

# 孤子振动模的定域性

解士杰 李仲益  
(山东大学物理系)

孙 鑫  
(复旦大学物理系)

1986年10月13日收到

## 提 要

对于聚乙炔中孤子的五个定域振动模,本文研究了它们的位形随链长的变化而演变的情况,从而可确定其定域性.本文同时考察了开链和闭环两种情况.对于闭环,五个定域模定域于孤子附近,其形状与链长无关.对于开链,定域模  $g_1, g_2, g_3$  和  $g_4$  的位形不随链长而改变,因而是完全定域的,但是  $g_5$  的两翼随链长增加而变宽,定域性不完全.

近几年来,导电聚合物的发现提出了孤子载流子的新物理概念.为了理解并改进导电聚合物的各种性质,需要对孤子的晶格位形和电子能谱进行精细的分析.当聚乙炔链上形成一个孤子时,内部势场的周期性被破坏,从电子-晶格耦合的光频支连续振动谱中会分离出几个分立的频率,连续谱的振动位形是广延模 (extended mode),分立谱的振动位形是定域模 (localized mode). Ito 等人从聚乙炔的连续近似模型出发,得到了三个定域模  $g_1, g_2$  和  $g_3$ <sup>[1]</sup>. 孙鑫等人指出,聚合物链是由分立的原子组成的,采用连续介质近似会失去快变振动模. 他们从聚合物的分立模型出发,果然发现了两个新的定域模:  $g_4$  (staggered mode) 和  $g_5$ <sup>[2]</sup>. 于是,聚乙炔中的孤子将具有五个定域振动模,这已在国际上得到了公认<sup>[3]</sup>. 然而,这些结果都是在有限的固定长度的闭环(可用周期性边界条件)中得到的. 为了确定这些模的定域性以及是否还有其它定域模出现,需要从两方面作进一步的研究:

1. 改变链的长度,观察这些定域模的位形的演变情况,从而确定它们的定域程度.
2. 对于实际的材料,聚乙炔分子是敞开的链,而不是闭合的环,应该讨论开链中的定域模的位形.

本文将进行这两方面的计算.

由  $N$  (奇数) 个 CH 集团组成的聚乙炔链,有一个未配对的电子定域在链的末端<sup>[4]</sup>, Longuet-Higgins 和 Salen 指出,末端的键实际上趋向于“双键”,链内产生一个扭结,即形成一个孤子<sup>[5]</sup>. 在讨论链上 CH 集团的振动情况时,可采用 SSH 哈密顿量<sup>[6]</sup>

$$H = - \sum_{n,s} [t_0 - \alpha(u_{n+1} - u_n)] (C_{n+1,s}^+ C_{n,s} + C_{n,s}^+ C_{n+1,s})$$

$$+ (k/2) \sum_n (u_{n+1} - u_n)^2 + 1/2 \sum_n M \dot{u}_n^2. \quad (1)$$

对于闭环,可采用周期性边界条件  $u_{N+1} = u_1$ . 文献[2]给出了计算原子链振动模的表达式.

闭合环中间形成孤子的稳定平衡条件为  $(\phi_n = (-1)^n u_n)$

$$\phi_{n-1}^0 + 2\phi_n^0 + \phi_{n+1}^0 = (2\alpha/k)(-1)^n \sum_{\mu,s}' z_{\mu,n,s}^0 (z_{\mu,n+1,s}^0 - z_{\mu,n-1,s}^0). \quad (2)$$

振动矩阵为

$$B_{m,n} = (\delta_{m,n-1} + 2\delta_{m,n} + \delta_{m,n+1}) + 2\alpha^2(-1)^{m+n} \sum_{\mu}' \sum_{v(\neq \mu),s} C_{\mu v}^m C_{\mu v}^n / (\epsilon_{\mu}^0 - \epsilon_v^0). \quad (3)$$

$$C_{\mu v}^m = z_{\mu,m,s}^0 (z_{v,m+1,s}^0 - z_{v,m-1,s}^0) + z_{v,m,s}^0 (z_{\mu,m+1,s}^0 - z_{\mu,m-1,s}^0).$$

这里  $\epsilon_{\mu}^0$  和  $z_{\mu,m,s}^0$  分别为电子的本征值和本征态.

