

聚二苯分子中基态结构的稳定性 及各种凝聚相

胡 承 正

武汉大学物理系, 武汉 430072

1991年7月29日收到

本文利用统计物理中量子场论方法分析无限长聚二苯分子 (polyacene) 基态结构的稳定性问题。在无规周相近似 (RPA) 范围内得到各种有序相: 电荷密度波 (CDW)、自旋密度波 (SDW) 及超导相存在的可能性, 指出发生这些相变的条件。从而从理论上表明, 聚二苯分子在适当条件下有可能成为一种有希望的高温超导体。

PACC: 7490; 6490B

一、引 言

自从 Little^[1] 提出一定的有机分子在常温或更高的温度下有可能实现超导以来, 一维周期系统, 例如线性聚合物分子, 在高温有机超导体的研究中一直占据着十分重要的位置, 而共轭碳骨架分子又是这样一类特殊的线性聚合物。按照 Wangbo 等人的建议, 我们把从聚乙炔到石墨层这一系列称做 C_n 聚合物群 (poly- C_n group)。众所周知, 一维金属材料会发生 Peierls 畸变现象。这也是实现 Little 高温有机超导设想的主要困难之一。现在已经知道, 聚乙炔分子 (poly- C_1) 相对于 Peierls 畸变是不稳定的^[2]。不过一些作者指出^[3,4], 对于聚苯 (poly- C_2), Peierls 畸变似乎不会发生。我们利用包含 σ 键压缩能的分子轨道理论证明聚二苯 (poly- C_3) 也不会发生键长交替现象, 没有 Peierls 不稳定性^[5]。另外, 由于粒子间的相互作用, 分子的基态将存在各种有序相及其跃迁。有人证明有限长聚苯分子存在单态和三重态不稳定性^[6,7]。Kivelson 和 Chapman^[4] 指出无限长聚苯分子的凝聚相有可能具有超导性或铁磁性。本文将进一步讨论由于电子-电子相互作用的存在无限长聚二苯分子基态中可能存在的各种凝聚相: 电荷密度波 (CDW)、自旋密度波 (SDW)、超导相及其跃迁。本文利用统计物理中量子场论方法, 在无规周相近似下 (RPA) 表明 CDW, SDW 及超导相存在的可能性, 同时指出各种相变的条件。还发现只要满足适当的条件, 聚二苯分子也许是一种有希望的高温有机超导材料。

二、基 态 结 构

文献 [5] 已经利用包含 σ 键压缩能的分子轨道理论证明无限长聚二苯的一个稳定组

态结构呈现滑移平面对称。在此基态中,所有三个子键中的键长都相等,但稍短于耦合这些子键的键的长度。 π 电子轨道分属于 6 个能级,按顺序为

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

其中

$$\begin{aligned} |\delta|^2 &= 2\lambda^2\beta^2(1 + \cos\theta), \quad q = [6|\delta|^2 + \beta^2]^{1/2}\beta, \\ \cos\alpha &= \frac{(9|\delta|^2 - 2\beta^2)\beta^4}{2q^3}, \end{aligned} \quad (2)$$

$\beta (< 0)$ 为耦合键间的共振积分; $\lambda = 1.066$; $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$ 为占据带; $\varepsilon_4, \varepsilon_5, \varepsilon_6$ 为非占据带。由于基态结构具有滑移平面对称性,这 6 个带在 Brillouin 区边界处是双重简并的,因此具有金属型能带结构。并且进而可以求得,对最高占据带 ($\varepsilon^v = \varepsilon_3$) 和最低非占据带 ($\varepsilon^c = \varepsilon_4$) 在靠近 Brillouin 区边界处下式成立:

$$\varepsilon^v = -\varepsilon^c = -bq^3, \quad (3)$$

其中

$$b = \lambda^3|\beta|, \quad q = \pi - \theta. \quad (4)$$

推导中利用了渐近式

$$\begin{aligned} \frac{\pi - \alpha}{\sqrt{6}} &\approx 3\lambda(1 + \cos\theta)^{1/2} - \frac{69}{4}\lambda^3(1 + \cos\theta)^{3/2} \\ &+ \frac{20481}{160}\lambda^5(1 + \cos\theta)^{5/2} + \dots, \quad (|1 + \cos\theta| \ll 1). \end{aligned} \quad (5)$$

