

# 不稳定晶格的能带计算\*

童 国 平<sup>1)</sup> 赵 骅<sup>2)</sup>

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

刘 晶 南

中国科学院上海技术物理研究所红外物理开放研究实验室, 上海, 200083;  
复旦大学物理系, 上海, 200433

孙 鑫

南京大学固体微结构物理实验室, 南京, 210008;  
复旦大学物理系, 上海, 200433

1990 年 7 月 23 日收到

由于导电高分子是宽能带体系, 紧束缚近似下的 Su-Schrieffer-Heeger (缩写为 SSH) 模型存在一系列问题, 需要加以改进才能满意地研究导电高分子的一维晶格的不稳定性。本工作将稳定晶格的 Wannier 函数方法加以推广, 用来计算不稳定晶格的电子能带。数值结果表明, 本方法的收敛性很快, 取到三近邻时, 能带的准确度可优于 1%。同时能很精确地确定不稳定性所引起的二聚化。

PACC: 7125C; 7190; 7125T

## 一、引 言

对于一维体系, 无论电子-晶格相互作用如何微弱, 都会引起晶格失稳 (Peierls 不稳定性)<sup>[1]</sup>。由此可产生电荷密度波 (charge density Wave 缩写为 CDW) 或价键交替波 (bond order wave 缩写为 BOW), 这是高分子中形成单双键结构的物理机制。导电高分子是一类重要的一维体系, 它的一系列奇异特性就来自于晶格失稳, 要得到孤子和极化子的详细性质, 首先要求得不稳定晶格的能带。目前导电高分子最简单的理论是 SSH 模型<sup>[2]</sup>。这是  $\pi$  电子的紧束缚近似模型, 根据此模型可得到高分子的二聚化和各种非线性元激发 (孤子、极化子等)。应该指出, SSH 模型的基础是紧束缚近似, 而紧束缚近似只有对于窄能带才比较好。但是高分子是宽能带体系 (能带宽度  $W \approx 10$  eV), 紧束缚近似是不恰当的。在高分子中, 晶格不稳定性会引起二聚化。畸变前的原胞只有一个碳原子, 畸变后的原胞包含了两个碳原子, 同时, 原来的半满能带分裂成全满的价带和全空的导带。在实际的高分子中价带和导带是不对称的, 但是, SSH 模型作了紧束缚近似, 使价

\* 国家自然科学基金和 863 计划资助的课题。

1) 固定地址: 浙江师范大学物理系, 金华, 321004。

2) 现在地址: 华东化工学院, 华东物理研究所, 上海, 200237。

带和导带完全对称, 这是不合理的. 这就需要发展一种优于紧束缚近似且适合于不稳定晶格的能带计算方法.

设单个原子的电子波函数为  $\varphi(\mathbf{x})$ , 相邻格点上的波函数  $\varphi_l(\mathbf{x})$  和  $\varphi_{l+1}(\mathbf{x})$  是不正交的, 而 SSH 模型忽略了其间的非正交性. 根据 Wannier 函数 (以下简称 W 函数) 方法<sup>[1]</sup>, 可由  $\varphi_l(\mathbf{x})$  的线性组合构成相互正交的 W 函数, 对 W 函数作 Fourier 变换 (以下简称 F 变换) 就可得到 Bloch 函数, 从而求得电子能谱. 对于未畸变的晶格, 这种方法是简便有效的. 但是对于畸变后的晶格, 按照上述方法构成的各个格点上的相互正交的波函数  $\Phi_l(\mathbf{x})$  与 Bloch 函数不再保持 F 变换的关系. 因而此时的  $\Phi_l(\mathbf{x})$  已不再是 W 函数, 不能直接由  $\Phi_l(\mathbf{x})$  的 F 变换来确定能带. 但是, 可以用  $\Phi_l(\mathbf{x})$  作为表象的基, 在作 F 变换的同时, 再作一定的么正变换就能求得畸变晶格的价带和导带. 这实际上是将 W 函数方法用于不稳定晶格的一种推广. 当畸变趋于零时,  $\Phi_l(\mathbf{x})$  就是 W 函数, 只需 F 变换就能得到能谱. 本文构成正交基  $\Phi_l(\mathbf{x})$ , 并给出  $\Phi_l(\mathbf{x})$  与 W 函数的关系; 介绍如何在  $\Phi_l(\mathbf{x})$  表象中进行对角化从而求得能带, 并确定二聚化; 以 Kronig-Penney 势为例进行数值计算并与严格解比较, 以确定本方法的精确程度.

## 二、正交归一基的构造

不同格点上的  $\varphi_l(\mathbf{x})$  虽互不正交, 但它们具有相同的能量, 是相互简并的, 因而可通过线性组合而构成相互正交的基函数. 晶格畸变前, 格点是等距离排列的 (见图 1(a)), 此时的对称性要求

$$\begin{aligned} \Phi(x - x_l) &= C_0\varphi(x - x_l) \\ &+ \sum_n C_n[\varphi(x - x_{l+n}) \\ &+ \varphi(x - x_{l-n})]. \end{aligned} \quad (1)$$

组合系数  $C_n$  由  $\Phi(x - x_l)$  的正交归一化条件确定. 此时每个原胞只包含一个原子,  $\Phi(x - x_l)$  本身就是 W 函数.

