

聚乙炔极化子的新电子束缚态*

邢彪¹⁾ 孙鑫

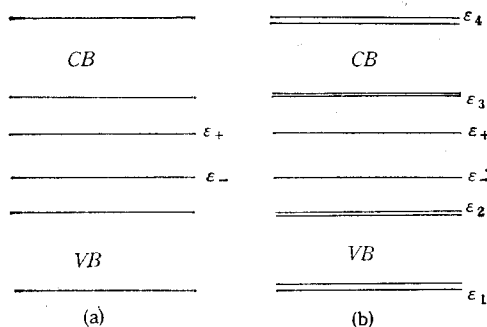
(复旦大学物理系; 中国科学技术大学结构分析开放研究实验室)

1987 年 5 月 5 日收到

提 要

本文用自洽迭代的方法研究了 SSH 模型中极化子的电子能谱。结果发现,除了禁带中两个在 TLM 模型中存在的深能级电子束缚态外,还存在四个浅能级的电子束缚态。它们形成分立的能级,并分别位于导带的顶部和底部以及价带的顶部和底部。价带顶和导带底的两个束缚态只在一定的耦合参量 λ 范围内出现。

迄今为止,人们对聚合物极化子电子能谱的理解都直接来自 TLM 模型^[1]的严格解^[2]。与二聚化相比,在禁带中存在两个电子束缚态 ϵ_+ 和 ϵ_- ,而导带和价带各减少一个电子态,见图 1。



(a) TLM 模型中极化子的电子能级 (b) SSH 模型中极化子的电子能级

图 1 TLM 模型和 SSH 模型中极化子的电子能谱

但是我们知道,实际的聚合物是由分立的原子组成的链,但 TLM 模型已用了连续介质近似,而且 TLM 模型只适用于小 λ 的情形。由于连续近似可能抹去一些空间变化迅速的局域态,这一点在孤子中已经获得了证实^[3]。因此,我们必须从分立的 SSH 模型^[4]出发来重新研究这一问题。

SSH 哈密顿量为

$$H = - \sum_{n,s} [t_0 - \alpha(u_{n+1} - u_n)] [c_{n+1,s}^\dagger c_{n,s} + \text{c.c.}]$$

* 国家自然科学基金资助的课题。

1) 现在地址: 华中工学院物理系。

$$+ \frac{K}{2} \sum_n (u_{n+1} - u_n)^2 + \frac{M}{2} \sum_n \dot{u}_n^2, \quad (1)$$

其中 $c_{n,s}^+$ 和 $c_{n,s}$ 表示电子在晶格位置 n 上的产生和湮灭算符; u_n 是第 n 原子偏离平衡态的位移; t_0 是电子跃迁常数; α 表征电声相互作用; K 是弹性常数, M 是原子基团 C—H 的质量.

引入下面无量纲序参量 ϕ_n 和耦合参量 λ :

$$\phi_n = (-1)^n \frac{\alpha}{t_0} u_n, \quad \lambda = \frac{2\alpha^2}{\pi t_0 K}, \quad (2)$$

并考虑到静态问题而略去 (1) 式等号右端最后一项, 那么

$$H/t_0 = - \sum_{n,s} [1 + (-1)^n (\phi_{n+1} + \phi_n)] (c_{n+1,s}^+ c_{n,s} + \text{c.c.}) + \frac{1}{\lambda\pi} \sum_n (\phi_{n+1} + \phi_n)^2. \quad (3)$$

如孙鑫等人指出^[6], λ 的变化范围为 $[0, 2/\pi]$.