由于分子轨道理论的局限性,以上结论的推导中都没有明显地包括电子间的相互作用。不过,它可以作为本文讨论的出发点。下面,将利用量子场论的基本原理,考虑到电子-电子相互作用的存在来研究上述基态结构的稳定性及各种有序相的可能性,并给出相变的条件。

三、各种有序相

从通常的量子场理论^[9]可以知道,顶角部分的发散性隐含着—个电子系统基态的不稳定性。为此,先考虑来自图 1 所示的环形图的贡献。电子间的相互作用可以选择为文献 [9] 所给出的形式。不过,更为细致些最好稍作修改为

$$\begin{aligned} \Gamma_{\alpha\beta\gamma\delta}^{vvvv} &= \Gamma_{\alpha\beta\gamma\delta}^{cccc} = g_1(\delta_{\alpha\delta}\delta_{\beta\gamma} - \delta_{\alpha\gamma}\delta_{\beta\delta}), \\ \Gamma_{\alpha\beta\gamma\delta}^{vvcc} &= \Gamma_{\alpha\beta\gamma\delta}^{ccvv} = g_2(\delta_{\alpha\delta}\delta_{\beta\gamma} - \delta_{\alpha\gamma}\delta_{\beta\delta}), \\ \Gamma_{\alpha\beta\gamma\delta}^{vcvc} &= \Gamma_{\alpha\beta\gamma\delta}^{cvcv} = g_3\delta_{\alpha\delta}\delta_{\beta\gamma} - g_4\delta_{\alpha\gamma}\delta_{\beta\delta}, \end{aligned} \quad (6)$$

其中 v 表示价带, c 表示导带, $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ 表示电子的自旋。常数 g_i 相应于通常的 Cou-

lomb 相互作用或 Little 所说的有效相互作用。于是立刻可以写出环形图的贡献。

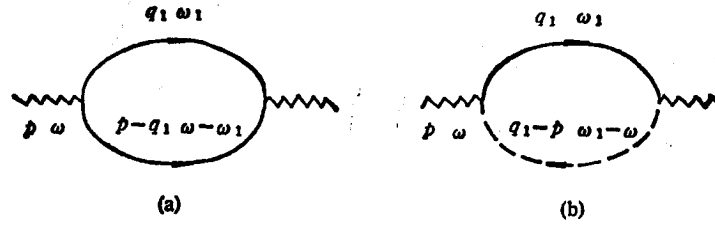


图1 一级环形图的贡献 (a) Cooper 对; (b) 激子对

对 Cooper 对情形

$$\Pi_s(p, \omega) = \frac{T}{2\pi} \sum_{\omega_1} \int dq_1 G_s(q_1, \omega_1) G_s(p - q_1, \omega - \omega_1), \quad (7)$$

其中 $G_s(q, \omega)$ 为温度 Green 函数

$$G_s(q, \omega) = \frac{1}{i\omega - \epsilon_s^v}. \quad (8)$$

对频率求和后

$$\Pi_s(p, \omega) = \int \frac{dq_1}{4\pi} \left(\tanh \frac{\epsilon_1^v}{2T} + \tanh \frac{\epsilon_2^v}{2T} \right) \frac{1}{\epsilon_1^v + \epsilon_2^v - i\omega}, \quad (9)$$

