

电 子 关 联 和 孤 子*

解 士 杰 梅 良 模

山东大学物理系, 济南, 250100

孙 鑫

复旦大学物理系, 上海, 200433; 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

1990 年 8 月 31 日收到

聚乙炔中的电子关联和孤子可用相关基函数方法 (CBF) 来研究, 通过考虑完全的电子-电子相互作用, 得到含有单个电荷的奇数原子链的稳定位形为孤子的结论. 随着电子-电子相互作用强度 U 和相互作用程 a/β 的增加, 孤子定域性加强, 产生能降低, 因此, 即使计入电子-电子相互作用, 孤子仍然是导电聚合物中的主要载流子.

PACC: 7190; 7870D

自从 1977 年第一例导电高分子聚合物聚乙炔合成以来, 低维凝聚态物理的研究引起了人们的极大兴趣, 并在一些方面取得了新的突破. 基于单电子的紧束缚模型, 一维导电聚合物中发展了 SSH 模型^[1], TLM 模型^[2]等, 得到了孤子载流子的崭新物理概念, 并在实验中得到了证实, 孤子是晶格缺陷的非线性定域元激发, 其作为聚合物中载流子的先决条件为

$$\text{孤子产生能 } \varepsilon_s < \text{电子(空穴)激发能 } \Delta. \quad (1)$$

Su 等人^[3]在对一维聚乙炔的研究中提出 SSH 模型, 算出 $\varepsilon_s = (2/\pi)\Delta < \Delta$, 使得孤子理论成立.

但是, SSH 理论只考虑电子-晶格相互作用, 完全忽略电子-电子相互作用, 许多实验如负自旋密度^[4]中性孤子的吸收光谱^[5]等, 都说明电子-电子相互作用十分重要, 对孤子的各种基本特性都有很大的影响, 因此提出一个重要的问题, 电子-电子相互作用使孤子的产生能增加还是减少? 其定域性增强还是减弱?

一旦考虑电子-电子相互作用, 就变成量子多体问题, 再加上孤子是非线性元激发, 因而这是一个复杂的理论课题, 为了使问题简化, 目前国际上都选用流行的 Hubbard 模型^[6]来描述电子-电子相互作用, 一方面该模型比较简单, 易于理论计算; 另一方面, 该模型在凝聚态物理中取得很大成功, 于是也用来研究电子相互作用对孤子的影响.

Campbell, Hirsch 等小组用 Monte Carlo 方法求得的结果表明^[6], 电子相互作用使 ε_s 减小, 因而使孤子激发态更易形成, 但是 Kuprievich 和 Grabowski 等小组用 APSG 理论和微扰论求得的结果表明^[7], 电子相互作用使 ε_s 增加, 可以破坏判据(1)式. 这些分

* 国家自然科学基金和国家 863 高技术项目资助的课题.

歧的结果不但引起了理论方法的争论,而且牵动了孤子理论的物理基础,必须加以澄清.正如 Wu 等人^[8]在对聚合物二聚化的研究中指出的那样,本文认为,分歧的根源不在于计算方法的不同,而在于对电子-电子相互作用的片面描述.大家知道,Hubbard 模型在铁磁体、稀土元素及重费密子等体系中能够取得成功的一个共同原因即体系都是狭能带体系,但导电聚合物是宽能带体系,带宽超过 10eV ^[1],大于电子相互作用强度,故此时 Hubbard 模型就不再完全可靠,再加上各种计算 s_i 的方法作了不同程度的近似,未能完善地考虑电子关联,因而导致相互矛盾的结果.

解决问题的关键首先要改进导电聚合物中电子相互作用的描述,要用正确的相互作用作为理论计算的出发点,才能得到可靠的结果.在导电聚合物中电子之间受到一定的屏蔽(来源于其它分子键上的 π 电子和本键上的 σ 电子),因而一般的电子相互作用包含有两个重要因素,作用强度 U 和作用程 a/β ,应该是屏蔽库仑势

$$V(x_i, x_j) = \frac{U}{[1 + (x_i - x_j)^2/a^2]^{1/2}} \exp(-\beta|x_i - x_j|/a), \quad (2)$$

其中 x_i, x_j 为电子坐标, a 为晶格常数.

从相关基函数出发,在 Krong-Penny 方势阱模型下对包含一个孤子的一维原子链,在周期性边界条件下,研究了电子关联对正电孤子的影响.

