

高分子中电子相互作用矩阵元*

孙 鑫 陈洪奕¹⁾ 吴长勤 傅荣堂

复旦大学物理系,上海,200433;

中国科学技术大学结构分析开放研究实验室,合肥,230026

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,200081

1990年4月2日收到

高分子中二聚化的增强或减弱决定于电子相互作用的力程。为了阐明这个事实的物理原因,本文计算了屏蔽库仑势的对角和非对角相互作用矩阵元。定量地证明了,当力程减小时,非对角相互作用愈来愈重要,它与对角相互作用的竞争使二聚化从增强而变为减弱。

PACC:7190;7125C

一、引 言

在70年代末期,当导电高分子理论刚建立时,只考虑了电子和晶格之间的相互作用,略去了电子和电子之间的相互作用,最典型的理论模型是SSH(苏武沛-Schrieffer-Heeger)哈密顿量^[1]和TLM(Takayama-林留玉仁-Maki)哈密顿量^[2]。由于忽略了电子之间的相互作用,使问题简化为单电子理论,大大地便于求解,而且对于连续近似的TLM模型,还能得到严格的解析解。根据此种简化模型发展起来的导电高分子非线性元激发理论初步解释了这类新材料中的许多奇特现象(孤子和极化子)。

许多实验表明,上述的单电子理论结果与实验数据不符。在略去电子相互作用后,理论上预言,孤子中奇数碳原子上的自旋密度为零,但是实验结果显示,奇数碳原子上具有反方向的自旋密度^[3]。在不考虑电子相互作用时,中性孤子和带电孤子具有相同的电子能谱,因而中性孤子也应该在主吸收峰频率的一半处出现第二个吸收峰。但是在实验上,只对于荷电孤子观察到了第二个吸收峰,对于中性孤子,没有出现第二个吸收峰^[4]。对于二聚化链的最低激发态,若不考虑电子相互作用,具有偶极矩的激发态 1B_u 低于偶极禁戒的激发态 1A_g ,但是实验上显示出 1A_g 低于 1B_u ^[5]。只有在考虑到电子相互作用以后,上述的理论和实验的分歧才能消除。这就说明,在研究导电聚合物时,必须计入电子相互作用。

一旦考虑了电子相互作用,就变成了复杂的量子多体问题。同时,导电高分子是准一

* 国家自然科学基金和863资助的课题。

1) 现在地址: Department of Physics, University of Texas, Austin, Texas 78712, USA.

维体系,还具有晶格不稳定性,由此会产生二聚化和单双键交替结构,因而这是一个困难,但也是一个有趣的理论课题。研究电子关联对高分子键结构的影响是导电高分子理论的基础,近年来发展了多种理论方法来研究这个问题,其中包括重整化群^[6]、价键理论^[7]、Monte Carlo 模拟^[8]、位形相互作用^[9]、Gutzwiller 变分法^[10]、微扰论^[11]、*g*-ology^[12]等。由于电子相互作用很复杂,希望加以简化。Hubbard 模型是一种简便而有效的描述电子相互作用的方法,取得了很大成功,因而在研究导电高分子中的电子关联时,也借用了此种流行的模型。可是对于导电高分子中的电子相互作用研究,产生了结论相反的两派:一派认为电子相互作用使二聚化增强;另一派则认为电子相互作用使二聚化减弱,发生了激烈的争论^[6-16]。吴长勤和孙鑫指出^[17],这种相互矛盾的状况是由于电子相互作用考虑不当所造成的。因为 Hubbard 模型只适用于窄能带体系,例如过渡金属,稀土元素、重费密子等,此时能带窄,不同原子间波函数交迭少,只考虑单中心或近邻双中心的对角项就够了,所以 Hubbard 模型取得了很大成功。但是,导电高分子的能带很宽($\geq 10\text{eV}$),比电子相互作用强度($U_0 \sim 5\text{eV}$)还大,不满足 Hubbard 模型的应用条件,再加上对 Hubbard 模型作计算时用了不同的近似,因而产生了混乱的结果。要想得到可靠的结论,必须慎重地从一般的屏蔽库仑相互作用势出发,才能澄清两派之间的争论。实际上,起决定性作用的是相互作用力程:当屏蔽弱时,相互作用程长,电子相互作用使二聚化增强;当屏蔽强时,相互作用程短,电子相互作用使二聚化减小。为了进一步理解这个结论的物理原因,就得分析屏蔽强弱与相互作用矩阵元之间的关系。因为从物理图象上来看,对角矩阵元(Hubbard 模型中的同格点排斥)要阻碍电子的转移并减弱单双键的共振,因而会增加二聚化^[18];而非对角矩阵元会增加键电荷的排斥^[13],因而要减小二聚化。因此,格点排斥(对角矩阵元)和键排斥(非对角矩阵元)之间的竞争决定了二聚化是增大还是减小。本文将证明,非对角项和对角项之间的竞争决定于相互作用程,由此就从物理上阐明了,在分子中为何电子相互作用力程是决定性的因素。