其中已令: $q_2 = p - q_1$, $\omega_2 = \omega - \omega_1$, $\epsilon_1^v = \epsilon_{q_1}^v$, $\epsilon_2^v = \epsilon_{q_2}^v$. 对于本文感兴趣的情形: $p = 0$, $\omega = 0$. 显然, 上式积分的主要贡献来自于 Fermi 面处, 此时由 (3) 式有 $\epsilon_1^v = \epsilon_2^v = -bq_1^2$, (9) 式成为

$$\begin{aligned} \Pi_s &= 2 \int_0^\infty \frac{dq_1}{4\pi} \tanh \frac{\epsilon_1^v}{2T} \frac{1}{\epsilon_1^v} = \frac{1}{6\pi b} \left(\frac{b}{2T} \right)^{2/3} \int_0^\infty dx \frac{\tanh x}{x^{5/3}} \\ &= \frac{1}{4\pi b} \left(\frac{b}{2T} \right)^{2/3} Z, \end{aligned} \quad (10)$$

其中 Z 表示相应的收敛积分

$$Z = \int_0^\infty \frac{dx}{x^{2/3} \cosh^2 x}. \quad (11)$$

对激子对的情形, 类似地有

$$\begin{aligned} \Pi_b(p, \omega) &= \frac{T}{2\pi} \sum_{\omega_1} \int dq_1 G_s(q_1, \omega_1) G_c(q_1 - p, \omega_1 - \omega) \\ &= \int \frac{dq_1}{4\pi} \left(\tanh \frac{\epsilon_2^c}{2T} - \tanh \frac{\epsilon_1^v}{2T} \right) \frac{1}{\epsilon_1^v - \epsilon_2^c - i\omega}, \end{aligned} \quad (12)$$

其中已令: $q_2 = q_1 - p$, $\omega_2 = \omega_1 - \omega$. 当 $\omega = 0$, $p = 0$, 并利用 $\epsilon_1^v = -\epsilon_2^c \approx -bq_1^2$, 得到

$$\Pi_b = -2 \int_0^\infty \frac{dq_1}{4\pi} \frac{1}{\epsilon_1^v} \tanh \frac{\epsilon_1^v}{2T} = -A(T), \quad (13)$$

其中

$$A(T) = \frac{1}{4\pi b} \left(\frac{b}{2T}\right)^{2/3} Z. \quad (14)$$

在外场微扰下, 顶角函数可区分为三种情形(见图 2)。

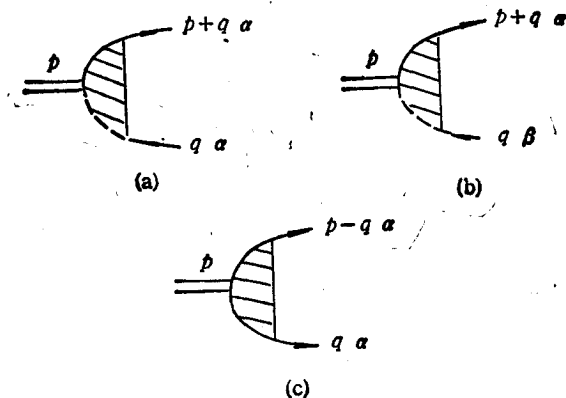


图 2 外部顶角图 (a) 单态激发; (b) 三重态激发; (c) Cooper 对

为了确定这些顶角函数, 将根据 Dyson 方程, 利用无规周相近似来求解(见图 3)。

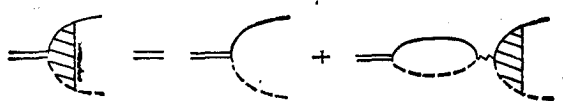


图 3 顶角部分的 Dyson 方程

对于一个产生单态激发的外部微扰, 其顶角部分的一级近似为(见图 4)