运用自洽迭代的方法^[5], 立即获得一组方程^[6]

$$-[1 + (-1)^n (\phi_n + \phi_{n+1})] Z_{\mu,n+1} - [1 + (-1)^{n-1} (\phi_{n-1} + \phi_n)] Z_{\mu,n-1} = \varepsilon_\mu Z_{\mu,n}, \quad (4)$$

$$(\phi_n + \phi_{n+1}) = (-1)^n \lambda \pi \left(\sum'_{\mu,s} Z_{\mu,n} Z_{\mu,n+1} - \frac{1}{N} \sum'_{n,\mu,s} Z_{\mu,n} Z_{\mu,n+1} \right). \quad (5)$$

推导中用到了周期边界条件^[7]. $Z_{\mu,n}$ 表示状态为 μ 的电子波函数的第 n 分量, ε_μ 是电子本征能量, $\sum'$ 表示对电子占据态求和. 从 (4) 式不难看出, 当 ε_μ 变为 $-\varepsilon_\mu$ 时, 相应应有 $Z'_{\mu,n} = (-1)^n Z_{\mu,n}$, 这就是电子空穴对称性.

联合方程 (4) 和 (5), 就可获得极化子的电子能谱. 我们用 100 个原子进行了数值计算, 发现在价带底 ε_1 和价带顶 ε_2 以及导带底 ε_3 和导带顶 ε_4 的电子能级对应的波函数 Z_1, Z_2, Z_3, Z_4 是局域的, 见图 1. 其中 Z_1 和 Z_4 在整个 λ 范围内都呈现局域状, 而 Z_2 和

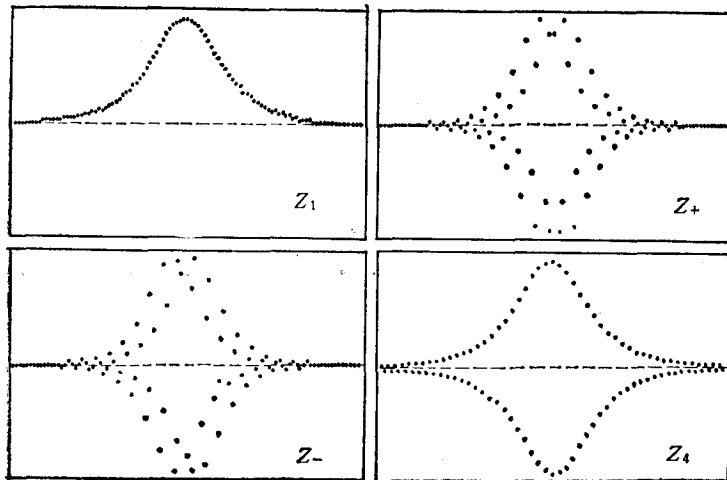


图 2 $\lambda = 0.25$ 时极化子电子束缚态 Z_1, Z_2, Z_3, Z_4

Z_3 在 $\lambda \geq 0.29$ 时呈现局域状. 当 λ 增加时, 它们的局域性愈好. $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \varepsilon_4$ 离导带和价带很近, 但 ε_1 和 ε_4 与价带和导带的分离程度要比 ε_2 和 ε_3 大. 我们选择 $\lambda = 0.25$ 和 $\lambda = 0.4$ 两种情况, 绘出了电子局域波函数, 见图 2 至图 4. 从这些图中可以观察到电子空穴对称性.

