

C₆₀ 中非线性激发的动力学研究*

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重点实验室, 上海 200083)

傅荣堂 于志刚 孙鑫

(复旦大学物理系, 上海 200433)

(1993 年 9 月 21 日收到)

用电子-晶格耦合的紧束缚模型和求解实时牛顿动力学方程的方法研究了 C₆₀ 受光激发后的动力学过程, 得到了受光激发后 C₆₀ 分子的能量、键结构和电子状态的动态演化, 结果表明光激发 C₆₀ 分子演化成环状双极化子激子. 该计算结果与中性富勒烯材料的荧光实验所得出的结论一致.

PACC: 7138; 7135

1 引言

C₆₀ 是九十年代的新材料, 该材料不仅提供了理论和实验研究的丰富邻域, 而且其本身也具有潜在的应用价值. 为了理解 C₆₀ 的光荧光、光吸收和光电导现象, 研究 C₆₀ 受光激发时的动力学过程是重要的. 本文用电子-晶格耦合的紧束缚模型和求解实时牛顿动力学方程的方法研究了受光激发后 C₆₀ 分子的能量、键结构及电子状态的动态演化, 并和现有的中性 C₆₀ 的荧光实验结果^[1]进行了比较.

2 方法

光荧光实验^[1]表明在 $T > 100\text{K}$ 时, 光对 C₆₀ 的激发停留在受激的 C₆₀ 分子上, 因此本文只考虑光激发对 C₆₀ 分子的影响; 并且 X 射线实验^[2]测得 C₆₀ 分子的基态具有长、短键的二聚化结构, 因而可以预期电子-晶格耦合是主要相互作用, 为此我们采用电子-晶格耦合的紧束缚模型来研究 C₆₀ 分子的电子结构. 这时体系哈密顿量的电子部分可写成

$$H = - \sum_{n\sigma} t_{n\sigma} (|r_n - r_\sigma|) (a_{n,s}^\dagger a_{\sigma,s} + \text{h.c.}). \quad (1)$$

其中 n 是原子指标, σ 是第 n 个原子的最近邻原子指标, $a_{n,s}^\dagger$ 和 $a_{n,s}$ 分别为第 n 格点上自旋为 s 电子的产生和湮没算符, $t_{n\sigma}$ 是最近邻原子间的相互作用矩阵元, 它正比于电子

* 国家自然科学基金和新材料委员会资助的课题.

在相邻原子间的跳跃几率,与相邻原子间距离有关.由于 C_{60} 分子中长短键只相差 $0.04 \text{ \AA}$, 比键长小得多,可将 $t_{\sigma\sigma}(|\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_\sigma|)$ 在平衡位置处对距离展开并只取线性项:

$$t_{\sigma\sigma} = \begin{cases} [t_0 - \alpha(|\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_\sigma| - d_0)] & \text{最近邻;} \\ 0 & \text{其它.} \end{cases} \quad (2)$$

其中 t_0 是碳原子等键长排列时相邻原子间的相互作用矩阵元, α 表示原子位移时引起相互作用的变化,因而 α 是电子-晶格相互作用. 从哈密顿量可得电子本征方程:

$$-\sum_{\sigma} [t_0 - \alpha(|\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_\sigma| - d_0)] Z_{\sigma,\mu} = \varepsilon_{\mu} Z_{n,\mu}. \quad (3)$$

对电子-晶格耦合体系,原子位形决定电子态,被占据的电子态的本征值作为有效势能反过来又影响原子位形,从而导致晶格弛豫. 由于电子和晶格碳原子质量相差悬殊,可不必考虑电子移动和原子位形之间的位相差,用绝热近似的方法处理,即认为对 C_{60} 分子中原子位置的任何瞬时分布 $\{\mathbf{r}_n(t)\}$, 在此瞬时电子就处于此原子分布所造成的势场的本征态中. 因而电子的瞬时能谱 $\varepsilon_{\mu}(\{\mathbf{r}_n(t)\})$ 和状态 $Z_{\mu,n}(\{\mathbf{r}_n(t)\})$ 都是原子瞬时位置 $\{\mathbf{r}_n(t)\}$ $n = 1, 2, \dots, 60$ 的函数. 任意位形 $\{\mathbf{r}_n\}$ 时, C_{60} 分子体系的总能为

$$E(\{\mathbf{r}_n\}) = \sum_{\mu}^{(\text{占据态})} \varepsilon_{\mu}(\{\mathbf{r}_n(t)\}) + \frac{1}{2} K \cdot \frac{1}{2} \sum_{n,\sigma} (|\mathbf{r}_n(t) - \mathbf{r}_{\sigma}(t)| - d_0)^2. \quad (4)$$

