

荷电孤子的电子束缚态*

卢定伟¹⁾ 孙 鑫

中国科学院理论物理研究所, 北京, 100080; 复旦大学物理系, 上海, 200433

傅 柔 励

中国科学院上海技术物理研究所红外物理开放研究实验室, 上海, 200083

刘 杰

四川理论物理中心; 四川师范大学, 成都, 610068

1989 年 3 月 27 日收到

现有理论认为聚乙炔中的孤子只具有一个电子束缚态——midgap 态。本工作发现, 由于电子之间存在相互作用, 且高分子链具有分立的原子结构, 荷电孤子在能隙中应具有两个电子束缚态: 一个是深能级, 它离能隙中央 0.2eV ; 一个是浅能级, 离带边 0.06eV 。反式聚乙炔的光致吸收光谱证实了此理论。

PACC: 7138; 7190

一、引 言

导电高分子具有链状结构, 是准一维体系。在电子和晶格原子的相互作用下, 一维晶格具有 Peierls 不稳定性^[1], 这使得分子链上出现二聚化, 单键和双键交替相接。对于反式聚乙炔, 当交换单键和双键时, 其能量不变, 因而存在着两度简并的二聚化基态: A 相和 B 相。如果在链上同时出现 A 相和 B 相, 则 A 相和 B 相之间的畴壁就是拓扑性的孤子。苏武沛, Schrieffer 和 Heeger 在紧束缚近似下只考虑电子-晶格相互作用建立了导电高分子的孤子理论, 它被称为 SSH 模型^[2]。此模型不能完全解析地求解, 只能给出孤子的数值近似解。由于孤子的范围比晶格常数 a 大得多 (约为 15 倍), Takayama, 林留玉仁和 Maki 根据慢变近似将分立格点的 SSH 模型简化为连续介质的 TLM 模型^[3], 此模型可严格地求得解析解, 其结果表明, 孤子只有一个电子束缚态, 它的能级位于能隙的中央, 因而被称为 midgap 态, 这就是孤子能级。此后, 大家都认为孤子具有一个且只有一个电子束缚态。但是, 需要指出, 上述的理论有两点缺陷:

(1) 孤子的严格解是从 TLM 模型得到的, 该模型将分子链看成是连续的介质, 略去了链上分立的原子结构。我们在研究孤子的晶格振动时就曾发现, TLM 模型所作的

* 国家自然科学基金资助的课题。

1) 现在地址: 南京市南京低温气体公司。

连续介质近似会丧失一些快变的定域振动模——staggered 模^[4]。在研究孤子的电子束缚态时，TLM 模型也可能抹去一些结合能较小的电子束缚态，因而根据 TLM 模型来判断孤子的电子束缚态的数目并不可靠。事实上，当我们从 SSH 模型出发，考虑到链上分立的原子结构后，确实发现孤子还存在着几个浅能级的电子束缚态^[5]。

(2) SSH 模型和 TLM 模型都没有考虑电子之间的相互作用。因为导电聚合物中电子之间的相互作用可达到 5—10eV，它与能带宽度 10eV 相近，电子相互作用是不能忽略的，只有同时考虑电子-晶格相互作用和电子-电子相互作用才能得到可信的结果。

因此，要想比较确实地了解孤子的电子束缚态，必须从以上两方面改进现有的理论。本文将既考虑电子之间的相互作用又考虑高分子链的分立结构，在此基础上确定孤子的所有电子束缚态。

先给出理论推导，建立起计算电子束缚态的自洽方程组，再给出计算结果，求得荷电孤子的所有电子束缚态。可以发现，在能隙中存在着两个电子束缚态，根据这两个电子束缚态的能级可从理论上确定吸收光谱的结构。在实验上，可用激光激发起孤子，再观察其吸收光谱^[6]，其实验数据与理论计算相符。

