

光激发和碱金属掺杂 C₆₀ 中能量的变化

傅柔励

(中国科学院上海技术物理研究所红外物理国家实验室, 上海, 200083)

M. H. Lee

Lee, MH

0635.1

(Cavendish Laboratory, University of Cambridge, UK)

A

摘要 用电子-晶格耦合的紧束缚模型研究了光激发和碱金属掺杂 C₆₀ 的能量变化. 发现在光激发或碱金属掺杂引起的 Jahn-Teller 效应中, 其能量的变化为弹性能减少, 电子能量增加, 且弹性能减少量远大于基态二聚化相变时弹性能的增加量. 这些变化特性和基态派尔斯相变时能量的变化特性正好相反.

关键词 C₆₀, 能量变化, Jahn-Teller 效应.

引言

碳60

J-T效应

光激发

掺杂

碱金属

实验和理论研究表明, 光激发 C₆₀⁺ 或碱金属掺杂 C₆₀ 中存在 Jahn-Teller 效应^[1~3]. 文献[3]和[4]报道了电荷转移 C₆₀⁻ 或 C₆₀⁺ 的晶格畸变为在 C₆₀ 分子的赤道线上, 二聚化受抑制; 文献[6~8]分别报道了 C₆₀⁺ 和 C₆₀⁻ 的晶格畸变为环状极化子. 这些工作均只注意到光激发或电荷转移 C₆₀ 的晶格畸变是使 C₆₀ 赤道线上或赤道线附近区域的二聚化减弱. 本工作不仅注意到二聚化减弱, 而且还注意到二聚化反相, 即原短键变长, 原长键变短, 且原短键处的键长大于原长键处的键长. 在研究这个问题时, 我们发现 C₆₀⁺ 和 C₆₀⁻ 弹性能的减少量远大于原二聚化相变时弹性能的增加量. 还发现一个新现象, 光激发或电荷转移引起 C₆₀ 的晶格畸变, 使晶格弹性能减少, 电子能量增加; 而且晶格畸变时弹性能的减少量大于电子能的增加量. 这和基态派尔斯相变时弹性能和电子能量的变化正好相反.

1 方法

实验表明在 $T > 100\text{K}$ 时, 激发停留在 C₆₀ 分子上^[1]. 因此我们研究了单个 C₆₀ 分子. 用球坐标 $\vec{r}_i = (r_i, \theta_i, \varphi_i)$ 表示 C₆₀ 分子中碳原子的位置. 在紧束缚近似下, 电子-晶格相互作用的电子哈密顿为

$$H_e = \sum_{i\sigma} t_{i\sigma} (|\vec{r}_i - \vec{r}_\sigma\rangle) (C_i^\dagger C_\sigma + h.c.), \quad (1)$$

式(1)中 i 指原子, 为 $(1-60)$, σ 是第 i 个原子的最近邻, s 是自旋, $t_{i\sigma}$ 是跃迁几率; $C^\dagger C$ 分别是电子的产生和湮灭算符. 由于长、短键长之差远小于键长, 跃迁几率 $t_{i\sigma}$ 可相对原子距离展开, 只取线性项, 于是电子哈密顿的矩阵元为

$$t_{rs} = \begin{cases} t_0 - \alpha(|\vec{r}_i - \vec{r}_s| - d_0), & \text{(最近邻)} \\ 0, & \text{(其它)} \end{cases} \quad (2)$$

令弹性参数为 K , 电子的本征值为 ϵ_μ , 体系的总能量 E 是电子能和晶格弹性能之和:

$$E(\{\vec{r}_i\}) = \sum_{\mu}^{\text{占有态}} \epsilon_{\mu}(\{\vec{r}_i\}) + \frac{K}{4} \sum_{rs} (|\vec{r}_i - \vec{r}_s| - d_0)^2. \quad (3)$$

物理上感兴趣的是最低能态, 这就要求

$$\frac{\delta E(\{\vec{r}_i\})}{\delta r_i} = 0 \quad (4)$$

基态时, 联立求解方程式(1)、(3)和(4), 得 C_{60} 的基态是由 60 个长键和 30 个短键组成的二聚化态. 这和实验结果^[9]一致.

