

电子相互作用对聚合物能带宽度的影响*

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

帅 志 刚

孙 鑫

南京大学固体微结构实验室, 南京, 210008; 复旦大学物理系, 上海, 200433

1989年4月11日收到

用激发态相关基函数理论, 计算了电子-电子相互作用对导电聚合物能带宽度的影响。结果表明, 与单电子理论相比, 计入电子-电子相互作用后, 能带宽度明显变窄, 变化为-25.9%。

PACC: 7190; 7870D

一、引 言

材料的能谱、能带宽度等是材料能带结构的重要参数, 是了解材料物理性质的基础。材料的几乎一切光学、电学性质的测量结果, 必须有正确的能带结构才能得到合理的解释。目前聚合物的能带计算是单电子近似^[1], 从分子链的原子结构出发, 未计入电子-电子间关联。然而导电聚合物中的电子关联不可忽略。并且, 单电子能带论不能正确地计算激发态。因为当电子间存在关联时, 激发能与电子的填布数有关, 不能简单地归结为单电子能级之差。而能带宽度的测定与电子激发直接有关, 只有在考虑了电子关联的基础上, 才能得到电子激发能和能带宽度的正确结果。

本文研究电子-电子相互作用对聚合物能带宽度的影响。先求出它们在单电子近似下的能带宽度, 然后再计入电子-电子相互作用, 从而看出能带宽度会有什么变化, 物理上的能带宽度与单电子近似下的能带宽度有何不同, 并与现有的能带宽度方面的实验结果^[2]进行了比较。

二、单电子近似下的能带宽度

1. 二聚化参量 $\mu \rightarrow 0$ 时能带宽度

导电聚合物具有很强的准一维特性, 如聚乙炔, 不同链之间的耦合仅为 0.1eV, 而同一根链中的耦合为 2.5eV^[3]。由于佩尔斯失稳性及电子-电子相互作用, 原子等距离排列

* 国家自然科学基金资助的课题。

的一维晶格不稳定^[4], 原子将有一定的位移, 在畸变后的晶格中, 原子两两靠近形成一个新的原胞, 从而趋向一个二聚化的新基态. 实验表明导电聚合物确实具有“二聚化”的特点.

不计及电子-电子相互作用时, 一维二聚化体系的单电子薛定谔方程可写为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V_p(x) \right] \phi_k(x) = E_k \phi_k(x), \quad (1)$$

式中 $V_p(x)$ 为二聚化周期势场. 为使问题简化起见, 取格点原子产生的势为中心在格点上的方势阱,

$$V_p(x) = \begin{cases} -V_0 & |x - x_n| < b/2, \\ 0 & \text{其它,} \end{cases} \quad (2)$$

式中 V_0 为势垒深度; b 为势阱宽度; x_n 表示格点原子位置,

$$x_n = na + (-1)^n \mu_0 \quad n = 1, 2, \dots, N, \quad (3)$$

式中 μ_0 为二聚化畸变振幅, a 为晶格常数. 二聚化畸变后晶格周期为 $2a$.

这时体系的总能量为

$$E = \sum_{k(\text{占据态})} E_k + \frac{1}{2} K(2\mu_0)^2, \quad (4)$$

式中 k 为波矢; K 为晶格弹性常数. (4) 式等号右端第一项为单电子总能量; 第二项为二聚化引起的晶格弹性能, 它和电子-晶格耦合强度 α 有关.

在单电子近似下, 能带宽度为导带顶和价带底能量之差. 取势垒深度 $V_0 = 70\text{eV}$, 势阱宽度 $b = 0.4 \text{ \AA}$, 晶格常数 $a = 1.22 \text{ \AA}$. 联合求解(1)和(4)式, 在电子-晶格耦合强度分别为 0.2 和 0.18 时, 求得 $\mu \rightarrow 0$ 的情况下, 相应的能带宽度分别为 10.553eV 和 10.497eV.

2. 二聚化后的能带宽度

理论和实验都已显示出, 在导电聚合物中电子-电子相互作用不可忽略^[5-7]. 对于本文所考虑的体系, 由于能带较宽, 库仑作用的非对角项对电子关联的贡献与对角项差不多, 甚至更大, 这时扩展的 Hubbard 模型需要改进. 为此用相关基函数理论^[8]来解决此问题.