二、理论公式

描述电子-晶格相互作用和电子-电子相互作用的哈密顿量分别为 SSH 模型 H_{SSH} 和 Hubbard 模型 H_H ^[7]，于是体系的总哈密顿量为

$$H = H_{SSH} + H_H, \quad (1)$$

$$H_{SSH} = - \sum_{n,s} [t_0 + \alpha(u_n - u_{n+1})](C_{n+1,s}^+ C_{n,s} + \text{H. c.}) + \frac{k}{2} \sum_n (u_n - u_{n+1})^2, \quad (2)$$

$$H_H = \frac{U}{2} \sum_{n,s} C_{n,s}^+ C_{n,s} C_{n,-s}^+ C_{n,-s}, \quad (3)$$

式中 t_0 是电子在相邻原子间的跃迁几率； α 是电子-晶格相互作用系数； k 是晶格弹性系数； U 是电子-电子相互作用强度； u_n 是格点 n 上的原子的位移； $C_{n,s}^+$ 和 $C_{n,s}$ 是格点 n 上自旋为 s 的电子产生和湮灭算符。考虑到晶格要出现二聚化，原子的位移 u_n 会正负交替，因而引用无量纲的位移参量 ϕ_n 比较方便，

$$\phi_n = (-1)^n \frac{\alpha}{t_0} u_n. \quad (4)$$

同时，引进无量纲的电子-晶格耦合常数 λ 和电子-电子相互作用常数 U' ，

$$\lambda = \frac{2\alpha^2}{\pi t_0 k}, \quad U' = U/t_0. \quad (5)$$

这样哈密顿量(1)式变为

$$H/t_0 = - \sum_{n,s} [1 + (-1)^n (\phi_n + \phi_{n+1})](C_{n+1,s}^+ C_{n,s} + \text{H. c.})$$

$$+ \frac{1}{\lambda\pi} \sum_n (\phi_n + \phi_{n+1})^2 + \frac{U}{2} \sum_{n,s} C_{n,s}^+ C_{n,s} C_{n,-s}^+ C_{n,-s} \quad (6)$$

在 Hartree Fock 近似下, Hubbard 模型可用自洽场化为

$$\begin{aligned} \sum_{n,s} C_{n,s}^+ C_{n,s} C_{n,-s}^+ C_{n,-s} &\rightarrow \sum_{n,s} (\chi_{n,s} C_{n,s}^+ C_{n,s} + \chi_{n,-s} C_{n,-s}^+ C_{n,-s}) \\ &- \sum_{n,s} \chi_{n,s} \chi_{n,-s}, \end{aligned} \quad (7)$$

式中

$$\chi_{n,s} = \langle \Phi | C_{n,-s}^+ C_{n,-s} | \Phi \rangle. \quad (8)$$

用来计算此平均值的态 Φ 是自洽场的基态, $\chi_{n,s}$ 将在下面自洽地加以确定.

在此自洽场中, 哈密顿量(6)式简化为

$$\begin{aligned} H/t_0 &= - \sum_{n,s} [1 + (-1)^n (\phi_n + \phi_{n+1})] (C_{n+1,s}^+ C_{n,s} + \text{H. c.}) \\ &+ \frac{1}{\lambda\pi} \sum_n (\phi_n + \phi_{n+1})^2 + U \sum_{n,s} \chi_{n,s} C_{n,s}^+ C_{n,s} - \frac{U}{2} \sum_{n,s} \chi_{n,s} \chi_{n,-s}. \end{aligned} \quad (9)$$

为了将此哈密顿量对角化, 可作下述么正变换

$$C_{n,s}^+ = \sum_{\mu} Z_{\mu,n}^s \alpha_{\mu,s}^+, \quad (10)$$

$$\alpha_{\mu,s}^+ = \sum_{n,s} Z_{\mu,n}^{s*} C_{n,s}^+, \quad (10')$$

式中 $Z_{\mu,n}^s$ 满足正交完备条件

$$\sum_n Z_{\mu,n}^{s*} Z_{\mu',n}^s = \delta_{\mu,\mu'} \delta_{s,s'}; \quad \sum_s Z_{\mu,n}^s Z_{\mu',n}^{s*} = \delta_{\mu,\mu'} \delta_{s,s'}. \quad (11)$$