取参数 $t_0 = 1.8\text{eV}$, $\alpha = 3.5\text{eV}/\text{\AA}$, $K = 30\text{eV}/\text{\AA}^2$ 和 $d_0 = 1.54\text{\AA}$, 在二聚化基态时, 得长短键的键长分别为 1.432\AA 和 1.395\AA , C_{60} 分子的半径为 7.03\AA , 能隙为 1.83eV . 这和实验观察到的长短键键长分别为 1.433\AA 和 1.389\AA , 分子半径为 7.1\AA , 能隙为 1.9eV 的结果^[9-10]相符. 保持基态时的分子半径为 r_0 , 改变 θ_i 和 φ_i 使 C_{60} 分子中 90 个键长相等, 即原子等键长排列, 这时碳原子间键长为 1.42\AA . 这与石墨的键长一样.

2 键结构和电子态的变化

光激发使体系增加了额外的电子空穴, 记为 C_{60}^{\pm} ; 碱金属掺杂使电荷转移到 C_{60} , C_{60} 上有了额外的电子. 增加 1 个或 2 个电子分别记为 C_{60}^- 或 C_{60}^{2-} . 额外的电子空穴或电子与晶格作用, 使原子受力离开平衡位置, 于是晶格发生畸变, 直至体系到达一个新的最低能态.

图 1 为 C_{60} 分子的平面图. 二聚化时, 凡二个 6 边形相接的键为短键(粗线), 凡 1 个 5 边形和 1 个 6 边形相接的键是长键(细线). 把 C_{60} 中的键分成 13 层, 图 1 中键旁数字为该层编号. “赤道”为第 7 层, 其它 12 层以上下对称的方式排列, 且同一层中的键长均相同. 二聚化时, 第 2, 4, 7, 10 和 12 层全是短键; 第 1, 3, 5, 6, 8, 9, 11 和 13 层全是长键. 由于键长的这种变化, 使二聚化时体系的弹性能比等键长时增加 82.5meV .

因为弹性能直接和键长有关, 图 2 和图 3 分别画出原子等键长排列、二聚化基态, 及光激发或电荷转移时 4 种不同情况下的键长. 图中 B 代表键长, N 为具有该键长的键的数目. 图中的点线为等键长排列时的情况, 由图可见, 此时 90 个键的键长都是 1.42\AA ; 图中实线代表二聚化态时的情况, 其中粗线为短键细线为长键; 图中点划线代表光激发(见图 2)或电荷转移(见

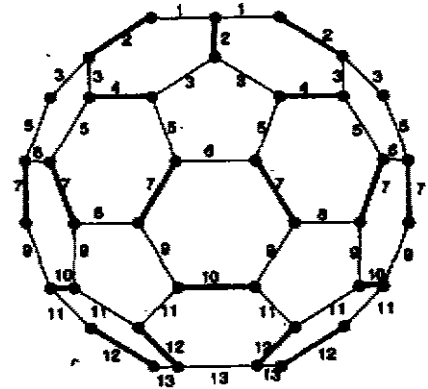


图 1 C_{60} 分子平面图
Fig. 1 The plane figure of C_{60} molecule

图 3) 时的情况, 其中粗的点划线为键长从原二聚化短键演化过来的, 细的点划线为键长从原二聚化长键演化过来的. 对 C_{60}^{+} 和 C_{60}^{-} , 在每根点划线上用数字标出该键长所在的层号.

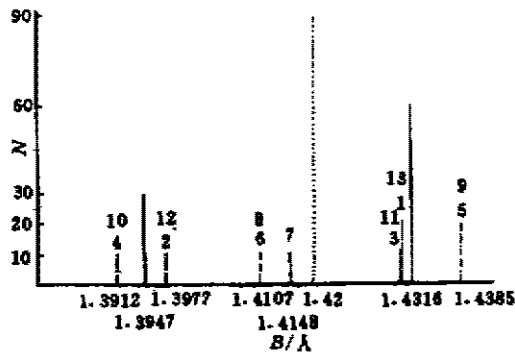


图 2 等键长排列 C_{60} , 二聚化基态 C_{60} 和光激发 C_{60}^{+} 的键长

Fig. 2 The bond lengths of the equal-bond-length C_{60} , the dimerized C_{60} , and the optically-excited C_{60}^{+}

