

# 一维体系的电-声子相互作用和声子激发<sup>\*</sup>

王连涛 吴长勤

(复旦大学物理系, 上海 200433)

(1995 年 7 月 25 日收到)

通过一维金属卤素络合物模型和一维分子晶体模型研究了一维体系的电-声子相互作用和声子激发. 给出了在绝热近似下重整化的声子色散关系. 结果表明: (1) 两个模型中电-声子相互作用不同, 导致前者声频声子重整化可略而后者重整化修正明显; (2) 与高分子材料的 Su-Schrieffer-Heeger 模型不同, 两个模型的声子谱均无能隙.

PACC: 6320K; 6320D

## 1 引 言

一维电-声子相互作用体系存在 Peierls 不稳定性<sup>[1]</sup>. 在电子能带半满时, 基态晶格是二聚化的, 电子的费密面 ( $k_F = \pm \pi/2 a$ ,  $a$  是晶格常数) 打开一个能隙, 表现为绝缘体. 不考虑晶格的量子涨落, 电子态密度在能带边缘有平方根发散, 相应的线性光吸收也应该存在这个发散. 在实际的材料中, 如聚乙炔、聚二乙炔等, 线性光吸收测量并未发现这个发散. 从理论上讲, 电子态密度发散来源于一维晶格的完好性, 任何一种无序都可以破坏这个发散, 如电子间的相互作用、分子链间的耦合以及晶格的量子涨落等. 反式聚乙炔和顺式聚乙炔的线性和非线性光学实验比较<sup>[2]</sup>, 使人们相信晶格的量子涨落是导致态密度发散消去的主要原因. 一维电-声子体系中的量子晶格涨落已有很多研究, 对高分子材料的 Su-Schrieffer-Heeger (SSH) 模型<sup>[3]</sup>, 结果是清楚的<sup>[4]</sup>: 无自旋的电子体系, 晶格量子涨落会破坏晶格的二聚化; 而对自旋为 1/2 的电子体系, 二聚化不会被破坏. 作者之一与其合作者最近采用泛函积分的方法研究了一维金属卤素络合物 (MX) 模型<sup>[5]</sup> 和一维分子晶体 (MC) 模型<sup>[6]</sup> 中的量子涨落, 结果发现 MX 模型结果与 SSH 模型一样; 而 MC 模型则不同, 自旋 1/2 的体系与无自旋的 SSH 模型一样, 量子涨落会破坏 Peierls 二聚化. 其原因主要是 MX 模型和 MC 模型中不同的电-声子相互作用.

本文通过 MX 模型和 MC 模型研究了一维体系的电-声子相互作用和声子激发. 利用无规相近似, Schulz<sup>[7]</sup> 计算了 Froehlich 哈密顿量的光频和声频声子的色散关系. Nakahara 和 Maki<sup>[8]</sup> 采用单圈图近似下, 从 SSH 模型出发获得光频支的色散关系. 在绝热近似下, 我们曾采用微扰论研究了反式聚乙炔<sup>[9]</sup> 和顺式聚乙炔<sup>[10]</sup> 的振动谱, 很方便地得到了 SSH 模型的光频和声频声子的色散关系. 本文将采用类似方法研究 MX 模型与 MC 模型的光

<sup>\*</sup> 上海市科学技术委员会科技启明星计划资助的课题.

频和声频声子的色散关系,讨论电-声子相互作用对声子激发的影响,结果表明:(1)两个模型中电-声子相互作用不同,导致前者声频声子重整化可略而后者重整化修正明显;(2)与高分子材料的 SSH 模型不同,两个模型的声子谱均无能隙.第一点是与两个模型中量子涨落效应不同相一致,而第二点将可能引起局域元激发的交错振动模的消失.

## 2 模型哈密顿量

一维金属-卤素络合物是由金属原子( $M = \text{Pt, Pd, Ni}$ )和卤素原子( $X = \text{Cl, Br, I}$ )相间组成的一维长链.由于金属原子相对较重,可以认为基本不动.电子波函数的交叠只限于相邻原子,即电子只能在相邻的金属和卤素原子之间跃迁.用一个一维的有效单带模型(MX 模型)<sup>[5]</sup>

$$H = \sum_n \left( \frac{1}{2M} p_n^2 + \frac{1}{2} K u_n^2 \right) - \sum_{n,s} t_0 (c_{n,s}^\dagger c_{n+1,s} + c_{n+1,s}^\dagger c_{n,s}) + \sum_{n,s} \alpha (u_n - u_{n+1}) c_{n,s}^\dagger c_{n,s} \quad (1)$$

来描述这样的体系,其中  $u_n$  是第  $n$  个卤素原子对均匀间隔位置的偏离,  $p_n$  是相应的共轭动量,  $M$  是卤素原子的质量,  $c_{n,s}^\dagger$  ( $c_{n,s}$ ) 是金属离子上电子的产生(湮没)算子,  $t_0$  是相邻金属离子通过其间卤素离子的有效跃迁常量,  $\alpha$  描写卤素离子的运动与电子之间的耦合,  $K$  是晶格弹性常数.可以看到,该模型与高分子材料的 SSH 模型差别有两点,其一是裸声子是爱因斯坦振子,其二是电-声子相互作用是对角的.研究表明这样的差别不会影响基态的量子涨落行为<sup>[5]</sup>.