上式等号右边第二项是晶格弹性能. 按照绝热近似,由于电子-晶格相互作用,电子态的本征值作为原子坐标的函数((4)式中等号右边第一项)是晶格的附加势能. 因此能量表达式(4)就是在原子位形 $\{\mathbf{r}_n(t)\}$ 下,晶格原子的总势能,这样 C_{60} 分子中第 n 个原子受到的力可写为

$$\mathbf{f}_n = -\frac{\delta V}{\delta \mathbf{r}_n} = -\frac{\delta E(\{\mathbf{r}_n\})}{\delta \mathbf{r}_n}. \quad (5)$$

核磁共振实验^[3]指出 C_{60} 分子中 60 个碳原子分布在球面上,说明 C_{60} 分子具有二维球面结构,因此我们可用半径为 r_0 的球面上的方位角 $\{\theta_n, \phi_n\}$ $n = 1, \dots, 60$ 来标记 C_{60} 分子中各个碳原子的位置. 而且碳原子的质量比电子大得多,因此可将碳原子作为经典粒子处理,则 C_{60} 分子中各个原子的实时牛顿动力学方程为

$$\begin{aligned} \ddot{\theta}_n - \dot{\phi}_n^2 \sin \theta_n \cos \theta_n &= -\frac{1}{M} \frac{1}{r_0^2} \frac{\delta E(\{\mathbf{r}_n\})}{\delta \theta_n}, \\ \ddot{\phi}_n + 2\dot{\theta}_n \cot \theta_n &= -\frac{1}{M} \frac{1}{r_0^2 \sin^2 \theta_n} \frac{\delta E(\{\mathbf{r}_n\})}{\delta \phi_n}. \end{aligned} \quad (6)$$

其中 M 为碳原子质量, $n = 1, 2, \dots, 60$. 取足够小的时间间隔 τ 作为步长,将微分方程化为差分方程,利用差分方程可以数值方法同时求得 C_{60} 分子中 60 个碳原子在各个时刻的位置 $\{\mathbf{r}_n(t)\}$. 二个相邻原子的距离就是键长,因此从各时刻原子位置直接可得各时刻的键长.

光激发使 C_{60} 分子的 HOMO (最高占据分子轨道)能级上有一个空穴, LUMO (最低未占据分子轨道)能级上有一个电子,以此为初始条件,用数值计算方法联立求解(3)、

(4)和(6)式,就可得不同时刻下,该受激发 C_{60} 的总能、键结构和电子态,从而得到光激发引起的电子-空穴对所导致的 C_{60} 分子总能、键结构和电子态的动态演化过程。

本文所用模型哈密顿量中的参数取为^[4]: $\epsilon_0 = 1.8\text{eV}$, $\alpha = 3.5\text{eV}/\text{\AA}$, $K = 15\text{eV}/\text{\AA}^2$, $d_0 = 1.54\text{\AA}$ 。它们取自 C_{60} 分子基态的实验拟合值。时间间隔 $\tau = 4.22\text{fs}$ 。远小于 C_{60} 分子晶格的振动周期^[5]。

3 主要结果和讨论

3.1 光激发后 C_{60} 分子能量的动态演化

光激发使 C_{60} 中产生电子-空穴对,电子-空穴对一旦产生就会对格点上原子产生作用,使 C_{60} 中每个碳原子受力不再为零,碳原子受到力就要离开平衡位置向受力最小、总能量最低的原子位置移动,最后达到一个新的最低能态。图 1 画出了 C_{60} 受光激发后 C_{60} 分子体系的总能、弹性能和电子能量的动态演化。其中粗线、细线和虚线分别表示光激发在 C_{60} 中产生一个电子-空穴对后,在不同时刻 C_{60} 的总能、弹性能和电子能量与刚性二聚化格子增加一个电子-空穴后相应能量相比的差异。从图 1 可见,最初原子发生位移,使体系弹性能迅速减少,电子能量增加,虽则此时体系总能减少,但减少不多;然后原子移动得使体系弹性能比刚性二聚化体系略有增加,但电子能量迅速减少,从而受激 C_{60} 的总能量明显减少;以后保持这种形式的原子位移趋势,能量渐渐收敛到一个稳定值,最后各碳原子处于一个新的、能量更低的平衡位置。就这样原子移动后使体系能量降低,到达一个新基态,相对于原来的二聚化基态来说,该新基态是光激发 C_{60} 的激发态。