对于不稳定晶格, 设原子二聚化畸变的位移为  $u$ , 见图 1 (b). 此时奇偶数晶格不再等价, 需要分别进行线性组合. 第  $l$  个格点为

$$\begin{aligned} \Phi(x - x_l) &= C_0\varphi(x - x_l) + C_1\varphi(x - x_{l+1}) + C_2\varphi(x - x_{l-1}) \\ &+ C_3[\varphi(x - x_{l+2}) + \varphi(x - x_{l-2})] + C_4\varphi(x - x_{l+3}) \\ &+ C_5\varphi(x - x_{l-3}) + \dots, \end{aligned} \quad (2)$$

第  $l+1$  个格点为

$$\begin{aligned} \Phi(x - x_{l+1}) &= C_0\varphi(x - x_{l+1}) + C_1\varphi(x - x_l) + C_2\varphi(x - x_{l+2}) \\ &+ C_3[\varphi(x - x_{l+3}) + \varphi(x - x_{l-1})] + C_4\varphi(x - x_{l-2}) \\ &+ C_5\varphi(x - x_{l+4}) + \dots, \end{aligned} \quad (3)$$

式中组合系数  $C_n(u)$  为二聚化位移  $u$  的函数. 由图 1 (b) 可见, 二聚化后系统仍有周

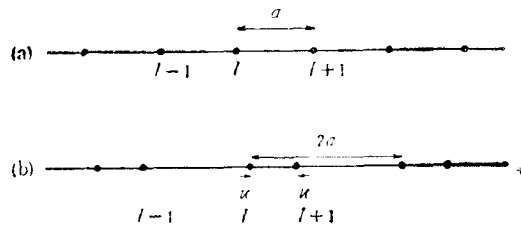


图 1  
(a) 未畸变晶格; (b) 二聚化晶格

期性 (2a), 因此, 其余格点的  $\Phi$  可将(2)和(3)式作  $l \rightarrow l \pm n (n = 2, 4, \dots)$  的平移来得出。(1),(2)和(3)式中的系数可由下列正交归一条件来确定(记  $\Phi(x - x_l)$  为  $\Phi_l$ ):

$$\langle \Phi_l | \Phi_n \rangle = \delta_{ln}. \quad (4)$$

对于不稳定晶格,  $\Phi_l$  已不再为W函数, 但可视为W函数的推广.  $\Phi$  与W函数的关系将在本节后面说明.

由于  $\varphi_l(x)$  为定域的波函数, 不同原子间的交叠随原子距离的增加极快地减小, 因而(1)和(2)式的级数收敛很快, 只需取有限的几项就能达到很高的精度. 若将(2)和(3)式考虑到三近邻, 即要确定6个系数. 由(2),(3)和(4)式可写出下列6个方程:

$$\begin{aligned} 1 &= \langle \Phi_l | \Phi_l \rangle \\ &= (C_0^2 + C_1^2 + C_2^2 + 2C_3^2 + C_4^2 + C_5^2)S_0 + 2(C_0C_1 + C_2C_3 + C_3C_4)S_{+1} \\ &\quad + 2(C_0C_2 + C_1C_3 + C_3C_5)S_{-1} + 2(2C_0C_3 + C_1C_2 + C_1C_4 + C_2C_5)S_2 \\ &\quad + 2(C_0C_4 + C_1C_3)S_{+3} + 2(C_0C_5 + C_2C_3)S_{-3} + 2(C_1C_5 + C_2C_4 \\ &\quad + C_3^2)S_4 + 2C_3C_4S_{+5} + 2C_3C_5S_{-5} + 2C_4C_5S_6, \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} 0 &= \langle \Phi_l | \Phi_{l+1} \rangle \\ &= 2(C_0C_1 + C_2C_3 + C_3C_4)S_0 + (C_0^2 + C_1^2 + 2C_2^2 + 2C_2C_4)S_{+1} \\ &\quad + 2(C_0C_3 + C_1C_2 + C_4C_5)S_{-1} \\ &\quad + 2(C_0C_2 + C_0C_4 + 2C_1C_3 + C_3C_5)S_2 + 2(C_0C_3 + C_1C_4)S_{+3} \\ &\quad + (C_2^2 + C_3^2 + 2C_1C_5)S_{-3} + 2(C_0C_5 + C_2C_3 + C_3C_4)S_4 \\ &\quad + (C_3^2 + C_4^2)S_{+5} + 2C_2C_5S_{-5} + 2C_3C_5S_6 + C_5^2S_{-7}, \end{aligned} \quad (6)$$

