

基态非简并的聚合物中的晶格振动频谱*

凌 帆

扬州师范学院物理系,扬州,225002

吴长勤 孙 鑫

复旦大学物理系,上海,200433

1989年6月2日收到

反式聚乙炔 [$\text{trans}-(\text{CH})_n$] 和顺式聚乙炔 [$\text{cis}-(\text{CH})_n$] 的振动谱在弱耦合情况下,光谱声子 $\omega_0(k=0)$ 随电子-晶格耦合系数 λ 的变化关系反映出完全不同的规律. 这是由于在顺式聚乙炔中存在禁闭势垒的原因,使基态呈非简并态.

PACC: 6320D; 6320K

一、引 言

近年来一些具有一维结构的导电材料,如导电聚合物、三硫化合物 TaS_3 、有机电荷转移复合物 TTF-TCNQ 等相继制成. 为了了解它们的许多独特的物理性质,对一维电子-晶格耦合系统中非线性元激发孤子、极化子的定域振动模的研究显得更为重要. 在定域模的研究中,人们从 TLM 连续模型^[1]出发,找到了孤子的三个定域模: Goldstone 模、振幅模和第三 (third) 定域模. 孙鑫和吴长勤^[2]从分裂的 SSH 模型^[3]出发,发现了新的定域模——交错 (staggered) 模. 为了搞清这些定域模,还必须研究广延振动模. Schulz^[4]从 Fröhlich 哈密顿量出发,计算了光频声子和声频声子的色散关系,利用无规周相近似 (RPA) 获得了一个近似结果. Nakahara 和 Maki^[5]采用单电子圈图近似,从 SSH 模型出发获得了光频支的色散关系. 本文作者从 SSH 模型出发,研究了反式聚乙炔 $\text{trans}-(\text{CH})_n$ 的振动谱后,得到了光频支和声频支色散关系的严格解析解^[6]. 本文将 SSH 模型应用于基态非简并的顺式聚乙炔 $\text{cis}-(\text{CH})_n$ 的研究中发现: 对于弱电子-晶格耦合体系,光频声子频率 $\omega_0(k=0)$ 随耦合系数 λ 的减小而趋近于裸频率 $\omega_0 = \sqrt{4K/M}$, 反映出与基态是简并的反式聚乙炔完全不同的规律. 并对这一问题作了进一步的讨论.

二、理论计算

对于基态是简并的反式聚乙炔 SSH 模型哈密顿量表示为

* 国家自然科学基金和 863-715 项目资助的课题.

$$H_{SSH} = - \sum_{n,s} [t_0 + \alpha(u_n - u_{n+1})](C_{n,s}^+ C_{n+1,s} + C_{n+1,s}^+ C_{n,s}) + \frac{1}{2} K \sum_n (u_n - u_{n+1})^2 + \frac{1}{2} M \sum_n \dot{u}_n^2, \quad (1)$$

式中 u_n 是第 n 个原子的位移; $C_{n,s}^+$ 和 $C_{n,s}$ 是位于第 n 个格点上自旋为 s 的电子的产生算符和湮没算符; t_0 是电子跃迁常数; α 表示相邻两原子间的相互作用能随原子间距离的变化率; K 是晶格弹性系数; M 是原子质量。

对于基态是非简并的顺式聚乙炔, 其哈密顿量 H_{cis} 可在 H_{SSH} 哈密顿量中加上一项 ΔH_{cis} 而获得^[7]

$$\Delta H_{cis} = t_1 \sum_{n,s} (-1)^n (C_{n,s}^+ C_{n+1,s} + C_{n+1,s}^+ C_{n,s}), \quad (2)$$

$$H_{cis} = - \sum_{n,s} [t_0 + \alpha(u_n - u_{n+1}) + (-1)^n t_1] (C_{n,s}^+ C_{n+1,s} + C_{n+1,s}^+ C_{n,s}) + \frac{1}{2} K \sum_n (u_n - u_{n+1})^2 + \frac{1}{2} M \sum_n \dot{u}_n^2. \quad (3)$$