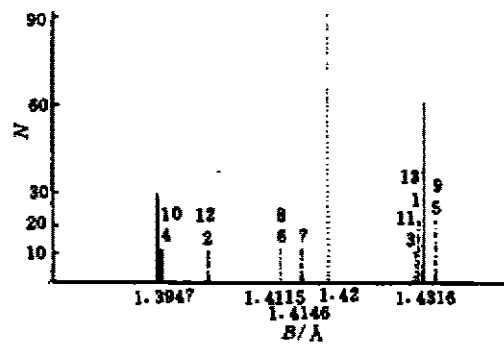


图 3 等键长排列 C_{60} , 二聚化基态 C_{60} 和电荷转移 C_{60}^{-} 的键长

Fig. 3 The bond lengths of the equal-bond-length C_{60} , the dimerized C_{60} , and the charge-transferred C_{60}^{-}

从图 2 和 3 可见光激发或电荷转移使 C_{60} 的键长有两个变化: (1) 长、短键进一步“离散”, 其中 40 个长键(占原二聚化时长键总数的 $2/3$)变短, 其变短的程度不同; 20 个短键(占二聚化时短键总数的 $2/3$)变长, 变长程度也不同, 从而使 $2/3$ 的键, 其长短键的差别减小. (2) 在 C_{60} 赤道线附近, 2 个 6 边形相接的键长(第 7 层)要大于 1 个 5 边形和 1 个 6 边形相接的键长(第 6 和第 8 层), 即在 C_{60} 赤道线附近, 二聚化反相. 由于光激发和电荷转移 C_{60} 中键长的这种变化, 与刚性二聚化态相比, C_{60}^{+} 、 C_{60}^{-} 和 C_{60}^{-} 的弹性能分别减少 361meV 、 163meV 和 264meV . 这些减少量都远大于从等键长状态到二聚化时弹性能的增加量. 从图可见 C_{60}^{+} 的二聚化反相要比 C_{60}^{-} 的大, 且 C_{60}^{+} 弹性能的减少大于 C_{60}^{-} . 这一系列事实说明正是 C_{60} 赤道线上的二聚化反相, 以及占 C_{60} 中总键数 $2/3$ 的键, 其长短键之差减小, 使电荷转移或光激发 C_{60} 的晶格弹性能减少, 并且这减少量远大于二聚化相变时弹性能的增加量.

表 1 列出原子等键长排列和二聚化态及光激发或电荷转移时 5 种不同情况下, 33 个最低能级的能量.

原子等键长排列和二聚化基态时, C_{60} 中有 60 个价电子, 考虑到每个能级能容纳 2 个电子, 则最低 30 个能级被电子占据. 从表 1 可算出, 从等键长排列状态到二聚化基态, 正是电子占据态处电子能级的降低, 导致 C_{60} 在二聚化相变时电子能量减少 406.5meV .

光激发使 1 个电子从第 30 个能级激发到第 31 能级, 此时最低 29 个能级中, 每个能级有 2 个电子, 第 30 和第 31 能级各有 1 个电子; 电荷转移使 C_{60} 中有额外电子, 其中 1~30 个能级有 2 个电子, 第 31 能级中有 1 个(或 2 个)电子, 即 C_{60}^{+} (或 C_{60}^{-}). 从表 1 可看出, 从刚性二聚化态到 C_{60}^{+} 、 C_{60}^{-} 或 C_{60}^{-} 的最低能态, 由于额外电子一空穴(或电子)与晶格相互作用, 引起晶格畸变, 从而使原简并能级分裂. 正是原简并能级的分裂导致光激发或电荷转移 C_{60} 的电子能量分别增加 242meV (C_{60}^{+}), 158.4meV (C_{60}^{-}), 和 137meV (C_{60}^{-}).

