

# 电子关联对 $C_{60}$ 激子极化子的影响\*

黄 青 锋

(复旦大学物理系, 上海 200433)

傅 荣 堂 孙 鑫

(复旦大学李政道综合物理实验室, 上海 200433)

傅 柔 励

(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)

(1993 年 9 月 26 日收到)

本文采用扩展的 Hubbard 模型, 在电子-晶格耦合的紧束缚近似下, 研究了光激发下的  $C_{60}$  分子的激子态和极化子态。我们发现, 电子关联效应相当敏感地影响到单态和三态激子的束缚能。同时,  $C_{60}$  分子动力学晶格弛豫使激子极化子得以形成。光激发下的  $C_{60}$  分子, 在电子相互作用  $U \sim 5.0 \text{ eV}$ ,  $V \sim 2.0 \text{ eV}$  时, 能够定性地解释荧光发射谱。

PACC: 7135; 7138

## 1 引 言

在低维物理体系中, 诸如导电聚合物、高温超导体、量子霍尔效应等, 都清楚地显示出电子关联效应对其电子结构和键结构、基态乃至激发态的性质、导电和超导机理有着至关重要的影响<sup>[1-3]</sup>。富勒烯作为 90 年代新发展起来的有机分子家族, 具有准二维的特性, 特别是, 在固体  $C_{60}$  中掺入碱金属  $M$ , 当三个电子从  $M$  转移到  $C_{60}$  上后, 就成了超导体, 其  $T_c$  已超过  $30 \text{ K}$ <sup>[4]</sup>, 非常引人注目, 它的出现给已经相当活跃的低维凝聚态物理又增加了一名相当出色的成员。已有许多理论从强关联相互作用来解释其超导物理机理<sup>[5]</sup>, 同时, 它的笼状性(二维性)表明, 电子关联效应对其物理性质的影响很重要, 不可忽略。然而, 电子关联效应对  $C_{60}$  分子激发态的作用如何, 关系到  $C_{60}$  分子的光学性质的研究, 本文想在这方面做一定的尝试。

激子概念是在研究绝缘晶体和半导体的光吸收和光辐射过程时提出来的, 是理解其光学性质的关键。固体  $C_{60}$  是绝缘体, 光吸收谱给出的光学能隙值为  $1.9 \text{ eV}$ <sup>[6]</sup>, 它没有尖锐的吸收边, 而且吸收系数很小, 这也证实了价带( $H_u$ )和导带( $T_{1g}$ )的跃迁是禁戒的, 需要高阶微扰论才能得以物理上的解释。然而它的荧光谱<sup>[7]</sup>给我们的信息是, 在  $1.7 \text{ eV}$  处, 出现明显的激子复合光谱峰, 激子束缚能约为  $0.2 \text{ eV}$ , 这说明, 在光激发  $C_{60}$  体系中, 激

\* 国家自然科学基金资助的课题。

子效应是不容忽视的,有必要讨论电子关联对激子态形成过程的影响。同时,在电子-声子相互作用下,准二维体系的  $C_{60}$  容易在光诱导电荷转移的影响下发生晶格畸变,类似于导电聚合物情形,形成定域的极化子位形,从而导致激子极化子的出现,荧光光谱中 1.52eV 的峰就可以用激子极化子理论来解释。

## 2 基本理论

在考虑体系的激发态以前,首先采用紧束缚模型得到  $C_{60}$  基态的能谱和波函数,模型哈密顿量中的参数是通过拟合实验数据的拟合得到。然而我们知道,在光激发和荧光过程中,考虑的是体系的激发态,这时由于电子态的分布发生了改变,电子-空穴间的库仑作用以及键结构的变化会给这种激发态带来新的物理意义,预计激子效应和极化子效应一样会变得很重要,有必要仔细分析电子关联所起的作用。本文将从  $C_{60}$  基态的能谱和波函数通过直积的方法构造单激子态的基函数,在这个扩大的 Hilbert 空间中通过考虑单激子组态间的相互作用,来讨论电子关联对激发的影响。同时,对得到的激子态的波函数和能谱作群论分析。

