

电子相互作用对聚乙炔中极化子 电子态的影响*

刘 杰 方 可

(四川师范大学固体物理研究所;四川理论物理研究中心)

孙 鑫

(复旦大学物理系;四川理论物理研究中心)

1988年5月11日收到

本文根据 SSH 和 Hubbard 模型研究了电子相互作用对聚乙炔中极化子的电子态的影响。结果发现: 1. 电子相互作用使能隙中出现了一个新的电子束缚态, 它是靠近价带的浅能级; 2. 电子相互作用使得价带下面的一个电子束缚态消失, 同时在导带上面出现了两个电子束缚态。

一、引 言

最近, 聚乙炔的电导率又提高了一个数量级而达到 $10^3(\Omega\text{cm})^{-1[1]}$, 它已与金属铜具有了相同的数量级。人们预料, 通过减少聚合物链上的 sp^3 缺陷, 还能使聚乙炔的电导率再提高一个数量级。为了阐明聚合物的导电机理, 深入地研究了聚合物中载流子的实质^[2], 发现其中的载流子不是电子或空穴, 而是孤子^[2]和极化子^[3], 它们都是准一维电子-晶格耦合体系的非线性元激发。近年来对这些非线性元激发进行了系统的研究^[2-7]。对于极化子, Campbell 等人首先在连续模型^[3]中求得了其解析解^[8], 发现在二聚化的能隙中存在着两个电子束缚态。最近, 邢彪和孙鑫指出^[9]: 实际的聚合物链是由分立的原子组成的, 连续模型近似会抹去一些浅束缚态。为了得到聚合物的全部电子束缚态, 应该从分立链结构的 SSH 模型^[2]出发。他们发现, 在考虑了链的原子结构以后, 当电子-晶格耦合常数 $\lambda = 0.25$ 时, 除了能隙中原有的两个电子分立能级以外, 在导带顶和价带底附近还有两个浅束缚态。应该指出, 以上的所有关于极化子的工作只考虑了电子-晶格相互作用, 并未计入电子之间的相互作用。而在实际的导电聚合物材料中, 电子间存在着相当强的相互作用。应该进一步考虑电子相互作用, 才能反映实际的聚合物材料的性质。因而, 本文将详细研究考虑到电子相互作用后, 极化子中的电子状态是如何分布的。

因为极化子带有电荷 $\pm e$, 此时正负自旋的电子数目不等, 计入电子间的相互作用和交换关联能后, 正负自旋状态不再相互简并。可以预料到, 电子束缚态的分布会出现新的

* 国家自然科学基金资助的课题。

特征。本文的结果说明,电子相互作用不但改变了原来电子束缚态的分布情况,还在能隙中形成了新的电子束缚态。

二、理论公式

按照现有的理论,反式聚乙炔中的电子-晶格相互作用由 SSH 模型^[2]描述,电子-电子相互作用由 Hubbard 模型描述。于是,体系的哈密顿量为

$$\begin{aligned} H = & - \sum_{n,s} \{t_0 + \alpha(u_n - u_{n+1})\}(a_{n+1,s}^\dagger a_{n,s} + \text{H.c.}) \\ & + \frac{1}{2} K \sum_n (u_n - u_{n+1})^2 + \frac{1}{2} M \sum_n \dot{u}_n^2 \\ & + \frac{1}{2} U \sum_{n,s} a_{n,s}^\dagger a_{n,s} a_{n,-s}^\dagger a_{n,-s} \end{aligned} \quad (1)$$

所有的符号都按习惯定义。最后一项的 U 是 Hubbard 作用强度参量,前面的几项即是 SSH 哈密顿量^[2]。引入无量纲序参量 ϕ_n , 耦合常数 λ , 时间 τ 和 Hubbard 作用强度 γ 。

$$\phi_n = (-1)^n \frac{\alpha}{t_0} u_n, \quad \lambda = \frac{2\alpha^2}{\pi t_0 K}, \quad \tau = \omega_Q t, \quad \gamma = U/2t_0. \quad (2)$$

