

高温有机超导的可能性

胡 承 正

武汉大学物理系, 武汉, 430072

1990 年 4 月 9 日收到

本文讨论了高温有机超导所遇到的两个主要问题. 首先, 从描写有机分子电子态的 Bloch 波函数出发, 利用微扰论, 证明了有机分子中的 Coulomb 场由于可移动电子的存在仍然将产生某种屏蔽作用, 其屏蔽长度的平方与 Fermi 能级处的态密度成反比. 其次, 利用包含 σ 键压缩能的分子轨道理论, 得到了象聚二苯(polyacene)这类有机分子有可能不发生 Peierls 畸变. 由此表明, 在其他条件满足时, 在某些有机分子中出现超导态是完全可能的, 同时也指出了有机材料在 Fermi 能级处具有较大的态密度似乎是实现 Little 有机超导设想的关键.

PACC: 7490

一、引 言

1964 年, Little 教授提出一定的有机分子在常温或更高的温度下可能超导^[1]. Little 所设想的这样一种有机分子由聚乙炔 (polyacetylene) 形成的干链和容易极化的分子形成的侧链所构成. 由于易极化分子侧链的存在, 它们所产生的附加电场, 在聚合物干链中可移动的价电子 (π 电子) 间提供了一种吸引力. 这种吸引力有可能超过 π 电子本身间屏蔽了的 Coulomb 排斥力, 形成 Cooper 对, 从而达到超导. 由于有极超导这一问题对物理学、化学和生物学都十分重要, 从一开始它便引起了极大的注意. 不过虽然作了许多努力, Little 所设想的高温有机超导材料并没有真正得到, 而实现这一设想却遇到了不少反对意见. 归纳起来主要有四个方面^[2]. 其中的两条, 一条与一维金属的不稳定性, 即所谓 Peierls 畸变有关. 现在已经知道, 聚乙炔分子相对于 Peierls 畸变是不稳定的^[3], 它将产生键长交替变化而达到能量上的稳定态. 这种不稳定性不利于有机分子中超导相移. 稍后, Little 提出用一种铜氧化合物代替聚乙炔作干链. 但严格说来这已经不属于有机超导, 而只能算作一种激子超导模型. 另外的一条与有机分子中 Coulomb 相互作用是否屏蔽有关. 一些作者指出^[4,5], Little 利用自由电子气的 Thomas 公式估计有机分子中 Coulomb 场屏蔽大小是不合理的, 并且 Little 模型中电子虚激发并没有大到足以使有效相互作用变成吸引而达到超导态的程度. 后来, Little 将有关计算进行了改进, 设计了一些相当精巧的确定某些有机分子屏蔽 Coulomb 相互作用大小的方法, 但其中仍然借用了自由电子的 Thomas 公式, 并非从根本上解决了任何有机分子中 Coulomb 场是否屏蔽的问题. 本文将着重讨论涉及有机超导这两个方面的问题. 首先, 由描写有

机分子中电子态的 Bloch 波函数出发,严格推导出了表示有机分子可移动电子间 Coulomb 场屏蔽大小的公式,得到有机分子中可移动电子间的 Coulomb 场仍然是屏蔽的,只是屏蔽作用比自由电子气的情形要小.其次,从石墨和苯这类具有相等键长的芳香结构分子的稳定性中得到启发,我们具体研究了从聚乙炔到石墨层这一系列中的聚二苯的电子结构.利用包含 σ 键压缩能的分子轨道理论,证明了聚二苯分子不发生键长交替现象,没有 Peierls 不稳定性.从而,我们发现,只要满足适当的条件,有机分子的超导仍然是可能的.

二、Coulomb 场 屏 蔽

超导的必要条件是电子间存在一个吸引的有效相互作用,它是由电子-声子(或激子)相互作用和电子-电子相互作用所合成.金属中由于大量自由电子的存在,电子间的排斥力在一定程度上被屏蔽,这就减弱了电子-电子相互作用,从而导致有效相互作用可能是吸引的.基于同样的理由,有机分子中可移动电子间的 Coulomb 场是否屏蔽,其大小如何,对于研究有机分子的超导,同样显得十分重要.

众所周知,有机分子中电子的状态是由 Bloch 函数描写的.