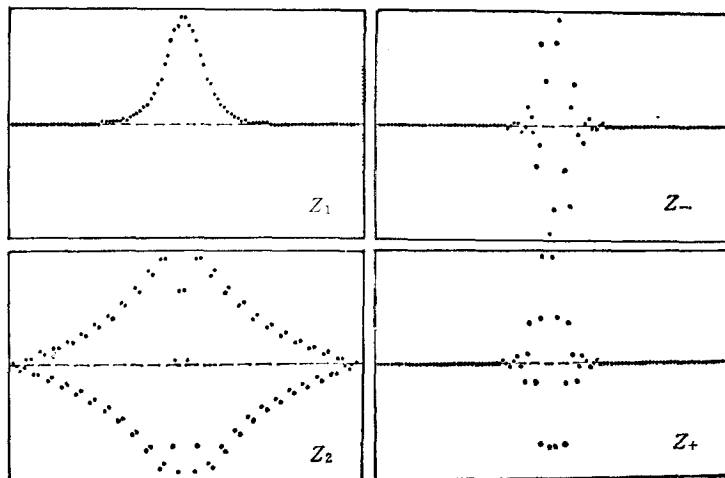


图 3 $\lambda = 0.4$ 时极化子电子束缚态 Z_1, Z_2, Z_-, Z_+

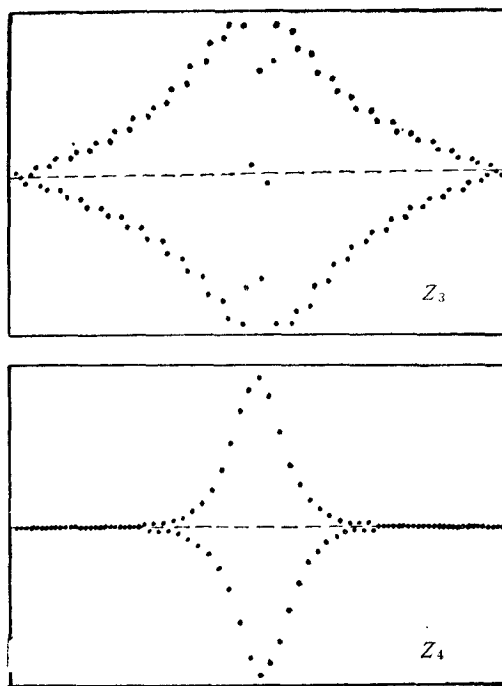


图 4 $\lambda = 0.4$ 时极化子电子束缚态 Z_3, Z_4

$$Z_{1,n} = (-1)^n Z_{4,n},$$

$$Z_{2,n} = (-1)^n Z_{3,n},$$

$$Z_{+,n} = (-1)^n Z_{-,n}. \quad (6)$$

最后我们将计算结果一并列入表 1 中。

表 1

字 称	奇	奇	偶	奇	偶	偶
波函数 λ	Z_4	Z_3	Z_+	Z_-	Z_2	Z_1
$\lambda < 0.29$	局 域	扩 展	局 域	局 域	扩 展	局 域
$0.29 \leq \lambda < \frac{2}{\pi}$	局 域	局 域	局 域	局 域	局 域	局 域

参 考 文 献

- [1] H. Takayama, Y. R. Lin-Liu and K. Maki, *Phys. Rev.*, **B21**(1980), 2388.
- [2] D. K. Campbell and A. R. Bishop, *Phys. Rev.*, **B24**(1981), 4859; B. Horovitz, *Phys. Rev. Lett.*, **46**(1981), 742; S. A. Brazovskii and N. N. Kirova, *JETP Lett.*, **33**(1981), 4.
- [3] Fu Rou-li, Xie Shi-jie, Wu Chang-qin and Sun Xin, To be published.
- [4] W. P. Su, J. R. Schrieffer and A. J. Heeger, *Phys. Rev. Lett.*, **42**(1979) 1698; *Phys. Rev.*, **B22**(1980), 2099.
- [5] S. Stafstrom and K. A. Chao *Phys. Rev.*, **B29**(1984), 7010; *ibid.*, **B30**(1984), 2098.
- [6] X. Sun, C. Wu, R. Fu, S. Xie and K. Nasu, *Phys. Rev.*, **B35**(1987), 4201.

NEW LOCALIZED ELECTRONIC STATE OF POLARON IN POLYACETYLENE

XING BIAO SUN XIN

(Department of Physics, Fudan University; Laboratory of Structure Analysis,
University of Science and Technology of China, Hefei)

ABSTRACT

We have studied the energy spectra of polaron in SSH model by using a selfconsistent approach. Four new localized electronic state are discovered. They form four discrete levels outside the conduction and valence bands: one locates near the bottom of the conduction band and one near the top of conduction bunt, another two are symmetrically near the valence band. Those at the bottom of conduction band and top of valence band only exist in the limited range of coupling constant λ .