此处 $\omega_Q = (4K/M)^{1/2}$, 这样(1)式写成

$$\begin{aligned} H/t_0 = & - \sum_{n,s} \{1 + (-1)^n(\phi_n + \phi_{n+1})\}(a_{n+1,s}^\dagger a_{n,s} + \text{H.c.}) \\ & + \frac{1}{\lambda\pi} \sum_n (\phi_n + \phi_{n+1})^2 + \frac{4}{\lambda\pi} \sum_n \left(\frac{d\phi_n}{d\tau}\right)^2 \\ & + \gamma \sum_{n,s} a_{n,s}^\dagger a_{n,s} a_{n,-s}^\dagger a_{n,-s}. \end{aligned} \quad (3)$$

(3) 式表明,如果能量以 t_0 来度量,频率单位取 ω_Q , 则系统的性质由 λ 和 γ 两个参量决定。

取单电子哈密顿量 (Hartree-Fock 哈密顿量)

$$\begin{aligned} H^{\text{HF}} = & - \sum_{n,s} \{1 + (-1)^n(\phi_n + \phi_{n+1})\}(a_{n+1,s}^\dagger a_{n,s} + \text{H.c.}) \\ & + 2\gamma \sum_{n,s} X_{n,s} a_{n,s}^\dagger a_{n,s}. \end{aligned} \quad (4)$$

(4) 式中

$$X_{n,s} = \langle a_{n,-s}^\dagger a_{n,-s} \rangle \quad (5)$$

求平均是对 HF 自治基态进行的。 $X_{n,s}$ 的意义是第 n 格点上自旋为 $-s$ 的电子数平均值。

设 ϵ_μ^s , $Z_{n,\mu}^s$ 分别是 H^{HF} 的本征值和本征矢, μ 为电子态指标,则本征方程写为

$$\begin{aligned} \epsilon_\mu^s Z_{n,\mu}^s = & - [1 + (-1)^{n-1}(\phi_{n-1} + \phi_n)] Z_{n-1,\mu}^s \\ & - [1 + (-1)^n(\phi_n + \phi_{n+1})] Z_{n+1,\mu}^s + 2\gamma X_{n,s} Z_{n,\mu}^s \end{aligned} \quad (6)$$

在 Hartree-Fock 近似下,体系总能量

$$E = \langle H^{\text{HF}} \rangle + \langle H - H^{\text{HF}} \rangle$$

$$= \sum_{\mu(\text{occ})} \epsilon_{\mu}^i - \gamma \sum_{n,s} X_{n,s} X_{n,-s} + \frac{1}{\lambda\pi} \sum_n (\phi_{n+1} + \phi_n) + \frac{4}{\lambda\pi} \sum_n \left(\frac{d\phi_n}{d\tau} \right)^2. \quad (7)$$

指标 $\mu(\text{occ})$ 表示求和对占据态进行。

假设 $\delta\phi_n$ 为静态极化子位形 ϕ_n 的一个小偏离, 则系统能量展开至一级为

$$E(\{\delta\phi_n\}) = E_p + \sum_n A_n \delta\phi_n + \dots \quad (8)$$

此处 E_p 为极化子能量。

$$A_n = \frac{2}{\lambda\pi} (\phi_{n-1} + 2\phi_n + \phi_{n+1}) + 2 \cdot (-1)^{n+1} \sum_{\mu(\text{occ})} Z_{n,\mu}^i (Z_{n+1,\mu}^i - Z_{n-1,\mu}^i). \quad (9)$$

静态极化子位形使系统能量取极小值, 这要求对于所有的 n

$$A_n = 0 \quad (10)$$

环形链的周期性边界条件要求

$$\sum_n (-1)^n (\phi_n + \phi_{n+1}) = 0. \quad (11)$$

结合(10),(11)式得到自洽方程

$$\phi_n + \phi_{n+1} = (-1)^n \cdot \lambda\pi \cdot \sum_s \left[\sum_{\mu(\text{occ})} Z_{n,\mu}^s Z_{n+1,\mu}^s - \frac{1}{N} \sum_m \sum_{\mu(\text{occ})} Z_{m,\mu}^s Z_{m+1,\mu}^s \right] \quad (12)$$

由(5)式得

$$X_{n,s} = \sum_{\mu(\text{occ})} Z_{n,\mu}^{-s} Z_{n,\mu}^{-s}. \quad (13)$$

(6),(12)和(13)式构成一自洽系, 可用数值迭代法求解, 得到 ϵ_{μ}^i , $Z_{n,\mu}^i$, ϕ_n 和 $X_{n,s}$.

