

Hubbard 电子强关联与 site-type 杂质势 对反式聚乙炔电子态的影响

贾 荣 谊 阎 立 根

北京师范大学物理系, 北京 100875

1991 年 10 月 4 日收到; 1992 年 1 月 27 日收到修改稿

本文在苏武沛、Schrieffer 和 Heeger (SSH) 模型的基础上, 分别考虑 site-type 杂质势和 Hubbard 电子强关联的作用, 计算了反式聚乙炔链的电子能谱、本征矢和序参量。结果发现, 杂质势对孤子有较强的钉扎作用, 它破坏了电子能谱对称性, 并使 midgap 态发生移动。这与 Hubbard 电子强关联对孤子能级的影响根本不同。值得指出的是, 只有同时考虑 site-type 杂质势和 Hubbard 相互作用, 才能对聚乙炔的掺杂光吸收实验做出正确的理论解释。

PACC: 7138; 7215N

一、引 言

聚乙炔作为一种低维导电高分子材料, 受到人们的普遍关注^[1,2]。在实验研究和理论分析的基础上, 苏武沛、Schrieffer 和 Heeger 提出了 SSH 模型^[3], 并用它来描述反式聚乙炔中孤子元激发的性质, 进一步的理论工作表明, 聚乙炔链上 π 电子间的强关联对聚乙炔链的二聚化以及孤子元激发都有相当的影响^[4]。近年来聚乙炔的掺杂效应引起了理论界的兴趣, 众所周知, 在 SSH 模型中, 并没有考虑杂质的影响。但聚乙炔中的荷电孤子是通过掺杂或光激发产生的。为了解释聚乙炔的光致吸收和掺杂光吸收光谱实验, 理论上不仅要考虑 Hubbard 电子强关联, 而且必须考虑杂质势的作用。这是处理掺杂聚乙炔的金属-绝缘体转变^[5]、孤子导电机理^[6,7]等问题的基础。

实质上 SSH 模型描述的是理想化的反式聚乙炔链。具体的掺杂聚乙炔样品中将会存在各种缺陷和杂质。在理论分析中, 根据它们对电子态的影响, 可归纳为两类机制^[2,8]: 一类是成键型 (bond-type) 杂质, 它可以改变杂质附近 π 电子的跃迁能。另一类是本文中将要着重处理的格点型 (site-type) 杂质, 它主要表现为改变 π 电子体系的晶格能。它可以模拟随机分布在聚乙炔分子链间隙中的掺杂原子, 这些原子将向聚乙炔分子链提供或是接受电子变成带电杂质离子, 它们的库仑势将影响 π 电子体系的能谱。

本文采用了 Stafström 和 Chao^[9,10] 提出的理论方法。建立自洽的迭代方程, 通过数值计算来分析具有长程库仑势的 site-type 杂质对反式聚乙炔电子态的影响, 并结合 Hubbard 电子强关联解释光谱实验。

二、哈密顿量与自洽迭代方程

掺杂反式聚乙炔哈密顿量可表示为

$$H = H_{SSH} + H_{imp} + H_{int}, \quad (1)$$

其中等式右端第一项为标准的 SSH 哈密顿量^[3],

$$H_{SSH} = - \sum_{n,s} [t_0 + 2(u_n - u_{n+1})](c_{n+1,s}^+ c_{n,s} + c_{n,s}^+ c_{n+1,s}) \\ + \frac{K}{2} \sum_n (u_n - u_{n+1} - C)^2, \quad (2)$$

(1)式中右端第二项代表 site type 杂质势,

$$H_{imp} = \sum_{n,i} V_n c_{n,i}^+ c_{n,i}. \quad (3)$$

若以点电荷模拟杂质离子,则 V_n 可写为^[8]

$$V_n = \pm \sum_i \frac{ke^2}{\epsilon[(n - n_i)^2 a^2 + d^2]^{1/2}}, \quad (4)$$

其中 k 为库仑定律恒量, e 表示电子电荷, ϵ 表示各向同性的静介电常数, n_i 为第 i 个杂质离子所对应的 CH 格点位置, a 为反式聚乙炔链的晶格常数, d 表示杂质离子与 trans-(CH)_x 链的垂直距离, 则 V_n 表示对所有的受主或施主杂质离子与第 n 个格点上 π 电子之间的库仑相互作用势取和. (1) 式等号右端第三项代表 π 电子之间的库仑相互作用, 采用 Hubbard 模型处理^[11]

$$H_{int} = \frac{U}{2} \sum_{n,s} c_{n,s}^+ c_{n,s} c_{n,-s}^+ c_{n,-s} - \frac{U}{2} \sum_{n,s} n_{n,s} n_{n,-s}, \quad (5)$$

