第 41 卷 第 3 期　　物 理 学 报　　Vol. 41, No. 3
1992 年 3 月　　ACTA PHYSICA SINICA　　Mar., 1992

一维导电聚合物中的电子关联(I)*

中性孤子

胡维军[1)]　梅良模　　孙　鑫
山东大学物理系，济南，250100　　复旦大学物理系，上海，200433

1991 年 4 月 9 日收到

本文仔细地研究准一维电子-晶格系统中的电子关联．提出一种"超平均"电子-电子相互作用．通过考虑近邻的电子相互作用 on-site, site-site, site-bond, 以及 on-bond 等四项，建立一个相互作用模型哈密顿量．数值计算结果很好地解释反式聚乙炔中的中性孤子的光谱实验和 ENDOR 实验结果．

PACC: 7138; 7190

一、引　言

由于新合成高分子导电聚合物具有广泛的应用前景和很大的理论研究价值[1]，所以，近几年来国际上对这类材料的电学、磁学、光学等一系列性质的物理机理，产生了越来越大的兴趣[2]．在这方面，苏武沛、Schrieffer 和 Heeger 于 1979 年[3]提出的简单电子-声子耦合模型(即 SSH 模型)取得了很大的成就． SSH 理论认为这类材料的载流子-孤子，具有反常的电荷自旋关系：荷电孤子 ($q=\pm e$) 没有自旋 ($s=0$)；中性孤子 ($q=0$) 具有自旋 ($s=1/2$)．这与聚乙炔中观察到的载流子和中性缺陷的性质一致．但是，SSH 理论也遇到了不少困难，对有些实验结果不能解释或不能完美解释．比较突出的一个问题是中性孤子．按照 SSH 理论，中性孤子与荷电孤子的吸收光谱应该完全相同，而实验上发现中性孤子在小于 1.30eV 的范围不存在预言中的光吸收峰[4]．另一方面，ENDOR 实验所揭示的中性孤子的自旋密度分布形式与 SSH 理论的预言也不一致[2]．按照 SSH 理论，中性孤子的自旋密度在孤子位形中心格点两侧是单调变小的，其半宽度等于孤子位形的半宽度 ($\zeta=7a$, a 为晶格常数)；而实验上发现中性孤子存在两种自旋极化方向，并且其半宽度的测量值 ($8a$—$11a$)[5,6] 比理论上孤子的半宽度略大一些． 现在一般认为 SSH 理论的上述困难是由于忽略了电子-电子相互作用所致．

近来，许多工作通过不同的近似和方法，对这类材料中的电子-电子相互作用的影响进行了研究．例如，非限定的 Hartree-Fock 近似下变分计算[7,8]、Monte Carlo 模拟[9,10]、重整化群方法[11]，以及对小分子的电子库仑相互作用进行的直接数值计算[12,13]．尽管这些工作对于解释一维导电聚合物中的电子相互作用对体系二聚化和其它性质的影响取得了一定的成就，但是，仍然存在一些问题．特别是目前还没有一理论能够统一地解释这类

* 国家自然科学基金部分资助的课题．
1) 现在工作单位：济南军区军医学校计算中心，济南，250022．

材料的元激发的各种实验事实. 一个好的理论不但能够较好地解释荷电孤子的光谱实验，而且也应该能够很好地适合中性孤子的光吸收谱,以及 ENDOR 实验所揭示的中性孤子的自旋密度. 从目前见到的文献看，简单 Hubbard 模型（SHM）和扩展 Hubbard 模型（EHM）不能做到这一点. 虽然这两个模型分别在不同的参数下成功地解释了电子-电子相互作用使荷电孤子的带隙束缚能级偏离能隙中心的现象和中性孤子的带隙能级关于自旋劈裂的现象,以及中性孤子的自旋双向极化现象,但是，它们都不能在固定的相互作用强度参数下,统一地解释上述实验事实. 其原因不在于具体使用的计算方法,而是 SHM 和 EHM 所考虑的电子-电子相互作用仍然过于简单. 最近，Kivelson 等人(KSSH)[14] 在扩展 Hubbard 模型的基础上,进一步研究了键电荷排斥势(W)的影响. 他们发现当包含W时,电子-电子相互作用阻碍二聚化，这与 SHM 和 EHM 的结论相反. KSSH 的这一工作已引起了大家的注意,许多文献都在考虑键电荷排斥势对高 T_c 超导体，以及自旋密度波和电荷密度波的影响. 本文仔细地考虑一维电子-晶格系统中的电子-电子相互作用，提出一种新的超平均相互作用模型. 在我们的这个相互作用模型中，不但包含了同格点上（SHM）和格点之间（EHM）的电子-电子相互作用、以及键电荷间的排斥势（KSSH)，而且进一步包含键-格点耦合相互作用. 利用本模型，数值求解结果不但很好地解释了中性孤子的光吸收谱和 ENDOR 实验所揭示的自旋密度分布形式，而且很好地解释了荷电孤子的光吸收谱和电荷密度分布. 本文主要讨论模型哈密顿量的建立和对反式聚乙炔中的中性孤子的数值求解结果.