图 1 反映出原来的原子排列使体系能量比较高,因此原来的原子排列是不稳定的,原子必定要发生位移,原子移动后可使体系能量降低;对形变后的新点阵,虽则弹性能略有增加,但电子能量有更多减少。正由于电子能量的下降大于弹性能的增加,导致总能降低,减少的那部分能量以发射声子的形式消耗掉了。因此从图 1 可知光激发后 C_{60} 分子的点阵发生畸变是物理上的必然。

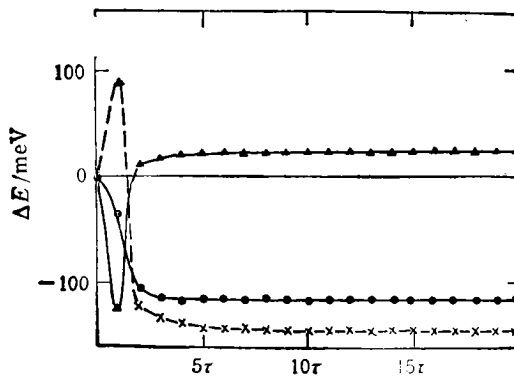


图 1 光激发后 C_{60} 能量的动态演化

●为总能值; ×为电子能量; ▲为弹性能 $\tau = 4.22 \times 10^{-15}\text{s}$

3.2 键结构的动态演化

C_{60} 分子为截角 32 面体,其中 12 个面为五边形,20 个面为六边形。把 C_{60} 分子投影在平面上,以二个相对的五边形上下相对,如图 2 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,同排碳原子视作一层,则 C_{60} 中 60 个碳原子可分为 8 层(如图 2 右侧数字所示);在同一层碳原子之间或者相邻二层的碳原子之间存在价键、 C_{60} 中共有 90 个价键。同样把同一排价键视为一层,则这 90 个价键可分为 13 层、价键的标号在图 2 中标出,其中第 3,5,7,9 和 11 层各有 10 个价键(图中只画出正面的价键),其余各层为每层 5 个价键。

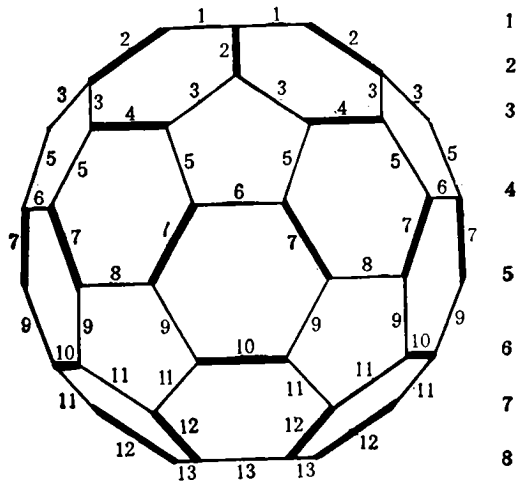


图 2 C_{60} 分子键长分布图

图 3 表示电子-空穴对所导致的 C_{60} 键长变化的动态演化过程,包括图 3(a)一(f) 分别表示在 $t = 0, \tau, 2\tau, 4\tau, 8\tau$ 和 16τ 时刻 C_{60} 分子中各层键长的变化。

图 3(a) 表示 $t = 0$ 时, C_{60} 分子刚吸收一个光子从而激发出一个电子-空穴对,此刻各碳原子还未离开基态时的平衡位置,因而每一层键长的变化都为零。

由于电子-晶格作用, C_{60} 中刚产生的电子-空穴对要对各个碳原子发生作用,使碳原子运动、离开它们的平衡位置,而原子位置的变化又直接导致相邻原子的间距——键长发生变化。图 3(b) 至图 3(f) 表示随后各个时刻键长变化的动态演化过程。