$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i) \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i). \quad (1)$$

在时间相关的情况下,代替上式有

$$\phi_{\mathbf{k}} \equiv \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t) = \exp[-i\varepsilon(\mathbf{k})t/\hbar] \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (2)$$

假设位于 $\mathbf{r}$ 处的电子在时间 t 受的微扰为

$$\delta u(\mathbf{r}, t) = u \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \exp(i\omega t) \exp(\alpha t). \quad (3)$$

此处为了计算方便,附加了一很小的常数 α , 在最后结果中可令 $\alpha = 0$. 含时微扰理论给出一阶微扰系数

$$\begin{aligned} b_{\mathbf{k}'} &= -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t \exp[-i(\varepsilon(\mathbf{k}) - \varepsilon(\mathbf{k}'))/\hbar] \langle \phi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) | e \delta u(\mathbf{r}, t) | \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \rangle dt \\ &= \frac{e u \exp\{-i[(\varepsilon(\mathbf{k}) - \varepsilon(\mathbf{k}'))/\hbar - \omega + i\alpha]t\}}{\varepsilon(\mathbf{k}) - \varepsilon(\mathbf{k}') - \omega\hbar + i\alpha\hbar} \\ &\quad \cdot \int \phi_{\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (4)$$

零微分重迭近似给出正交关系:

$$\int \phi_{\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \begin{cases} \mu(\mathbf{q}) & \mathbf{k} + \mathbf{q} - \mathbf{k}' = 0; \\ 0 & \mathbf{k} + \mathbf{q} - \mathbf{k}' \neq 0. \end{cases} \quad (5)$$

$$\text{此处 } \mu(\mathbf{q}) = \int \phi^*(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (6)$$

于是,微扰后的波函数为

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t) = \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t) + b_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} \phi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(\mathbf{r}, t), \quad (7)$$

$$b_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} = \frac{eu\mu(\mathbf{q})\exp(i\omega t)\exp(\alpha t)}{\varepsilon(\mathbf{k}) - \varepsilon(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - \hbar\omega + i\hbar\alpha} \cdot \exp[-i(\varepsilon(\mathbf{k}) - \varepsilon(\mathbf{k} + \mathbf{q}))t/\hbar]. \quad (8)$$

由于微扰前后波函数的变化, 相应电荷密度的变化为

$$\begin{aligned} \delta\rho(\mathbf{r}, t) &= e \left\{ \sum_{\mathbf{k}} \phi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}, t) \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t) - \sum_{\mathbf{k}} \phi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}, t) \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t) \right\} \\ &\approx e^2 \sum_{\mathbf{k}} \{ a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^* \phi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^*(\mathbf{r}) \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} \phi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \phi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(\mathbf{r}) \}, \end{aligned} \quad (9)$$

$$a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} = u\mu(\mathbf{q})\exp(i\omega t)\exp(\alpha t)/[\varepsilon(\mathbf{k}) - \varepsilon(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - \hbar\omega + i\hbar\alpha], \quad (10)$$

$$\text{记 } \phi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \phi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(\mathbf{r}) = [\phi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^*(\mathbf{r}) \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})]^* = c(\mathbf{q})\exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}), \quad (11)$$

$$c(\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \sum_i \exp[-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)] \phi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i). \quad (12)$$

从而

$$\begin{aligned} \delta\rho(\mathbf{r}, t) &= e^2 u \sum_{\mathbf{k}} \left\{ \frac{c^*(\mathbf{q}) \mu^*(\mathbf{q}) \exp(-i\omega t) \exp(\alpha t)}{\varepsilon(\mathbf{k}) - \varepsilon(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - \hbar\omega - i\hbar\alpha} \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \right. \\ &\quad \left. + \frac{c(\mathbf{q}) \mu(\mathbf{q}) \exp(i\omega t) \exp(\alpha t)}{\varepsilon(\mathbf{k}) - \varepsilon(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - \hbar\omega + i\hbar\alpha} \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \right\} \end{aligned} \quad (13)$$

为了给出实微扰, 必须添加上(3)式的复共扼项

$$\delta u^*(\mathbf{r}, t) = u \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \exp(-i\omega t) \exp(\alpha t). \quad (14)$$