### 2.1 基态

实验表明  $C_{60}$  分子的基态具有长、短键的二聚化结构,我们以前的理论计算结果<sup>[9]</sup>也与实验符合得相当好。所采用的是紧束缚的 SSH (Su-Schrieffer-Heeger) 模型哈密顿量

$$\hat{H}_0^e = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} t_{ij} (\hat{C}_{i\uparrow}^\dagger \hat{C}_{j\uparrow} + \text{H.c.}), \quad (1)$$

其中

$$t_{ij} = \begin{cases} t_0 - \alpha(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| - d_0), & \text{最近邻格点间,} \\ 0 & \text{其他,} \end{cases} \quad (2)$$

其中  $t_0$  为近邻电子 hopping 常数,  $\alpha$  为电子晶格耦合常数,  $d_0$  选用金刚石的键长 1.54 Å。对于任何晶格位形  $\{\mathbf{r}_i\} (i = 1, 2, \dots, 60)$ , 电子能谱  $E(\{\mathbf{r}_i\})$  可以通过对角化  $t_{ij}$  得到,于是体系的总能量表达为

$$E(\{\mathbf{r}_i\}) = \sum_a^{occ} \epsilon_a(\{\mathbf{r}_i\}) + K \sum_{i,j} (|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| - d_0)^2. \quad (3)$$

通过变分计算便得到一组对应总能量极小的一组位形  $\{\mathbf{r}_i\}$ , 为一定电子占据态下  $C_{60}$  的晶格平衡位形。我们可以通过拟合有关  $C_{60}$  的实验值来确定参数。选取<sup>[9]</sup>

$$t_0 = 1.8\text{eV}, \alpha = 3.5\text{eV}/\text{\AA}, K = 15.0\text{eV}/\text{\AA}^2, \quad (4)$$

得到的基态具有  $I_h$  对称性,而且长键的键长为 1.432 Å,短键的键长为 1.395 Å, LUMO 能级比 HOMO 能级高 1.83eV,与实验数值 1.437 Å, 1.389 Å<sup>[10]</sup>和 1.9eV<sup>[6]</sup>比较符合。本文中的进一步计算仍旧使用如上的参数。

### 2.2 激发态

考虑  $C_{60}$  体系的激发态,我们超出单电子近似 (Hartree-Fock) 的限制,考察电子关

联对激发态能级的影响(激子效应)。

电子相互作用的哈密顿量为

$$\hat{H}_{e-e} = \frac{1}{2} U \sum_i \rho_i \rho_i + \frac{1}{2} \sum_{i,i'} V_{ii'} \rho_i \rho_{i'}, \quad (5)$$

其中  $U$  表征 on-site (Hubbard) 库仑相互作用,  $V$  表征长程库仑关联。第  $n$  格点上自旋为  $s$  的电子产生算符为

$$\hat{C}_{n,s}^\dagger = \sum_{k_v} f_{n,v}^k \hat{C}_{k_v,s}^\dagger + \sum_{k_c} f_{n,c}^k \hat{C}_{k_c,s}^\dagger, \quad (6)$$

其中  $\hat{C}_{k_v}$  为 HOMO 能级及其以下能级上电子的湮没算符,  $k_v$  为其能级指标,  $\hat{C}_{k_c}$  为 LUMO 能级及其以上能级上电子的湮没算符,  $k_c$  为其能级指标,  $f_{n,v}^k, f_{n,c}^k$  分别为  $k_v, k_c$  态上的单电子波函数在格点  $n$  上的分量。算符之间满足如下对易关系:

$$\begin{aligned} \{\hat{C}_{k_v,s}^\dagger, \hat{C}_{k'_v,s'}^\dagger\} &= \delta_{k_v,k'_v} \delta_{s,s'}, \\ \{\hat{C}_{k_c,s}^\dagger, \hat{C}_{k'_c,s'}^\dagger\} &= \delta_{k_c,k'_c} \delta_{s,s'}, \\ \{\hat{C}_{k_v,s}^\dagger, \hat{C}_{k'_c,s'}^\dagger\} &= \{\hat{C}_{k_c,s}^\dagger, \hat{C}_{k'_v,s'}^\dagger\} = 0. \end{aligned} \quad (7)$$