二、Wannier 表象

为了看清格点电荷排斥和键电荷排斥之间的竞争,需要求得电子相互作用在同格点及不同格点之间的相互作用矩阵元。直接用各个格点上的孤立原子波函数来计算相互作用矩阵元,这只有对窄能带体系才行,因为这时相邻格点上原子波函数之间的交迭很小,每个格点附近的波函数很接近孤立原子的波函数。但这不适用于高分子,在引言中已指出,高分子的能带很宽,相邻原子上的波函数之间交迭很多,此时格点上的原子波函数不能用孤立原子波函数来代替。因此,各个格点上的波函数应该是 Wannier 波函数 $W_n(r)$,它定域在格点 n 附近,不同格点上的 Wannier 波函数是相互正交的。以 Wannier 波函数 $W_n(r)$ 为基(Wannier 表象),就能正确地给出同格点以及不同格点之间的相互作用矩阵元,包括所有的对角矩阵元和非对角矩阵元。

电子之间的屏蔽库仑相互作用势为

$$V(r) = \frac{U_0}{r} \exp(-\beta r). \quad (1)$$

其中 U_0 和 β 是相互作用强度和屏蔽因子, 决定于高分子链上 σ 电子的极化和链间的耦合, 对不同的分子结构和掺杂浓度, 参数 U_0 和 β 可以变化. 在 Wannier 表象中, 电子波函数可展开为

$$\Phi(r) = \sum_{n,s} W_n(r) a_{n,s} \quad (2)$$

于是二次量子化的相互作用就是

$$H' = \sum_{(i,j,l,m)} V(i,j,l,m) a_{i,s}^{\dagger} a_{i,s}^{\dagger} a_{l,s'} a_{m,s} \quad (3)$$

其中 $V(i,j,l,m)$ 是相互作用矩阵元.

$$V(i,j,l,m) = \int dr \int dr' W_i^*(r) W_i^*(r') V(r-r') W_l(r') W_m(r). \quad (4)$$

$a_{i,s}$ 和 $a_{i,s}^{\dagger}$ 是格点 i 上自旋为 s 的湮没和产生算符.

对于同一个格点 i , 只有一项, 它是对角的.

$$V(i,i,i,i) a_{i,s}^{\dagger} a_{i,s} a_{i,-s}^{\dagger} a_{i,-s} = V(i,i,i,i) n_{i,s} n_{i,-s} \quad (5)$$

其中 $n_{i,s} = a_{i,s}^{\dagger} a_{i,s}$ 是格点 i 上的电子密度, (5) 式就是 Hubbard 模型, 因而 $V(i,i,i,i)$ 就是 Hubbard 模型中相同格点上的两电子的排斥作用参量 U .

$$U = V(i,i,i,i) = \int dr \int dr' |W_i(r)|^2 V(r-r') |W_i(r')|^2 \quad (6)$$

对于相邻的两个格点 i 和 $j = i \pm 1$, 既有对角项, 也有非对角项. 对角项是

$$V(i,j,j,i) a_{i,s}^{\dagger} a_{i,s} a_{j,s'}^{\dagger} a_{j,s'} = V(i,j,j,i) n_{i,s} n_{j,s'}. \quad (7)$$