将(6)式作  $1 \rightleftharpoons 2, 4 \rightleftharpoons 5$  和  $S_{-i} \rightleftharpoons S_{+i} (i = 1, 3, 5, 7)$  互换便可得

$$0 = \langle \Phi_l | \Phi_{l-1} \rangle \quad (7)$$

的具体形式. 而

$$\begin{aligned} 0 &= \langle \Phi_l | \Phi_{l+2} \rangle \\ &= (2C_0C_3 + C_1C_2 + C_1C_4 + C_2C_5)S_0 + (C_0C_4 + C_0C_2 + C_3C_5 + 2C_1C_3)S_{+1} \\ &\quad + (C_0C_1 + C_0C_5 + C_3C_4 + 2C_2C_3)S_{-1} + (C_0^2 + C_1^2 + C_2^2 + 3C_3^2 + C_4^2 \\ &\quad + C_5^2 + C_2C_4 + C_1C_5)S_2 + (C_0C_1 + C_2C_3 + 2C_3C_4)S_{+3} + (C_0C_2 + C_1C_3 \\ &\quad + 2C_3C_5)S_{-3} + (2C_0C_3 + C_1C_4 + C_1C_2 + C_4C_5 + C_2C_5)S_4 \\ &\quad + (C_0C_4 + C_1C_3)S_{+5} + (C_2C_3 + C_0C_5)S_{-5} + (C_2C_4 + C_1C_5 + C_3^2)S_6 \\ &\quad + C_3C_4S_{+7} + C_3C_5S_{-7} + C_4C_5S_8, \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} 0 &= \langle \Phi_l | \Phi_{l+3} \rangle = 2(C_0C_4 + C_1C_3)S_0 + 2(C_0C_3 + C_1C_4)S_{+1} + (2C_2C_4 + C_1^2 + C_3^2)S_{-1} \\ &\quad + 2(C_0C_1 + C_2C_3 + 2C_3C_4)S_2 + (C_0^2 + C_1^2 + 2C_2^2)S_{+3} + 2(C_1C_2 \\ &\quad + C_4C_5)S_{-3} + 2(C_0C_2 + C_1C_3 + C_3C_5)S_4 + 2C_0C_3S_{+5} + (C_2^2 + 2C_1C_5)S_{-5} \\ &\quad + 2(C_0C_5 + C_2C_3)S_6 + C_3^2S_{+7} + 2C_2C_5S_{-7} + 2C_3C_5S_8 + C_5^2S_{-9}. \end{aligned} \quad (9)$$

对(9)式作  $1 \rightleftharpoons 2, 4 \rightleftharpoons 5$  和  $S_{-i} \rightleftharpoons S_{+i} (i = 1, 3, 5, 7, 9)$  互换便可得到

$$0 = \langle \Phi_l | \Phi_{l-3} \rangle \quad (10)$$

的形式. 写成以上的形式时, 已考虑系统的平移不变性. 以上各式中的  $S$  代表两个格点之间原子波函数的交叠积分,

$$S_{\pm i} = \langle \varphi_l | \varphi_{l \pm i} \rangle \quad i = 1, 3, 5, 7, 9;$$

$$S_i = \langle \varphi_i | \varphi_{i \pm 1} \rangle \quad i = 0, 2, 4, 6, 8, \quad (11)$$

式中  $S_0 = \langle \varphi_1 | \varphi_1 \rangle = 1$ . 知道  $S$  便可利用计算机求出 6 个系数. 后面将看到, 考虑到三近邻时已达到 1% 的精度.

现在讨论(2)和(3)式给出的  $\Phi$  与严格定义的 W 函数的关系. W 函数定义为<sup>[4]</sup>

$$a_\mu(\mathbf{x} - \mathbf{x}_n) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k} \in BZ} \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_n) \phi_{\mu\mathbf{k}}(\mathbf{x}), \quad (12)$$

式中  $\mu$  为带指标,  $\phi_{\mu\mathbf{k}}(\mathbf{x})$  为 Bloch 函数,  $\mathbf{x}_n$  为正格矢.

由于二聚化的链仍有对称性, 将  $\Phi_l$  和  $\Phi_{l+1}$  分别作 F 变换(下设  $l$  为偶数)

$$\Phi_l(x) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{|k| < \frac{2\pi}{3a}} [\phi_k^v(x) - \phi_k^c(x)] \exp(-ikx_l), \quad (13)$$

$$\Phi_{l+1}(x) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{|k| < \frac{2\pi}{3a}} [\phi_k^v(x) + \phi_k^c(x)] \exp(-ikx_{l+1}), \quad (14)$$

式中角标  $v$  和  $c$  分别代表价带和导带. 将以上两式作逆变换后再相加减, 可得

$$\phi_k^v(x) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l [\Phi_l(x) \exp(ikx_l) + \Phi_{l+1}(x) \exp(ikx_{l+1})], \quad (15)$$

$$\phi_k^c(x) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l [\Phi_{l+1}(x) \exp(ikx_{l+1}) - \Phi_l(x) \exp(ikx_l)]. \quad (16)$$

再作么正变换

$$\psi_k^v(x) = -i\alpha_k \phi_k^v(x) + \beta_k \phi_k^c(x), \quad \psi_k^c(x) = \alpha_k \phi_k^c(x) + i\beta_k \phi_k^v(x). \quad (17)$$