为了求得顺式聚乙炔广延模的色散关系可由二聚化基态出发, 设原子的位移表示为

$$u_n = (-1)^n (u + \delta\phi_n), \quad (4)$$

u 是二聚化幅度, $\delta\phi_n$ 是原子离开二聚化基态平衡位置的微小偏离。将(4)式代入(3)式后 H_{cis} 哈密顿量可表示为

$$H_{cis} = H_e + H_p + H'_e, \quad (5a)$$

式中

$$H_e = - \sum_{n,s} [t_0 + (-1)^n (2\alpha u + t_1)] (C_{n,s}^+ C_{n+1,s} + C_{n+1,s}^+ C_{n,s}) \quad (5b)$$

$$H'_e = \alpha \sum_{n,s} (-1)^{n+1} (\delta\phi_n + \delta\phi_{n+1}) (C_{n,s}^+ C_{n+1,s} + C_{n+1,s}^+ C_{n,s}), \quad (5c)$$

$$H_p = 2NKu^2 + 2uK \sum_n (\delta\phi_n + \delta\phi_{n+1}) + \frac{1}{2} K \sum_n (\delta\phi_n + \delta\phi_{n+1})^2 + \frac{1}{2} M \sum_n \delta\dot{\phi}_n^2. \quad (5d)$$

对 $C_{n,s}^+$, $C_{n,s}$ 进行傅里叶变换

$$C_{n,s} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k (c_{k,s} e^{-ikn} + d_{k,s} e^{-i(k+\pi)n}), \quad (6)$$

k 以 $1/a$ 为单位, 求和由 $-\pi/2$ 到 $\pi/2$, 则

$$H_e = \sum_{k,s} (C_{k,s}^+, d_{k,s}^+) \begin{pmatrix} -2t_0 \cos K & -2i(2\alpha u + t_1) \sin K \\ 2i(2\alpha u + t_1) \sin K & 2t_0 \cos K \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_{k,s} \\ d_{k,s} \end{pmatrix}. \quad (7)$$

作么正变换使其对角化获得电子基态能谱

$$E_k = \pm 2 \sqrt{t_0^2 \cos^2 K + (2\alpha u + t_1)^2 \sin^2 K}. \quad (8)$$

对 $\delta\phi_n$ 作傅里叶变换

$$\delta\phi_n = \sum_p (\delta\phi_p e^{ipn} + \delta\phi_p e^{i(p+\pi)n}), \quad (9)$$

$$H_e = -4i\alpha \sum_{p,k,s} (c_{k,s}^\dagger, d_{k,s}^\dagger) \begin{pmatrix} -\delta\phi_p \sin\left(\frac{1}{2}p\right) \cos\left(k + \frac{1}{2}p\right) & \delta\phi_p \cos\left(\frac{1}{2}p\right) \sin\left(k + \frac{1}{2}p\right) \\ -\delta\phi_p \cos\left(\frac{1}{2}p\right) \sin\left(k + \frac{1}{2}p\right) & \delta\phi_p \sin\left(\frac{1}{2}p\right) \cos\left(k + \frac{1}{2}p\right) \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} C_{k+p,s} \\ d_{k+p,s} \end{pmatrix}. \quad (10)$$

系统总能量取极小值的条件是总能量对 $\delta\phi_p$, $\delta\phi_p$ 展开式的一次项系数为零, 由此可得到二聚化基态 u 所满足的方程为

$$1 = \lambda \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \xi(1/\xi + \tau_1/\tau_0) \sin^2 k / E(k) dk. \quad (11)$$

上式中序参量 $\xi \equiv 2\tau_0/4\alpha u$; $\lambda \equiv 2\alpha^2/\pi\tau_0 k$ 是无量纲电子-晶格耦合常数;

$$E(k) = E_k/2\tau_0 = \sqrt{\cos^2 k + (1/\xi + \tau_1/\tau_0)^2 \sin^2 k}. \quad (12)$$

当参量 τ_1/τ_0 具有特定值时, 序参量 $1/\xi$ 与 λ 的关系可由图 1 曲线表示.

