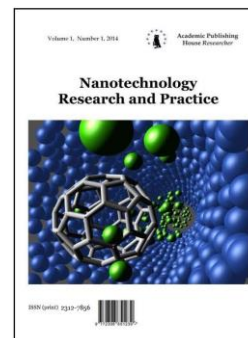


Copyright © 2017 by Academic Publishing House Researcher s.r.o.



Published in the Slovak Republic
Nanotechnology Research and Practice
Has been issued since 2014.
E-ISSN: 2413-7227
2017, 4(1): 3-72

DOI: 10.13187/nrp.2017.4.3
www.ejournal13.com



Articles and statements

Optical Spectra and Electronic Structure of Fullerenes

Helena L. Busygina ^{a, *}

^a Izhevsk State Technical University named after M.T. Kalashnikov, Russian Federation

Abstract

For several decades, the condensed systems consisting of closed molecules of the type C_n (C_{60} , C_{70} , etc.), called fullerenes, has a great scientific interest. Interpretation of the extensive experimental and theoretical scientific material for fullerenes accumulated over the years, that presented in the literature, is considerably hampered due to its great fragmentation and inconsistency. In theoretical calculations, experimental data are poorly taken into account, which leads to inconsistencies in the interpretation of the nature of optical transitions, and the experimental data vary significantly both quantitatively and qualitatively. This creates great difficulties in interpreting the results obtained. Therefore, there is a need for a comprehensive analysis of the available scientific data for each test substance. In this work, the optical functions and theoretical calculations of optical spectra, molecular levels, and energy bands for fullerenes in molecular and crystalline form, which were experimentally obtained by different methods, were analyzed in the literature. As a result of the analysis, the most reliable experimental data for single crystals and films of fullerites C_{60} , C_{70} , C_{76} , C_{78} , and C_{84} have been revealed. This can serve as a necessary basis for constructing subsequent theoretical models and for setting up new experimental studies.

Keywords: fullerene, fullerite, film, electronic structure, fundamental functions, dielectric constant, decomposition, components.

1. Введение

Современное состояние физики конденсированных систем зависит от степени всестороннего изучения вещества различными физическими и химическими методами, как экспериментально, так и теоретически. В связи с этим, одним из важнейших направлений физики твердого тела является исследование энергетической структуры и определение ее параметров, таких как энергии, полуширины, вероятности переходов, ширины валентных и свободных зон, их взаиморасположение, ширина запрещенной зоны и т.д. Перечисленные характеристики необходимы для построения моделей, способных стать основой для объяснения физических и химических свойств вещества, а также предсказывать некоторые возможные его особенности. Таким образом, результаты моделирования физических процессов важны для создания теоретической основы, необходимой при решении задач

* Corresponding author
E-mail addresses: nico01@mail.ru (H.L. Busygina)

прикладного применения исследуемого вещества, а также для получения новых материалов с заранее заданными свойствами.

В настоящее время наука достигла больших успехов в области теоретических и экспериментальных исследований электронной структуры и собственных энергетических уровней в широкой области энергии фундаментального поглощения для многих твердых тел. Но проблема электронной структуры вещества чрезвычайно сложна. Поэтому накопленный за годы исследований обширный научный материал является результатом работы нескольких больших групп научных коллективов, объединенных по роду исследований. Так, одна группа занята проблемами технологий получения вещества с заданными параметрами, другая проводит экспериментальные спектроскопические исследования, третья работает над теоретическими расчетами электронной структуры вещества. Это привело к большому разнообразию имеющихся в литературе экспериментальных и теоретических данных. В теоретических расчетах слабо учитываются опытные данные, что приводит к противоречиям порой даже в качественной трактовке природы оптических переходов, а экспериментальные сведения нередко сильно различаются как количественно, так и качественно. Это создает дополнительные трудности для интерпретации полученных результатов. Таким образом, назрела необходимость в приведении имеющихся данных для каждого исследуемого вещества к единому экспериментальному и теоретическому фундаменту, полученному на основе моделей физических процессов, происходящих в нем.

Процессы взаимодействия света с веществом чрезвычайно сложны, что проявляется в большом наборе оптических функций, связанных между собой интегральными или более простыми аналитическими соотношениями. Известно, что наиболее полные и точные сведения об электронной структуре вещества заключены в комплексе из 12 фундаментальных оптических функций в широкой области энергии собственного поглощения [1, 2]: мнимая ε_2 и реальная ε_1 части диэлектрической проницаемости, коэффициенты отражения R и поглощения μ , показатели поглощения k и преломления n , характеристические объемные ($-\text{Im}\varepsilon^{-1}$) и поверхностные ($-\text{Im}(1+\varepsilon)^{-1}$) потери электронов, количество валентных электронов $n_{\text{эф}}(E)$, участвующих в переходах до данной энергии E , эффективная диэлектрическая проницаемость $\varepsilon_{\text{эф}}(E)$, фаза отраженной волны θ , функция $E^2\varepsilon_2$, пропорциональная объединенной плотности состояний при постоянной вероятности переходов. Однако экспериментально удается получить только одну или две из этих функций: R , $-\text{Im}\varepsilon^{-1}$, ε_1 и ε_2 , n и k , μ , причем n , k , μ измеряют лишь в области прозрачности и длинноволнового края собственного поглощения, а ε_1 и ε_2 – в ограниченном интервале энергии 1 – 5 эВ. Таким образом, представленные в литературе экспериментальные данные очень разрозненны и противоречивы, что может быть вызвано использованием различных методик и условий получения экспериментальных спектров, а так же разным качеством исследуемых образцов.

Другой, не менее важной задачей в спектроскопии твердого тела является установление наиболее полного набора оптических переходов и их параметров. Поскольку оптические функции представляют собой интегральные кривые, то есть являются результатом наложения вкладов всех переходов в электронной структуре, то возникает проблема выделения полосы каждого отдельного перехода из суммарной кривой. Общепринятым является воспроизведение интегральной кривой диэлектрической проницаемости суммой вкладов невзаимодействующих симметричных лоренцевских осцилляторов. Каждый такой осциллятор характеризуется тремя параметрами: энергией максимума E_i , полушириной Γ_i и высотой I полосы перехода. Обычно для определения тонкой структуры спектров ε_2 берется определенное число N лоренцевских компонент, равное числу максимумов в интегральной кривой, и путем перебора подгоняются параметры осцилляторов. Таким образом, для такого воспроизведения интегрального спектра используется $3N$ подгоночных параметров, и в результате можно получить лишь случайное совпадение параметров осцилляторов с истинными значениями.

В настоящее время большой научный интерес вызывают конденсированные системы, состоящие из замкнутых молекул типа C_n (C_{60} , C_{70} и др.), в которых все атомы углерода находятся на сферической или сфероидальной поверхности [3, 4]. Для обозначения класса

таких молекул используется название "фуллерены". Термин "фуллерен" берет свое начало от имени американского архитектора Бакминстера Фуллера, который использовал каркасы типа фуллереновой оболочки при конструировании геодезических куполов высокой прочности. По этой причине молекулу C_{60} иногда называют бакминстерфуллереном (buckminsterfullerene). Фуллерены в конденсированном состоянии называют «фуллеритами» [5]. Этот новый класс веществ завоевал огромную популярность у исследователей в связи со своим уникальным строением и перспективой возможности получения на основе фуллерита и родственных ему материалов твердых структур не только с заранее заданными известными, но и абсолютно новыми ранее неизвестными уникальными свойствами. Разработка в 1990 году технологии получения фуллеренов в макроскопических количествах открыла широкие возможности в области исследования C_n . А после открытия в 1991 году явления сверхпроводимости при $T \leq 33$ К поликристаллического C_{60} , легированного атомами щелочных металлов [3, 7 – 9], изучение фуллеритов вызвало особый интерес в современной физике.

Для монокристаллов и пленок C_n известно огромное количество экспериментальных [3–63] и теоретических [64–93] работ. Измерения были выполнены на различных установках, различными методами. В ряде работ были рассчитаны отдельные функции из полного комплекса при помощи разных методик, каждая из которых имеет свои достоинства и недостатки. Экспериментальные и расчетные результаты разных работ детально не сопоставлялись между собой, а из общей массы экспериментальных спектров различных функций не выявлялись наиболее достоверные оптические экспериментальные данные, которые в первую очередь необходимы для объективного освещения проблемы электронной структуры.

Теоретические расчеты выполнялись с помощью разных методов: линейной комбинации атомных орбиталей (LCAO), модели свободных электронов (FEM), в квазичастичном приближении и др. Тем не менее, они часто находятся в противоречии с экспериментальными данными. Между результатами расчетов разных работ также наблюдаются заметные разногласия. Кроме того, следует отметить, что расчеты зонной структуры выполнены лишь в немногих работах для кристаллов C_{60} с решеткой ГЦК типа. Для C_n чаще всего рассчитываются молекулярные уровни энергии, представленные в терминах молекулярных орбиталей, что сильно затрудняет анализ возможной природы максимумов оптических спектров. Заметим, что для более полного и точного сравнения теоретических и экспериментальных сведений необходимо теоретически рассчитать хотя бы спектр $\varepsilon_2(E)$. Это было сделано лишь для C_{60} в двух работах [65, 66] и без учета электронно-дырочного взаимодействия (экситонов), которое играет большую роль в формировании оптических свойств фуллеритов. В ряде работ были учтены экситонные эффекты при расчете спектров поглощения для кластера $(C_{60})_4$ [67, 68], конденсированного C_{60} [69, 70]. Это привело к заметному улучшению согласия с экспериментальными данными. К сожалению, для высших фуллеритов таких расчетов произведено не было.

2. Обсуждение

2.1. Кристаллохимия

В течение длительного времени были известны только две кристаллические фазы углерода – алмаз и графит. В алмазе каждый атом углерода связан с четырьмя соседними, расположенными в вершинах правильного тетраэдра. Таким образом, образуется кристаллическая структура типа алмаза (рис. 1). В графите каждый атом имеет трех соседей, помещенных в одной плоскости. Каждая плоскость представляет собой сетку из правильных шестиугольников. Совокупность таких плоскостей образует слоистую структуру графита (рис. 2).

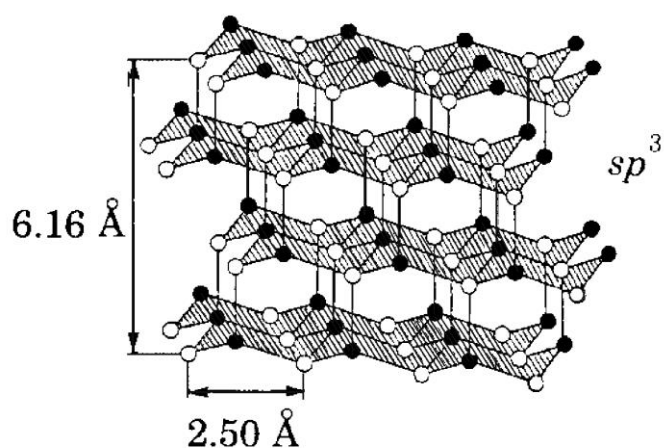


Рис. 1. Структура алмаза

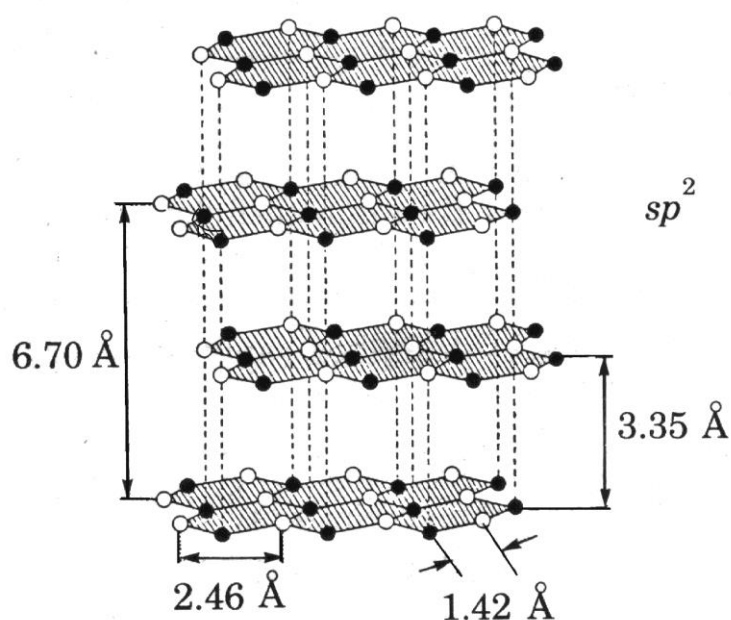


Рис. 2. Структура графита

В семидесятые годы теоретически была предсказана возможность существования соединения атомов углерода в замкнутой структуре, состоящей из шести- и пятиугольников. Но интерес к таким структурам резко возрос по прошествии более десяти лет – после экспериментального обнаружения молекул C_{60} и C_{70} , имеющих удивительно высокую стабильность. С тех пор данный класс веществ стал интенсивно экспериментально и теоретически изучаться.

Все атомы углерода молекул C_{60} , C_{70} , C_{76} , C_{78} , C_{84} , и т.д. находятся на сферической или сфероидальной поверхности [3, 4] и расположены в вершинах правильных пятиугольников или шестиугольников. Они покрывают поверхность сферы или сфероид, образуя на ней двумерную кристаллическую решетку, похожую на шестиугольную решетку плоскостей графита (рис. 2). Первоначально постановка проблемы многоатомных кластеров углерода была связана с проблемами астрофизики [6]. Объяснение природы некоторых линий в спектрах «красных гигантов» потребовало допустить существования относительно устойчивых кластеров углерода C_n из нескольких десятков атомов, которые впоследствии были обнаружены [4]. Соответствующие значения $n = 32, 44, 50, 58, 60, 70, 76, 78, 80, 82$ и т.д. получили название «магических чисел» [7] по аналогии с физикой атомного ядра.

Центральное место среди фуллеренов занимает молекула C_{60} , которая характеризуется наиболее высокой симметрией и, как следствие, наибольшей стабильностью. В этой молекуле, напоминающей покрышку футбольного мяча и имеющей структуру правильного усеченного икосаэдра, атомы углерода располагаются на сферической поверхности в вершинах двадцати правильных шестиугольников и двенадцати правильных пятиугольников (рис. 3).

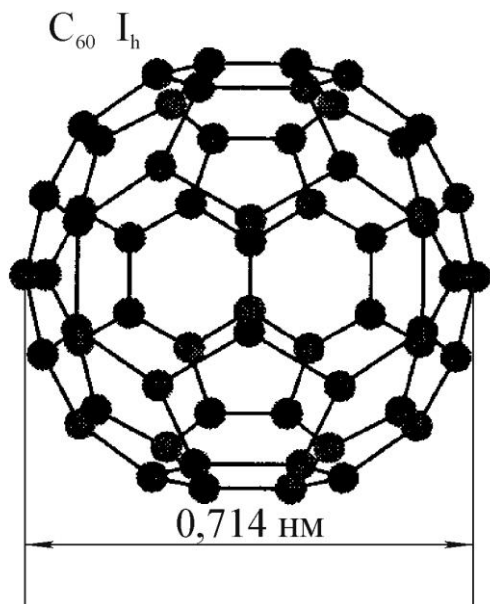


Рис. 3. Структура молекулы C_{60}

Л. Эйлером была доказана необходимость наличия двенадцати пятиугольных граней для такого построения, в то время как число шестиугольных граней может быть произвольным [7]. В молекуле C_{60} каждый шестиугольник граничит с тремя шестиугольниками и тремя пятиугольниками, а каждый пятиугольник граничит только с шестиугольниками. Вероятно, высокая стабильность молекулы C_{60} является следствием топологической необходимости в изоляции менее стабильных пятиугольников более стабильными шестиугольниками. Эта необходимость называется «правилом изолированных пятиугольников». Кластер C_{60} – это наименьшая молекула типа C_n , которая удовлетворяет данному правилу [9, 10]. Таким образом, каждый атом углерода в молекуле C_{60} находится в вершинах двух шестиугольников и одного пятиугольника и принципиально не отличим от других атомов углерода, в то время как в высших фуллеренах имеются особые неэквивалентные положения атомов углерода.

Возможность существования стабильной молекулы C_{60} , имеющей замкнутую сферическую форму, неоднократно обсуждалась в литературе задолго до экспериментального обнаружения такой молекулы [7]. Однако история современных исследований началась в 1985 году с работы Г. Крото, в которой молекула C_{60} была зарегистрирована как кластер с магическим числом атомов в нем [10]. Это послужило началом для исследования различных свойств данного кластера. В результате была надежно установлена замкнутая сферическая структура молекулы C_{60} , объясняющая ее повышенную стабильность [3]. Наряду с этим было показано, что повышенной стабильностью обладает также молекула C_{70} , имеющая форму замкнутого сфероида (рис. 4).

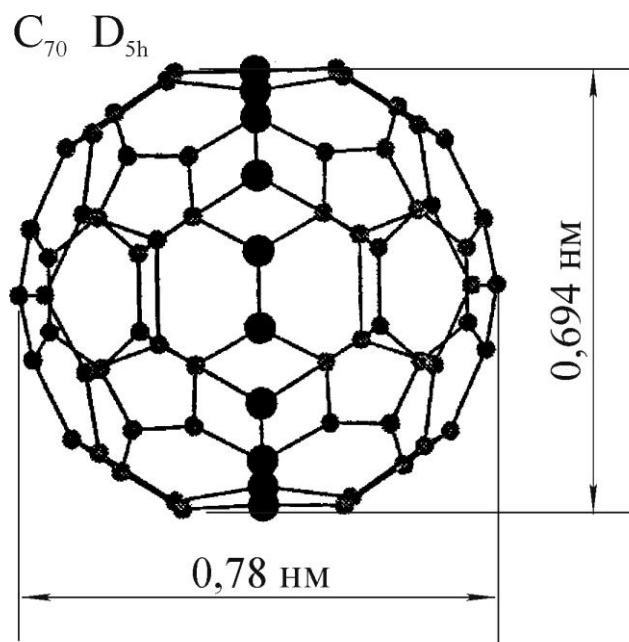


Рис. 4. Структура молекулы C₇₀

Это вторая наименьшая молекула C_n, удовлетворяющая правилу изолированных пятиугольников [9]. Второй этап исследования фуллеренов связан с созданием в 1990 г. относительно простой эффективной технологии производства фуллеренов в макроскопических количествах [5, 6], что обеспечивает практически все потребности исследований [3].

Молекула C₆₀ имеет форму усеченного икосаэдра. Группа симметрии икосаэдра (включая инверсию для усеченного икосаэдра) состоит из 120 элементов симметрии, в том числе 6 осей симметрии пятого порядка, 10 осей третьего и 15 осей второго порядка [7]. Атом углерода имеет внешнюю электронную оболочку s²p² [64]. Эта оболочка обеспечивает устойчивую структуру углерода, когда соседние атомы образуют пятиугольники и шестиугольники, из которых состоит замкнутая поверхность любого кластера C_n. Такая структура оптимальна для наиболее устойчивых кластеров углерода [3, 4]. Если считать, что сторона шестиугольника равна a , то радиус сферы, на которой лежат атомы кластера C₆₀, $R = 2.62a$ [11]. Поскольку наиболее эффективные способы получения фуллеренов основаны на термическом разрушении графита [11], естественно считать, что шестиугольники, которыми выложена сферическая или сфероидальная поверхность фуллеренов, имеют такие же размеры, что и шестиугольники, определяющие структуру графита. Воспользовавшись указанной аналогией в структуре фуллерена и графита, авторы [3, 11] вычислили радиус фуллерена C₆₀, полагая, что он составлен из шестиугольников графита со стороной 0.142 нм, и используя модель усеченного икосаэдра с одинаковыми сторонами. Полученный $R = 2.62a = 0.37$ нм.

Следует заметить, что в основу модели кластера C₆₀ было положено предположение, что все С-С связи в фуллерене C₆₀ имеют одинаковую длину, совпадающую с длиной связи в слое графита. Однако детальное изучение молекул показало, что форма шестиугольных граней неправильная и отражает разницу в длинах связей [7, 12, 64]. В структуре C₆₀ следует различать два типа связей, одна из которых (двойная) является общей стороной двух шестиугольников, а другая (одинарная) является общей стороной пятиугольника и шестиугольника. Таким образом, каркас молекулы C₆₀ состоит из правильных пятиугольников и неравносторонних шестиугольников. Было показано, что длины сторон, соединяющих два гексагона, меньше и составляют около 0.139 нм, а длины сторон между пентагоном и гексагоном около 0.143 нм [3, 7, 8]. Компьютерное моделирование электронной структуры C₆₀ [65] подтвердило устойчивость конфигураций с расстоянием между центрами ядер углерода (длиной связей) 0.1372 и 0.1448 нм соответственно. Если

сравнивать длины связей в C_{60} и между атомами углерода в других аллотропных модификациях, то известно следующее: в алмазе любая σ -связь имеет длину 0.154 нм, в то время как в графите σ -связь, лежащая в атомной плоскости, – лишь 0.142 нм; неопределенная (двойная) π -связь в карбине составляет около 0.134 нм [7]. Видно, что длинные связи в C_{60} соответствуют одинарным, а короткие – гораздо ближе к двойным связям. Таким образом, в каждом узле молекулы C_{60} сходятся две одинарные и одна двойная связь, что изменяет длину сторон гексагонов. В силу этого представленная выше оценка размеров фуллера справедлива с точностью до 1–2 % [3]. Более точное значение радиуса молекулы C_{60} , установленное на основании рентгеноструктурного анализа [3], составляет 0.357 нм.

Связь между структурой графита и структурой замкнутого кластера углерода проявляется и в механизме образования кластера. При умеренном нагревании графита разрывается связь между отдельными слоями графита (расстояние между ними составляет 0.335 нм [11]) и испаряемый слой разбивается на отдельные фрагменты. Эти фрагменты представляют собой комбинацию шестиугольников и из них идет далее построение кластера. Подробно процесс образования C_{60} из фрагментов графитового слоя рассмотрен в [3, 11]. Однако необходимо заметить, что для образования пространственной поверхности недостаточно одних шестиугольников. Главная роль в искривлении плоской структуры в объемную принадлежит пятиугольникам. Только с их участием может быть получена замкнутая сферическая поверхность, радиус которой соизмерим со стороной шестиугольника [3].

Отметим, что, хотя молекула C_{60} характеризуется двумя различными типами С-С связей, все атомы углерода в этой молекуле находятся в равнозначном положении, так что каждый атом принадлежит одновременно двум шестиугольникам и одному пятиугольнику. Это подтверждается характером спектров ядерного магнитного резонанса (ЯМР) ^{13}C , которые в случае образца чистого C_{60} состоят из единственного пика [3].

В отличие от этого спектр ЯМР C_{70} состоит из пяти пиков, что согласуется с представлением о структуре C_{70} , которая получается из C_{60} введением пояса из 10 атомов углерода в экваториальную область сферы и последующим ее растяжением (см. рис. 4). Полученная таким образом молекула C_{70} обладает D_{5h} симметрией и имеет следующие размеры. Полная высота молекулы, определяемая как расстояние между пятиугольными гранями, расположенными в двух взаимно противоположных полярных областях составляет 0.78 ± 0.001 нм. Диаметр экваториальной окружности, проходящей через центры атомов углерода, составляет 0.694 ± 0.005 нм [3]. В структуре молекулы C_{70} имеются уже 8 различных типов С-С связей, отличающихся своим местоположением и длиной [3].

Еще менее совершенными структурами характеризуются высшие фуллерены, атомы углерода в которых занимают десятки различных положений [3]. Более низкой симметрией по сравнению с C_{70} характеризуется молекула C_{76} . Атомы углерода в ней могут занимать 19 различных положений, причем каждая из 19 таких групп состоит из четырех атомов [4]. Поверхность молекулы C_{76} составляют 12 пятиугольников и 28 шестиугольников (рис. 5). Такую структуру можно получить, если две полярные шапки C_{60} , состоящие из пятиугольников, окруженных шестиугольниками, окружить попеременно пятиугольниками и шестиугольниками, после чего соединить друг с другом, изолируя пятиугольники от контакта друг с другом с помощью шестиугольников. Размеры молекулы C_{76} вдоль направлений ее осей симметрии составляют 0.879, 0.764 и 0.668 нм [4]. Известно, что молекулы C_{72} , C_{74} , C_{76} имеют соответственно D_{6h} , D_{3h} , D_2 симметрию [15, 62].

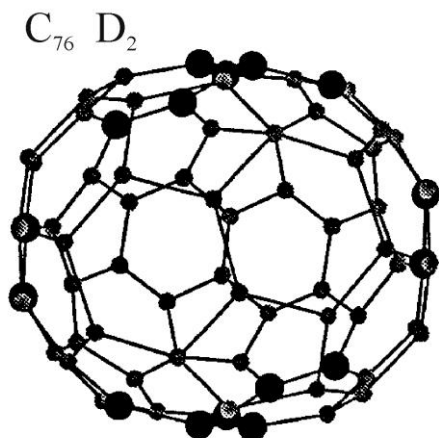


Рис. 5. Структура молекулы C_{76}

Молекулы C_n с более высоким числом атомов n имеют по несколько изомеров, удовлетворяющих правилу изолированных пятиугольников, количество которых растет с увеличением n . Для C_{78} существует 5 изомеров, два из которых имеют C_{2v} симметрию и отличаются количеством неэквивалентных атомов (21 для C_{2v} и 22 для C'_{2v}) [48] (рис. 6, 7). Другие три изомера имеют D_{3h} симметрию [62] (рис. 8) и содержатся в очень незначительных количествах [48].

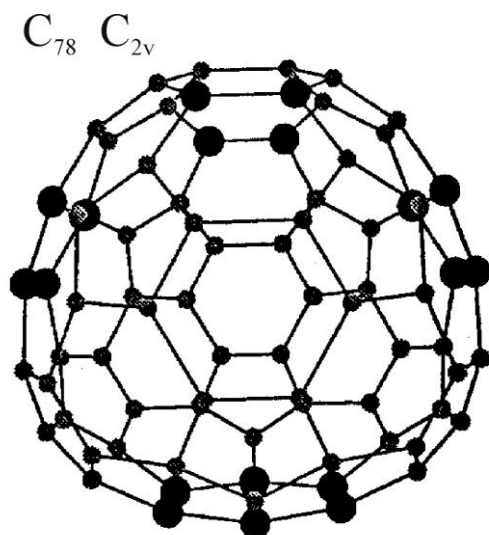


Рис. 6. Структура молекулы C_{78} с C_{2v} симметрией

Для C_{80} , C_{84} , C_{90} имеется соответственно 7, 24 и 46 изомеров. Основными из них являются молекулы с D_2 симметрией для C_{80} [92], D_{2d} и D_2 для C_{84} [16, 50, 83, 84, 89, 90] (рис. 9, 10) и C_1 , C_2 , C_{2v} для C_{90} [82].

Фуллерены являются замкнутыми сфероидальными структурами с сильными межуатомными связями внутри молекулы. Поэтому каждая молекула является химически инертной по отношению к другим таким же молекулам. Учитывая это, можно предположить, что структура конденсированной системы, состоящей из замкнутых кластеров C_{60} , будет подобна структуре твердых инертных газов, так как элементами этой структуры являются сферически-симметричные атомы. И действительно, измерения показывают, что для конденсированного углерода, состоящего из кластеров C_{60} , применима модель жестких шаров, отвечающая структуре жесткой упаковки. При температурах порядка комнатной наблюдаются обе структуры плотной упаковки, как кубическая гранецентрированная (ГЦК), так и гексагональная, хотя ГЦК структура наблюдается значительно чаще [3, 4, 7–9, 11–14]. Гексагональная плотная упаковка (ГПУ) обычно встречается в виде зерен внутри фазы с ГЦК типом решетки [7, 12]. Это связано с близостью

решеток обеих плотнейших упаковок, отличающихся лишь порядком расположения плоскостей атомов типа (111). Для ГЦК имеются три типа плоскостей АВСАВСА..., в то время как для ГПУ – лишь два типа – АВАВА... Дифрактометрический анализ показал, что высокотемпературная ГЦК структура имеет постоянную решетки, равную 1.42 нм [7] (рис. 11). Элементарная ячейка ГЦК решетки содержит восемь тетраэдрических и четыре октаэдрические пустоты (то есть пустоты, окруженные соответственно 4 и 6 молекулами C_{60}). В элементарной ячейке – 4 молекулы, а расстояние между ближайшими соседями составляет около 1 нм. Координационное число молекул фуллерена в ГЦК решетке равно 12. Даже при максимальной плотности упаковки ГЦК полученный материал имеет малую плотность 1.697 г/см³.

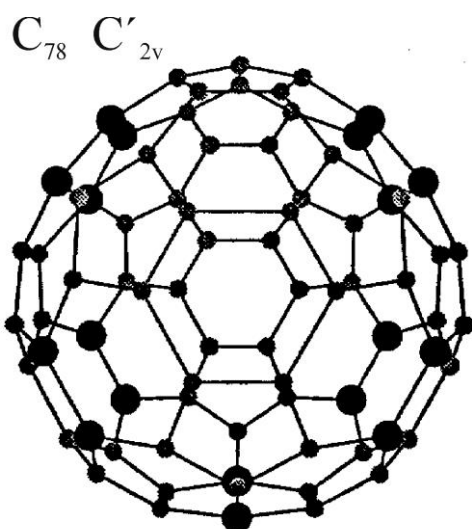


Рис. 7. Структура молекулы C_{78} с C'_{2v} симметрией

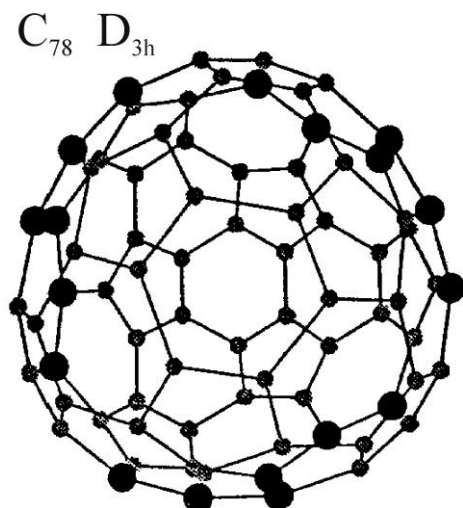


Рис. 8. Структура молекулы C_{78} с D_{3h} симметрией

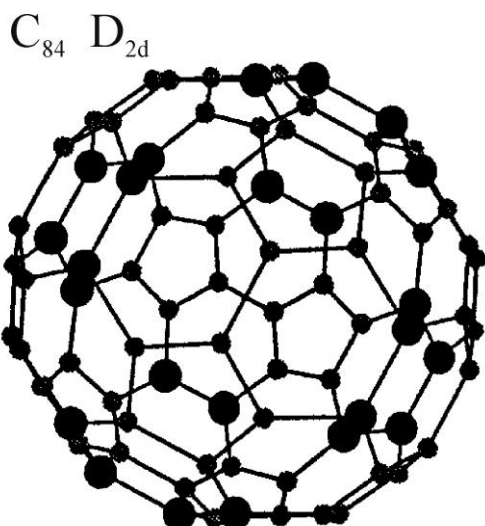


Рис. 9. Структура молекулы C_{84} с D_{2d} симметрией

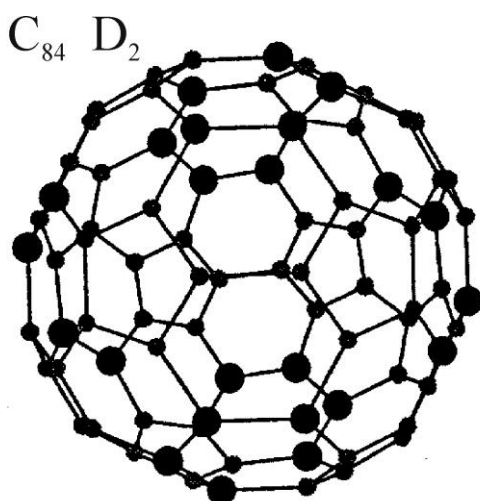


Рис. 10. Структура молекулы C_{84} с D_2 симметрией

Молекулы удерживаются в кристаллической решетке за счет Ван – дер – Ваальсова взаимодействия (как и в кристаллах инертных газов). Находясь в узлах кристаллической решетки, они испытывают быстрое вращение. По оценкам из данных ЯМР частоты вращения при $T = 300$ К составляют около 10^{12} c^{-1} [7, 64]. Симметрия усеченного икосаэдра проявляется лишь, если подавить вращение молекул C_{60} . Считается, что характер этого ротационного движения не непрерывный, скорее это быстрые прыжки молекул между ориентационно различными состояниями [7, 12]. При нормальных условиях молекулы C_{60} , образуя молекулярный ГЦК кристалл, сохраняют вращательные степени свободы, и в этой кристаллической фазе всегда присутствует ориентационный беспорядок. При температурах $252 - 259$ К [3] происходит фазовый переход первого рода. При низких температурах устойчивой является простая кубическая решетка (ПКР), где базис элементарной ячейки содержит четыре молекулы C_{60} [3, 7, 8, 9, 12]. В этой фазе вращательные степени свободы молекул C_{60} существенно ограничены - молекула испытывает резкие прыжки между различными ориентационными состояниями. Фазовый переход сопровождается небольшим изменением постоянной решетки с 1.4154 ± 0.0003 нм в ГЦК структуре до 1.4111 ± 0.0003 нм в ПКР, т.е. на 4.3 ± 0.6 %. Таким образом, при переходе в ПКР увеличивается энергия межмолекулярного взаимодействия [7]. То, что при фазовом переходе плотность углерода изменяется почти на 40 %, объясняет легкую возможность создавать интеркалированные соединения фуллерита, помещая в свободные места примесные атомы. Таким образом,

в частности, создаются соединения типа A_3C_{60} (А - атом щелочного металла), являющиеся сверхпроводниками [3]. И хотя при этом решетка исходного нелегированного C_{60} сохраняется, связь между атомами примеси и C_{60} носит существенно ионный характер, и свободного вращения молекул C_{60} не наблюдается. Таким образом, во многих производных фуллерита отсутствует ориентационно-разупорядоченная фаза [7]. Иногда кристаллы C_{60} имеют решетку более низкой симметрии – удвоенную моноклинную, – хотя при нагревании до 500 К кристалл возвращается к ГЦК структуре [7]. При температурах ниже 100 К кристаллический C_{60} образует еще одну фазу с решеткой ГЦК типа, но постоянная решетки в ней – 2.44 нм - вдвое больше, чем в высокотемпературной фазе, а базис элементарной ячейки состоит из восьми ориентационно неэквивалентных молекул [7]. Простейшая модель ПКР учитывает наличие двух энергетически выгодных конфигураций, связанных с поворотом четырех молекул в ячейке на углы порядка 98° или 38° относительно четырех тетраэдрических осей элементарной ячейки [7]. Вероятно, такая степень свободы – прыжки на угол 60° между двумя положениями равновесия – исчезает при этом фазовом переходе, что удваивает период исходной ГЦК решетки [7].