表1 原子等键长排列,二聚化基态和 C_{60}^- , C_{60}^{2-} 及 C_{60}^{3-}
5种不同情况下,33个最低能级的能量

Table 1 Energies of the lowest 33 levels of the equal-bond state,
the dimerization ground state, and the states of C_{60}^- and C_{60}^{2-} , C_{60}^{3-}

等键长 C_{60} 的能级(eV)	二聚化基态 C_{60} 的能级(eV)	C_{60} 的能级 (eV)	C_{60}^- 的能级 (eV)	C_{60}^{2-} 的能级 (eV)
-6.678 (A_g)	-6.668 (A_g)	-6.666	-6.664	-6.657
-6.136	-6.125	-6.127	-6.129	-6.129
T_{1u}	T_{1u}	-6.122	-6.119	-6.110
		-6.122	-6.119	-6.110
		-5.116	-5.121	-5.119
-5.126	-5.111	-5.116	-5.121	-5.119
H_g	H_g	-5.113	-5.114	-5.109
		-5.105	-5.099	-5.088
		-5.105	-5.099	-5.088
-4.052	-3.985	-3.998	-4.012	-4.003
T_{2u}	T_{2u}	-3.992	-3.999	-3.998
		-3.992	-3.999	-3.998
		-3.525	-3.522	-3.532
-3.476	-3.529	-3.525	-3.522	-3.532
G_u	G_u	-3.510	-3.491	-3.489
		-3.510	-3.491	-3.489
		-2.274	-2.284	-2.295
-2.226	-2.267	-2.274	-2.284	-2.295
G_g	G_g	-2.253	-2.253	-2.256
		-2.253	-2.253	-2.256
		-2.234	-2.246	-2.253
-2.226	-2.224	-2.220	-2.214	-2.212
H_g	H_g	-2.220	-2.214	-2.212
		-2.210	-2.182	-2.169
		-2.210	-2.182	-2.169
		-1.414	-1.421	-1.430
-1.376	-1.407	-1.414	-1.421	-1.430
H_u	H_u	-1.412	-1.417	-1.425
		-1.412	-1.417	-1.425
		-1.353(E_d)	-1.297(E_d)	-1.277(E_d)
0.308	0.419	0.366(E_D)	0.313(E_D)	0.311(E_D)
T_{1u}	T_{1u}	0.416	0.414	0.434
		0.416	0.414	0.434

从表 1 也可看出,在简并能级分裂中, E_A 能级比原 HUMO 能级能量高 54meV, E_D 能级比原 LUMO 能级能量低 53meV,这 2 个能级明显进入原来能隙,而其它分裂能级在能量上与原简并能级的能量接近.

进一步分析光激发或电荷转移 C_{60} 中的 60 个波函数,发现 E_A 和 E_D 能级对应的波函数的特点是在 C_{60} 赤道区域原子位上的波函数值远大于在二极处原子位的波函数值.说明只有 E_A 和 E_D 态是局域态,并且局域在 C_{60} 的赤道附近.由图 2 和图 3 可知在 C_{60} 赤道附近二聚化反相,该处的晶格畸变最大;前面的结果也已指出正是光激发或电荷转移引进的额外电子空穴(或电子)导致了晶格畸变,而这晶格畸变反过来又束缚了引起这畸变的电子空穴(或电子),因此 E_A 和 E_D 态是自陷束缚态,称“极化子”.由于束缚在 E_A 和 E_D 能级上的电子和空穴在实空间处于同一区域,它们有条件形成激子,成极化子激子.这结果与荧光实验结果^[1]是一致的.

3 讨论

上述结果表明,具有 1 个额外电子的最低能态 C_{60}^- 与刚性二聚化晶格相比,弹性能减少 163meV,电子能量增加 137meV,由此推出电荷转移 C_{60}^- 的畸变能为 26meV,这与 Coulen 等^[2]由第一原理局域自旋密度近似得到的畸变能(≥ 24 meV)很接近.

具有 2 个额外电子的最低能态 C_{60}^{2-} 与刚性二聚化晶格相比,弹性能减少 264meV,电子能量增加 158.4meV,即 C_{60}^{2-} 的畸变能为 105.6meV.