格点静态平衡条件为(推导见附录)

$$\phi_{n-1}^0 + 2\phi_n^0 + \phi_{n+1}^0 = (-1)^{n+1} \frac{V_0}{K} [P(x_n^+) - P(x_n^-)], \quad (3)$$

其中 $\phi_n^0 = (-1)^n u_n^0$ 为格点 n 的位移绝对量, $P(x_n^-), P(x_n^+)$ 为第 n 势阱左右两壁上的电荷密度.体系总能量为^[8]

$$\begin{aligned} E\{\phi_n^0\} = & \sum_{occ} \varepsilon_\mu + \frac{1}{2} \int dx_1 \int dx_2 [P(x_1) - n_0] V(x_1, x_2) [P(x_2) - n_0] \\ & + \frac{1}{2} \int dx_1 \int dx_2 P(x_1) P(x_2) V(x_1, x_2) [g(x_1, x_2) - 1] \\ & + \frac{\hbar^2}{8m} \int dx_1 \int dx_2 P(x_1, x_2) (\nabla_1 u_{12})^2 \\ & + \frac{\hbar^2}{8m} \int dx_1 \int dx_2 \int dx_3 P(x_1, x_2, x_3) (\nabla_1 u_{12}) (\nabla_1 u_{13}) \\ & + \frac{1}{2} K \sum_n (\phi_{n+1}^0 + \phi_n^0)^2, \end{aligned} \quad (4)$$

其中 u_{ij} 为二体关联函数^[8], $u_{ij} = -\eta[V(x_i, x_j)]^{1/2}$, η 由变分法得到,在半满带附近,每个原子约有一个电子,密度不会太高,因此二体关联将起主要作用,三体或多体关联可以被忽略.

$P(x_1), P(x_1, x_2)$ 分别为单粒子,二粒子分布函数, $g(x_1; x_2)$ 为二体关联函数,可用 CBF 方法^[9]得到

$$\begin{aligned} P(x_1|\lambda) = & P(x_1|0) \exp \left\{ \int_0^\lambda d\lambda' \int dx_2 u_{12} P(x_1, x_2|\lambda') / P(x_1|\lambda') \right. \\ & \left. + \frac{1}{2} \int_0^\lambda d\lambda' \int dx_2 \int dx_3 [x_3 u_{23} [P(x_1, x_2, x_3|\lambda') / P(x_1|\lambda') - P(x_2, x_3|\lambda')]] \right\}, \end{aligned} \quad (5)$$

$$P(x_1, x_2) = P(x_1)P(x_2)g(x_1, x_2), \quad (6)$$

其中 λ 标志电子相互作用影响的程度。链中存在孤子时, 计算只能在 $L = Na$ 有限的长度下进行, 从对二聚化的计算中发现^[8], 二体关联函数 $g(x_1, x_2)$ 随电子互作用 U, β 的变化不敏感, 因此为简化计算取 $g(x_1, x_2)$ 为平均场数值。

本文在 $N = 41$ 个原子的一维链上对正电孤子 ($N_e = N - 1$) 的情况进行计算, 通过对不同晶格位形的能量变分发现, 即使考虑电子关联效应, 孤子仍是链中的稳定元激发, 但其产生能发生很大变化。

电子-电子相互作用引起的孤子产生能变为

$$\delta\epsilon_s = (E'_s - E'_D) - (E_s - E_D), \quad (7)$$

其中 $E'_s - E'_D$ 为考虑电子互作用时孤子的产生能, E'_D 为二聚化基态能量, $E_s - E_D$ 为没有考虑电子互作用时孤子的产生能。结果如图 1, 图 2 所示, 可看出电子相互作用在聚合物中所起的重要作用 $\delta\epsilon_s < 0$, 说明当计入电子关联后, 孤子产生能降低, 判据(1)式仍然成立。电子互作用强度 U 越大, $\delta\epsilon_s$ 越小, 说明孤子越易产生。而对于电子相互作用屏蔽因数 β 越大, $\delta\epsilon_s$ 变大, 说明短程作用不利于孤子的形成, 但至少在此计算范围内表明 $\beta < 2.5$ 时, 电子关联使孤子产生能降低。因此, 长程的强相互作用对孤子的产生是有利的。对于反式聚乙炔, $U_0 \approx 2t_0$, $\beta \approx 1.7^{[8]}$, 可看出, 电子相互作用有利于该材料中孤子的产生。