将变换(10)式代入哈密顿量(9)式后可以看出, 为了使电子部分对角化, $Z_{\mu,n}^s$ 应满足

$$\begin{aligned} &- \sum_{n,s} [1 + (-1)^n (\phi_n + \phi_{n+1})] (Z_{\mu,n+1}^s Z_{\mu',n}^{s*} + Z_{\mu',n+1}^{s*} Z_{\mu,n}^s) \\ &+ U' \sum_{n,s} \chi_{n,s} Z_{\mu,n}^s Z_{\mu',n}^{s*} = \epsilon_{\mu} \delta_{\mu,\mu'}, \end{aligned} \quad (12)$$

对此式等号两边乘上 $Z_{\mu',m}^{s*}$, 并对 μ' 求和, 利用正交完备性(11)式后可以得到确定 $Z_{\mu,n}^s$ 的方程为

$$\begin{aligned} &- [1 + (-1)^n (\phi_n + \phi_{n+1})] Z_{\mu,n+1}^s - [1 + (-1)^{n-1} (\phi_{n-1} + \phi_n)] Z_{\mu,n-1}^s \\ &+ U' \chi_{n,s} Z_{\mu,n}^s = \epsilon_{\mu}^s Z_{\mu,n}^s. \end{aligned} \quad (13)$$

通过此么正变换后, 哈密顿量(9)式对角化为

$$H/t_0 = \sum_{\mu,s} \epsilon_{\mu}^s \alpha_{\mu,s}^+ \alpha_{\mu,s} + \frac{1}{\lambda\pi} \sum_n (\phi_n + \phi_{n+1})^2 - \frac{U'}{2} \sum_{n,s} \chi_{n,s} \chi_{n,-s}. \quad (14)$$

由此可见, ϵ_{μ}^s 就是电子能谱, 方程(13)就是哈密顿量(9)式的本征方程, 其电子的本征函数为 $Z_{\mu,n}^s$, 在粒子数表象中, 该本征态也可写成(根据么正变换(10')式)

$$|\phi_{\mu,s}\rangle = \alpha_{\mu,s}^+ |0\rangle = \sum_n Z_{\mu,n}^s C_{n,s}^+ |0\rangle. \quad (15)$$

整个体系的基态 Φ 就是 N 个电子按 Pauli 原理占据了 N 个能量较低电子态 $|\phi_{\mu,s}\rangle$, (8) 式中的平均值就对此基态 Φ 进行, 于是, 利用变换(10)式可得到

$$\begin{aligned} \chi_{n,s} &= \langle \Phi | C_{n,-s}^+ C_{n,-s} | \Phi \rangle = \sum_{\mu,\mu'} Z_{\mu,n}^{-s*} Z_{\mu',n}^{-s} \langle \Phi | \alpha_{\mu,-s}^+ \alpha_{\mu',-s} | \Phi \rangle \\ &= \sum_{\substack{\mu \\ (\text{occ})}} Z_{\mu,n}^{-s*} Z_{\mu,n}^{-s}. \end{aligned} \quad (16)$$

将上式代入方程(13)得到确定电子能谱 ϵ_{μ}^s 和本征函数 $Z_{\mu,n}^s$ 的自洽方程为

$$\begin{aligned} -[1 + (-1)^s(\phi_n + \phi_{n+1})]Z_{\mu,n+1}^s - [1 + (-1)^{s-1}(\phi_{n-1} + \phi_n)]Z_{\mu,n-1}^s \\ + U' \left(\sum_{\substack{\mu' \\ (\text{occ})}} Z_{\mu',n}^{-s*} Z_{\mu',n}^{-s} \right) Z_{\mu,n}^s = \epsilon_{\mu}^s Z_{\mu,n}^s. \end{aligned} \quad (17)$$