相应地, (13)式应改写为

$$\begin{aligned} \delta\rho &= \delta\rho(\mathbf{r}, t) + \delta\rho^*(\mathbf{r}, t) = e^2 \sum_{\mathbf{k}} \left\{ \left[\frac{1}{\varepsilon(\mathbf{k}) - \varepsilon(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - \hbar\omega + i\hbar\alpha} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{1}{\varepsilon(\mathbf{k}) - \varepsilon(\mathbf{k} - \mathbf{q}) + \hbar\omega - i\hbar\alpha} \right] u c(\mathbf{q}) \mu(\mathbf{q}) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \exp(i\omega t) \right. \\ &\quad \left. \cdot \exp(\alpha t) + \text{c.c.} \right\}. \end{aligned} \quad (15)$$

此处求和仅对被电子所占据态进行。为了让求和包括所有的态(占据态和未占据态), 可以在上式中引入一权重因子, 即占据数几率 $f(\mathbf{k})$ 而得到

$$\begin{aligned} \delta\rho &= e^2 \sum_{\mathbf{k}} \left\{ \left[\frac{f(\mathbf{k})}{\varepsilon(\mathbf{k}) - \varepsilon(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - \hbar\omega + i\hbar\alpha} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{f(\mathbf{k})}{\varepsilon(\mathbf{k}) - \varepsilon(\mathbf{k} - \mathbf{q}) + \hbar\omega - i\hbar\alpha} \right] u c(\mathbf{q}) \mu(\mathbf{q}) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \exp(i\omega t) \exp(\alpha t) + \text{c.c.} \right\} \\ &= e^2 \sum_{\mathbf{k}} \frac{f(\mathbf{k}) - f(\mathbf{k} + \mathbf{q})}{\varepsilon(\mathbf{k}) - \varepsilon(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - \hbar\omega + i\hbar\alpha} u c(\mathbf{q}) \mu(\mathbf{q}) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \exp(i\omega t) \exp(\alpha t) + \text{c.c.} \end{aligned} \quad (16)$$

这一电荷分布将产生一个势 $\delta\phi(\mathbf{r}, t)$, 满足 Poisson 方程

$$\nabla^2(\delta\phi) = -4\pi\delta\rho. \quad (17)$$

一般说来,求解上述方程是很复杂的. 为了得到它的近似解,可作如下假设: 首先我们研究的是静电场行为,即 $\omega = 0$, 由(16)式知,此时只有那些小角动量转移的过程才起主要作用,从而 $\mathbf{q} \sim 0$. 于是,由(6)和(11)式得

$$\mu(\mathbf{q}) \sim \mu(0) = 1, \quad (18)$$

$$c(\mathbf{q}) \sim c(0) = \phi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r})\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (19)$$

其次,由上式可以看出 $c(0)$ 表示一个未受微扰的电子出现在 $\mathbf{r}$ 处的几率. 由于有机分子中可移动电子可以看作是相对自由的,我们假设它为一常数 $C (\leq 1)$. 显然, 对于真正的自由电子, $C = 1$. 我们可以认为这个量反映了该系统接近自由电子气的程度. 利用上述假设,(17)式的解即为

$$\delta\phi(\mathbf{r}, t) = \phi \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \exp(i\omega t) \exp(\alpha t) + \text{c.c.} \quad (20)$$

$$\phi = \frac{4\pi e^2 C}{q^2} u \sum_{\mathbf{k}} \frac{f(\mathbf{k}) - f(\mathbf{k} + \mathbf{q})}{\varepsilon(\mathbf{k}) - \varepsilon(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - \hbar\omega + i\hbar\alpha}. \quad (21)$$

可以看出: 某一外加势 $\delta V(\mathbf{r}, t)$ 引起电荷的重新排列,产生某一微扰 $\delta u(\mathbf{r}, t)$, 而这一微扰又给出一新的电荷分布,导致一新的势场 $\delta\phi(\mathbf{r}, t)$. 由于这一过程是自洽的, 应有

$$\delta u(\mathbf{r}, t) = \delta V(\mathbf{r}, t) + \delta\phi(\mathbf{r}, t). \quad (22)$$

从而

$$u = V/\varepsilon, \quad (23)$$

$$\varepsilon = 1 + \frac{4\pi e^2 C}{q^2} \sum_{\mathbf{k}} \frac{f(\mathbf{k}) - f(\mathbf{k} + \mathbf{q})}{\varepsilon(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - \varepsilon(\mathbf{k})}, \quad (24)$$