对于反式聚乙炔, 由实验上测得的数据, 可得 $\lambda = 0.25$, $\gamma = 0.8$. 本文将取 100 个碳原子的环来作数值计算, 并假定极化子中注入的电子其自旋向上。

三、结果与讨论

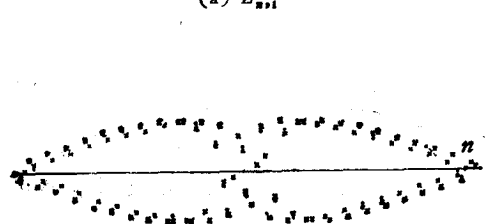
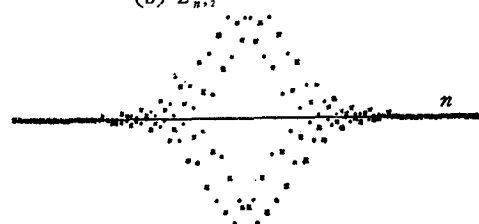
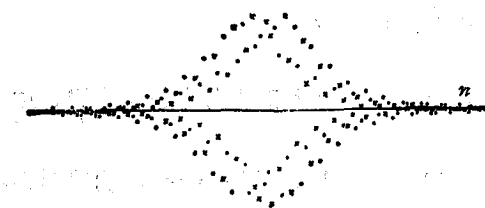
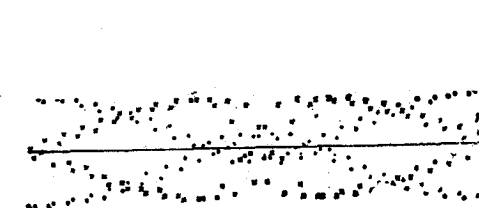
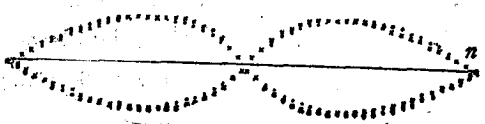
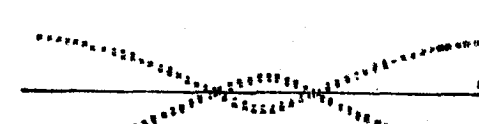
表 1 为极化子能级结构。可见, $\gamma = 0$ 时, 电子能级对于正负自旋是对称的, 加上 Hubbard 项后不再呈对称结构。

