее высшему из занятых уровней $0 \leq l \leq l_n^F$, — равно 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 и, разумеется, 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 ниже, этому условию можно удовлетворить.

II. ВЫБОР ВОЗМОЖНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ КОНФИГУРАЦИЙ В МОДЕЛИ ССКЯ.

Твердо установленным является тот факт, что чистый фуллерен — диэлектрик (или точнее полупроводник с достаточно широкой запрещенной зоной) $E_g = 1.5 - 1.9$ 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 легко проверить то, что для 240 валентных электронов молекулы фуллерена в модели ССКЯ возможными — 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 ниже, 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 заполненными состояниями:

$$\begin{aligned} A : & (n = 1, l \leq 9) \quad (n = 2, l \leq 3) \quad (n = 3, l \leq 1) \\ B : & (n = 1, l \leq 7) \quad (n = 2, l \leq 5) \quad (n = 3, l \leq 3) \quad (n = 4, l \leq 1) \\ C : & (n = 1, l \leq 8) \quad (n = 2, l \leq 4) \quad (n = 3, l \leq 2) \quad (n = 4, l \leq 1) \quad (n = 5, l \leq 0) \end{aligned} \quad (4)$$

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 $2\hbar\omega_0 \simeq 1.2$ eV для (A, B) конфигураций и $\hbar\omega_0 \simeq 0.6$ eV для последней. Таким образом, даже эта достаточно грубая модель (без учета кулоновского взаимодействия электронов на поверхности сферы, с подгоночными параметрами R и m^* , выбранными в разделе I) обеспечивает для первых двух моделей неплохое согласие с экспериментом.

Наиболее подходящей конфигурацией для расчета свойств молекулы фуллерена является набор (4). 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 $2S$ — два узла и соответствует третьему уровню радиального квантования МО $n = 3$.

Невозможно образовать МО с числом узлов, большим 3, используя только волновые функции невозбужденных атомных состояний атома углерода. В силу вышеизложенного комбинация электронных уровней (4), 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 ионного 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.

III. 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 несложно показать, полному числу электронов в серии.

Переходы между различными радиальными сериями — недиагональные оптические переходы (то есть 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 недипольных переходов (если поле будет изменять угловой момент электрона более, чем на 1) 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, 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.

IV. ЛИНЕЙНАЯ ВОСПРИИЧИВОСТЬ 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, Ω — 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 явно 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: ψ_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:

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

что приводит к нормировке $\langle \hat{\sigma} \rangle$ на полную поверхностную плотность заряда σ_0 :

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

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:

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

Отметим, что сферическая гармоника вариации плотности содержит выражение вида: $\oint Y_{K,\kappa}(\Omega') Y_j^*(\Omega') Y_i(\Omega') d\Omega'$. 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:

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

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 ω .

V. ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ МОЛЕКУЛЫ. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ КРИСТАЛЛА.

A. Множитель деполаризации.

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 деполаризации по сравнению с затравочными СФО (см. формулу (IV)). Этот множитель возникает вследствие сильной поляризации (изменения поверхностной плотности) электронов. Полюса динамической поляризуемости (с учетом фактора деполаризации) 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 $R = 3.53 \text{ \AA}$ они равны:

ТАБЛИЦА 1.

Таблица полюсов поляризуемости для мультипольного возмущения с моментами от 1 до 5.

L	1	2	3	4	5
ω_L	19.8 эВ	26.5 эВ	31.7 эВ	36.1 эВ	40.0 эВ

Для наглядности сравним частоты одноэлектронных переходов в модели ССКЯ (определяющих полюса СФО χ^L) с полюсами дисперсионной кривой молекулярной поляризуемости (частоты оптических переходов с учетом экранировки), приведенными в предыдущей таблице.

ТАБЛИЦА 2.

Таблица частот одноэлектронных переходов для первых трех мультипольных моментов внешнего поля, соответствующих переходам в n радиальной серии с начальным и конечным состояниями обозначенными l_i и l_f соответственно. Все частоты даны в эВ.

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

Отметим, что поляризуемость молекулы во внешнем однородном электрическом поле — это RPA отклик на внешний дипольный потенциал $L = 1$:

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

В качестве затравочного дипольного отклика χ^1 мы будем использовать функцию с тремя полюсами, приведенными в последних столбцах трех граф Таблицы 2, и не будем учитывать недиагональных переходов между различными радиальными сериями (это приближение обсуждалось ранее в разделе III). График частотной зависимости поляризуемости имеет тот же вид, что и дисперсия СФО. Однако полюса поляризуемости сдвинуты к более высоким частотам вследствие деполяризации (см. рис. 1). Таким образом, показано, что деполяризация приводит к увеличению ширины запрещенной зоны, а именно: $E_g = 1.41$ эВ (при $R \simeq 3.53$ Å).

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

В. Дисперсия диэлектрической проницаемости кристалла C_{60} .

Чистый C_{60} образует молекулярный кристалл с ГЦК решеткой, параметр решетки в нем равен $d = 14.2$ Å. В этом случае молекулярная плотность фуллерена: $\nu = 4/d^3 \approx 1.4 \cdot 10^{-3}$ Å. 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:

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

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

Следует отметить, что первый из полюсов проницаемости $\varepsilon(\omega)$ (при R и m^* выбранных в разделе I) соответствует оптической ширине запрещенной зоны в кристалле C_{60} : $E_g \approx 1.4$ эВ, 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 (см. рис. 1).