此时已令 $\omega = 0$, $\alpha = 0$. 利用

$$\varepsilon(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - \varepsilon(\mathbf{k}) \sim \mathbf{q} \cdot \nabla \varepsilon(\mathbf{k}), \quad (25)$$

$$f(\mathbf{k}) - f(\mathbf{k} + \mathbf{q}) \sim -\mathbf{q} \cdot \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \nabla \varepsilon(\mathbf{k}), \quad (26)$$

并取 $f(\mathbf{k})$ 为 Fermi-Dirac 函数,得到

$$\begin{aligned} \varepsilon &= 1 + \frac{4\pi e^2 C}{q^2} \int \frac{\mathbf{q} \cdot \nabla \varepsilon(\mathbf{k})}{\mathbf{q} \cdot \nabla \varepsilon(\mathbf{k})} \left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right) d\mathbf{k} \\ &= 1 + \frac{4\pi e^2 C}{q^2} \int \left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right) \rho(\varepsilon) d\varepsilon = 1 + \frac{\lambda^2}{q^2}. \end{aligned} \quad (27)$$

此处

$$\lambda^2 = 4\pi e^2 C \rho(\varepsilon_F). \quad (28)$$

$\rho(\varepsilon_F)$ 为 Fermi 能级处的态密度. 上述推导中我们考虑了 $-\partial f/\partial \varepsilon$ 实际上是一 δ 函数. 众所周知,在动量空间中, Coulomb 势的形式为

$$V = V(q) = 4\pi e^2/q^2. \quad (29)$$

由(23)和(28)式,有

$$u = u(q) = \frac{4\pi e^2}{\lambda^2 + q^2}. \quad (30)$$

变换回坐标空间,便得到熟知的屏蔽 Coulomb 势的表示式

$$u(r) = \frac{e}{r} \exp(-\lambda r). \quad (31)$$

其屏蔽长度为 $1/\lambda$ 。值得注意的是, (28) 式对于自由电子气仍然成立。此时 $C = 1$,

$$\rho(\varepsilon_F) = 3n/2\varepsilon_F,$$

(28) 式变成

$$\lambda^2 = \frac{4me^2}{\hbar^2} \left(\frac{3n}{\pi} \right)^{1/3}. \quad (32)$$

再次给出 Thomas-Fermi 屏蔽长度。

至此我们得到有机分子中可移动电子间的 Coulomb 场仍然或多或少是屏蔽的, 其屏蔽长度的平方与 Fermi 能级处的态密度成反比。一般, 有机分子中屏蔽作用比自由电子气的情形要小, 其修正系数由有机分子中可移动电子接近真正自由电子的程度所决定。

三、Peierls 畸变与键长交替

Little 有机超导模型中, 干链分子设想由聚乙炔组成, 但这种材料相对于 Peierls 畸变是不稳定的, 它将产生键长交替的变化, 这不利于有机分子中超导态的实现。于是人们转向寻求新的可能的聚合物。从石墨和苯这类具有相等键长的芳香结构分子的稳定性中得到启发, 开始了对从聚乙炔到石墨层整个序列的研究。其中最简单的成员是聚苯 (Polyacene), 可以看作由两个聚乙炔链耦合而成。一些作者指出^[6,7], 对于聚苯, Peierls 畸变似乎不会发生。不过出现在 Brillouin 边界处的最高占据带和最低非占据带的简并性可能只是由于仅考虑最近邻相互作用才偶然发生的。如果包含更远一些邻域的相互作用, 那么简并将消除。为此, 我们考虑下一个简单的成员, 即聚二苯。它可以看作由三个聚乙炔链耦合而成。下面我们利用与文献[3]和文献[6]类似的方法来确定它的基态结构。

我们考虑一个一般的结构, 即三个链上的键为长短交替型, 长键长 r_1 , 短键长 r_2 , 耦合键长 r_3 , 那么相应的共振积分为 β_1, β_2 和 β_3 ($\beta_2 \leq \beta_1 < 0, \beta_3 < 0$)。于是 π 电子的轨道能量 ε 满足下列久期方程:

$$\begin{aligned} \varepsilon^6 - (3|\delta|^2 + 2\beta_3)\varepsilon^4 + (3|\delta|^4 + 2|\delta|^2\beta_3 + \beta_3^2)\varepsilon^2 - |\delta|^6 &= 0, \\ |\delta|^2 &= \beta_1^2 + \beta_2^2 + 2\beta_1\beta_2 \cos \theta. \end{aligned} \quad (33)$$