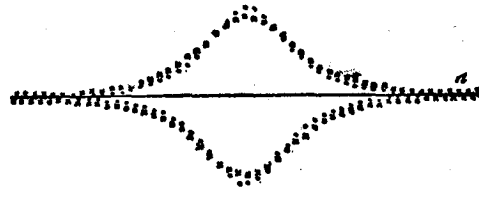
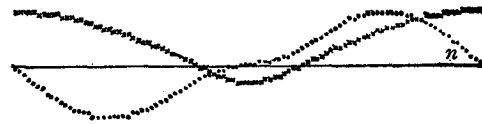
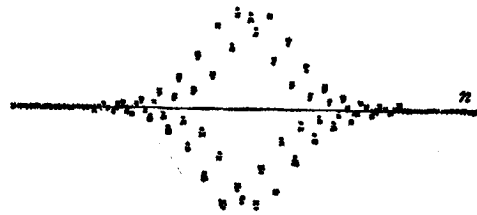
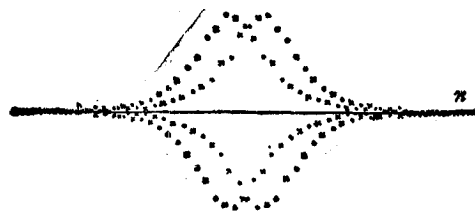
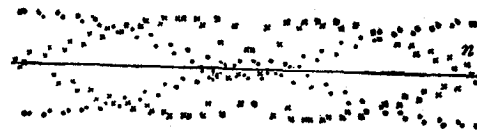
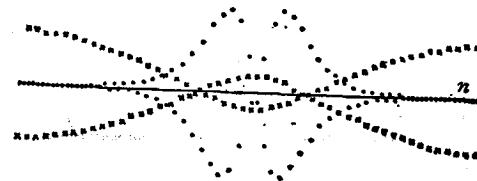
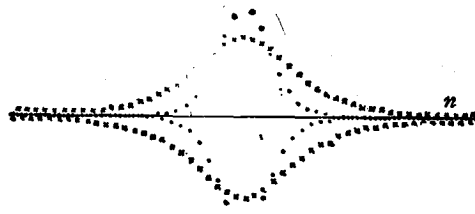
图 1 和图 2 分别示出了 $\gamma = 0.8$ 的本征矢 $Z_{n,\mu}^{\uparrow}$ 和 $Z_{n,\mu}^{\downarrow}$, 并将 $\gamma = 0$ 的情形在同一图中作出, 以资比较。结果显示了一个有趣的现象, $\gamma = 0$ 时, 正自旋本征矢的 $Z_{n,1}^{\uparrow}$ 和 $Z_{n,100}^{\uparrow}$ 是局域的, 这是文献[9]发现的两个束缚态。当 γ 增大至 0.8 时, $Z_{n,1}^{\uparrow}$ 变成广延的 (图 2(a)), 但 $Z_{n,99}^{\uparrow}$ (图 2(h)) 和 $Z_{n,100}^{\uparrow}$ (图 2(i)) 是局域的。这表明计入 Hubbard 项后, 价带下面的束缚态消失, 而导带上面出现了新的束缚态。 $\gamma = 0.8$ 与 $\gamma = 0$ 的负自旋本征矢无根本差别 (见图 1), 二者区别仅在于局域性略有不同。

为什么电子间相互作用能使价带下面的一个 $s = \uparrow$ 束缚态移到导带上面去? 看来这与该极化子多一个 $s = \uparrow$ 的电子有关。该正自旋的电子与其他正自旋电子有交

表 1 聚乙炔极化子的电子能级(能量单位: t_0)

γ	δ_μ	δ_1	...	δ_{48}	δ_{49}	δ_{50}	δ_{51}	δ_{52}	δ_{53}	...	δ_{99}	δ_{100}
0.0	$\uparrow$	-2.006	...	-0.428	-0.427	-0.282	0.282	0.427	0.428	...	1.995	2.006
	$\downarrow$	-2.006	...	-0.428	-0.427	-0.282	0.282	0.427	0.428	...	1.995	2.006
0.4	$\uparrow$	-1.606	...	-0.028	-0.027	0.118	0.678	0.828	0.828	...	2.395	2.406
	$\downarrow$	-1.595	...	-0.027	-0.020	0.164	0.721	0.828	0.832	...	2.405	2.443
0.5	$\uparrow$	-1.506	...	0.072	0.073	0.219	0.775	0.928	0.928	...	2.494	2.506
	$\downarrow$	-1.495	...	0.073	0.082	0.278	0.830	0.928	0.933	...	2.513	2.554
0.8	$\uparrow$	-1.205	...	0.372	0.374	0.520	1.051	1.228	1.233	...	2.795	2.809
	$\downarrow$	-1.195	...	0.373	0.383	0.640	1.157	1.229	1.235	...	2.827	2.887

(a) $Z_{n,1}^1$ (b) $Z_{n,2}^1$ (c) $Z_{n,49}^1$ (d) $Z_{n,50}^1$ (e) $Z_{n,51}^1$ (f) $Z_{n,52}^1$ (g) $Z_{n,99}^1$ (h) $Z_{n,100}^1$