这是 extended Hubbard 模型中相邻格点上的两电子之间的排斥, 因而 $V(i,j,j,i)$ 就是该模型中的相互作用参量 V .

$$V = V(i,j,j,i) = \int dr \int dr' |W_i(r)|^2 V(r-r') |W_j(r')|^2. \quad (8)$$

相邻两格点之间的非对角项有两项, 其一是

$$V(i,i,j,j) a_{i,s}^{\dagger} a_{i,s} a_{j,s'}^{\dagger} a_{j,s'} = V(i,i,j,j) a_{i,s}^{\dagger} a_{j,s'} a_{j,s'}^{\dagger} a_{i,s}, \quad (9)$$

因为 $a_{i,s}^{\dagger} a_{j,s'}$ 是相邻两格点之间的键电荷密度 G_s , 所以 (9) 式表示键电荷排斥, 于是 $V(i,i,j,j)$ 就是键电荷排斥参量 $W^{[13]}$.

$$W = V(i,i,j,j) = \int dr \int dr' W_i^*(r) W_j(r) V(r-r') W_i^*(r') W_j(r'). \quad (10)$$

由此式不难看到, W 就是交换能.

另外一项非对角项是

$$V(i,i,i,j) a_{i,s}^{\dagger} a_{i,s} a_{i,s'}^{\dagger} a_{j,s'} = V(i,i,i,j) G_s n_{i,s'}. \quad (11)$$

这是格点上的电荷 $n_{i,s'}$ 与键电荷 G_s 的相互作用, 于是 $V(i,i,i,j)$ 就是格点电荷与键电荷间的相互作用参量 $X^{[13]}$,

$$X = V(i,i,i,j) = \int dr \int dr' W_i^*(r) W_i(r) V(r-r') |W_i(r')|^2. \quad (12)$$

对于三个格点和四个格点上的相互作用矩阵元, 将出现更多的非对角项, 由于非相邻格点上的 Wannier 波函数之间的交迭比起相邻格点之间的交迭小得多, 三格点和四格

点的相互作用矩阵元也比较小,因而只要研究相邻格点之间的相互作用矩阵元 V , W 和 X , 特别要注意非对角项与对角项之间的比值 W/V 和 X/V , 因为这些比值的變化反映了非对角项与对角项之间的竞争过程。

三、对角与非对角相互作用的竞争

本文的主要目的是阐明电子之间的相互作用力程的重要性,力程的长短将决定非对角项与对角项之间的竞争,因而物理上重要的是电子间的相互作用势(1)式。晶格的周期性势场的细节并不重要,只要它形成宽能带就行(能带宽度大于 10eV)。因而,为了使计算简单而明确,可以使用尽量简化的晶格周期性势场。然而,一旦选取了确定的晶格周期性势场,就得准确地求出 Wannier 波函数 $W_n(r)$, 并用它来计算各个相互作用矩阵元 U, V, W, X 。基于上述分析,本文选用一维 Kronig-Penney 模型作为高分子链的晶格周期性势场,它有严格的解析解,可以避免由于近似计算而带来的不确定性。为了反映高分子的晶格常数、能带宽度和电子晶格耦合常数,对该晶格周期性势场需要采用下列参数:晶格常数 $a=1.22\text{\AA}$, 势阱宽度 $c=0.60\text{\AA}$, (于是势垒宽度为 $b=a-c=0.62\text{\AA}$) 势阱深度 $V_0=60\text{eV}$ 。此时能带宽度为 $W_0=11.3\text{eV}$ 。

在此方势阱周期性势场中,可先求出 Bloch 波函数,再用 Fourier 变换得到 Wannier 波函数 $W_n(x)$ 。

在第零个势阱内 ($0 < x < c$),

$$\phi(x) = A_0 e^{i\alpha x} + B_0 e^{-i\alpha x} \quad \left(\alpha^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \right). \quad (13)$$

在第零个势垒内 ($-b < x < 0$),

$$\phi(x) = C_0 e^{\beta x} + D_0 e^{-\beta x}, \quad \left(\beta^2 = \frac{2mV_0}{\hbar^2} - \alpha^2 \right). \quad (14)$$