计入电子-电子相互作用后, 二聚化体系的总哈密顿量可写成

$$H = H_0 + H_1 + \frac{K}{2} \sum_n (X_{n+1} - X_n - a)^2. \quad (5)$$

式中 H_0 表示电子-晶格相互作用,

$$H_0 = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \sum_i V_p(x_i - X_n), \quad (6)$$

式中 $V_p(x - X_n)$ 为第 n 个原子, 对在 x 位置的电子所产生势能, 具有(2)式所示的二聚化方势阱形式. H_1 表示有效的电子相互作用, 可写为

$$H_1 = \sum_{i,j} V(i, j). \quad (7)$$

$V(i, j)$ 为 i, j 电子间的屏蔽库仑势, 可表示成

$$V(i, j) = \frac{U_0}{\sqrt{1 + \left(\frac{x_i - x_j}{a}\right)^2}} e^{-\beta \frac{x_i - x_j}{a}}, \quad (8)$$

式中 U_0 代表电子间相互作用强度, β 为屏蔽因子.

(5)式等号右端最后一项即前一节中已介绍过的晶格弹性能, 它对确定关联体系的基态也很重要.

由于电子-电子排斥, 同时体系中电子密度又不很高, 所以三个或多个电子靠近的几率较小, 因此只需考虑二体关联, 根据 Jastrow-Feenberg 变分理论^[9], 这时体系的基态电子波函数可写成

$$\phi(\lambda) = D[\varphi] e^{\lambda \sum_{ij} u_{ij}}, \quad (9)$$

式中 $D[\varphi]$ 为单电子基态波函数的 Slater 行列式, λ 为强度参量: $\lambda = 0$ 时, ϕ 为 Slater 行列式; $\lambda = 1$ 时, ϕ 为完全相互作用的变分波函数. u_{ij} 为电子的二体关联因子, 由 WKB 方法, 可将关联因子写成

$$u_{ij} = -\eta V^{1/2}(i, j), \quad (10)$$

式中 η 为变分参数, 由总能极小决定.

从体系的哈密顿量(5)式和基态的电子波函数(9)式, 可得体系总能

$$\begin{aligned} E_{\text{total}} &= \langle \phi | H | \phi \rangle / \langle \phi | \phi \rangle \\ &= \sum_{\substack{k \\ (\text{点有态})}} E_k + \frac{K}{2} \sum_n (X_{n+1} - X_n - a)^2 \\ &\quad + \frac{1}{2} \int dX_1 \int dX_2 [P(X_1) - n_0] V(X_1, X_2) [P(X_2) - n_0] \\ &\quad + \frac{1}{2} \int dX_1 \int dX_2 P(X_1) P(X_2) V(X_1, X_2) [g(X_1, X_2) - 1] \\ &\quad + \frac{\hbar^2}{8m} \int dX_1 \int dX_2 P(X_1, X_2) (V_1 u_{12})^2 \\ &\quad + \frac{\hbar^2}{8m} \int dX_1 \int dX_2 P(X_1, X_2, X_3) (V_1 u_{12}) (V_1 u_{13}) \\ &= \sum_{\substack{k \\ (\text{点有态})}} E_k + \frac{K}{2} \sum_n (X_{n+1} - X_n - a)^2 + \epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3 + T. \quad (11) \end{aligned}$$

(11)式等号右端第一项为无相互作用时电子能量; 第二项为二聚化晶格弹性能; ϵ_1 为静电能; ϵ_2 为交换能, ϵ_3 和 T 为关联能, 它们分别等于(11)式中对应的数学表达式. 式中 n_0 为电子平均密度, P 代表电子密度分布函数, g 为关联函数.

用相关基函数理论^[8], 求得电子关联函数和密度分布, 代入(11)式, 就可求出体系总能. 对于给定的电子库仑相互作用势 $V(i, j)$, 首先通过变分法求体系总能极小, 以确定

关联体系的基态,然后求出在不同电子相互作用强度 U_0 和屏蔽因子 β 情况下,二聚化后的单粒子态的能带宽度。

由于直接用屏蔽的库仑相互作用,这很接近于现实的电子-电子相互作用;同时由相关基函数理论计算电子关联函数时,用的是完整的变分波函数,并没对相互作用强度作近似展开,因而这种方法对任何的电子相互作用强度和电子-电子相互作用范围都是适用的。

本文计算了在不同的电子-晶格耦合强度 α 下,单电子能带宽度 E_w^0 对于不同的电子-电子相互作用强度和作用程的依赖关系。图 1 和图 2 示出在不同的电子-晶格耦合强度下, E_w^0 与 U_0 及 β 的变化关系。