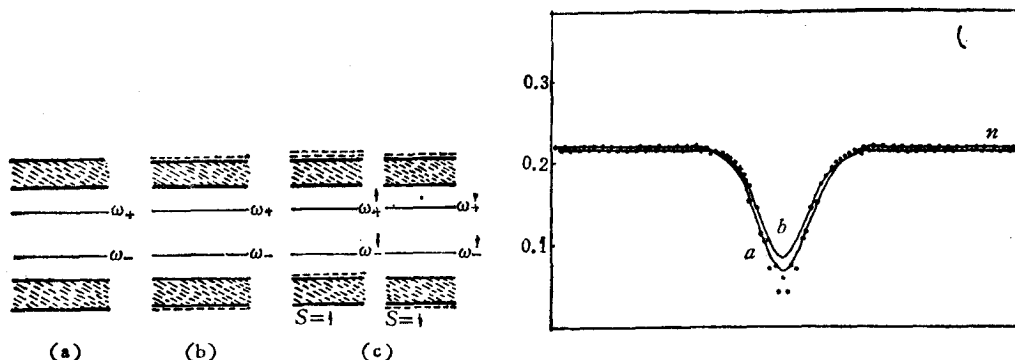
(i) $Z_{n,100}^{\downarrow}$ 图 1 负自旋本征矢 $Z_{n,\mu}^{\downarrow}$ $\times \times \times$ 为 $r=0$; ... 为 $r=0.8$ (a) $Z_{n,1}^{\uparrow}$ (b) $Z_{n,2}^{\uparrow}$ (c) $Z_{n,49}^{\uparrow}$ (d) $Z_{n,50}^{\uparrow}$ (e) $Z_{n,51}^{\uparrow}$ (f) $Z_{n,52}^{\uparrow}$ (g) $Z_{n,98}^{\uparrow}$ (h) $Z_{n,99}^{\uparrow}$ (i) $Z_{n,100}^{\uparrow}$ 图 2 正自旋本征矢 $Z_{n,\mu}^{\uparrow}$ $\times \times \times$ 为 $r=0$; ... 为 $r=0.8$

换能,这使所有正自旋电子的能量增加,于是,正自旋电子能级往上移,使得价带下面的束

束缚态 $Z_{n,1}^{\uparrow}$ 进入了价带变成广延态,而 $Z_{n,99}^{\uparrow}$ 移出了导带成为束缚态。

再看图 2(c), 它是 $Z_{n,49}^{\uparrow}$, 即价带顶部的电子状态。无电子相互作用时 (见图中的 $\times$), 它是广延态, 因为波函数曲线呈凸形。但是, 当 $r = 0.8$ 时 (见图中的 $\bullet$), 波函数曲线呈凹形, 这说明该电子态已变为束缚态。因而在电子相互作用下, 价带顶附近出现了一个新的电子束缚态, 由能级分布可得到, 这个新的束缚态离开价带顶的距离为 0.005eV 。

根据上述结果, 在图 3 中绘出了电子相互作用所引起的电子束缚态的变动。



(a) Campbell 等人的结果
(b) 邢彪、孙鑫的结果 (c) 本文的结果
图 3 极化子能带结构

图 4 极化子位形 $\phi_n + \phi_{n+1}$
实线为 $r = 0$; 曲线 a 为奇数格点位形坐标连线;
曲线 b 为偶数格点位形坐标连线; 圆点为 $r = 0.8$

从图 1 和图 2 还看到, 导带底本征矢 $Z_{n,52}^{\uparrow}$ 和 $Z_{n,52}^{\downarrow}$, $r = 0.8$ 和 $r = 0$ 的情形差别很大。查看与之相邻的 $Z_{n,51}^{\uparrow}$ 和 $Z_{n,53}^{\downarrow}$, 发现原来发生了如此对换: $Z_{n,53}^{\uparrow} \longleftrightarrow Z_{n,52}^{\downarrow}$, 对换发生在 $r = 0.4-0.5$ 之间。这种对换反映了加上电子间相互作用后, $\varepsilon_{52}^{\uparrow}$ 与 $\varepsilon_{52}^{\downarrow}$ 向上移动的程度不同。

加上 Hubbard 项后, 极化子位形变得比不计电子间相互作用时略窄、略深, 见图 4。从图 4 中看到, r 从 0 至 0.8 时, 极化子深度增加约 $1/6$, 宽度减小约 2—4 个格点。

随着 r 的增大, 格点上电子数 $X_{n,r}$ 的变化是: 极化子中心 ($n = 50, 51$) 左侧, 奇数格点上电荷减少而偶数格点上电荷增加, 右侧与左侧对称。同一格点上正负自旋的电荷数 $X_{n,r}$ 与 $X_{n,-r}$ 在 $r = 0$ 时差异很大, 随着 r 的增大, 二者逐渐接近, 见图 5。