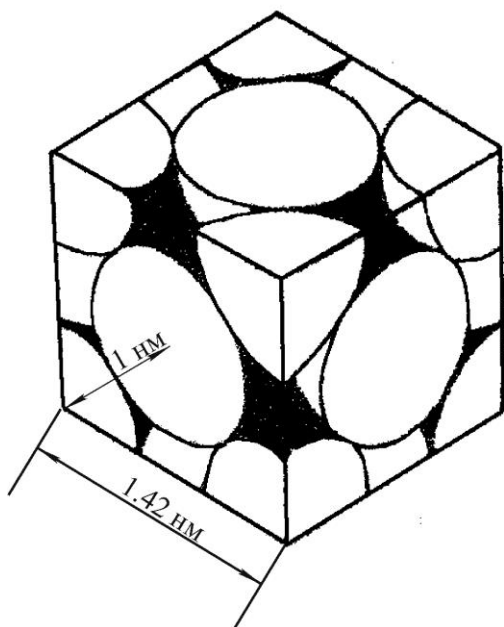


Рис. 11. Структура кристалла C_{60} с ГЦК типом решетки

Подобно кристаллам C_{60} фуллерит C_{70} при комнатных температурах представляет собой плотноупакованную структуру с беспорядочно ориентированными молекулами C_{70} , симметрия которых D_{5h} ниже симметрии I_h кластеров C_{60} [9]. Атомы углерода в C_{70} располагаются на слегка вытянутой сфероидальной поверхности, что усложняет ориентационный фазовый переход соответствующего фуллерита, который происходит в две стадии. Выше 345 К молекулы C_{70} , образуя молекулярный кристалл с решеткой ГЦК, а иногда ГПУ типа, сохраняют все вращательные степени свободы. Между 345 К и 295 К происходит упорядочивание только главной (длинной) оси молекулы C_{70} , которая располагается вдоль направления $[111]_{\text{ГЦК}}$, тем самым, вытягивая кристалл вдоль этого направления и искажая решетку в ромбоэдрическую. Ниже 295 К ромбоэдрическая решетка преобразуется в моноклинную структуру, в которой молекулы C_{70} становятся неподвижными.

Еще менее изученными являются структурные свойства высших фуллеренов. Молекулы C_{76} при комнатной температуре, а также при 120 и 360 К образуют решетку в основном ГЦК типа с постоянной решетки, равной 1.53 ± 0.01 нм [15]. Кроме того, имеется около 1% твердой фазы C_{76} с решеткой ГПУ типа [15]. Фуллерит C_{84} состоит из молекул с D_{2d} и D_2 симметрией в соотношении 1 : 2 и образует решетку ГЦК типа с постоянной, равной 1.59

нм [16]. В [17] отмечено, что подобно C_{76} и C_{84} фуллериты C_{78} и C_{82} имеют плотноупакованную решетку при 300 К.

2.2. Теоретические расчеты уровней энергии и оптических спектров

Знание электронной структуры материала исключительно важно для понимания его оптических свойств. Поэтому неудивительно, что исследованию электронной структуры C_n посвящено большое количество теоретических работ [64–93].

Многие из основных свойств электронной структуры молекулы фуллерена, такие как замкнутость электронной конфигурации и симметрия электронных уровней, были предсказаны теоретически до проведения первых экспериментальных исследований. Возможность получения больших количеств C_n , открытая в 1990 году [6], подтолкнула интерес как к экспериментальным, так и к теоретическим исследованиям электронных свойств C_n . Экспериментальное изучение электронных и оптических свойств фуллерена различными методами позволило уточнить теоретическое описание энергетических уровней молекулы C_{60} . Электронная структура изолированной молекулы вычислена с помощью трех простых моделей: модели свободных электронов (FEM), почти свободных электронов (NFEM) [71] и приближением сильной связи (LCAO – метод линейной комбинации атомных орбиталей) [72]. Эти модели, несмотря на простоту, дают представление о симметрии и вырождении молекулярных орбиталей в окрестности фундаментальной щели, что очень хорошо согласуется с результатами теории функционала плотности [71]. Результаты сравнения теоретических данных для молекулы C_{60} , экспериментальных оптических спектров поглощения растворов C_{60} и конденсированного фуллерита позволяют рассматривать возмущение молекулярных энергетических уровней в результате действия кристаллического поля и эффектов экранирования.

Квантово-химическим, кластерным и зонным расчетам электронной структуры и спектров поглощения молекул и кристаллов C_{60} посвящено много работ [8, 17, 71, 72, 75, 77]. Они существенно упрощаются благодаря уникальным свойствам молекул C_{60} и известным особенностям их экспериментальных спектров поглощения: спектры в основном состоят из трех интенсивных слабо перекрывающихся полос, параметры которых сравнительно мало меняются в ряду свободная молекула – C_{60} в растворах – кристалл. Поэтому заранее принимается, что, по крайней мере, интенсивные полосы обусловлены экситонами малого радиуса типа френкелевских, обычно характерных для молекулярных кристаллов.

Начнем обзор теоретических данных с рассмотрения молекулы C_{60} . Если в алмазе атомы углерода имеют четыре одинаковые σ -связи, образованные в результате sp^3 -гибридизации s - и p -орбиталей, а в графите имеются три эквивалентные σ -связи, лежащие в одной плоскости в результате sp^2 -гибридизации и одна π -связь, образованная чистой p -орбиталью, то для C_{60} имеет место следующая картина. В молекуле фуллерена гибридизация атомов углерода такая, что π -связь не носит характер чистой p -орбитали, а σ -связь не имеет чистого s -орбитального характера и гибридизируется промежуточно между гибридизациями алмаза (sp^3) и графита (sp^2), а именно имеет $sp^{2.28}$ гибридизацию атомных орбиталей. При этом π -связь имеет $s^{0.09}p$ -гибридизацию. В результате σ -связи атомов углерода молекулы C_{60} лежат не в одной плоскости, как это происходит в случае графита, а несколько от нее отклоняются на так называемый угол пирамидизации $\theta_{\sigma\pi}$, равный 11.6° для C_{60} . Для высших фуллеренов угол $\theta_{\sigma\pi}$ имеет меньшее значение [71].

π -электронные энергетические уровни молекулы C_{60} рассчитаны в приближении сильной связи методом LCAO [72], в котором молекулярные орбитали являются линейной комбинацией фиксированных атомных орбиталей каждого атома углерода. В первом приближении в результате сильного перекрытия σ -орбиталей соседних атомов углерода и, как следствие, их удаления от уровня Ферми, π - и σ -орбитали почти не связаны и их можно рассматривать по отдельности. При этом низкоэнергетические возбуждения (до нескольких эВ) преимущественно обусловлены π -электронами. Результаты представлены на рис. 12 [71, 72]. Благодаря высокой симметрии молекулярные орбитали имеют высокую степень вырождения. Икосаэдральная группа близка к сферической симметрии, поэтому происхождение низколежащих молекулярных орбиталей можно объяснить с помощью сферических гармоник (Y_{LM} , где L – орбитальное квантовое число) [9] (рис. 12). В частности,

сферические гармоники S, P и D ($L=0, 1, 2$) в представлениях I_h обозначаются как a_g , t_{1u} и h_g . Уровень с $L=3$ расщепляется на t_{2u} и g_u . Две компоненты (g_g+h_g) уровня с $L=4$ остаются случайно вырожденными. Выше уровня с $L=4$ различные компоненты сильно смешаны, что отражает симметрию I_h . 60 π -электронов занимают уровни, расположенные до h_u , который является наивысшей занятой молекулярной орбиталью (НОМО). Уровень t_{1u} является наинизшей незанятой молекулярной орбиталью (LUMO).

Исходя из теоретико-группового анализа определена одна из характерных особенностей энергетической схемы C_{60} : наинизший оптический переход НОМО \rightarrow LUMO является дипольно-запрещенным [9, 71, 73]. Наинизшие электронные переходы схематически представлены на рис. 13 [71]. Значения энергий и сил осцилляторов переходов в молекуле C_{60} рассчитаны в нескольких работах [71, 73–75]. Их данные заметно различаются как по энергиям, так и по силам осцилляторов.

В работе [69] рассчитаны спектры поглощения молекулы C_{60} с помощью приближений Хартри – Фока без учета экситонного эффекта для двух случаев: энергия отталкивания между соседними орбиталями атомов углерода равна нулю или такова, что одинаково важно учитывать и энергию переноса π -электронов, и кулоновское отталкивание. Экситонный эффект имеет место при учете сильного кулоновского отталкивания. Спектры содержат по четыре интенсивных пика, расположенных в области от 0 до 10 эВ. Структуры спектров, рассчитанных без и с учетом экситонных эффектов, имеют небольшое различие в расположении по энергии и в 1.5–2 раза различаются по интенсивности.

Очень похожий спектр поглощения молекулы C_{60} был получен в [76] без учета кулоновского взаимодействия. Учет кулоновского взаимодействия уменьшает силу осцилляторов низкоэнергетических и увеличивает для высокоэнергетических пиков. При этом максимумы сдвигаются в сторону больших значений энергии. Если учесть еще и эффект флуктуации решетки, который является причиной уширения пиков, то полученный спектр поглощения соответствует кристаллической форме C_{60} . Кроме того, дипольно-запрещенные в молекуле C_{60} НОМО – LUMO переходы становятся частично разрешенными, что приводит к появлению слабых структур в низкоэнергетической области спектра.

Перейдем к рассмотрению конденсированной формы C_{60} . Здесь молекулярные орбитали претерпевают некоторые изменения под действием эффектов кристаллического состояния. Но в силу того, что кристалл C_{60} является молекулярным, эти изменения не нарушают молекулярного характера электронных и оптических свойств фуллерита. Теоретико-групповой анализ предсказывает частичное снятие вырождения молекулярных орбиталей кристаллическим полем для орбиталей кратностью вырождения выше трех [71]. На рис. 14 сравнены вычисленные в рамках теории функционала плотности энергетические уровни для изолированной молекулы C_{60} [73] и кристалла C_{60} с ГЦК типом решетки в точке Γ зоны Бриллюэна [77]. Видно, что трехкратно вырожденные уровни не расщепились под действием кристаллического поля. На рис. 15 представлены энергетические зоны, полученные из молекулярных уровней h_u (НОМО), t_{1u} (LUMO) и t_{1g} (LUMO+1) как функции кристаллического момента в зоне Бриллюэна кристалла C_{60} с решеткой ГЦК типа.

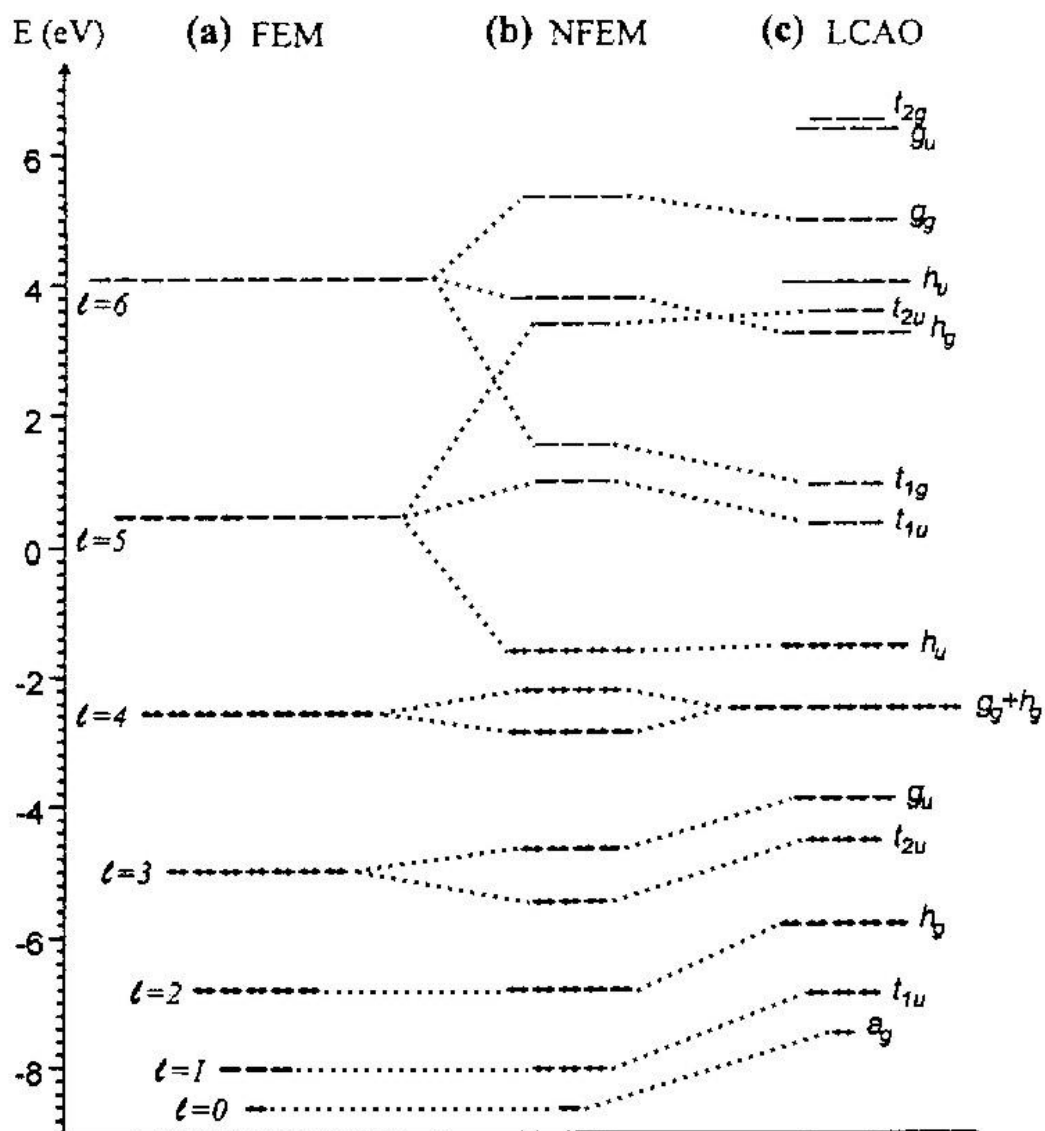


Рис. 12. Диаграмма молекулярных орбиталей π -электронов в C_{60} для трех различных моделей:
 (а) модель свободных электронов (FEM) [71]
 (б) модель почти свободных электронов (NFEM) [71]
 (с) линейной комбинации атомных орбиталей (LCAO) [72]

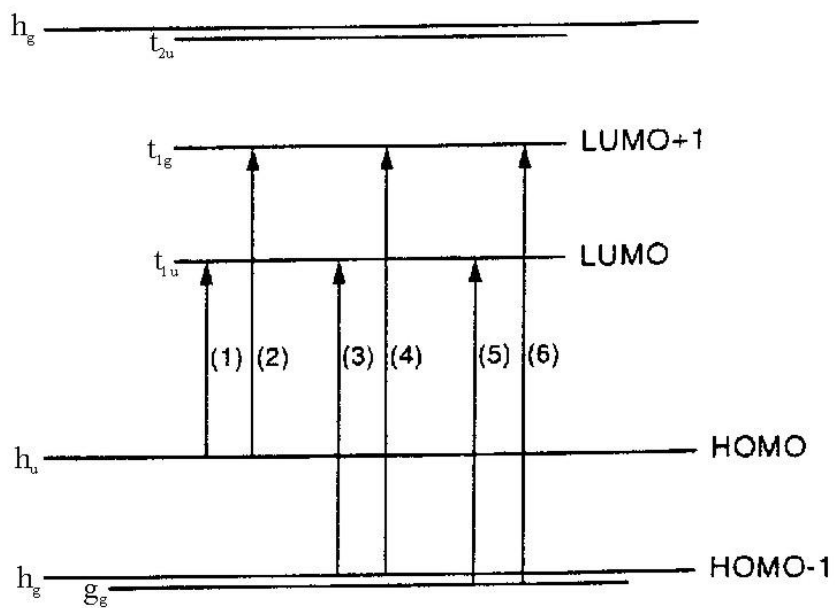


Рис. 13. Схематическое представление низкоэнергетических переходов в молекуле C₆₀. Дипольно разрешенными являются только (2) и (3) переходы [71]

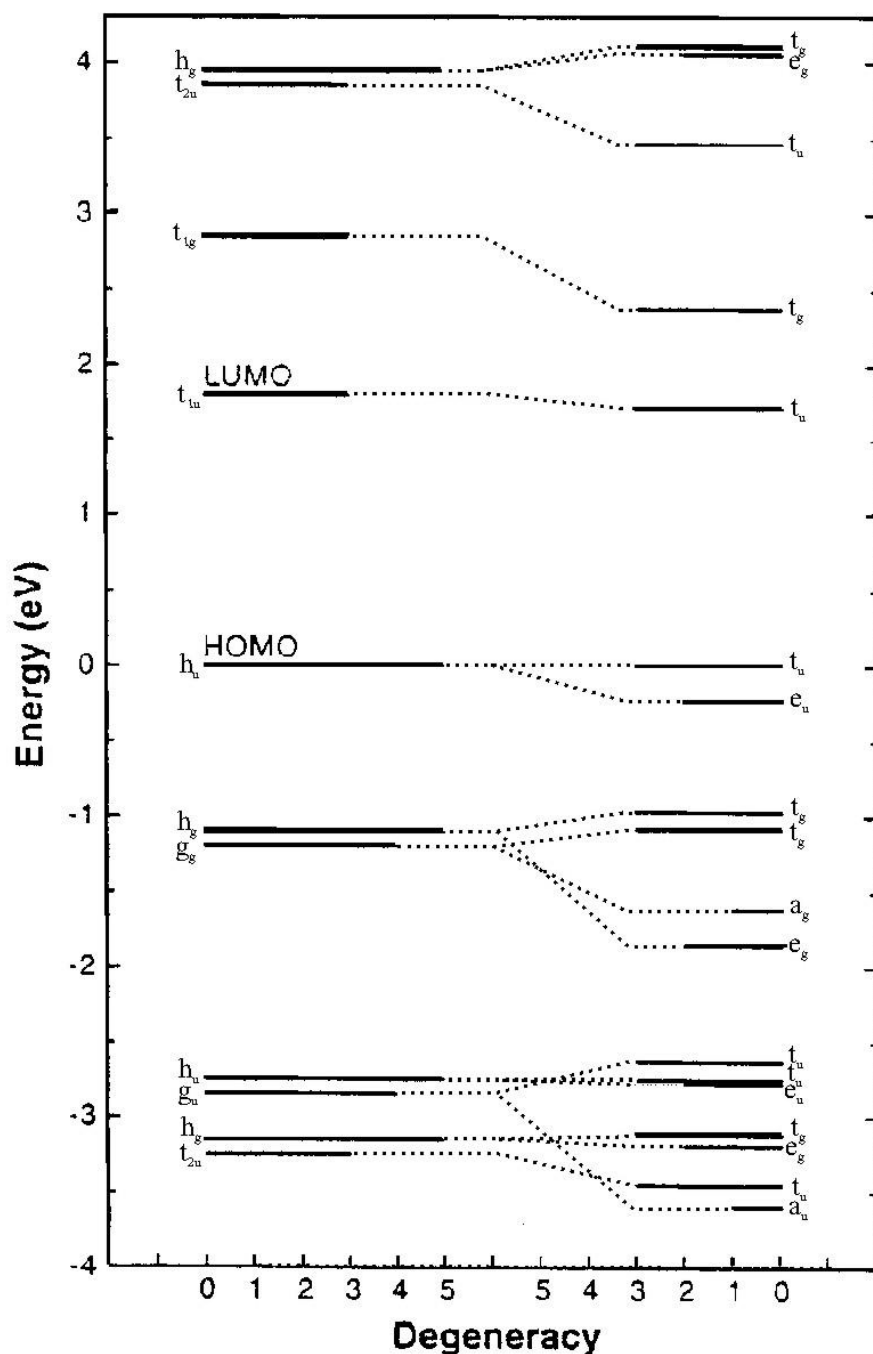


Рис. 14. Сравнение энергетических уровней кластера C_{60} (слева) [73] и кристалла C_{60} (справа) в точке Γ зоны Бриллюэна [77]

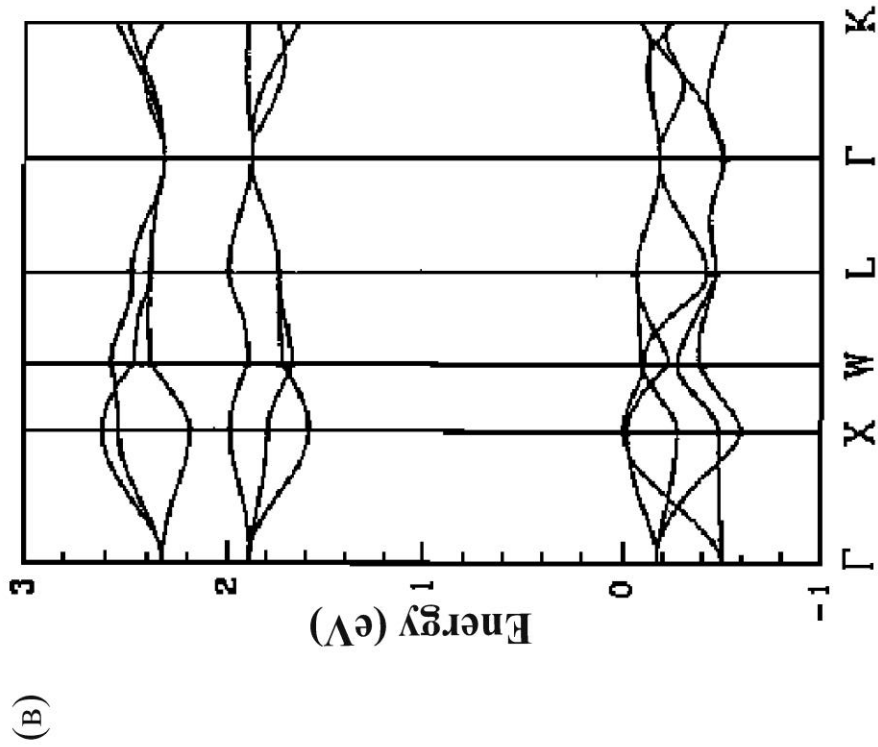
Три зонные структуры, вычисленные в рамках LDA методами локального орбитального псевдопотенциала [71], псевдопотенциала плоских волн [77] и молекулярно-динамической сильной связи [72], относятся к ориентационно упорядоченной фазе с решеткой ГЦК типа. Расчеты показывают, что твердый C_{60} является полупроводником с прямой щелью 1.2–1.58 эВ в точке X зоны Бриллюэна. Хотя детали зонной дисперсии иногда различны для трех расчетов, все они предсказывают относительно небольшую ширину зон примерно 0.4–0.6 эВ и, в основном, молекулярный характер электронных свойств.

Так как при комнатной температуре молекулы C_{60} в кристаллической решетке свободно вращаются, и даже при низких температурах присутствует некоторая степень ориентационной разупорядоченности, то возникает вопрос о влиянии ориентационного беспорядка на электронные свойства фуллерита. В результате вычислений, учитывающих

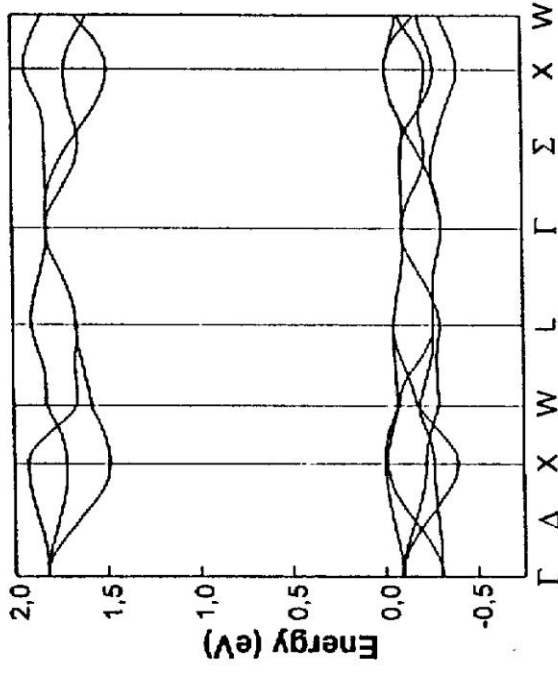
многочастичные эффекты [78, 79], выяснилось, что ориентационный беспорядок сглаживает резкую структуру особенностей плотности состояний, но почти не влияет на край и ширину зон. В работе [78] рассчитана дисперсия в зоне Бриллюэна НОМО (t_{1u}), ЛУМО (t_{1u}) и ЛУМО+1 (t_{1g}) зон энергии ориентационно-упорядоченной фазы C_{60} с решеткой ГЦК типа методом квазичастичного приближения. По сравнению с дисперсией, вычисленной в рамках LDA, полученные зоны растянуты вдоль шкалы энергии и достигают ширин 0.7 – 0.9 эВ (против 0.4 – 0.5 эВ для LDA). При этом величина прямой щели в точке X достигает значения 2.15 эВ, что примерно в два раза больше, чем 1.04 эВ для LDA [78].

На основании зонных расчетов разных работ можно заключить, что самая верхняя узкая (общая ширина 0.4 эВ) валентная зона V_1 фуллерита состоит из пяти подзон (рис. 14, 15, 16^b). Ниже ее в интервалах 1–2 и 2.8–3.8 эВ расположены вторая V_2 и третья V_3 валентные зоны, каждая из которых содержит девять подзон, причем, некоторые из них сильно дисперсны по некоторым направлениям зоны Бриллюэна. Две нижние зоны проводимости C_1, C_2 также узкие ($\Delta E \approx 0.4$ эВ) и имеют триплетное строение. Из-за одинаковой нечетной симметрии зон V_1 и C_1 переходы между ними запрещены; частично этот запрет снимается благодаря экситон-фононному, электрон-фононному взаимодействиям. Самые длинноволновые интенсивные переходы связаны с зонами V_1 и C_2 , за которыми следует ожидать переходы типа $V_2 \rightarrow C_1, V_1 \rightarrow C_3, V_2 \rightarrow C_2, V_3 \rightarrow C_3$. Необходимо подчеркнуть, что в нулевом приближении все занятые (свободные) термы пятикратно (трехкратно) вырождены. Благодаря различным возмущениям в реальных кристаллах это вырождение снимается, термы расщепляются, а зоны имеют весьма сложное тонкое строение.

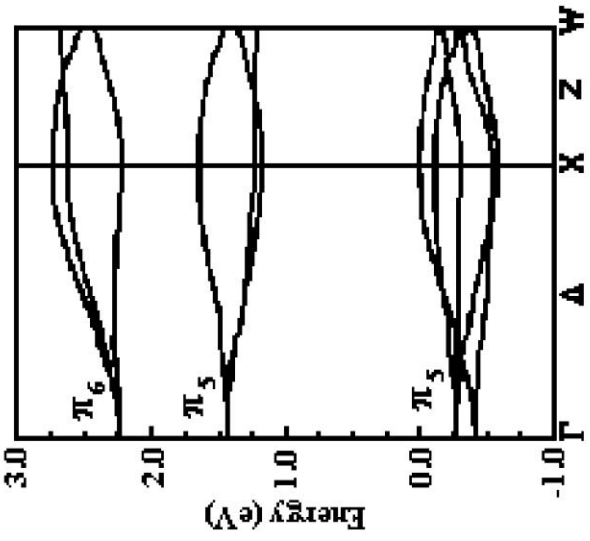
В работе [65] методом линейной комбинации ортогонализированных атомных орбиталей (OLCAO) произведены теоретические расчеты мнимой части диэлектрической проницаемости ГЦК решетки C_{60} вблизи щели (рис. 16^a). Величина E_g составляет 1.34 эВ, что близко к расчетам [72, 77, 85]. Край поглощения расположен при 1.46 эВ, затем наблюдается ступень и семь максимумов, самые интенсивные из них P_1 и P_2 расположены при 1.67 и 1.87 эВ соответственно. Остальные P_0, P_3, P_4, P_5, P_6 – при 1.6, 2.17, 2.03, 1.78 и 1.65 эВ. Максимумы P_2 и P_4 со стороны больших энергий имеют широкую ступень, кроме того со стороны меньших энергий от пика P_2 содержится ступень. Все семь максимумов соотнесены с соответствующими междузонными переходами (рис. 16^b). В области от 2.2 до 10 эВ кривая ε_2 [65] состоит из четырех основных структурных особенностей, каждая из которых богата тонкими структурами (рис. 16^c). Интенсивность основных особенностей уменьшается с ростом энергии и в области свыше 7 эВ близка к нулю. Структуры расположены при 2.7, 4.3, 5.3 и 6.3 эВ и соотносятся с переходами между занятыми и свободными зонами, соответственно, $V_1 \rightarrow C_2$ и $V_2 \rightarrow C_1$; $V_1 \rightarrow C_3$ и $V_2 \rightarrow C_2$; $V_2 \rightarrow C_3$ и $V_1 \rightarrow C_4$; $V_1 \rightarrow C_5$ и $V_2 \rightarrow C_4$. Спектр ε_1 , как и спектр ε_2 , очень богат тонкой структурой.



(b)



(a)



(b)

Рис. 15. Зонная структура ориентационно упорядоченной твердой фазы C_{60} ГЦК типа вдоль направлений высокой симметрии для высшей валентной зоны и двух нижних зон проводимости по данным работ [71] (a), [77] (б), [72] (в)

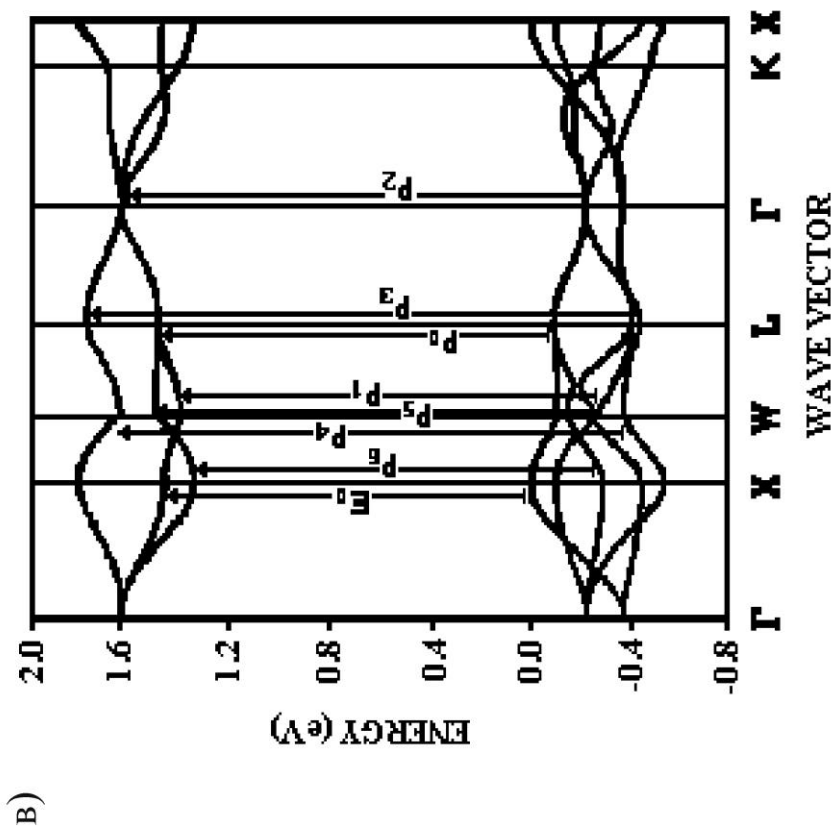
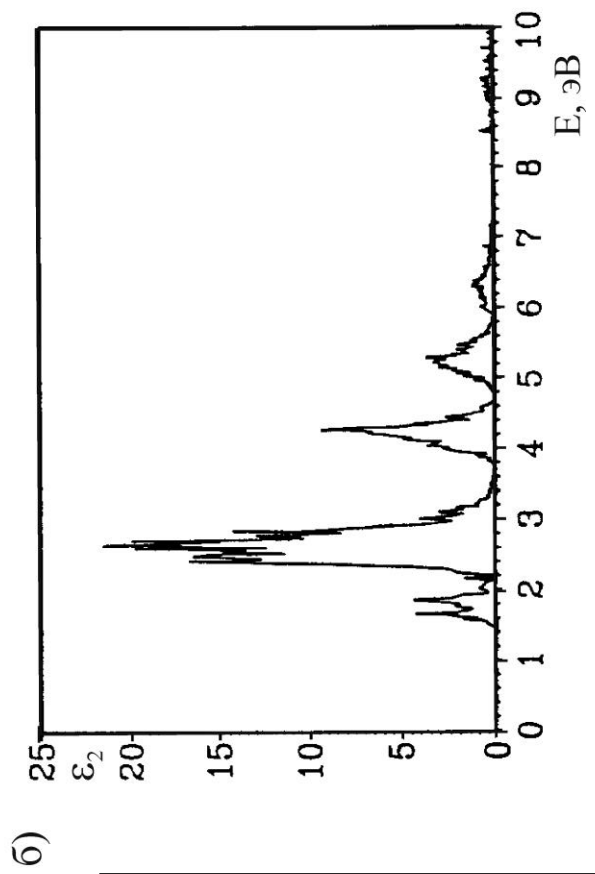
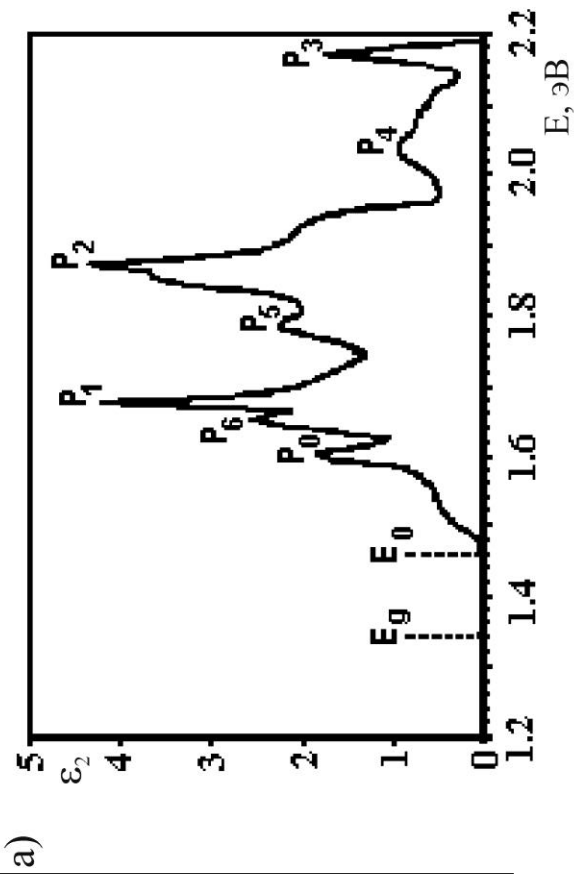


Рис. 16. Теоретический спектр ϵ_2 в области 1.2 - 2.2 эВ (E_0 - край поглощения) (а) и в области 1 - 10 эВ (б), а также зоны и переходы (в) кристалла C_{60} с ГЦК типом решетки, вычисленные методом OLCAO [65]



Известны более поздние расчеты функции ϵ_2 кристалла C_{60} [66] методом эмпирического псевдопотенциала с учетом экситонных эффектов в интервале 0 – 10 эВ, включающие только дипольно-разрешенные переходы (рис. 17). Приведенная кривая содержит один слабый и три интенсивных максимума при $\sim 2.7, 3.5, 4.6, 5.6$ эВ, обусловленные экситонами смешанного типа. Согласно теоретическим расчетам [66] переходы в твердом C_{60} происходят при энергиях $\sim 1.8, 2.8, 3.0, 4.2, 5.3$ эВ, а в обозначениях молекулярных термов – между уровнями $h_u - t_{1u}; h_u - t_{1g}; h_g - t_{1u}; h_u - h_g; g_g, h_g - t_{2u}$ соответственно.

