

# 次近邻电子跳跃对孤子的电子束缚态和 孤子附近局域模的影响\*

安 忠 李占杰 姚凯伦

华中理工大学物理系 武汉 430074

1992年11月30日收到

从 SSH 模型出发,考虑电子次近邻跳跃的影响,研究了聚乙炔中孤子的电子束缚态和孤子附近的局域振动模. 结果发现:1. 电子能谱中的电子-空穴对称性消失;2. 孤子的电子束缚态的数目和位置发生了变化,且与孤子的类型有关;3. 孤子附近出现了一个新的局域振动模  $G_6$ ; 4. 次近邻电子跳跃改变了局域模的频率,增强了局域模的局域性.

PACC: 8120S;7190;6320P

## 一、引 言

一维导电聚合物中一系列新奇的现象,引起了人们浓厚的兴趣. 随着 TLM 模型和 SSH 模型的问世,人们对导电聚合物的研究有了突破性的进展,在聚合物中建立了孤子和极化子的概念,成功的解释了聚合物的导电机理. 由于聚乙炔在这类聚合物中结构最为简单,所以它成为人们研究得最多的材料之一. 近年来,许多作者研究了孤子的电子态及与红外吸收谱相联系的孤子附近的局域振动模. Maki 等人基于连续介质的 TLM 模型<sup>[1]</sup>,得到了一个位于禁带中间的孤子能级和孤子附近的三个局域振动模  $G_1, G_2, G_3$ <sup>[2]</sup>. 但连续的 TLM 模型可能会抹去一些浅的电子束缚态和空间变化迅速的局域振动模. 孙鑫等人从分立的 SSH 模型<sup>[3]</sup>出发,证实了在带的边缘还存在着几个浅的电子束缚态<sup>[4]</sup>,并且发现了一个新的局域振动模<sup>[5]</sup>(staggered mode). 另外,姚凯伦等人还考虑了聚乙炔的平面结构,在二维空间内研究了孤子附近的局域振动模,并得到了一些新的结论<sup>[6,8]</sup>. 应该指出的是:无论是 SSH 模型,还是它的推广模型<sup>[6-9]</sup>,都只考虑了最近邻电子跳跃项. 从能带理论可知,它相当于紧束缚近似,而紧束缚近似只能较好的适用于窄能带体系,而对宽能带(约为10 eV)的聚乙炔就有些不恰当. 再者,实际的聚乙炔是平面型的高分子链,其碳原子并非并排在一条直线上,相邻碳键的键角为120°,次近邻原子间的波函数有一定的交迭,非近邻电子跳跃,特别是次近邻电子跳跃将会发生<sup>[10,11]</sup>. 于是,本文从 SSH 模型出发,考虑次近邻电子跳跃的影响,讨论反式聚乙炔中孤子的电子束缚态和孤子附近的晶格振动模.

\* 国家自然科学基金资助的课题.

## 二、理论计算

推广的 SSH 模型的哈密顿量为

$$H = - \sum_{n,s,j} [t_j - \alpha_j(u_{n+j} - u_n)] (C_{n+j,s}^+ C_{n,s} + \text{H. c.}) + \frac{k}{2} \sum_n (u_{n+1} - u_n)^2 + \frac{M}{2} \sum_n u_n^2, \quad (1)$$

式中  $t_j$  表示无电子晶格作用时  $j$  近邻电子的跃迁;  $\alpha_j$  为相应的电子晶格耦合序参量;  $u_n$  为原子集团的位移;  $C_{n,s}^+, C_{n,s}$  分别为一个自旋为  $s$  的电子在第  $n$  位置上的产生和湮没算符;  $k$  为原子集团间弹性力常数;  $M$  为集团质量.