其中 U 为电子-电子相互作用强度, $n_{n,s}$ 代表第 n 个 CH 格点上自旋为 s 的电子粒子数算符. 进一步将 Hubbard 相互作用自洽场化, 则(5)式可写为^[11]

$$H_{int} = U \sum_{n,s} \chi_{n,s} c_{n,s}^+ c_{n,s}, \quad (6)$$

其中 $\chi_{n,s}$ 可在数值计算中自洽地确定.

综上所述, 在 Wannier 表象中, 反式聚乙炔分子链 π 电子体系的哈密顿量为

$$H_0 = - \sum_{n,s} [t_0 + \alpha(u_n - u_{n+1})](c_{n+1,s}^+ c_{n,s} + c_{n,s}^+ c_{n+1,s}) \\ + \sum_{n,s} (V_n + U\chi_{n,s}) c_{n,s}^+ c_{n,s}, \quad (7)$$

则电子态本征方程为

$$H_0 Z_i = \epsilon_i Z_{i0}. \quad (8)$$

引入么正变换

$$c_{n,s}^+ = \sum_i Z_i^*(n) a_{i,s}, \quad (9)$$

$$a_{i,s}^+ = \sum_n Z_i^*(n) c_{n,s}. \quad (10)$$

其中 $Z_i^s(n)$ 为第 i 个能级波函数在第 n 个 CH 格点上自旋为 s 的分量. 将上两式代入 (8) 式, H_0 对角化后, 则可得到单电子的本征方程

$$-[\epsilon_0 + \alpha(u_n - u_{n+1})]Z_i^s(n+1) - [\epsilon_0 + \alpha(u_{n-1} - u_n)]Z_i^s(n-1) + \left\{V_n + U \left[\sum_{i' \in \text{(occ)}} Z_i^{s'}(n) Z_{i'}^{s'}(n) \right]\right\} Z_i^s(n) = \epsilon_i^s Z_i^s(n). \quad (11)$$

为了找到对应稳定位形的解只须写出体系总能量的表达式

$$E(\{y_n\}) = - \sum_{n,s} \left\{ \epsilon_0 + \alpha(u_n - u_{n+1}) \sum_{i \in \text{(occ)}} [Z_i^{s*}(n+1) Z_i^s(n) + Z_i^{s*}(n) Z_i^s(n+1)] \right\} + \frac{K}{2} \sum_n (u_n - u_{n+1} - C)^2 + \frac{U}{2} \sum_{n,s} \sum_{i' \in \text{(occ)}} \sum_{i \in \text{(occ)}} |Z_i^{s'}(n)|^2 |Z_i^s(n)|^2 + \sum_{i \in \text{(occ)}} \sum_{n,s} V_n |Z_i^s(n)|^2, \quad (12)$$

其中 $y_n = u_n - u_{n+1}$, 再对 y_n 取变分, 就可得到 y_n 和本征函数 Z_i 所应满足的方程. 将两个方程联立^[12]

$$[\epsilon_i - (V_n - U\chi_n)]Z_i(n) = -[\epsilon_0 + \alpha y_{n-1}]Z_i(n-1) - [\epsilon_0 + \alpha y_n]Z_i(n+1); \quad (13)$$

$$y_n = C + \frac{2\alpha}{K} \sum_{i \in \text{(occ)}} [Z_i^*(n+1)Z_i(n) + Z_i^*(n)Z_i(n+1)], \quad (14)$$

上述方程中未出现自旋指标是因为荷电孤子的能级是自旋简并的. 这组方程是相互耦合的, 可用自洽迭代的方法来求解.

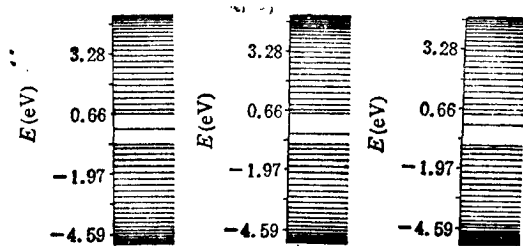
三、数值计算与结果讨论

在数值计算过程中, 采用周期性边条件. 迭代方程 (13), (14) 中各参量的数值为: $\epsilon_0 = 2.5 \text{ eV}$, $\alpha = 4.1 \text{ eV/\AA}$, $K = 21 \text{ eV/\AA}^2$, $U = 4 \text{ eV}$, $\epsilon = 10$, $n_j = 25, 75 (j = 1, 2)$, $a = 1.22 \text{ \AA}$, $d = 2.0 \text{ \AA}$, $N = 100$.