一维分子晶体模型(MC 模型)可表述为<sup>[6]</sup>

$$H = \sum_n \left( \frac{1}{2M} p_n^2 + \frac{1}{2} K u_n^2 \right) - \sum_{n,s} t_0 (c_{n,s}^\dagger c_{n+1,s} \pm c_{n+1,s}^\dagger c_{n,s}) \pm \sum_{n,s} \alpha u_n c_{n,s}^\dagger c_{n,s} \quad (2)$$

与 MX 模型不同,这里的  $u_n$  描写第  $n$  个分子内部的振动,  $M$  是相应这个振动的质量,其他量都具有与 MX 模型相似的意义.这个模型通常描写电子与极化子之间的相互作用,也可以看作描写电子与玻色型激子的相互作用.早年 Little<sup>[11]</sup>曾指出这样的体系中可能存在高温超导电性.MC 模型与 MX 模型的唯一差别是在电-声相互作用项,它是产生量子涨落效应不同的直接原因<sup>[6]</sup>.这个结果支持了 Little 的猜测.

## 3 二聚化基态

对电子能带 1/2 满的体系,存在 Peierls 不稳定性,基态是晶格二聚化的.对此,我们可将声子变量记为  $u_n = (-1)^n u + \tilde{u}_n$ , 其中  $u$  是晶格二聚化位移,  $\tilde{u}_n$  是相对二聚化晶格的偏离.这样可以将哈密顿量写为

$$H = H_e + H_p + H_{\text{int}} \quad (3)$$

对电子算符作傅里叶变换

$$c_{n,s}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{ikn} c_{k,s}^\dagger \quad (4)$$

$N$  是系统格点数,  $k \in (-\pi, \pi]$ , 晶格常数  $a$  已取为长度单位. 进一步引入二分量旋量

$$\Phi_{k,s} = \begin{pmatrix} c_{k-k_F,s} \\ c_{k+k_F,s} \end{pmatrix}, \quad (5)$$

分别是向右和向左运动电子 ( $k_F = \pi/2$ ), 于是哈密顿量的电子部分

$$H_e = \sum_{k,s} \Phi_{k,s}^\dagger (-2t_0 \sin k \sigma_3 + \Delta \sigma_1) \Phi_{k,s}, \quad (6)$$

其中  $\sigma_i$  ( $i=1,2,3$ ) 是 Pauli 矩阵, 求和加撇表示  $k \in (-\pi/2, \pi/2)$ . 对 MX 模型, 序参量  $\Delta = 2\alpha u$ , 而对 MC 模型  $\Delta = \alpha u$ . 作么正变换  $\Psi_{k,s} = Z_k \Phi_{k,s}$ , 可将电子哈密顿量对角化为

$$H_e = \sum_{k,s} \Psi_{k,s}^\dagger E_k \sigma_3 \Psi_{k,s}, \quad (7)$$

其中电子能谱是  $\pm E_k$ ,  $E_k = \sqrt{(2t_0 \sin k)^2 + \Delta^2}$ , 变换矩阵是

$$Z_k = \frac{1}{\sqrt{2E_k}} (\sqrt{E_k + 2t_0 \sin k} \sigma_1 + \sqrt{E_k - 2t_0 \sin k} \sigma_3). \quad (8)$$

对声子变量作傅里叶变换

$$\tilde{u}_n = \sum_q (u_q e^{iqn} + v_q e^{i(q+Q)n}), \quad (9)$$

其中  $Q = 2k_F$ ,  $u_q$  对应声频声子, 而  $v_q$  则对应于光频声子, 于是哈密顿量的声子部分是

$$H_p = \frac{1}{2} N K u^2 + N \sum_q \left\{ \frac{1}{2} M (\dot{u}_q^* \dot{u}_q + \dot{v}_q^* \dot{v}_q) + \frac{1}{2} K (u_q^* u_q + v_q^* v_q) \right\}. \quad (10)$$

在 MX 模型中, 电子与声子相互作用是

$$H_{\text{int}} = 2\alpha \sum_{k,q,s} \Phi_{k,s}^\dagger [i u_q \sin(q/2) + v_q \cos(q/2) \sigma_1] \Phi_{k+q,s}, \quad (11)$$

在 MC 模型中, 电子与声子相互作用是

$$H_{\text{int}} = \alpha \sum_{k,q,s} \Phi_{k,s}^\dagger (u_q + v_q \sigma_1) \Phi_{k+q,s}. \quad (12)$$

比较上述两式, 可以看到两模型的一个明显差别是: 在小动量  $q$  近似下, MX 模型中电子与光学支声子的相互作用是主要的, 电子与声学支声子作用可以忽略 (这与 SSH 模型一样); 而在 MC 模型中, 电子与两支声子的相互作用相同, 在量子涨落中起着同等重要的作用.