按照 Bloch 定理,波函数可写成

$$\phi(x) = e^{ikx} u(x). \quad (15)$$

且 $u(x)$ 具有周期性

$$u(x) = u(x + na). \quad (16)$$

由周期性(16)式可知,在第 n 个势阱 ($na < x < na + c$) 中,

$$A_n = A_0 \exp[-i(\alpha - k)na], \quad B_n = B_0 \exp[i(\alpha + k)na] \quad (17)$$

在第 n 个势垒 ($na - b < x < na$) 中,

$$C_n = C_0 \exp[-(\beta - ik)na], \quad D_n = D_0 \exp[(\beta + ik)na] \quad (18)$$

由边界条件可定出 A_0, B_0, C_0 , 和 D_0 需满足

$$\begin{aligned} A_0 + B_0 &= C_0 + D_0, \\ i(\alpha - k)A_0 - i(\alpha + k)B_0 &= (\beta - ik)C_0 - (\beta + ik)D_0, \\ A_0 \exp(i(\alpha - k)c) + B_0 \exp(-i(\alpha + k)c) \\ &= C_0 \exp(-(\beta + ik)b) + D_0 \exp((\beta + ik)b), \end{aligned} \quad (19)$$

$$i(\alpha - k)\exp(i(\alpha - k)c)A_0 - i(\alpha + k)\exp(-i(\alpha + k)c)B_0 \\ = (\beta - ik)\exp(-(\beta - ik)b)C_0 - (\beta + ik)\exp((\beta + ik)b)D_0$$

由齐次方程的可解条件可得到确定能谱 $E(k)$ 的方程为

$$\frac{\beta^2 - \alpha^2}{2\alpha\beta} \sinh(\beta b) \sin(\alpha c) + \cosh(\beta b) \cos(\alpha c) = \cos(ka). \quad (20)$$

由此可得到该晶格周期性势场中 Schrödinger 方程的解

$$H\phi_{n,k}(x) = E_n(k)\phi_{n,k}(x), \quad (21)$$

其中 n 是能带的指标,对于本文所取的参数,只有一个能带,带宽为 11.3eV.

Bloch 波函数 $\phi_{n,k}(x)$ 在动量空间具有周期性,其周期是 Brillouin 区 ($-K/2 \leq k \leq K/2$), $K = 1/a$.

$$\phi_{n,k}(x) = \phi_{n,k+K}(x), \quad (22)$$

对 Bloch 波函数 $\phi_{n,k}(x)$ 可作下述变换(略去带指标 n):

$$W_l(x) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{-K/2 \leq k \leq K/2} \exp(ik \cdot la) \phi_k(x) \quad (23)$$

$W_l(x)$ 就是第 l 个格点上的 Wannier 波函数,它具有性质

$$W_l(x) = W(x - la). \quad (24)$$

当 $|x - la|$ 增加时, $W_l(x)$ 很快衰减,因而定域在第 l 个格点附近. 不同格点上的 $W_l(x)$ 是相互正交的.

$$\int W_l^*(x) W_{l'}(x) dx = \delta_{l,l'}. \quad (25)$$

将求得的 Wannier 波函数代入(6)、(8)、(10)、(12)式,就可算出对角矩阵元 U , V 和非对角矩阵元 W 和 X ,并得到比值 W/V 和 X/V , 它俩反映了非对角项与对角项之间的竞争,此两比值唯一地决定于电子相互作用(1)式中的屏蔽因子 β ,表 1 列出了这两个比值随 β 变化的情况.