对于开链,可采用自然边界条件. Kivelson 指出,对于开链,(1)式对态  $\{u_n\}$  展开时,相对于链的均匀压缩或二聚化都是不稳定的,原因是  $\pi$  电子能量的降低与压缩振幅成正比,而弹性势能是准平方的. 一个简单的稳定方法是在 SSH 哈密顿量中加上线性项  $v'$

$$v' = \sum_n k'(u_{n+1} - u_n) = k'(u_N - u_1). \quad (4)$$

这里  $k' = -4\alpha/\pi$ .

可见,  $v'$  仅仅依赖于末端格点的位移.

对于开链,  $v'$  项的存在是重要的. 这时,链中间形成孤子的稳定平衡条件为(详细推导见附录)

$$\begin{aligned} \phi_n^0 + \phi_{n+1}^0 &= (-1)^n (k'/k) + 2(\alpha/k)(-1)^n \sum_{\mu,s}' z_{\mu,n,s}^0 z_{\mu,n+1,s}^0, \\ \phi_N^0 - \phi_1^0 &= k'(N-1)/k + (2\alpha/k) \sum_{n,\mu,s}'^{N-1} z_{\mu,n,s}^0 z_{\mu,n+1,s}^0 \quad n = 1, 2, \dots, N-1. \end{aligned} \quad (5)$$

振动矩阵为

$$\begin{aligned} B_{m,n} &= k[(\delta_{m,n} + \delta_{m,n+1})(1 - \delta_{n,N}) + (\delta_{m,n} + \delta_{m,n-1})(1 - \delta_{n,1})] \\ &+ 2\alpha^2(-1)^{m+n} \sum_{\mu,v(\neq \mu),s}' C_{\mu v}^m C_{\mu v}^n / (\epsilon_{\mu}^0 - \epsilon_v^0). \end{aligned} \quad (6)$$

这里

$$\begin{aligned} C_{\mu v}^m &= (1 - \delta_{m,N})(z_{\mu,m+1,s} z_{v,m,s} + z_{\mu,m,s} z_{v,m+1,s}) \\ &- (1 - \delta_{m,1})(z_{\mu,m,s} z_{v,m-1,s} + z_{\mu,m-1,s} z_{v,m,s}). \end{aligned}$$

符号

$$\delta_{m,n} = \begin{cases} 1 & (m = n); \\ 0 & (m \neq n). \end{cases}$$

在上述两种情况下,利用稳定平衡条件(2)式和(5)式,通过数值计算,可以分别求出闭环和开链情况下的静态孤子位形,然后再将  $B$  矩阵对角化,即得孤子振动谱.

下面给出结果并进行讨论.

取参数  $t_0 = 2.5\text{eV}$ ,  $\alpha = 4.2\text{eV}/\text{\AA}$ ,  $k = 18.7\text{eV}/\text{\AA}^2$ , 对应  $\lambda = 2\alpha^2/\pi k t_0 = 0.24$ . 对

于闭环我们做了  $N = 81, 141$  两种情况。对于开链,做了  $N = 81, 121$  两种情况。计算结果列于表 1 中。为便于观看,我们在同一坐标尺度下绘出各个定域模的图形,分别见图 1 和图 2。

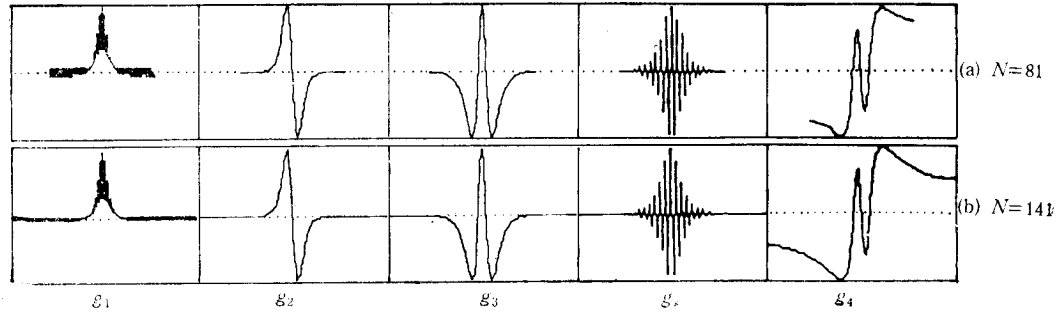


图 1 闭环的孤子振动定域模 ( $N = 81, 141$ )