我们知道,相对于基态来说,在光诱导的激励下,从价带激发一个电子到导带,即产生一个电子-空穴对(单激子)的可能性是最大的,这种光激发对其吸收光谱和荧光光谱的贡献也是最显著的。我们的工作就是基于单激子组态相互作用,把电子关联效应计入富勒烯 C<sub>60</sub> 体系的。由于 C<sub>60</sub> 基态是一闭壳层的绝缘体,有理由相信,体系的总自旋为零,这一基态属于  $I_h$  群中的恒等对称表示  $^1A_g$ 。在不考虑磁相互作用的前提下,光诱导产生的电子-空穴激子态一定也是自旋为零,它们分别对应于自旋单态和自旋三态。这样的单激子的组态波函数可写成

$$|k_c, k_v\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{C}_{k_c,\uparrow}^\dagger \hat{C}_{k_v,\uparrow} \pm \hat{C}_{k_c,\downarrow}^\dagger \hat{C}_{k_v,\downarrow}) |g\rangle \quad S=0, \quad (8)$$

其中“+”号对应自旋单态,“−”号对应自旋三态,  $|g\rangle$  表示满壳层的基态波函数。另两个自旋三态波函数分别为

$$\hat{C}_{k_c,\uparrow}^\dagger \hat{C}_{k_v,\downarrow} |g\rangle; \quad \hat{C}_{k_c,\downarrow}^\dagger \hat{C}_{k_v,\uparrow} |g\rangle \quad S=1.$$

利用 Wick 定理和  $\langle g | \rho_s | g \rangle = 0$ , 可以得到<sup>[11]</sup>

$$\langle k'_c, k'_v | \hat{H} - E_0 | k_c, k_v \rangle = 2\delta_s E_x - E_c + \delta_{k'_c, k_c} \delta_{k'_v, k_v} [\tilde{e}_c(k_c) - \tilde{e}_v(k_v)], \quad (9)$$

其中  $E_0 = \langle g | H | g \rangle$ ,  $\hat{H} = \hat{H}_c + \hat{H}_{e-e}$ , 单态时  $\delta_s = 1$ , 三态时  $\delta_s = 0$ , 且有

$$\begin{aligned} \tilde{e}_c(k_c) &= \langle g | \hat{C}_{k_c} (\hat{H} - E_0) \hat{C}_{k_c}^\dagger | g \rangle = e_{k_c} + \Delta e_{k_c}, \\ \tilde{e}_v(k_v) &= -\langle g | \hat{C}_{k_v}^\dagger (\hat{H} - E_0) \hat{C}_{k_v} | g \rangle = e_{k_v} + \Delta e_{k_v}, \end{aligned} \quad (10)$$

其中  $e_{k_c}, e_{k_v}$  分别对应于单电子近似中的导带和价带能谱。当考虑电子关联后,单激子组态相互作用的矩阵元(9)式受到了影响,电子关联对矩阵元对角项的贡献分别表述为  $\Delta e_{k_c}$  和  $\Delta e_{k_v}$

$$\begin{aligned} \Delta e_{k_c} &= \sum_{n,i \neq 0} V_i \langle \hat{C}_{k_c} \hat{C}_{n+i}^\dagger \rangle \langle \hat{C}_{n+i} \hat{C}_n^\dagger \rangle \langle \hat{C}_n \hat{C}_{k_c}^\dagger \rangle \\ &= \sum_{n,i \neq 0} V_i f_{n+i}^{k_c} f_n^{k_c} \cdot \left[ \sum_{\tilde{k}_c} f_n^{\tilde{k}_c} f_n^{\tilde{k}_c} \zeta_i \right], \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned}
\hat{\Delta}\varepsilon_{k\nu} &= - \sum_{n,j \neq 0} V_j \langle \hat{C}_{k\nu}^\dagger \hat{C}_{n+j} \rangle \langle \hat{C}_{n+j}^\dagger \hat{C}_n \rangle \langle \hat{C}_n^\dagger \hat{C}_{k\nu} \rangle \\
&= - \sum_{n,j \neq 0} V_j f_n^{k\nu} f_{n+j}^{k\nu} \cdot \left[ \sum_{k\nu} f_n^k f_{n+j}^k \right].
\end{aligned} \tag{12}$$