为了计算简便, 本文仅考虑最近邻和次近邻电子跳跃项. 于是(1)式可写成

$$H = - \sum_{n,s} [t_0 - \alpha_0(u_{n+1} - u_n)] (C_{n+1,s}^+ C_{n,s} + \text{H. c.}) - \sum_{n,s} [t_1 - \alpha_1(u_{n+2} - u_n)] \times (C_{n+2,s}^+ C_{n,s} + \text{H. c.}) + \frac{k}{2} \sum_n (u_{n+1} - u_n)^2 + \frac{M}{2} \sum_n u_n^2, \quad (2)$$

其中  $t_1, \alpha_1$  为次近邻电子跳跃参量.

静态孤子的数值解由下面一组方程决定:

$$\begin{aligned} \epsilon_i^s \varphi_i^s(n) = & - [t_0 - \alpha_0(u_{n+1} - u_n)] \varphi_i^s(n+1) - [t_0 - \alpha_0(u_n - u_{n-1})] \varphi_i^s(n-1) \\ & - [t_1 - \alpha_1(u_{n+2} - u_n)] \varphi_i^s(n+2) - [t_1 - \alpha_1(u_n - u_{n-2})] \varphi_i^s(n-2), \\ u_{n+1} - u_n = & (-2/k) \{ [\sum_{\substack{i,s \\ (\text{occ})}} [\alpha_0 \varphi_i^s(n) \varphi_i^s(n+1) + \alpha_1 (\varphi_i^s(n) \varphi_i^s(n+2) \\ & + \varphi_i^s(n-1) \varphi_i^s(n+1))] - \frac{1}{N} \sum_{\substack{i,s \\ (\text{occ})}} \sum_n [\alpha_0 \varphi_i^s(n) \varphi_i^s(n+1) \\ & + \alpha_1 (\varphi_i^s(n) \varphi_i^s(n+2) + \varphi_i^s(n-1) \varphi_i^s(n+1))] \}, \end{aligned} \quad (3)$$

指标  $i(\text{occ})$  表示求和对占据态进行. 其中  $\varphi$  表示电子波函数,  $i$  为电子态的标记,  $\epsilon_i^s$  为本征能量.

考虑静态孤子解附近的微小振动  $\delta u_n$ , 代入(2)式, 可得到微扰哈密顿量  $H'$ .

$$H' = \sum_{n,s} \alpha_0 (\delta u_{n+1} - \delta u_n) (C_{n+1,s}^+ C_{n,s} + \text{H. c.}) + \sum_{n,s} \alpha_1 (\delta u_{n+2} - \delta u_n) \times (C_{n+2,s}^+ C_{n,s} + \text{H. c.}) + \frac{k}{2} \sum_n (\delta u_{n+1} - \delta u_n)^2. \quad (4)$$

计算微扰至二阶项, 可得到系统的总能量为

$$E = E^s + \frac{1}{2} \sum_{m,n} B_{mn} \delta u_m \delta u_n + \frac{M}{2} \sum_n u_n^2, \quad (5)$$

其中  $E^s$  为静态孤子能量,

$$\begin{aligned} B_{mn} = & 2 \sum_{\substack{i,s \\ (\text{occ})}} \sum_{j \neq i} \frac{D_{ij}^m D_{ij}^n}{\epsilon_i - \epsilon_j} + M_{mn}, \\ D_{ij}^m = & \alpha_0 (C_{ij}^m - C_{ij}^{m+1}) + \alpha_1 (E_{ij}^m - E_{ij}^{m+2}), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 C_{ij}^m &= \varphi_i^*(m) \varphi_j^*(m-1) + \varphi_j^*(m) \varphi_i^*(m-1), \\
 E_{ij}^m &= \varphi_i^*(m) \varphi_j^*(m-2) + \varphi_j^*(m) \varphi_i^*(m-2), \\
 M_{mn} &= k(2\delta_{m,n} - \delta_{m,n-1} - \delta_{m,n+1}).
 \end{aligned} \tag{6}$$

将矩阵  $B_{mn}$  对角化即可得到振动模的本征频率与本征矢.

