

光激发下的 C_{60} *

傅柔励 叶红娟

(中国科学院上海技术物理研究所红外物理国家实验室, 200083)

傅荣堂 孙鑫

(复旦大学物理系, 上海, 200433)

摘要: 用电子-晶格耦合的紧束缚模型研究了光激发下的 C_{60} 分子. 结果表明当电子由最高占据态激发到最低空态时, 晶格发生弛豫, 新激发态是环状双极化子, 它有下列特点: 键结构由基态时只有 2 种键长的二聚化变为有 7 种不同键长的层状, 与基态相比, 键长变化如环状极化子, 赤道附近变化最大, 两极处近乎不变; 有 2 个能级进入能隙, 成为自陷束缚态, 它们定域在赤道附近; 对称性由基态时 I_h 群降为 D_{5d} 群; 预期会伴随出现非线性激子和 4 条核磁共振谱线.

关键词: C_{60} , 环状双极化子.

引言

自 1985 年 Kroto 等^[1] 猜测出 C_{60} 分子的结构, 尤其是自 1990 年 9 月 Kratschmer 等^[2] 发现可用电弧装置合成大量纯洁的 C_{60} 分子之后, C_{60} 引起了人们的极大兴趣. 目前国际上许多研究机构都在大力研究, 并已发现了 C_{60} 的许多有趣特性, 其中引起轰动效应的是发现 C_{60} 中掺以少数电子后成为高温超导体^[3]. 我们从这个发现得到启示: 当 C_{60} 中掺入少量电子后具有超导性, 那么该材料中如同时有少量电子和空穴后, C_{60} 将会表现出什么行为? 基于这种考虑, 我们首先研究光激发对 C_{60} 分子的影响.

我们用电子-晶格耦合的紧束缚模型进行研究, 发现光激发在 C_{60} 分子中形成 1 个 (或 2 个) 电子-空穴时, 最低能态将是环形双极化子态.

1 方法

实验表明 C_{60} 分子的基态具有长、短键的二聚化结构^[4], 可以预期这时电子-声子耦

本文 1992 年 7 月 21 日收到, 修改稿 1992 年 11 月 12 日收到.

*国家自然科学基金和新材料委员会资助课题.

合是主要相互作用, 因此我们采用类似 SSH 哈密顿^[5]的电子-晶格耦合的紧束缚模型来研究 C₆₀ 分子的电子结构和晶格原子位形.

紧束缚近似下, 本征方程可写为

$$-\sum_{\sigma} [t_0 + \alpha(d_{n\sigma} - d_{n\sigma}^0)] z_{\mu,\sigma} = \varepsilon_{\mu} z_{\mu,n}, \quad (1)$$

其中 n 是 C₆₀ 分子的原子指标 $n = 1, \dots, 60$; σ 表示第 n 个原子的近邻原子指标, t_0 是没有二聚化、原子等键长排列时相邻原子间的相互作用矩阵元; α 是电子-晶格耦合常数, 表示原子位移时引起相互作用的变化; $d_{n\sigma}$ 是第 n 个原子和其第 σ 最近邻原子间距, 即键长; $d_{n\sigma}^0$ 是原子等键长排列时相邻原子间的距离. 电子能谱 ε_{μ} 和定态波函数 $z_{\mu,n}$ 是原子位形分布 $\{r_n\}$ ($n = 1, 2, \dots, 60$) 的函数.

体系的总能量为电子能量与晶格弹性能之和, 由变分原理可找到最低能态.

我们通过拟合 C₆₀ 基态的实验值来确定参数. 当 $t_0 = 1.8\text{eV}$, $\alpha = 3.5\text{eV/\AA}$, $d_{n\sigma}^0 = 1.54\text{\AA}$ 时, 得到基态时长键键长为 1.432\AA , 短键键长 1.395\AA , 能隙为 1.83eV . 实验上 X 射线光发射得到的长、短键键长分别为 1.433\AA 和 1.389\AA ^[4], 能隙为 1.9eV ^[6]. 上述结果表明这时的计算值与实验值相当符合, 因此本文计算时就使用上述参数.