С. 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 в (16) непосредственно 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 ε_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 центробежного сноса электронов, полностью пренебрегая различием в матричном элементе для этих состояний за счет различия в гамильтониане членов орбитальной кинетической энергии (*i.e.* 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] $\varepsilon_0 = 1.83$ (авторы этой работы провели измерение микроволнового поглощения на пленках фуллерена и определили проницаемость на частоте 10 ГГц, 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 $m = 0.8 m_0$.

Если следовать результатам работы [5], то эта оценка для статической проницаемости сильно занижена, изменение емкости при внесении в нее образцов кристаллического C_{60} дает $\varepsilon_0^{exp} = 4.4$, что неизбежно приводит к необходимости увеличить радиус сферической квантовой ямы. Например, до 4.5 \AA — такое значение параметра нашей модели обеспечивает согласование статической поляризуемости с экспериментом [5]. Тогда необходимо выбрать второй подгоночный параметр задачи m^* близкой к значению, наблюдаемому в алмазе, — $0.56 m$, при этом квант орбитального движения $\hbar\omega_0 = \frac{\hbar^2}{m^*R^2} \approx 0.68 \text{ эВ}$. Изменение m^* — практически не скажется на величине статической проницаемости кристалла ε_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 эВ (а без учета фактора деполяризации 1.36 эВ). Для выбранного значения $R \simeq 4.5 \text{ \AA}$ получается разумное значение статической молекулярной поляризуемости 84.5 \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 принимались в учет дипольно активные фононные моды молекулы. Достаточно трудно оценить их вклад в общую молекулярную поляризуемость — он может составлять, для взятых в разумных пределах характеристик фононных мод, — от 0.1 до 0.7. Оптическая ширина запрещенной зоны в кристалле C_{60} составляет в нашей модели ССКЯ $E_g \simeq 1.42 \text{ эВ}$ (это первый из полюсов выражения (17)).

Д. 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 ε^{-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 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 — то есть 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 эВ для $R = 4.5 \text{ \AA}$ или 25.0 эВ 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 $m^* = 0.56m$.

Таблица частот переходов с возбуждением первых 5 молекулярных плазмонов. Все частоты даны в эВ.

L	1	2	3	4	5
ω_L	13.9	18.7	22.3	25.4	28.1

Линии, соответствующие данным частотам, действительно наблюдались в спектрах фотоэмиссии и в экспериментах по измерению спектров характеристических потерь электронов [1–3].

VI. ЗАКЛЮЧЕНИЕ.

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.

-
- [1] Kuzuo R., Terauchi M., Tanaka M., Saito Y., Shihonara H., Jap. Journ. of Appl. Phys. **30A**, L 1817 (91).
 - [2] Lucas A.A., Gensterblum G., Pireaux J.J., Thiry P.A., Caudano R., Vigneron J.-P., Lambin Ph., Kratschmer W., Phys.Rev.**B** **45**, 13694 (92).
 - [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** **44**, 1966 (91).
 - [4] Maltsev V.A., Nerushev O.A., Novopashin S.A., Selivanov B.A., Pizma v JETF **57**, 634 (93).
 - [5] Hebard A.F., Haddon R.C., Fleming R.M., Kortan A.R., Appl. Phys. Lett. **59**, 2109 (91).
 - [6] Uchida M., Ohmori Y., Yoshino K., Jap. Journ. of Appl. Phys. **30B**, L 2104 (91).
 - [7] Wen C., Li J., Kitazawa K., Aida T., Honma I., Komiyama H., Yamada K., Appl. Phys. Lett. **61**, 2162 (92).
 - [8] Ren S.L., Wang Y., Rao A.M., McRae E., Holden J.M., Hager T., Wang KaiAn, Lee WenTse, Ni H.F., Selegue J., Eclund P.C., Appl. Phys. Lett. **59**, 2678 (91).
 - [9] Ching W.Y., Huang M.-Z., Xu Y.-N., Harter W.G., Chan F.T., Phys.Rev.Lett. **67**, 2045 (91).
 - [10] Bertsch G.F., Bulgac A., Tomanek D., Wang Y., Phys.Rev.Lett. **67**, 2045 (91).
 - [11] Barton G., Eberlein C., J.Chem.Phys. **95**, 1512 (91).
 - [12] Lambin Ph., Lucas A.A., Vigneron J.-P., Phys.Rev.**B** **46**, 1794 (92).
 - [13] Michalewicz M.T., Das M.P., Sol.State Comm. **84**, 1121 (92).
 - [14] Bulgac A., Ju N., Phys.Rev.**B** **46**, 4297 (92).
 - [15] Т.Андо, А.Фаулер, Ф.Стерн, Электронные свойства двумерных систем, М., Мир, 1985.
 - [16] V.V.Rotkin, R.A.Suris, Mol.Mat. **5**, 87 (1994).
 - [17] Rabenau T., Simon A., Kremer R.K., Sohmen E., Z.Phys. **B** **90**, 69 (1993).