进一步计算在二聚化基态附近发生振动时, 系统的二级微扰能为

$$E\{\delta\phi_p, \delta\phi_p\}/N = E_0(\xi, \tau_1) + \sum_p \left\{ 2K(\delta\phi_p^* \delta\phi_p^*) \begin{pmatrix} 2a_1(p) & ic(p) \\ -ic(p) & 2a_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta\phi_p \\ \delta\phi_p \end{pmatrix} \right\}$$

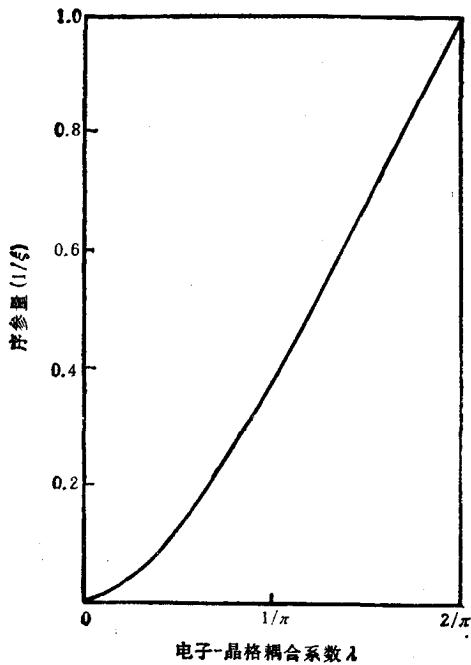


图1 $\tau_1/\tau_0 = 0.05$ 时, 序参量 $1/\xi$ 与电子-晶格耦合系数 λ 的关系曲线

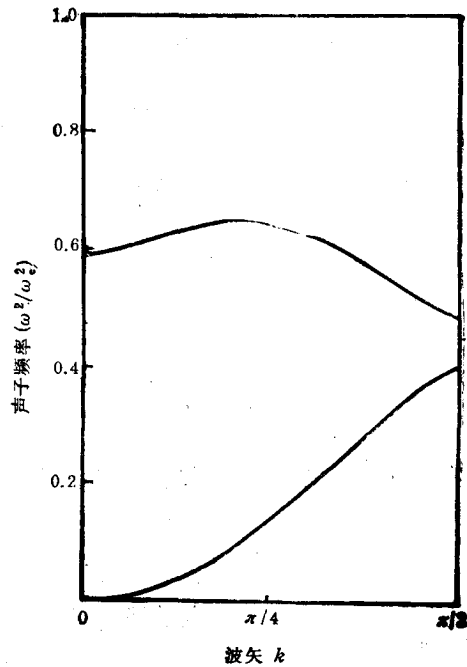


图2 $\tau_1/\tau_0 = 0.05$, $\lambda = 0.21$ 时, 顺式聚乙炔晶格振动的色散关系

$$+ \frac{1}{2} M [(\delta\phi_p)^2 + (\delta\phi_p)^2] \}. \quad (13)$$

将 $\delta\phi_p$ 和 $\delta\phi_p$ 的二次项对角化后, 即可求得晶格振动模声频支 $\omega_s(k)$ 和光频支 $\omega_o(k)$ 的色散关系如下:

$$\omega_{o,s}^2 = \omega_c^2 \{a_1(p) + a_2(p) \pm \sqrt{c^2(p) + [a_1(p) - a_2(p)]^2}\}, \quad (14)$$

式中

$$a_1(p) = \frac{1}{2} \cos^2(p/2) \left\{ 1 - \lambda \int_{-\pi/2}^{\pi/2} dk \cdot \sin^2(k + p/2) [E(k)E(k+p) + \cos(k)\cos(k+p) - (1/\xi + \tau_1/\tau_0)^2 \sin(k)\sin(k+p)] / \{E(k)E(k+p)[E(k) + E(k+p)]\} \right\}, \quad (15a)$$

$$a_2(p) = \frac{1}{2} \sin^2(p/2) \left\{ 1 - \lambda \int_{-\pi/2}^{\pi/2} dk \cdot \cos^2(k + p/2) [E(k)E(k+p) - \cos(k)\cos(k+p) + (1/\xi + \tau_1/\tau_0)^2 \sin(k)\sin(k+p)] / \{E(k)E(k+p)[E(k) + E(k+p)]\} \right\}, \quad (15b)$$

$$c(p) = \frac{1}{4} \lambda (1/\xi + \tau_1/\tau_0) \sin(p) \int_{-\pi/2}^{\pi/2} dk \cdot \sin^2(2k+p) / \{E(k)E(k+p) \times [E(k) + E(k+p)]\}. \quad (15c)$$