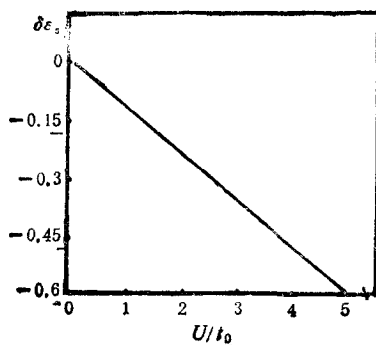


图1 正电孤子产生能的变化与电子互作用强度 U 的关系 $\beta = 1.5$

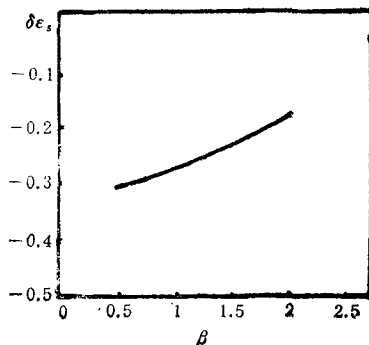


图2 正电孤子产生能的变化与电子互作用屏蔽因数 β 的关系 $U = 2t_0$

总之, 电子-电子相互作用作为影响孤子特性的一个重要物理量, 应当从作用强度 U 和作用程 a/β 两个方面进行综合考察, 而文献[6]和文献[7]只是计入了电子互作用的 Hubbard 形式, 即 $\beta \rightarrow 0$ 时的情况, 加之计算方法采取了各种不同程度的近似, 其结果的不一致性是可以理解的。本文的实空间计算在允许误差范围内是可取的^[8], 结论包含了 Hubbard 模型的特殊情况, 具有较大的普遍性, 且与孤子存在的实验事实相符合, 从而澄清了这方面的争论。

附 录

方势阱模型下格点静态平衡条件

电子在非周期 Krong-Penny 方势阱势场中运动, 其本征能量 ε_μ 及其本征态 φ_μ , 将依赖于阱宽和垒宽, 或将依赖于格点坐标 $\{u_n\}$, 体系总能量

$$E(\{u_n\}) = \sum_{occ} \varepsilon_\mu + \frac{1}{2} K \sum_n (u_{n+1} - u_n)^2 \quad (\text{A.1})$$

将是格点坐标 u_n 的泛函, 稳定状态的必要条件为

$$\delta E(\{u_n\}) / \delta u_n | \{u_n^0\} = 0. \quad (\text{A.2})$$

下面给出(A.2)式的详细表达式.

先设晶格势场 $V(\{u_n\}, x)$ 为一阶可导函数, 当 u_n 偏离其静态位置 u_n^0 时,

$$u_n = u_n^0 + u'_n \quad u'_n \ll u_n^0, \quad (\text{A.3})$$

有

$$\begin{aligned} V(\{u_n\}, x) &= V(\{u_n^0 + u'_n\}, x) \\ &= V(\{u_n^0\}, x) + \sum_n \partial V(\{u_n\}, x) / \partial u_n | \{u_n^0\} u'_n + \dots \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

电子哈密顿量变为

$$\begin{aligned} H(\{u_n\}) &= -\frac{\hbar^2}{2m} d^2/dx^2 + V(\{u_n^0 + u'_n\}, x) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} d^2/dx^2 + V(\{u_n^0\}, x) + \sum_n \frac{\partial V}{\partial u_n} | \{u_n^0\} u'_n + \dots \\ &= H_0 + H', \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

其中 $H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} d^2/dx^2 + V(\{u_n^0\}, x)$ 对应静态电子哈密顿量, H' 为微扰项, 其一阶微扰矩阵元为

$$\begin{aligned} \langle H' \rangle_{\mu\mu} &= \left\langle \phi_\mu^0(x) \left| \sum_n \frac{\partial V}{\partial u_n} \right| \{u_n^0\} u'_n \right| \phi_\mu^0(x) \rangle \\ &= - \left\langle \phi_\mu^0(x) \left| \sum_n \frac{\partial V}{\partial x} \right| \{u_n^0\} \right| \phi_\mu^0(x) \rangle u'_n \\ &= \sum_n a_{n,\mu} u'_n, \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

其中 $a_{n,\mu} = - \left\langle \phi_\mu^0(x) \left| \frac{\partial V}{\partial x} \right| \{u_n^0\} \right| \phi_\mu^0(x) \rangle.$