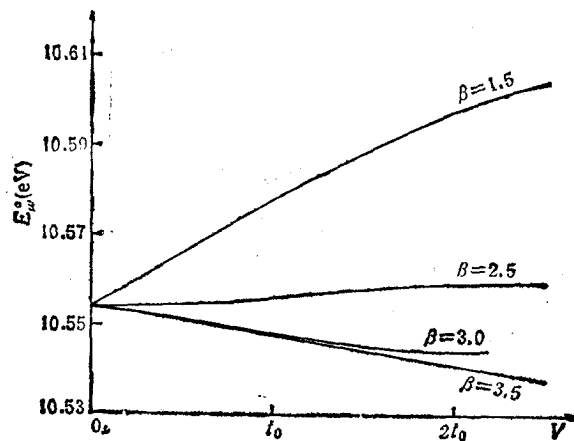


图 1 电子晶格耦合强度 α 为 0.20 时, E_w^0 与 U_0, β 关系

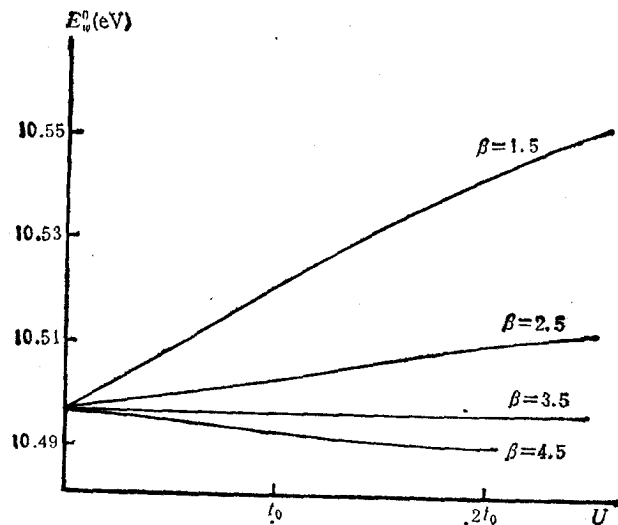


图 2 电子-晶格耦合强度 α 为 0.18 时, E_w^0 与 U_0, β 关系

根据本文计算结果可以看出,电子相互作用对单电子能带宽度 E_w^0 的影响,具有下

列特点:

1) 电子-电子相互作用强度 U_0 和屏蔽因子 β 对 E_w^0 都有影响, 不过影响一般不大, 在本文计算范围, 其影响不超过 0.7%.

2) β 小时, E_w^0 随 U_0 增加而增加; 而 β 大时, E_w^0 随 U_0 增大而减小. 这样就可以找到一个临界屏蔽因子 β_c , 这时 E_w^0 几乎不受电子-电子相互作用的影响. 而当 $\beta < \beta_c$ 时, E_w^0 随电子-电子相互作用强度的增加而明显增加, 且 β 越小, 这种增加越明显; $\beta > \beta_c$ 时, E_w^0 随电子相互作用强度的增加而减少.

3) 比较图 1 和图 2 可知, 电子-晶格相互作用强时, 电子间相互作用对 E_w^0 的影响也较强, 且临界屏蔽因子 β_c 随 α 增加而减小.

三、存在电子关联的能带宽度

上节讨论的是二聚化基态时的电子填充情况, 价带完全被电子填满, 导带完全空着, 单电子能带宽度 E_w^0 就是导带顶的能级与价带底的能级之差. 应该指出, 当电子间关联较强时, 将一个电子从价带底激发到导带顶, 其激发能并不简单地等于这两个单电子能级之差, 必须考虑激发过程中电子填充状况的改变所引起的关联效应. 只有在考虑到电子关联后所求得的上述跃迁过程的激发能才是能带宽度. 当电子间关联不强时, 上述激发能与单电子能级之差没有显著差别, 可简单地用导带顶能级与价带底能级之差表示能带宽度. 然而导电聚合物中的电子关联相当强, 不能用单电子能级差来确定能带宽度, 必须仔细计算一个电子从价带底被激发到导带顶时的激发能, 从而得到导电聚合物的能带宽度.