同时伴随着库仑关联项  $-E_c$  和交换关联项  $2\delta_s E_x$ ,

$$\begin{aligned}
E_c &= \sum_{n,i} V_i \langle \hat{C}_{k_c'}^\dagger \hat{C}_{n+i} \rangle \langle \hat{C}_{n+i}^\dagger \hat{C}_{k_c} \rangle \langle \hat{C}_{k\nu}'^\dagger \hat{C}_n \rangle \langle \hat{C}_n^\dagger \hat{C}_{k\nu} \rangle \\
&= \sum_{n,i} V_i f_{n+i}^{k_c'} f_{n+i}^{k_c} \cdot f_n^{k\nu'} f_n^{k\nu},
\end{aligned} \tag{13}$$

$$\begin{aligned}
E_x &= \sum_{n,i} V_i \langle \hat{C}_{k_c'}^\dagger \hat{C}_n \rangle \langle \hat{C}_{n+i}^\dagger \hat{C}_{k_c} \rangle \langle \hat{C}_{k\nu}'^\dagger \hat{C}_n \rangle \langle \hat{C}_{n+i}^\dagger \hat{C}_{k\nu} \rangle \\
&= \sum_{n,i} V_i f_n^{k_c'} f_{n+i}^{k_c} \cdot f_n^{k\nu'} f_{n+i}^{k\nu}.
\end{aligned} \tag{14}$$

通过将矩阵元(9)式对角化,便得到一系列激子组态能谱,它的性质决定了吸收光谱和荧光光谱的特性。

### 2.3 群论分析

对于  $C_{60}$  的基态,我们知道 LUMO 和 HOMO 能级分别属于  $H_u$  和  $T_{1u}$  对称性表示。当形成单激子组态空间时,用群论的观点解释,完备基空间得以扩大,即  $T_{1u} \otimes H_u$  构成  $I_h \otimes I_h$  的一个子空间,而且很容易知道它是一个可约的子空间

$$H_u \otimes T_{1u} = H_g \oplus G_g \oplus T_{1g} \oplus T_{2g}. \tag{15}$$

当没有电子相互作用时 ( $U = 0, V = 0$ ),激发组态完全简并,从 HOMO 能级上激发的一个电子跃迁到 LUMO 能级上,完全可以从单粒子图象出发,激发能就是导带与价带的能量差值。但是,一旦加入电子相互作用,情况就全然不同了,各种简并的激发组态就会出现分裂,随着电子相互作用强度的改变,激发组态的对称性排列次序也会随之而改变,这在下面的讨论中会详细说明。

## 3 计算结果与讨论

本工作从两方面进行:首先,基于  $C_{60}$  基态的二聚化位形,计算了激子态能谱随  $U, V$  的变化情况;进一步,由于电子-晶格相互作用会导致晶格畸变,形成弦状极化子<sup>[9]</sup>,利用这种极化子位形,再次讨论了激子激化子能谱对电子关联的依赖关系。

### 3.1 二聚化位形结构

(a) 如图 1 所示,当  $V = 0$  (不考虑长程库仑相互作用)时,即仅考虑 Hubbard 模型时,可以看出,能量最低的激发组态产生了分裂,不同的单激子能级分别属于不同的对称性表示,这就是群论分析的结果。同时, $U$  对三态激子的能级影响非常显著,而对单态激子的能级却只存在正比于  $U/N$  的上扬,我们认为后者的物理原因出自于有限体系的缘故。我们知道,在无限体系中,仅 Hubbard 相互作用不会对单态激子产生任何影响,这

可以从矩阵元(9)式看出这一结论,因为它对激子组态矩阵元的贡献仅仅反映在库仑关联和交换关联项上,即

$$2\delta_s E_x - E_c = U \sum_n f_n^{k'} f_n^{k'} f_n^{k'} f_n^{k'} \propto \frac{U}{N} \delta_{k', k_c} \delta_{k', k_p} \quad (16)$$

当  $N \rightarrow \infty$ , Hubbard 相互作用自然不会对单态激子产生影响。但是,  $C_{60}$  体系属于有限体系,出现上面的结果也在情理之中。

(b) 要体现激子组态(单态)中的电子-空穴对的吸引作用,就必须考虑长程相互作用的影响,这与激子理论相符。图2和图3显示了长程库仑关联  $V = 1.0\text{eV}$ ,  $V = 2.0\text{eV}$  对激子能级的影响,结果表明,长程库仑关联对单态激子能级影响显著,但对三态激子能级的影响却很小。