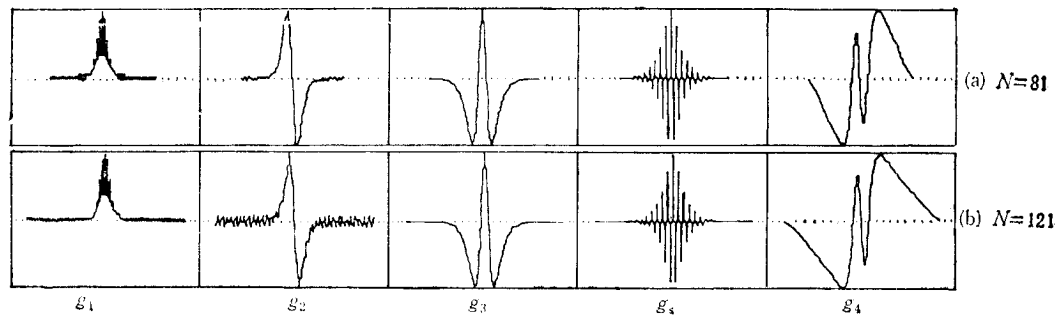


图 2 开链的孤子振动定域模 ( $N = 81, 121$ )

表 1 孤子振动定域模的特性 ( $\lambda = 0.24$ )

模	闭 环			开 链		
	宇称	结点数目	频率 $\Omega/\omega_0$	宇称	结点数目	频率 $\Omega/\omega_0$
$g_1$	偶	0	0	偶	0	0
$g_2$	奇	1	0.80	奇	1	0.80
$g_3$	偶	2	0.93	偶	2	0.93
$g_4$	奇	3	0.97	奇	3	0.97
$g_5$	偶	staggered	0.96	偶	staggered	0.96

从结果可以看出,无论开链和闭环,在  $N$  为 81, 121, 141 三种情况下,均得到五个定域模  $g_1, g_2, g_3, g_4$  和  $g_5$ , 与已知的结论一致<sup>[2]</sup>。这说明,聚乙炔链中的孤子振动定域模共有五个,与键的多少无关。

在闭环时,五个定域模极明显地定域在孤子附近,其形状与链的长度无关。在开链时, $g_1, g_2, g_3, g_4$  四个定域模的位形也不随链长而改变,是完全定域的。但  $g_4$  模的两翼随链的增加而扩展开,定域性不完全,这可从图 3 中更明显地看出来。