2 主要结果和讨论

2.1 增加电子、空穴后的最低能态不是二聚化态

C₆₀ 基态是二聚化态, 首先考虑比基态增加 1 个电子和 1 个空穴时的最低能态 (下文简称为激发态) 有什么特点, 用第 1 节介绍的方法求解, 找出这种情况下最低能态时碳原子的位置分布、单电子能谱和总能. 发现这时最低能态不再是二聚化态. 在这最低能态时体系的总能比刚性二聚化格子增加 1 个电子和 1 个空穴时的总能低 0.1eV . 如在 C₆₀ 基态的最高占据能级放 2 个空穴, 最低未占据能级放 2 个电子, 则新激发态的能量比刚性二聚化格子增加 2 个电子和空穴时的能量低 0.4eV .

2.2 新激发态时的键长变化具有极化子结构

由相邻二碳原子的位置可直接求出键长. C₆₀ 基态为二聚化态, 有两种不同的键长. 作为截角二十面体的 C₆₀ 分子, 二聚化时, 其五边形的 5 个边都是长键; 而六边形是长、短键相间: 凡相接 2 个六边形的键为短键, 凡 1 个五边形 1 个六边形相接的键为长键. 基态时长键键长 1.4316\AA , 短键键长 1.3947\AA .

增加 1 个电子和 1 个空穴后, 在电子-晶格作用下, 发生晶格畸变. 畸变后的 C₆₀ 有 7 种不同的键长, 其中 4 种键长 (它们分别为 1.4385\AA 、 1.4304\AA 、 1.430\AA 和 1.4107\AA) 由原来的长键演变过来, 另 3 种键长 (分别为 1.4148\AA 、 1.3977\AA 和 1.3912\AA) 由原来的短键变化过来. 有趣的是这些键长的排列极有规则: 如以 2 个相对的五边形为南北极, 称此方向为径向, 垂直径向的方向为赤道, 则相同的键长以不同姿态平行赤道作环状排列; 而沿径向, 这 7 种不同的键长按上下对称的方式形成 13 层. 具体数值列于表 1. 比基态时增加 2 个电子和 2 个空穴时的基本情况和增加 1 个电子和 1 个空穴类似, 只是键长变化幅度更大. 表 1 中同时列出了比基态增加 2 个电子-空穴时的数据.

表 1 基态时和增加电子-空穴后 C_{60} 的键长分布
 Table 1 The bond-length distribution of C_{60} when it is in the ground state or after increasing electron-hole

第几层	该层内键长数	基 态		增加电子-空穴后	
		基态键长 (Å)	键长种类	1 个电子, 1 个空穴时键长 (Å)	2 个电子, 2 个空穴时键长 (Å)
1	5	1.4316	长	1.4301	1.4286
2	5	1.3947	短	1.3977	1.4006
3	10	1.4316	长	1.4304	1.4290
4	5	1.3947	短	1.3912	1.3874
5	10	1.4316	长	1.4385	1.4462
6	5	1.4316	长	1.4107	1.3897
7	10	1.3947	短	1.4148	1.4351
8	5	1.4316	长	1.4107	1.3897
9	10	1.4316	长	1.4385	1.4462
10	5	1.3947	短	1.3912	1.3874
11	10	1.4316	长	1.4304	1.4290
12	5	1.3947	短	1.3977	1.4006
13	5	1.4316	长	1.4301	1.4286

把 C_{60} 分子投影在平面上, 其键长分布如图 1 所示. 顶部和底部的直线代表正五边形的边, 五边形和六边形的顶角上是碳原子. 由图 1 可见, 60 个碳原子分为 8 层, 在同一层碳原子之间或者相邻两层的碳原子之间存在着价键. 平行赤道方向是等键长分布, 而沿径向, 键长是长短键相间的、相对于赤道 (图和表中的第 7 层) 上下对称的分布.