其解按大小顺序为

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= - \left[\frac{2}{3} q \cos \frac{\alpha}{3} + \frac{3|\delta|^2 + 2\beta_3^2}{3} \right]^{1/2}, \\ \varepsilon_2 &= - \left[\frac{2}{3} q \cos \frac{\alpha - 2\pi}{3} + \frac{3|\delta|^2 + 2\beta_3^2}{3} \right]^{1/2}, \\ \varepsilon_3 &= - \left[\frac{2}{3} q \cos \frac{\alpha + 2\pi}{3} + \frac{3|\delta|^2 + 2\beta_3^2}{3} \right]^{1/2}, \\ \varepsilon_4 &= -\varepsilon_3, \quad \varepsilon_5 = -\varepsilon_2, \quad \varepsilon_6 = -\varepsilon_1. \end{aligned} \quad (34)$$

其中

$$q = [6|\delta|^2\beta_3^2 + \beta_3^4]^{1/2},$$

$$\cos \alpha = \frac{(9|\delta|^2 - 2\beta_3^2)\beta_3^4}{2q^3}. \quad (35)$$

对于基态,所有 π 电子的能量应为(当单位胞数 N 充分大时,我们用积分来代替求和)

$$E_\pi = -\frac{N}{\sqrt{3}\pi} \sum_{i=0,\pm 1} \int_0^{2\pi} \left\{ 3(\beta_1^2 + \beta_2^2 + 2\beta_1\beta_2 \cos \theta) + 2\beta_3^2 \right. \\ \left. - 2\beta_3[6(\beta_1^2 + \beta_2^2 + 2\beta_1\beta_2 \cos \theta) + \beta_3^2]^{1/2} \cos \frac{\alpha + 2\pi i}{3} \right\} d\theta. \quad (36)$$

对于任意平衡的“对称”组态,此时 $r_1 = r_2$, $\beta_1 = \beta_2$ (严格地说,这种对称是滑移平面对称). 为了求出此平衡态的键长 r_1 , r_3 , 我们采用与 Salem 和 Longuet-Higgins 在研究聚乙炔和聚苯分子时所作的同样的假设^[3,6],即达到平衡态时有

$$r_i = 1.50 - 0.15p_i,$$

$$\beta_i = -B \exp(-r_i/a). \quad (37)$$

此处 $a = 0.3106 \text{ \AA}$, p_i 为可移键级. 那么由上式得

$$p_1 - p_3 = \frac{0.3106}{0.15} \ln \lambda. \quad (38)$$

另一方面,按定义有

$$p_1 = p_2 = \frac{1}{6N} \frac{\partial E_\pi}{\partial \beta_1} = \sum_{i=0,\pm 1} \int_0^{2\pi} I_1(i, \lambda, \theta) d\theta$$

$$= \frac{1}{12\sqrt{3}\pi} \sum_{i=0,\pm 1} \int_0^{2\pi} [6\lambda(1 + \cos \theta) + 12\lambda(1 + \cos \theta) \\ \cdot \cos \frac{\alpha + 2\pi i}{3} / u + 2u f_1(i)] / S(i) d\theta$$

$$p_3 = \frac{1}{4N} \frac{\partial E_\pi}{\partial \beta_3} = \sum_{i=0,\pm 1} \int_0^{2\pi} I_3(i, \lambda, \theta) d\theta$$

$$= \frac{1}{4\sqrt{3}\pi} \sum_{i=0,\pm 1} \int_0^{2\pi} \left\{ 2 + 2[1 + 6\lambda^2(1 + \cos \theta)] \right. \\ \left. \cdot \cos \frac{\alpha + 2\pi i}{3} / u + u f_3(i) \right\} / S(i) d\theta. \quad (39)$$