1. 首先分析 site-type 杂质势对 trans-(CH)_x 链电子态的影响. 取 $U = 0$, 分别对

SSH 模型和施主、受主掺杂情况, 计算得到的能谱如图 1 所示. 通过分析对比, 可见 SSH 模型的孤子能级位于禁带中央, 能谱具有对称性, 能隙宽度为 1.35 eV. 而在杂质势作用下, 正电孤子能级将由 midgap 态向导带移动 0.22 eV, 负电孤子能级向价带移动 0.22 eV, 两者电子能谱是反对称的, 因而吸收光谱相同.

为了反映本征矢局域化程度的变化, 计算了 IPR (inverse participation ratio)^[9]



(a) SSH 模型 (b) 施主杂质势作用下
(c) 受主杂质势作用下

图 1 反式聚乙炔链的电子能谱

$$(\text{IPR})_i = \frac{\sum_n |Z_i(n)|^4}{\left[\sum_n |Z_i(n)|^2\right]^2} \quad (i = 50, 51). \quad (15)$$

发现杂质势的存在使孤子能级本征函数局域化程度提高,正如图 2 所表明的。

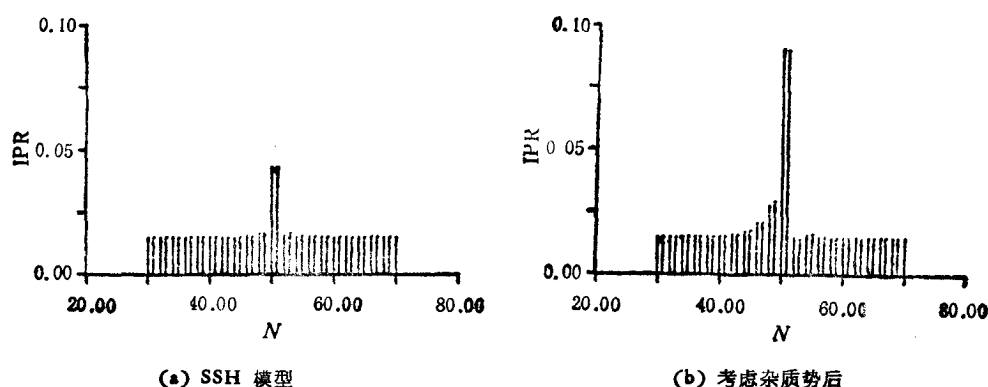


图 2 IPR 随电子能级变化

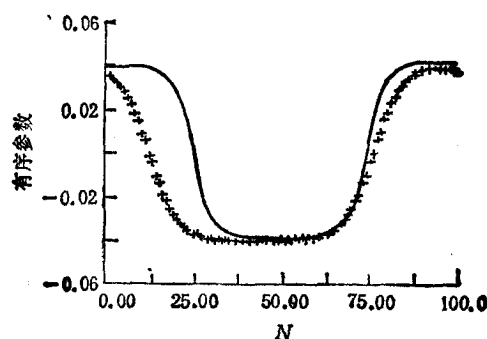
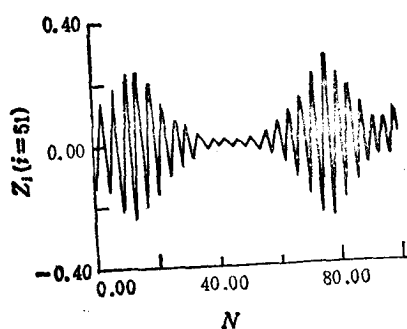


图 3 反式聚乙炔分子链静态位形
+++ 为 SSH 模型; —— 为考虑杂质势后

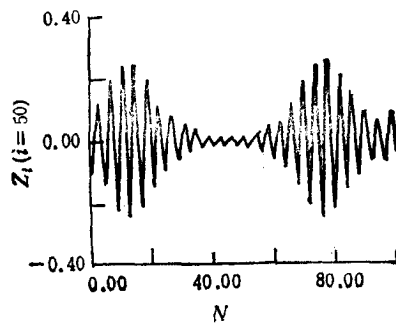
从另一个角度讲,孤子能级 IPR 的增大,也反映出杂质势有较强的钉扎作用,如图 3 所示。未考虑杂质势时,孤子间的相互排斥作用使它们向链的两端移动。而加入杂质势后孤子被带异性电荷的杂质势所钉扎。这从孤子能级的本征函数也可得到证实。如图 4 所示。SSH 模型孤子能级的本征函数;一个状态中的二分之一分布在孤子附近,另二分之一分布在反孤子附近,孤子波函数 $Z_i(n)$ 形成两个波包。而杂质势的出现,使 $Z_i(n)$ 主要局限于杂质离子附近,因而只出现一个波包。