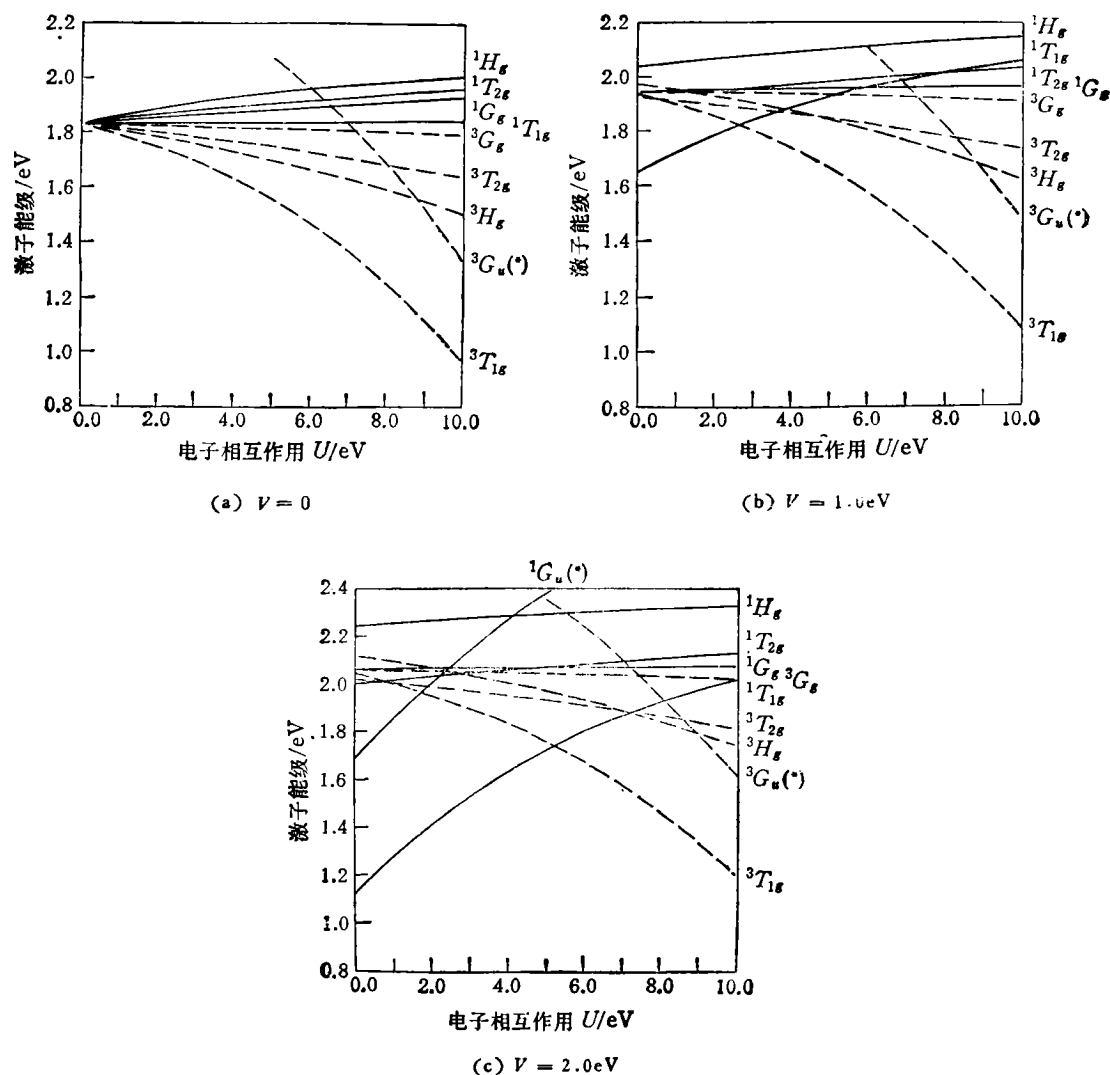


图1 激子能量随电子相互作用  $U$  的变化

### 3.2 弦状极化子位形结构

富勒烯  $C_{60}$  具有准二维的特性(笼状结构),由于电子-晶格相互作用,掺杂型或光诱导型的电荷转移很容易导致晶格发生畸变,形成自陷束缚电子态,类似于导电聚合物中所发生的情形。当  $C_{60}$  受到光激发后,晶格随即弛豫到弦状极化子位形,对称性随之下降( $I_h \rightarrow D_{3d}$ )。由于荧光过程的特征时间远远大于极化子形成的特征时间(约为 100 fs)<sup>[12]</sup>,所以为了解释荧光实验,必须进一步考虑激子极化子效应。我们基于极化子位形<sup>[13]</sup>,取  $U = 5\text{eV}$ ,  $V = 2\text{eV}$ , 得到激子极化子能谱(如图 2 所示)。从图 2 上看出(对照图 1(c)),原在 1.7eV 的简并能级分裂成在 1.7eV 和 1.5eV 的两个能级,简并度如图 2 所示,即极化子效应使激子组态的对称性进一步降低,而且使激子基态能级进一步降低,形成激子极化子。1.7eV 和 1.5eV 这两个能级的存在可以解释  $C_{60}$  荧光实验的两个峰位。

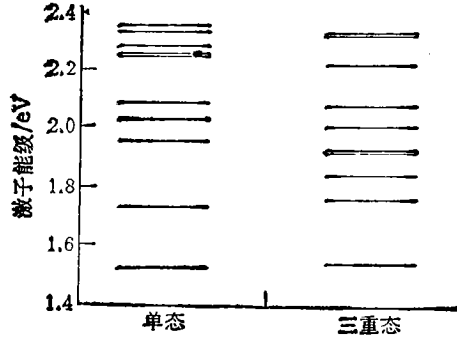


图 2 单态和三态激子极化子的能谱 ( $U = 5.0\text{eV}$ ;  $V = 2.0\text{eV}$ )

综上所述,我们得出的结论是:电子相互作用的加入会使  $C_{60}$  体系原先简并的激发组态的能级出现分裂。其中 on-site 库仑项对激子自旋三重态的能级影响显著,而长程库仑关联项主要影响激子自旋单重态的能级。从我们的激子极化子的结果,我们认为  $C_{60}$  荧光光谱峰起源于体系的单态激子极化子效应。

工作中得到吴长勤博士、于志刚同志的有益讨论和帮助,在此表示衷心的感谢。

- [1] A.J. Heeger, S. Kivelson, J.R. Schrieffer and W. P. Su, *Rev. Mod. Phys.*, **60**(1988), 781.
- [2] P.W. Anderson *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **58**(1987), 2790.
- [3] R.B. Laughlin, *Phys. Rev. Lett.*, **50**(1983), 1395.
- [4] K. Tanigaki *et al.*, *Nature*, **352**(1991), 222.
- [5] R. Friedberg, T. D. Lee and H.C. Ren, preprint.
- [6] J.H. Weaver *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **66**(1991), 1741.