因此, 对于具有电子关联的电子-晶格体系, 其能带宽度 E_w 为

$$E_w = E_{\text{total}}^* - E_{\text{total}}, \quad (12)$$

E_{total}^* 表示一个电子由价带底激发到导带顶时体系总能量, E_{total} 为基态总能量, 已由(11)式求出. 而要求 E_{total}^* 先要构造激发态变分波函数, 记为

$$\psi^e = D[\varphi_{\theta-\tau}] \exp\left(\lambda \sum_{ij} u_{ij}\right), \quad (13)$$

式中 $D[\varphi_{\theta-\tau}]$ 表示价带底有一个空穴 τ , 同时导带顶有一个电子 θ 所组成的 Slater 行列式. 由于一个电子的激发不会改变体系的关联行为, 因而关联因子 u_{ij} 不变.

仿照上节介绍的类似方法, 可把激发态总能量用激发态的电子密度分布 P^e 和关联函数 g^e 表示. 问题就变成如何求出对应于激发态的相应量.

把激发态波函数代入二粒子分布函数, 对 λ 微分再积分, 可得激发态的密度分布 $P^e(x)$ 和关联函数 $g^e(x_1, x_2)$ 的积分方程

$$\begin{aligned} P^e(x|\lambda) &= P^e(x|0) \exp\left(\int_0^\lambda d\lambda' A^e(x|\lambda')\right), \\ g^e(x_1, x_2|\lambda) &= g^e(x_1, x_2|0) \exp\left(\int_0^\lambda d\lambda' K^e(x_1, x_2|\lambda')\right), \end{aligned} \quad (14)$$

式中 A^e, K^e 为 P^e, g^e 的泛函, 上标 "e" 代表激发态, 它们的表达式仍与相应基态中对应量的表达式一样.

由于是一个电子受激发,所以 P^c , g^c 可写为

$$P^c(x|\lambda) = P(x|\lambda) + \frac{1}{N} p(x|\lambda),$$

$$g^c(x_1, x_2|\lambda) = g(x_1, x_2|\lambda) + \frac{G(x_1, x_2|\lambda)}{N} + \frac{G'(x_1, x_2|\lambda)}{N^2}, \quad (15)$$

式中 $\lambda = 0$ 表示不考虑电子间关联; $\lambda = 1$ 表示计入完全电子-电子间相互作用. p 和 G, G' 分别表示由于电子受激发引起密度分布和关联函数相对于基态的变化.

由粒子分布和关联函数的定义直接可写出不计电子间关联时的值

$$P^c(x|0) = \sum_k |\varphi_k(x)|^2 + |\varphi_\theta(x)|^2 - |\varphi_\tau(x)|^2,$$

$$g^c(x_1, x_2|0) = g(x_1, x_2|0) + \frac{1}{N} \left(\frac{p(x_1|0)}{P(x_1|0)} + \frac{p(x_2|0)}{P(x_2|0)} \right) \cdot (1 - g(x_1, x_2|0)) - 2\text{Re}[\varphi_\theta^*(x_1)\varphi_\theta(x_2) - \varphi_\tau^*(x_1)\varphi_\tau(x_2)]$$

$$\cdot \frac{\sum_k \varphi_k^*(x_1)\varphi_k(x_2)}{P(x_1|0)P(x_2|0)} - \frac{|\varphi_\theta^*(x_1)\varphi_\theta(x_2) - \varphi_\tau^*(x_1)\varphi_\tau(x_2)|^2}{P(x_1|0)P(x_2|0)}, \quad (16)$$

式中 φ_k 为单电子轨道; θ 代表导带顶状态; τ 代表价带底状态. 比较 (15) 和 (16) 式得

$$p(x|0) = N[|\varphi_\theta(x)|^2 - |\varphi_\tau(x)|^2], \quad (17)$$

$$G(x_1, x_2|0) = \left(\frac{p(x_1|0)}{P(x_1|0)} + \frac{p(x_2|0)}{P(x_2|0)} \right) (1 - g(x_1, x_2|0))$$

$$- 2N \text{Re}[\varphi_\theta^*(x_1)\varphi_\theta(x_2) - \varphi_\tau^*(x_1)\varphi_\tau(x_2)] \frac{\sum_k \varphi_k^*(x_1)\varphi_k(x_2)}{P(x_1|0)P(x_2|0)}, \quad (18)$$

$$G'(x_1, x_2|0) = -N^2 \frac{|\varphi_\theta^*(x_1)\varphi_\theta(x_2) - \varphi_\tau^*(x_1)\varphi_\tau(x_2)|^2}{P(x_1|0)P(x_2|0)}. \quad (19)$$