由哈密顿量的表达式(14)可知, 体系的总能量 $E(\{\phi_n\})$ 为

$$\begin{aligned} E(\{\phi_n\}) &= \epsilon_0 \left[\sum_{\substack{\mu \\ (\text{occ})}} \epsilon_{\mu}^s + \frac{1}{\lambda\pi} \sum_n (\phi_n + \phi_{n+1})^2 \right. \\ &\quad \left. - \frac{U'}{2} \sum_{n,s} \chi_{n,s} \chi_{n,-s} \right]. \end{aligned} \quad (18)$$

它是原子位移 ϕ_n 的泛函, 将 $E(\{\phi_n\})$ 对 ϕ_n 取变分

$$\frac{\delta E(\{\phi_n\})}{\delta \phi_n} = 0, \quad (19)$$

就可得到确定 ϕ_n 的方程为^[8]

$$\phi_n + \phi_{n+1} = 2\pi\lambda(-1)^s \left[\sum_{\substack{\mu \\ (\text{occ})}} Z_{\mu,n}^s Z_{\mu,n+1}^s - \frac{1}{N} \sum_n \sum_{\substack{\mu \\ (\text{occ})}} Z_{\mu,n}^s Z_{\mu,n+1}^s \right]. \quad (20)$$

将方程(17)和(20)联立, 就可同时求得电子的状态 $Z_{\mu,n}^s$ 和晶格原子的位移 ϕ_n , 并确定电子能谱 ϵ_{μ}^s .

由方程(17)可看到, 当电子之间的相互作用不存在时 ($U' = 0$), 其能谱存在着电子-空穴对称性, 此时, 如果 ϵ_{μ}^s 是其本征值, 其对应的本征函数为 $Z_{\mu,n}^s$, 则 $-\epsilon_{\mu}^s$ 也一定是其本征值, 其对应的本征函数是 $(-1)^s Z_{\mu,n}^s$, 于是, 电子的能谱相对于能隙的中心是对称的. 但是, 当电子之间存在着相互作用时 ($U' \neq 0$), 电子-空穴对称性就消失, 能隙中心不再是电子能谱的对称中心.

对于荷电孤子(正电孤子或负电孤子), 每个能级上或者占有两个电子(其自旋相反), 或者空着, 因而对自旋是对称的, 这时电子的能谱和本征函数具有自旋简并

$$\epsilon_{\mu}^s = \epsilon_{\mu}^{-s}; \quad Z_{\mu,n}^s = Z_{\mu,n}^{-s}. \quad (21)$$

对于中性孤子, 在孤子能级上只有一个电子, 它具有正自旋或者负自旋; 于是自旋简并性消除, 正自旋电子的能谱及本征函数将不同于负自旋电子的能谱及本征函数. 本文只讨论荷电孤子的情况, 比较简单, 自旋指标 s 可略去. 中性孤子将另行研究.

三、结果与讨论

上节已得到了确定电子能谱和晶格位移的联立方程(17)和(20), 这是一组非线性方

程,可用迭代法求解,本文采用 201 个原子组成的环,计算的精度为 10^{-5} .

对于反式聚乙炔,有关的参数为

$$t_0 = 2.5\text{eV}, \lambda = 0.2, U = 6\text{eV}.$$

对于正电孤子(200 个电子)和负电孤子(202 个电子)分别作了计算,其能谱分别如图 1 和图 2 所示,从中可看到:

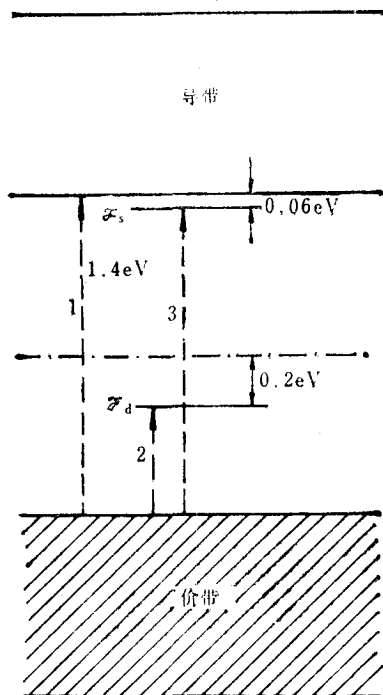


图 1 正电孤子的能级图

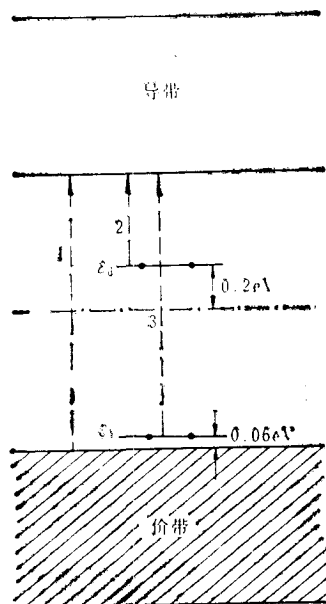


图 2 负电孤子的能级图

(1) 对于荷电孤子,在能隙中出现了两个分立能级:一个是深能级 ϵ_d ,它相应于已知的 midgap 状态;另一个是浅能级 ϵ_s ,这是一个新的结果,是由于链的分立结构和电子相互作用所产生的。

(2) 深能级 ϵ_d 不在能隙的中央,这是电子相互作用破坏了电子-空穴对称性而引起的。对于正电孤子, ϵ_d 低于能隙中心 0.2 eV;对于负电孤子, ϵ_d 高于能隙中心 0.2 eV。

(3) 浅能级 ϵ_s 靠近能带边缘。对于正电孤子, ϵ_s 低于导带底 0.06 eV;对于负电孤子, ϵ_s 高于价带顶 0.06 eV。

(4) 正电孤子的能谱与负电孤子的能谱具有对称性。若以能隙中央为反映中心,正电孤子和负电孤子的能谱互为反映。

深能级 ϵ_d 的本征函数 $Z_{d,n}$ 如图 3 所示。浅能级 ϵ_s 的本征函数 $Z_{s,n}$ 如图 4 所示。它们都是定域的,这进一步说明浅能级 ϵ_s 像深能级 ϵ_d 一样,都是孤子所产生的电子束缚态。由于浅能级的束缚能比深能级的束缚能小得多,因而浅能级的波函数 $Z_{s,n}$ 的范围比深能级波函数 $Z_{d,n}$ 的范围大得多。

根据上述的能级图 1 和 2 可从理论上推断出吸收光谱。

对于正电孤子(图 1),深能级 ϵ_d 和浅能级 ϵ_s 都是空的,价带中的电子吸收光子后有

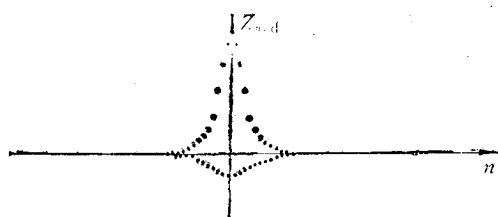


图 3 深能级的本征函数

三种跃迁: (1) 从价带到导带, 这一跃迁形成主吸收峰 ~ 1.4 eV; (2) 从价带到深能级 ϵ_d , 这一跃迁形成第二个吸收峰. 由于深能级比能隙中心低 0.2 eV, 因而第二个吸收峰比主吸收峰的一半小 0.2 eV; (3) 从价带到浅能级 ϵ_s , 这将在主吸收峰的左侧形成一个附加的小峰, 它离主峰 0.06 eV.

对于负电孤子(图 2),深能级 ϵ_d 和浅能级 ϵ_s 上都占有两个电子, 吸收光子后也有三种跃迁: (1) 从价带到导带, 形成主吸收峰 ~ 1.4 eV; (2) 从深能级 ϵ_d 到导带, 形成第二个吸收峰, 由于此时的深能级比能隙中心高 0.2 eV, 因而第二个吸收峰也比主吸收峰的一半小 0.2 eV; (3) 从浅能级到导带, 这也在主吸收峰的左侧形成一个附加的小峰, 它离主吸收峰 0.06 eV.