将(15)和(16)式代入上式, 可得 Bloch 函数为

$$\begin{aligned} \psi_k^v(x) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l [(-i\alpha_k - \beta_k)\Phi_l(x) \exp(ikx_l) + (-i\alpha_k \\ &\quad + \beta_k)\Phi_{l+1}(x) \exp(ikx_{l+1})] = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l [\Phi_l(x) \exp(ikx_l + i\theta) \\ &\quad + \Phi_{l+1}(x) \exp(ikx_{l+1} - i\theta)], \end{aligned} \quad (18)$$

$$\begin{aligned} \psi_k^c(x) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l [(-\alpha_k + i\beta_k)\Phi_l(x) \exp(ikx_l) + (\alpha_k + i\beta_k)\Phi_{l+1}(x) \exp(ikx_{l+1})] \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l [\Phi_l(x) \exp(ikx_l - i\theta') + \Phi_{l+1}(x) \exp(ikx_{l+1} + i\theta')]. \end{aligned} \quad (19)$$

利用(4)和(34)式可以证明, 以上两式已是归一化的, 式中  $\alpha_k$  和  $\beta_k$  由(35)式决定. 式中

$$\theta = \arctan(\alpha_k/\beta_k) = \arctan[-\Delta/(\sqrt{\Delta^2 + \varepsilon^2} - \varepsilon)], \quad (20)$$

$$\theta' = \arctan(\beta_k/\alpha_k) = \arctan[-\Delta/(\varepsilon + \sqrt{\Delta^2 + \varepsilon^2})]. \quad (21)$$

这里  $\Delta$  为能隙参量,  $\varepsilon = (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)/2$  与二聚化无关(见(30)–(32)式). 根据(12)式, 畸变晶格的 W 函数为

$$a^v(\mathbf{x} - \mathbf{x}_n) = \frac{1}{\sqrt{N'}} \sum_{|k| < \frac{2\pi}{3a}} \exp(-ikx_n) \psi_k^v(\mathbf{x})$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{\sqrt{N'N}} \sum_l \sum_{|k| \leq \frac{2\pi}{4a}} [\Phi_l(x) \exp(i\theta) + \Phi_{l+1}(x) \exp(ik a - i\theta)] \exp[ik(x_l - x_n)] \\
&= \frac{\sqrt{2}}{N} \sum_l \sum_{|k| \leq \frac{2\pi}{4a}} \{[\Phi_l(x) + \Phi_{l+1}(x)] \cos \theta + i \sin \theta [\Phi_l(x) - \Phi_{l+1}(x)] \\
&\quad + [\exp(ik a - i\theta) - \exp(-i\theta)] \Phi_{l+1}(x)\} \exp(ik x_l - ik x_n), \quad (22) \\
a^c(x - x_n) &= \frac{1}{\sqrt{N'}} \sum_{|k| \leq \frac{2\pi}{4a}} \exp(-ik x_n) \phi_k^c(x) \\
&= \frac{\sqrt{2}}{N} \sum_l \sum_{|k| \leq \frac{2\pi}{4a}} \{[\Phi_l(x) + \Phi_{l+1}(x)] \cos \theta' - i \sin \theta' [\Phi_l(x) \\
&\quad - \Phi_{l+1}(x)] + [\exp(ik a + i\theta') \\
&\quad - \exp(i\theta')] \Phi_{l+1}(x)\} \exp(ik x_l - ik x_n) \\
&\quad (l = 0, \pm 2, \pm 4, \dots). \quad (23)
\end{aligned}$$

以上两式就是  $\Phi$  与  $W$  函数的关系。由(20)和(21)式可知,当二聚化趋于零时,  $\Delta \rightarrow 0$ , 则  $\theta \rightarrow -\pi/2$ ,  $\theta' \rightarrow 0$ 。那么,(18)和(19)式可写成

$$\phi_k^c(x) = \phi_k^s(x) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n \exp(ik x_n) \Phi_n(x) \quad (n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots). \quad (24)$$

在这种情况下,第一布里渊区由  $|k| \leq 2\pi/4a$  变为  $|k| \leq 2\pi/2a$ 。此时的  $W$  函数为

$$\begin{aligned}
a^c(x - x_n) &= a^c(x - x_n) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{|k| \leq \frac{2\pi}{2a}} \exp(-ik x_n) \phi_k^c(x) \\
&= \Phi(x - x_n). \quad (25)
\end{aligned}$$

由此可见,(1)式给出的  $\Phi$  就是  $W$  函数,而(2)和(3)式的  $\Phi$  可视作  $W$  函数的推广。

### 三、 $\Phi_i(x)$ 表象中哈密顿量的对角化

根据上节的结果可知,在  $\Phi_i(x)$  表象中,非近邻的矩阵元不为零,因而会出现非近邻的电子跳跃 (hopping)。紧束缚近似只考虑最近邻的跳跃,这就是 SSH 模型,

$$\begin{aligned}
H_{SSH} &= - \sum_{n,s} [t_0 - \alpha(u_{n+1} - u_n)](a_{n+1,s}^+ a_{n,s} + \text{H.c.}) \\
&\quad + \frac{K}{2} \sum_n (u_{n+1} - u_n)^2 + \frac{M}{2} \sum_n \dot{u}_n^2. \quad (26)
\end{aligned}$$

