

顺式聚乙炔中双极化子的新电子定域态

解士杰 梅良模

山东大学物理系

孙 鑫

复旦大学物理系

1988 年 9 月 2 日收到

本文用自洽迭代的方法研究了顺式聚乙炔 $\text{cis}-(\text{CH})_x$ 中双极化子的电子能谱. 结果发现, 除了禁带中两个在连续模型中存在的深能级电子束缚态外, 还存在一些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. 这些电子态的定域程度随着电子晶格耦合参数 λ 及电子相互作用 U 的不同而变化.

目前, 对聚乙炔等具有一维结构的聚合物材料的理论研究中, SSH 模型是有效的^[1], 林留玉仁等人将此模型连续化得到了 TLM 模型^[2], 并严格求得了孤子和极化子等元激发, 发现电子能谱与二聚化相比, 禁带中要出现孤子束缚能级和极化子束缚能级, 而相应的价带和导带中要减少对应的电子态能级, 以保证态函数的完备性^[3](图 1).

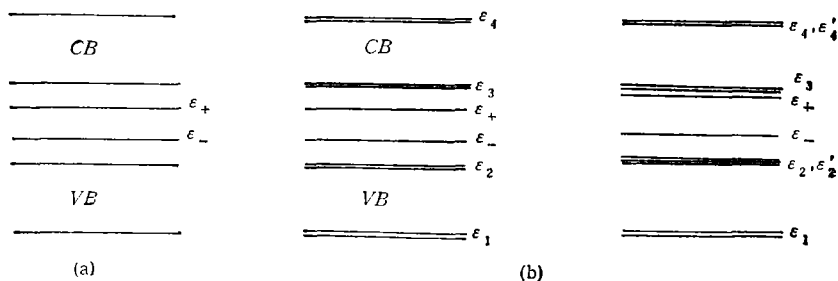


图 1 TLM 模型和 SSH-Hubbard 模型中极化子的电子能谱 (a) TLM 模型中极化子的电子能级; (b) SSH-Hubbard 模型中极化子的电子能级 $U = 0, 2.0t$

但是, 实际上的聚合物是由分立的原子组成的链, TLM 模型已用了连续介质近似, 这有可能抹去一些空间变化迅速的电子局域态. 为此, 孙鑫等人从分立的 SSH 模型出发, 对 $\text{trans}-(\text{CH})_x$ 材料进行了一系列的研究. 首先, 对电子态的研究, 无论是链中存在孤子还是极化子, 除连续模型所得到的局域态外, 他们还得到了四个浅能级的电子束缚态. 它们形成分立的能级分别位于导带的顶部和底部以及价带的顶部和底部^[4](图 1 (b)), 其次, 他们对晶格振动情况也做了研究, 并得到了一些新的晶格振动局域模^[5].

本文拟从分立模型出发, 对反式聚乙炔 [$\text{trans}-(\text{CH})_x$] 的同分异构体——顺式聚乙炔 [$\text{cis}-(\text{CH})_x$] 的电子态及能谱作进一步的研究, 前者的基态是二度简并的, 而后的基

态非简并,故反式聚乙炔中可存在孤子、极化子等元激发,而顺式聚乙炔中只能形成极化子^[3].

从连续模型出发,对顺式聚乙炔的研究是将 TLM 哈密顿量电子部分中的晶格畸变序参量 $\Delta(y)$ 修改为 $\tilde{\Delta}(y) = \Delta(y) + \Delta_0$,于是得到描写顺式聚乙炔的哈密顿量为

$$H_{\text{cis}} = \int dy \sum_i \phi_i^\dagger(y) \left(-i v_F \sigma_3 \frac{\partial}{\partial y} + \tilde{\Delta}(y) \sigma_1 \right) \phi_i(y) + \int dy \left[\frac{k}{4\alpha^2} \Delta^2(y) + \frac{M}{16\alpha^2} \dot{\Delta}^2(y) \right], \quad (1)$$

式中 σ_1, σ_3 为 Pauli 矩阵, $\phi_i(y)$ 为二分量旋量, s 为电子自旋.