表 1

β	1	3	5	7
W/V	0.01	0.05	0.16	0.31
X/V	0.002	-0.06	-0.23	-0.54

由表 1 可见,当 β 增加时,比值 W/V 和 X/V 的绝对值迅速地增加. 这说明,当屏蔽增强时(相互作用力程缩短),非对角项愈来愈大. 只有在弱屏蔽(长程相互作用)的情况下,非对角项才可以忽略,电子相互作用对二聚化的影响主要来自于对角项,此时格点电荷排斥阻碍了单双键的共振,从而使二聚化增强. 然而,当屏蔽较强时(相互作用力程变短),非对角项不能再被忽略,这时键电荷排斥有重要贡献,使得二聚化减弱. 这就说明了为什么电子相互作用既能增强二聚化又能减弱二聚化的物理原因,其决定性的因素是相

互作用力程。

本文作者之一(孙鑫)在访问中国科学院理论物理研究所时进行了本项研究。该所为本工作提供了优越的工作条件。在工作过程中经常与帅志刚博士和李俊同志进行讨论,他们提出了很好的建议。在此向他们表示深切的谢意。

- [1] W. P. Su, J. Schrieffer and A. Heeger, *Phys. Rev.*, **B22**(1980), 2099.
- [2] H. Takayama, Y. R. Liu-Liu and K. Maki, *Phys. Rev.*, **B21**(1980), 2388.
- [3] H. Thomann, L. R. Dalton, M. Grabowski and T. C. Clarke, *Phys. Rev.*, **B31**(1985), 3141.
- [4] J. Orenstein, Z. Vardeny, G. Baker, G. Eagle and S. Etemad, *Phys. Rev.*, **B30**(1984), 786.
- [5] B. S. Hudson and B. E. Kohler, *Synth. Met.*, **9**(1984), 241.
- [6] G. W. Hayden and E. J. Mele, *Phys. Rev.*, **B32**(1985), 6527; B. Horovitz and J. Solyom, *Phys. Rev.*, **B32**(1985), 2681.
- [7] Z. Soos and S. Ramasesha, *Phys. Rev.*, **B29**(1984), 5410; S. Mazumdar and S. N. Dixit, *Phys. Rev. Lett.*, **51**(1983), 292.
- [8] J. E. Hirsch, *Phys. Rev. Lett.*, **51**(1983), 296; D. Campbell, D. Baeriswyl and S. Masumdar, *Synth. Met.*, **17**(1987), 197.
- [9] P. Tavan and K. Schulten, *Phys. Rev.*, **B36**(1987), 4337.
- [10] D. Baeriswyl and K. Maki, *Phys. Rev.*, **B28**(1985), 6633; *Synth. Met.*, **17**(1987), 13.
- [11] S. Kivelson and D. Heim, *Phys. Rev.*, **B26**(1982), 4278.
- [12] S. Kivelson, H. B. Thacker and W. Wu, *Phys. Rev.*, **B31**(1985), 3705.
- [13] S. Kivelson, W. -P. Su, J. R. Schrieffer and A. J. Heeger, *Phys. Rev. Lett.*, **58**(1987), 1899.
- [14] D. Baeriswyl, P. Horsch and K. Maki, *Phys. Rev. Lett.*, **60**(1988), 70.
- [15] J. Gammel and D. Campbell, *Phys. Rev. Lett.*, **60**(1988), 71.
- [16] S. Kivelson, W. Su, J. Schrieffer and A. Heeger, *Phys. Rev. Lett.*, **60**(1988), 72.
- [17] C. Q. Wu, X. Sun and K. Nasu, *Phys. Rev. Lett.*, **59**(1987), 831.
- [18] N. Dixit and S. Mazumdar, *Phys. Rev.*, **B29**(1984), 1824.

MATRIX ELEMENTS OF ELECTRON INTERACTION IN POLYMER

SUN XIN CHEN HONG-YI WU CHANG-QIN FU RONG-TANG

Department of Physics, Fudan University, Shanghai, 200433;

Laboratory of Structure Analysis, University of Science and Technology of China, Hefei, 230026

FU ROU-LI

National Laboratory of Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics,

Academia Sinica, Shanghai, 200081

(Received 2 April 1990)

ABSTRACT

In order to explain why the enhancement or reduction of dimerization of polymer is only determined by the range of electron interaction, the diagonal and off-diagonal matrix elements of screened Coulomb interaction are calculated, and it is shown that the off-diagonal matrix elements are getting more and more important when the interaction range decreases. The Competition between the off-diagonal and diagonal interactions causes the transition from enhancement of dimerization to reduction.

PACC: 7190; 7125C