当非近邻的跳跃存在时,例如考虑到  $\pi$  电子的三近邻跳跃,  $\pi$  电子的哈密顿量为

$$\begin{aligned}
H &= \sum_{n,s} \{\varepsilon_0 a_{n,s}^+ a_{n,s} + [t_0 + (-1)^n \delta_0](a_{n+1,s}^+ a_{n,s} + \text{H.c.}) \\
&\quad + t_1(a_{n+2,s}^+ a_{n,s} + \text{H.c.}) + [t_2 + (-1)^n \delta_2](a_{n+3,s}^+ a_{n,s} + \text{H.c.})\}. \quad (27)
\end{aligned}$$

这里已假定奇数原子向左移动,偶数原子向右移动(见图 1(b))。式中  $\varepsilon_0$ ,  $t_0$ ,  $t_1$  和  $t_2$  是与晶格二聚化无关的量,分别代表格点电子的自能、二聚化前最近邻、次近邻和三近邻原

子之间的相互作用,  $\delta_0$  和  $\delta_2$  为反映晶格二聚化程度的量, 即为能隙参量.

下面说明, 通过 F 变换和么正变换就可使(27)式对角化, 从而求得电子能谱. 由于奇偶数原子的位移方向不同, 因而需要将奇偶数原子上的电子产生和湮没算符加以区别. 用  $n_o$  和  $n_e$  分别表示奇偶数, 对  $a_{n_o}$  和  $a_{n_e}$  分别作 F 变换,

$$\begin{aligned} a_{n_o} &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{|k| < \frac{2\pi}{4a}} (C_k^v + C_k^c) \exp(ikn_o a), \\ a_{n_e} &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{|k| < \frac{2\pi}{4a}} (C_k^v - C_k^c) \exp(ikn_e a). \end{aligned} \quad (28)$$

取上式的厄密共轭可得  $a_{n_o}^\dagger$  和  $a_{n_e}^\dagger$  的 F 变换. 不难验证,  $C_k^v$  和  $C_k^{v\dagger}$ ,  $C_k^c$  和  $C_k^{c\dagger}$  也满足费密反对易关系. 将(28)式代入(27)式得到

$$H = \sum_{|k| < \frac{2\pi}{4a}} [\varepsilon_1(k) C_k^{v\dagger} C_k^v + \varepsilon_2(k) C_k^{c\dagger} C_k^c + i\Delta(k)(C_k^{v\dagger} C_k^c - C_k^{c\dagger} C_k^v)], \quad (29)$$

式中

$$\varepsilon_1(k) = \varepsilon_0 + 2t_0 \cos ka + 2t_1 \cos 2ka + 2t_2 \cos 3ka, \quad (30)$$

$$\varepsilon_2(k) = \varepsilon_0 - 2t_0 \cos ka + 2t_1 \cos 2ka - 2t_2 \cos 3ka, \quad (31)$$

$$\Delta(k) = 2\delta_0 \sin ka + 2\delta_2 \sin 3ka. \quad (32)$$

(29)式最后一项仍是非对角化的. 为此再作下述么正变换:

$$\begin{pmatrix} C_k^v \\ C_k^c \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} i\alpha_k & -i\beta_k \\ \beta_k & \alpha_k \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_k^v \\ a_k^c \end{pmatrix}. \quad (33)$$

将(33)式代入(29)式, 然后令新的非对角项的系数为零, 对  $\alpha_k$  和  $\beta_k$  为实数时, 则有

$$\begin{aligned} (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)\alpha_k \beta_k - \Delta(|\beta_k|^2 - |\alpha_k|^2) &= 0, \\ |\alpha_k|^2 + |\beta_k|^2 &= 1. \end{aligned} \quad (34)$$

求解(34)式并考虑到导带高于价带可得

$$\alpha_k = \frac{1}{\sqrt{2}} [1 + (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)/2E]^{1/2}, \quad \beta_k = -\frac{\Delta}{|\Delta|} \frac{1}{\sqrt{2}} [1 - (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)/2E]^{1/2}, \quad (35)$$

式中

$$\begin{aligned} E &= [\Delta^2 + (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)^2/4]^{1/2} \\ &= [(-2t_0 \cos ka - 2t_2 \cos 3ka)^2 + (2\delta_0 \sin ka + 2\delta_2 \sin 3ka)^2]^{1/2}. \end{aligned} \quad (36)$$

因此, 对角化的哈密顿量为

$$H = \sum_{|k| < \frac{2\pi}{4a}} [E^v(k) a_k^{v\dagger} a_k^v + E^c(k) a_k^{c\dagger} a_k^c], \quad (37)$$