- [7] M. Matus, H. Kuzmany and E. Sohmen, *Phys. Rev. Lett.*, **68**(1992), 2822.
- [8] R.T. Fu, Z. Chen, X. Sun and R.L. Fu, *Chin. Phys. Lett.*, **9**(1992), 541.
- [9] 傅柔励、叶红娟、傅荣堂、孙鑫, *红外与毫米波学报*, **12**(1993), 81.
- [10] J. Hawkins *et al.*, *Science*, **252**(1991), 312.
- [11] S. Abe, J. Yu and W.P. Su, *Phys. Rev.*, **B45**(1992), 8264.
- [12] R.T. Fu, Z.G. Yu, Q.F. Huang, X. Sun and R.L. Fu, *Chin. Phys. Lett.*, **11**(1994), 133.
- [13] R.L. Fu, R.T. Fu and X. Sun, *Phys. Rev.*, **B48**(1993), 17615.

## ELECTRON CORRELATION EFFECT ON $C_{60}$ EXCITON POLARON

HUANG QING-FENG

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

FU RONG-TANG SUN XIN

(*T. D. Lee Physics Laboratory, Fudan University, Shanghai 200433*)

FU ROU-LI

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

(Received 26 September 1993)

### ABSTRACT

Exciton polaron states in  $C_{60}$  molecular are theoretically studied in the tight-binding approach supplemented by the extended Hubbard interaction. The binding energies of the lowest singlet and triplet excitons depend sensitively upon the electron correlation. Then the exciton polaron is formed due to the electron-lattice coupling. Relevant experiments in photo-luminescence spectrum of  $C_{60}$  can be explained qualitatively by the present model with moderate interaction strength  $U \sim 5.0\text{eV}$ ,  $V \sim 2.0\text{eV}$ .

**PACC:** 7135; 7138