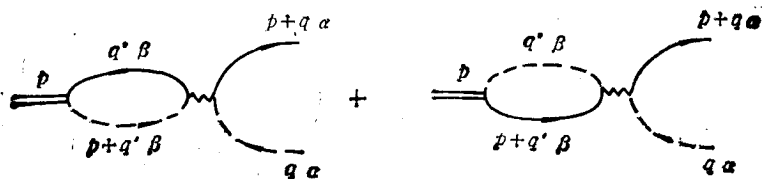


图 4 单态激发下顶角部分的一级贡献

$$\begin{aligned} \phi_1^{(1)} = & \sum_{\alpha\beta} \frac{T}{2\pi} \sum_{\omega'} \int dq' \frac{1}{4} [2\Gamma_{\alpha\beta\beta\alpha}^{v\text{cc}} G_v(q', \omega') G_c(p+q', \omega') \\ & + 2\Gamma_{\alpha\beta\beta\alpha}^{v\text{cc}} G_c(q', \omega') G_v(p+q', \omega')] \\ & - \frac{1}{2} [2g_2(-A(T) + 4(g_3 - 2g_4)(-A(T))) \\ & - (-g_2 - 2g_3 + g_4)A(T)], \end{aligned} \quad (15)$$

其中等号右端方括号内的因子 2 表示拓扑同构的图形个数, 方括号前的 1/4 来自于相互作用势表示式中的因子。推导中已利用 (13) 式及

$$\sum_{\alpha\beta} \Gamma_{\alpha\beta\beta\alpha}^{\text{VVC}} = 2g_2, \quad \sum_{\sigma\beta} \Gamma_{\alpha\beta\beta\alpha}^{\text{VVC}} = 4g_3 - 2g_4. \quad (16)$$

类似地可以得到, 对于一个产生三重态激发的外部激发, 其顶角部分的一级贡献

$$\begin{aligned} \phi_2^{(1)} = & \frac{T}{2\pi} \sum_{\omega'} \int dq' [(\Gamma_{\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow}^{\text{VVC}} - \Gamma_{\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow}^{\text{VVC}})G_v(q', \omega')G_c(p+q', \omega') \\ & + (\Gamma_{\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow}^{\text{VVC}} - \Gamma_{\uparrow\downarrow\downarrow\uparrow}^{\text{VVC}})G_c(q', \omega')G_v(p+q', \omega')] \\ & - (g_2 + g_4)A(T), \end{aligned} \quad (17)$$

其中

$$\begin{aligned} \Gamma_{\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow}^{\text{VVC}} &= 0, \quad \Gamma_{\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow}^{\text{VVC}} = g_2, \\ \Gamma_{\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow}^{\text{VVC}} &= g_3 - g_4, \quad \Gamma_{\uparrow\downarrow\downarrow\uparrow}^{\text{VVC}} = g_3. \end{aligned} \quad (18)$$

对于一个产生 Cooper 对的外部微扰, 其顶角部分的一级贡献

$$\begin{aligned} \phi_3^{(1)} = & \frac{T}{2\pi} \sum_{\omega'} \int dq' \frac{1}{2} [\Gamma_{\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow}^{\text{VVC}}G_v(p-q', \omega')G_v(q', \omega') \\ & + \Gamma_{\uparrow\downarrow\downarrow\uparrow}^{\text{VVC}}G_c(p-q', \omega')G_c(q', \omega')] \\ & - -\frac{1}{2}(g_1 + g_2)A(T). \end{aligned} \quad (19)$$

利用无规周相近似, 可以得到其他高阶近似的贡献. 特别地, 对所有环形图的求和给出

$$\phi_i = 1 + \sigma_i A(T) + [\sigma_i A(T)]^2 + \dots = \frac{1}{1 - \sigma_i A(T)}, \quad (20)$$