把(15)式代入(14)式, A^c, K^c 对 P, g 作泛函展开, 再作多重积分, 就可得到计入电子-电子相互作用后的 p, G, G' , 进而求出 $P^c(x, \lambda)$ 和 $g^c(x_1, x_2|\lambda)$. 把这一切代入激发态总能表达式, 就可得到有一个电子从价带底激发到导带顶时, 体系的总能. 该能量与体系基态能量 (11) 式之差, 就是存在关联时的能带宽度 E_w . 如果略去关联所引起的 $p(x)$ 和 $G(x_1, x_2), G'(x_1, x_2)$, 则 E_w 就等于上节求得的 E_w^0 .

当电子晶格耦合强度为 0.2, $U_0 = 1.7t_0$, $\beta = 1.65$ 时, 求得的能带宽度 E_w 为 7.84 eV. 与单电子近似时的相应结果进行比较, 发现能带明显变窄, 变化 - 25.9%. 该结果从物理上看是合理的, 因为与不计电子间相互作用相比, 计入电子-电子间相互作用后的电子态将倾向局域, 从而导致能带宽度变窄.

最近 Citrin 等人关于 X 射线 K 吸收边和 Jensen 等人关于光发射的实验结果表明^[2]: 碱金属 Na 的占据态和非占据态的能带宽度都比单电子理论所预言的窄得多. 单电子理论预言的 Na 的占据态能带宽度为 3.2 eV, 而实验观察到的为 2.5 eV, 相差 - 21.9%. 理论分析^[10-12]表明电子-电子相互作用是引起这种差异的原因. 这说明即使对金属 Na 这种单电子理论很成功的材料, 电子-电子相互作用对其能带宽度也有不可忽

略的影响。

对于导电聚合物,目前尚无这方面的实验报道,希望本文的理论预测能引起高分子实验工作者的注意,从而可在电子关联的基础上对导电聚合物的特性有进一步的理解。

在本工作的进行过程中,与吴长勤博士、金晓峰博士进行了有益的讨论,同时得到 863-715 课题组的支持,在此一并表示深切的谢意。

- [1] J. Bredas, Handbook of Conducting Polymers, ed. T. Skotheim, (1986), p. 859. Marcel Dekker, INC. New York.
- [2] P. H. Citrin, G. K. Wertheim, T. Hashizume and F. Sette, *Phys. Rev. Lett.*, **61**(1988), 1021; E. Jensen, E. W. Plummer, *Phys. Rev. Lett.*, **55**(1985), 1912.
- [3] 孙鑫,物理学进展,**5**(1985),467.
- [4] Xin Sun, Rouli Fu, Zhigang Shuai, Changqin Wu, Jun Li, *Synth. Met.*, **27**(1988), A1.
- [5] B. S. Hudson, B. E. Kohler, K. Schulten, Excited States, ed. by E. C. Lim, Vol. 6, Academic Press, New York, (1982).
- [6] B. R. Weinberg *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **53**(1984), 86.
- [7] C. Wu, X. Sun, K. Nasu, *Phys. Rev. Lett.*, **59**(1987), 831.
- [8] E. Feeberg, Theory of Quantum Fluids, Academic Press New York, (1969).
- [9] R. Jastrow, *Phys. Rev.*, **98**(1955), 1479.
- [10] K. W. K. Shung, G. D. Mahan, *Phys. Rev.*, **B36**(1987), 4499.
- [11] T. K. Ng, K. S. Singwi, *Phys. Rev.*, **B34**(1986), 7743.
- [12] J. E. Northrup, M. S. Hybertsen, S. G. Louie, *Phys. Rev. Lett.*, **59**(1987), 819.

EFFECT OF ELECTRON INTERACTION ON THE BANDWIDTH OF CONDUCTIVE POLYMERS

FU ROU-LI

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

SHUAI ZHI-GANG

Laboratory of Solid State Microstructure, Nanjing University, Nanjing, 210008

SUN XIN

Department of Physics, Fudan University, Shanghai, 200433

(Received 11 April 1989)

ABSTRACT

By using the electron correlated basis function of excited state, we calculate the effect of electron interaction on the bandwidth of conductive polymers. By taking into account the electron interaction, the bandwidth is apparently narrowed as compared with that obtained with single-electron theory. The difference is -25.9% .

PACC: 7190; 7870D