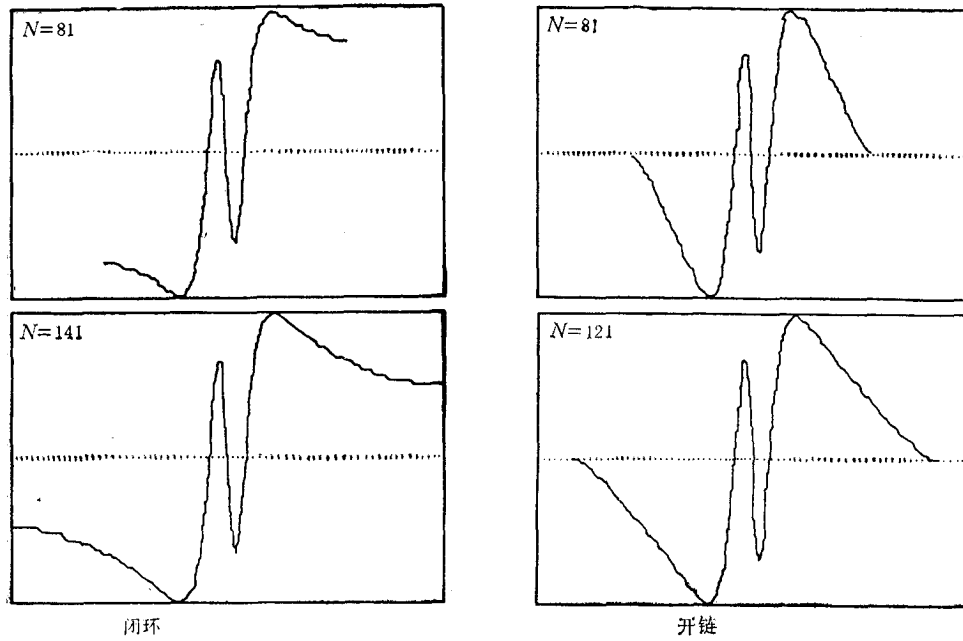
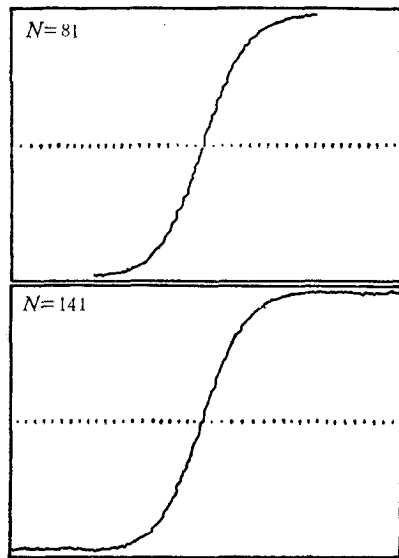
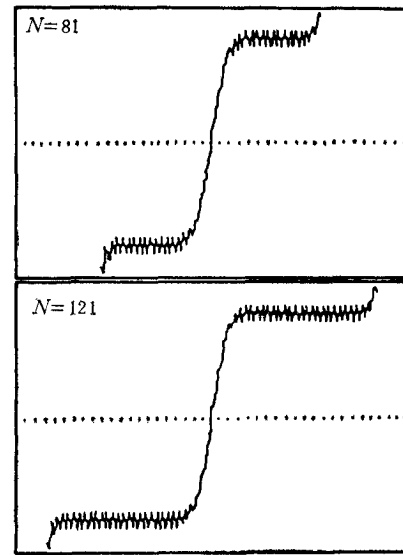
图 3 闭环和开链的定域模  $g_4$  随链长的变化图 4 闭环的孤子静态位形 ( $N = 81, 141$ )图 5 开链的孤子静态位形 ( $N = 81, 121$ )

图 4 和图 5 分别画出了开链和闭环两种情况下, 链上 CH 集团的静态位移分布. 中间为一孤子, 增加链长时, 闭环情况下只是接近周期性部分的键数增加了, 这并不影响振动模的定域性. 开链情况下, 假如将两端连接起来, 中间会形成一个缺口(这是自然边界条件造成的). 增加键数时, 该缺口离开孤子中心的距离会增加. 这样扩大链长时, 由于该缺口的存在会使得定域模  $g_4$  的两翼向外拉开, 使其定域性不明显.

从计算结果可以看到, 模  $g_4$  是五个定域模中频率最高的一个, 因此, 与其它四个定域模相比, 它非常接近光频支连续频谱, 因而它的定域性差一些. 这样, 改变链长时, 它的两翼会发生改变.

## 附 录

### 开链情况下, 孤子的平衡条件 (5) 式和振动矩阵 (6) 式的推导

开链时的 SSH 哈密顿量为

$$H = H_e + (k/2) \sum_n^N (\phi_n + \phi_{n+1})^2 + M/2 \sum_n^N \phi_n^2 + \sum_n^N K'(-1)^{n+1} (\phi_{n+1} + \phi_n), \quad (\text{A}\cdot 1)$$

其中

$$H_e = - \sum_{n,s} [t_0 + \alpha(-1)^n (\phi_{n+1} + \phi_n)] (a_{n+1,s}^+ a_{n,s} + a_{n,s}^+ a_{n+1,s})$$

是电子部分的哈密顿量.

设孤子静态位形为  $\phi_n^0$ , 将  $\phi_n(t)$  微小地偏离  $\phi_n^0$ , 即

$$\phi_n(t) = \phi_n^0 + \phi_n'(t) \quad \phi_n' \ll \phi_n^0. \quad (\text{A}\cdot 2)$$

系统的能量在  $\phi_n^0$  附近展开, 近似到二级项, 可写成

$$H(\{\phi_n\}) = E_0 + E_s + \sum_m^N A_m(\{\phi_n\}) \phi_m' + \frac{1}{2} \sum_{m,n} B_{m,n}(\{\phi_n^0\}) \phi_m' \phi_n' + (M/2) \sum_n \phi_n'^2, \quad (\text{A}\cdot 3)$$