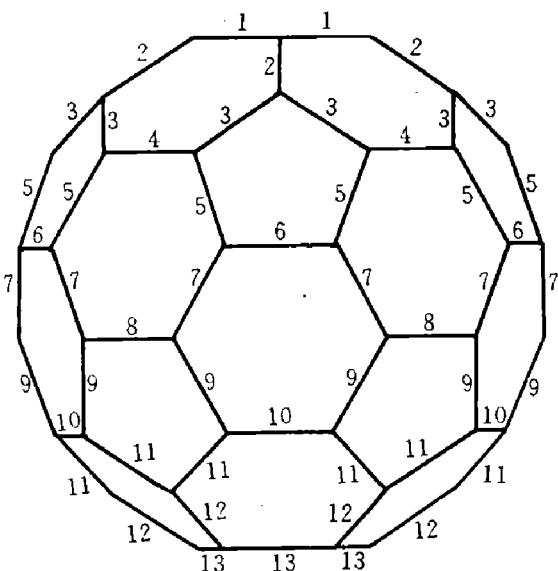


图 1 C_{60} 分子投影在平面上的键长分布
 Fig. 1 Bond structure of C_{60} is projected on a flat surface (the numbers in the figure denote the layer series along the meridian of C_{60})

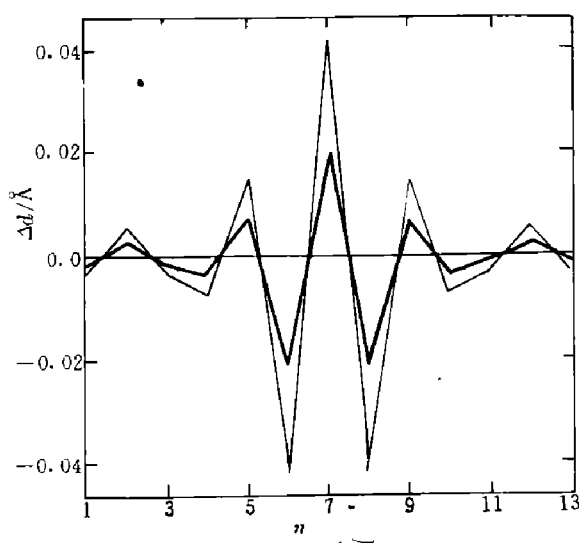


图 2 与基态相比新激发态时的键长变化
 Fig. 2 The variation of bond length of the new excited states compared with the dimerized ground state

C_{60} 具有二维球面结构, 由于低维晶格的不稳定性, 在额外的电子、空穴作用下将产生畸变, 晶格畸变势必导致原来的键长收缩或增大, 于是这时的键长分布和基态时的就不一样. 图 2 示出与基态时二聚化键长相比, 新激发态时的键长沿径向的变化. 从图 2 可明显看出键长变化具有明确的偶宇称极化子特性, 在赤道附近键长变化最大, 两极处近乎不变. 图中粗线代表增加 1 个电子、1 个空穴时的情形, 细线表示增加 2 个电子、2 个空穴时的结果. 从图可见后者的变化比前者大一倍.

2.3 新激发态的能谱有极化子的特点

新激发态与二聚化基态时价电子的能级数值列于表 2, 二者进行比较可以看出新激发态的能谱具有如下特点: (1) 原来简并的能级发生了分裂, 基态时, HOMO(最高被占据分子轨道) 能级五度简并, LUMO(最低未被占据分子轨道) 能级三度简并. 新激发态时, 原 HOMO 能级分裂成 3 个能级, 其中 2 个是二度简并能级, 且在数值上与原来 HOMO 能级的能量接近, 留下 1 个非简并能级明显进入原基态时的能隙, 称该能级为 E_A ; 原 LUMO 能级分裂成 2 个能级, 其中 1 个二度简并能级与基态时 LUMO 能级的能量接近, 另 1 个非简并能级, 进入原基态时的能隙, 称该能级为 E_D . (2) 比基态增加 1 个电子-空穴时对应的激发态, E_A 能级被拉上 0.148eV 进入能隙, 这个能级上有一个空穴, E_D 能级被拉下 0.124eV, 进入能隙, 这个能级上有一个电子. (3) 增加 2 个电子-空穴时, E_A 能级被拉上 0.299eV 进入能隙, 这个能级上有正、负自旋的空穴共 2 个; E_D 能级被拉下 0.252eV 进入能隙, 这个能级上有正、负自旋的电子共 2 个. (4) 除了 E_A 和 E_D 能