图 2 为 $\tau_1/\tau_0 = 0.05$, $\lambda = 0.21$ 顺式聚乙炔晶格振动的色散关系, 图 2 中

$$\omega_s = \sqrt{4k/M}.$$

三、结果与讨论

从(14)式可求得光频声子频率 $\omega_o(k=0)$, $\omega_o(k=\pi/2)$ 和声频声子频率 $\omega_s(k=\pi/2)$ 与耦合系数 λ 在特定参数 τ_1/τ_0 时的关系曲线, 图 3 是 $\tau_1/\tau_0 = 0.05$ 时的数值计算结果. 为了便于比较顺式聚乙炔和反式聚乙炔三支声子频率随 λ 的变化关系, 图 4 示出反式聚乙炔($\tau_1/\tau_0 = 0$) 的三支声子频率与 λ 的关系曲线. 从图 3 和图 4 的比较中可看出, 光频声子 $\omega_o(k=0)$ 随耦合系数 λ 的变化关系, 在弱耦合情况下反式与顺式反映出完全不同的规律, 顺式的 $\omega_o(k=0)$ 趋近于 ω_s , 而反式的 $\omega_o(k=0)$ 却趋近于零. 而声频声子 $\omega_s(k=\pi/2)$ 和光频声子 $\omega_o(k=\pi/2)$ 两支随耦合系数 λ 的变化关系基本上是一致的.

在 $p=0$ 的条件下由(14)式可求得光频声子的频率

$$\omega_o^2(k=0) = \omega_c^2 \left\{ 1 - \lambda \int_{-\pi/2}^{\pi/2} dk \cdot \sin^2(k) [E^2(k) + \cos^2(k) - (1/\xi + \tau_1/\tau_0)^2 \sin^2(k)] / 2E^3(k) \right\}. \quad (16)$$

根据(12)式, 上式可化简为

$$\omega_o^2(k=0) = \omega_c^2 \left\{ 1 - \lambda \int_{-\pi/2}^{\pi/2} dk \cdot \sin^2(k) / E(k) \right\}$$

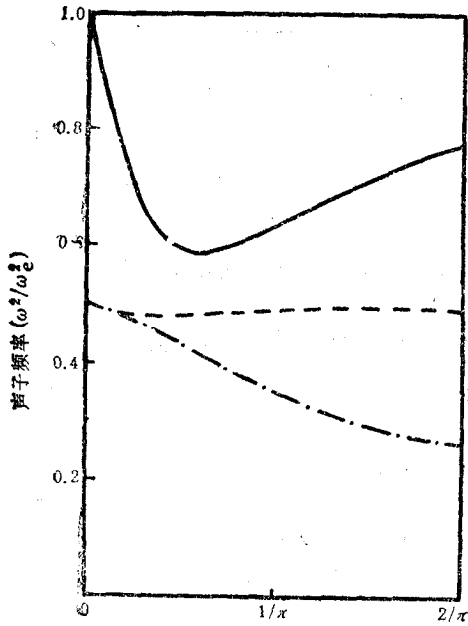
电子-晶格耦合系数 λ

图3 顺式聚乙炔 $\epsilon_1/\epsilon_0 = 0.05$ 时,
 $\omega_0^2(k=0)$ (—), $\omega_0^2(k=\pi/2)$ (---),
 $\omega_0^2(k=\pi/2)$ (-·-)与 λ 的关系曲线