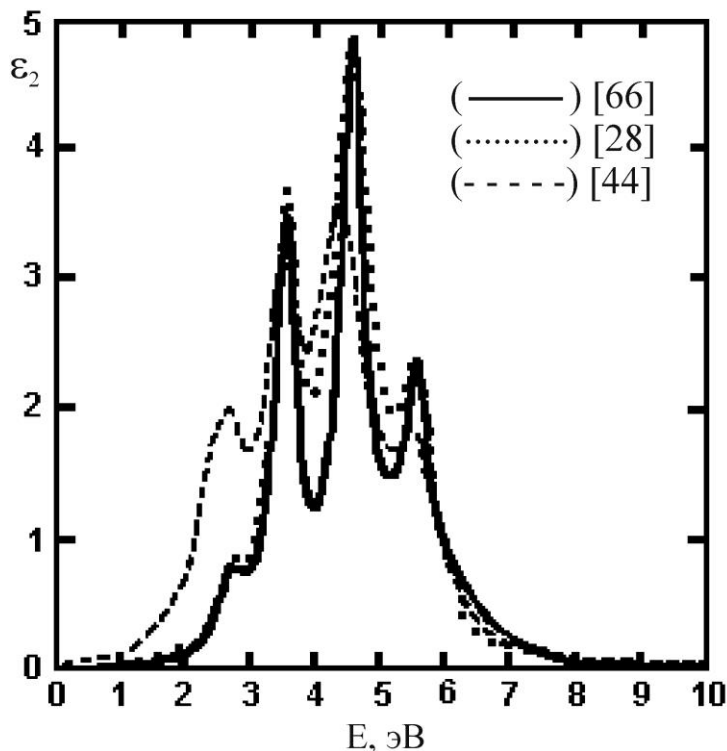


Рис. 17. Теоретический [66] и экспериментальные [28, 44] спектры ϵ_2 кристалла C_{60}

Теоретические спектры поглощения C_{60} рассчитаны в ряде работ [66–70, 76, 80]. Как известно, существует три типа экситонов – это локализованные внутримолекулярные экситоны малого радиуса или экситоны Френкеля (F), нелокализованные экситоны большого радиуса или экситоны Ванье – Мотта и промежуточные, то есть межмолекулярные экситоны с разнесённым зарядом (CT). В [69] рассчитаны спектры молекулы и кристалла C_{60} без учета экситонного эффекта в рамках SSH (Su-Schrieffer-Heeger) модели и спектр кристалла C_{60} с учетом экситонного эффекта в рамках расширенной модели Хаббарда (Hubbard) на основе приближения Хартри – Фока в интервале энергии 0 – 11 эВ. Спектр молекулы состоит из четырех интенсивных (A, B, C, D) и нескольких слабо выраженных особенностей (рис. 18^а). Спектр кристалла без учета экситонных эффектов очень похож на спектр молекулы (рис. 18^б), но кроме четырех интенсивных пиков (A, B, C, D), соответствующих внутримолекулярным переходам, он содержит множество мелких максимумов, происходящих от межмолекулярных, а также из-за частичного разрешения в кристаллах запрещенных внутримолекулярных переходов. В случае учета экситонных эффектов (рис. 18^в) спектр кристалла C_{60} обнаруживает интенсивный пик, обозначенный C1. На рис. 18^б также имеется пик примерно при той же энергии, но много меньшей интенсивности, то есть экситонные эффекты сильно влияют на интенсивность C1, причем межмолекулярные экситонные эффекты играют более важную роль, чем внутримолекулярные [69]. Вычисленная вероятность нахождения электрона и дырки в одной молекуле для пика C1 близка к нулю, а для F1, F2, F3 равна примерно 50 %. Это означает, что F1, F2, F3 являются экситонами Френкеля, а C1 – межмолекулярный CT

экситон. Таким образом, можно предсказать, что экспериментально наблюдаемый максимум поглощения в области 2.5–2.8 эВ обусловлен возникновением экситона СТ типа. Природа экситонов, расположенных при более высоких энергиях точно не установлена. Они относятся к F, либо к СТ типу и формируют структуру экспериментальных спектров кристалла C_{60} . Рассчитанные низкие структуры в области 1.1–2.3 эВ отнесены авторами [69, 70] к F-экситонам.

Качественно близкий результат был получен в расчетах поглощения кластера C_{60} из 4^x молекул методом экситонного конфигурационного взаимодействия [67, 68]. Имеются три особенности в окрестностях 3.5, 4.7 и 5.6 эВ, которые находятся в хорошем согласии с экспериментом по энергетическому положению и интенсивности. Особенность типа плеча при 2.8 эВ относится к экситонам смешанного (СТ и F) типа в отличие от данных [69]. В [76] произведены расчеты спектров поглощения C_{60} на основе приближения Хартри – Фока в рамках SSH модели методом single-CI для трех случаев (рис. 19). Спектр, рассчитанный без учета кулоновского взаимодействия, состоит в основном из пяти узких максимумов, наиболее интенсивный из которых расположен при $1.2t$, где t – параметр, исчисляемый в эВ (рис. 19^a). Учет кулоновского взаимодействия приводит к перераспределению интенсивностей между максимумами: низкоэнергетические пики становятся ниже, а высокоэнергетические, наоборот, увеличиваются (рис. 19^b). Вследствие этого появляется еще 1 пик при $\sim 3.5t$ и небольшой максимум перед $3.3t$. Кроме того, энергии всех пиков сдвигаются в сторону больших энергий примерно на $0.8t$. Третий случай учитывает решеточные флуктуации, вследствие чего происходит изменение относительной интенсивности пиков и их уширение (рис. 19^b). В результате вместо двух первых пиков при энергии $\sim (1.5–2.0)t$ появляется более широкая полоса с особенностью в виде ступени со стороны меньших энергий. То же самое происходит с пиками, расположенными при $\sim 3.4t$, а также со слабыми особенностями в области $3.8t$ и выше. В области $\sim 1.3t$ в спектре кристалла проявляется слабая ступень, которая согласно расчетам [69, 80, 81] относится к экситонам Френкеля. Важность экситонных эффектов в кристаллическом C_{60} подчеркивается в [66]: экситоны носят промежуточный характер между френкелевским и СТ типами, хотя наиболее вероятно возникновение экситонов Френкеля.

В работе [80] предсказана оптическая щель кристаллического C_{60} , равная 2.3 ± 0.1 эВ, а переходы в области 1.5–2 эВ отнесены к F экситонам. В [81] рассчитаны энергии возбуждения наинизших синглетного и триплетного экситонов для кристалла C_{60} , равные 1.58 и 1.30 эВ соответственно. Эти экситоны носят яркий френкелевский характер и их энергии сравнимы с экспериментальными значениями, соответственно равными 1.83 и 1.55 эВ [42]; 1.79 и 1.55 эВ [80].

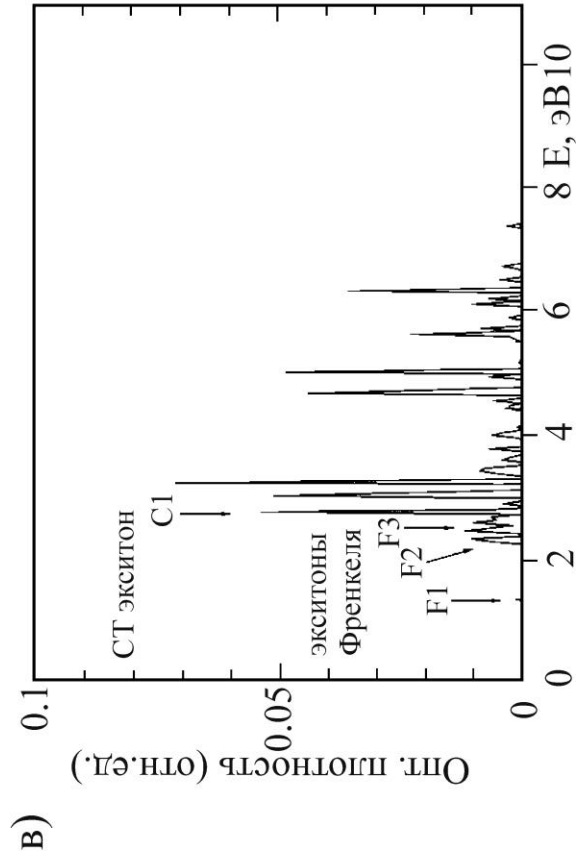
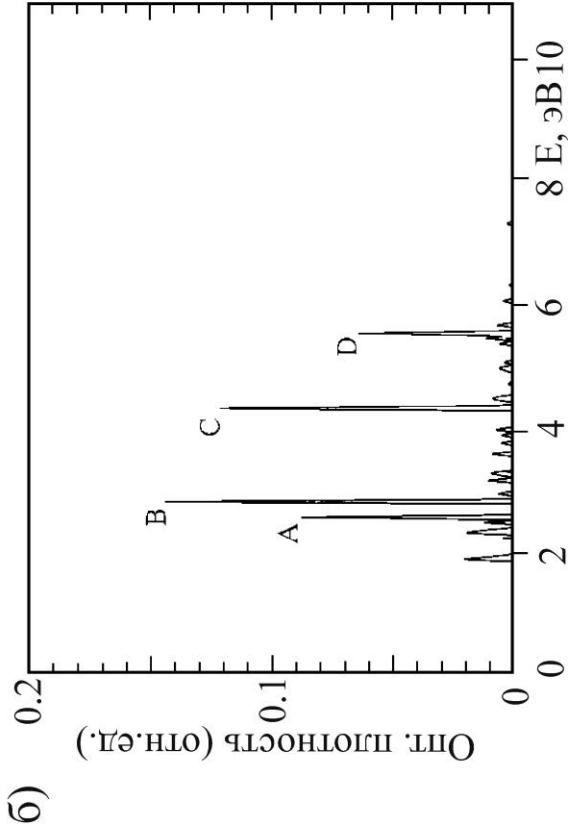
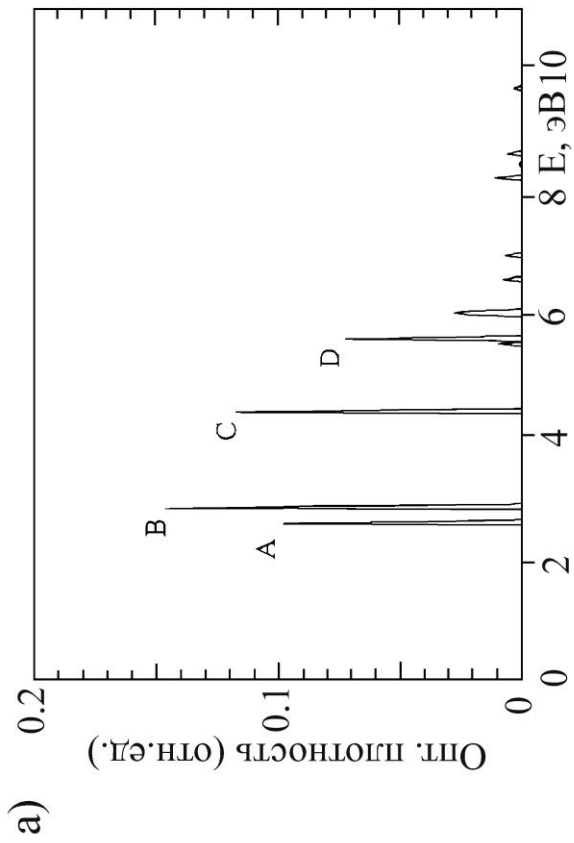


Рис. 18. Спектры поглощения молекулы C_{60} (а); а также кристалла C_{60} без учета (б) и с учетом (в) экситонных эффектов [69]

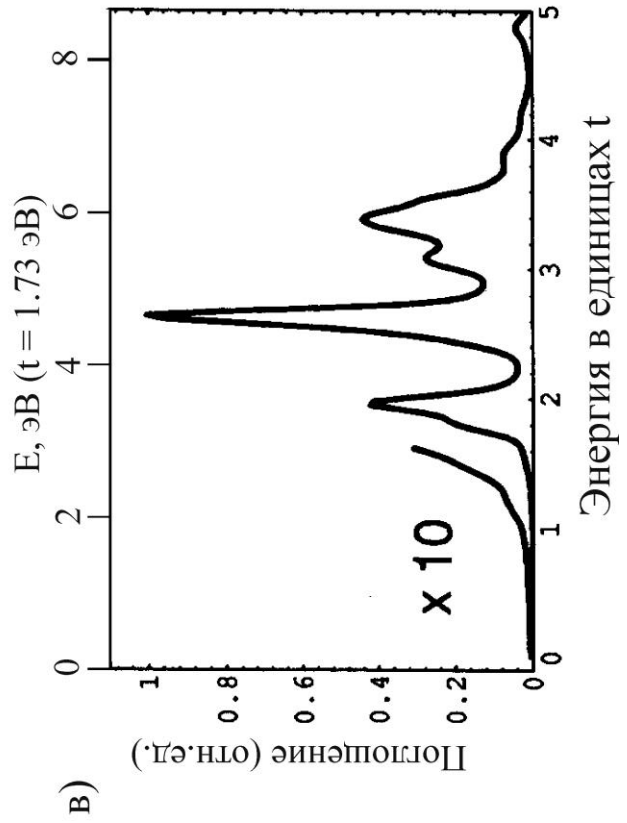
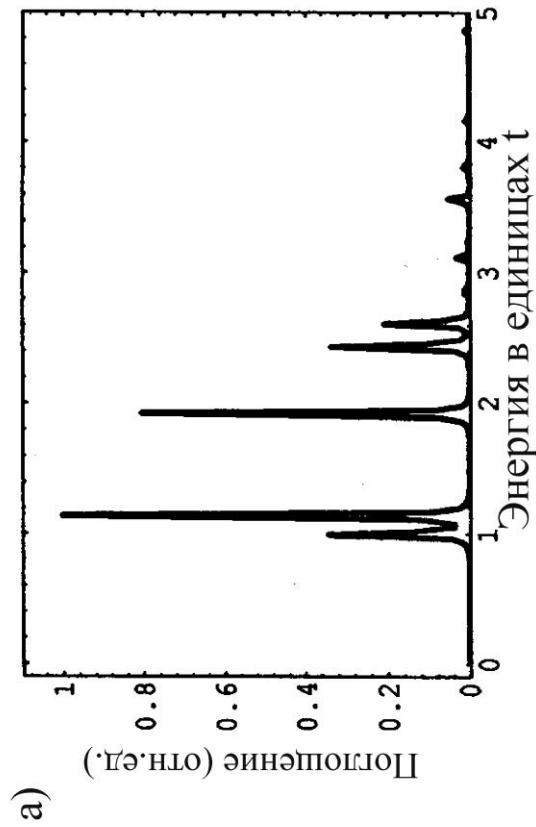
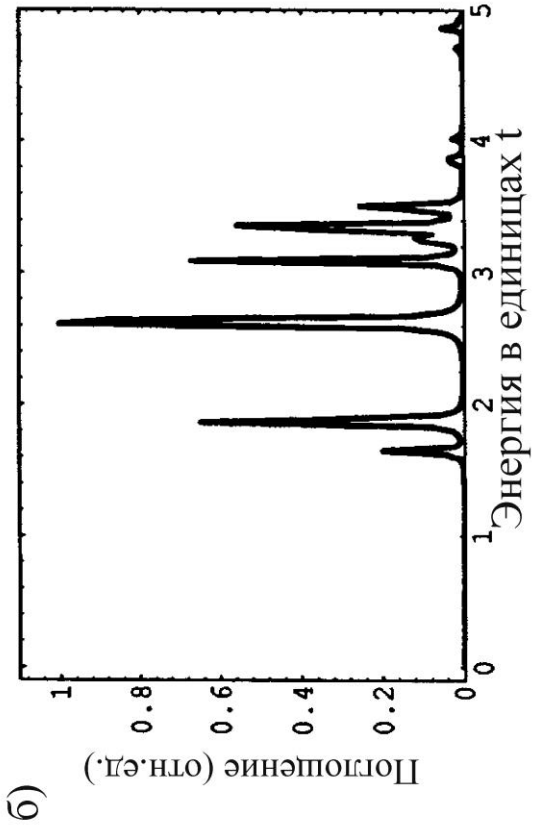


Рис. 19. Спектры поглощения C_{60} , вычисленные методом single-Cl в рамках SSH модели [76]

а) без учета кулоновского взаимодействия;
 б) с учетом кулоновского взаимодействия;
 в) с учетом решеточных флуктуаций

Известен расчетный спектр характеристических потерь энергии электронов для кристалла C_{60} ГЦК-типа в области 0–10 эВ [65]. Функция $-\text{Im}\epsilon^{-1}$ имеет три очень узких интенсивных пика при 3.5, 4.8 и 5.8 эВ, то есть в области, где функция $\epsilon(\omega)$ [65] близка к нулю. Кроме того, при энергии 6.7 эВ расположен широкий пик с тонкой структурой в виде многочисленных узких максимумов. Общая ширина этого пика на его полувысоте примерно равна 0.5 эВ. Такая структура характерна для коллективных возбуждений валентных электронов молекул C_{60} . Если сравнивать экспериментальные спектры характеристических потерь энергии электронов графита и кристалла C_{60} , то можно заметить их сходство, проявляющееся в наличии двух групп особенностей: 1) один для графита и четыре узких максимума для фуллерита в области до 10 эВ, 2) широкая полоса с максимумом в районе 20 эВ для графита и 28 эВ для фуллерита. Поэтому, принято считать, что до 10 эВ в спектрах характеристических потерь фуллерита проявляются только π -плазмоны, а широкая полоса при 28 эВ обусловлена возбуждением π - и σ -плазмонов, когда все 240 π - и σ -электронов валентной оболочки C_{60} совершают коллективные колебания [71].

Для C_{70} и высших фуллеренов имеется ряд работ [76, 82 – 92], посвященных теоретическим исследованиям их оптических и электронных свойств. В работах [85 – 87] методом сильной связи рассчитана схема молекулярных орбиталей кластера C_{70} вблизи уровня Ферми. Уровни НОМО и LUMO дважды вырождены и разделены энергетической щелью, которая по данным различных работ имеет значения 1.7 [85], 1.23 [86] и 1.55 [87]. В работе [85] рассчитана схема энергетических уровней молекулы C_{70} и разрешенные оптические переходы с поляризацией света вдоль короткой (x, y) и длинной (z) осей кластера, анизотропия которых проявляется и в спектрах поглощения.

Квантово-химическим, кластерным и зонным расчетам электронной структуры и спектров поглощения молекул и кристаллов C_{70} посвящен ряд работ [76, 85–88, 92]. Они существенно упрощаются благодаря уникальным свойствам молекул C_{70} и известным особенностям их экспериментальных спектров поглощения: спектры в основном состоят из трех интенсивных слабо перекрывающихся полос, параметры которых (E , Γ , f) сравнительно мало меняются в ряду свободная молекула – C_{70} в растворах – кристалл. Это указывает на то, что, по крайней мере, интенсивные полосы обусловлены экситонами малого радиуса типа френкелевских, обычно характерными для молекулярных кристаллов.

Теоретические спектры поглощения C_{70} рассчитаны в работах [76, 88]. В [76] произведены расчеты спектров поглощения C_{70} для двух поляризаций на основе приближения Хартри – Фока в рамках SSH модели методом single-CI для трех случаев (рис. 20, 21). Спектр для $E \parallel z$, рассчитанный без учета кулоновского взаимодействия, состоит в основном из семи узких максимумов, наиболее интенсивные из которых расположены при $0.9t$ и $2t$, где t – параметр, измеряемый в эВ (рис. 20^а). Учет кулоновского взаимодействия приводит к уменьшению интенсивностей почти всех максимумов. Не изменяется лишь самый высокий пик при $2t$, а интенсивность расположенной справа от него дублетной полосы, наоборот, увеличивается, особенно для ее первой компоненты (рис. 20^в).

Вследствие этого появляется еще один едва заметный пик при $\sim 2.5t$, а небольшой максимум между самым интенсивным пиком и следующей за ним дублетной полосой исчезает. Кроме того, энергии всех пиков сдвигаются в сторону больших энергий примерно на $0.8t$. Спектры поглощения обнаруживают заметную анизотропию для обоих рассмотренных случаев (рис. 20^{а,б} и рис. 20^{в,г}). Спектр для $E \parallel x, y$, рассчитанный без учета кулоновского взаимодействия, состоит из множества узких максимумов, наиболее интенсивные из которых расположены при $0.6t$ и $1.1t$ (рис. 20^б). Учет кулоновского взаимодействия приводит к перераспределению интенсивностей между максимумами: низкоэнергетические пики становятся ниже, а высокоэнергетические, наоборот, увеличиваются (рис. 20^г). Вследствие этого исчезают слабые особенности, располагавшиеся на коротковолновом спаде второй интенсивной полосы при $1.1t$ и полосы при $2t$, и появляется еще один пик при $\sim 2.5t$ и небольшой максимум перед $3.7t$. Кроме того, энергии всех пиков также сдвигаются в сторону больших энергий примерно на $0.8t$.

Очевидно, что эффект анизотропии проявляется в обоих случаях: в модели свободных электронов и с учетом кулоновского взаимодействия. Это означает, что C_{70} анизотропен как в молекулярной, так и в кристаллической фазе. Оптическая щель в обоих случаях больше для $E||z$. Для модели свободных электронов она равна 1.26 эВ для $E||z$ и 1.08 для $E\perp z$. При учете кулоновского взаимодействия величина щели равна 2.09 ($E||z$) и 1.9 эВ ($E\perp z$).

На рис. 21^a представлено усредненное по всем поляризациям поглощение. После усреднения произведен расчет поглощения с учетом решеточных флуктуаций, вследствие чего происходит изменение относительной интенсивности пиков и их уширение (рис. 21^b). В результате вместо дублетных структур при 1t и 1.4t появляются более широкие одиночные максимумы поглощения. Триpletная полоса при $\sim 1.8t$ преобразуется в дублет с более широкими структурами и меньшей интенсивностью. Пик при 2.1t также уширяется и уменьшается вдвое по интенсивности. То же самое происходит с остальными пиками, которые все вместе образуют широкую сложную полосу с основным максимумом, расположенным при $\sim 2.7t$, то есть там же, где находился самый интенсивный максимум усредненного поглощения. Пики, расположенные в интервале от 2.2t до 3.2t, проявляются в этой полосе в виде небольших максимумов и ступеней, а пик при 3.3t уширяется и частично сливается с широкой полосой из-за близости по энергии, а также образует плавный общий контур с особенностями, располагавшимися выше 3.4t. Таким образом, учет эффектов решеточной флуктуации приводит, как и в случае с C_{60} , к уширению пиков спектров, рассчитанных с учетом кулоновского взаимодействия.

В работе [88] представлен аналогичный теоретический спектр поглощения молекулы C_{70} (рис. 22), при расчете которого были использованы те же параметры, что и при получении спектра поглощения [76] (рис. 21^b), за исключением параметра лоренцевского уширения. В целом оба спектра очень похожи. Разница проявляется в небольшом изменении интенсивности некоторых структур, в результате которого максимумы при $\sim 1.8t$ и $2.7t$ становятся менее острыми.

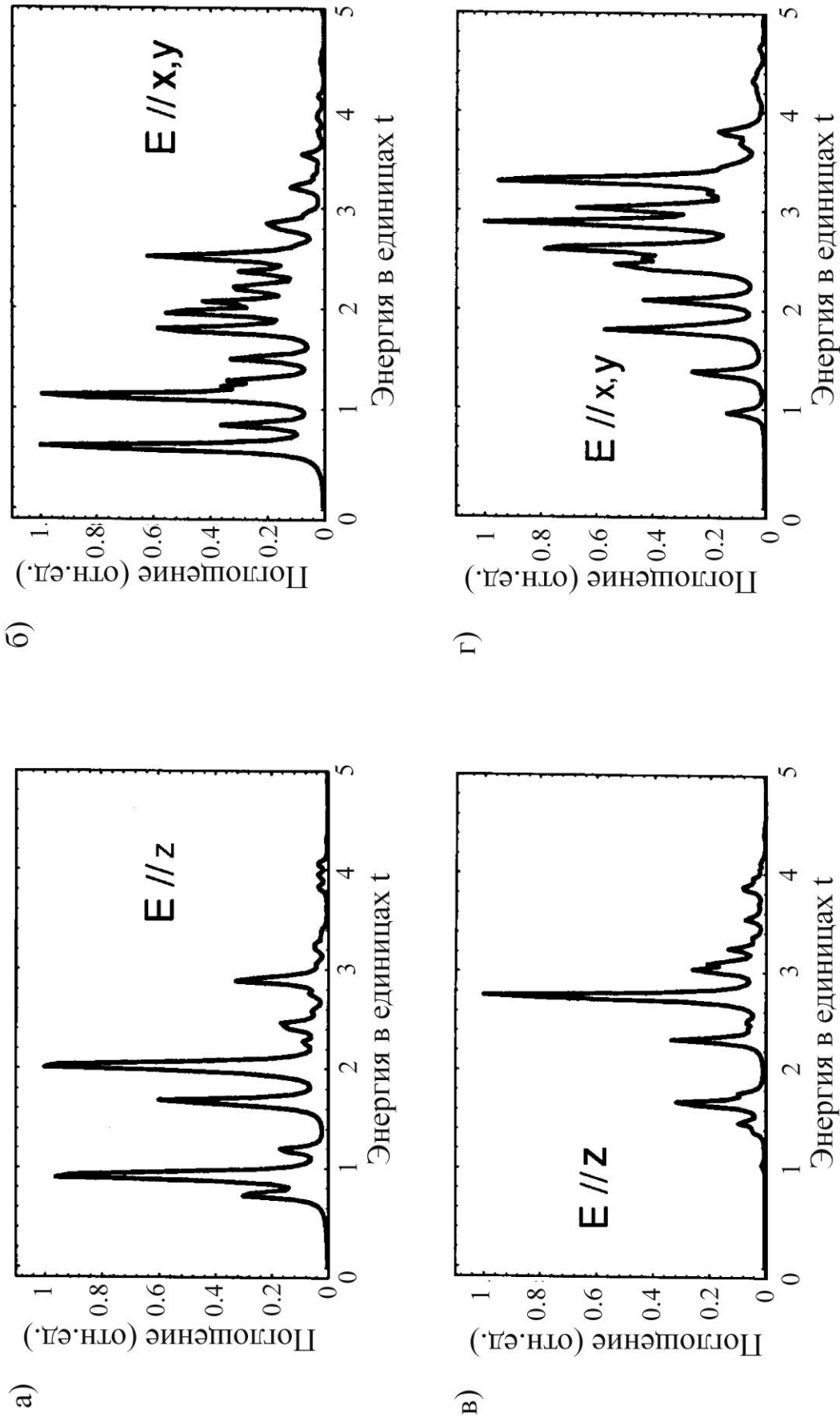


Рис. 20. Теоретические спектры поглощения C_{70} без учета (а, б) и с учетом (в, г) кулоновского взаимодействия для двух поляризаций $E \parallel z$ (а, в) и $E \parallel x, y$ (б, г) [76], где (x, y) - короткие, z - длинная оси молекулы C_{70}

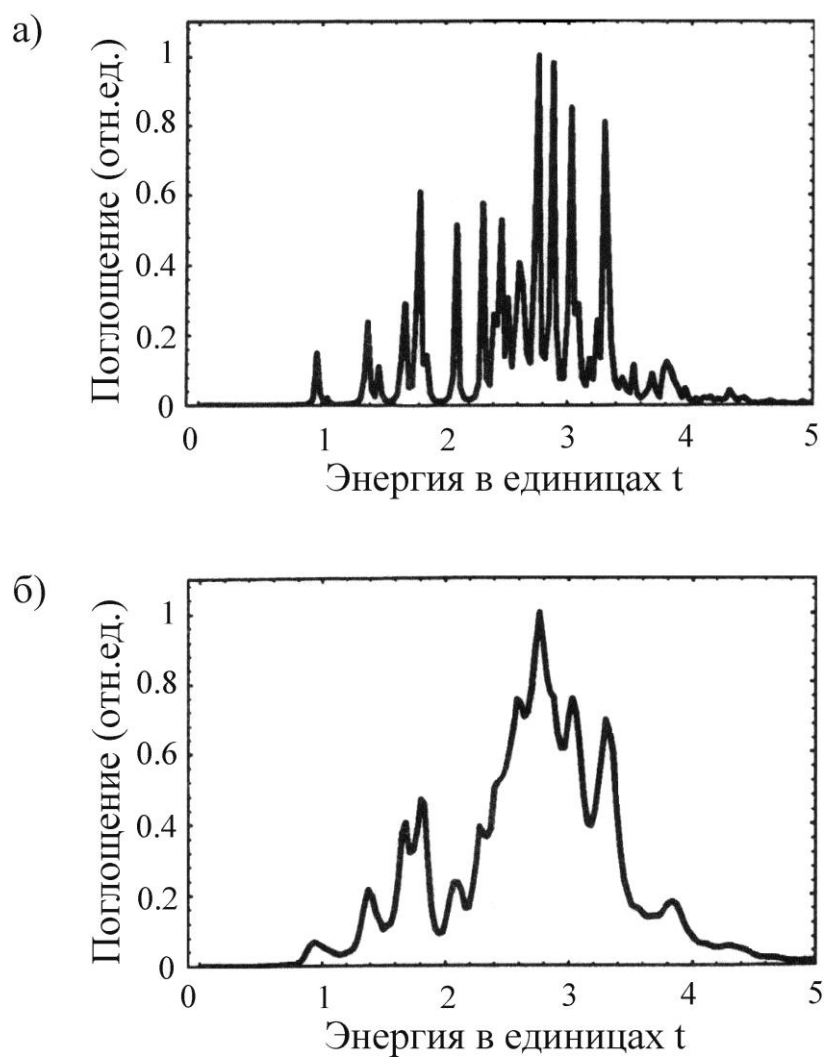


Рис. 21. Теоретические спектры поглощения C_{70} с учетом кулоновского взаимодействия для усредненной поляризации без учета (а) и с учетом решеточных флуктуаций (б) [76]

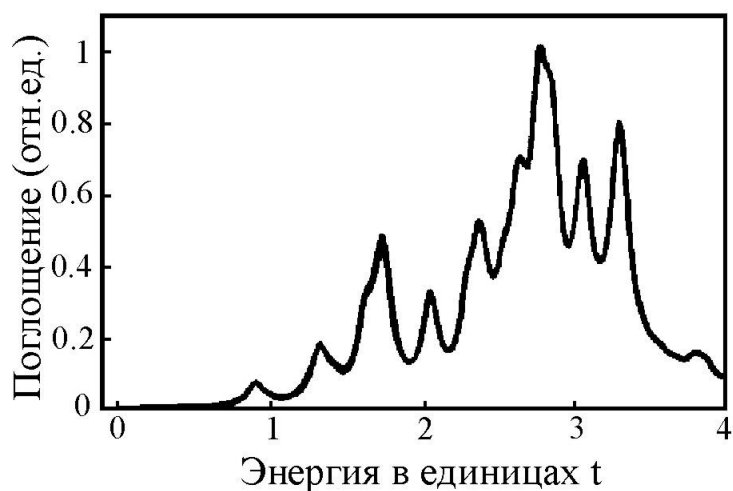


Рис. 22. Теоретический спектр поглощения молекулы C_{70} с D_{5h} симметрией [88]

Известны теоретические расчеты переходов в приближении молекулярных термов a_1' , a_1'' , e_1' , e_1'' для двух поляризаций C_{70} [85] (рис. 23). Из-за одинаковой нечетной симметрии наивысшей занятой и наинизшей свободной молекулярных орбиталей в молекуле C_{70} переходы между ними запрещены для обеих поляризаций – $E \parallel c$, $E \perp c$, где c – короткая ось молекулы; в кристаллах частично этот запрет снимается благодаря экситон-фононному, электрон-фононному взаимодействиям. Самые длинноволновые интенсивные переходы происходят для $E \parallel c$ типа $a_1'' \rightarrow e_1''$ и $e_1'' \rightarrow a_1''$, за которыми следует переходы типа $e_2'' \rightarrow e_1''$, $a_2' \rightarrow e_1'$, $e_2' \rightarrow e_1'$, $e_1' \rightarrow a_1'$. Для $E \perp c$ самые длинноволновые переходы происходят между уровнями a_2' и a_1'' , за которыми следуют переходы типа $e_1' \rightarrow e_1''$, $a_1'' \rightarrow a_1'$, $e_1'' \rightarrow e_1'$ и $e_1' \rightarrow e_1''$ (рис. 23). Необходимо подчеркнуть, что в нулевом приближении занятые и свободные термы могут быть вырождены. Благодаря различным возмущениям в реальных кристаллах это вырождение снимается, термы расщепляются, а зоны имеют сложное тонкое строение.

В работе [88] рассчитаны спектры поглощения фуллеритов C_{76} , C_{78} , C_{84} методом конфигурационного взаимодействия в приближении Хартри – Фока. Ширины оптической щели приведены следующие: 1.7 эВ [88] (C_{70}), 1.2 эВ [88] и 1.116 [89] ($D_2 - C_{76}$), 0.9 – 1.1 эВ [88] (C_{78}), 1.3 эВ [88] и 1.053 эВ [89] ($D_{2d} - C_{84}$), 0.787 эВ [89] ($D_2 - C_{84}$).

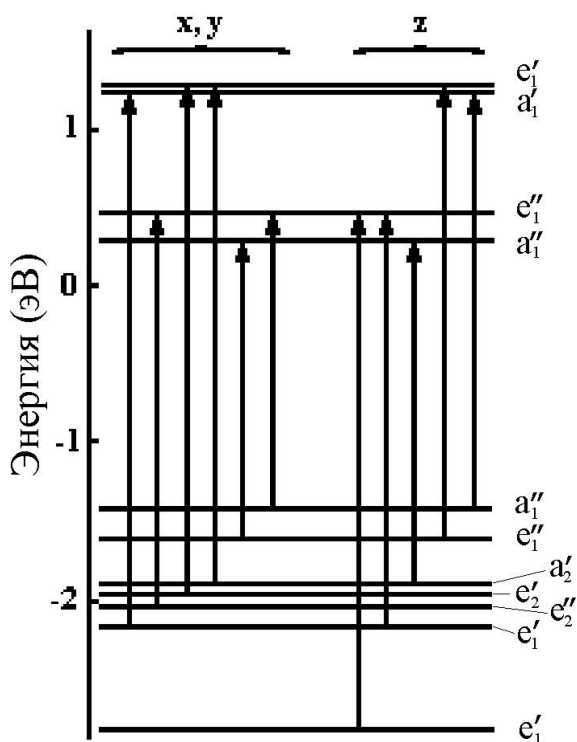


Рис. 23. Схема молекулярных орбиталей молекулы C_{70} и дипольно-разрешенные оптические переходы [85]

Самая длинноволновая особенность спектра поглощения C_{76} находится при $0.8t$ (рис. 24), после нее наблюдается плавный рост кривой до $\sim 1.3t$. При $\sim 1.5t$ и $1.8t$ расположены два максимума примерно одинаковой интенсивности. Затем при $\sim 2t$ имеется небольшой пик, после которого следует широкая сложная структура, состоящая из множества интенсивных сильно перекрывающихся полос. Самые интенсивные максимумы этой структуры находятся при $\sim 2.7t$, $3t$, $3.1t$. Кроме них содержатся максимумы при $\sim 2.3t$, $2.5t$ и ступени при $\sim 2.6t$, $3.4t$, $3.5t$, $3.8t$. Полученный в [88] спектр поглощения молекулы C_{76} , естественно, не учитывает решеточные флуктуации, которые имеют место в кристаллах и обычно заметно уширяют контуры особенностей молекулярных спектров.