其中  $E_0$  和  $E_s$  分别是二聚化基态和静态孤子的能量, 由于  $\phi_n^0$  已使体系的静态能量取极小, 因而

$$A_m(\{\phi_n^0\}) = 0. \quad (\text{A}\cdot 4)$$

体系的总能量为

$$H(\phi_n, \phi_n') = E_0 + E_s + (1/2) \sum B_{m,n}(\{\phi_n^0\}) \phi_m' \phi_n' + M/2 \sum_n \phi_n'^2. \quad (\text{A}\cdot 5)$$

这是晶格作简谐振动的经典哈密顿量, 将  $B_{m,n}$  对角化, 即可得到孤子的所有振动模.

现在推导计算  $A_n$  和  $B_{m,n}$  的公式, 可利用量子力学中的微扰论.

将 (A·2) 式代入电子哈密顿量  $H_e$  中, 可得

$$H_e = H_e^0 + H_e'$$

其中

$$H_e^0 = - \sum_{n,s} [t_0 + \alpha(-1)^n (\phi_n^0 + \phi_{n+1}^0)] (a_{n+1,s}^+ a_{n,s} + a_{n,s}^+ a_{n+1,s}),$$

$$H_e' = \alpha \sum_{n,s} (-1)^n (\phi_n' + \phi_{n+1}') (a_{n+1,s}^+ a_{n,s} + a_{n,s}^+ a_{n+1,s}).$$

从  $H_e^0$  中可得到单电子的能谱  $\epsilon_\mu^0$  和定态波函数  $\phi_\mu^0$ , 它们由下述本征方程决定:

$$H_e^0 \phi_\mu^0 = \epsilon_\mu^0 \phi_\mu^0. \quad (\text{A}\cdot 6)$$

为简单起见, 先略去自旋下标  $s$ , 第  $l$  个原子上的电子状态可以写成

$$|l\rangle = a_l^\dagger |0\rangle. \quad (\text{A}\cdot 7)$$

所有原子  $l$  上的状态  $|l\rangle$  组成单电子波函数的完备基函数, 因而  $\phi_\mu^0$  可展开成

$$\phi_\mu^0 = \sum_l x_{\mu,l}^0 |l\rangle. \quad (\text{A}\cdot 8)$$

将 (A·5) 式代入本征方程 (A·6), 两边再乘上  $\langle m|$ , 可得

$$- [t_0 + (-1)^m \alpha (\phi_m^0 + \phi_{m+1}^0)] x_{\mu,m+1}^0 - [t_0 + (-1)^{m-1} \alpha (\phi_{m-1}^0 + \phi_m^0)] x_{\mu,m-1}^0 = \epsilon_\mu^0 x_{\mu,m}^0$$

$$m = 2, \dots, N-1,$$

$$- [t_0 - \alpha (\phi_1^0 + \phi_2^0)] x_{\mu,1}^0 = \epsilon_\mu^0 x_{\mu,1}^0,$$

$$- [t_0 + \alpha (-1)^{N-1} (\phi_{N-1}^0 + \phi_N^0)] x_{\mu,N-1}^0 = \epsilon_\mu^0 x_{\mu,N-1}^0. \quad (\text{A}\cdot 9)$$

求解上式就可以得到电子能谱  $\epsilon_\mu^0$  和静态波函数  $z_{\mu,n}$ , 它们都是原子位移  $\phi_n^0$  的函数.

从  $H'_e$  中可求得微扰矩阵元

$$\begin{aligned}\langle H'_e \rangle_{\mu\nu} &= \langle \psi_\mu | H'_e | \psi_\nu \rangle \\ &= \alpha \sum_n^{N-1} (-1)^{n+1} (\phi'_n + \phi'_{n+1}) (z_{\mu,n+1} z_{\nu,n} + z_{\mu,n} z_{\nu,n+1}),\end{aligned}$$