### 三、结果与讨论

对于聚乙炔,取101个碳原子的环作数值计算,计算精度为 $10^{-5}$ .取参量  $t_0 = 2.5$  eV,  $\alpha_0 = 416$  eV/nm<sup>2</sup>,  $K = 210$  eV/nm. 为了表示方便,用  $\rho$  来描述次近邻电子跳跃参量,即  $\rho = t_1/t_0 = \alpha_1/\alpha_0$ .

计算结果表明:电子次近邻跳跃消除了不应存在的电子-空穴能谱对称性,使理论结果与实验相符.当  $\rho \neq 0$ .0时,价带宽度  $E^v$  与导带宽度  $E^c$  的比值  $\eta$  大于1,且  $\eta$  随着  $\rho$  的增加而增大,同时,禁带宽度  $2\Delta_0$  也略有增加(详细的结果见表1).

表1 电子能带结构与参数  $\rho$  的关系

$\rho$	0.00	0.05	0.10	0.20
$E^c$	4.30	3.80	3.29	2.3
$E^v$	4.30	4.80	5.29	6.3
$\eta$	1.00	1.27	1.61	2.74
$2\Delta_0$	1.428	1.428	1.429	1.432

注:能量的单位采用 eV 表示.

另外,电子次近邻跳跃使聚乙炔中孤子电子束缚态的数目和位置均发生了变动.对负电孤子,仅发现两个电子束缚态,除了禁带中的一条孤子能级外,在导带底还有一条新的浅能级,它与带边的距离与次近邻参数有关.不过,次近邻电子跳跃作用使 SSH 模型中原有的导带顶和价带底的两条分立能级消失.对于中性孤子,其能谱结构中有三条分立能级,它们分别位于禁带中间、导带顶和价带底,这与 SSH 模型的结果相符.只是束缚态的局域性略有增强.对于正电孤子,除了能带中原有的三个电子束缚态外,还有一个新出现的分立能级,它位于导带顶.根据上述结果,在图1中绘出次近邻电子跳跃作用引起的电子束缚态的变动.

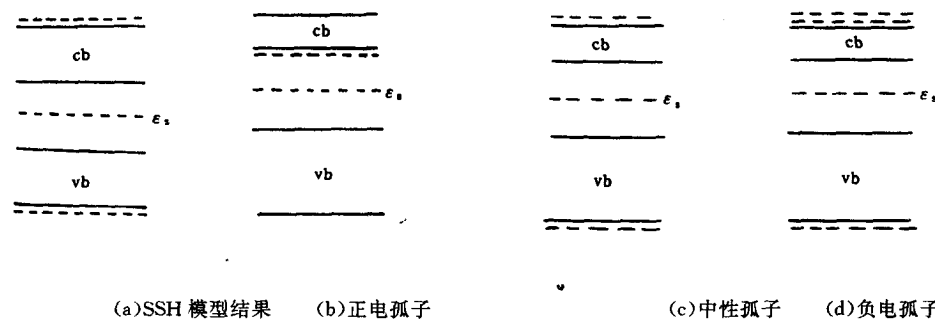


图1 孤子的能带结构 (a)没有次近邻电子跳跃;(b),(c),(d)考虑次近邻电子跳跃

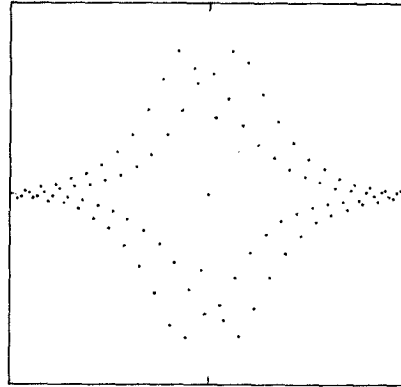
次近邻电子跳跃不仅改变了电子的能谱结构,同时也影响了孤子附近的局域振动模.当  $\rho = 0.05$  时,在孤子附近发现了5个局域模,这与 SSH 模型的结果一致,但各局域模的

局域性被增强,其频率也发生了变化(表2给出负电孤子附近的局域模的频率与 $\rho$ 关系).当 $\rho \geq 0.1$ 时,在孤子附近发现了6个局域模.其中的 $G_1-G_5$ 是原有的5个局域模, $G_6$ 是新出现的奇宇称模,它的频率随着参数 $\rho$ 的增加而降低,局域性随着 $\rho$ 的增加而加强.图2给出 $\rho=0.2$ 时,模 $G_6$ 振动图形.此外,局域模的频率随参数 $\rho$ 的变化与孤子的类型有关.