Теоретические спектры поглощения двух изомеров C_{78} с C_{2v} симметрией рассчитаны методом сильной связи с учетом кулоновского взаимодействия [88] (рис. 25) заметно отличаются друг от друга и состоят из двух групп особенностей, разделенных минимумом,

расположенным при $\sim 2t$. Самая длинноволновая особенность на обеих кривых находится при $0.8t$, затем продолжается плавный рост кривых до следующего слабого максимума, расположенного при $\sim 1.1t$ и $1.2t$ для кривых 1 и 2 соответственно.

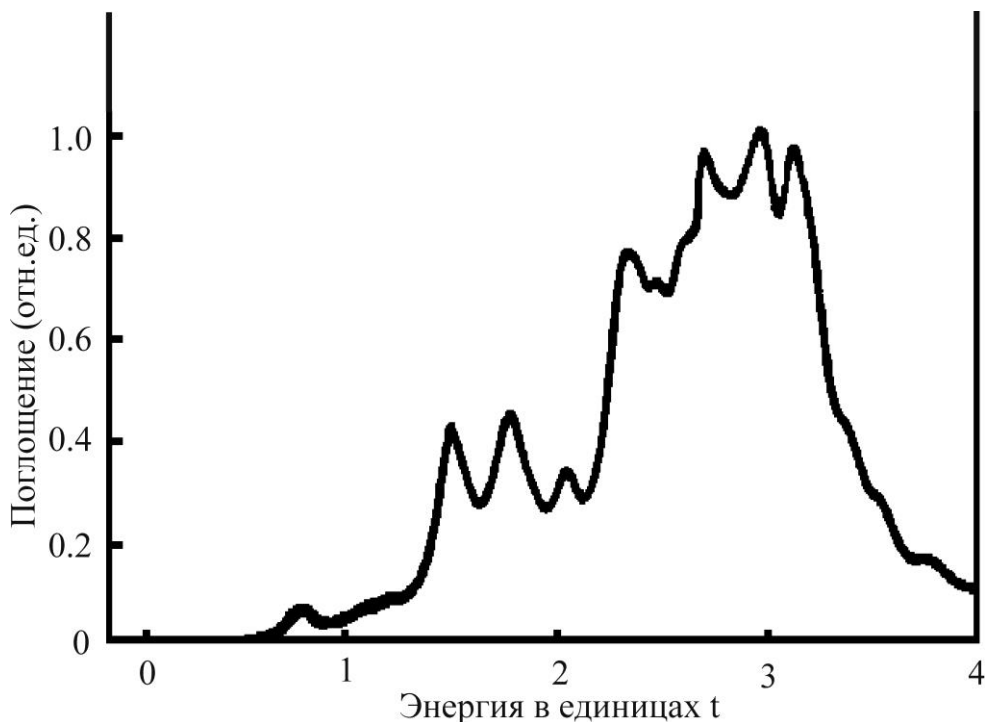


Рис. 24. Теоретический спектр поглощения молекулы C_{76} с D_2 симметрией [88]

При $\sim 1.5t$ и $1.9t$ в спектре 1 расположены два максимума примерно одинаковой интенсивности, которые имеют сопутствующие структуры в виде ступеней. На кривой 2 в том же энергетическом интервале расположен заметно более интенсивный максимум при $\sim 1.6t$ и невысокий пик при $\sim 1.8t$, а также имеется слабая ступень при $\sim 1.4t$. Вторая группа особенностей содержит широкую сложную структуру, состоящую из нескольких интенсивных сильно перекрывающихся полос. При этом на кривой 1 четко выражены три максимума, самый интенсивный из которых расположен при $\sim 2.8t$, а два другие при $\sim 2.3t$ и $3.2t$ примерно в 1.5 раза менее интенсивны. Все они окружены слабыми ступенями. Кривая 2 в том же энергетическом интервале содержит шесть максимумов, два наиболее интенсивные из них расположены при $\sim 2.8t$ и $3.0t$. Остальные пики находятся при $\sim 2.2t$, $2.4t$, $2.6t$, $3.1t$, их интенсивность более низкая и увеличивается с ростом энергии. Затем, примерно при $3.2t$, расположена ступень, после которой интенсивность кривой резко падает. Самыми коротковолновыми особенностями являются две ступени, расположенные при $\sim 3.6t$, $3.8t$. Полученные в [88] спектры поглощения молекулы C_{78} , конечно, не учитывают решеточные флуктуации, которые имеют место в кристаллах и обычно заметно уширяют контуры особенностей молекулярных спектров.

Теоретические спектры поглощения C_{84} для изомеров с симметрией D_2 и D_{2d} рассчитаны в работе [88] методом сильной связи с учетом кулоновского взаимодействия (рис. 26). Самая длинноволновая особенность спектра C_{84} с D_{2d} симметрией расположена при $0.7t$, после нее наблюдается плавный рост кривой и небольшой максимум при $\sim 1.1t$. Затем при $\sim 1.5t$ находится интенсивный пик, после которого при $\sim 1.8t$ имеется еще один небольшой максимум. При $\sim 2.2t$ и $2.9t$ расположены две наиболее интенсивные полосы.

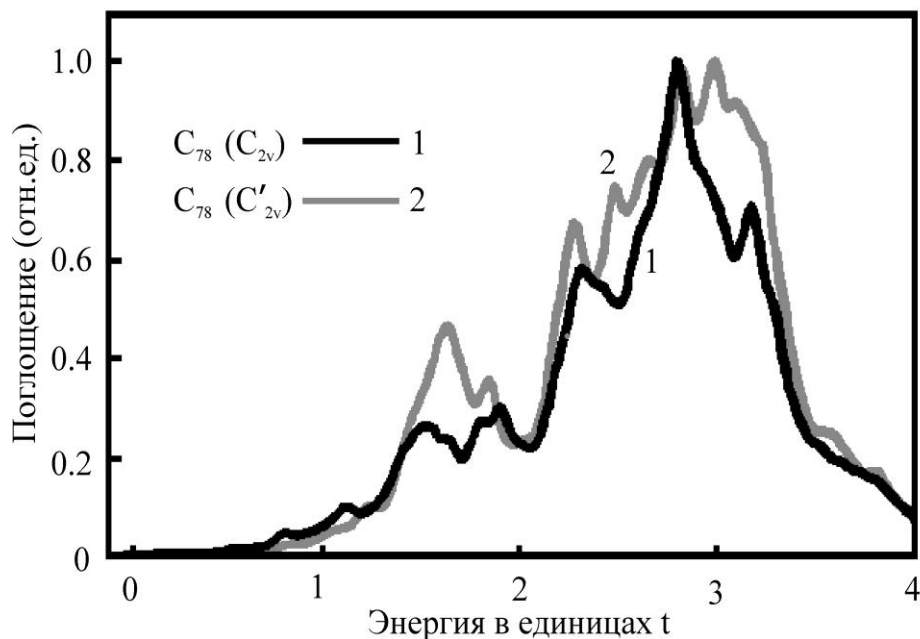


Рис. 25. Теоретические спектры поглощения молекул C_{78} с C_{2v} (1) и C'_{2v} (2) симметрией [88]

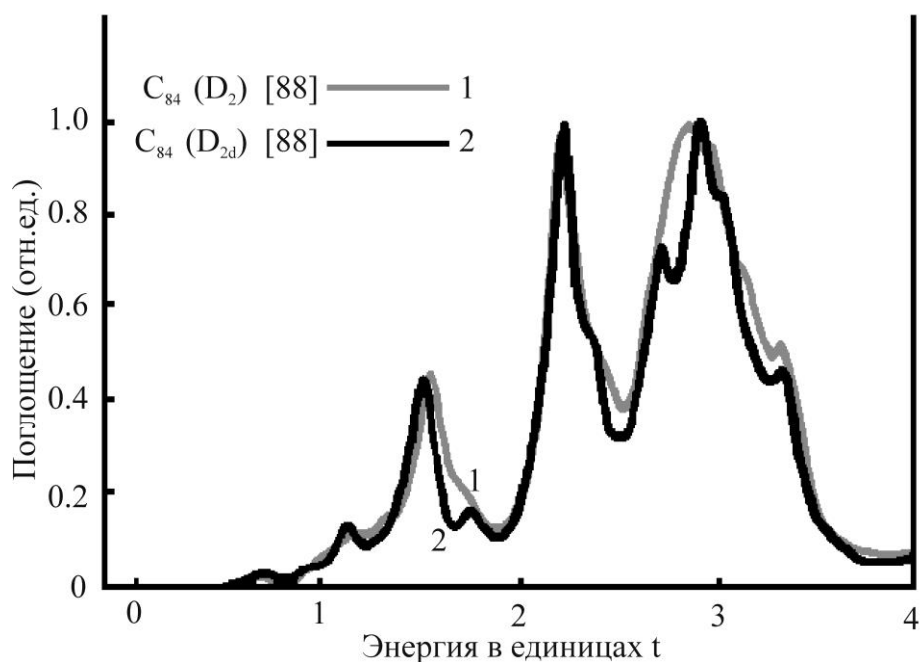


Рис. 26. Теоретические спектры поглощения молекул C_{84} с D_2 (1) и D_{2d} (2) симметрией [88]

На коротковолновом спаде первой полосы имеется ступень при $\sim 2.4t$, а вторая полоса кроме основного содержит еще два сопутствующих максимума, расположенных при $\sim 2.7t$ и $3.4t$ и ступень при $\sim 3t$. Спектр C_{84} с D_2 симметрией более сглажен. Его основные структуры по энергии и интенсивности совпадают с аналогичными особенностями кривой 2, а более слабые, расположенные при $1.1t$, $1.8t$, $2.4t$, $2.7t$, скрыты в интегральном спектре и проявляются в виде ступеней. Полученные в [88] спектры поглощения молекул C_{84} , естественно, не учитывают решеточные флуктуации, которые имеют место в кристаллах и обычно заметно уширяют контуры особенностей молекулярных спектров.

Выводы

Имеется большое количество теоретических работ для фуллерита C_{60} . Для высших фуллеритов их значительно меньше. В расчетах используются разные методы: линейной комбинации атомных орбиталей (LCAO), модель свободных (FEM) и почти свободных электронов (NFEM), квазичастичное приближение, приближение локальной плотности (LDA) и др.

Чаще всего для C_n рассчитываются молекулярные уровни энергии, представленные в терминах молекулярных орбиталей, что затрудняет анализ возможной природы максимумов оптических спектров. Расчеты зонной структуры приводятся лишь для кристаллов C_{60} с решеткой ГЦК типа [71, 72, 77]. Спектр характеристических потерь энергии электронов приводится только в [65] для фуллерита C_{60} . Известны расчеты спектров $\varepsilon_2(E)$ только для C_{60} в двух работах [65, 66] и без учета электронно-дырочного взаимодействия (экситонов), играющего большую роль в формировании оптических свойств фуллеритов. В четырех работах были учтены экситонные эффекты при расчете спектров поглощения для кластера $(C_{60})_4$ [67, 68], конденсированного C_{60} [69, 70]. Это привело к заметному улучшению согласия с экспериментальными данными. К сожалению, для высших фуллеритов таких расчетов произведено не было. Рассчитанные спектры поглощения C_{70} для двух поляризаций предсказывают их анизотропию, как в молекулярной, так и в кристаллической фазе.

Нередко теоретические результаты находятся в противоречии между собой и с экспериментальными данными. Теоретические расчеты зонных промежутков и ширин зон часто не согласуются между собой и сильно зависят от используемого метода расчета. Еще реже теоретические расчеты ширины запрещенной зоны и энергий экситонов совпадают с экспериментальными данными, что связано с большими упрощениями в расчетных моделях и недостаточностью качественных экспериментальных данных, необходимых для подбора подгоночных параметров и проверки расчетных результатов.

Экспериментальные спектры отражения, поглощения, диэлектрической проницаемости и потерь энергии электронов

Хорошо известно, что наиболее прямую и обширную информацию об электронной структуре можно получить, основываясь на спектрах полного комплекса фундаментальных оптических функций [2]: мнимая ε_2 и реальная ε_1 части диэлектрической проницаемости, коэффициенты отражения R и поглощения μ , показатели поглощения k и преломления n , характеристические объемные ($-\text{Im}\varepsilon^{-1}$) и поверхностные ($-\text{Im}(1+\varepsilon)^{-1}$) потери энергии электронов, количество валентных электронов $n_{\text{эф}}(E)$, участвующих в переходах до данной энергии E , фаза отражения θ , электрооптические функции α , β , $R^{-1}dR/dE$, функция $E^2\varepsilon_2$, пропорциональная объединенной плотности состояний при постоянной вероятности переходов и др. Проблема электронного строения в широкой области энергии собственного поглощения весьма сложна и многогранна. В известной степени это и отражается в большом количестве функций, каждая из которых несет свои специфические сведения о той или иной стороне этой проблемы. Знание этих функций открывает широкие возможности для разработки существенно более точных моделей электронной структуры фуллерита и родственных ему материалов.

Экспериментальному исследованию электронной структуры фуллеренов посвящено огромное количество работ [3–63]. Но, к сожалению, в литературе, как правило, приводятся спектры лишь немногих функций из полного комплекса. Обычно это ε_1 , ε_2 и R , реже μ и функции характеристических потерь энергии электронов. Остановимся на их рассмотрении.

Оптические спектры в области прозрачности и длинноволнового края поглощения

Поглощение

Одной из важных характеристик вещества является ширина запрещенной зоны E_g . Поэтому, для ее определения важно знать экспериментальное положение края поглощения. В связи с этим рассмотрим вначале экспериментально полученные спектры поглощения растворов и затем твердых форм кластерного углерода.

В литературе приводятся спектры краевого поглощения растворов C_{60} . Край поглощения C_{60} , растворенного в ячейке твердого полимерного электролита ($LiClO_4$ в THF), расположен при 1.8 эВ [18, 19]. Затем наблюдается пик при ~ 2 эВ. Для раствора C_{60} в гексане спектр краевого поглощения содержит пик при 2.3 эВ и небольшой узкий пик в области 2.0 – 2.1 эВ [9] (рис. 27). Край поглощения расположен приблизительно при 1.8 – 1.9 эВ. По данным других работ край поглощения раствора C_{60} в гексане при комнатной температуре находится при 1.85 эВ [20] и 1.8 эВ [21], а при температуре 2 К – при 1.77 эВ [22]. В [23] приведен спектр поглощения раствора C_{70} в толуоле при температурах 300 и 200 К в области энергии 1.8 – 2.2 эВ. Спектр, полученный при 300 К, состоит из пяти широких полос, что почти совпадает с данными [20] для раствора C_{70} в гексане. С понижением температуры до 200 К полосы сужаются и линейчатая структура спектра проявляется весьма наглядно. По данным [20] край поглощения раствора C_{70} в гексане при комнатной температуре расположен при 1.85 эВ, что близко к значению 1.8 эВ [9].

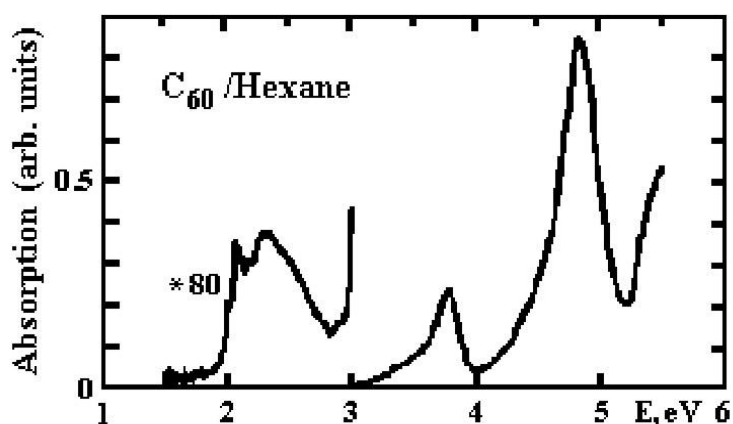


Рис. 27. Спектр поглощения (в отн. ед.) раствора C_{60} в гексане

Край поглощения тонких пленок C_{60} при комнатной температуре находится по данным разных работ в интервале 1.5 – 1.8 эВ: 1.6 эВ [24]; 1.5 эВ [25]; 1.7 эВ [9, 26]; 1.75 эВ [27]; 1.8 эВ [28, 29]. Затем наблюдается слабая полоса с максимумом при 2.3 эВ [9] (рис. 28). Это согласуется с измерениями кратковременного поглощения тонкой пленки C_{60} , толщиной 0.26 мкм [30], в результате которого определены энергии экситонов при 1.88 и 2.3 эВ. В [28] отмечено наличие слабого плеча при энергии 2 эВ. Из эллипсометрических измерений [31] для пленки C_{60} оценен край поглощения при 2.3 эВ. Найденная в [32] оптическая щель 2.2 эВ для пленок C_{60} на 0.1 эВ меньше щели, приведенной в [31]. При этом край поглощения при 1.7 эВ [32] отнесен к возбуждению экситонов Френкеля.

Край поглощения для тонкой пленки C_{70} расположен по грубым оценкам [9] при 1.6 эВ (рис. 29). В работе [33] с помощью эллипсометрических измерений, проведенных на пленках C_{70} , определено значение $E_g = 1.25 \pm 0.50$ эВ (рис. 30).

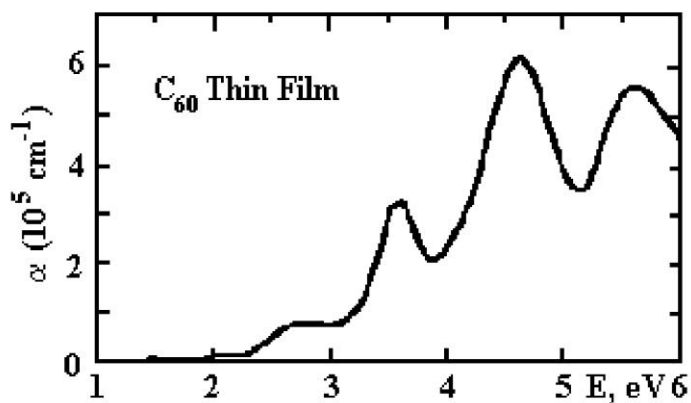


Рис. 28. Спектр поглощения пленки C_{60} [9]

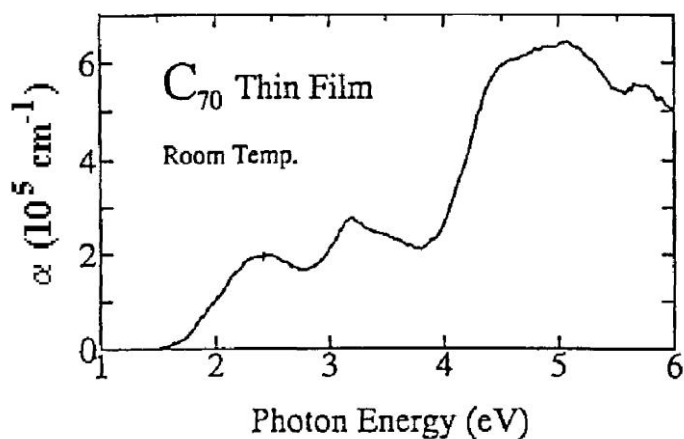


Рис. 29. Спектр поглощения пленки C_{70} [9]

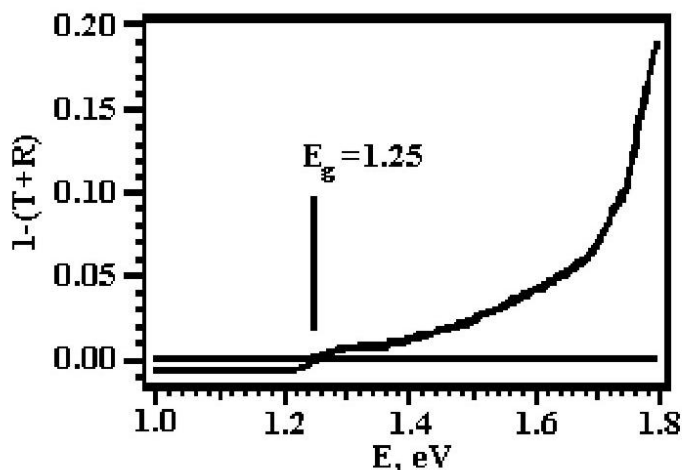


Рис. 30. Краевое поглощение тонкой пленки C_{70} при комнатной температуре [33]

Для монокристаллов C_{60} в литературе имеются следующие данные. В [34] измерены спектры краевого поглощения в области энергии 1.4 – 2.4 эВ для комнатной температуры и температуры 5 К (рис. 31). Низкотемпературное краевое поглощение содержит ряд острых пиков, которые, возможно, связаны с экситонами Френкеля [34]. Это согласуется с четко выраженной тонкой структурой после слабого роста поглощения в краевой области 1.78 – 2.2 эВ [35]. По данным [34] край поглощения для обеих температур наблюдается при 1.7 эВ.

Это отличается от данных [36] для монокристалла C_{60} , где для E_g указаны значения 1.7 при $T = 300$ К и 1.8 при $T = 30$ К, а также от данных [37], где E_g (10 К) равна 1.846 эВ, и [27], где при комнатной температуре край поглощения расположен при 1.63 эВ. Кроме того, авторы [34] не считают, что порог при 1.7 эВ соответствует прямой щели. Ее величина определяется началом роста второй особенности спектра, расположенной вблизи 1.8 эВ. Край при 1.7 эВ в силу его необычной формы и зависимости от температуры относят к электронно-колебательным повторениям запрещенных электронных переходов [34]. Несмотря на различия в данных разных работ, наблюдается одна общая закономерность. Она заключается в том, что край поглощения при низких температурах сдвинут в сторону больших энергий по сравнению с данными для комнатной температуры, как для многих неметаллов.

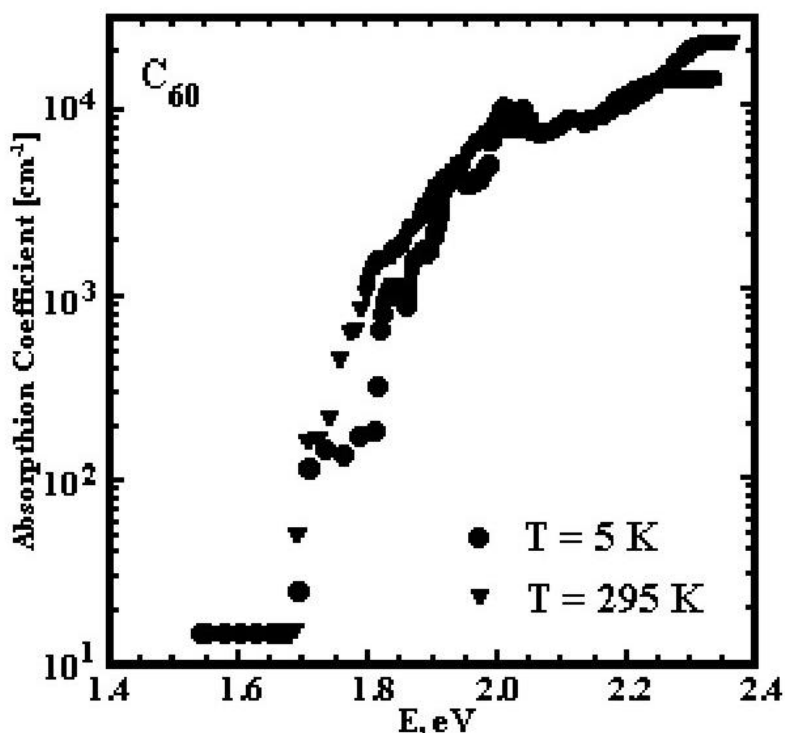


Рис. 31. Спектр краевого поглощения монокристалла C_{60} для двух температур [34]

Полученные в [34] спектры поглощения монокристаллов C_{60} очень близки к спектрам растворов фуллерена. До 1.7 эВ коэффициент поглощения монокристалла C_{60} близок к 10 см⁻¹, затем в интервале 1.7–1.8 эВ не превышает 10^3 см⁻¹, что подтверждает запрещенный характер переходов в этих областях энергии. В интервале 1.8–2.4 эВ коэффициент поглощения μ достигает 10^4 см⁻¹, что характеризует частичное разрешение переходов в кристаллах.

При температуре 300 К в области 1.58–2.4 эВ измерен спектр поглощения кристалла C_{60} , толщиной 2.8 мкм [35]. Тонкая структура слабого краевого поглощения практически не видна, заметна лишь слабая ступень в окрестности 2 эВ. Начало роста поглощения соответствует энергии 1.8 эВ, что не определяет прямую щель по причинам, указанным в [34]. Величина прямой щели, определенная в [35], равна 2.1 эВ.

В работе [38] приведены спектры краевого поглощения ГЦК монокристалла C_{60} и тонкой пленки C_{60} . Определены значения оптической щели, равные 1.63 и 1.75 эВ соответственно. Разницу в значениях авторы объясняют отличием плотности фононных состояний, что является следствием различной степени упорядочения молекул в указанных

образцах твердого C_{60} . Для чистой пленки C_{60} в работе [39] приведено несколько большее значение щели, равное 2,16 эВ.

Расчеты поглощения по экспериментальным данным отражения [40] монокристалла C_{60} указывают на край поглощения при 2.2 эВ.

В [41] измерен спектр поглощения чистого монокристалла C_{60} , линейным размером 2 – 3 мм, при температуре 10 К в энергетическом интервале 1.6–2.1 эВ. Край интенсивного поглощения расположен при 1.82 эВ, ниже которого наблюдается хорошо выраженная структура экситонного характера. Это подтверждается температурной зависимостью поглощения в данной области энергии: в интервале от 5 до 80 К изменения спектров незначительны, при $T > 90$ К наблюдается заметное понижение энергии, соответствующей краю сильного поглощения, но линии слабого поглощения (в области 1.65–1.76 эВ) почти не сдвигаются, а лишь несколько уширяются.

Выводы

Краевое поглощение исследовано во многих работах [18–23 и др.]. По данным разных работ поглощение при комнатной температуре начинается при энергиях: 1.8 – 1.9 эВ для растворов C_{60} и C_{70} в гексане; 1.5 – 1.8 и 1.25 – 1.6 эВ для пленок C_{60} и C_{70} соответственно; 1.63–2.2 эВ для монокристалла C_{60} .

При этом прямая щель фуллерита C_{60} расположена, как правило, правее начала роста поглощения и по данным разных работ находится в интервале 2.16 – 2.3 эВ для пленок и 1.8–2.1 эВ для монокристаллов C_{60} .

В [30] определены энергии экситонов пленок C_{60} при 1.88 и 2.3 эВ, таким образом, краевое поглощение фуллерита C_{60} имеет экситонную природу.

Измерения поглощения при низких температурах показывают, что край поглощения сдвигается в сторону больших энергий примерно на 0.1–0.2 эВ.

Диэлектрическая проницаемость

В ряде работ представлены функции диэлектрической проницаемости пленок и монокристаллов C_{60} [13, 29, 42–46]. Основные особенности спектра ε_2 пленки C_{60} в области края собственного поглощения по наиболее достоверным данным [43] – это слабая полоса при 2.05 эВ и ступенька при 2.5 эВ. Кривая ε_1 достигает максимума при 2.4 эВ. По данным [14] функция ε_2 тонкой пленки C_{60} в области края длинноволнового поглощения имеет максимум при 2.3 эВ. Рост кривых ε_1 и ε_2 тонких пленок C_{60} работы [45] начинается при 1.7 эВ. В работе [46] представлен спектр мнимой части диэлектрической проницаемости, полученный с помощью анализа Крамерса – Кронига из характеристических потерь. Оптическая щель, равная 1.4 эВ предположительно обусловлена возбуждением экситонов между НОМО – LUMO [46]. В [29] для монокристаллической пленки C_{60} определены $E_g = 1.8$ эВ и значение $\varepsilon_1(0)$, равное 3.1.

Из первых [13, 42] эллипсометрических измерений для монокристалла C_{60} при комнатной температуре благодаря хорошему качеству образцов была точно определена оптическая щель, равная 1.72 эВ. Спектр ε_2 в области краевого поглощения содержит слабое широкое плечо между 1.72 и 2.25 эВ (рис. 32) и широкий максимум примерно при 2.7 эВ [13, 42, 43]. В спектре ε_1 имеется очень слабое плечо при ~ 2 эВ и широкий максимум при ~ 2.4 эВ. Рост функции ε_2 начинается примерно при 1.7 эВ.

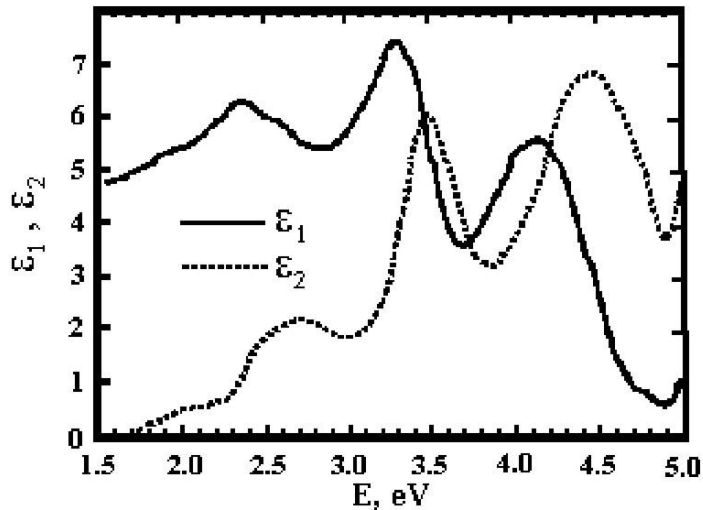


Рис. 32. Диэлектрическая проницаемость монокристалла C_{60} [13]

Для пленок C_{70} известны спектры ε_2 и ε_1 , содержащие особенности в области, близкой к E_g : пик ε_2 при 2.41 эВ величиной примерно 2.1 и пик ε_1 при 2.21 эВ [33] (рис. 33).

Аналогичные им структуры в спектрах диэлектрической проницаемости работы [43] расположены при 2.44 и 2.07 эВ соответственно.

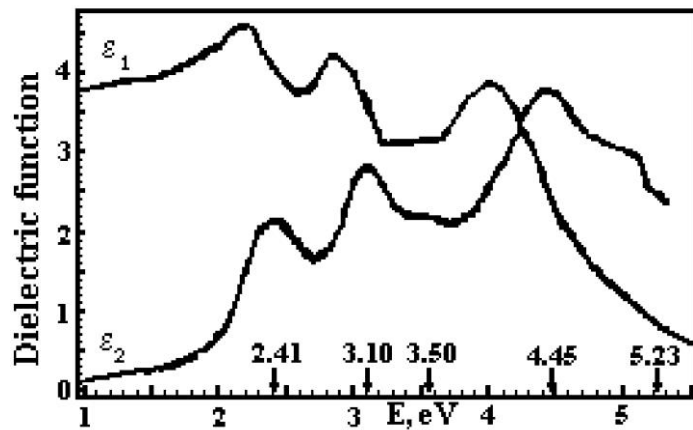


Рис. 33. Спектры диэлектрической проницаемости ε_1 и ε_2 пленки C_{70} [33]

Ширина щели C_{76} равна 1.3 эВ [47], что близко к ее теоретическому значению 1.116 эВ, вычисленному с помощью метода сильной связи в [89]. Значение $\varepsilon_1(0)$, полученное в [47] равно 4.4.

Оптическая щель C_{78} , определенная по краю очень слабого длинноволнового поглощения в [39, 48], равна 0.7 и 0.85 эВ для двух изомеров, отличающихся количеством неэквивалентных атомов (рис. 34). Учитывая возможное влияние несовершенств образцов, можно предположить, что указанное значение щели было занижено и в действительности находится около 1.2 эВ.

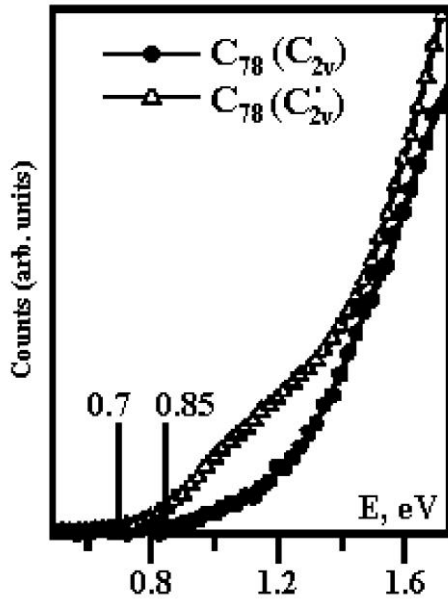


Рис. 34. Краевое поглощение пленки C_{78} [48]

В [50], исходя из спектра ε_2 , определен край поглощения кристалла C_{84} при 1.2 эВ. Это согласуется с данными других работ [51, 52]. Край поглощения отнесен авторами к межзонным НОМО – LUMO переходам [50] (рис. 35). Значение $\varepsilon_1(0) = 4$ по данным [50] и 5–6 по данным работы [16].

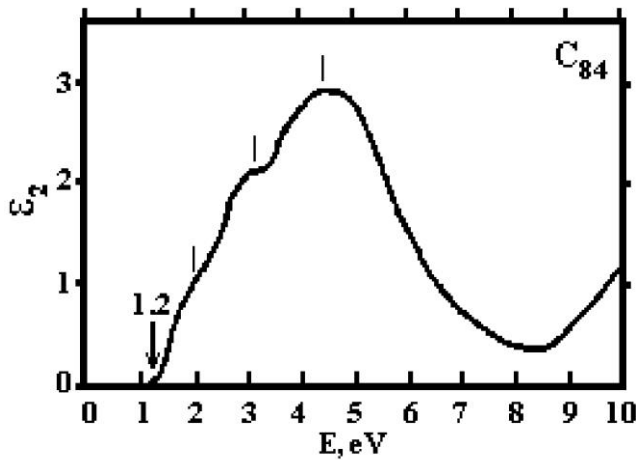


Рис. 35. Спектр мнимой части диэлектрической проницаемости C_{84} [50]

Выводы

В ряде работ представлены функции диэлектрической проницаемости пленок и монокристаллов C_{60} . Основные особенности спектра ε_2 в области края собственного поглощения по наиболее достоверным данным – это слабое плечо в области 1.72 – 2.25 эВ [13] и широкий максимум примерно при 2.7 эВ [13, 42, 43]. Спектр ε_1 в этом энергетическом интервале содержит очень слабое плечо при ≈ 2 эВ и широкий максимум при ≈ 2.4 эВ. Рост функции ε_2 начинается примерно при 1.7 эВ.

Для высших фуллеритов по началу роста функции ε_2 определен край поглощения при 1.3 эВ для C_{76} [47], ≈ 1.2 эВ для C_{78} [39, 48] и C_{84} [50–52].

Характеристические потери

В [53] измерен спектр характеристических потерь энергии электронов пленки C_{60} , который содержит максимум при 1.85 эВ. Эта особенность, по мнению авторов, может соответствовать прямому переходу с потолка валентной зоны на дно зоны проводимости и, таким образом, определять ширину E_g .

Другие функции

С помощью измерения пропускания через монокристалл C_{60} в [36] исследована зависимость E_g от температуры. Результат показан на рис. 36. При температуре 300 К прямая щель составляет 1.7 эВ.