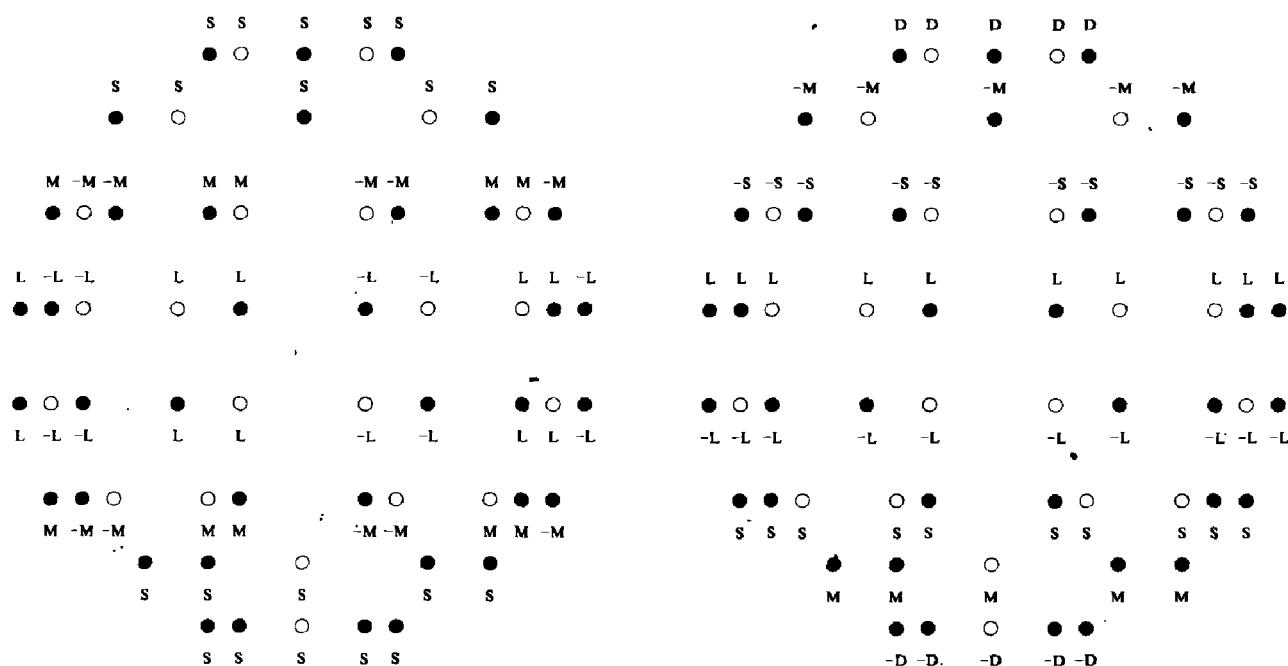


图 3 E_A 能级对应的波函数 ψ_A (实心点代表正面原子格点, 空心点表示球背面原子格点)

Fig. 3 The wave-function ψ_A corresponding to E_A energy level

(the dots denote the atoms at the front side of the ball, the circles denote the atoms at the back side of the ball)

图 4 E_D 能级对应的波函数 ψ_D (实心点代表球正面原子格点, 空心点代表球背面原子格点)

Fig. 4 The wave-function ψ_D corresponding to E_D energy level

(the dots denote the atoms at the front side of the ball, the circles denote the atoms at the back side of the ball)

表 2 光激发前后 C_{60} 的能级排列Table 2 The energy level-arrangement of C_{60} before or after it is excited by light