表2 正电孤子的局域模随参数 $\rho$ 的变化关系

$\omega_i^2/\omega_0^2$ 模	$\rho$	0.0	0.05	0.10	0.20
$G_1$		0.000	0.000	0.000	0.000
$G_2$		0.279	0.279	0.279	0.282
$G_3$		0.372	0.372	0.372	0.373
$G_4$		0.404	0.403	0.403	0.403
$G_5$		0.449	0.448	0.444	0.429
$G_6$		—	—	0.484	0.467

注: $\omega_0^2=4k/M$ 为裸光频率

图2 局域模 $G_6$ 的振动图形

#### 四、结 论

次近邻电子跳跃不仅影响了电子的能谱结构,使其不应存在的电子-空穴的能谱对称性消失,而且还改变了孤子附近的局域振动模的数目和性质.最后,应该提及是:次近邻电子跳跃参数的取值范围还不十分清楚,有待于实验的进一步确定.不过,当 $\rho \leq 0.05$ 时,次近邻电子跳跃的影响可以忽略,即当 $\rho \leq 0.05$ 时,在对聚乙炔等具有一维结构的聚合物材料的理论研究中,SSH模型仍是一个非常有效近似模型.

- [1] H. Takayama, Y. R. Lin-Liu and K. Maki, *Phys. Rev. Lett.*, **42**(1979),1678.
- [2] H. Ito, A. Terai, Y. Ono and Y. Wada, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **53**(1984),3519.
- [3] W. P. Su, J. R. Scheffer and A. J. Heeger, *Phys. Rev. Lett.*, **42**(1979),1678

- [ 4 ] R. Fu, Z. Shuai, J. Lin, X. Sun and J. C. Hicks, *Phys. Rev.*, **B38**(1988), 6298.
- [ 5 ] X. Sun *et al.*, *Phys. Rev.*, **B35**(1987), 4102.
- [ 6 ] Biao Xing and K. L. Yao, *Phys. Rev.*, **B42**(1990), 2084.
- [ 7 ] 姚凯伦、李占杰、邢彪, *物理学报*, **41**(1992), 87.
- [ 8 ] Z. J. Li, Biao Xing and K. L. Yao, *Phys. Rev.*, **B44**(1991), 5029.
- [ 9 ] J. C. Hicks and J. T. Gammel, *Phys. Rev.*, **B37**(1988), 6315.
- [10] P. MGrant and I. P. Batra, *J. De Phys.* **C3**(1983), 437.
- [11] M. Springborg, *Phys. Rev.*, **B33**(1986), 8475.

**EFFECTS OF NEXT-NEIGHBOR HOPPING INTERACTIONS ON THE  
ELECTRONIC BOUND STATES AND LOCALIZED MODES  
AROUND A SOLITON IN TRANS-(CH)<sub>x</sub>**

AN ZHONG LI ZHAN-JIE YAO KAI-LUN

*Department of Physics, Huazhong University of Scienc and Technology, Wuhan 430074.*

(Received 30 November 1992)

ABSTRACT

We have studied electronic bound states and the localized modes around the soliton after turning on the next-neighbor hopping interaction, based on SSH model. The results show that (1) the electronhole symmetry of the energy band structure implied by SSH model is broken; (2) the number and location of the bound states trapped by the soliton have changed; (3) a new localized mode have been found; (4) the frequencies of modes have shifted and their localization are strengthened.

**PACC:** 8120S; 7190; 6320P