一级修正能量

$$\begin{aligned}E^{(1)} &= k \sum_{n=1}^{N-1} (\phi_n^0 + \phi_{n+1}^0) (\phi'_n + \phi'_{n+1}) + \sum_\mu \langle H' \rangle_{\mu\mu} + \sum_{n=1}^{N-1} k' (-1)^{n+1} (\phi'_n + \phi'_{n+1}) \\ &= \sum_{n=1}^N \left\{ k(\phi_n^0 + \phi_{n+1}^0)(1 - \delta_{n,N}) + k(\phi_{n-1}^0 + \phi_n^0)(1 - \delta_{n,1}) \right. \\ &\quad + k'(-1)^n(1 - \delta_{n,1}) + k'(-1)^{n+1}(1 - \delta_{n,N}) \\ &\quad \left. + 2\alpha(-1)^{n+1} \sum_\mu' z_{\mu,n}^0 z_{\mu,n+1}^0 (1 - \delta_{n,N}) + 2\alpha(-1)^n \sum_\mu' z_{\mu,n}^0 z_{\mu,n-1}^0 (1 - \delta_{n,1}) \right\} \phi'_n \\ &= \sum_n A_n \phi'_n.\end{aligned}$$

由平衡条件 (A.4) 式, 有  $A_n = 0$ , 即

$$\begin{aligned}k(\phi_n^0 + \phi_{n+1}^0)(1 - \delta_{n,N}) + k(\phi_{n-1}^0 + \phi_n^0)(1 - \delta_{n,1}) + k'(-1)^n(1 - \delta_{n,1}) + k'(-1)^{n+1}(1 - \delta_{n,N}) \\ + 2\alpha(-1)^{n+1} \sum_\mu' z_{\mu,n}^0 z_{\mu,n+1}^0 (1 - \delta_{n,N}) + 2\alpha(-1)^n \sum_\mu' z_{\mu,n}^0 z_{\mu,n-1}^0 (1 - \delta_{n,1}) = 0\end{aligned}\quad (\text{A}\cdot 10)$$

或

$$\phi_1^0 + \phi_2^0 = -(k'/k) - (2\alpha/k) \sum_\mu' z_{\mu,1}^0 z_{\mu,2}^0, \quad (\text{A}\cdot 11)$$

$$\phi_{N-1}^0 + \phi_N^0 = (k'/k) + (2\alpha/k) \sum_\mu' z_{\mu,N-1}^0 z_{\mu,N}^0, \quad (\text{A}\cdot 12)$$

$$\phi_{n-1}^0 + 2\phi_n^0 + \phi_{n+1}^0 = (2\alpha/k)(-1)^n \sum_\mu' z_{\mu,n}^0 (z_{\mu,n+1}^0 - z_{\mu,n-1}^0) \quad n = 2, 3, \dots, N-1, \quad (\text{A}\cdot 13)$$

令

$$F(n) = (-1)^n \left[ \phi_n^0 + \phi_{n+1}^0 + 2\alpha(-1)^{n+1} k^{-1} \sum_\mu' z_{\mu,n}^0 z_{\mu,n+1}^0 \right],$$

由 (A.13) 式可知,  $F(n-1) = F(n) \quad n = 2, \dots, N-1$ ,

所以

$$F(n) = 1/(N-1) \sum_{n=1}^{N-1} F(n),$$

即

$$\begin{aligned}\phi_n^0 + \phi_{n+1}^0 &= 2\alpha(-1)^n k^{-1} \sum_\mu' z_{\mu,n}^0 z_{\mu,n+1}^0 \\ &\quad + (N-1)^{-1} \left\{ (-1)^n (\phi_N^0 - \phi_1^0) - 2\alpha(-1)^n k^{-1} \sum_{\mu,n}^{N-1} z_{\mu,n}^0 z_{\mu,n+1}^0 \right\}.\end{aligned}\quad (\text{A}\cdot 14)$$

(A.11), (A.12), (A.14) 三式联合又可化为

$$\begin{aligned}\phi_n^0 + \phi_{n+1}^0 &= (-1)^n k' k^{-1} + 2\alpha(-1)^n k^{-1} \sum_{\mu,s} z_{\mu,n}^0 z_{\mu,n+1}^0 \\ \phi_n^0 - \phi_1^0 &= (N-1) k' k^{-1} + 2\alpha k^{-1} \sum_{n,\mu,s}^{N-1} z_{\mu,n}^0 z_{\mu,n+1}^0 \quad n = 1, 2, \dots, N-1,\end{aligned}\quad (\text{A}\cdot 15)$$

其中  $s$  为自旋指标,  $\sum_\mu'$  表示对电子占据能级求和. 此即孤子的稳定平衡条件.