此处 $u = 1 + 12\lambda^2(1 + \cos \theta)$, $\lambda = \beta_1/\beta_3$,

$$f_1(i) = \beta_3 \frac{\partial \cos \frac{\alpha + 2\pi i}{3}}{\partial \beta_1} = \left\{ 9\lambda(1 + \cos \theta)[1 - 2\lambda^2(1 + \cos \theta)] \right. \\ \left. \cdot \sin \frac{\alpha + 2\pi i}{3} \right\} / W,$$

$$f_3(i) = \beta_3 \frac{\partial \cos \frac{\alpha + 2\pi i}{3}}{\partial \beta_3} = - \left\{ 18\lambda^2(1 + \cos \theta)[1 - 2\lambda^2(1 + \cos \theta)] \right.$$

$$\cdot \sin \frac{\alpha + 2\pi i}{3} \Big\} / W,$$

$$S(i) = \left[6\lambda^2(1 + \cos\theta) + 2 + 2u \cos \frac{\alpha + 2\pi i}{3} \right]^{1/2} \quad (i = 0, \pm 1),$$

$$W = [1 + 12\lambda^2(1 + \cos\theta)] \{ [1 + 12\lambda^2(1 + \cos\theta)]^3 - [1 - 9\lambda^2(1 + \cos\theta)]^2 \}^{1/2}. \quad (40)$$

$$\text{从而 } p_1 - p_3 = \sum_{i=0, \pm 1} \int_0^{2\pi} [I_1(i, \lambda, \theta) - I_3(i, \lambda, \theta)] d\theta. \quad (41)$$

利用(38)和(41)式绘出 $p_1 - p_3$ 对 λ 的两条曲线, 给出交点 $\lambda = \beta_1/\beta_3 = 1.066$. 相应的可移键级由(39)式得

$$p_1 = p_2 = 0.5789, \quad p_3 = 0.4446. \quad (42)$$

把上面结果代入(37)式, 便求得平衡态的键长为

$$r_1 = r_2 = 1.4132 \text{ \AA}, \quad r_3 = 1.4333 \text{ \AA}. \quad (43)$$

为了研究这一平衡态的稳定性, 我们考虑一微小形变, 在此形变中三个链中的键长交替伸长和缩短, 即

$$\beta_1 = \beta_0 \exp(-x), \quad \beta_2 = \beta_0 \exp(x), \quad (44)$$

此处

$$\beta_0 = -B \exp(-r_1/a) = -B \exp(-r_2/a)$$

$$\Delta r = \pm ax. \quad (45)$$

Δr 为三个链中键的长度变化. 如果平衡态为稳定态, 那么

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial x^2} \right)_0 = \left(\frac{\partial^2 E_\sigma}{\partial x^2} \right)_0 + \left(\frac{\partial^2 E_\pi}{\partial x^2} \right)_0 \quad (46)$$

必须大于零. 式中 E_σ 为 σ 电子部分的能量, E 为电子总能量. 对于平衡态, 我们知道

$$\left(\frac{\partial E}{\partial x} \right)_0 = \left(\frac{\partial E_\sigma}{\partial x} \right)_0 + \left(\frac{\partial E_\pi}{\partial x} \right)_0 = 0, \quad (47)$$

即^[6]

$$\frac{df}{dr} + 2p \frac{d\beta}{dr} = 0. \quad (48)$$

由(37)式, 有

$$\frac{df}{dr} = \frac{2\beta}{a} \frac{1.50 - r}{0.15}, \quad (49)$$

于是

$$\left(\frac{\partial^2 E_\sigma}{\partial x^2} \right)_0 = 6Na^2 \left(\frac{d^2 f}{dr^2} \right)_{r=r_1=r_2} = -12N\beta_0 \left(\frac{a}{0.15} + p_0 \right). \quad (50)$$

利用(36)和(44)两式, 得

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 E_\pi}{\partial x^2} \right)_0 &= \frac{2N}{\sqrt{3}\pi} \beta_0 \sum_{i=0, \pm 1} \int_0^{2\pi} k(i, \lambda, \theta) d\theta \\ &= \frac{2N}{\sqrt{3}\pi} \beta_0 \sum_{i=0, \pm 1} \int_0^{2\pi} \left[6\lambda^2 + 12\lambda^2 \cos \frac{\alpha + 2\pi i}{3} / u \right. \\ &\quad \left. + ug(i) \right] / [\lambda S(i)] d\theta. \end{aligned} \quad (51)$$