考虑到格点弹性能, 近似到一级修正后, 系统的静态能量为

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= \sum_{occ} \varepsilon_\mu^0 + \frac{1}{2} K \sum_n (u_{n+1}^0 - u_n^0)^2 \\ &\quad + \sum_{occ} \langle H' \rangle_{\mu\mu} + K \sum_n (-u_{n+1}^0 + 2u_n^0 - u_{n-1}^0) u'_n \\ &= E^0 + \sum_n \left[\sum_{occ} a_{n,\mu} - K(u_{n+1}^0 - 2u_n^0 + u_{n-1}^0) \right] u'_n. \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

由静态平衡条件(A.2)式得

$$\sum_{occ} a_{n,\mu} - K(u_{n+1}^0 - 2u_n^0 + u_{n-1}^0) = 0 \quad (\text{A.8})$$

或

$$u_{n+1}^0 - 2u_n^0 + u_{n-1}^0 = -\frac{1}{K} \sum_{occ} \left\langle \phi_\mu^0(x) \left| \frac{\partial V}{\partial x} \right| \{u_n^0\} \right| \phi_\mu^0(x) \rangle. \quad (\text{A.9})$$

将 Krong-Penny 模型作为可导势场 $V(\{u_n\}, x)$ 的极限情况,

$$V(\{u_n\}, x) = -V_0 H\left(\left\{x - \left(na + u_n - \frac{1}{2}b\right)\right\}\right) + V_0 H\left(\left\{x - \left(na + u_n + \frac{1}{2}b\right)\right\}\right), \quad (\text{A.10})$$

其中 H 函数定义为

$$H(x - X) = \begin{cases} 1 & x > X; \\ 0 & x \leq X, \end{cases} \quad (\text{A.11})$$

a 为晶格常数, b 为势阱宽度.

$$\partial V / \partial x = V_0 \delta\left(\left\{x - \left(na + u_n - \frac{1}{2}b\right)\right\}\right) - V_0 \delta\left(\left\{x - \left(na + u_n + \frac{1}{2}b\right)\right\}\right) \quad (\text{A.12})$$

代入 (A.9) 式得

$$u_{n+1}^0 - 2u_n^0 + u_{n-1}^0 = -(V_0/K) \sum_{occ} [\phi_n^*(x_n^-) \phi_n(x_n^-) - \phi_n(x_n^+) \phi_n(x_n^+)]$$

或

$$\phi_{n+1}^0 + 2\phi_n^0 + \phi_{n-1}^0 = (-1)^{n+1} (V_0/K) [P(x_n^+) - P(x_n^-)], \quad (\text{A.13})$$

即(3)式.

- [1] W. P. Su, J. R. Schrieffer and A. J. Heeger, *Phys. Rev. Lett.*, **42**(1979), 1698; *Phys. Rev.*, **B22**(1980), 2099; **B28**(1983), 1138(E).
- [2] H. Takayama, Y. R. Lin-Liu and K. Maki, *Phys. Rev.*, **B21**(1980), 2388.
- [3] J. Orenstein, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **53**(1984), 86.
- [4] D. K. Campbell, T. DeGrand and S. Mazumdar, *Phys. Rev. Lett.*, **52**(1984), 1717.
- [5] J. Hubbard, *Proc. Roy. Soc. London*, **276A**(1963), 238.
- [6] D. K. Campbell, T. DeGrand and S. Mazumdar, *Synthetic Metals*, **17**(1987), 197; J. E. Hirsch and M. Grabowski, *Phys. Rev. Lett.*, **52**(1984), 1713.
- [7] V. A. Kuprievich, *Phys. Rev.*, **B40**(1989), 3882; M. Grabowski, D. Home, J. Schrieffer, *Phys. Rev.*, **B31**(1985), 7850.
- [8] C. Wu, X. Sun and K. Nasu, *Phys. Rev. Lett.*, **59**(1987), 831.
- [9] C. W. Woo, *Physics of Liquid and Solid Helium*, Chap 5, John. Wiley-Interscience, (1976).

ELECTRON CORRELATION AND SOLITON

XIE SHI-JIE MEI LIANG-MO

Department of Physics, Shandong University, Jinan, 250106

SUN XIN

Department of Physics, Fudan University, Shanghai, 200433;

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

(Received 31 August 1990)

ABSTRACT

The electron correlation and soliton in polyacetylene have been studied with the CBF method. By considering the complete electron-electron interaction, we concluded that the stable static configuration of a PA chain with odd atoms and a single electric charge is a soliton. With the increase of e-e interaction strength U and interaction range a/β , the localization of soliton is enhanced, and the soliton creation energy is reduced, so although the e-e interaction is considered, the conclusion that soliton is main charged carrier in high conducting polymers is still tenable.

PACC: 7190; 7870D