式中  $E^v$  和  $E^c$  分别为价带和导带的电子能谱,

$$\begin{aligned} E^v(k) &= \varepsilon_0 + 2t_1 \cos 2ka - E, \\ E^c(k) &= \varepsilon_0 + 2t_1 \cos 2ka + E. \end{aligned} \quad (38)$$

能带宽度和能隙分别定义为

$$E_w = E^c(k=0) - E^v(k=0) = 4(t_0 + t_2),$$

$$E_g = E^c(k_F) - E^v(k_F) = 4(\delta_0 - \delta_2). \quad (39)$$

体系的总能量为

$$U(u) = 2 \sum_{|k| < \frac{2\pi}{2a}} E^v(k) + 2NKu^2. \quad (40)$$

无二聚化时,  $u = 0$ ,  $\delta_0 = \delta_2 = 0$ , 则(38)式退化为

$$E'(k) = \varepsilon_0 + 2t_0 \cos ka + 2t_1 \cos 2ka + 2t_2 \cos 3ka. \quad (41)$$

这时第一布里渊区的边界为  $|k| \leq 2\pi/2a$ . 能带是半满的, 总能量为

$$U(0) = 2 \sum_{\text{occ.}} E'(k). \quad (42)$$

二聚化前后引起的总能量变化为

$$\Delta U(u) = U(u) - U(0). \quad (43)$$

二聚化稳定位形  $u_0$ , 可由上式的极小条件确定.

#### 四、单电子哈密顿量的矩阵元

前面的理论公式对任何晶格势场都适用. 为了显示本方法的精确度, 需要对一种具体的势场给出能带的数值结果, 并与严格解相比较. 下面将本方法用于 Kronig-Penney 模型<sup>[2]</sup>. (27)式中的各个参数  $\varepsilon_0, t_0, t_1, t_2$  等由下述矩阵元确定:

$$H_{nm} = \langle n | H | m \rangle = \begin{cases} \varepsilon_0, & m = n, \\ [t_0 \pm (-1)^n \delta_0], & m = n \pm 1, \\ t_1, & m = n \pm 2, \\ [t_2 \pm (-1)^n \delta_2], & m = n \pm 3, \\ 0, & \text{其它.} \end{cases} \quad (44)$$

另一方面, 单电子的哈密顿量为

$$h = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \sum_n V(x - x_n). \quad (45)$$

对于 Kronig-Penney 模型, 格点原子产生的势为

$$V(x) = \begin{cases} -V_0, & |x - x_n| < b/2; \\ 0, & \text{其它,} \end{cases} \quad (46)$$

式中  $V_0$  为势垒深度,  $x_n$  为晶格畸变后格点原子的位置(也即方势阱的中心),

$$x_n = na + [(-1)^n - 1]u \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (47)$$

在这种情况下, (1), (2)和(3)式中的  $\varphi(x)$  即为单方势阱的基态波函数(对称态). 以(2)和(3)式作为基, 单电子哈密顿量  $h$  的矩阵元分别为

$$\begin{aligned} \varepsilon_{i, i+i} &= \langle \Phi_i | h | \Phi_{i+i} \rangle, & i &= 0, 2; \\ \varepsilon_{i, i \pm i} &= \langle \Phi_i | h | \Phi_{i \pm i} \rangle, & i &= 1, 3. \end{aligned} \quad (48)$$

上式的具体形式与(5)–(10)式是完全类同的, 只不过是把  $S_i$  和  $S_{\pm i}$  换作  $h_{i, i+i}$  和  $h_{i, i \pm i}$ , 即

$$\begin{aligned} S_i &\rightarrow h_{l,l+i}, & i &= 0, 2, 4, 6, 8; \\ S_{\pm i} &\rightarrow h_{l,l\pm i}, & i &= 1, 3, 5, 7, 9, \end{aligned} \quad (49)$$

式中  $h_{l,l+i}$  和  $h_{l,l\pm i}$  为  $h$  以原子波函数为基的矩阵元,

$$\begin{aligned} h_{l,l+i} &= \langle \varphi_l | h | \varphi_{l+i} \rangle = E_0 S_i + J_i, & i &= 0, 2, 4, 6, 8; \\ h_{l,l\pm i} &= \langle \varphi_l | h | \varphi_{l\pm i} \rangle = E_0 S_{\pm i} + J_{\pm i}, & i &= 1, 3, 5, 7, 9, \end{aligned} \quad (50)$$

式中  $J$  为多中心交迭积分,

$$\begin{aligned} J_i &= \left\langle \varphi_l \left| \sum_{n \neq l+i} V(x-x_n) \right| \varphi_{l+i} \right\rangle \\ &= -V_0 \sum_{n \neq l+i} \int_{(x_n-b/2)}^{(x_n+b/2)} \varphi^*(x-x_l) \varphi(x-x_{l+i}) dx, & i &= 0, 2, 4, 6, 8; \\ J_{\pm i} &= \left\langle \varphi_l \left| \sum_{n \neq l\pm i} V(x-x_n) \right| \varphi_{l\pm i} \right\rangle \\ &= -V_0 \sum_{n \neq l\pm i} \int_{(x_n-b/2)}^{(x_n+b/2)} \varphi^*(x-x_l) \varphi(x-x_{l\pm i}) dx, & i &= 1, 3, 5, 7, 9, \end{aligned} \quad (51)$$