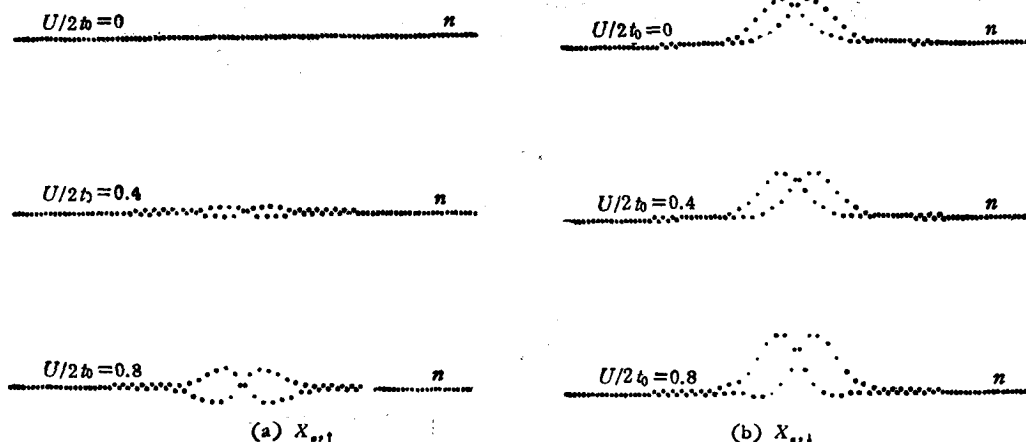


图 5 链上电荷分布

四、总 结

对于极化子,在连续模型中的计算只知道在能隙中有两个束缚态;在分立模型中的计算表明,当 $\lambda = 0.25$ 时,价带底部和导带顶部各出现一个浅束缚态;本文考虑了电子相互作用后,发现对于正自旋极化子,正自旋态价带底部的束缚态消失,而在导带顶部出现了两个束缚态,同时,在价带顶部也出现了一个新的束缚态。这些新的束缚态以及对应的分立能级可提供给实验去证实。

- [1] H. Naarmann, Symposium on "Conducting Polymers: Their Emergence and Future"; Amer. Chem. Soc. Meeting, Denver, Co, April 8 and 9, (1987).
- [2] W. P. Su, J. R. Schrieffer and A. J. Heeger, *Phys. Rev. Lett.*, **42**(1979), 1698; *Phys. Rev.*, **B22**(1980), 2099.
- [3] H. Takayama, Y. R. Lin-Liu and K. Maki, *Phys. Rev.*, **B21**(1980), 2388.
- [4] M. J. Rice *et al.*, *Solid State Commun.*, **35**(1980), 487.
- [5] J. E. Hirsch and M. Grabowski, *Phys. Rev. Lett.*, **52**(1984), 1713.
- [6] Chang-qin Wu and Xin Sun, *Phys. Rev.*, **B33**(1986), 8772.
- [7] S. Kivelson *et al.*, *Phys. Rev.*, **B25**(1982), 4173.
- [8] D. K. Campbell and A. R. Bishop, *Phys. Rev.*, **B24**(1981), 4859.
- [9] 邢彪、孙鑫,物理学报, **37**(1988), 507.

EFFECTS OF ELECTRON-ELECTRON INTERACTION ON THE ELECTRONIC STATES OF POLARON IN POLYACETYLENE

LIU JIE FANG KE

(Institute of Solid State Physics, Sichuan Normal University, Chengdu; Sichuan Research Center for Theoretical physics, Chengdu)

SUN XIN

(Department of Physics, Fudan University, Shanghai; Sichuan Research Center for Theoretical Physics, Chengdu)

ABSTRACT

We studied the effects of electron-electron interaction on the electronic states of the polaron in polyacetylene, based on the SSH and Hubbard models. The results show: 1. There emerges a new bound state in the gap caused by the e-e interaction, that is a shallow discrete level near the top of the valence band. 2. The bound state below the bottom of the valence band disappears, and meanwhile, two bound states appear above the top of the conduction band.