在讨论键长的动态演化之前,应先看一看基态 C_{60} 的键长特性。基态时, C_{60} 是二聚化态,只有二种键长:长键和短键。其五边形的 5 个边都是长键;而六边形是长、短键相间:凡联接二个六边形的键为短键,凡联接一个五边形和一个六边形的键为长键。在图 2 中长键以细线表示;短键以粗线表示。

从图 3(b)可见,一开始原子移动是使原长键缩短、原短键拉长,并且除第 5,9 层外,各层键长变化量也几乎相同。原因一则是长键缩短和短键拉长都会使弹性能迅速降低;二则是基态时 C_{60} 分子球对称。由于激发前 C_{60} 分子球对称,因此刚开始各层键长的变化量比较接近。再仔细看看,从图 3(b) 也可看出第 5,9 层的长键缩短量要小些,原因是第

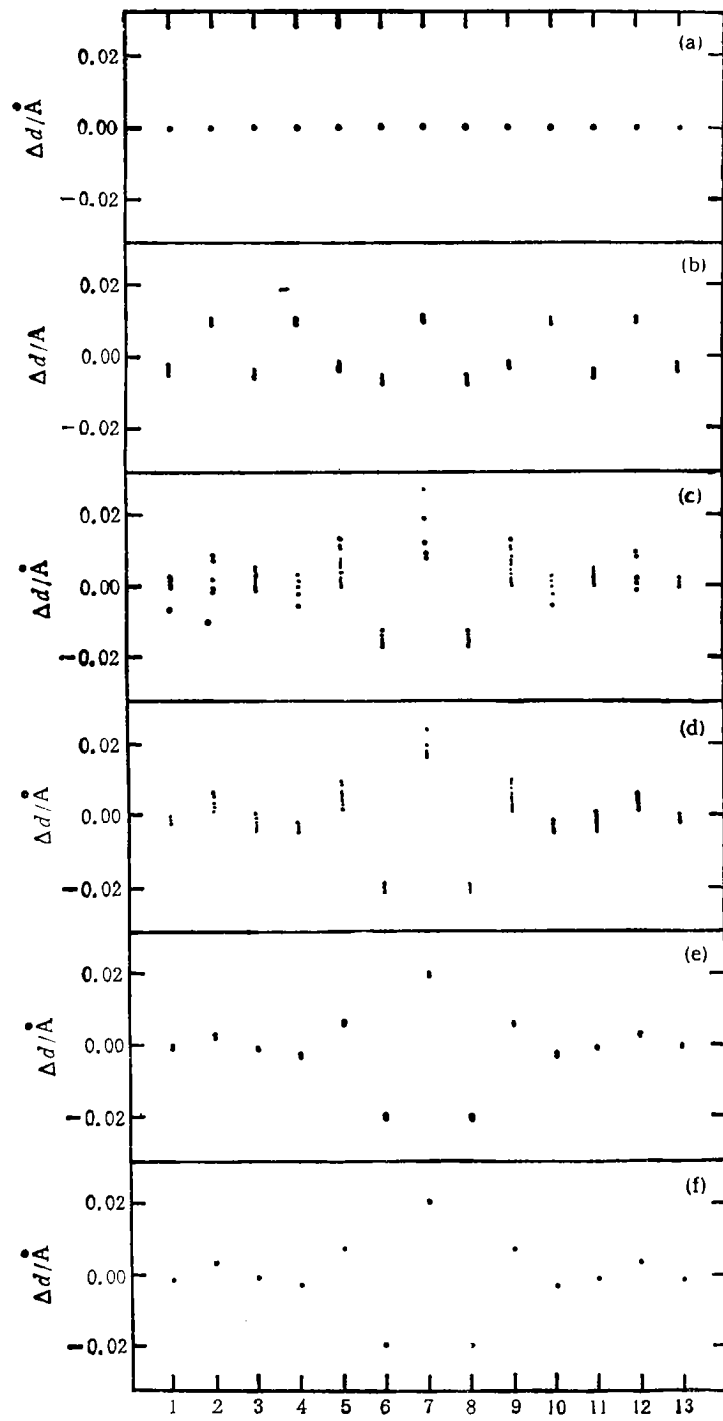


图3 电子-空穴对演变为极化子的动力学过程

(a)–(f) 分别为 $t = 0, \tau, 2\tau, 4\tau, 8\tau$ 和 16τ

5, 9层与相邻二层(第6和8层)都是长键。由于除第5和9层, 各层都是长、短键层交错, 而第5和9层与它们相邻的第6和8层都是长键(见图2), 从而导致第5, 9层的键长