二、电子关联的模型哈密顿量

考虑一个一维的紧束缚电子-晶格体系. 假设：(1) 每个格点上有一个可以沿晶格链运动的 π 电子,取原子轨道为它们的基态近似波函数,组成一组 Wannier 函数 $\{\Phi_n \times (r)\}$；(2) 除 π 电子外的其它格点电子作绝热近似；(3) 格点坐标用沿链方向的位移用 u_n 表示. 对于半满带情况,体系将发生 Peierls 相变，其基态是二聚化的，即单双键交替的. 对于长链情况,边界条件的影响可以忽略. 此时,第 n 个 π 电子与同一链上其它 π 电子的库仑作用可以表示为

$$V_n(r) = V_0 + \delta V' + \delta V''_n. \tag{1}$$

这里 V_0 是体系发生二聚化前均匀分布的 π 电子的平均库仑势,是一个常数. 事实上，它已通过费密参数包含在 SSH 模型中. 因此，V_0 决不能重复考虑；$\delta V'$ 是由于体系发生均匀二聚化而引起的 π 电子库仑势相对于 V_0 的偏离,也是一个常数，其大小决定于二聚化程度. $\delta V''_n$ 是由于电子进一步偏离均匀二聚化的格点位置，形成键电荷或造成一个格点上出现两个不同自旋的电子而引起的 π 电子库仑势相对于 V_0 的进一步偏离. 对于不同格点处的 π 电子其 $\delta V''_n$ 不同. 这一项将对于影响体系性质起着非常重要的作用，必须予以仔细考虑. 不难想象 $\delta V''_n$ 主要来自晶格常数范围内的电子相互作用,它包括同一格点上的 Hubbard 作用,格点电子与相邻键电荷作用,以及同一键上电子的作用.

下面从电子相互作用的二次量子化形式导出上述超平均电子-电子相互作用 $\delta V' + \delta V''_n$ 的具体表示式.

$$H_{e-e} = (1/2)\sum_{i,j,k,m}\sum_{s,s'} V(i, j, k, m) C^+_{i,s} C^+_{j,s'} C_{k,s'} C_{m,s}. \tag{2}$$

这里

$$V(i, j, k, m) = \iint dx dx' \Phi^*_i(x) \Phi^*_j(x') V(x - x') \Phi_k(x') \Phi_m(x). \tag{3}$$

(2)式是一般的电子-电子相互作用二次量子化形式；$\{\Phi_n(x)\}$ 是一组 π 电子基态轨道波函数。首先，作如下近似：

$$V(i,i,i,i)\equiv U, \tag{4a}$$

$$V(i,i+1,i+1,i)=V(i+1,i,i,i+1)\equiv V, \tag{4b}$$

$$V(i,i+1,i,i)=V(i,i,i+1,i)=V(i,i,i,i+1)$$
$$=V(i+1,i,i,i)\equiv X, \tag{4c}$$

$$V(i+1,i+1,i,i)=V(i,i,i+1,i+1)=V(i+1,i,i+1,i)$$
$$=V(i,i+1,i,i+1)\equiv W, \tag{4d}$$

利用(4)式，(2)式可近似展为　$H_{e-e}=H^U+H^V+H^X+H^W.$　(5)