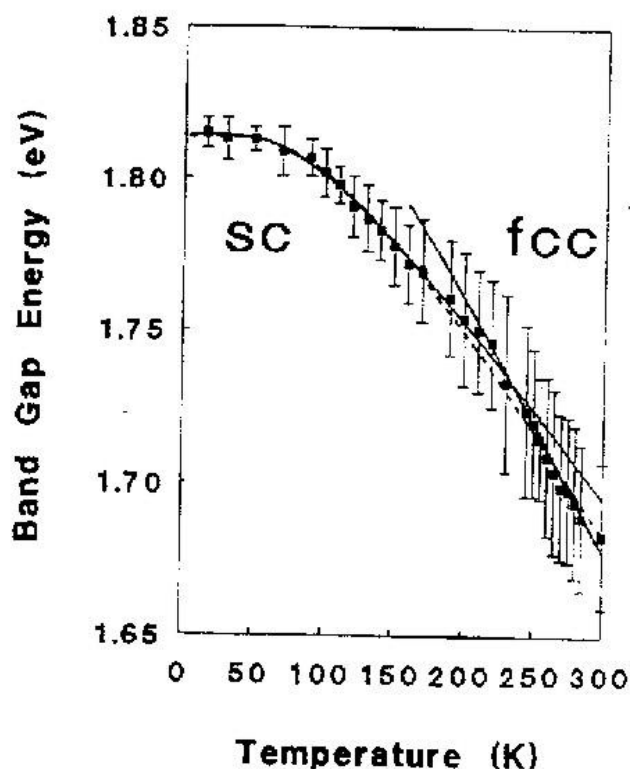


Рис. 36. Зависимость E_g от температуры для монокристалла C_{60} [36]

Оптические спектры в области энергии больше E_g

Поглощение

Спектры оптического поглощения газовой фазы C_{60} в интервале 1.9 – 6.5 эВ при различных температурах (от 923 до 1003 К) были измерены в работе [54]. Они имеют по три пика в окрестностях 3.75, 4.84 и 6.07 эВ для каждой температуры (рис. 37).

Спектры оптического поглощения газовой фазы C_{70} в интервале 1.9 – 6.5 эВ при температурах 953–1003 К был измерен в работе [54]. Спектр, снятый при 953 К, содержит шесть пиков в окрестностях 2.60, 3.30, 3.75, 4.85, 5.38 и 6.02 эВ (рис. 38).

В случае раствора C_{60} в гексане в энергетическом интервале 1.9 – 6.5 эВ имеется слабый при 3.05 эВ, три интенсивных пика при 3.78, 4.84 и 5.90 эВ и плечо при 5.45 эВ [54] (рис. 37). Лишь два из указанных пиков по энергии совпадают с пиками газовой фазы – при 3.78 и 4.84 эВ [54]. Аналогичный спектр, полученный в работе [9], в области 3–6 эВ состоит из трех резких полос (см. рис. 27). При температуре 77 К приведен спектр поглощения раствора C_{60} в толуоле в области 2.2–3.8 эВ [35] (рис. 39). Он содержит слабый узкий пик в интервале 2.2–3.0 эВ, после которого следует интенсивная полоса в области 3.0–3.7 эВ.

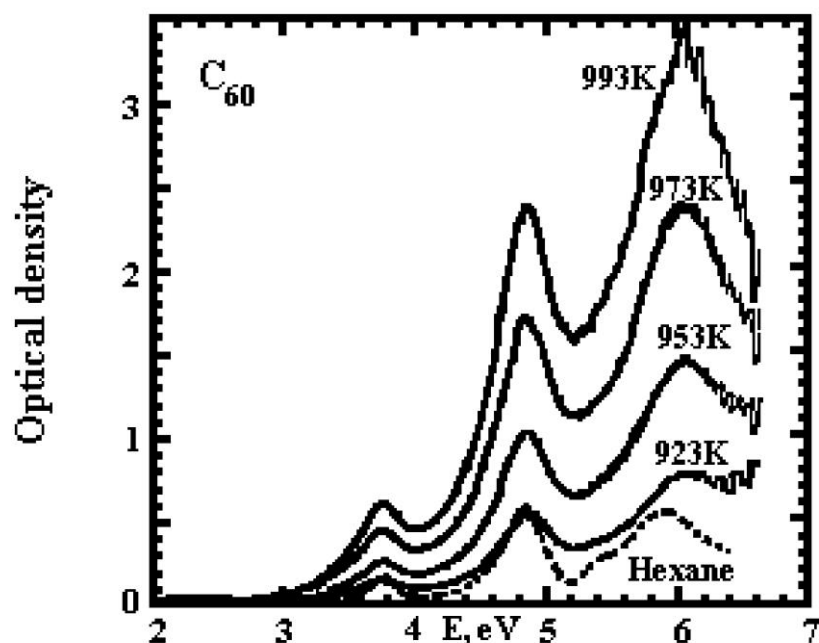


Рис. 37. Спектры оптического поглощения газовой фазы C_{60} [54]

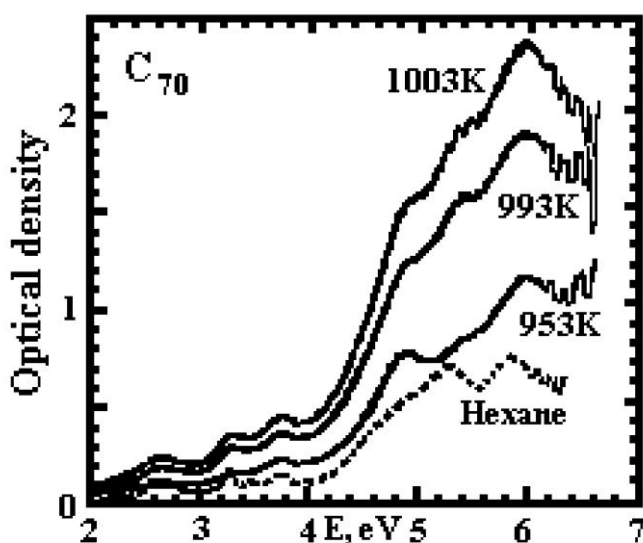


Рис. 38. Спектры оптического поглощения газовой фазы C_{70} [54]

Для раствора C_{70} в декалине имеется спектр поглощения в интервале 2 – 6 эВ [45]. Он содержит широкую полосу при ≈ 2.65 эВ, три пика при ≈ 3.2 , 3.4 и 3.7 эВ и затем две интенсивные структуры с максимумами примерно при 5.2 и 5.8 эВ, что почти совпадает с данными работы [20] для раствора C_{70} в гексане, но различается с данными [9], которые содержат лишь три резкие полосы в указанном интервале. Кривая поглощения раствора C_{70} [45] схожа с аналогичными кривыми для пленок C_{70} , но ее максимумы сдвинуты в сторону больших энергий примерно на 0.2 эВ и соответствующие полосы более узки, что делает спектр поглощения раствора C_{70} более структурным по отношению к спектрам пленок.

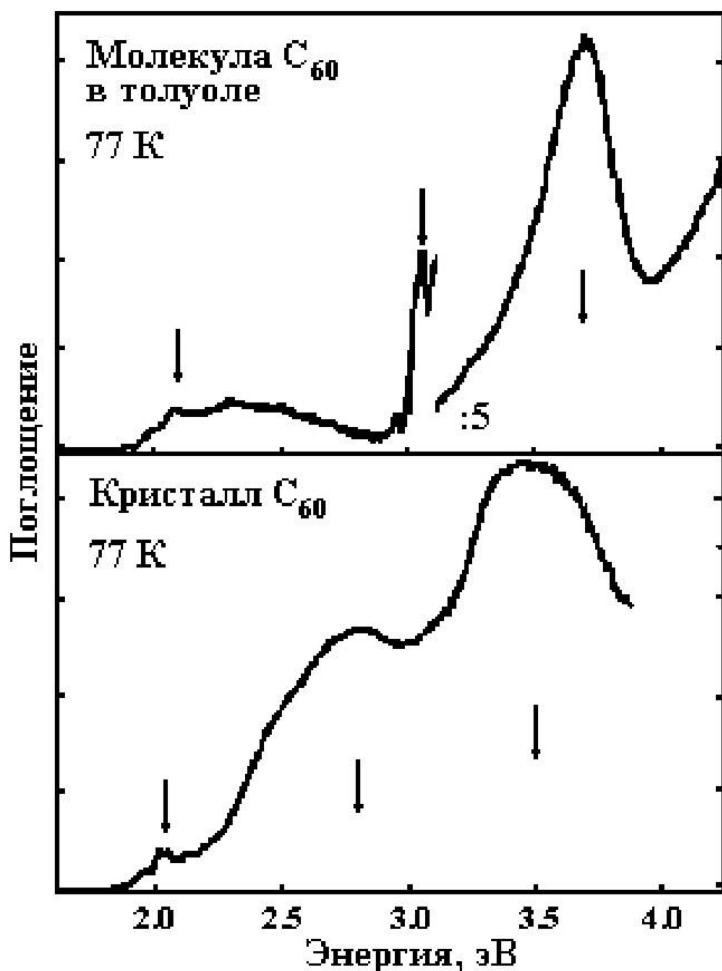


Рис. 39. Спектры поглощения тонких пластин C_{60} и раствора C_{60} в толуоле [35]

В работе [9] приведены спектры поглощения тонких пленок C_{60} для интервала 1–6 эВ (рис. 40). Спектральные особенности пленок C_{60} для $E > 3$ эВ почти идентичны особенностям растворов C_{60} в гексане: они состоят из трех интенсивных узких полос, которые немного уширены в случае пленок. Различия наблюдаются в области края поглощения и в появлении нового пика при 2.8 эВ в твердой форме C_{60} , которого нет в молекулярном состоянии. Спектры поглощения пленок C_{60} по данным других работ [28, 55] в интервале до 6 эВ содержат слабый пик при 2,0 эВ [55], четыре пика при энергиях 2.7, 3.6, 4.7 и 5.5 [55], 5.6 [28] эВ. Используя спектр к, для пленок C_{60} в [31] был вычислен коэффициент поглощения μ со значениями примерно $(0.7, 3.4 \text{ и } 5.5) \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$ в максимумах при 2.75, 3.65 и 4.72 эВ.

В работе [9] приведены спектры поглощения тонкой пленки C_{70} в интервале 1–6 эВ (рис. 40). Для кривых поглощения C_{70} в молекулярной и твердой формах характерно большое сходство. Разница проявляется лишь в уширении пиков пленки во всей области энергии.

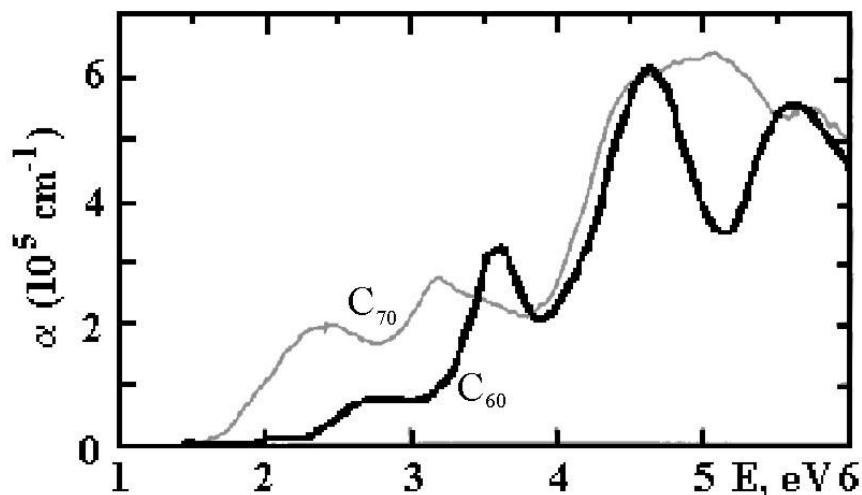


Рис. 40. Спектры поглощения тонких пленок C_{60} и C_{70} при комнатной температуре [9]

В [35] измерены спектры поглощения тонких пластин C_{60} в области энергии 1.7–3.8 эВ при температуре 77 К (см. [рис. 39](#)). Поперечные размеры кристаллов выбирались примерно 100×100 мкм², а толщина менее 1 мкм. Спектр начинается с области слабого краевого поглощения 1.78–2.2 эВ с четко выраженной тонкой структурой. Непосредственно к ней примыкает область более интенсивного поглощения 2.2–3.0 эВ, после чего следует интенсивная полоса в интервале 3.0–3.7 эВ. В целом спектры подобны кривым поглощения растворов C_{60} , хотя максимумы спектра молекулы сдвинуты относительно аналогичных особенностей спектра кристалла в область более высоких энергий примерно на 0.04–0.4 эВ. Кроме того, полоса кристалла в области 3.0–3.7 эВ шире, чем в спектре молекулы, в котором вместо полосы в области 2.2–3.0 эВ наблюдается лишь слабый пик.

В [40] рассчитан коэффициент поглощения μ монокристалла C_{60} по измеренному отражению в области энергии 1.8–4.8 эВ. Поглощение начинает расти после 2.2 эВ и содержит три пика с сильным занижением последнего пика из-за пренебрежения структурами R в области свыше 5 эВ.

Выводы

Известны данные по поглощению для газов, растворов и пленок C_{60} и C_{70} в области до 6 эВ. Характерный спектр поглощения кристаллической фазы C_{60} содержит особенности при энергиях примерно 2.3, 3.6, 4.7 и 5.6 эВ [28], которые идентичны особенностям спектров раствора и газовой фазы C_{60} свыше 3 эВ. Различия наблюдаются в области края поглощения и в появлении нового пика при 2.7 эВ в твердой форме C_{60} , а также в небольшом (от 0.04 до 0.4 эВ) сдвиге спектра молекул в область больших энергий и некотором уширении пиков твердой фазы C_{60} по отношению к особенностям молекул.

Между спектрами поглощения C_{70} в молекулярной и твердой формах наблюдается большое сходство. Разница проявляется лишь в уширении пиков пленок и в небольшом (~ 0.2 эВ) их сдвиге в сторону меньших энергий.

Характерный спектр поглощения C_{70} содержит пять особенностей примерно при 2.4, 3.2, 4.5, 5.1 и 5.7 эВ [9].

Итак, по спектрам поглощения свободных молекул C_n , молекул C_n в различных растворителях и спектрам поглощения и отражения фуллеритов установлено, что индивидуальность электронных свойств молекул C_n в основном сохраняется и в кристалле [5, 12, 31, 35, 37, 41, 59, 61 – 63, 66, 68, 70, 72, 156].

Отражение

Спектр R поликристаллической тонкой пленки C_{60} в области энергии 0.4 – 32 эВ имеет четыре ярко выраженных максимума в области до 6 эВ со значениями $R \sim 0.12 - 0.16$ [14] (рис. 41). В интервале 7 – 13 эВ величина R близка к нулю, затем имеется пик при энергии ~ 13.7 эВ ($R \sim 0.1$), после которого отражение медленно падает до нуля в области 25 – 30 эВ. Очень необычная форма кривой свидетельствует о некорректности результатов [14].

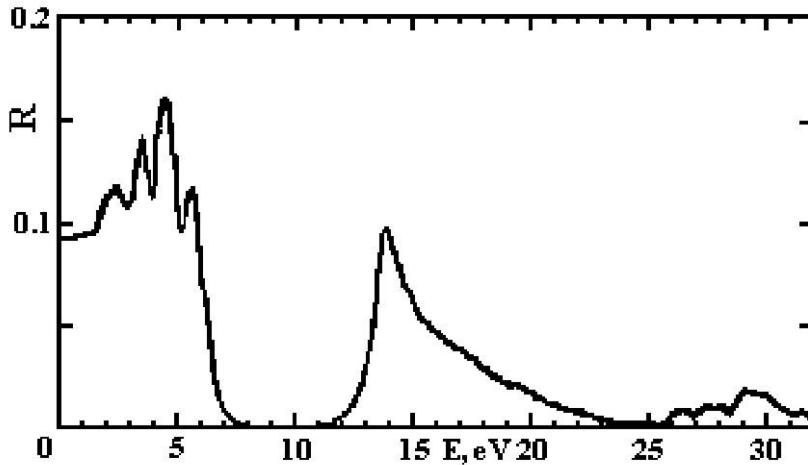


Рис. 41. Спектр отражения пленки C_{60} [14]

В [32] были измерены спектры отражения и пропускания пленок C_{60} толщинами от 0.1 до 0.6 мкм, нанесенных на подложку из LiF, силикона и кварца, в интервале энергии 0.4–6 эВ. Полученные спектры отражения и пропускания для всех типов подложек одинаковы.

Отражение от тонкой пленки C_{60} , измеренное при комнатной температуре в [56] в интервале 2.4 – 6.0 эВ, имеет те же особенности, что и отражение, вычисленное в [44] по известным спектрам диэлектрической проницаемости: одну ступень и три широких интенсивных полосы, но по величине выше примерно на 4 %, хотя на 6 % ниже отражения, также вычисленного в [13].

Спектр R монокристалла C_{60} , измеренный в работе [40] для комнатной температуры в интервале 1.8–4.8 эВ содержит три широких пика при 2.39, 3.34 и 4.55 эВ и очень слабую ступень выше 2.5 эВ (рис. 42). Отражение было произведено от ~ 300 мкм линейных размеров поверхности образца, которые соответствуют монокристаллической структуре ГЦК типа.

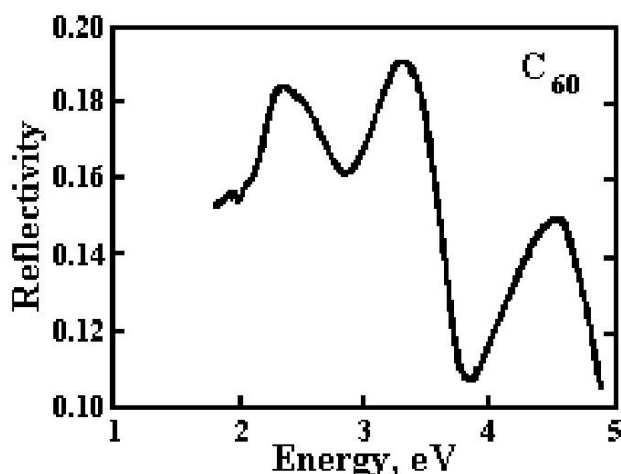


Рис. 42. Спектр отражения монокристалла C₆₀ [40]

В работе [57] представлены спектры отражения толстых монокристаллов C₆₀ и C₇₀ ($V=2 \times 2 \times 1$ мм³), измеренные при помощи синхротронного источника света для комнатной температуры. Спектр отражения C₆₀ измерен от грани (111) в области энергии 0 – 35 эВ (рис. 43). Кривая содержит четыре узких интенсивных максимума в области до 7 эВ. Остальная часть спектра состоит из более слабых и широких структур. Все максимумы отражения расположены в области собственного поглощения.

Спектры отражения толстых монокристаллов C₇₀ измерены в работе [57] от грани (101) в области 1.5–28 эВ для двух поляризаций: $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ и $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$, где \mathbf{c} – короткая ось молекулы C₇₀ (рис. 44). Фуллерит C₇₀ имеет гексагональную плотную упаковку с упорядоченной ориентацией длинной оси молекулы. Спектры отражения проявляют значительную анизотропию в области энергии до 18 эВ в отличие от изотропного монокристалла C₆₀. Это обусловлено присутствием в молекуле C₇₀ пояса из C-C связей промежуточного характера, что делокализует электронные состояния вдоль этого пояса и понижает энергию длинноволновых переходов в направлении, перпендикулярном длинной оси молекулы. В случае $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ кривая отражения содержит три интенсивных и хорошо выраженных максимума, небольшой пик и несколько ступеней в области до 8 эВ, причем самый длинноволновый максимум имеет тонкую триплетную структуру. В остальной области энергии 8–28 эВ содержится ряд гораздо более широких и менее четких ступеней и максимум.

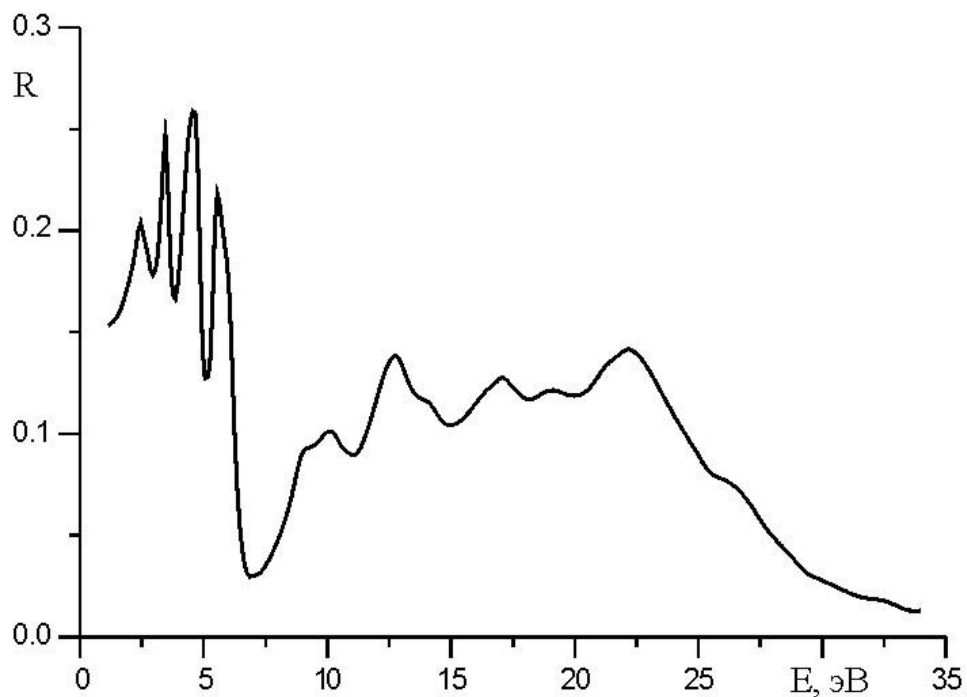


Рис. 43. Спектр отражения монокристалла C_{60} [57]

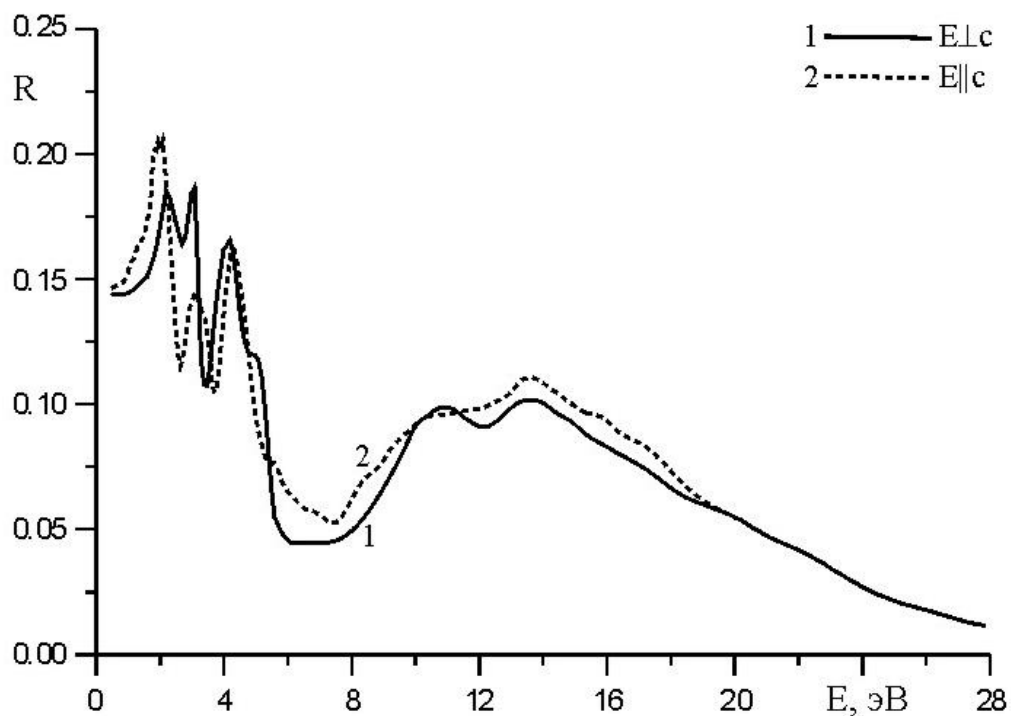


Рис. 44. Спектры отражения монокристалла C_{70} для $E \perp c$ (1) и $E \parallel c$ (2) [57], где c – короткая ось молекулы

В случае $E \perp c$ в области до 8 эВ отражение содержит три хорошо выраженных максимума и ступень, причем первый пик сдвинут в область больших энергий относительно аналогичной особенности другой поляризации на 0.35 эВ, а второй и третий пики сдвинуты в противоположную сторону на 0.05 и 0.1 эВ соответственно. Интенсивность указанных структур также заметно различается для двух поляризаций в этой области энергии. Спектр отражения для $E > 8$ эВ при $E \perp c$ содержит два широких менее четких максимума и несколько плавных ступеней. Длинноволновый край собственного поглощения находится при 1.7 эВ [85]. Поэтому все максимумы отражения расположены в области собственного поглощения.

Выводы

Спектры отражения фуллеритов C_{60} и C_{70} представлены в работах [13, 14, 32, 40, 42, 44, 56, 57]. Характерный спектр отражения C_{60} имеет четыре ярко выраженных пика в области до 6 эВ. Затем, после 7 эВ, наблюдается около восьми менее интенсивных и более широких максимумов и ступеней, расположенных от 8 до 27 эВ. После этого кривая отражения плавно опускается до нуля.

Спектр отражения C_{70} менее структурирован в области от 7 до 30 эВ, чем кривая C_{60} , а до 6 эВ содержит три резких пика [57].

Диэлектрическая проницаемость

Для растворов C_{60} в гексане, гептане и толуене в [56] получены спектры ϵ_2 в интервале 1.9–5.6 эВ. Спектры гексанового и гептанового растворов почти совпадают и содержат два интенсивных широких максимума при 3.8 и 4.8 эВ. Спектр ϵ_2 для раствора C_{60} в толуене несколько отличается от двух других: его первый максимум немного выше и сдвинут в сторону меньших энергий примерно на 0.1 эВ. В целом спектры ϵ_2 твердой и молекулярной форм C_{60} схожи, но первые значительно уширены, менее интенсивны и их максимумы сдвинуты в область меньших энергий примерно на 0.05 – 0.2 эВ (рис. 45).

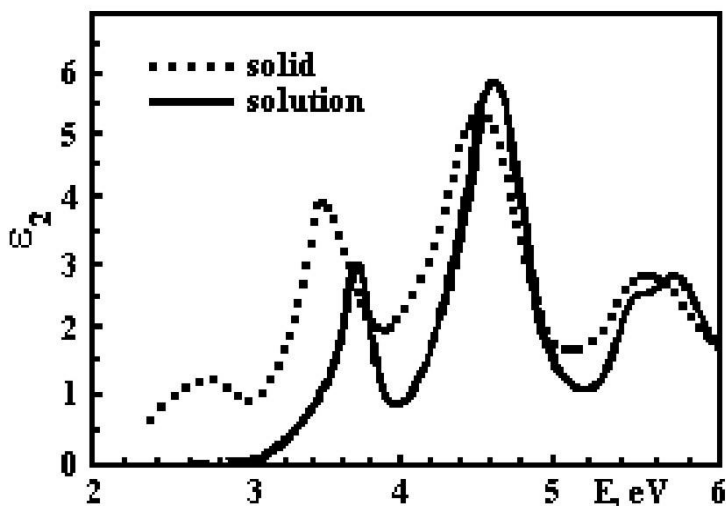


Рис. 45. Спектры ϵ_2 раствора C_{60} в гексане и твердой формы C_{60} [56]

В работе [32] представлены эллипсометрические спектры ϵ_1 , ϵ_2 в области энергии 2.5–5 эВ для пленок C_{60} толщинами 0.1–0.6 мкм, полученными термическим распылением порошков C_{60} на кварцевые подложки при комнатной температуре. Кривая ϵ_2 содержит три широкие интенсивные полосы при ~ 2.8 , 3.5, 4.44 эВ, где достигает значений ~ 1.4 , 2.83, 2.84 соответственно; аналогичные им структуры наблюдаются в спектре ϵ_1 (рис. 46).

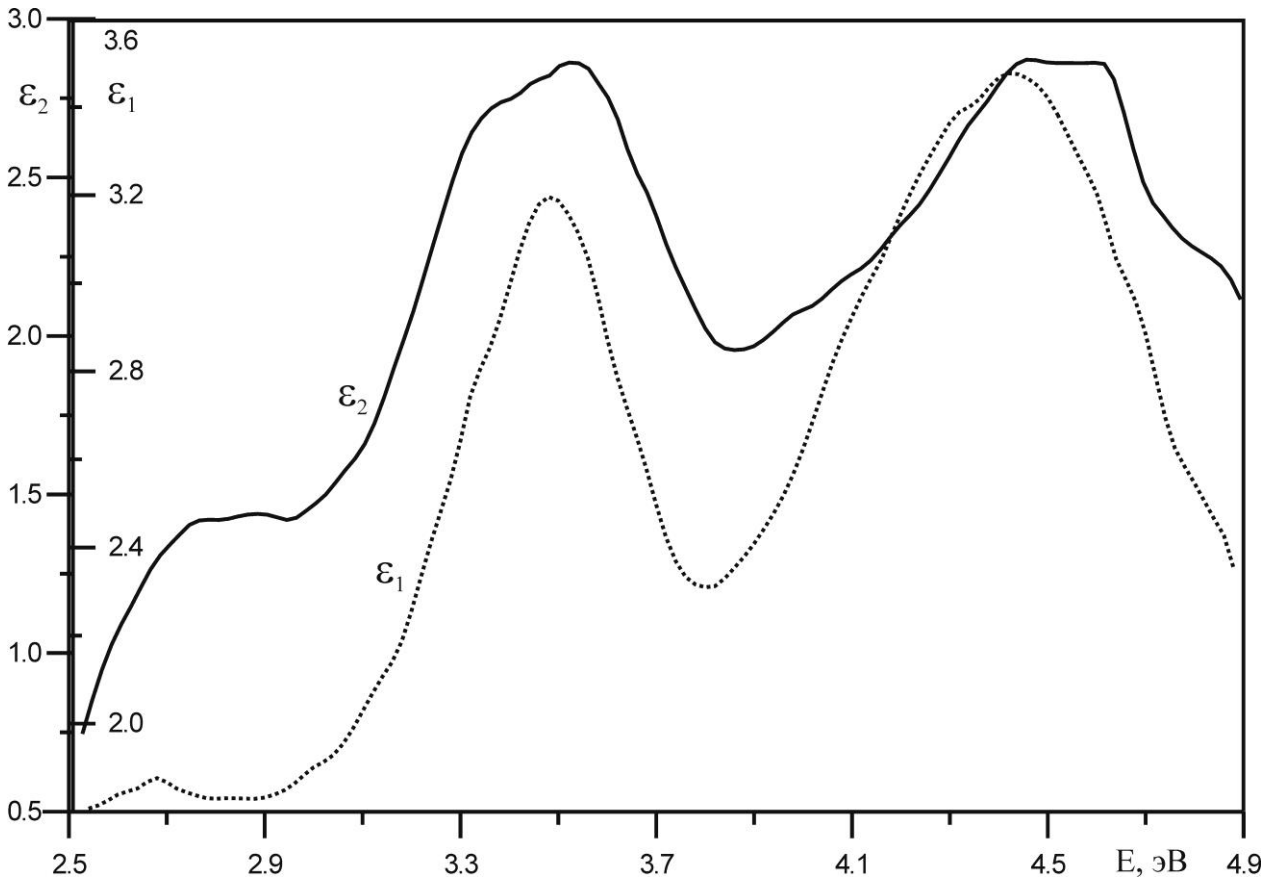


Рис. 46. Экспериментальные спектры диэлектрической проницаемости поликристаллической пленки C_{60} [32]

Спектры ϵ_1 , ϵ_2 тонких поликристаллических пленок C_{60} , рассчитанные по $R(E)$ в области 0.4–32 эВ, совпадают с экспериментально измеренными в интервале 3–5 эВ методом эллипсометрии [14] (рис. 47). Кривая ϵ_2 в интервале 3 – 5 эВ имеет 4 максимума при 2.3, 3.6, 4.5, 5.5 эВ, в области 7 - 13 эВ поглощение отсутствует и $\epsilon_2 = 0$, затем резко растет до 2.2, после чего медленно падает до нуля. Структуры ϵ_2 , полученные в [14], слабее и шире структур ϵ_2 работы [26]. Это объясняется меньшей степенью кристалличности образца [14], что явилось результатом быстрого его выращивания.

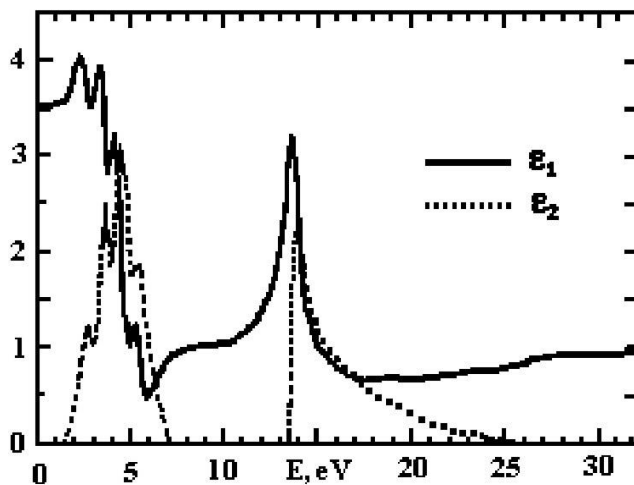


Рис. 47. Спектры диэлектрической проницаемости пленки C_{60} [14], полученные из отражения методом анализа Крамерса-Кронига

В работе [44] получены спектры ϵ_1 , ϵ_2 в области энергии 1.9 – 9.5 эВ для пленок C_{60} , толщиной 1–1.5 мкм. Тонкие пленки фуллерита получены вакуумным термическим распылением порошков C_{60} на кварцевые подложки. Спектры диэлектрической проницаемости в интервале 1.9–6.5 эВ получены простым методом эллипсометрии в вакууме, а в интервале 4–9.5 эВ с помощью синхротронного излучения. Представленные кривые содержат тонкие структурные особенности, которые проявляются в виде небольших пиков и ступеней возле основных полос. Спектр ϵ_2 содержит три широкие интенсивные полосы в области 2–5 эВ, один широкий максимум в области 5–6 эВ и слабовыраженные структуры в области 6 – 9.5 эВ. Основные особенности ϵ_2 находятся при энергиях 2.6, 3.5, 4.4, 5.5 эВ. Аналогичные им структуры наблюдаются в спектре ϵ_1 . Известны спектры ϵ_2 тонких пленок C_{60} (толщинами 93 нм и 3,78 мкм) в области 0–5.4 эВ [45], рассчитанные по спектрам отражения и пропускания. Рост кривых начинается при 1.7 эВ. Имеется три максимума при 2.73, 3.56 и 4.56 эВ, которые по величине и расположению несколько отличаются от эллипсометрических данных [44].

Наиболее точные спектры ϵ_1 и ϵ_2 пленок C_{60} в области 1.5 – 7 эВ рассчитаны в [43] по спектрам отражения и пропускания. Пленки напылены на подложки из флюорита и плавленного кварца при их температуре 393 К. Поскольку со временем поверхность пленки, соприкасающаяся с воздухом, претерпевает изменения, то для расчетов ϵ_1 и ϵ_2 были использованы спектры отражения от задней поверхности пленки, которая не имеет контакта с воздухом и является более ровной. Кривая ϵ_2 пленки C_{60} содержит слабую полосу, ступеньку, четыре максимума, расположенные при ~ 2.05 , 2.5, 2.75, 3.55, 4.50 и 5.50 эВ и достигает значения 4.7. Максимумы кривой ϵ_1 находятся при 2.4, 3.18, 4.1 и 5.3 эВ, т.е. смещены в область меньших энергий относительно максимумов ϵ_2 примерно на 0.3 – 0.4 эВ (рис. 48).