变化要小于其它各层的键长变化。结果在 $t = \tau$ 时刻各层短键拉长且拉长量很接近, 各层长键缩短且缩短量略有起伏, 主要是第 5, 9 层的缩短量要小些。这时体系弹性能迅速减少、电子能量增加, 体系总能略有减少(见图 1 中 $t = \tau$ 时刻的情况)。

图 3(c) 表示 $t = 2\tau$ 时刻的键长变化。这时各层键长变化表现出明显差异: 其中间三层(6, 7, 8 层)中, 原短键(第 7 层)进一步拉长, 原长键(第 6, 7 层)进一步缩短; 第 5, 9 层键长朝相反方向变化, 虽是长键, 但也拉长; 而 1, 2, 3, 4 层和 10, 11, 12, 13 层键长变化量减少。键长变化开始出现中间大二头小的趋势。这时虽则体系弹性能比刚性二聚化格子略有增加, 但电子能量大幅度减少, 以至体系总能明显降低(见图 1 中 $t = 2\tau$ 时刻的情况)。图 3(b) 还显示这时同一层键长的变化量有差异。

图 3(d) 到图 3(f) 表明自 $t > 2\tau$ 时刻以后, 键长变化不仅保持了 $t = 2\tau$ 时刻的基本特点, 而且同一层键长变化的差异渐渐减小。图 3(f) 表示 $t = 16\tau$ 时刻, 同一层键长变化一样; 而不同层键长变化具有明确的偶宇称极化子特性: 即键长在“赤道”附近变化最大, “二极”处近乎不变。以后各时刻键长变化保持这个特性, 即不同层键长变化维持图 3(f) 所示极化子形状; 而同层键长变化稳定地且精度越来越高地趋向一致, 这时同样的键长平行“赤道”方向呈环状排列。

由此可见由于电子-空穴对与晶格存在着相互作用, 将使处于基态的晶格原子发生运动, 离开原平衡位置, 于是点阵发生畸变、从而导致键长发生变化。图 3 表明经过大约 70 fs 的响应时间, 光激发后 C_{60} 分子的键长变化如环状极化子。其中图 3(f) 与文献 [6] 的静态结果相同。

3.3 HOMO 和 LUMO 能级的动态演化

C_{60} 处于二聚化态时, HOMO 能级五重简并, LUMO 能级三重简并, HOMO 和 LUMO 能级之间是能隙。表 1 表示光激发在 C_{60} 中产生一个电子-空穴对后在不同时刻对应原 HOMO (5 个) 和 LUMO (3 个) 能级的 8 个能级, 它们的能量值与二聚化基态时 HOMO 和 LUMO 能级能量值的偏离。

表 1 反映了电子-空穴对所导致的 LUMO 和 HOMO 能级的动态演化。从表 1 可见一开始 LUMO 和 HOMO 能级的简并完全消除, 然后渐渐出现能级二二简并的趋势, 并且原 LUMO 能级中有一个能级能量较明显降低、进入原能隙, 称该能级为 E_D ; 原 HOMO 能级中有一个能级能量显著升高, 进入原能隙, 称该能级为 E_A 。 E_D 能级上有一个电子, 电子能量被降低; E_A 能级能量虽被抬高了, 但该能级上没有电子(只有一个空穴), 因而并未提高电子能量。此外, 虽则二度简并的原 LUMO 能级能量提高, 但这些能级上也没有电子; 而二度简并的原 HOMO 能级的能量降低了, 因此处于这些能级的电子, 其能量降低。这一切正是原子移动产生点阵畸变后电子能量降低的重要原因。

并且 E_A 和 E_D 能级对应的波函数在光激发后不久为明显非定域态, 即在赤道附近波函数有大有小, 二极附近波函数也有大有小; 然后渐渐演变, 到 $t \geq 6\tau$ 时刻后, 越来越明显地成为定域在赤道附近的定域态, 即赤道附近波函数的数值比二极处数值大得多; 其它能级对应的波函数都没有这种行为。