式中积分是对第  $n (\neq l\pm i)$  个势阱的宽度积分。(50)式中的  $E_0$  为单方势阱的基态能量,

$$E_0 = \left\langle \varphi_l \left| -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x-x_l) \right| \varphi_l \right\rangle.$$

将(48)与(44)式比较便有

$$\begin{aligned} \varepsilon_0 &= \varepsilon_{l,l}, & t_1 &= \varepsilon_{l,l+2}, \\ t_0 &= (\varepsilon_{l,l+1} + \varepsilon_{l,l-1})/2, & \delta_0 &= (-1)^l (\varepsilon_{l,l+1} - \varepsilon_{l,l-1})/2, \\ t_2 &= (\varepsilon_{l,l+3} + \varepsilon_{l,l-3})/2, & \delta_2 &= (-1)^l (\varepsilon_{l,l+3} - \varepsilon_{l,l-3})/2. \end{aligned} \quad (52)$$

将(52)式代入(38)式就可求得三近邻下二聚化的单电子能谱。把  $\varepsilon_0, t_0, t_1$  和  $t_2$  代入(41)式便可算得二聚化前的电子能谱。

## 五、计算结果与讨论

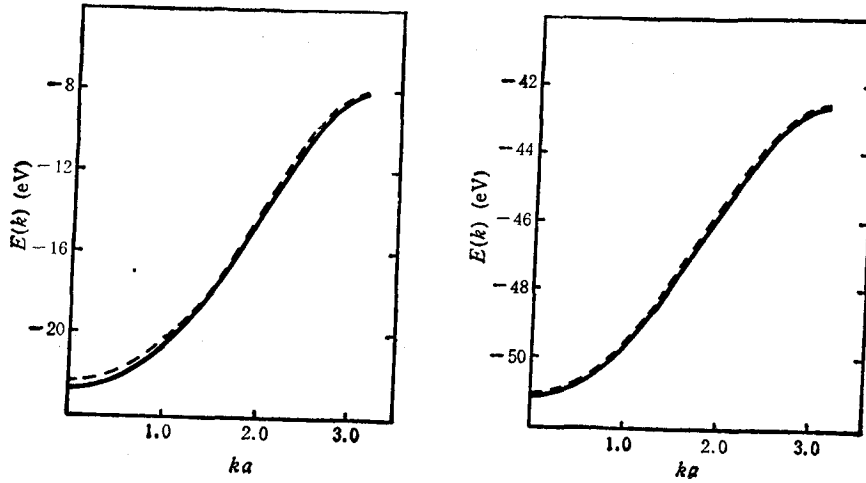
在方势阱模型下,考虑到三近邻(有7个原子),取晶格常数  $a = 1.22 \text{ \AA}$  及势阱宽度  $b = 0.6 \text{ \AA}$ 。在此参数下,选取不同深度的势阱值,分别对二聚化前后的聚乙炔链进行了  $\pi$  电子能谱计算。图2给出  $V_0$  分别为40和80 eV,晶格无二聚化时的能谱。图2中的虚线为本文结果,实线代表 Kronig-Penney 模型数值解。在图3中给出  $V_0$  分别为40和80 eV,二聚化振幅为  $0.02 \text{ \AA}$  时的电子能谱。虚线同样指本文结果,实线为二聚化的 Kronig-Penney 模型数值解。

为了给出本文结果的精确程度,定义方均根偏差为

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{k,i} [E^i(k) - E_i^i(k)]^2 / E_w} \quad (i = \text{价带, 导带}),$$

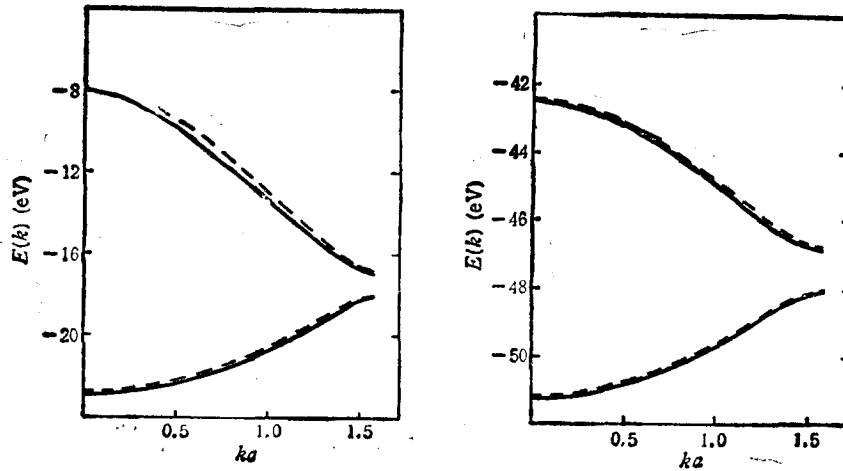
式中  $E^i$  和  $E_i^i$  分别代表本文解与严格解的电子能谱,  $N$  为价带和导带取  $k$  值的总点