其中 单态激发:

$$\sigma_1 = -g_2 - 2g_3 + g_4;$$

三重态激发:

$$\sigma_2 = g_2 + g_4;$$

Cooper 对

$$\sigma_3 = -\frac{1}{2}(g_1 + g_2). \quad (21)$$

显然, 若 $\sigma_i > 0$, 则当温度 $T_c^{(i)}$ 满足 $\sigma_i A(T_c^{(i)}) = 1$ 时, ϕ_i 将是发散的. 这意味着通常的基态不稳定, 将有相移发生. 如果 $\sigma_1 > 0$, 存在 CDW 相; $\sigma_2 > 0$, 存在 SDW 相; $\sigma_3 > 0$, 则存在超导相. 发生这些相变的临界温度

$$T_c^{(i)} = \frac{b}{2} \left(\frac{\sigma_i Z}{4\pi b} \right)^{3/2}. \quad (22)$$

四、讨 论

上面已经利用量子场论的方法分析了无限长聚二苯分子基态结构的稳定性问题. 在无规周相近似的范围内得到各种有序相: CDW, SDW, 超导相都有可能存在, 并指出发生这些相变的条件. 特别再一次看到, 如果引入适当的易极化的替代物使得电子间的有效相互作用为吸引力(即 $g_1, g_2 < 0$), 那么聚二苯分子将有可能成为一种超导材料.

还想指出, 在超导的 BCS 理论中, $T_c \sim \exp(-t/g)$. (22) 式所给出的相变临界温度显然不同于这种指数律形式. 这一差别的来源, 正如文献 [4] 所指出, 在于 Fermi 面处态密度的发散性. 聚二苯分子 Fermi 面处态密度的发散性文献 [5] 已经证明. 对聚

苯分子, 文献 [4] 也得到类似的一个不同于指数律的临界温度表示式

$$T_c \sim t_0(g/t_0)^2.$$

这种幂函数形式的临界温度比传统的 BCS 理论估计的值高得多, 而与 Little 估计的同数量级。不过由于底数一般小于 1, 因此这一模型理论所预言的聚二苯分子实现超导的临界温度比聚苯分子更高。另外, 由于聚二苯分子金属型能带结构来源于内在的滑移平面对称, 这使得聚二苯分子也许应该是更为有希望的高温有机超导体。

当然, 除了电子间的 Coulomb 相互作用以及 Little 所说的有效相互作用外, 电子与格点间还存在相互作用, 即电子-声子相互作用。这一相互作用在 BCS 理论中起着极为重要的作用。不过, 对于 Little 所提出的激子超导模型, 它并非是本质的。基于这一考虑, 本文没有明显地包括它。

- [1] W. A. Little, *Phys. Rev.*, **A134**(1964), 1415.
- [2] H. C. Longuet-Higgins and L. Salem, *Proc. R. Soc.*, **A251**(1959), 172.
- [3] L. Salem and H. C. Longuet-Higgins, *Proc. R. Soc.*, **A255**(1960), 435.
- [4] S. Kivelson and O. L. Chapman, *Phys. Rev.*, **B28**(1983), 7236.
- [5] 胡承正, *物理学报*, **40**(1991), 127.
- [6] J. Cizek and J. Paldus, *J. Chem. Phys.*, **53**(1970), 821.
- [7] M. Baldo, G. Piccitto, R. Pucci and P. Tomasello, *Phys. Lett.*, **A95**(1983), 201.
- [8] A. A. Abrikosov, L. P. Gor'kov and I. E. Dzyaloshinskii, *Methods of Quantum Field Theory in Statistical Physics*, Pergamon, Oxford, (1965), p. 9.
- [9] Y. A. Bychkov, L. P. Gor'kov and I. E. Dzyaloshinskii, *JETP*, **23**(1966), 489.

STABILITY OF GROUND STATE AND CONDENSED PHASES IN INFINITE POLYACENACENE

HU CHENG-ZHENG

Department of Physics, Wuhan University, Wuhan 430072

(Received 29 July 1991)

ABSTRACT

The normal ground state stability of infinite polyacene is investigated by means of the method of quantum field theory in statistical physics. The condensed phases such as charge density wave (CDW), spin density wave (SDW) and superconducting phases are predicted within the random phase approximation (RPA). In particular, we show that there is a possibility that polyacene could be a high temperature superconductor.

PACC: 7490; 6490B