这里 H^U, H^V, H^X 和 H^W 分别是同格点上电子-电子相互作用项、近邻格点间电子-电子相互作用项、格点电子与近邻键电荷间的相互作用项和同一键上电荷间的相互作用项。它们分别为

$$H^U=U\sum_{i,s}C^+_{i,s}C^+_{i,-s}C_{i,-s}C_{i,s}, \tag{6}$$

$$H^V=V\sum_i\sum_{s,s'}C^+_{i,s}C^+_{i+1,s'}C_{i+1,s'}C_{i,s}, \tag{7}$$

$$H^X=X\sum_i\sum_{s,s'}[(C^+_{i,s}C^+_{i,s'}C_{i+1,s'}C_{i,s}+\text{H.c.})$$
$$+(C^+_{i,s}C^+_{i-1,s'}C_{i,s'}C_{i,s}+\text{H.c.})], \tag{8}$$

$$H^W=W\sum_i\sum_s[(C^+_{i,s}C^+_{i,-s}C_{i+1,-s}C_{i+1,s}+\text{H.c.})$$
$$+(C^+_{i,s}C^+_{i+1,-s}C_{i,-s}C_{i+1,s}+\text{H.c.})]. \tag{9}$$

然后，对(6)—(9)式进行下列 Hartree-Fock 近似：

$$C^+_{i,s}C^+_{j,s'}C_{k,s'}C_{m,s}\to(1/2)(\langle C^+_{i,s}C_{m,s}\rangle C^+_{j,s'}C_{k,s'}+\langle C^+_{j,s'}C_{k,s'}\rangle C^+_{i,s}C_{m,s}). \tag{10}$$

最后得到

$$H^U=U\sum_{n,s}y_{n,-s}C^+_{n,s}C_{n,s}, \tag{11}$$

$$H^V=(1/2)V\sum_{n,s}(y_{n-1}+y_{n+1})C^+_{n,s}C_{n,s}, \tag{12}$$

$$H^X=X\sum_{n,s}[(1/2)(y_{n-1}+y_n)(C^+_{n+1,s}C_{n,s}+\text{H.c.})$$
$$+(y_{n-1,n}+y_{n,n+1})C^+_{n,s}C_{n,s}], \tag{13}$$

$$H^W=2W\sum_{n,s}y_{n,n+1,-s}(C^+_{n+1,s}C_{n,s}+\text{H.c.}). \tag{14}$$

这里

$$y_{n,s}=\langle C^+_{n,s}C_{n,s}\rangle, \tag{15a}$$

$$y_n=\sum_s y_{n,s}, \tag{15b}$$

$$y_{n,n+1,s}=\langle C^+_{n,s}C_{n+1,s}\rangle=\langle C^+_{n+1,s}C_{n,s}\rangle, \tag{15c}$$

$$y_{n,n+1}=\sum_s y_{n,n+1,s} \tag{15d}$$

分别是格点电子占居数和键电荷密度的自洽基态平均；参数 U, V, X 和 W 分别是同格点上 (SHM)、格点之间 (EHM)、键与格点、以及键电荷间 (KSSH) 的有效相互作用强度。(11)—(14)式合起来就是所要求的超平均相互作用 $\delta V'+\delta V''_n$ 的最后表式。这里需要特别指出的是，尽管(11)—(14)式是由近邻的相互作用导出的，但是它们包含了更深刻的意义：H^V 代表由于均匀二聚化而引起的电子-电子相互作用相对于平均场 V^0 的偏差；H^X 代表由于电子进一步偏离均匀二聚化格点位置而引起的电子-电子相互作用相对于平均场 V^0 的进一步偏差((13)式等号右边第二项)和由于出现键电荷而产生的与键电荷相关的库仑相互作用((13)式等号右边第一项)。它们属于长程相互作用，在一定意义上甚至包含链间电子-电子相互作用。而 H^U 和 H^W 分别代表同一格点上不同自旋的电子-电子相互作用和同一键上不同自旋的电荷相互作用，它们是短程相互作用。研究表明(见

(19)式和文献[15]),与对角的相互作用参数U和V相比，非对角的相互作用参数X和W并非小量,不能忽略. 这与 SHM 和 EHM 形成了对照，这两个模型无论相互作用如何都是不可靠的.