C_{60} 基态、光激发前 I_h 群				光激发后最低能态 D_{5d} 群				
量子力学结果		群论分析结果		量子力学结果			群论分析结果	
能级 (eV)	简并度	分子轨道波函数的对称表示	分子轨道简并度	能级 (eV)		简并度	分子轨道波函数的对称表示	分子轨道简并度
				增加 1 个电子, 1 个空穴	增加 2 个电子, 2 个空穴			
5.835	3	T_{2g}	3	5.825	5.815	2	E_{2g}	2
				5.819	5.800	1	A_{2g}	1
5.708	4	G_u	4	5.703	5.698	2	E_{2u}	2
				5.690	5.670	2	E_{1u}	2
4.446	4	G_g	4	4.443	4.442	2	E_{2g}	2
				4.436	4.425	2	E_{1g}	2
3.587	5	H_u	5	3.612	3.637	1	A_{1u}	1
				3.592	3.597	2	E_{2u}	2
				3.561	3.536	2	E_{1u}	2
3.152	3	T_{2u}	3	3.178	3.204	2	E_{2u}	2
				3.117	3.084	1	A_{2u}	1
2.847	5	H_g	5	2.869	2.892	2	E_{2g}	2
				2.845	2.844	2	E_{1g}	2
				2.839	2.832	1	A_{1g}	1
0.962	3	T_{1g}	3	0.993	1.027	1	A_{2g}	1
				0.906	0.852	2	E_{1g}	2
LUMO 能级 0.419	3	T_{1u}	3	0.434	0.451	2	E_{1u}	2
				0.311	0.199	1	A_{2u}	1
HOMO 能级 -1.407	5	H_u	5	-1.277	-1.144	1	A_{1u}	1
				-1.425	-1.443	2	E_{2u}	2
				-1.430	-1.454	2	E_{1u}	2
-2.224	5	H_g	5	-2.169	-2.095	2	E_{2g}	2
				-2.212	-2.198	2	E_{1g}	2
				-2.253	-2.268	1	A_{1g}	1
-2.267	4	G_g	4	-2.256	-2.285	2	E_{2g}	2
				-2.295	-2.326	2	E_{1g}	2
-3.529	4	G_u	4	-3.489	-3.448	2	E_{2u}	2
				-3.532	-3.536	2	E_{1u}	2
-3.985	3	T_{2u}	3	-3.988	-3.993	2	E_{2u}	2
				-4.003	-4.021	1	A_{2u}	1
-5.111	5	H_g	5	-5.088	-5.064	2	E_{2g}	2
				-5.110	-5.108	1	A_{1g}	1
				-5.119	-5.128	2	E_{1g}	2
-6.125	3	T_{1u}	3	-6.109	-6.093	2	E_{1u}	2
				-6.129	-6.134	1	A_{2u}	1
-6.668	1	A_g	1	-6.657	-6.657	1	A_{1g}	1

级外, 其它能级和基态时的相应能级都比较接近.

记 E_A 和 E_D 能级对应的波函数分别为 ψ_A 和 ψ_D , 见图 3 和图 4. 图中标出了各格点上波函数振幅的数值. 与其它能级对应的波函数相比, ψ_A 和 ψ_D 有如下特点: (1) ψ_A

和 ψ_D 的最大值在赤道附近, 赤道附近的波函数的数值比两极处的数值大得多. 根据波函数振幅的平方正比于粒子出现的几率, 可见束缚在 E_A 和 E_D 能级上的电子或空穴在赤道附近出现的几率最大, 说明这 2 个能态定域在赤道附近, 即这 2 个能态是定域态. (2) 波函数 ψ_A 和 ψ_D 都具有层状分布. 图 3 和图 4 已经标明在同一层内的晶格各点上波函数的绝对值相同, 即 ψ_A 和 ψ_D 具有和键分布类似的层状结构.

在二聚化基态时, 没有 ψ_A 和 ψ_D 这 2 个定域态; 从二聚化基态到新激发态, 发生了晶格畸变, 导致键结构由基态时的二聚化结构变到新激发态时的层状结构, 并且能隙中出现了 2 个定域态, 而且这 2 个定域态也具有层状结构. 这一系列事实有力地说明了这 2 个定域态是由层状的键畸变所引起的自陷束缚态.

这很类似于离子晶体中电子产生自陷束缚状态的情况, 在离子晶体中, 当电子在晶格中运动时, 电子吸引正离子, 排斥负离子, 产生极化, 因而使得电子附近的晶格变形. 这种变形后的离子晶格会产生局域的畸变势场, 同时电子在此局域的畸变势场中形成定域的电子束缚态. 这个处于束缚态的电子与它周围的极化的畸变晶格形成了一个复合粒子, 称为极化子. 简单说来这是电子的“自陷束缚态”, 即电子引起离子晶格畸变, 电子自己又落进此畸变势场中的束缚态.