常数 Δ_0 的引入破坏了基态的二度简并,文献[3]给出其详细的求解过程,除得到二聚化基态和双极化子解外,没有得到孤子解,所给出的极化子电子能谱如图 1(a) 所示,除禁带中的两个电子束缚态能级 ε_\pm 外,没有发现其他电子浅能级.

我们从分立模型出发,进一步考虑到电子之间的相互作用,得到描写顺式聚乙炔分立模型的 SSH-Hubbard 哈密顿量为

$$H = - \sum_{n,s} [t_0 - \alpha(u_{n+1} - u_n) + t_1 \cos(2n\pi/2)] (c_{n+1,s}^\dagger c_{n,s} + c_{n,s}^\dagger c_{n+1,s}) + \frac{1}{2} U \sum_{n,s} c_{n,s}^\dagger c_{n,s} c_{n,-s}^\dagger c_{n,-s} + \frac{1}{2} k \sum_n (u_{n+1} - u_n)^2 + \frac{1}{2} M \sum_n \dot{u}_n^2, \quad (2)$$

式中 t_0 表示无电子晶格作用时最近邻电子的跃迁; α 为电子晶格耦合序参量; u_n 为原子基团偏离; $c_{n,s}^\dagger, c_{n,s}$ 为一个自旋 s 的电子在第 n 位置上的产生和湮灭算符; k 为原子基团间弹性力常数; M 为基团质量; U 为电子-电子作用常数,这里采用通常的 on-site Hubbard 模型; t_1 的引入是为了消除基态的二度简并. 当 $t_1 = 0, U = 0$ 时即为 SSH 哈密顿量^[1].

引入无量纲序参量 ϕ_n , 耦合常数 λ ,

$$\phi_n = (-1)^n \alpha / t_0 u_n, \quad \lambda = 2\alpha^2 / \pi k t_0, \quad (3)$$

并考虑到静态问题而略去(1)式等号右端最后一项,那么

$$H/t_0 = - \sum_{n,s} [1 + (-1)^n (\phi_{n+1} + \phi_n) + t_1 \cos(n\pi)] (c_{n+1,s}^\dagger c_{n,s} + c_{n,s}^\dagger c_{n+1,s}) + \frac{1}{2} U \sum_{n,s} c_{n,s}^\dagger c_{n,s} c_{n,-s}^\dagger c_{n,-s} + \frac{1}{\pi \lambda} \sum_n (\phi_{n+1} + \phi_n)^2, \quad (4)$$

式中 t_1, U 均以 t_0 为单位.

这表明能量若以 t_0 为单位,那么系统的性质将只依赖于 λ, t_1, U 三个参量.

对于基态 $\phi_n = \phi_0$, 如 $U = 0$ 可得静态系统能量,

$$E(\phi_0) = -4N/\pi - \frac{1}{\pi} 8N \left(\phi_0 + \frac{1}{2} t_1 \right)^2 \left[\ln \left(2 / \left| \phi_0 + \frac{1}{2} t_1 \right| \right) \right]$$

$$-\frac{1}{2}] + \frac{4}{\pi\lambda} N \left(\phi_0 + \frac{1}{2} t_1 \right)^2. \quad (5)$$

显然 $E(+\phi_0) \neq E(-\phi_0)$, t_1 的存在使得二度简并消除。

为讨论极化子元激发, 需将哈密顿量(4)式对角化, 为此, 引入近似的 Hartree-Fock 哈密顿量, 以简化(4)式出现的场量四次方^[6]。

$$H_{\text{HF}} = - \sum_{n,s} [1 + (-1)^n (\phi_{n+1} + \phi_n) + t_1 \cos(n\pi)] (C_{n+1,s}^+ C_{n,s} + C_{n,s}^+ C_{n+1,s}) \\ + U \sum_{n,s} x_{n,s} C_{n,-s}^+ C_{n,-s}, \quad (6)$$