于是,相互作用的模型哈密顿量为

$$H = H_{\mathrm{SSH}} + H^U + H^V + H^X + H^W. \tag{16a}$$

这里H_{SSH}是 SSH 哈密顿量. 上式具体形式为

$$\begin{aligned} H = \sum_{n,s}\{&[Uy_{n,-s} + (1/2)V(y_{n-1} + y_{n+1}) + X(y_{n-1,n} + y_{n,n+1})]C^+_{n,s}C_{n,s} \\ &+ [-t_0 + \alpha(u_{n+1} - u_n) + (1/2)X(y_{n-1} + y_n) + 2Wy_{n,n+1,-s}] \\ &\cdot (C^+_{n+1,s}C_{n,s} + \mathrm{H.c.})\} + (1/2)K\sum_n(u_{n+1} - u_n)^2. \end{aligned} \tag{16b}$$

电子能谱 ε^s_μ 和波函数 $Z^s_{\mu,n}$ 由总哈密顿量(16b)式的本征方程决定

$$\begin{aligned} \varepsilon^s_\mu Z^s_{\mu,n} = &[-1 - (-1)^{n-1}(\varphi_{n-1} + \varphi_n) + (1/2)X'(y_{n-1} + y_n) + 2W'y_{n,n+1,-s}]Z^s_{\mu,n-1} \\ &+ [U'y_{n,-s} + (1/2)V'(y_{n-1} + y_{n+1}) + X'(y_{n-1,n} + y_{n,n+1})]Z^s_{\mu,n} \\ &+ [-1 - (-1)^n(\varphi_n + \varphi_{n+1}) + (1/2)X'(y_n + y_{n+1}) \\ &+ 2W'y_{n,n+1,-s}]Z^s_{\mu,n+1}. \end{aligned} \tag{17}$$

这里 $\lambda = 2\alpha^2/\pi K t_0, \varphi_n = (-1)^n\alpha^2/t_0u_n, U' = U/t_0, V' = V/t_0, X' = X/t_0, W' = W/t_0$. 是一组无量纲化参数. 晶格位移坐标 u_n 通过对体系的总能求变分极小可得

$$\varphi_n + \varphi_{n+1} = \lambda\pi(-1)^n(y_{n,n+1} - (1/N)\sum_n y_{n,n+1}). \tag{18}$$

对荷电孤子情况,由于每个被占居的能级上都有两个电子,因此电子态与自旋无关. 对中性孤子情况,最高占居的能级上只有一个电子,所以电子态与自旋相关.

$$Z^s_{\mu,n} = Z^{-s}_{\mu,n} \quad 和 \quad \varepsilon^s\mu = \varepsilon^{-s}_\mu \qquad (荷电孤子), \tag{19}$$

$$Z^s_{\mu,n} \neq Z^{-s}_{\mu,n} \quad 和 \quad \varepsilon^s_\mu \neq \varepsilon^{-s}_\mu \qquad (中性孤子). \tag{20}$$

利用(15),(17)和(18)式,对中性的和荷电的奇数格点反式聚乙炔链进行一系列数值求解. 与目前各文献一致，取 $\lambda = 0.21$，将 t_0, U, V, X 和W作为待定参数. 计算结果表明:

$$t_0 = 3\mathrm{eV},\ U = 3.6\mathrm{eV},\ V = 1.8\mathrm{eV},\ X = 0.9\mathrm{eV},\ W = 0.6\mathrm{eV}, \tag{21}$$

能够统一地、精确地满足关于孤子的电子性质的各种实验结果. 这些取值与具体选取的反式聚乙炔链的格点数N无关(除很小的N). 这一结论从物理上看是合理的.

三、中性孤子的数值求解结果

本文仅给出对 101 个 CH 原子基团的中性反式聚乙炔链的数值计算结果. 其它结果,例如: 荷电孤子情况、电子-电子相互作用对二聚化的影响等，将在以后的文章中讨论.