前面已经指出,正电孤子的能谱和负电孤子的能谱具有一定的对称性,因而它们具有相同的吸收光谱. 根据我们的理论,荷电孤子的吸收光谱具有这样的结构: (1) 在 1.4 eV 处有一个主吸收峰; (2) 在 0.5 eV 附近有第二个吸收峰; (3) 在主吸收峰的左侧 0.06 eV 处有一个小峰.

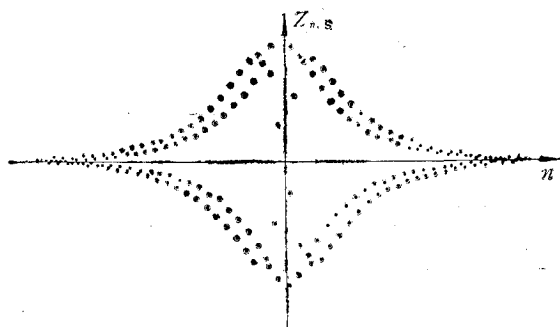


图 4 浅能级的本征函数

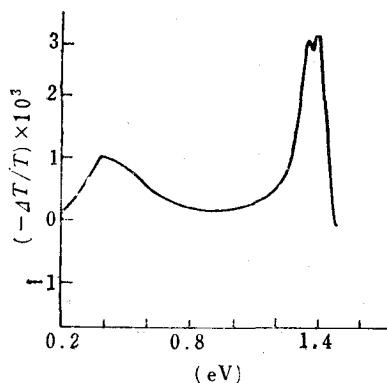


图 5 反式聚乙炔的光致吸收光谱

在实验上可用激光产生的光致吸收光谱来观察荷电孤子的吸收光谱, 当激光脉冲辐射到反式聚乙炔上, 光子被吸收而产生电子-空穴对, 电子-空穴对与晶格相互作用后很快变成正负孤子对 (弛豫时间为 10^{-13} s), 随后用微微秒技术可测得正负孤子的吸收光谱, 其实验结果如图 5 所示^[6], 此吸收光谱的结构与我们的理论结果很好地符合.

工作中得到吴长勤博士和帅志刚的帮助. 863-715 课题给予了支持, 谨向他们致以深切的谢意.

[1] R. E. Peierls, Quantum Theory of Solids, Oxford Univ. Press, London, (1955).

[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] X. Sun, C. Wu and X. Shen, *Solid State Comm.*, **56**(1985), 1039; C. Wu, X. Sun and R. Fu, *Chinese Phys. Lett.*, **2**(1985), 561.
- [5] R. Fu, Z. Shuai, J. Lin, X. Sun and J. C. Hicks, *Phys. Rev.*, **B38**(1988), 6298.
- [6] J. Orenstein, Z. Vardeny and G. L. Baker, *J. Phys. Paris Colloq.*, **44**(1983), C3-407.
- [7] J. Hubbard, *Proc. Roy. Soc. London*, **276A**(1963), 238.
- [8] X. Sun and C. Wu, *Phys. Rev.*, **B33**(1986), 8772.

ELECTRONIC BOUND STATES OF CHARGED SOLITON

LU DING-WEI SUN XIN

Institute for Theoretical Physics, Academia Sinica, Beijing 100080;

Department of Physics, Fudan University, Shanghai, 200433

FU ROU-LI

Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics, Academia Sinica, Shanghai, 200083

LIU JIE

Sichuan Center for Theoretical Physics; Sichuan Normal University, Chengdu, 610068

(Received 27 March 1989)

ABSTRACT

The existing theory points out that the soliton in polyacetylene only possess one electronic bound state—the mid gap state. Our work shows that, due to the electron interaction and the discrete atomic structure of polymer chain, the charged solitons have two bound states in the gap; one is a deep level, which is 0.2eV away from the midpoint of the gap; the other is a shallow level 0.06eV apart from the band edges. Our theory agrees with the photo-induced absorption in trans-(CH)_x.

PACC: 7138; 7190