2. Hubbard 相互作用对 trans-(CH)_x 链电子态的影响与杂质势刚好相反。若取 $V_s = 0$, 对于荷电孤子, 计算结果如图 5 所示, Hubbard 相互作用使正电孤子能级由 midgap 态向价带移动 0.1eV, 而负电孤子能级则向导带移动 0.1eV。两者能谱是反对称的。此外, Hubbard 相互作用对 $Z_i(n)$ 影响不大。实验验证上述理论的正确性,在



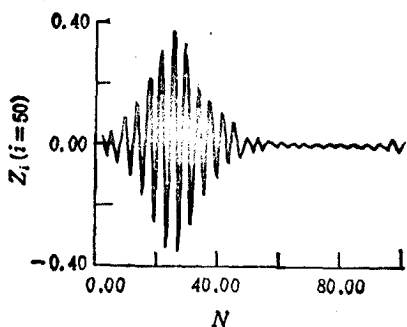
(a)

(a) SSH 模型孤子能级本征函数



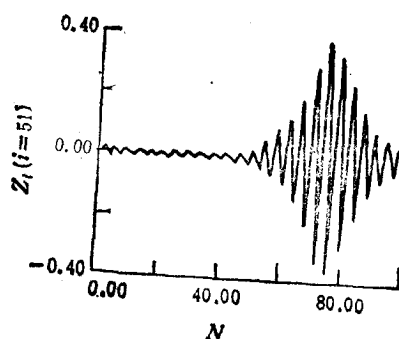
(b)

(b) 图注同图 (a)



(c)

(c) 杂质势作用下负电孤子能级本征函数



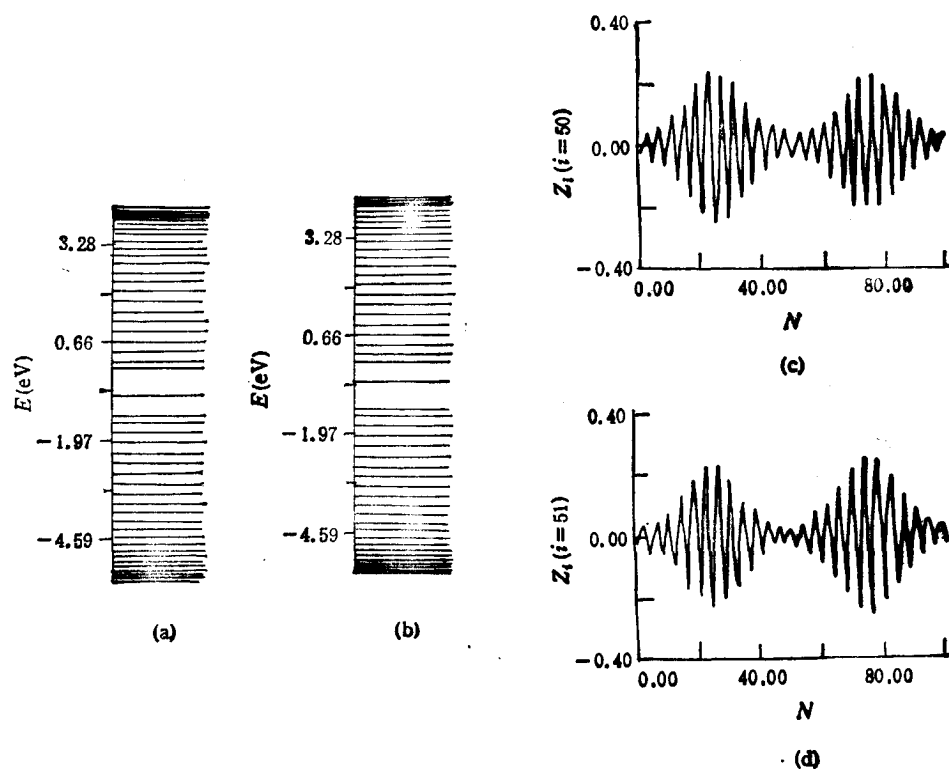
(d)