此处

$$g(i) = \left(\frac{\partial \cos \frac{\alpha + 2\pi i}{3}}{\partial x} \right) / \sinh 2x \Big|_0$$

$$= \left\{ 6\lambda [1 - 2\lambda^2(1 + \cos\theta)] \sin \frac{\alpha + 2\pi i}{3} \right\} / Q \quad (i = 0, \pm 1).$$

$$Q = u^2 [6(1 + \cos\theta) + 39\lambda^2(1 + \cos\theta)^2 + 192\lambda^4(1 + \cos\theta)^3]^{1/2}. \quad (52)$$

u 和 $S(i)$ 已由(40)式给出. 因此

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial x^2} \right)_0 = -12N\beta_0 \left[\frac{a}{0.15} + p_0 - \frac{1}{6\sqrt{3}\pi} \cdot \sum_{i=0, \pm 1} \int_0^{2\pi} k(i, \lambda, \theta) d\theta \right]. \quad (53)$$

此处 $p_0 = 0.5789$, $\lambda = 1.066$. 计算给出

$$\frac{1}{6\sqrt{3}\pi} \sum_{i=0, \pm 1} \int_0^{2\pi} k(i, \lambda, \theta) d\theta = 1.4878. \quad (54)$$

由于 $\beta_0 < 0$, 我们发现

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial x^2} \right)_0 > 0. \quad (55)$$

这表明这一平衡态是稳定的.

至此我们利用简单分子轨道理论证明了对聚二苯一个具有滑移平面对称的平衡态是一稳定基态. 这一稳定组态具有金属型能带结构. 在这一组态中, 所有三个链中的键长均为 $1.413 \text{ \AA}$, 而耦合此三个链的键的长度均为 $1.433 \text{ \AA}$. 这意味着聚二苯同样不会发生键长交替现象, 没有 Peierls 不稳定性. 这一结论与文献[8]基本一致, 不过那里采用的是—维紧束缚近似 SCF-MO 方法. 值得注意的是, 与聚苯分子不同, 聚二苯基态所具有的这种无能隙的能带结构起源于它本身的滑移平面对称性, 因此总是存在而并非偶然的^[9].

四、讨 论

上面已经证明, 在有机分子中由于可移动电子的存在, Coulomb 场在一定程度上被屏蔽是必然将发生的, 并且其屏蔽长度的平方与 Fermi 能级处的态密度 $\rho(\epsilon_F)$ 成反比. 因此, 具有较大 $\rho(\epsilon_F)$ 的有机分子, 由于存在较大屏蔽, 当引入适当的易极化的替代物时, 就容易使其有效作用为吸引, 而在其它条件满足时, 便有可能变成超导体. 从这个意义上说来, 寻找在 Fermi 能级处具有较大态密度的有机材料, 也许是实现 Little 有机超导设想的关键. 另外, 我们也表明, 对于聚二苯这类分子不会发生由于 Peierls 畸变所导致的键长交替, 从而它的稳定组态具有金属型能带结构. 同时我们还可以证明, 对于聚二苯的稳定组态, $\rho(\epsilon_F)$ 也是相当大的. 事实上, 由(34)式, 有

$$\epsilon(\theta) = \pm \frac{\beta_3}{\sqrt{3}} \left\{ 6\lambda^2(1 + \cos\theta) + 2 + 2[1 + 12\lambda^2(1$$

$$+ \cos \theta)]^{1/2} \cos \frac{\alpha + 2\pi}{3} \}^{1/2}. \quad (56)$$

此处正、负号分别对应最高占据带和最低非占据带, 进而

$$\begin{aligned} \frac{\partial \varepsilon(\theta)}{\partial \theta} &= \mp \frac{\beta_3}{\sqrt{3}} \sin \theta \\ &\cdot \frac{3\lambda^2 + 6\lambda^2 \cos \frac{\alpha + 2\pi}{3} / \mu - \nu - \frac{\partial \cos \frac{\alpha + 2\pi}{3}}{\partial \theta} / \sin \theta}{\left[6\lambda^2(1 + \cos \theta) + 2 + 2\mu \cos \frac{\alpha + 2\pi}{3} \right]^{1/2}} \\ &\stackrel{\theta \rightarrow \pi}{\approx} \mp \sqrt{3} \lambda^2 \beta_3 \sin \theta \frac{48\lambda^2(1 + \cos \theta)(1 + \dots)}{1 - \frac{21}{4} \lambda^2(1 + \cos \theta)} \rightarrow 0. \end{aligned} \quad (57)$$