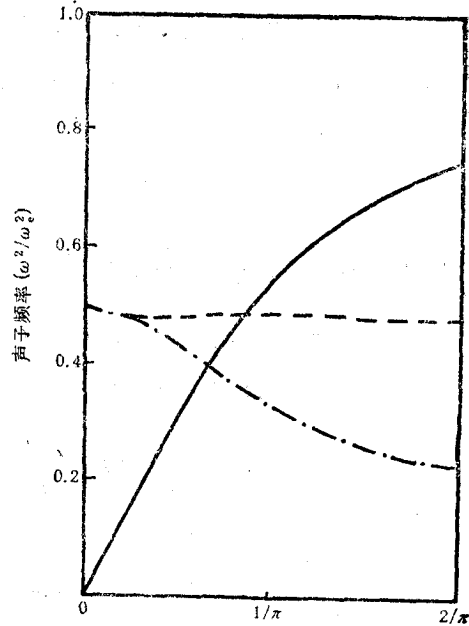
电子-晶格耦合系数 λ

图4 反式聚乙炔 $\epsilon_1/\epsilon_0 = 0$ 时,
 $\omega_0^2(k=0)$ (—), $\omega_0^2(k=\pi/2)$ (---),
 $\omega_0^2(k=\pi/2)$ (-·-)与 λ 的关系曲线

$$+ \lambda \int_{-\pi/2}^{\pi/2} dk (1/\xi + \epsilon_1/\epsilon_0)^2 \sin^4(k) / E^3(k) \}.$$

利用(11)式,并令 $\Delta_i \equiv 4\alpha u$, $\Delta_e \equiv 2t_1$ 表达式可进一步化简为

$$\omega_0^2(k=0) = \omega_c^2 \left\{ \left(1 - \frac{\Delta_i}{\Delta_i + \Delta_e} \right) + 2\lambda \cdot \left(\frac{\Delta_i + \Delta_e}{2t_0} \right)^2 \int_0^\pi dk \cdot \sin^4(k) / E^3(k) \right\}, \quad (17)$$

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} \omega_0^2(k=0) = \omega_c^2 \left(1 - \frac{\Delta_i}{\Delta_i + \Delta_e} \right) = \frac{\Delta_e}{\Delta_i + \Delta_e} \omega_c^2.$$

对顺式聚乙炔 $\Delta_i \rightarrow 0$, $\Delta_e \neq 0$ $\omega_0^2(k=0) \rightarrow \omega_c^2$; 对反式聚乙炔

$$\Delta_e = 0, \omega_0^2(k=0) \rightarrow 0.$$

图5中示出参量 ϵ_1/ϵ_0 取不同值时光频声子 $\omega_0(k=0)$ 随 λ 变化的关系曲线.

现在讨论形成这一结果的原因.二聚化后使碳原子俩俩配对组成新的原胞,晶格振动的光频支对应于原胞内碳原子的相对振动,而声频支对应于原胞整体的振动,这两支各存在一个极限频率,分别为

$$\omega_{o,\max} = \sqrt{4k/M}, \quad \omega_{s,\max} = \sqrt{2k/M}. \quad (18)$$

对于顺式聚乙炔,由于内部存在禁闭势垒使基态呈非简并态,禁闭势垒与二聚化后体系出现的能隙可表示为^[8]

$$\bar{\Delta} = \Delta_i + \Delta_e, \quad (19)$$

式中 Δ_e 对应于禁闭势垒, Δ_i 对应于能隙.对特定的聚合物 t_1 有确定的值,当体系的耦合系数 λ 趋近于零时,能隙趋近于零, Δ_i 趋近于零,但 Δ_e 仍保持有限值,振动是在势垒 Δ_e