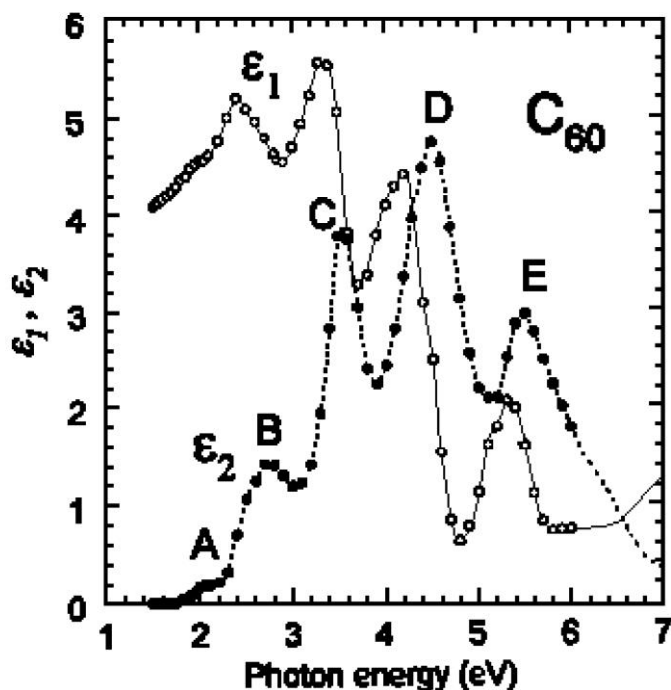


Рис. 48. Спектры диэлектрической проницаемости ϵ_1 и ϵ_2 пленки C_{60} [43]

В работе [56] представлены спектры ϵ_2 тонких пленок фуллерита C_{60} в области энергии 2.4–6.0 эВ, полученные из $R(E)$. Пленки толщинами 0.162–0.612 мкм были выращены эпитаксиальным методом горячей стенки на подложках из слюды. Спектр ϵ_2 в области до 6 эВ содержит четыре широкие интенсивные полосы с максимумами при ~ 2.7 , 3.5, 4.4 и 5.5 эВ. Данные работ [43–45, 56] имеют некоторые расхождения, как по энергии расположения, так и по интенсивности полос. Это свидетельствуют о том, что спектральное

распределение диэлектрической проницаемости пленок фуллерита существенно зависит от технологии их получения и, возможно, от особенностей методик измерения оптических функций этих пленок на воздухе благодаря присоединению из него различных примесей, в первую очередь, кислорода.

Кривые ε_1 , ε_2 пленки C_{60} вычислены из экспериментального спектра характеристических потерь энергии электронов в интервале 0–35 эВ [29]. Кривые состоят из двух групп особенностей – до и свыше 7 эВ. До 7 эВ спектр ε_2 содержит ступень и три резких максимума, а после 7 эВ – широкую полосу с несколькими максимумами, наиболее интенсивный из которых расположен между 12 и 13 эВ. Спектр ε_1 до 7 эВ состоит из слабой ступени и четырех максимумов, а свыше 7 эВ из широкой полосы с основным пиком между 8 и 9 эВ и сопутствующими структурами в виде максимумов и слабых ступеней. Функции ε_1 , ε_2 пленки C_{60} достигают значений примерно 5 и 3.8, которые отличаются от значений 6 и 4.8, полученных в [58] тем же методом в интервале 0–40 эВ (рис. 49).

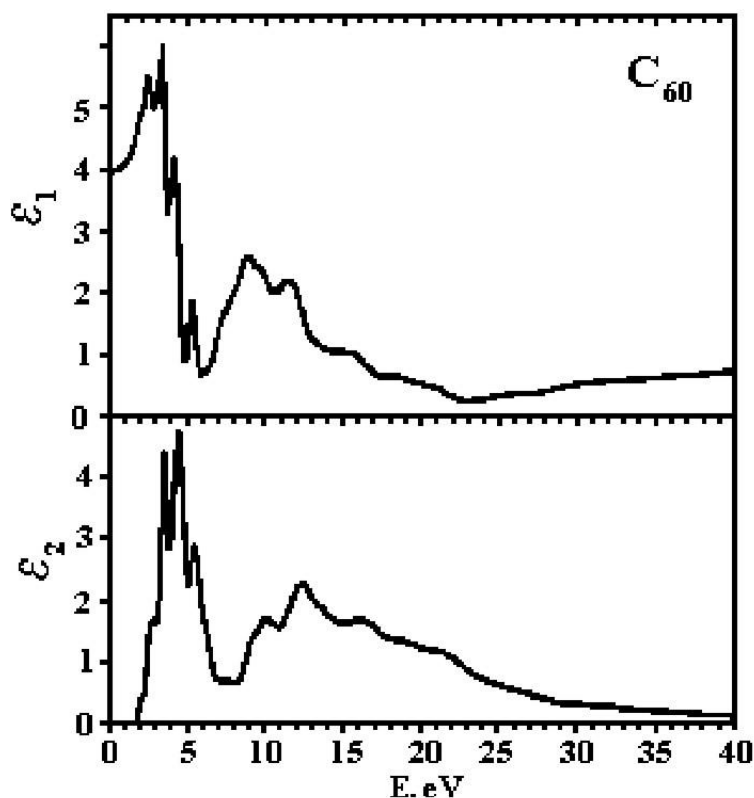


Рис. 49. Функции диэлектрической проницаемости ε_1 и ε_2 пленки C_{60} , полученные из экспериментальной кривой характеристических потерь энергии электронов методом анализа Крамерса – Кронига [58]

Спектры ε_1 , ε_2 пленки C_{70} в интервале 0–40 эВ менее структурны [58], чем функции пленки C_{60} . До 8 эВ в них содержатся по три резких пика и по одной слабой ступени. После 8 эВ имеется по одному широкому максимуму и несколько особенностей в виде ступеней. Кривые достигают значений примерно 5.2 и 3.1 соответственно.

Наиболее точные спектры ε_1 и ε_2 пленок C_{70} в области 1.5–7 эВ рассчитаны в [43] по спектрам отражения и пропускания. Пленки напылены на подложки из флуорита и плавленого кварца при их температуре 393 К. Поскольку со временем поверхность пленки, соприкасающаяся с воздухом, претерпевает изменения, то для расчетов ε_1 и ε_2 были использованы спектры отражения от задней поверхности пленки, которая не имеет контакта с воздухом и является более ровной. Первые три максимума кривой ε_1 сдвинуты в область

меньших энергий относительно максимумов ε_2 примерно на 0.2–0.4 эВ, четвертые особенности для ε_1 и ε_2 совпадают и находятся при энергии ~ 5.6 эВ (рис. 50).

В работе [33] представлены эллипсометрические спектры ε_1 и ε_2 в области энергии 1.5 – 5.3 эВ для пленок C_{70} , толщинами 0.1 – 0.2 мкм, полученными термическим распылением порошков C_{70} на супразил, при комнатной температуре (см. рис. 33). Кривые содержат по три широких интенсивных полосы и по одной слабой ступени. Максимумы ε_1 сдвинуты в сторону меньших энергий по отношению к максимумам ε_2 примерно на 0.2 – 0.4 эВ.

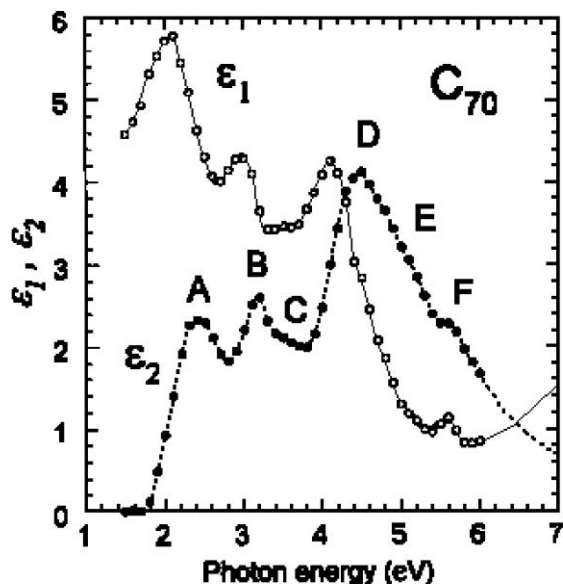


Рис. 50. Спектры диэлектрической проницаемости ε_1 и ε_2 пленки C_{70} [43]

Первые эллипсометрические измерения для монокристалла C_{60} при комнатной температуре в интервале 1.5–5 эВ были сделаны серии работ авторами [13, 32, 42]. Образцы ГЦК фазы фуллерита хорошего качества с линейными размерами 50 мкм и постоянной решетки $a = 1.4175 \pm 0.2$ нм [32], были получены стандартным методом [5, 6]. Спектр ε_2 имеет два интенсивных пика при 3.5 и 4.45 эВ, один менее интенсивный пик при 2.75 эВ со слабой ступенью при 2.45 эВ и слабую широкую ступень между 1.72 и 2.25 эВ (см. рис. 32). По численным значениям кривая достигает ~ 7 . Это отличается от данных [59], где кривая ε_2 состоит из четырех ярко выраженных пиков, расположенных при 2.7, 3.5, 4.4 и 5.4 эВ, наиболее интенсивные из которых имеют величину около 4.5. Максимумы ε_1 смещены в область меньших энергий относительно максимумов ε_2 на ~ 0.2 –0.4 эВ

В [32] представлены спектры диэлектрической проницаемости поликристалла $C_{60}(90\%) + C_{70}(10\%)$, размером примерно $2 \times 2 \times 0,1$ мм, в интервале 1.5–5 эВ. Кривые заметно отличаются от аналогичных спектров монокристалла C_{60} , как по численному значению функций, так и по энергиям расположения пиков.

Для пленок C_{76} имеются данные ε_1 , ε_2 , рассчитанные из характеристических потерь энергии электронов в областях энергии 0–35 [15] и 0–40 эВ [47] (рис. 51). Для обеих работ спектр ε_2 состоит из двух интенсивных пиков при 4.3 и 13 эВ и нескольких ступеней. Особенности спектра ε_1 сдвинуты в сторону меньших энергий относительно особенностей ε_2 примерно на 2 эВ.

В [48] тем же методом в области 0–45 эВ получены спектры ε_1 , ε_2 двух изомеров C_{78} с C_{2v} и C'_{2v} симметрией, отличающихся количеством неэквивалентных атомов: для C_{2v} их 21, а для C'_{2v} – 22. В целом спектры двух изомеров подобны. Отличия наблюдаются в большей насыщенности спектра ε_2 с C'_{2v} -симметрией и ε_1 с C_{2v} -симметрией мелкими тонкими структурами и появлением небольшого пика в окрестности 2.5 эВ в спектре ε_2 . Основными особенностями кривой ε_2 являются пики в окрестности 4 эВ и при ~ 12 эВ.

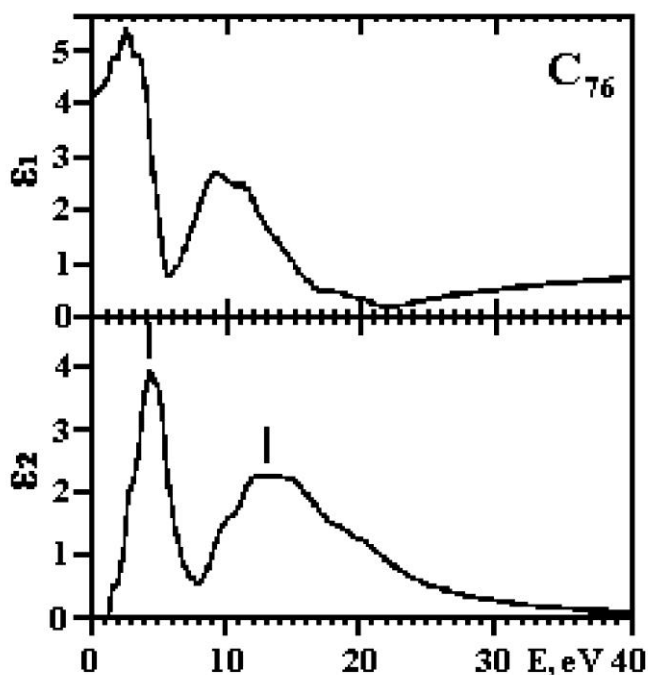


Рис. 51. Спектры диэлектрической проницаемости ϵ_1 и ϵ_2 пленки C_{76} [47]

Кривые ϵ_1 , ϵ_2 для пленок C_{84} в интервалах 0–35 [16] и 0–40 эВ [50], рассчитанные из экспериментальных кривых характеристических потерь энергии электронов, заметно различаются как по структурным особенностям, так и по численному значению. Так кривая ϵ_2 работы [16] достигает значения 4.5 в своей максимальной точке, в то время как аналогичная кривая работы [50] по своей величине не превышает значения 3. В целом спектры подобны кривым диэлектрической проницаемости C_{60} , хотя не содержат столь же резких структур.

Выводы

Имеющиеся экспериментальные, а так же рассчитанные по спектрам отражения и пропускания кривые диэлектрической проницаемости поликристаллических пленок C_{60} и C_{70} представлены в области до 5–10 эВ. Для широкой области энергий имеются данные, рассчитанные из экспериментальных спектров характеристических потерь энергии электронов в интервале до 40 эВ.

В целом спектры ϵ_2 твердой и молекулярной форм C_{60} в области до 8 эВ схожи и содержат по четыре резких особенности. Но полосы кривых ϵ_2 твердой фазы C_{60} значительно уширены, менее интенсивны и их максимумы сдвинуты в область меньших энергий приблизительно на 0.05–0.2 эВ. Максимумы кривых ϵ_1 смещены в область меньших энергий относительно максимумов ϵ_2 примерно на 0.3–0.4 эВ. В области свыше 8 эВ спектры ϵ_1 и ϵ_2 пленок C_{60} содержат по несколько широких полос с сопутствующими структурами.

Спектры твердой фазы C_{70} менее структурны. До 8 эВ в них имеются по три резких пика и по одному плечу, а свыше 8 эВ - по одной широкой полосе и несколько особенностей типа плеча. Причем максимумы ϵ_1 обычно сдвинуты в сторону меньших энергий относительно максимумов ϵ_2 примерно на 0.2–0.4 эВ.

Имеются данные по спектрам диэлектрической проницаемости для фуллеритов C_{76} , C_{78} , C_{84} в интервалах до 40–45 эВ, рассчитанные из экспериментальных спектров характеристических потерь электронов. В целом спектры подобны кривым диэлектрической проницаемости C_{60} , хотя не содержат столь же резких структур.

Показатели преломления и поглощения и $n_{эф}$

Первые эллипсометрические измерения фундаментальных оптических функций n и k пленок C_{60} приведены в [31] (рис. 52). Пленки толщиной 160 нм были нанесены на кремний Si, покрытый золотом Au, и на чистый кремний. Для этих образцов в области энергии

1.5–5.4 эВ были получены спектры функций n и k , которые имеют по три максимума и начало роста четвертой особенности. Функции двух пленок находятся в хорошем согласии.

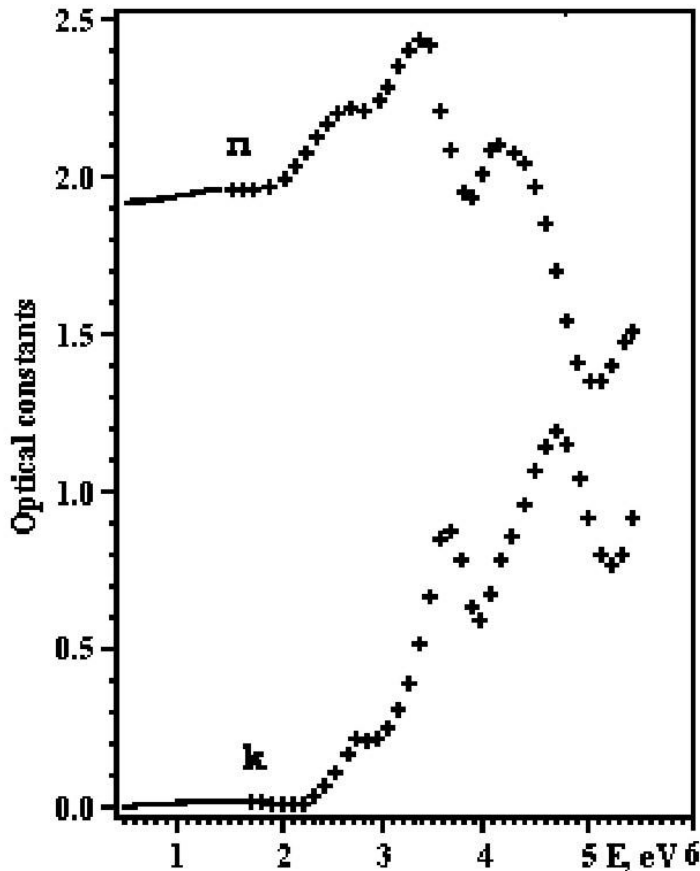


Рис. 52. Функции n и k пленки C_{60} , полученные путем эллипсометрии [31]

Структуры спектров n и k , полученные эллипсометрически в области энергии 1.5 – 5 эВ для пленок C_{60} [32, 42], оказались немного слабее и шире, чем в аналогичных спектрах [31]. Это объясняется низкой степенью кристалличности пленок работы [32].

Показатели преломления n и поглощения k монокристалла C_{60} в области энергии 1.8–4.8 эВ, рассчитанные по измеренному отражению [40], имеют слабую ступень около 2 эВ и затем три хорошо выраженных пика. В работе [60] представлены спектры только n и k для пленок C_{60} и C_{70} в области энергии от 1.5 до 10 эВ, полученные независимо друг от друга в результате аналитических преобразований над измеренными отражением и пропусканием (рис. 53).

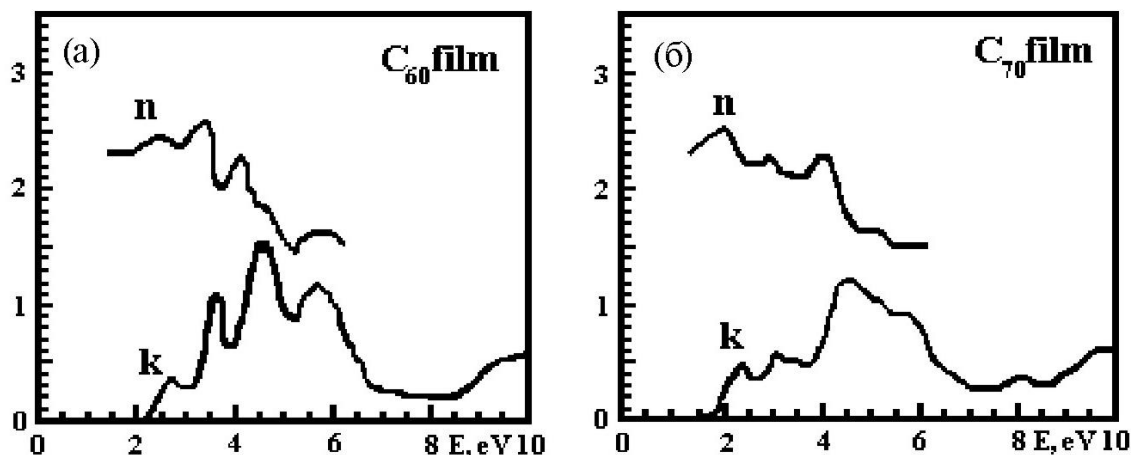


Рис. 53. Спектры n и k пленок C₆₀ (а) и C₇₀ (б), полученные по измеренным отражению и пропусканию [60]

В работе [13] представлены спектры n и k монокристалла C₆₀, полученные из эллипсометрических измерений в интервале энергий 1.5 – 5 эВ. Обе кривые, подобно данным [40], имеют слабую ступень в области около 2 эВ, затем три хорошо выраженных пика, окруженных слабыми особенностями в виде ступеней, и начало роста четвертой особенности.

В [58] для пленок C₆₀ и C₇₀ из экспериментальных данных характеристических потерь энергии электронов рассчитаны спектры эффективного числа валентных электронов $n_{\text{эф}}$, участвующих в переходах до данной энергии E. Оба спектра содержат ступень в области 6–8 эВ, после которой плавно растут до 194 для C₆₀ и 246 для C₇₀.

Характеристические потери

Наряду со спектрами, полученными из экспериментов по поглощению, эллипсометрии, отражению и пропусканию, интерес представляют данные спектроскопии характеристических потерь энергии электронов. Остановимся на их рассмотрении.

Спектры объемных характеристических потерь энергии электронов пленок C₆₀ представлены в нескольких работах [29, 46, 53, 58, 61]. Впервые спектр энергетических потерь электронов был снят методом высокоразрешающей спектроскопии энергетических потерь электронов (HREELS) для пленок C₆₀, нанесенных на подложки Si (100) в энергетическом интервале 0–50 эВ [61] (рис. 54). Полученный спектр содержит максимумы интенсивности при 6,3 и 28 эВ, относящиеся к коллективным возбуждениям электронов. Кроме них в нем имеется множество небольших пиков и слабых ступеней, сопутствующих основным полосам.

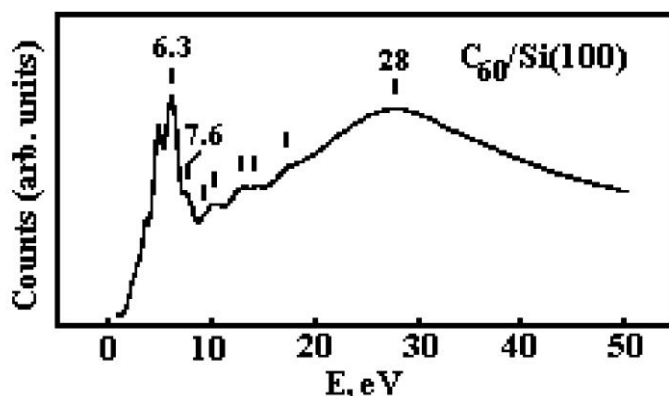


Рис. 54. Спектр объемных характеристических потерь энергии электронов пленки C₆₀ [61]

В работе [46] тем же методом снят спектр характеристических потерь пленок C_{60} в интервале 0–46 эВ. Обнаружены два пика объемных плазмонов при 6.4 и 25.5 эВ, на фоне которых прослеживается тонкая структура, состоящая из 11 особенностей типа плеча (рис. 55).

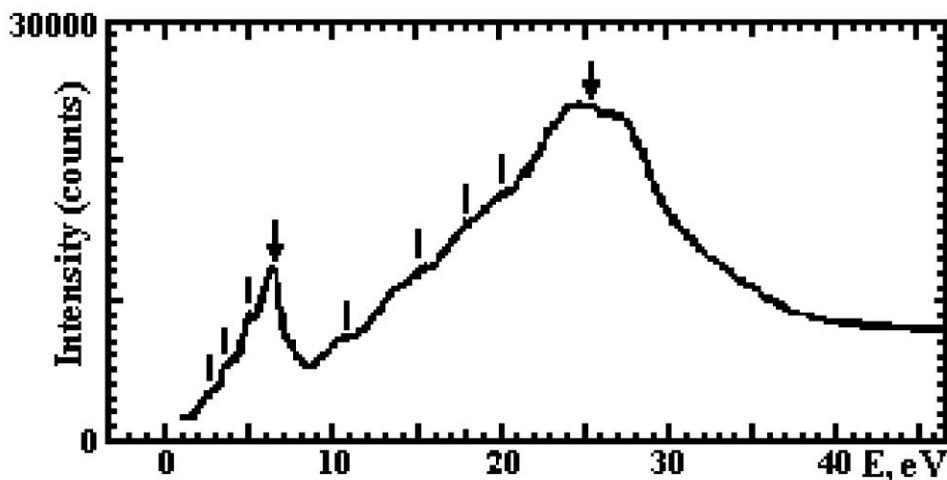


Рис. 55. Спектр объемных характеристических потерь энергии электронов пленки C_{60} [46]

В [29] измерен спектр характеристических потерь электронов при комнатной температуре методом «на пропускание» в области энергии 0–35 эВ для пленки C_{60} толщиной $\sim 10^{-2}$ нм. В спектре выделяются две особенности – интенсивная широкая полоса с максимумом при ~ 25 эВ и более слабый максимум при ~ 6.5 эВ (рис. 56). Авторы относят эти структуры к возбуждению $(\pi+\sigma)$ - и π -электронов валентной оболочки C_{60} . Обе особенности окружены сопутствующими структурами в виде слабых пиков и ступеней.

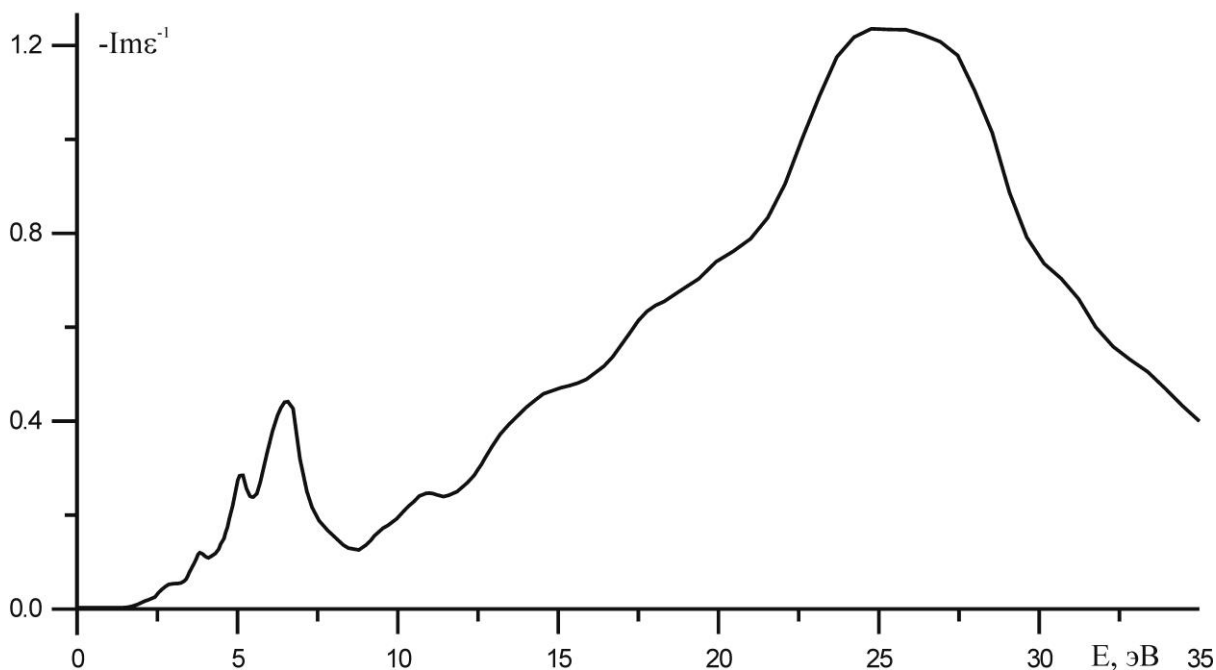


Рис. 56. Спектр объемных характеристических потерь энергии электронов пленки C_{60} [29]

Наиболее точный спектр характеристических потерь энергии электронов измерен в [53] в интервале 0–11 эВ. Спектр содержит пять максимумов, наиболее интенсивный из которых расположен при 6.1 эВ и обусловлен возбуждением π -плазмонов. Кроме максимумов кривая содержит две ступени.

В работе [31] в интервале 1.5–5.4 эВ для пленок C_{60} представлена функция поверхностных энергетических потерь энергии электронов $-\text{Im}(\epsilon+1)^{-1}$ (рис. 57). Она имеет три пика при 2.72, 3.73 и 4.98 эВ и ступень при 3.56 эВ. Пики при 3.73 и 4.98 эВ авторы относят к одноэлектронным возбуждениям через щель между уровнями (HOMO) и (LUMO) [61], что находится в хорошем согласии с вычисленными теоретическими значениями работы [93].

Для поликристаллических тонких пленок C_{60} в работе [14] рассчитана функция энергетических потерь электронов, которая имеет два основных максимума – это резкий пик при 6.2 эВ и широкая интенсивная полоса при 18 эВ. Эти особенности авторы относят к возбуждению коллективных колебаний электронов.

В работе [58] сняты спектры характеристических потерь электронов, зарегистрированные в пропускании, для пленок C_{60} и C_{70} толщинами около 200 нм в энергетическом интервале 0–40 эВ. Спектр характеристических потерь пленки C_{60} имеет резкий пик при 6.5 эВ и широкий интенсивный максимум при 26.5 эВ (рис. 58). Обе особенности содержат сопутствующие структуры в виде слабых максимумов и ступеней.

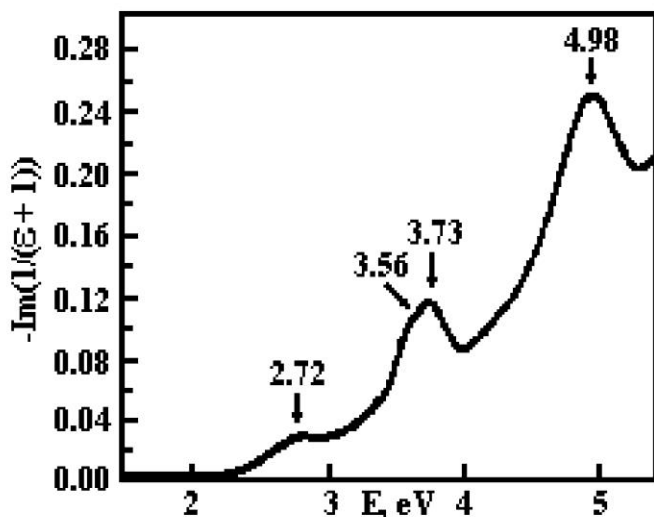


Рис. 57. Спектр поверхностных характеристических потерь энергии электронов пленки C_{60} [31]

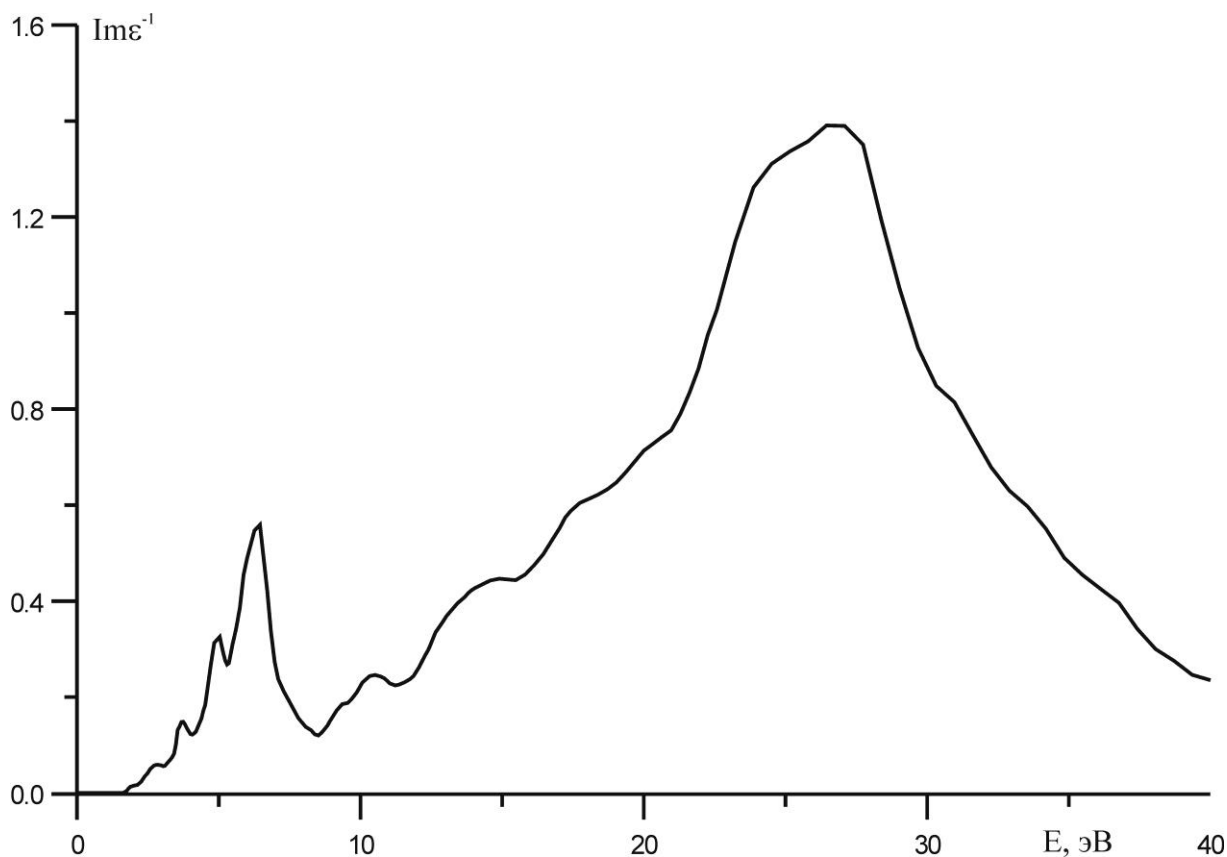


Рис. 58. Спектр объемных характеристических потерь энергии электронов пленки C_{60} [58]

Более подробно в области 0–11 эВ методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии снят спектр характеристических потерь, представленный в [53]. Он содержит пять максимумов при энергиях 1.85, 3.8, 6.1, 7.7 и 9.9 эВ. Наиболее высокий из них расположен при 6.1 эВ и окружен с обеих сторон ступенями при энергиях 5.1 и 6.5 эВ. Все это достаточно хорошо совпадает с другими литературными данными [46, 61]. Приведенные особенности соответствуют переходам валентных электронов в π - и σ -состояния, а пик при 6.1 эВ соответствует возбуждению π -плазмонов.

Для пленки C_{70} спектр характеристических потерь [58] содержит ступень в области 2–4 эВ, пик при 6.6 эВ и широкую интенсивную полосу с максимумом при 25.0 эВ (рис. 59). Обе особенности окружены сопутствующими структурами в виде слабых ступеней.

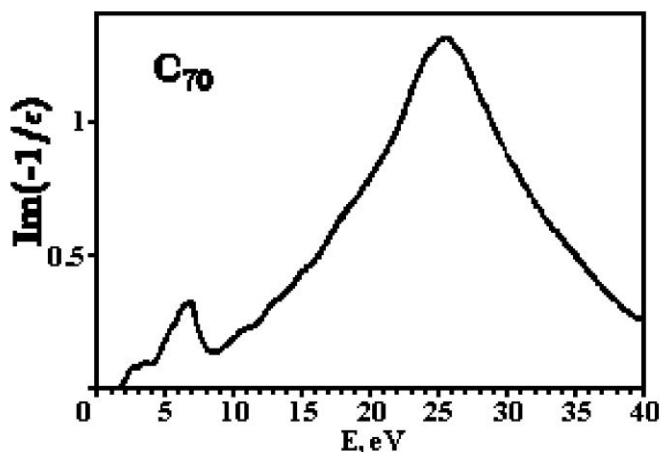


Рис. 59. Спектр объемных характеристических потерь энергии электронов пленки C_{70} [58]

В работе [15] для пленки C_{76} , состоящей из зерен размером ~ 100 нм, измерен спектр характеристических потерь энергии электронов методом на «пропускание». Основными особенностями кривой являются широкий интенсивный максимум при ~ 25.1 эВ и менее интенсивный пик при ~ 6.4 эВ, обусловленные коллективными колебаниями всех ($\pi+\sigma$)-валентных электронов и колебаниями только π -электронов (рис. 60). Обе особенности окружены сопутствующими структурами в виде небольших перегибов и ступеней.