光激发 C_{60} 后发生的情况也非常相似. 这时由于其电子、空穴和晶格离子的相互作用, 使原二聚化的晶格发生了局部的畸变, 电子-空穴在此局部的畸变势场中形成了定域的自陷束缚态, 在能隙中产生了 2 个分立的定域能级. 由于这里的物理过程与离子晶体中极化子的形成过程相似, 因而光照 C_{60} 形成的这种激发态也可称为极化子.

需要指出: 离子晶体是三维体系, 其基态不发生二聚化, 通常只是导带起作用, 价带影响可以忽略, 可称“单带”极化子; 而 C_{60} 分子是二维球面, 其基态是二聚化状态, 导带和价带都起作用, 是一种“双带”极化子, 它在能隙中引进 2 个定域束缚态. 聚乙炔中的极化子也具有这个特点^[7], 说明 C_{60} 中的极化子和聚乙炔中的极化子更接近.

由以上讨论可见, 增加电子-空穴后 C_{60} 的能谱发生了存在极化子时必然伴随出现的那种变化.

2.4 新激发态是环状双极化子

离子晶体中是单个电荷的极化子, 光照激发后的 C_{60} 中是电子-空穴极化子. 这种由电子+空穴+晶格畸变所组成的准粒子, 通常称为双极化子. C_{60} 中双极化子的自陷束缚态定域在赤道上的一个大环附近的区域. 正由于定域在大环附近, 导致 C_{60} 中新激发态的全键长分布有环形的层状结构: 平行于赤道的同一层中键长一样, 即同样的键长呈环状排列; 垂直此环方向, 键长有极化子式的径向分布. 而在离子晶体或导电聚合物中, 极化子和自陷束缚态定域在点附近的区域. 为了指明 C_{60} 中新激发态上述那种独有的特点, 我们称 C_{60} 中这种新激发态为环状双极化子.

3 C_{60} 的群论分析

C_{60} 分子为截角二十面体, 属 I_h 群, 有 120 个对称操作. 包括对称操作 e 、 $12C_5$ 、 $12C_3^2$ 、 $20C_3$ 、 $15C_2$ 、 i 、 $12S_{10}$ 、 $12S_6$ 、 $20S_3$ 和 12σ , 最高的不可约表示是五维.

从群论的角度可以算出, 对具有 I_h 对称性的 C_{60} 分子, 其能级的排列如表 2 中第 3 行所示. 其中 T 为三维表示、 G 为四维表示、 H 为五维表示、 A 为一维表示. 下标 1、2 或 g 、 μ 用来区分不同的相同维数的不可约表示. 1 个不可约表示对应 1 个能级, 不可约表示的维数即能级的简并度. 表 2 中从 H_u (包括 H_u) 以下能级全部填满, H_u 以上能级全部空着, T_{1u} 和 H_u 能级之间是禁带.

当最高被占据能级上有电子激发到最低未占据能级时, 因为 T_{1u} 是三度简并能级, 每个能级上又可放正、负自旋 2 个电子, 则 T_{1u} 能级填满要 6 个电子. 当 C_{60} 分子中只有 1 个或 2 个电子激发时, 按群论中分子体系尽量满壳层 (分子的壳层是指属于一定能级的那些不可约表示所对应的分子轨道) 的规则^[8], 就要求原来三度简并的 T_{1u} 能级分裂. 能级分裂后, 晶格对称性必定降低. 晶格对称性的降低是通过原子位置的移动来实现的, 原子移动后的位置必须保证由于晶格对称性降低引起晶格势能的增加要小于能级分裂造成的电子能量的减少, 即保证体系总能减小. 这就是说光照使 C_{60} 分子中 1 或 2 个电子激发, 必然要引起 C_{60} 分子晶格弛豫, 晶格弛豫使 C_{60} 的对称性降低. 根据计算的最低能态时的原子位置求出这时的对称性为 D_{5d} 群.

D_{5d} 是 I_h 的子群, 有 20 个对称操作, 为 e 、 $2C_5$ 、 $2C_3$ 、 $5C_2$ 、 i 、 $2S_{10}$ 、 $2S_6$ 和 $5\sigma_d$. 最高不可约表示是 2 维. 利用简约原理, 可将 I_h 群简约成 D_{5d} 的不可约表示, 如:

$$\begin{cases} T_{1u} = A_{2u} \oplus E_{1u}, \\ H_u = A_{1u} \oplus E_{2u} \oplus E_{1u}, \end{cases} \quad (2)$$

通过群论分析我们得到光激发前后 C_{60} 分子中价电子的分子轨道波函数的对称表示及分子轨道简并度等结果, 这些结果也列于表 2.