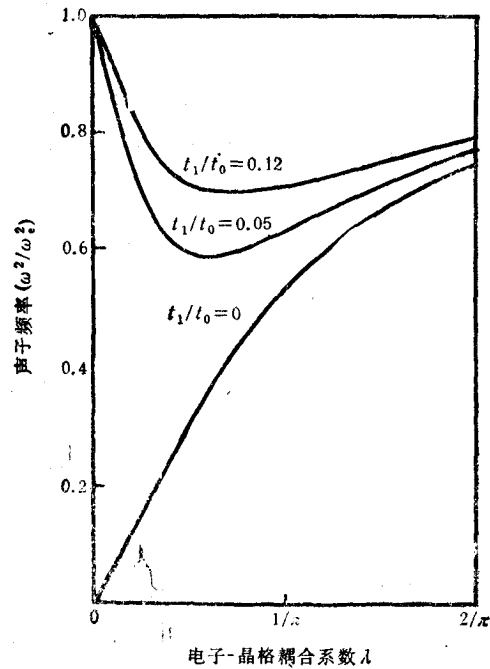


图5 t_1/t_0 取不同值时,光频声子 $\omega_0(k=0)$ 与 λ 的关系曲线

的作用下发生的,这时光频声子 $\omega_0^2(k=0)$ 趋近于 $\omega_{\max}^2 = \omega_c^2$ 。对于反式聚乙炔,内部不存在禁闭势垒 $\Delta_c = 0$,基态是简并态,随着耦合系数 λ 趋近于零,碳原子势能曲线上对称的两个极小值变小,并且逐渐靠近消失,这时光频声子频率 $\omega_0(k=0)$ 变低,在极限情况下等于零,这就说明了为什么反式聚乙炔的光频声子频率 $\omega_0(k=0)$ 在弱耦合情况下,随着 λ 趋近于零而趋近于零,而顺式聚乙炔的光频声子频率 $\omega_0(k=0)$,随着 λ 趋近于零反而趋近于裸频率 ω_c 。在强耦合的条件下,虽然 Δ_i 项和 Δ_c 都存在,但二聚化后能隙 $\Delta_i = 4au$ 起主要作用,因而无论顺式或反式光频声子频率随 λ 的变化基本是相同的。此外,由于声频支是反映原胞整体的振动情况,而与原胞内是否存在势垒无关,因此声频声子 $\omega_s(k=\pi/2)$ 随 λ 的变化规律不论是顺式或反式基本上是一致的,随着 λ 趋近于零 ω_s 都趋近于声频支频率极限 $\sqrt{2k/M}$ 。

本文计算工作得到复旦大学计算中心的帮助,在此深表谢意。

- [1] H. Takayama, Y. R. Lin-Liu and K. Maki, *Phys. Rev.*, **B21**(1980), 2388
- [2] C. Q. Wu, X. Sun and R. L. Fu, *Chinese Phys. Lett.*, **2**(1985), 561; X. Sun, C. Q. Wu and X. C. Shea, *Solid State Commun.*, **56**(1985), 1039.
- [3] W. Su, J. Schrieffer and A. Heeger, *Phys. Rev.*, **B22**(1980), 2099.
- [4] H. J. Schulz, *Phys. Rev.*, **B18**(1978), 5756.
- [5] M. Nakahara and K. Maki, *Phys. Rev.*, **B25**(1982), 7789.
- [6] F. Ling, C. Q. Wu, X. Sun, *Commun. in Theor. Phys.*, **10**(2)(1988), 161.
- [7] D. K. Campbell and A. R. Bishop, "Handbook of Conducting Polymers" ed. by T. A. Skotheim, Marcel Dekker, New York, (1986), p. 959.
- [8] S. A. Brazovskii and N. N. Kirova, *JETP Lett.*, **34**(1981), 4.

LATTICE VIBRATION SPECTRA OF POLYMERS WITH NONDEGENERATE GROUND STATE.

LING FAN

Department of Physics, Yangzhou Teachers College, Yangzhou, 225002

WU CHANG-QIN SUN XIN

Department of Physics, Fudan University, Shanghai, 200433

(Received 2 June 1989)

ABSTRACT

For the vibrational spectra of trans-(CH)_x and Cis-(CH)_n, in the region of weak electron-lattice coupling λ , the λ -dependences of optical phonons $\omega_o(k=0)$ of these two isomers obey different rules. This is due to the existence of a confined potential barrier in the cis-(CH)_x and thus causes the ground state to be non-degenerate.

PACC: 6320D; 6320K.