В работе [47] также получен спектр объемных характеристических потерь энергии электронов, зарегистрированный в пропускании, для пленки C_{76} толщиной около 47 нм в энергетическом интервале 0 – 40 эВ. Кривая содержит узкий пик при 6.4 эВ и широкий интенсивный максимум при 25.0 эВ (рис. 61). Обе особенности окружены сопутствующими структурами в виде слабых ступеней.

Для пленок C_{78} известны экспериментальные спектры объемных характеристических потерь энергии электронов [48] для двух изомеров C_{78} с C_{2v} симметрией, различающихся количеством неэквивалентных атомов углерода.

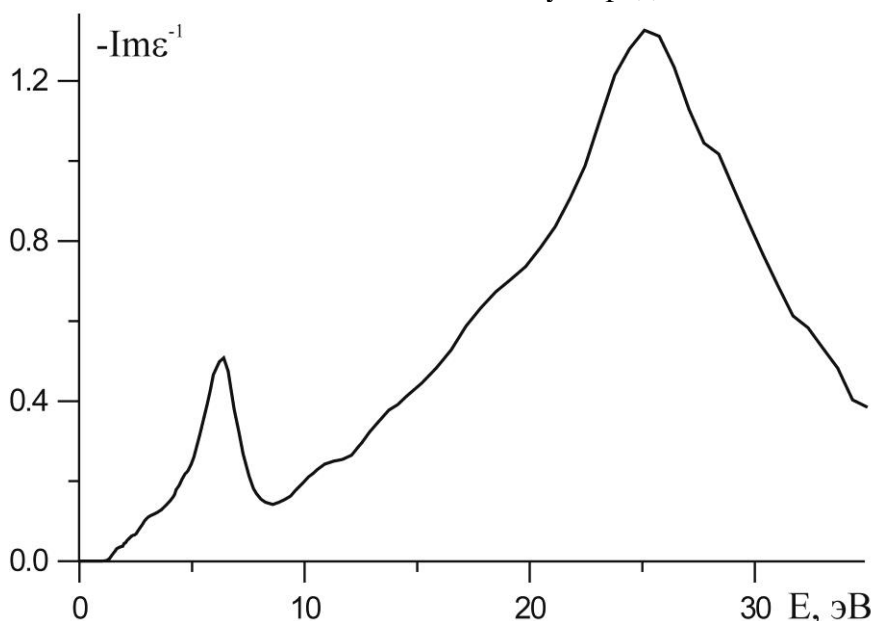


Рис. 60. Спектр объемных характеристических потерь энергии электронов C_{76} [15]

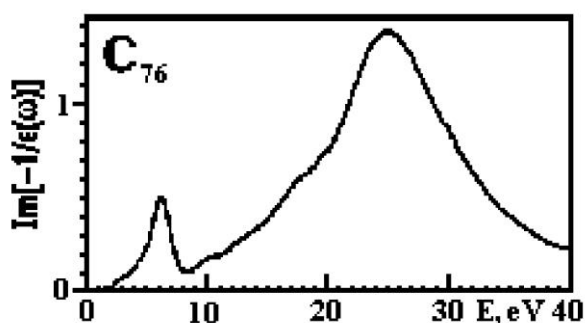


Рис. 61. Спектр объемных характеристических потерь энергии электронов C_{76} [47]

В первом случае имеется 21 неэквивалентный атом, и симметрия молекулы обозначается как C_{2v} , а во втором случае неэквивалентных атомов 22, а симметрия молекулы C_{78} обозначается как C'_{2v} . Спектры характеристических потерь энергии электронов [48] измерены методом на «пропускание» в энергетическом интервале 0–45 эВ для обеих пленок C_{78} , толщиной 100–150 нм, состоящих из зерен размером ~ 0.5 –1 мкм. В целом спектры двух изомеров подобны (рис. 62). Различие наблюдается лишь в большей насыщенности спектра C_{78} - с C'_{2v} -симметрией слабыми тонкими структурами. Основными особенностями спектров являются широкий интенсивный максимум при ~ 25 эВ и менее интенсивный пик при \sim

6 эВ, обусловленные коллективными колебаниями всех ($\pi+\sigma$)-валентных электронов и колебаниями только π -электронов соответственно. Обе особенности окружены сопутствующими структурами в виде небольших перегибов и ступеней.

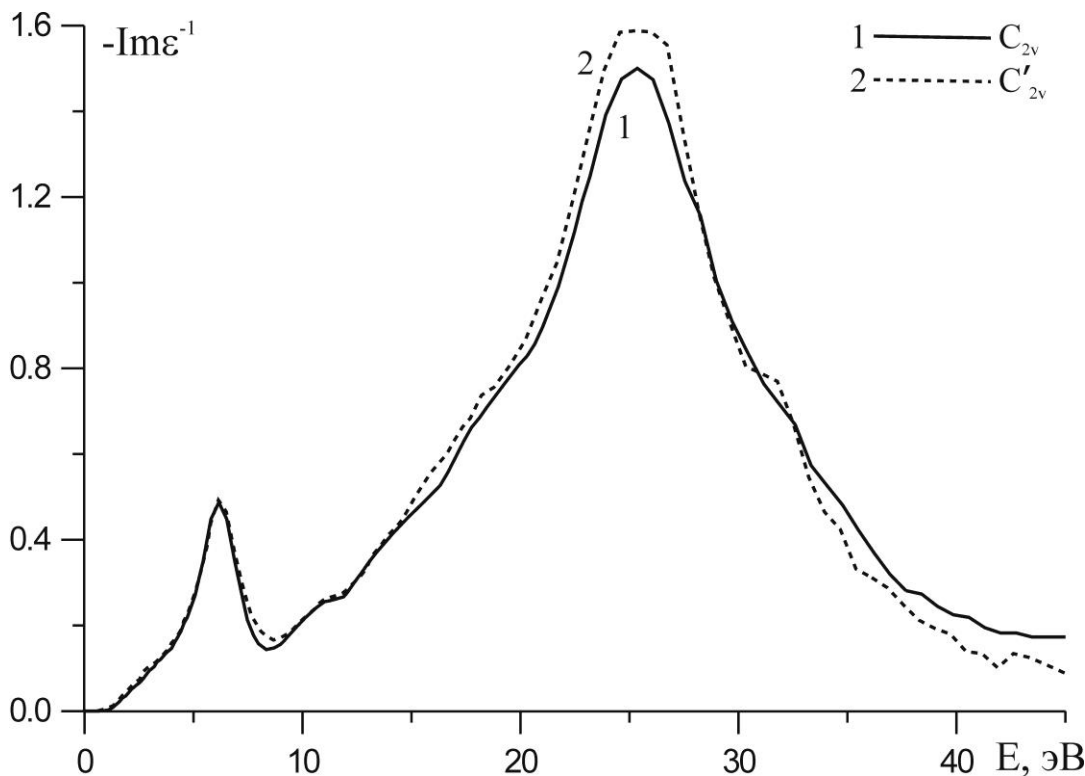


Рис. 62. Экспериментальные спектры $-\text{Im}\epsilon^{-1}$ C_{78} [48] для симметрии C_{2v} (1), C'_{2v} (2)

Для пленок C_{84} имеются экспериментальные спектры объемных характеристических потерь энергии электронов в областях энергии 0–35 [16] и 0–40 эВ [50].

Спектр характеристических потерь энергии электронов [16] измерен методом на «пропускание» для пленки C_{84} , толщиной ~ 100 нм, в энергетическом интервале 0 – 35 эВ (рис. 63). Функция потерь имеет более широкие особенности по сравнению со спектрами C_{60} и C_{70} и не содержит резких структур. Основными особенностями кривой являются широкий интенсивный максимум при ~ 24.6 эВ и менее интенсивный пик при ~ 6.2 эВ, обусловленные коллективными колебаниями всех ($\pi+\sigma$)-валентных электронов и колебаниями только π -электронов. Обе особенности окружены сопутствующими структурами в виде слабых ступеней.

В работе [50] также получен спектр характеристических потерь энергии электронов для пленки C_{84} , толщиной около 30 нм, в энергетическом интервале 0 – 40 эВ (рис. 64). Кривая содержит узкий пик при 6.1 эВ и широкий интенсивный максимум при 25.5 эВ. Других резких структур в спектре не наблюдается.

Выводы

Спектры характеристических потерь электронов пленок C_{60} представлены в нескольких работах [29, 31, 46, 53, 58, 61]. Наиболее точными из них являются кривые работ [53, 58]. Основные особенности спектров характеристических потерь – это максимумы при 6.5 и 27 эВ, обусловленные возбуждением π - и ($\pi+\sigma$)- плазмонов соответственно. Кроме них в области до 11 эВ присутствуют еще четыре максимума и две особенности в виде ступеней, а в области от 11 до 40 эВ имеется множество мелких сопутствующих основной полосе ступеней.

Спектры характеристических потерь высших фуллеритов, подобно спектрам C_{60} , содержат максимумы в окрестностях 6.5 и 25 эВ, но их особенности более широкие и не имеют других резких структур.

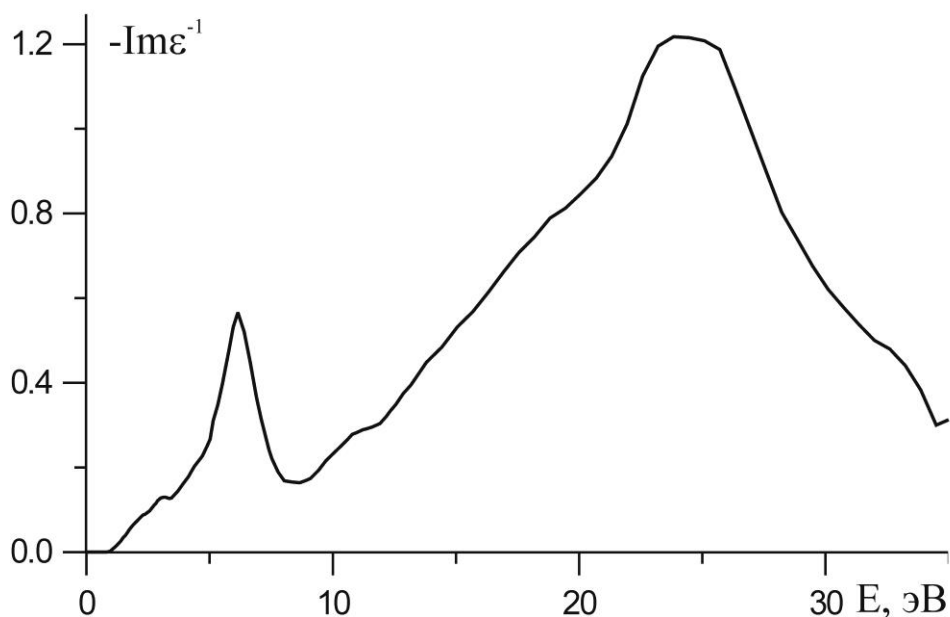


Рис. 63. Экспериментальный спектр объемных характеристических потерь энергии электронов пленки C_{84} [16]

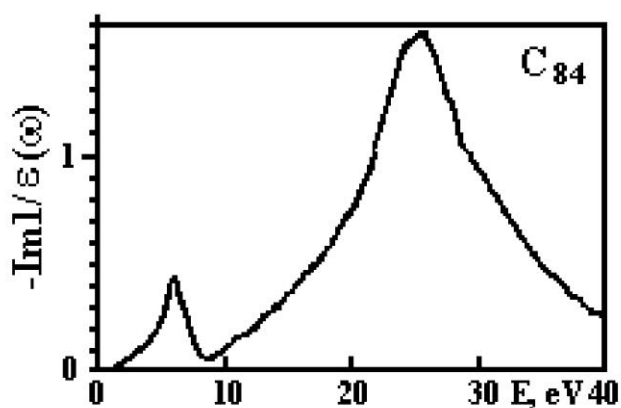


Рис. 64. Спектр объемных характеристических потерь энергии электронов пленки C_{84} [50]

Выводы

Для газовой фазы и растворов C_{60} и C_{70} в гексане, гептане, декалине и толуене в ряде работ [9, 45, 54, 56, 77] получены функции коэффициента поглощения или диэлектрической проницаемости в ограниченном энергетическом интервале до 5.6–6.5 эВ. Для спектров C_{60} и C_{70} в молекулярной и твердой формах характерно большое сходство. Разница проявляется лишь в уширении пиков пленок во всей области энергии.

Для фуллеритов известны экспериментальные спектры: $R(E)$ в интервалах 1.5–35 [57] и 1.8–4.8 эВ [40] для монокристалла C_{60} , 1.5–28 эВ [57] для двух поляризаций монокристалла C_{70} , $\epsilon_1(E)$ и $\epsilon_2(E)$ в интервале 1.5–5 эВ [32] для монокристалла C_{60} ; 2.5–5 [32], 1.5–7 [43], 1.9–6.5, 4–9.5 эВ [44] для пленок C_{60} , 1.5–5.3 [33], 1.5–7 эВ [43] для пленок C_{70} ; $n(E)$ и $k(E)$ в интервале 1.5–5.4 эВ [31] для C_{60} ; $-\text{Im}\epsilon^{-1}(E)$ в интервалах 0–46 эВ [46], 0–35 [29] и 0–40 эВ [58] для C_{60} , 0–40 эВ [58] для C_{70} , 0–35 [15] и 0–40 эВ [47] для C_{76} , 0–45 эВ для двух изомеров C_{78} с симметрией молекулы C_{2v} и C'_{2v} [48], 0–35 [16] и 0–40 эВ [50] для C_{84} .

В широкой области энергии собственного поглощения спектры отражения фуллеритов измерены в двух работах (для пленок C_{60} в области 0.4–32 эВ [14], для монокристаллов C_{60} и C_{70} в области 0–35 эВ [57]), причем необычная форма кривой работы [14] свидетельствует о ее недостоверности.

В ряде работ представлены функции диэлектрической проницаемости или коэффициента поглощения монокристаллов C_{60} и пленок C_{60} и C_{70} лишь в ограниченной области энергии до 4.8–9.5 эВ [9, 13, 32, 33, 42 – 45, 56, 59, 60]. Имеются спектры ε_2 и ε_1 , рассчитанные на основе экспериментальных спектров характеристических потерь в широком энергетическом интервале [15, 16, 29, 47, 48, 50, 58].

Большой интерес представляют спектры характеристических потерь энергии электронов, измеренные для пленок C_{60} в областях 0–35 [29] и 0–40 эВ [58], C_{76} в областях 0–35 [15] и 0–40 эВ [47], C_{78} в области 0–45 эВ [48], C_{84} в областях 0–35 [16] и 0–40 эВ [50], особенно в области больших энергий $E > 7$ эВ.

4. Осцилляторы

Все экспериментальные оптические спектры являются интегральными в виде суммы всех переходов. Из-за сильного перекрытия некоторые из них могут структурно не проявляться, а энергии максимумов интегральных кривых могут заметно отличаться от энергий отдельных переходов. Поэтому принципиально важная проблема заключена в разделении интегральных оптических спектров на элементарные компоненты и определении их основных параметров: энергии максимума E_i , полуширины H_i , вероятности перехода f_i i -той полосы. В общем случае неизвестного количества компонент эта задача считается математически некорректной. Ее пытаются решить неоднозначным методом воспроизведения интегральных спектров R и ε_2 набором произвольного количества N лоренцевских осцилляторов с большим количеством ($3N$) подгоночных параметров.

Известны две попытки воспроизвести (не разложить!) интегральные кривые ε_2 пленок C_{60} при комнатной температуре в интервалах энергии 1.5–14 [44] и 2–6 эВ [56] (рис. 65) при помощи 20-ти и 10-ти лоренцевских осцилляторов с использованием 60-ти [44] и 40 [56] подгоночных параметров в областях энергий 1.5–14 и 2–6 эВ соответственно, а также попытка воспроизведения для пленки C_{70} при помощи 6-ти осцилляторов с использованием 24 [33] параметров. Применение гигантского количества произвольных параметров подчеркивает сомнительность таких операций. В общей формуле для подгоночной кривой помимо параметров E_i и H_i в этих работах приняты вместо традиционного параметра сил осцилляторов f_i другие (E_p^2 [33, 44], S [56]), дополнительно зависящие от энергии.

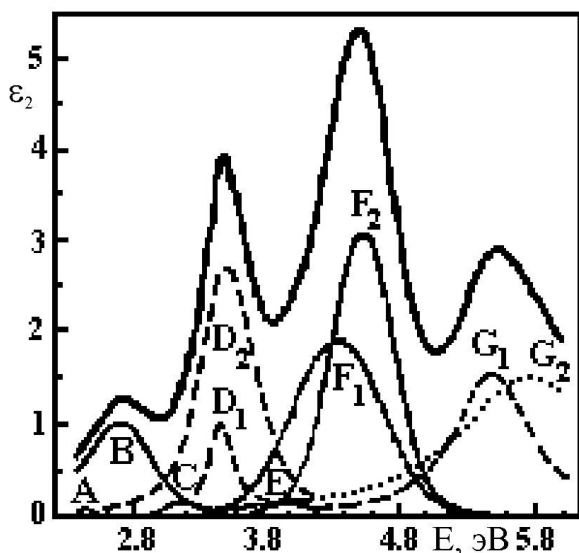


Рис. 65. Воспроизведение экспериментальной кривой ε_2 пленки C_{60} с помощью 10 лоренцевских осцилляторов [56]

Интересно отметить, что результаты двух схем воспроизведения кривой ε_2 тонких поликристаллов C_{60} работ [44, 56] согласуются для энергий максимумов E_i только четырех структурно наблюдаемых в интегральной кривой ε_2 полос в области 2–6 эВ. Большинство

остальных 12-ти полос работы [44] в этом интервале в работе [56] или не воспроизводятся совсем, или сильно отличаются по энергии и интенсивности. Эти существенные противоречия между данными двух различных схем воспроизведения кривой ε_2 убедительно демонстрируют большую их неоднозначность.

Кроме воспроизведения кривой ε_2 поликристаллической пленки C_{60} в [56] сделана попытка по той же схеме воспроизвести спектр ε_2 для комнатной температуры раствора молекул C_{60} в гексане в области энергии 3–6 эВ при помощи шести осцилляторов, четыре из которых структурно проявляются в интегральном спектре ε_2 (рис. 66).

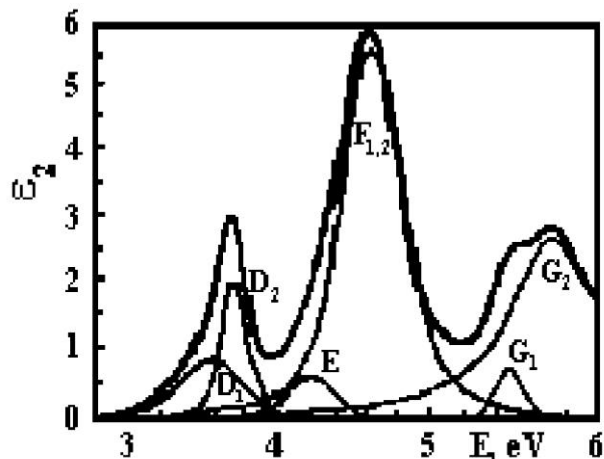


Рис. 66. Воспроизведение экспериментальной кривой ε_2 раствора C_{60} в гексане с помощью 6-ти лоренцевских осцилляторов [56]

Известна попытка воспроизведения кривых n и k пленки C_{60} при помощи 4-х лоренцевских осцилляторов в интервале 0.5 – 6 эВ [31] с использованием 12-ти подгоночных параметров. Все 4 осциллятора структурно различимы в интегральных кривых n и k . Это свидетельствует об отсутствии существенно новых данных о наличии и параметрах отдельных переходов, скрытых в интегральных спектрах экспериментальных кривых, необходимых для детального сопоставления с известными схемами электронной структуры фуллеритов и их уточнения.

Выводы

В ряде работ [31, 33, 44, 56] представлены попытки воспроизведения кривых ε_2 и n , k для молекул и пленок C_{60} и C_{70} в ограниченном интервале энергий до 6 эВ при помощи произвольного числа осцилляторов с использованием большого количества подгоночных параметров, что подчеркивает большую неоднозначность такого воспроизведения и отсутствие новой достоверной информации о непроявленных в интегральных кривых переходах и их параметрах.

3. Общие выводы

1) Из экспериментальных работ можно выделить те, в которых приводятся наиболее точные спектры $R(E)$ монокристаллов C_{60} (1.5–35 эВ), C_{70} (1.5–28 эВ) [57], $\varepsilon_1(E)$ и $\varepsilon_2(E)$ пленок C_{60} [32] (2.5–5 эВ), [43] (1.5–7 эВ), C_{70} [43] (1.5–7 эВ), $-\text{Im}\varepsilon^{-1}(E)$ пленок C_{60} [29] (0–35 эВ), [58] (0–40 эВ), C_{70} [58] (0–40 эВ), C_{76} [15] (0–35 эВ), [47] (0–40 эВ), C_{78} [48] (0–45 эВ), C_{84} [16] (0–35 эВ), [50] (0–40 эВ). Редко приводятся другие оптические функции, не указывается каким методом они были получены.

2) Иногда в работах приводится сравнительный анализ какой-либо одной (R или ε_2) или двух функций со спектрами, полученными в других работах, но это охватывает лишь малую часть имеющихся экспериментальных данных и не дает полного представления об электронной структуре и свойствах фуллеритов.

3) Расчет теоретических спектров оптических функций фуллеритов затруднен в первую очередь вследствие большого количества валентных электронов в элементарной ячейке,

а также недостаточной базы экспериментально-расчетных данных. Поэтому чаще всего для C_n рассчитываются молекулярные уровни энергии, представленные в терминах молекулярных орбиталей. Это затрудняет анализ возможной природы максимумов оптических спектров. Зонные промежутки и ширины зон разных работ часто не согласуются между собой и сильно зависят от используемого метода расчета. Теоретические расчеты ширины запрещенной зоны и энергий экситонов редко согласуются с экспериментальными данными.

4) Совсем отсутствуют данные по беспараметрическому и однозначному разложению интегральных спектров ε_2 на отдельные вклады от различных осцилляторов, определению основных параметров каждого осциллятора и их сравнению с имеющимися теоретическими данными, а имеющиеся модели разложения неоднозначны.

Поэтому для обеспечения возможности проведения наиболее полного и глубокого анализа имеющихся моделей электронной структуры и экспериментальных данных для фуллеритов в первую очередь необходимо решить две фундаментальные задачи спектроскопии, а именно, получение спектров полных комплексов фундаментальных оптических функций фуллеритов C_n единым методом в широкой области энергий собственного поглощения и разложение спектров мнимой части диэлектрической проницаемости этих фуллеритов на отдельные вклады с определением их основных параметров.

Это создаст необходимую базу для построения последующих более корректных теоретических моделей и постановки новых экспериментальных исследований.

Литература

1. *Соболев В.В., Алексеева С.А., Донецких В.И.* Расчеты оптических функций полупроводников по соотношениям Крамерса – Кронига. Кишинев: Штиинца, 1976. 123 с.
2. *Соболев В.В., Немошкаленко В.В.* Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Электронная структура полупроводников. Киев: Наукова думка, 1988. 423 с.
3. *Елецкий А.В., Смирнов Б.М.* Фуллерены // Успехи физических наук. 1993. Т. 163. № 2. С. 33–60.
4. *Елецкий А.В., Смирнов В.М.* Фуллерены и структуры углерода // Успехи физических наук. 1995. Т. 165. № 9. С. 977–1009.
5. *Kratschmer W., Huffman D.R.* Fullerites: New Forms of Crystalline Carbon // Carbon. 1992. V. 30. № 8. P. 1143–1147.
6. *Kratschmer W.* How we came to produce C_{60} -fullerite // Zeitschrift für Physik B. Atoms, Molecules and Clusters. 1991. V. 19. P. 405–408.
7. *Козырев С.В., Роткин В.В.* Фуллерен. Строение, динамика кристаллической решетки, электронная структура и свойства. // Физика и техника полупроводников. 1993. Т. 27. № 9. С. 1409–1434.
8. *Picket W.E.* Electrons and Phonons in C_{60} -Based Materials // Solid State Physics. 1994. V. 48. P. 225–347.
9. *Iwasa Y.* Solid state properties of C_{60} and its related materials // World Scientific. Singapore, 1995. P. 340–386.
10. *Керл Р.Ф.* Истоки открытия фуллеренов: эксперимент и гипотеза // Успехи физических наук. 1998. Т. 168. № 3. С. 331–342.
11. *Елецкий А.В., Смирнов Б.М.* Кластер C_{60} – новая форма углерода // Успехи физических наук. 1991. Т. 161. № 7. С. 173–192.
12. *Макарова Т.Л.* Электрические и оптические свойства мономерных и полимеризованных фуллеренов // Физика и техника полупроводников. 2001. Т. 35. № 3. С. 257–293.
13. *Milani P., Manfredini M., Guizzetti G., Marabelli F., Patrini M.* Ellipsometric Investigation of C_{60} Single Crystal // Solid State Communications. 1994. V. 90. № 10. P. 639–642.
14. *Guizzetti G., Marabelli F., Patrini M., Capozzi V., Lorusso G. F., Minafra A., Manfredini M., Milani P.* Optical Properties of Fullerite Thin Films in the 0.4 to 32 eV Energy Range // Physica status solidi (b). 1994. V. 183. P. 267–275.

15. *Armbruster G.F., Romberg H.A., Schweiss P., Adelman P., Knupfer M., Fink J., Michel R. H., Rockenberger J., Hennrich F., Schreiber H., Kappes M.M.* Crystal and electronic structure of solid C₇₆ // *Zeitschrift für Physik B.* 1994. V. 95. P. 469–474.
16. *Armbruster G.F., Roth M., Romberg H.A., Sing M., Schmidt M., Schweiss P., Adelman P., Golden M.S., Fink J.* Electron energy-loss and photoemission studies of solid C₈₄ // *Physical Review. B.* 1994. V. 50. № 7. P. 4933–4936.
17. *Weaver J.H., Poirier D.M.* Solid State Properties of Fullerenes and Fullerene-Based Materials // *Solid State Physics.* 1994. V. 48. № 1. P. 1–108.
18. *Kaneto K., Abe T., Takashima W.* Evolution of absorption spectra of C₆₀ film in solid electrolyte cell during electrochemical reduction // *Solid State Communications.* 1995. V. 96. № 5. P. 259–264.
19. *Kaneto K., Abe T., Mizue M., Takashima W.* Optical transition in reduced C₆₀ thin films // *Fullerene Science & Technology.* 1995. V. 3. № 4. P. 447–458.
20. *Hare J.P., Kroto H.W., Taylor R.* Preparation and UV / visible spectra of fullerenes C₆₀ and C₇₀ // *Chemical Physics Letters.* 1991. V. 177. № 4, 5. P. 394–398.
21. *Leach S., Vervloet M., Despres A., Breheret E., Hare J.P., Dennis T.J., Kroto H.W., Taylor R., Walton D.R.M.* Electronic spectra and transitions of the fullerene C₆₀ // *Chemical Physics.* 1992. V. 160. P. 451–466.
22. *Разбирин Б.С., Старухин А.Н., Чугреев А.В., Нельсон Д.К., Грушко Ю.С., Колесник С.Н., Згонник В.Н., Виноградова Л.В., Федорова Л.А.* Тонкая структура электронно-колебательного спектра молекул фуллерена C₆₀ и его производных // *Физика твердого тела.* 1996. Т. 38. № 3. С. 943–947.
23. *Старухин А.Н., Разбирин Б.С., Чугреев А.В., Грушко Ю.С., Колесник С.Н.* Спектроскопия фуллерита C₇₀ в области края фундаментального поглощения // *Физика твердого тела.* 1995. Т. 37. № 4. С. 1050–1057. [*Starukhin A.N., Razbirin B.S., Chugreev A.V., Grushko Yu.S., Kolesnik S.N.* Spectroscopy of fullerite C₇₀ at the fundamental absorption edge // *Physics of the Solid State.* 1995. V. 37. № 4. P. 570–573.]
24. *Skumanich A.* Optical absorption spectra of carbon 60 thin films from 0.4 to 6.2 eV // *Chemical Physics Letters.* 1991. V. 182. № 5. P. 486–490.
25. *Wen C., Aida T., Honma I., Komiyama H., Yamada K.* The optical absorption and photoluminescence spectra of C₆₀ single crystals // *Journal of Physics: Condensed Matter.* 1994. V. 6. P. 1603–1610.
26. *Wang Y., Holden J.M., Rao A.M., Lee W.T., Bi X.X., Ren S.L., Lehman G.W., Hager G.T., Eklund P.C.* Interband dielectric function of C₆₀ and M₆C₆₀ (M = K, Rb, Cs) // *Physical Review. B.* 1992. V. 45. № 24. P. 14396–14399.
27. *Zhou W.-Y., Xie S.-S., Qian S.-F., Wang G., Qian L.-X.* Photothermal deflection spectra of solid C₆₀ // *Journal of Physics: Condensed Matter.* 1996. V. 8. P. 5793–5800.
28. *Wang Y., Holden J.M., Rao A.M., Eklund P.C., Venkateswaran U.D., Eastwood D.L., Lidberg R.L., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S.* Optical absorption and photoluminescence in pristine and photopolymerized C₆₀ solid films // *Physical Review. B.* 1995. V. 51. № 7. P. 4547–4556.
29. *Golden M.S., Knupfer M., Fink J., Armbruster J.F., Cummins T.R., Romberg H.A., Roth M., Schmidt M., Sing M., Sohmen E., Michel R., Hennrich F., Rockenberger J., Kappes M.M., Hoad D.R.C., Roberts A.J., Flavell W.R., Roper M., Surman M., Teehan D.A.* Electronic structure of fullerenes from high energy spectroscopies // *Proc. Int. Workshop Fullerenes and Atomic Clusters.* St. Petersburg, 1993.
30. *Ebbesen T.W., Mochizuki Y., Tanigaki K., Hiura H.* Direct Observation of C₆₀ Exciton // *Europhysics Letters.* 1994. V. 25. V. 7. P. 503–508.
31. *Ren S.L., Wang K.A., Rao A.M., McRae E., Holden J.M., Hager T., Wang K., Lee W.T., Ni H.F., Selegue J., Eklund P.C.* Ellipsometric determination of the optical constants of C₆₀ (Buckminsterfullerene) films // *Applied Physics Letters.* 1991. V. 59. № 21. P. 2678–2680.
32. *Patrini M., Marabelli F., Guizzetti G., Manfredini M., Castoldi C., Milani P.* Optical Characterization of Fullerite Single Crystals and Thin Films // *Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials.* 1994. V. 94-24. P. 632–643.

33. Ren S.L., Wang K.A., Zhou P., Wang K.A., Zhou P., Wang Y., Rao A.M., Meier M.S., Selegue J.P., Eklund P.C. Dielectric Function of solid C₇₀ films // Applied Physics Letters. 1992. V. 61. № 2. P. 124–126.
34. Hartmann C., Zigone M., Martinez G., Shirley E.L., Benedict L.X., Louie S.G., Fuhrer M.S., Zettl A. Investigation of the absorption edge of C₆₀ fullerite // Physical Review. B. 1995. V. 52. № 8. P. R5550–R5553.
35. Мелетов К.П., Долганов В.К. Конфигурационное смешивание электронных состояний в кристаллах C₆₀ при высоком давлении // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 1998. Т. 113. № 1. С. 313–322.
36. Chiu K.Ch., Wang J.S., Lin Ch.Y. Temperature dependence of the band gap in C₆₀ crystals // Journal of Applied Physics. 1996. V. 79. № 3. P. 1784–1787.
37. Schlaich H., Muccini M., Feldmann J., Bassler H., Gobel E. O., Zamboni R., Taliani C., Erxmeier J., Weidinger A. Absorption at the dipole-forbidden optical gap of crystalline C₆₀ // Chemical Physics Letters. 1995. V. 236. P. 135–140.
38. Zhou W., Xie S., Qian Sh., Wang G., Qian L. Photothermal deflection spectra of solid C₆₀ // Journal of Physics: Condensed Matter. 1996. V. 8. P. 5793–5800.
39. Макарова Т.Л., Мелехин В.Г., Серенков И.Т., Сахаров В.И., Захарова И.Б., Гасумянц В.Э. Оптические и электрические свойства пленок C₆₀Te_x // Физика твердого тела. 2001. V. 43. № 7. С. 1336–1342.
40. Saeta P.N., Greene B.I., Kortan A.R., Kopilov N., Thiel F.A. Optical studies of single-crystal C₆₀ // Chemical Physics Letters. 1992. V. 190. № 3, 4. P. 184–186.
41. Кведер В.В., Негриш В.Д., Штейнман Э.А., Изотов А.Н., Осипьян Ю.А., Николаев Р.К. Долгоживущие возбужденные состояния и спектры возбуждения фотолуминесценции в монокристаллах фуллерена C₆₀ // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 1998. Т. 113. № 2. С. 734–746.
42. Guizzetti G., Marabelli F., Patrini M., Manfredini M., Milani P. Optical properties of monocrystalline and poly crystalline fullerene // The Physics of Semiconductors. 1995. V. 3. P. 2081–2084.
43. Kataura H., Endo Y., Achiba Y., Kikuchi K., Hanyu T., Yamaguchi Sh. Dielectric Constants of C₆₀ and C₇₀ Thin Films // Japanese Journal of Applied Physics. 1995. V. 34. № 10B. P. L1467–L1484.
44. Kelly M.K., Etchegoin P., Fuchs D., Kratschmer W., Fostiropoulos K. Optical transitions of C₆₀ films in the visible and ultraviolet from spectroscopic ellipsometry // Physical Review. B. 1992. V. 46. № 8. P. 4963–4968.
45. Eklund P.C., Rao A.M., Wang K.A., Zhou P., Wang K.A., Holden J.M., Dresselhaus M.S., Dresselhaus G. Optical properties of C₆₀- and C₇₀-based solid films // Thin Solid Films. 1995. V. 257. P. 211–232.
46. Kuzuo R., Terauchi M., Tanaka M., Saito Y., Shinohara H. High-Resolution Electron Energy-Loss Spectra of Solid C₆₀ // Japanese Journal of Applied Physics. 1991. V. 30. № 10A. P. L1817–L1818.
47. Kusuo R., Terauchi M., Tanaka M., Saito Y., Achiba Y. Electron-energy-loss spectroscopy study of C₇₆ // Physical Review. B. 1995. V. 51. № 16. P. 11018–11021.
48. Knupfer M., Knauff O., Golden M.S., Fink J., Burk M., Fuchs D., Schuppler S., Michel R.H., Kappes M.M. Electronic Structure and Dielectric Function of C₇₈ Isomers with C_{2v} symmetry // Proc. 189th ECS meeting. Los Angeles. 1996.
49. Pilat D.K., Sapre A.V., Mittal J.P., Rao C.N.R. Photophysical properties of the fullerenes, C₆₀ and C₇₀ // Chemical Physics Letters. 1992. V. 195. № 1. P. 1–6.
50. Kuzuo R., Terauchi M., Tanaka M., Saito Y., Shinohara H. Electron-energy-loss spectra of crystalline C₈₄ // Physical Review. B. 1994. V. 49. № 7. P. 5054–5057.
51. Kikuchi K., Nakahara N., Honda M., Suzuki S., Saito K., Shiromaru H., Yamauchi K., Ikemoto I., Kuramochi T., Hino Sh., Achiba Y. Separation, Detection, and UV / visible Absorption spectra of Fullerenes; C₇₆, C₇₈, and C₈₄ // Chemistry Letters. 1991. P. 1607–1610.
52. Kikuchi K., Nakahara N., Wakabayashi T., Honda M., Matsumiya H., Moriwaki T., Suzuki S., Shiromaru H., Saito K., Yamauchi K., Ikemoto I., Achiba Y. Isolation and identification of fullerene family: C₇₆, C₇₈, C₈₂, C₈₄, C₉₀ and C₉₆ // Chemical Physics Letters. 1992. V. 188. V. 3, 4. P. 177–180.