具有额外电子空穴的最低能态 C_{60}^+ ,弹性能减少 361meV,电子能量增加 242meV,即 C_{60}^+ 的畸变能为 119meV.

有 2 个额外电子的 C_{60}^{2-} 与只有 1 个额外电子的 C_{60}^- 相比,要引起更大晶格畸变,以及更大的弹性能和电子能量变化,结果使 C_{60}^{2-} 的畸变能为 C_{60}^- 的 4 倍.

C_{60}^+ 中 HOMO 能级有额外空穴,LUMO 能级有额外电子;而 C_{60}^- 中只有 LUMO 能级有额外电子.由于 HOMO 和 LUMO 能级的共同作用,使光激发 C_{60}^+ 比电荷转移 C_{60}^- 有更大的弹性能和电子能量变化.由于光激发和电荷转移 C_{60} 的晶格畸变起因于额外电子空穴(或电子)与晶格相互作用,而 C_{60}^+ 和 C_{60}^- 中额外电子或空穴的量均为 2 个,因此由这相互作用引起的 C_{60}^+ 和 C_{60}^- 晶格畸变的畸变能相当接近.

上述结果也表明光激发或电荷转移 C_{60} 中的弹性能比等键长 C_{60} 中的要小.必须指出, C_{60} 的情况和 1 维晶格不同:1 维晶格在等键长排列时,晶格可以在完全松弛状态,可以取其弹性能为 0;而 C_{60} 则不行. C_{60} 相当于把石墨卷起来,这必须要求体系具有相当的弹性能.在二聚化时,这弹性能进一步增加;而在光激发或电荷转移后,弹性能的减少量远大于二聚化时弹性能的增加量.这说明原等键长排列时所具有的弹性能也要释放出一些.而原子位置的变化,又引起了简并能级的分裂,这导致了 Jahn-Teller 效应.

我们的结果表明,在光激发或电荷转移 C_{60} 的 Jahn-Teller 效应中,体系能量的变化和派尔斯相变时的能量变化刚好相反,即弹性能减少,电子能量增加,并且弹性能的减少大于电子能量的增加.其中弹性能的减少归因于 C_{60}^+ 和 C_{60}^- 赤道线附近键的二聚化反相及占总键数 2/3 的键,其二聚化减弱;电子能量的增加则起因于晶格畸变导致的简并能级分裂.

参考文献

- 1 Matus M, Kuzmany H, Sohmen E. *Phys. Rev. Lett.* 1992, **68**, 2822
- 2 Coulon V, Martins J L, Rens F. *Phys. Rev.* 1992, **B45**, 1367
- 3 Friedman B. *Phys. Rev.* 1992, **B45**, 1454
- 4 Harigaya K. *Phys. Rev.* 1993, **B48**, 2765
- 5 Fu R L, Fu R T, Sun X. *Phys. Rev.* 1993, **B48**, 17615
- 6 Fu R L, Ye H J, Fu R T, Sun X. *Chin J. Infrared and Millimeter Waves*, 1993, **12**, 91
- 7 Fu R L, Ye H J, Fu R T, *et al.* *Acta Physica Sinica*, 1993, **2**, 528
- 8 Fu R T, Sun X, Fu R L, *et al.* *Solid State Communications*, 1995, **93**, 507
- 9 Hawkins J, *et al.* *Science*, 1991, **252**, 312
- 10 Weaver J, *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 1991, **66**, 1741

**THE VARIATION OF THE ENERGY IN OPTICALLY-EXCITED
C₆₀ AND C₆₀ DOPED WITH ALKALI-METAL**

Fu Rouli

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

M H Lee

(Cavendish Laboratory, University of Cambridge, UK)

Abstract The variations of the energy in optically-excited C₆₀ and C₆₀ doped with alkali-metal were studied with the tight-binding model. It was found that the lattice deformation induced by optical excitation or alkali-metal doping decreases the elastic energy and increases the electronic energy. This phenomenon is contrary to the energy variation in the lattice deformation induced by Peierls instability.

Key words C₆₀, energy variation, Jahn-Teller effect