(d) 图注同图 (c)

图 4 孤子能级本征函数

反式聚乙炔光致吸收光谱图 6 中^[13],主要有 0.45eV 和 1.35eV 两个吸收峰,其中 0.45eV 为荷电孤子吸收峰,红外局域模和光致自旋共振实验也证实这一点^[1],而 1.35eV 的吸收峰是中性吸收峰。由于做光致吸收实验的样品是未掺杂的,进行理论计算时,只需在 SSH 模型的基础上引入 Hubbard 相互作用,而它的主要作用是引起荷电孤子吸收峰向低能方向移动^[14]。应该指出的是将 1.35eV 吸收峰解释为荷电孤子跃迁的结论是值得商榷的^[11]。

3. 如果同时考虑杂质势和 Hubbard 电子强关联,则电子能谱和孤子能级本征函数如图 7 所示。可见负电孤子能级向价带移动 0.07eV,正电孤子能级向导带移动 0.07eV。这将导致荷电孤子光吸收峰在 0.74eV 处,这表明杂质势对孤子能级的影响与 Hubbard 电子强关联的作用是相互抵触的。从实验的角度看,如图 8 所示。^[15]掺杂情况下荷电孤子吸收峰在 0.75eV 左右。这一结果对不同的掺杂剂有普遍意义。总之分析掺杂光致吸收光谱时,我们将理论计算推广到同时考虑 Hubbard 电子强关联和杂质势的作用。由



(a) 正电孤子能谱 (b) 负电孤子能谱 (c) 负电孤子能级波函数
(d) 图注同图 (c)

图 5 Hubbard 相互作用下的电子能谱和本征函数

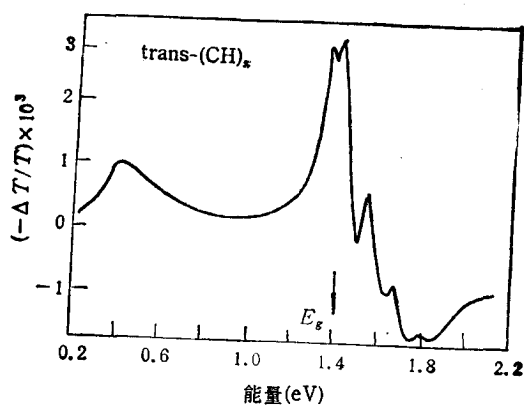
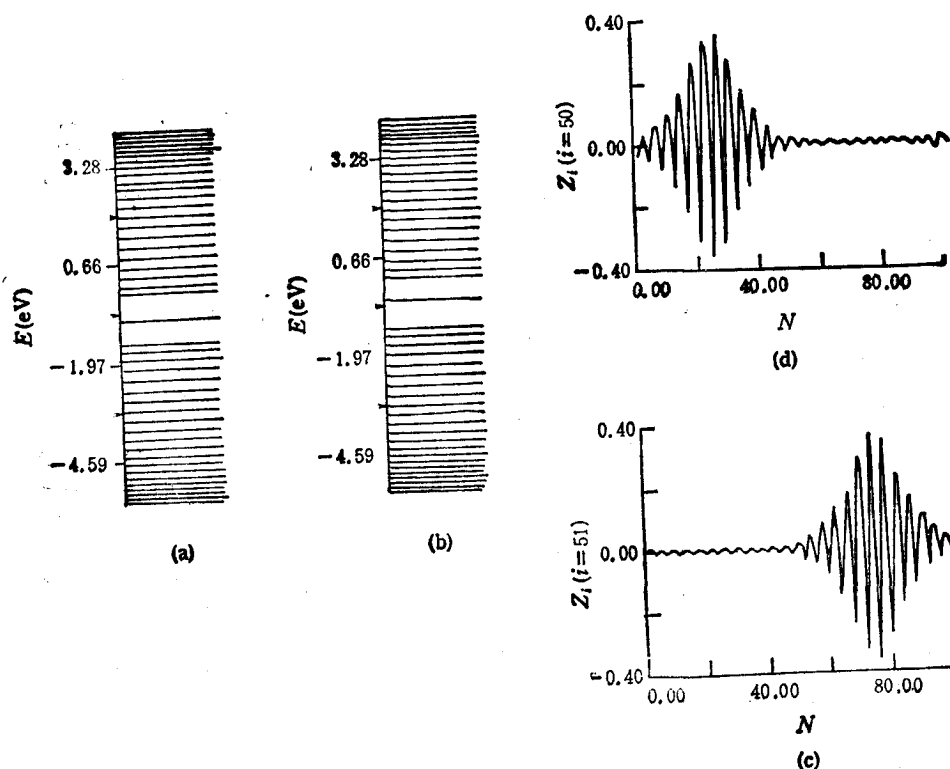