(a)  $V_0 = 40\text{eV}; u = 0.0 \text{ \AA}$       (b)  $V_0 = 80\text{eV}; u = 0.0 \text{ \AA}$

图 2 无二聚化的电子能谱



(a)  $V_0 = 40\text{eV}; u = 0.02 \text{ \AA}$       (b)  $V_0 = 80\text{eV}; u = 0.02 \text{ \AA}$

图 3 二聚化的电子能谱

数,  $E_w$  为能带宽度. 图 2 (a) 和 (b) 的能谱偏差分别为 0.77% 和 0.57%. 图 3(a) 和 (b) 的偏差分别为 1.10% 和 0.82%. 此外, 还计算了  $u = 0.041 \text{ \AA}$  和  $V_0 = 80\text{eV}$ , 取 3 个格点, 5 个格点和 7 个格点的能谱偏差情况, 分别为 2.61%, 0.90% 和 0.86%. 表 1 中列出取 7 个格点时, 当总能量为极小时的稳定二聚化  $u_0$ , 并与严格解作了比较, 其中  $K$  为弹性常数.

从以上的计算结果可以看出, 本文结果与严格解符合得较好. 概括起来可归纳为:

(1) 从图 2 和图 3 可见, 对于一定的  $u$ , 随着  $V_0$  的增加,  $\sigma$  减小. 可以推知,  $V_0$  愈

大,  $\sigma$  就愈小. 这是由于势阱较浅时, 格点原子之间的波函数交叠较大, (2) 式的级数收敛较慢. 而势阱较深时级数收敛要快一些, 当然在取同样数目的格点时, 势阱浅的结果偏差要大一些.

表 1 稳定二聚化位形  $u_0(\text{\AA})$  的比较

| $V_0(\text{eV})$                     | 40    |       | 60    |       | 80    |       |
|--------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $K(\text{eV} \cdot \text{\AA}^{-2})$ | 48.88 | 55.76 | 68.43 | 75.00 | 80.00 | 85.00 |
| 严格解                                  | 0.060 | 0.040 | 0.057 | 0.043 | 0.051 | 0.042 |
| 本文解                                  | 0.057 | 0.039 | 0.054 | 0.041 | 0.049 | 0.041 |

2) 当给定  $V_0$  时, 随着取的格点数目的增加,  $\sigma$  值减小. 由 3 个原子到 5 个原子, 偏差下降较快, 说明次近邻项是比较重要的, 不能任意忽略. 就因为次近邻项的加入才使原来以能隙中心为对称的导带与价带变为不对称 (SSH 模型结果是对称的). 从取 5 个原子到 7 个原子偏差已变化不大, 说明取 7 个原子已接近收敛.

3) 从表 1 可见, 用本文的能带计算方法不但可相当准确地给出电子能谱, 而且可很好地确定晶格不稳定性所产生的二聚化畸变. 因而本理论方法是研究晶格不稳定性简便而有效的方法.

计算工作是在复旦大学遗传研究所的 VAX 机上完成的. 工作中与傅荣堂同志进行了有意义的讨论. 谨向他们表示深切的谢意.

- [ 1 ] R. E. Peierls, *Quantum Theory of Solids*, (1955), p. 108.
- [ 2 ] W. P. Su, J. R. Schrieffer and A. J. Heeger, *Phys. Rev. Lett.*, 42(1979), 1698; *Phys. Rev.*, B22(1980), 2099.
- [ 3 ] W. Kohn, *Phys. Rev.*, B7(1973), 4388.
- [ 4 ] G. Wannier, *Phys. Rev.*, 52(1937), 191.
- [ 5 ] R. Kronig, W. G. Penney, *Proc. Roy. Soc. A*, 130, (1931), 499.

## ENERGY-BAND CALCULATION OF UNSTABLE LATTICE

Tong Guo-ping<sup>1)</sup> Zhao Hua<sup>2)</sup>

*Department of Physics, Fudan University, Shanghai, 200433;*

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

Liu Jing-nan

*Laboratory of Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics, Shanghai, 200083;*

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

Sun Xin

*Laboratory of Solid State Microstructure, Nanjing University, Nanjing, 210008;*

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

(Received 23 July 1990)

### ABSTRACT

It is needed to improve the tight-binding SSH model which is used to describe the conducting polymers, since the conducting polymers are the systems with wide energy band. In order to study one-dimensional lattice instability of conducting polymers more precisely, it is necessary to go beyond the tight-binding approximation. In this paper the Wannier function method used in stable lattice is extended to calculate the electron energy band of unstable lattice. The numerical results show that our method has good convergence, the accuracy can be better than 1% when the third neighbor is included. Meanwhile the dimerization caused by the lattice instability can also be determined precisely.

**PACC:** 7125C; 7190; 7125T

---

1) The permanent address: Department of Physics, Zhejiang Normal University, Jinhua, 321004.

2) The present address: Physics Institute of Eastern China, University of Chemical Technology of Eastern China, Shanghai, 200433.