此处利用了渐近式:

$$\frac{\pi - \alpha}{\sqrt{6}} \approx 3\lambda(1 + \cos \theta)^{1/2} - \frac{69}{4} \lambda^3(1 + \cos \theta)^{3/2} + \dots \quad (|1 + \cos \theta| \ll 1) \quad (58)$$

以及三角函数的 Taylor 展开式. 于是

$$\rho(\varepsilon_F) \propto 1 / \left(\frac{\partial \varepsilon(\theta)}{\partial \theta} \right)_{\theta=\pi} \rightarrow \infty. \quad (59)$$

当然, 由于聚二苯并不是一个严格的一维系统, $\rho(\varepsilon_F)$ 不可能真正是无限大, 而只是充分大. 不过, 根据刚才所述的理由, 这种充分大的 $\rho(\varepsilon_F)$ 似乎使聚二苯可能成为有机超导体的有希望的材料. Kimura 等人曾指出^[10], 如果在聚苯分子中引入某种适当的杂质, 人们似乎有可能发现超导相. 如果这点正确, 那么聚二苯也许应该是合适的材料.

本文证明了有机分子中的 Coulomb 场仍然是或多或少屏蔽的, 尽管比自由电子气的情形小, 但如果选择在 Fermi 能级处具有较大态密度的某些有机分子作材料, 那么在引入适当的易极化的替代物时, 也许很有可能使其有效相互作用成为吸引而实现 Little 所设想的有机超导. 本文还指出了在某些有机分子中, 象聚二苯等 Peierls 畸变很可能不会发生. 另外还有两个方面的问题, 一个是关于低维涨落的. 这确是一个困扰低维超导体的一般问题. 不过在实际上, 任何低维物体都并非严格低维的, 因此超导态所要求的长程有序仍然应该存在. 粗略地考虑其影响, 可以认为它将降低超导的转变温度, 但对于高温有机超导体, 由于其转变温度预计在常温或更高一些温度上, 似乎这并不会影响它诱人的前景. 最后一个问题与有机材料的合成有关, 这有待于更专门的研究.

作者衷心感谢美国 Florida 大学 H.J. Monkhorst 教授所给予的帮助和建议.

- [1] W. A. Little, *Phys. Rev.*, **A134** (1964), 1415.
- [2] V. L. Ginzburg, *Sov. Phys. Usp.*, **13**(1970), 335.
- [3] H. C. Longuet-Higgins and L. Salem, *Proc. Roy. Soc.* **A251**(1959), 172.
- [4] K. F. G. Paulus, *Mol. Phys.*, **10**(1966), 381.

- [5] J. Yoshida, K. Nishikawa and S. Aono, *Proc. Theor. Phys.*, **50**(1973), 830.
- [6] L. Salem and H. C. Longuet-Higgins, *Proc. Roy. Soc.*, **A255**(1960), 435.
- [7] S. Kivelson and O. L. Chapman, *Phys. Rev.*, **B28**(1983), 7236.
- [8] T. Yamabe, K. Tanaka, K. Ohzeki and S. Yata, *Solid State Commun.*, **44**(1982), 823.
- [9] D. E. Parry and J. M. Thomas, *J. Phys. C*, **8**(1975), L45.
- [10] M. Kimura, H. Kauabe, K. Nishikawa and S. Aono, *J. Chem. Phys.*, **85**(1986), 3090.

THE POSSIBILITY OF THE EXISTENCE OF ORGANIC SUPERCONDUCTIVITY

HU CHENG-ZHENG

Department of Physics, Wuhan University, Wuhan, 430072

(Received 9 April 1990)

ABSTRACT

In this article, we discuss two important problems about possible superconductivity in organic molecules. One problem concerns the instability of an one-dimensional metal (Peierls distortion). The other is associated with screening of the Coulomb interaction between electrons in organic molecules. First, using Bloch function to describe electronic states, we have shown that some screening of the Coulomb field in organic molecules must occur. The square of screening length is inversely proportional to the density of states at the Fermi level. Next, we have found that for polyacene the regular structure is stable with respect to the Peierls distortion, and that bond alternation does not happen. Moreover, polyacene has large density of states at the Fermi level, which makes the effective interaction attractive, and the presence of polarizable substituents superconductivity will be possible if other requirements are met.

PACC: 7490