53. Ходорковский М.А., Шахмин А.Л., Леонов Н.В. Исследование покрытий C_{60} различной толщины методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии // Физика твердого тела. 1994. Т. 36. № 3. С. 626–630.
54. Kataura H., Irie N., Kobayashi N., Achiba Y., Kikuchi K., Hanyu T., Yamaguchi Sh. Optical Absorption of Gas Phase C_{60} and C_{70} // Japanese Journal of Applied Physics. 1993. V. 32. № 11B. P. L1667–L1669.
55. Pichler T., Matus M., Kurti J., Kuzmany H. Electronic transitions in K_xC_{60} ($0 \leq x \leq 6$) from *in situ* absorption spectroscopy // Solid State Communications. 1992. V. 81. № 10. P. 859–862.
56. Hora J., Panek P., Navratil K., Handlirnova B., Humlicek J. Optical respons of C_{60} thin films and solutions // Physical Review. B. 1996. V. 54. № 7. P. 5106–5113.
57. Iwasa Y., Yasuda T., Naito Y., Koda T. Optical Reflection Spectra of Fullerite Single Crystals // Activity Report of Synchrotron Radiation Laboratory of the Institute for Solid State Physics. Tokyo. 1992. P. 32–33.
58. Sohmen E., Fink J., Kratschmer W. Electron energy-loss spectroscopy studies on C_{60} and C_{70} fullerite // Zeitschrift für Physik B – Condensed Matter. 1992. V. 86. P. 87–92.
59. Kelly M.K., Thomsen C. Excitation energy and temperature-dependent Raman study of Rb_3C_{60} films // Physical Review. B. 1994. V. 50. № 24. P. 18572–18579.
60. Yamaguchi S., Kataura H., Irie N. Optical Constant of C_{60} and C_{70} // Activity Report of Synchrotron Radiation Laboratory of the Institute for Solid State Physics. Tokyo. 1992. P. 26–27.
61. Gensterblum G., Pireaux J.J., Thiry P.A., Caundano R., Vigneron J.P., Lambin Ph., Lucas A.A. High-Resolution Electron-Energy-Loss Spectroscopy of Thin Films of C_{60} on Si(100) // Physical Review Letters. 1991. V. 67. № 16. P. 2171–2174.
62. Sokolov V.I., Stankevich I.V. The fullerenes – new allotropic forms of carbon: molecular and electronic structure, and chemical properties // Russian Chemical Reviews. 1993. V. 62. № 5. P. 419–435.
63. Byrne H.J. Optical properties of fullerenes // Physics and chemistry of fullerenes and derivatives. World Scientific. 1995. P. 183–204.
64. Макарова Т.Л., Захарова И.Б. Электронная структура фуллеренов и фуллеритов. СПб.: Наука, 2001. 70 с.
65. Ching W.Y., Huang M.-Z., Xu Y.-N., Harter W.G., Chan F.T. First-Principles Calculation of Optical Properties of C_{60} in the fcc Lattice // Physical Review Letters. 1991. V. 67. № 15. P. 2045–2048.
66. Jiang X., Gan Z. Theory of the excitonic effect in solid C_{60} // Physical Review. B. 1995. V. 52. № 19. P. 14254–14262.
67. Harigaya K., Abe S. Exciton and Lattice Fluctuation Effects in Optical Response of Fullerites // 22nd International Conference on the Physics of Semiconductors. 1994. V. 3. P. 2101–2104.
68. Abe S., Shimoi Y., Shakin V.A., Harigaya K. Excitonic Effects in the Optical Properties of Conjugated Polymers and Fullerenes // Molecular Crystals and Liquid Crystals. 1994. V. 256. P. 97–104.
69. Tsubo T., Nasu K. Theory for Excitation Effects on Optical Absorption Spectra of C_{60} Molecule and C_{60} Crystal // Journal of the Physical Society of Japan. 1994. V. 63. № 6. P. 2401–2409.
70. Tsubo T., Nasu K. Theory For Exciton Effects on Light Absorption Spectra of f.c.c. Type C_{60} Crystal // Solid State Communications. 1994. V. 91. № 11. P. 907–911.
71. Gensterblum G. Electronic structure and elementary excitations of C_{60} fullerene end fullerite // Journal of Electron Spectroscopy and Related Fenomena. 1996. V. 81. P. 89–223.
72. Tit N., Kumar V. Empirical tight-binding parameters for solid C_{60} // Journal of Physics: Condensed Matter. 1993. V. 5. P. 8255–8264.
73. Braga M., Rosen A., Larsson S. Electronic transitions in C_{60} and its ions // Zeitschrift für Physik D. – Atoms, Molecules and Clusters. 1991. V. 19. P. 435–438.
74. Friedman B., Kim J. Estimate of Hubbard U for C_{60} by use of optical absorption // Physical Review. B. 1992. V. 46. № 13. P. 8638–8641.

75. *Westin E., Rosen A.* Analysis of the Absorption Spectra of C_{60} and KC_{60} // *Zeitschrift für Physik D. – Atoms, Molecules and Clusters.* 1993. V. 26. P. 276–278.
76. *Harigaya K., Abe S.* Optical-absorption spectra in fullerenes C_{60} and C_{70} : Effects of Coulomb interactions, lattice fluctuations, and anisotropy // *Physical Review. B.* 1994. V. 49. № 23. P. 16746–16752.
77. *Troullier N., Martins J.L.* Structural and electronic properties of C_{60} // *Physical Review. B.* 1992. V. 46. № 3. P. 1754–1765.
78. *Shirley E.L., Louie S.G.* Electron Excitations in Solid C_{60} : Energy Gap, Band Dispersions, and Effects of Orientational Disorder // *Physical Review Letters.* 1993. V. 71. № 1. P. 133–136.
79. *Gu B.L., Maruyama Y., Yu J.Z., Ohno K., Kawazoe Y.* Effects of molecular orientation on the electronic structure of fcc C_{60} // *Physical Review. B.* 1994. V. 49. № 23. P. 16202–16206.
80. *Lof R.W., van Veenendaal M.A., Koopmans B., Jonkman H.T., Sawatzky G.A.* Band Gap, Excitons, and Coulomb Interaction in Solid C_{60} // *Physical Review Letters.* 1992. V. 68. № 26. P. 3924–3927.
81. *Shirley E.L., Benedict L.X., Louie S.G.* Excitons in solid C_{60} // *Physical Review. B.* 1996. V. 54. № 15. P. 10970–10977.
82. *Okada S., Saito S.* Geometries and electronic structure of extractable C_{90} fullerenes // *Chemical Physics Letters.* 1995. V. 247. P. 69–78.
83. *Okada S., Saito S.* Number of extractable fullerene isomers and speciality of C_{84} // *Chemical Physics Letters.* 1996. V. 252. P. 94–100.
84. *Zhang B.L., Wang C.Z., Ho K.M.* Search for the ground-state structure of C_{84} // *Journal of Chemical Physics.* 1992. V. 96. № 9. P. 7183–7185.
85. *Shumway J., Satpathy S.* Polarization-dependent optical properties of C_{70} // *Chemical Physics Letters.* 1993. V. 211. № 6. P. 595–600.
86. *Menon M., Rao A.M., Subbaswamy K.R., Eklund P.C.* Anisotropic covalent bonding and photopolymerization of C_{70} // *Physical Review. B.* 1995. V. 51. № 2. P. 800–803.
87. *Woo S.J., Kim E., Lee Y.H.* Geometric, electronic, and vibrational structures of C_{50} , C_{60} , C_{70} , and C_{80} // *Physical Review. B.* 1993. V. 47. № 11. P. 6721–6727.
88. *Harigaya K., Abe S.* Optical absorption spectra and geometric effects in higher fullerenes // *Journal of Physics: Condensed Matter.* 1996. V. 8. P. 8057–8066.
89. *Saito S., Sawada S. I., Hamada N., Oshiyama A.* Electronic and geometric structures of fullerenes // *Materials Science and Engineering.* 1993. V. B19. P. 105–110.
90. *Saito S., Okada S., Sawada S.I., Hamada N.* Common Electronic Structure and Pentagon Pairing in Extractable Fullerenes // *Physical Review Letters.* 1995. V. 75. № 4. P. 685–688.
91. *Tang A.C., Huang F.Q.* Electronic structures of Dihedral (D_{5h} , D_{5d} , D_{6h} , D_{6d}) fullerenes // *Chemical Physics Letters.* 1996. V. 250. P. 528–536.
92. *Nakao K., Kurita N., Fujita M.* Ab initio molecular-orbital calculation for C_{70} and seven isomers of C_{80} // *Physical Review. B.* 1994. V. 49. № 16. P. 11415–11420.
93. *Larsson S., Volosov A., Rosen A.* Optical Spectrum of the Icosahedral C_{60} – "Fullerene-60" // *Chemical Physics Letters.* 1987. V. 137. № 6. P. 501–504.
94. *Ансельм А.И.* Введение в теорию полупроводников. М.: Наука, 1978. 616 с.
95. *Сивухин Д.В.* Общий курс физики. Оптика. М.: Наука, 1980. 752 с.
96. *Кизель В.А.* Отражение света. М.: Наука, 1973. 352 с.
97. *Мосс Т., Баррел Г., Эллис Б.* Полупроводниковая оптоэлектроника. М.: Мир, 1976.
98. *Мосс Т.* Оптические свойства полупроводников. М.: ИЛ, 1961.
99. *Филлипс Дж.* Оптические спектры твердых тел в области собственного поглощения. М.: Мир, 1968. 176 с.
100. *Бассани Ф., Парравичини Дж.П.* Электронные состояния и оптические переходы в твердых телах. М.: Наука, 1982. 392 с.
101. *Нуссенцевейг Х.М.* Причинность и дисперсионные соотношения. М.: Мир, 1976. 462 с.
102. *Фэн Г.* Фотон-электронное взаимодействие в кристаллах в отсутствие внешних полей. М.: Мир, 1969. 128 с.

References

1. Sobolev V.V., Alekseeva S.A., Donetskiikh V.I. Raschety opticheskikh funktsii poluprovodnikov po sootnosheniyam Kramersa – Kroniga. Kishinev: Shtiintsa, 1976. 123 p.

2. Sobolev V.V., Nemoshkalenko V.V. *Metody vychislitel'noi fiziki v teorii tverdogo tela. Elektronnaya struktura poluprovodnikov.* Kiev: Naukova dumka, 1988. 423 p.
3. Eletsii A.V., Smirnov B.M. Fullereny // *Uspekhi fizicheskikh nauk.* 1993. T. 163. № 2. P. 33–60.
4. Eletsii A.V., Smirnov V.M. Fullereny i struktury ugleroda // *Uspekhi fizicheskikh nauk.* 1995. T. 165. № 9. P. 977–1009.
5. Kratschmer W., Huffman D.R. Fullerites: New Forms of Crystalline Carbon // *Carbon.* 1992. V. 30. № 8. P. 1143–1147.
6. Kratschmer W. How we came to produce C₆₀-fullerite // *Zeitschrift für Physik B. – Atoms, Molecules and Clusters.* 1991. V. 19. P. 405–408.
7. Kozyrev S.V., Rotkin V.V. Fulleren. Stroenie, dinamika kristallicheskoi reshetki, elektronnaya struktura i svoistva. // *Fizika i tekhnika poluprovodnikov.* 1993. T. 27. № 9. P. 1409–1434.
8. Picket W.E. Electrons and Phonons in C₆₀-Based Materials // *Solid State Physics.* 1994. V. 48. P. 225–347.
9. Iwasa Y. Solid state properties of C₆₀ and its related materials // World Scientific. Singapore, 1995. P. 340–386.
10. Kerl R.F. Istoki otkrytiya fullerenov: eksperiment i gipoteza // *Uspekhi fizicheskikh nauk.* 1998. T. 168. № 3. P. 331–342.
11. Eletsii A.B., Smirnov B.M. Klaster S₆₀ – novaya forma ugleroda // *Uspekhi fizicheskikh nauk.* 1991. T. 161. № 7. P. 173–192.
12. Makarova T.L. Elektricheskie i opticheskie svoistva monomernykh i polimerizovannykh fullerenov // *Fizika i tekhnika poluprovodnikov.* 2001. T. 35. № 3. P. 257–293.
13. Milani P., Manfredini M., Guizzetti G., Marabelli F., Patrini M. Ellipsometric Investigation of C₆₀ Single Crystal // *Solid State Communications.* 1994. V. 90. № 10. P. 639–642.
14. Guizzetti G., Marabelli F., Patrini M., Capozzi V., Lorusso G. F., Minafra A., Manfredini M., Milani P. Optical Properties of Fullerite Thin Films in the 0.4 to 32 eV Energy Range // *Physica status solidi (b).* 1994. V. 183. P. 267–275.
15. Armbruster G.F., Romberg H.A., Schweiss P., Adelman P., Knupfer M., Fink J., Michel R. H., Rockenberger J., Hennrich F., Schreiber H., Kappes M.M. Crystal and electronic structure of solid C₇₆ // *Zeitschrift für Physik B.* 1994. V. 95. P. 469–474.
16. Armbruster G.F., Roth M., Romberg H.A., Sing M., Schmidt M., Schweiss P., Adelman P., Golden M.S., Fink J. Electron energy-loss and photoemission studies of solid C₈₄ // *Physical Review. B.* 1994. V. 50. № 7. P. 4933–4936.
17. Weaver J.H., Poirier D.M. Solid State Properties of Fullerenes and Fullerene-Based Materials // *Solid State Physics.* 1994. V. 48. № 1. P. 1–108.
18. Kaneto K., Abe T., Takashima W. Evolution of absorption spectra of C₆₀ film in solid electrolyte cell during electrochemical reduction // *Solid State Communications.* 1995. V. 96. № 5. P. 259–264.
19. Kaneto K., Abe T., Mizue M., Takashima W. Optical transition in reduced C₆₀ thin films // *Fullerene Science & Technology.* 1995. V. 3. № 4. P. 447–458.
20. Hare J.P., Kroto H.W., Taylor R. Preparation and UV / visible spectra of fullerenes C₆₀ and C₇₀ // *Chemical Physics Letters.* 1991. V. 177. № 4, 5. P. 394–398.
21. Leach S., Vervloet M., Despres A., Breheret E., Hare J.P., Dennis T.J., Kroto H.W., Taylor R., Walton D.R.M. Electronic spectra and transitions of the fullerene C₆₀ // *Chemical Physics.* 1992. V. 160. P. 451–466.
22. Razbirin B.S., Starukhin A.N., Chugreev A.V., Nel'son D.K., Grushko Yu.S., Kolesnik S.N., Zgonnik V.N., Vinogradova L.V., Fedorova L.A. Tonkaya struktura elektronno-kolebatel'nogo spektra molekul fullerena S₆₀ i ego proizvodnykh // *Fizika tverdogo tela.* 1996. T. 38. № 3. P. 943–947.
23. Starukhin A.N., Razbirin B.S., Chugreev A.V., Grushko Yu.S., Kolesnik S.N. Spektroskopiya fullerita S₇₀ v oblasti kraya fundamental'nogo pogloshcheniya // *Fizika tverdogo tela.* 1995. T. 37. № 4. P. 1050–1057. [Starukhin A.N., Razbirin B.S., Chugreev A.V., Grushko Yu.S., Kolesnik S.N. Spectroscopy of fullerite C₇₀ at the fundamental absorption edge // *Physics of the Solid State.* 1995. V. 37. № 4. P. 570–573.]

24. Skumanich A. Optical absorption spectra of carbon 60 thin films from 0.4 to 6.2 eV // *Chemical Physics Letters*. 1991. V. 182. № 5. P. 486–490.
25. Wen C., Aida T., Honma I., Komiyama H., Yamada K. The optical absorption and photoluminescence spectra of C60 single crystals // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 1994. V. 6. P. 1603–1610.
26. Wang Y., Holden J.M., Rao A.M., Lee W.T., Bi X.X., Ren S.L., Lehman G.W., Hager G.T., Eklund P.C. Interband dielectric function of C60 and M6C60 (M = K, Rb, Cs) // *Physical Review B*. 1992. V. 45. № 24. P. 14396–14399.
27. Zhou W.-Y., Xie S.-S., Qian S.-F., Wang G., Qian L.-X. Photothermal deflection spectra of solid C60 // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 1996. V. 8. P. 5793–5800.
28. Wang Y., Holden J.M., Rao A.M., Eklund P.C., Venkateswaran U.D., Eastwood D.L., Lidberg R.L., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. Optical absorption and photoluminescence in pristine and photopolymerized C60 solid films // *Physical Review B*. 1995. V. 51. № 7. P. 4547–4556.
29. Golden M.S., Knupfer M., Fink J., Armbruster J.F., Cummins T.R., Romberg H.A., Roth M., Schmidt M., Sing M., Sohmen E., Michel R., Hennrich F., Rockenberger J., Kappes M.M., Hoad D.R.C., Roberts A.J., Flavell W.R., Roper M., Surman M., Teehan D.A. Electronic structure of fullerenes from high energy spectroscopies // *Proc. Int. Workshop Fullerenes and Atomic Clusters*. St. Petersburg. 1993.
30. Ebbesen T.W., Mochizuki Y., Tanigaki K., Hiura H. Direct Observation of C60 Exciton // *Europhysics Letters*. 1994. V. 25. V. 7. P. 503–508.
31. Ren S.L., Wang K.A., Rao A.M., McRae E., Holden J.M., Hager T., Wang K., Lee W.T., Ni H.F., Selegue J., Eklund P.C. Ellipsometric determination of the optical constants of C60 (Buckminsterfullerene) films // *Applied Physics Letters*. 1991. V. 59. № 21. P. 2678–2680.
32. Patrini M., Marabelli F., Guizzetti G., Manfredini M., Castoldi C., Milani P. Optical Characterization of Fullerite Single Crystals and Thin Films // *Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials*. 1994. V. 94-24. P. 632–643.
33. Ren S.L., Wang K.A., Zhou P., Wang K.A., Zhou P., Wang Y., Rao A.M., Meier M.S., Selegue J.P., Eklund P.C. Dielectric Function of solid C70 films // *Applied Physics Letters*. 1992. V. 61. № 2. P. 124–126.
34. Hartmann C., Zigone M., Martinez G., Shirley E.L., Benedict L.X., Louie S.G., Fuhrer M.S., Zettl A. Investigation of the absorption edge of C60 fullerite // *Physical Review B*. 1995. V. 52. № 8. P. R5550–R5553.
35. Meletov K.P., Dolganov V.K. Konfiguratsionnoe smeshivanie elektronnykh sostoyanii v kristallakh S60 pri vysokom davlenii // *Zhurnal eksperimental'noi i teoreticheskoi fiziki*. 1998. T. 113. № 1. P. 313–322.
36. Chiu K.Ch., Wang J.S., Lin Ch.Y. Temperature dependence of the band gap in C60 crystals // *Journal of Applied Physics*. 1996. V. 79. № 3. P. 1784–1787.
37. Schlaich H., Muccini M., Feldmann J., Bassler H., Gobel E. O., Zamboni R., Taliani C., Erxmeyer J., Weidinger A. Absorption at the dipole-forbidden optical gap of crystalline C60 // *Chemical Physics Letters*. 1995. V. 236. P. 135–140.
38. Zhou W., Xie S., Qian Sh., Wang G., Qian L. Photothermal deflection spectra of solid C60 // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 1996. V. 8. P. 5793–5800.
39. Makarova T.L., Melekhin V.G., Serenkov I.T., Sakharov V.I., Zakharova I.B., Gasumyants V.E. Opticheskie i elektricheskie svoistva plenok S60Tekh // *Fizika tverdogo tela*. 2001. V. 43. № 7. P. 1336–1342.
40. Saeta P.N., Greene B.I., Kortan A.R., Kopilov N., Thiel F.A. Optical studies of single-crystal C60 // *Chemical Physics Letters*. 1992. V. 190. № 3, 4. P. 184–186.
41. Kveder V.V., Negrii V.D., Shteinman E.A., Izotov A.N., Osip'yan Yu.A., Nikolaev R.K. Dolgozhivushchie vozbuzhdennye sostoyaniya i spektry vozbuzhdeniya fotolyuminesstentsii v monokristallakh fullerenena S60 // *Zhurnal eksperimental'noi i teoreticheskoi fiziki*. 1998. T. 113. № 2. P. 734–746.
42. Guizzetti G., Marabelli F., Patrini M., Manfredini M., Milani P. Optical properties of monocrystalline and poly crystalline fullerene // *The Physics of Semiconductors*. 1995. V. 3. P. 2081–2084.

43. Kataura H., Endo Y., Achiba Y., Kikuchi K., Hanyu T., Yamaguchi Sh. Dielectric Constants of C60 and C70 Thin Films // *Japanese Journal of Applied Physics*. 1995. V. 34. № 10B. P. L1467–L1484.
44. Kelly M.K., Etchegoin P., Fuchs D., Kratschmer W., Fostiropoulos K. Optical transitions of C60 films in the visible and ultraviolet from spectroscopic ellipsometry // *Physical Review. B*. 1992. V. 46. № 8. P. 4963–4968.
45. Eklund P.C., Rao A.M., Wang K.A., Zhou P., Wang K.A., Holden J.M., Dresselhaus M.S., Dresselhaus G. Optical properties of C60- and C70-based solid films // *Thin Solid Films*. 1995. V. 257. P. 211–232.
46. Kuzuo R., Terauchi M., Tanaka M., Saito Y., Shinohara H. High-Resolution Electron Energy-Loss Spectra of Solid C60 // *Japanese Journal of Applied Physics*. 1991. V. 30. № 10A. P. L1817–L1818.
47. Kusuo R., Terauchi M., Tanaka M., Saito Y., Achiba Y. Electron-energy-loss spectroscopy study of C76 // *Physical Review. B*. 1995. V. 51. № 16. P. 11018–11021.
48. Knupfer M., Knauff O., Golden M.S., Fink J., Burk M., Fuchs D., Schuppler S., Michel R.H., Kappes M.M. Electronic Structure and Dielectric Function of C78 Isomers with C2v symmetry // *Proc. 189th ECS meeting*. Los Angeles. 1996.
49. Pilat D.K., Sapre A.V., Mittal J.P., Rao C.N.R. Photophysical properties of the fullerenes, C60 and C70 // *Chemical Physics Letters*. 1992. V. 195. № 1. P. 1–6.
50. Kuzuo R., Terauchi M., Tanaka M., Saito Y., Shinohara H. Electron-energy-loss spectra of crystalline C84 // *Physical Review. B*. 1994. V. 49. № 7. P. 5054–5057.
51. Kikuchi K., Nakahara N., Honda M., Suzuki S., Saito K., Shiromaru H., Yamauchi K., Ikemoto I., Kuramochi T., Hino Sh., Achiba Y. Separation, Detection, and UV / visible Absorption spectra of Fullerenes; C76, C78, and C84 // *Chemistry Letters*. 1991. P. 1607–1610.
52. Kikuchi K., Nakahara N., Wakabayashi T., Honda M., Matsumiya H., Moriwaki T., Suzuki S., Shiromaru H., Saito K., Yamauchi K., Ikemoto I., Achiba Y. Isolation and identification of fullerene family: C76, C78, C82, C84, C90 and C96 // *Chemical Physics Letters*. 1992. V. 188. V. 3, 4. P. 177–180.
53. Khodorkovskii M.A., Shakhmin A.L., Leonov N.V. Issledovanie pokrytii S60 razlichnoi tolshchiny metodom rentgenovskoi fotoelektronnoi spektroskopii // *Fizika tverdogo tela*. 1994. T. 36. № 3. P. 626–630.
54. Kataura H., Irie N., Kobayashi N., Achiba Y., Kikuchi K., Hanyu T., Yamaguchi Sh. Optical Absorption of Gas Phase C60 and C70 // *Japanese Journal of Applied Physics*. 1993. V. 32. № 11B. P. L1667–L1669.
55. Pichler T., Matus M., Kurti J., Kuzmany H. Electronic transitions in KxC60 ($0 \leq x \leq 6$) from in situ absorption spectroscopy // *Solid State Communications*. 1992. V. 81. № 10. P. 859–862.
56. Hora J., Panek P., Navratil K., Handlirova B., Humlicek J. Optical respons of C60 thin films and solutions // *Physical Review. B*. 1996. V. 54. № 7. P. 5106–5113.
57. Iwasa Y., Yasuda T., Naito Y., Koda T. Optical Reflection Spectra of Fullerite Single Crystals // *Activity Report of Synchrotron Radiation Laboratory of the Institute for Solid State Physics*. Tokyo. 1992. P. 32–33.
58. Sohmen E., Fink J., Kratschmer W. Electron energy-loss spectroscopy studies on C60 and C70 fullerite // *Zeitschrift für Physik B – Condensed Matter*. 1992. V. 86. P. 87–92.
59. Kelly M.K., Thomsen C. Excitation energy and temperature-dependent Raman study of Rb3C60 films // *Physical Review. B*. 1994. V. 50. № 24. P. 18572–18579.
60. Yamaguchi S., Kataura H., Irie N. Optical Constant of C60 and C70 // *Activity Report of Synchrotron Radiation Laboratory of the Institute for Solid State Physics*. Tokyo. 1992. P. 26–27.
61. Gensterblum G., Pireaux J.J., Thiry P.A., Caundano R., Vigneron J.P., Lambin Ph., Lucas A.A. High-Resolution Electron-Energy-Loss Spectroscopy of Thin Films of C60 on Si(100) // *Physical Review Letters*. 1991. V. 67. № 16. P. 2171–2174.
62. Sokolov V.I., Stankevich I.V. The fullerenes – new allotropic forms of carbon: molecular and electronic structure, and chemical properties // *Russian Chemical Reviews*. 1993. V. 62. № 5. P. 419–435.
63. Byrne H.J. Optical properties of fullerenes // *Physics and chemistry of fullerenes and derivatives*. World Scientific. 1995. P. 183–204.

64. Makarova T.L., Zakharova I.B. Elektronnaya struktura fullerenov i fulleritov. SPb.: Nauka, 2001. 70 p.
65. Ching W.Y., Huang M.-Z., Xu Y.-N., Harter W.G., Chan F.T. First-Principles Calculation of Optical Properties of C₆₀ in the fcc Lattice // *Physical Review Letters*. 1991. V. 67. № 15. P. 2045–2048.
66. Jiang X., Gan Z. Theory of the excitonic effect in solid C₆₀ // *Physical Review*. B. 1995. V. 52. № 19. P. 14254–14262.
67. Harigaya K., Abe S. Exciton and Lattice Fluctuation Effects in Optical Response of Fullerenes // 22nd International Conference on the Physics of Semiconductors. 1994. V. 3. P. 2101–2104.
68. Abe S., Shimoi Y., Shakin V.A., Harigaya K. Excitonic Effects in the Optical Properties of Conjugated Polymers and Fullerenes // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 1994. V. 256. P. 97–104.
69. Tsubo T., Nasu K. Theory for Excitation Effects on Optical Absorption Spectra of C₆₀ Molecule and C₆₀ Crystal // *Journal of the Physical Society of Japan*. 1994. V. 63. № 6. P. 2401–2409.
70. Tsubo T., Nasu K. Theory For Exciton Effects on Light Absorption Spectra of f.c.c. Type C₆₀ Crystal // *Solid State Communications*. 1994. V. 91. № 11. P. 907–911.
71. Gensterblum G. Electronic structure and elementary excitations of C₆₀ fullerene end fullerite // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 1996. V. 81. P. 89–223.
72. Tit N., Kumar V. Empirical tight-binding parameters for solid C₆₀ // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 1993. V. 5. P. 8255–8264.
73. Braga M., Rosen A., Larsson S. Electronic transitions in C₆₀ and its ions // *Zeitschrift für Physik D. – Atoms, Molecules and Clusters*. 1991. V. 19. P. 435–438.
74. Friedman B., Kim J. Estimate of Hubbard U for C₆₀ by use of optical absorption // *Physical Review*. B. 1992. V. 46. № 13. P. 8638–8641.
75. Westin E., Rosen A. Analysis of the Absorption Spectra of C₆₀ and KC₆₀ // *Zeitschrift für Physik D. – Atoms, Molecules and Clusters*. 1993. V. 26. P. 276–278.
76. Harigaya K., Abe S. Optical-absorption spectra in fullerenes C₆₀ and C₇₀: Effects of Coulomb interactions, lattice fluctuations, and anisotropy // *Physical Review*. B. 1994. V. 49. № 23. P. 16746–16752.
77. Troullier N., Martins J.L. Structural and electronic properties of C₆₀ // *Physical Review*. B. 1992. V. 46. № 3. P. 1754–1765.
78. Shirley E.L., Louie S.G. Electron Excitations in Solid C₆₀: Energy Gap, Band Dispersions, and Effects of Orientational Disorder // *Physical Review Letters*. 1993. V. 71. № 1. P. 133–136.
79. Gu B.L., Maruyama Y., Yu J.Z., Ohno K., Kawazoe Y. Effects of molecular orientation on the electronic structure of fcc C₆₀ // *Physical Review*. B. 1994. V. 49. № 23. P. 16202–16206.
80. Lof R.W., van Veenendaal M.A., Koopmans B., Jonkman H.T., Sawatzky G.A. Band Gap, Excitons, and Coulomb Interaction in Solid C₆₀ // *Physical Review Letters*. 1992. V. 68. № 26. P. 3924–3927.
81. Shirley E.L., Benedict L.X., Louie S.G. Excitons in solid C₆₀ // *Physical Review*. B. 1996. V. 54. № 15. P. 10970–10977.
82. Okada S., Saito S. Geometries and electronic structure of extractable C₉₀ fullerenes // *Chemical Physics Letters*. 1995. V. 247. P. 69–78.
83. Okada S., Saito S. Number of extractable fullerene isomers and speciality of C₈₄ // *Chemical Physics Letters*. 1996. V. 252. P. 94–100.
84. Zhang B.L., Wang C.Z., Ho K.M. Search for the ground-state structure of C₈₄ // *Journal of Chemical Physics*. 1992. V. 96. № 9. P. 7183–7185.
85. Shumway J., Satpathy S. Polarization-dependent optical properties of C₇₀ // *Chemical Physics Letters*. 1993. V. 211. № 6. P. 595–600.
86. Menon M., Rao A.M., Subbaswamy K.R., Eklund P.C. Anisotropic covalent bonding and photopolymerization of C₇₀ // *Physical Review*. B. 1995. V. 51. № 2. P. 800–803.
87. Woo S.J., Kim E., Lee Y.H. Geometric, electronic, and vibrational structures of C₅₀, C₆₀, C₇₀, and C₈₀ // *Physical Review*. B. 1993. V. 47. № 11. P. 6721–6727.
88. Harigaya K., Abe S. Optical absorption spectra and geometric effects in higher fullerenes // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 1996. V. 8. P. 8057–8066.

89. Saito S., Sawada S. I., Hamada N., Oshiyama A. Electronic and geometric structures of fullerenes // *Materials Science and Engineering*. 1993. V. B19. P. 105–110.
90. Saito S., Okada S., Sawada S.I., Hamada N. Common Electronic Structure and Pentagon Pairing in Extractable Fullerenes // *Physical Review Letters*. 1995. V. 75. № 4. P. 685–688.
91. Tang A.C., Huang F.Q. Electronic structures of Dihedral (D_{5h}, D_{5d}, D_{6h}, D_{6d}) fullerenes // *Chemical Physics Letters*. 1996. V. 250. P. 528–536.
92. Nakao K., Kurita N., Fujita M. Ab initio molecular-orbital calculation for C₇₀ and seven isomers of C₈₀ // *Physical Review*. B. 1994. V. 49. № 16. P. 11415–11420.
93. Larsson S., Volosov A., Rosen A. Optical Spectrum of the Icosahedral C₆₀ – "Fullerene-60" // *Chemical Physics Letters*. 1987. V. 137. № 6. P. 501–504.
94. Ansel'm A.I. *Vvedenie v teoriyu poluprovodnikov*. M.: Nauka, 1978. 616 p.
95. Sivukhin D.V. *Obshchii kurs fiziki. Optika*. M.: Nauka, 1980. 752 p.
96. Kizel' V.A. *Otrazhenie sveta*. M.: Nauka, 1973. 352 p.
97. Moss T., Barrel G., Ellis B. *Poluprovodnikovaya optoelektronika*. M.: Mir, 1976.
98. Moss T. *Opticheskie svoistva poluprovodnikov*. M.: IL, 1961.
99. Fillips Dzh. *Opticheskie spektry tverdykh tel v oblasti sobstvennogo pogloshcheniya*. M.: Mir, 1968. 176 p.
100. Bassani F., Parravichini Dzh.P. *Elektronnye sostoyaniya i opticheskie perekhody v tverdykh telakh*. M.: Nauka, 1982. 392 p.
101. Nussentsveig Kh.M. *Prichinnost' i dispersionnye sootnosheniya*. M.: Mir, 1976. 462 p.
102. Fen G. *Foton-elektronnoe vzaimodeistvie v kristallakh v otsutstvie vneshnikh polei*. M.: Mir, 1969. 128 p.

Оптические спектры и электронная структура фуллеренов

Елена Леонидовна Бусыгина ^{a, *}

^a Ижевский государственный технический университет имени М.Т. Калашникова, Российская Федерация

Аннотация. В течение нескольких десятилетий большой научный интерес вызывают конденсированные системы, состоящие из замкнутых молекул типа C_n (C₆₀, C₇₀ и др.), называемых фуллеренами. Интерпретация накопленного за годы исследований обширного экспериментального и теоретического научного материала для фуллеренов, представленного в литературе, значительно затруднена из-за большой его разрозненности и противоречивости. В теоретических расчетах слабо учитываются опытные данные, что приводит к несоответствиям в трактовке природы оптических переходов, а экспериментальные сведения значительно различаются и количественно, и качественно. Это создает большие трудности в интерпретации полученных результатов. Поэтому назрела необходимость проведения всестороннего анализа имеющихся научных данных для каждого исследуемого вещества. В работе проанализированы имеющиеся в литературе экспериментально полученные различными методами оптические функции и теоретические расчеты оптических спектров, молекулярных уровней и энергетических зон для фуллеренов в молекулярной и кристаллической форме. В результате проведенного анализа были выявлены наиболее достоверные экспериментальные данные для монокристаллов и пленок фуллеритов C₆₀, C₇₀, C₇₆, C₇₈, C₈₄. Это может служить необходимой базой для построения последующих теоретических моделей и постановки новых экспериментальных исследований.

Ключевые слова: фуллерен, фуллерит, пленка, электронная структура, фундаментальные функции, диэлектрическая проницаемость, разложение, компоненты.

* Корреспондирующий автор
Адреса электронной почты: nico01@mail.ru (Е.Л. Бусыгина)