式中电子密度 $X_{n,s} = \langle C_{n,s}^+ C_{n,s} \rangle$ 是此哈密顿量下的自洽基态平均。

在哈密顿量(6)式下的基态, 即认为亦是(4)式的基态, 这样体系的静态总能量为

$$E_0 = \langle H \rangle_{\text{HF}} \\ = \sum_{\mu,s}' \varepsilon_{\mu} + \frac{1}{\pi\lambda} \sum_n (\phi_{n+1} + \phi_n)^2 - \frac{1}{2} U \sum_n X_{n,-s} X_{n,s}. \quad (7)$$

运用自洽迭代的方法^[7], 立即获得一组方程^[8]

$$\varepsilon_{\mu} Z_{n,\mu,s} = - [1 + (-1)^n (\phi_{n+1} + \phi_n + t_1)] Z_{n+1,\mu,s} \\ - [1 + (-1)^{n-1} (\phi_n + \phi_{n-1} + t_1)] Z_{n-1,\mu,s} + U X_n Z_{n,\mu,s}, \quad (8)$$

$$\phi_{n+1} + \phi_n = 2(-1)^n \left(\sum_{\mu,s}' Z_{n,\mu,s} Z_{n+1,\mu,s} - \frac{1}{N} \sum_{n,\mu,s}' Z_{n,\mu,s} Z_{n+1,\mu,s} \right). \quad (9)$$

推导中用到了周期边界条件^[4], N 为基团数, $Z_{n,\mu,s}$ 表示状态为 μ, s 的电子波函数第 n 分量, ε_{μ} 为电子本征能量, \sum_{μ}' 表示对电子占据态求和。

联合方程(8)和(9), 使系统总能量达到极小, 即可获得对应某一静态位形的电子能谱。

计算得到了系统的基态解(二聚化解), 没有得到孤子解, 但得到了双极化子解, 并对

表 1 cis-(CH)_n 中的双电子极化子的电子定域态

U = 0/ U = 2		波函数							
				x_1	x_2	x_-	x_+	x_3	x_4
λ, t_1	$t_1 = 0.1$	定 0.006/ 扩	扩/ 定 0.092*	定 0.209/ 定 0.269	定 0.209/ 定 0.069	扩/扩	定 0.006/ 定 0.117**		
	$t_1 = 0.15$	定 0.006/ 扩	扩/ 定 0.100*	定 0.227/ 定 0.277	定 0.227/ 定 0.061	扩/扩	定 0.006/ 定 0.115**		
$\lambda = 0.4$	$t_1 = 0.05$	定 0.022/ 扩	定 0.006/ 定 0.119*	定 0.747/ 定 0.458	定 0.747/ 定 0.519	定 0.006/ 定 0.019	定 0.022/ 定 0.279*		

注: 表中数据为束缚态能级与其相近带边的距离, 单位为 ε_0 。

* 附近又出现一浅能级, 电子态定域。

** 附近又出现二浅能级, 电子态定域。

x_1, x_2 为价带底、顶浅能级电子态; x_3, x_4 为导带底、顶浅能级电子态; x_-, x_+ 为极化子电子态。

其电子能谱进行了详细的研究,具体结果列于表 1 和图 2—4 中,发现一系列新的现象。

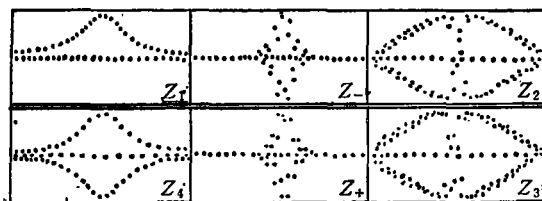


图 2 $\lambda = 0.21$, $U = 0$, $\tau_1 = 0.15\tau_0$ 时的双极化子
电子态 $Z_\mu (N = 120)$

(1) 双电子极化子与双空穴极化子的能谱结构反对称,能谱图类似于图 1(b)。

(2) 电子晶格耦合强度 λ 决定是否会出现局域态浅能级,当 $\lambda = 0.21$ 时,仅价带底和导带顶出现浅能级,对应电子束缚态(图 2);当 $\lambda = 0.4$ 时,价带底和价带顶,导带