图 6 反式聚乙炔光致吸收光谱

于两者作用相反,彼此抑制造成的后果使荷电孤子的吸收峰处在 0.75eV 左右。从而说明本文定量计算是与光谱实验相符合。

本工作得到龚昌德教授的热心关怀和支持,谨致谢意。



(a) 负电孤子能谱 (b) 正电孤子能谱 (c) 负电孤子本征函数 (d) 图注同图 (c)

图7 考虑杂质势和 Hubbard 相互作用后的电子能谱和波函数

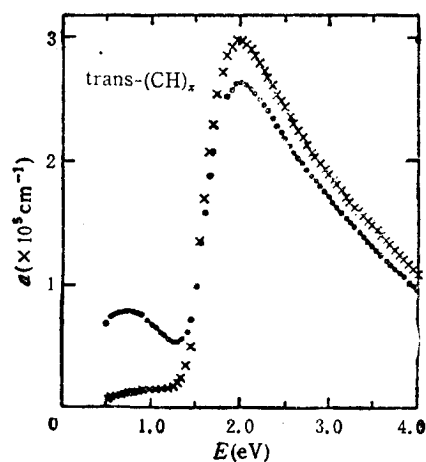


图8 掺杂反式聚乙炔吸收光谱

●为掺杂后; ×为掺杂前

- [1] A. J. Heeger, S. Kivelson, J. R. Schrieffer and W. P. Su, *Rev. Mod. Phys.*, **60**(1988), 781.
- [2] L. Yu, *Solitons and Polarons in Conducting Polymers*, (World Scientific, Singapore, 1988).
- [3] W. P. Su, J. R. Schrieffer and A. J. Heeger, *Phys. Rev.*, **B22**(1980), 2099.
- [4] 孙鑫、吴长勤、刘晶南、傅柔励, *物理学进展*, **10** (1990), 439.

- [5] E. M. Conwell, H. A. Mizes and S. Jevadev, *Phys. Rev.*, **B40**(1989), 1630; *ibid.*, **B41**(1990), 5067.
- [6] Y. Ono and A. Terai, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **59**(1990), 2893.
- [7] A. Terai and Y. Ono, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **60**(1991), 196.
- [8] G. W. Bryant and A. J. Glick, *Phys. Rev.*, **B26**(1982), 5855.
- [9] S. Stafström and K. A. Chao, *Phys. Rev.*, **B29**(1984), 7010; *ibid.*, **B30**(1984), 209.
- [10] K. Harigaya, A. Terai, Y. Wada and K. Fesser, *Phys. Rev.*, **B43**(1991), 4141.
- [11] 卢定伟、孙鑫、傅柔励、刘杰, *物理学报*, **39**(1990), 289.
- [12] J. C. Hicks and J. T. Gammel, *Phys. Rev.*, **B37**(1988), 6315.
- [13] J. Orenstein in *Handbook of Conducting Polymers*, edited by T. A. Skotheim (Dekker, N. Y., 1986), Vol. 2, p. 1297.
- [14] D. K. Campbell, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **189**(1990), 65.
- [15] A. Feldblum, J. H. Kaufman, S. Etemad, A. J. Heeger, T. C. Chung and A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev.*, **B26**(1982), 815.

EFFECTS OF HUBBARD INTERACTION AND SITE-TYPE IMPURITY POTENTIAL ON ELECTRONIC STATES IN TRANS-POLYACETYLENE

JIA RONG-YI YAN LI-GEN

Department of Physics, Beijing Normal University, Beijing 100875

(Received 4 October 1991, Revised manuscript received 27 January 1993)

ABSTRACT

In this paper, the SSH model has been extended to include the site-type impurity potential and the Hubbard interaction. The energy spectra and the electronic states of soliton in transpolyacetylene have been studied by the self-consistent iterative approach. Our numerical calculations have shown that the important differences in the effects of impurity potential and Hubbard interaction on electronic states of soliton. Namely, the site-type impurity potential is to shift the midgap states of the charged solitons in the opposite direction with Hubbard interaction. Our conclusion are coincident with experimental results

PACC: 7138; 7215N