表 2 中左半部 I_h 对应于 C_{60} 基态, 右半部 D_{5d} 对应于新激发态. E 为二维表示. 从表 2 可见量子力学计算出的能级简并度和群论分析得到的相应对称表示的简并度是一致的, 从量子力学角度和群论角度得到的结果是自洽的.

4 光激发下 C_{60} 可能伴随出现的其它现象

4.1 非线性激子

前面已指出环状双极化子在能隙中有 2 个自陷束缚态, 位于这 2 个自陷束缚态上的电子和空穴都定域在极化子中心 (赤道上的大环) 附近的区域, 也就是说位于自陷态上的电子、空穴在实空间处于同一区域, 彼此很接近, 这对电子-空穴之间有条件再形成束缚态-激子, 这时能量将进一步降低. 由于在形成自陷束缚态的过程中晶格原子位置发生了变化, 所以这种激子是非线性激子, 它可能在实验中观察到.

4.2 4 条核磁共振谱线

基态 C_{60} 分子对称性属 I_h 群, 这时所有 60 个碳原子都等价, 核磁共振谱线只有 1 条^[9]. 从图 1 可见环状双极化子中, 所有碳原子分成 8 层, 它们相对于赤道对称, 因此可以归为 4 组. 其中第 1 和第 8 层原子等价, 共 10 个; 第 2 和第 4 层原子等价, 共 10 个; 第 3 和第 6 层原子等价, 共 20 个; 第 4 和第 5 层原子等价, 共 20 个. 对称性决定了同组

中的不同原子等价, 不同组的原子不等价. 因此环状双极化子的 C_{60} 中将有 4 种不同的碳原子, 导致产生 4 条核磁共振谱线. 谱线的相对强度由这 4 组不等价碳原子中所包含的等价碳原子数目决定, 因而其强度比将是 1:1:2:2.

以上分析表明用光激发 C_{60} 分子有可能观察到环状双极化子、非线性激子和 4 条核磁共振谱线, 目前尚未见这方面的实验报道. 作者希望本文的工作能引起实验工作者的注意, 以便对光激发下的 C_{60} 行为有进一步的认识.

参考文献

- 1 Kroto H W et al. *Nature*, 1985,318:162
- 2 Kratschmer V' et al. *Nature*, 1990,347:354
- 3 Hebard A et al. *Nature*, 1991,350:600;
Rosseinsky M et al. *Phys. Rev. Lett.*, 1991,66(21):2830;
Tanigaki K et al. *Nature*, 1991,352:222
- 4 Hawkins J et al. *Science*, 1991,252:312
- 5 Su W, Schrieffer J, Heeger A. *Phys. Rev.*, 1980,B22(4):2099
- 6 Weaver J et al. *Phys. Rev. Lett.*, 1991,66(13):1741
- 7 Campbell D, Bishop A, Fesser K. *Phys. Rev.*, 1982,B26(12):6862
- 8 Joshi A. *Elements of Group Theory for Physicists*, 2nd ed., New York: Wiley, 1977
- 9 Aje H et al. *J. Phys. Chem.*, 1990,94:8631

C_{60} EXCITED BY LIGHT*

Fu Rouli, Ye Hongjuan

(National Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics,
Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

Fu Rongtong, Sun Xin

(Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract: Light-excited C_{60} is studied by electron-lattice coupling tight-binding model. When one or two electrons are excited from HOMO to LUMO, the lowest energy state is ring bipolaron with the following characteristics: (1) The bond structure is layers with seven different bonds. In comparison with the dimerized state, bond variation is like that of ring polaron: to be the largest in equator, nearly unchanged in poles. (2) Two energy levels get into the gap and form the self-trapping electronic bound states which localize in the equator area. (3) C_{60} 's symmetry reduces from I_h to D_{5d} . (4) There exist nonlinear exciton and 4 NMR lines.

Key words: C_{60} , ring bipolaron.

*The project supported by the National Natural Science Foundation of China and the New Material Committee of China.