对于中性反式聚乙炔链,数值计算结果表明,由于电子-电子相互作用,自旋向上的能级和自旋向下的能级不再简并. 能带隙中仍然只有一个束缚能级，这个能级相对于自旋的劈裂比能带内能级的劈裂要强烈得多，而且与 U, V, X 和W都有关. 特别是由于X和W的影响,带隙束缚能级的自旋劈裂相对于能隙中心不再对称. 这是一个重要新发现,它意味着中性孤子可能存在两个光吸收结构. 在本文的模型[(16),(21)式]下,自旋向上的能级 (ε^+_0) 位于价带之上 0.11eV 处,自旋向下的能级 (ε^-_0) 位于导带之下 0.19eV 处(图 1). 相应的电子波函数如图 2 所示,都被很好地束缚在孤子位形之内. 根据跃迁定则,中性孤

子有三种可能的跃迁方式：（1）价带到导带的跃迁，其能量是 1.50eV．此能隙宽度比 SSH 以及许多文献普遍引用的 1.40eV 略大一点．近来的实验[16]表明，能隙宽度确实比 1.40eV 要大．考虑到链间的电子-电子相互作用，能隙是 1.50eV[2]．（2）能级 $\varepsilon_0^{\uparrow}$ 到导带的跃迁，能量是 1.39eV．（3）价带到能级 $\varepsilon_0^{\downarrow}$ 的跃迁，能量是 1.31eV．这些结果与对 HN_3 补偿的反式聚乙炔光吸收测量结果一致[4]．从这个实验结果中可以看出：在小于 1.30eV 的能量范围，没有光吸收峰；而在 1.31—1.40eV 能量间隔内，存在两个吸收峰尖．这两个理论跃迁的迭加吸收是 1.35eV，实验[17]上确实在此能量处存在一个光吸收峰，并且 KSSH 和 Orenstein 等人认为它来自中性孤子．现在从理论上对这一吸收峰给出了确定的解释．

实验上，中性孤子的自旋密度分布也是一个检验理论正确与否、中性孤子存在与否、

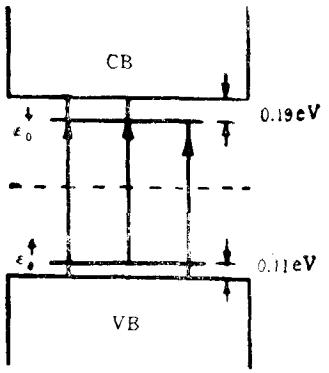

图 1　中性孤子的电子能谱和可能的电子跃迁

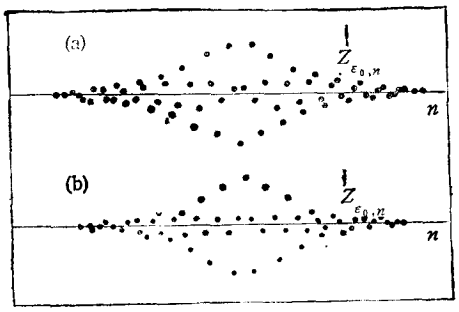

图 2　中性孤子的束缚电子波函数
（a）为正自旋电子束缚态；（b）为负自旋电子束缚态

以及确定孤子宽度的有力证据．图 3 给出本文模型[(16),(21)式]的理论结果：正负自旋极化沿格点交替出现．最大自旋极化是正值(0.21)，位于孤子中心格点上．与孤子中心相邻的两侧格点上为负的最大自旋极化(−0.16)．一个中性孤子的总自旋为 1/2．这些结果与 ENDOR 实验的结果一致；特别是自旋密度的空间分布半宽度(e^{-1})是 $9a$，与 ENDOR 实验的测量值（8—11a）符合较好．

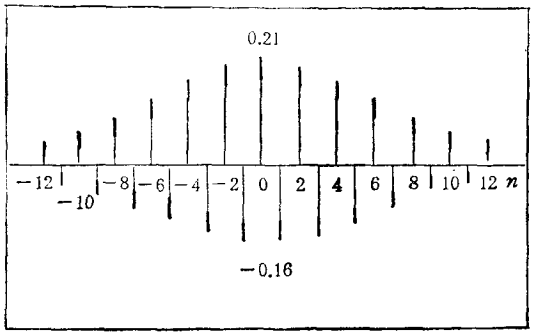

图 3　中性孤子的自旋密度分布

总之，本文建立的电子-电子相互作用模型哈密顿量与中性孤子的光吸收和自旋密度的实验结果统一而且精确地一致．另外，利用本模型对荷电孤子的计算结果也与相应的实验结果一致．这是包括 SHM 和 EHM 在内的其它理论所不能做到的．这意味着本文的相互作用模型很好地描述了一维导电聚合物中的电子-电子相互作用．