从 E_D 和 E_A 能级的数值及这二能级对应的波函数的形状可以认定 E_A 和 E_D 能

表1 HOMO 和 LUMO 能级的动态演化

E/eV 与原能级偏离/ eV	基态时 LUMO 三重简并 ($E = 0.3935\text{eV}$)			能 隙	基态时 HOMO 能级五重简并 ($E = -1.3972\text{eV}$) 下面是该 5 能级的变化				
时间	0	0	0		0	0	0	0	0
$t = 0$					0.0115	0.0075	0.0058	0.0038	-0.0003
$t = \tau$	-0.0149	-0.0193	-0.0335		0.0868	0.0245	-0.0182	-0.0443	-0.0504
$t = 2\tau$	-0.0460	0.0252	-0.0684		0.1125	-0.0089	-0.0240	-0.0362	-0.0432
$t = 4\tau$	0.0427	0.0354	-0.0794		0.1189	-0.0252	-0.0266	-0.0318	-0.0350
$t = 6\tau$	0.0408	0.0401	-0.0823		0.1195	-0.0271	-0.0272	-0.0321	-0.0330
$t = 8\tau$	0.0406	0.0405	-0.0826		0.1197	-0.0273	-0.0273	-0.0324	-0.0326
$t = 10\tau$	0.0406	0.0406	-0.0826		0.1199	-0.0273	-0.0273	-0.0325	-0.0326
$t = 12\tau$	0.0406	0.0406	-0.0827		0.1200	-0.0274	-0.0274	-0.0325	-0.0326
$t = 14\tau$	0.0406	0.0406	-0.0827		0.1201	-0.0274	-0.0274	-0.0326	-0.0326
$t = 16\tau$	0.0406	0.0406	-0.0827		0.1202	-0.0274	-0.0274	-0.0326	-0.0326
$t = 18\tau$	0.0406	0.0406	-0.0827		0.1202	-0.0274	-0.0274	-0.0326	-0.0326
$t = 20\tau$	0.0406	0.0406	-0.0827		0.1202	-0.0274	-0.0274	-0.0326	-0.0326

级演变为定域能级,且束缚在赤道附近.

3.4 环状双极化子激子

从前面讨论的能级和波函数的动态演化已可清楚看出 E_A 和 E_D 这两个定域态是由点阵畸变而引起的自陷束缚态。这正是电子-空穴感生点阵畸变, 电子和空穴自己又陷入了此畸变势场中的自陷束缚态。处于束缚态的电子-空穴与它们周围的点阵畸变组成一个准粒子, 称双极化子; 并且对光激发后 C_{60} , 处于自陷态上的电子-空穴都位于赤道的大环附近, 它们在实空间处于同一区域, 因此有条件形成激子; 再结合在形成该双极化子激子过程中键长变化的特点, 该电子-空穴自陷束缚态可称为环状双极化子激子。该结果与中性富勒烯材料的荧光实验^[1]所得出的结论一致。

- [1] M. Matus, H. Kuzmany, E. Sohmen; *Physical Review Letters*, **68** (1992), 2822.
[2] J. Hawkins *et al.*, *Science*, **252** (1991), 312.
[3] H. Ajie *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **94** (1990), 8631.
[4] Fu Rou-li *et al.*, *Acta Physica Sinica* (Overseas Edition), **2** (1993), 528.
[5] D. E. Weeks, W. G. Harter; *J. Chem. Phys.*, **90** (1989), 4744.
[6] 傅柔励、叶红娟、傅荣堂、孙鑫; *红外与毫米波学报*, **12**(1993), 81.

DYNAMICAL STUDY OF NONLINEAR EXCITATION IN FULLERENE C_{60}

FU ROU-LI YB HONG-JUAN

*(Shanghai Institute of Technical Physics, State Key Laboratory for Infrared
Physics, Academic Sinica, Shanghai 200083)*

FU RONG-TONG, YU ZHI-GANG, SUN XIN

(Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433)

(Received 21 September 1993)

ABSTRACT

The dynamical process of optical-excited C_{60} is studied by using the tight-binding model of electron-lattice coupling and solving the real-time Newton dynamical equation. The dynamical evolutions of energy, bond structure and electron states are obtained. The theory shows that the molecule of optical excited C_{60} turns into a ring-bipolaron-exciton which is consistent with the self-trapped polaron exciton observed in the luminescence experiment of neutral C_{60} .

PACC: 7138; 7135