二级修正能量

$$\begin{aligned}
 E^{(2)} &= \sum_{\mu, \nu}' |\langle H_e' \rangle_{\mu\nu}|^2 (\epsilon_\mu^0 - \epsilon_\nu^0)^{-1} + (k/2) \sum_{n=1}^{N-1} (\phi_n' + \phi_{n+1}')^2 \\
 &= 1/2 \sum_{m, n}^N \left\{ 2\alpha^2 (-1)^{m+n} \sum_{\mu, \nu (\neq \mu), s} C_{\mu\nu}^m C_{\mu\nu}^n / (\epsilon_\mu^0 - \epsilon_\nu^0) \right. \\
 &\quad \left. + k[(\delta_{n,m} + \delta_{n,m+1})(1 - \delta_{n,N}) + (\delta_{n,m} + \delta_{n,m-1})(1 - \delta_{n,1})] \right\} \phi_m' \phi_n', \quad (\text{A}\cdot 16)
 \end{aligned}$$

其中

$$\begin{aligned}
 C_{\mu, \nu}^m &= (1 - \delta_{m,N}) (z_{\mu, m+1, s}^0 z_{\nu, m, s}^0 + z_{\mu, m, s}^0 z_{\nu, m+1, s}^0) \\
 &\quad - (1 - \delta_{m,1}) (z_{\mu, m, s}^0 z_{\nu, m-1, s}^0 + z_{\mu, m-1, s}^0 z_{\nu, m, s}^0).
 \end{aligned}$$

从 (A·5) 和 (A·16) 式可看出

$$\begin{aligned}
 B_{m, n} &= k[(\delta_{m,n} + \delta_{m,n+1})(1 - \delta_{n,N}) + (\delta_{m,n} + \delta_{m,n-1})(1 - \delta_{n,1})] \\
 &\quad + 2\alpha^2 (-1)^{m+n} \sum_{\mu, \nu (\neq \mu), s} C_{\mu\nu}^m C_{\mu\nu}^n / (\epsilon_\mu^0 - \epsilon_\nu^0), \quad (\text{A}\cdot 17)
 \end{aligned}$$

符号

$$\delta_{m, n} = \begin{cases} 1 & (m = n); \\ 0 & (m \neq n). \end{cases}$$

(A·17) 式即为开链的孤子振动矩阵元。

本工作得到中国科学院上海技术物理研究所红外物理实验室的部分资助, 在此表示衷心的感谢。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] H. Ito, Y. Ono, A. Terai and Y. Wada, *J. Phys. Soc. Jpn.* **53**(1984), 3519.
- [ 2 ] X. Sun, C. Wu and X. Shen, *Solid State Commun.*, **56**(1985), 1039; C. Wu and X. Sun, *Phys. Rev.*, **B** **33**(1986), 8772
- [ 3 ] A. Terai *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **55**(1986), 2296; K. Chao and Y. Wang, *J. Phys. C*, **18**(1985), L1127; Y. Ono *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **55**(1986), 1656; A. Terai and Y. Ono, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **55**(1986), 213.
- [ 4 ] L. Salen, *The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems*, Benjamin New York, (1966), p. 516.
- [ 5 ] H. C. Longuet-Higgins and L. Salem, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A251** (1959), 172.
- [ 6 ] W. P. Su, J. R. Schriffer and A. J. Heeger, *Phys. Rev. Lett.*, **42**(1979), 1698.

## THE LOCALIZATION OF THE VIBRATIONAL MODES AROUND THE SOLITON

XIE SHI-JIE LI ZHONG-YI

SUN XIN

(Department of Physics, Shandong University, Jinan) (Department of Physics, Fudan University, Shanghai)

### ABSTRACT

In order to figure out the localizations of the five localized modes around the soliton in polyacetylene, the dependences of their configurations on the length of the chain have been studied in both the open chain and the close ring cases. For the open chain, it is found that the localized mode  $g_4$  has some different behavior from the localized modes  $g_1, g_2, g_3$  and  $g_5$ , namely, when the length of chain is increasing, the configurations of  $g_1, g_2, g_3$  and  $g_5$  do not change, whereas the wings of  $g_4$  become broader, this means that the localization of  $g_4$  is not so complete as the other localized modes.