底和导带顶各出现一个浅能级,对应电子束缚态见图 4。这与反式聚乙炔的结论^[4]是一致的。

(3) 电子相互作用会增大电子束缚态的局域性,反映在能谱结构上即浅能级与带边的间隙增大(见表 1),同时 s_\pm 也发生移动(图 1)。

(4) 电子相互作用的存在会使能谱结构发生重大变化,它们对于能隙中央不再对称。对于双电子极化子情况,整个能谱约向上平移 $u/2$ 的大小(双空穴极化子与此相反),同时电子束缚态的情况也发生

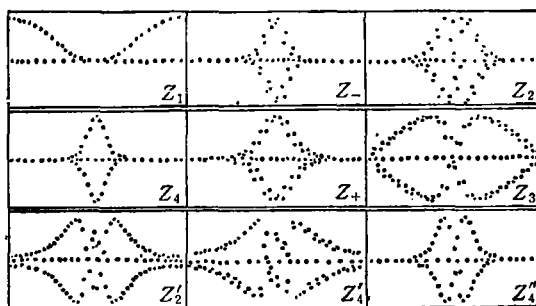


图 3 $\lambda = 0.21$, $U = 2\tau_0$, $\tau_1 = 0.15\tau_0$ 时的双极化子
电子态 $Z_\mu (N = 120)$

了变化,价带和导带底的两个浅能级会融入原先的能带中,从而其电子态的定域性减弱或

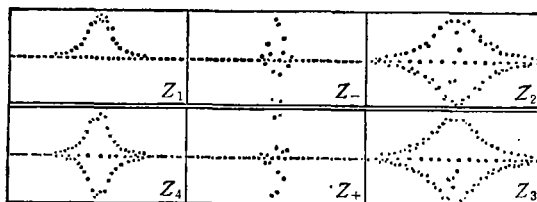


图 4 $\lambda = 0.4$, $U = 0$, $\tau_1 = 0.15\tau_0$ 时的双极化子
电子态 $Z_\mu (N = 120)$

变成扩展的,而导带顶和价带顶的两个电子态的定域性则加强,同时带顶部还会出现新的束缚态浅能级,电子态如图 3 所示,这是我们的一个新发现。

- [1] W. P. Su, J. R. Schrieffer and A. J. Heeger, *Phys. Rev. Lett.*, 42(1979), 1698; *Phys. Rev.*, B22(1980), 2099.
- [2] H. Takayama, Y. R. Lin-Liv and K. Maki, *Phys. Rev.*, B21(1980), 2388.
- [3] 孙鑫,高聚物中的孤子和极化子,四川教育出版社,(1987), 135 页.
- [4] 邢彪、孙鑫,物理学报, 37(1988), 507; Fu Rouli, Xie Shijie, Wu Changqin and Sun Xin, *Chinese Phys. Lett.*, 4(1987), 350.

- [5] X. Sun, C. Wu, R. Fu, S. Xie and K. Nasu, *Phys. Rev.*, **B35**(1987), 4201.
[6] C. Wu, X. Sun, *Phys. Rev.*, **B33**(1986), 8772.
[7] S. Stafstrom and K. A. Chao, *Phys. Rev.*, **B29**(1984), 7010; *ibid.*, **B30**(1984), 2098.

NEW LOCALIZED ELECTRONIC STATES OF Bi-POLARON IN $\text{cis}-(\text{CH})_x$

XIE SHI-JIE MEI LIANG-MO

Department of Physics, Shandong University, Jinan

SUN XIN

Department of Physics, Fudan University, Shanghai

(Received 2 September 1988)

ABSTRACT

We have studied the energy spectra and the electronic states of Bi-polaron in $\text{cis}-(\text{CH})_x$ with SSH-Hubbard model by using a selfconsistent approach. Four new localized electronic states are discovered. They form four discrete levels outside the conduction and valence bands: two locates near the bottom and the top of the conduction band, the other two near the valence band. The e-h symmetry is destroyed by the e-e interaction. And these localized electronic states vary with the coupling constant λ and the Hubbard e-e interaction parameter U .