在绝热近似下, 考虑晶格振动. 我们将相互作用  $H_{\text{int}}$  看作是微扰, 那么体系总能量对声子变量  $u_q, v_q$  的一次项为零给出基态二聚化序参量满足的方程

$$\frac{1}{\lambda} = \int_{-\pi/2}^{\pi/2} dk \frac{2t_0}{E_k}. \quad (13)$$

这个结果与 SSH 模型完全一致, 只是其中的电子能谱  $E_k$  不同, 而无量纲电-声子耦合参数  $\lambda = 2\alpha^2/\pi t_0 K$  (MX 模型) 或  $\lambda = \alpha^2/2\pi t_0 K$  (MC 模型). 在弱耦合近似下, 从上述方程可得

$$\Delta = 8t_0 e^{-2/\lambda}, \quad (14)$$

从中可见电-声子相互作用是非微扰的. 对任何弱电-声子耦合, 基态总是二聚化的.

## 4 声子激发能

为了计算声子激发能,我们用微扰论计算到二阶,那么体系总能量的二阶项为

$$E^{(2)}/N = \sum_q \left\{ \frac{1}{2} M(\dot{u}_q^* \dot{u}_q + \dot{v}_q^* \dot{v}_q) + \frac{1}{2} K(u_q^*, v_q^*) \begin{pmatrix} 2a_1(q) & c(q) \\ c^*(q) & 2a_2(q) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_q \\ v_q \end{pmatrix} \right\}, \quad (15)$$

其中对 MX 模型

$$a_1(q) = \frac{1}{2} \left\{ 1 - 2\lambda t_0 \sin^2(q/2) \int_{-\pi/2}^{\pi/2} dk \frac{E_k E_{k+q} - 4t_0^2 \sin(k) \sin(k+q) - \Delta^2}{E_k E_{k+q} (E_k + E_{k+q})} \right\}, \quad (16)$$

$$a_2(q) = \frac{1}{2} \left\{ 1 - 2\lambda t_0 \cos^2(q/2) \int_{-\pi/2}^{\pi/2} dk \frac{E_k E_{k+q} + 4t_0^2 \sin(k) \sin(k+q) - \Delta^2}{E_k E_{k+q} (E_k + E_{k+q})} \right\}, \quad (17)$$

$$c(q) = i\lambda t_0 \sin(q) \int_{-\pi/2}^{\pi/2} dk \frac{\Delta(E_{k+q} - E_k)}{E_k E_{k+q} (E_k + E_{k+q})}. \quad (18)$$

对 MC 模型

$$a_1(q) = \frac{1}{2} \left\{ 1 - 2\lambda t_0 \int_{-\pi/2}^{\pi/2} dk \frac{E_k E_{k+q} - 4t_0^2 \sin(k) \sin(k+q) - \Delta^2}{E_k E_{k+q} (E_k + E_{k+q})} \right\}, \quad (19)$$

$$a_2(q) = \frac{1}{2} \left\{ 1 - 2\lambda t_0 \int_{-\pi/2}^{\pi/2} dk \frac{E_k E_{k+q} + 4t_0^2 \sin(k) \sin(k+q) - \Delta^2}{E_k E_{k+q} (E_k + E_{k+q})} \right\}, \quad (20)$$

$$c(q) = \lambda t_0 \int_{-\pi/2}^{\pi/2} dk \frac{\Delta(E_{k+q} - E_k)}{E_k E_{k+q} (E_k + E_{k+q})}. \quad (21)$$

对应的声子振动激发能为

$$\Omega^2(q) = \omega_Q^2 \{ a_1(q) + a_2(q) \pm \sqrt{|c(q)|^2 + [a_1(q) - a_2(q)]^2} \}, \quad (22)$$

其中  $\omega_Q = \sqrt{K/M}$  是裸声子频率. 从方程(16—18)和(19—21), 很明显地看到 MX 模型和 MC 模型相互作用的差别在声子激发能上的体现, 即在小动量  $q$  附近, 两者差别明显, 而在  $q = \pi/2$ , 差别消失.

## 5 结果与讨论

首先讨论动量  $q = 0$  的声子. 从方程(16)—(18)马上得到  $a_1(0) = 1/2$ ,  $a_2(0) = \lambda t_0 \int_{-\pi/2}^{\pi/2} dk \frac{\Delta^2}{E_k^3}$  和  $c(0) = 0$ , 其中已用了序参量的自洽方程(13).  $c(0) = 0$  表明声频声子和光频声子间无相互作用, 于是声频声子  $\Omega_A(0) = \omega_Q$ , 重整化效应为零;  $\Omega_0^2(0)/\omega_Q^2 = 2\lambda t_0 \int_{-\pi/2}^{\pi/2} dk \frac{\Delta^2}{E_k^3}$  描写电-声相互作用对光频声子的重整化. 图 1 给出它们对电-声耦合的依赖关系. 很明显在弱耦合近似,  $\Omega_0(0)$  正比于耦合常数  $\lambda$ , 这与简并基态的 SSH 模型相一致<sup>[8,9]</sup>. 对 MC 模型, 从方程(19)—(21)发现  $q = 0$  的声子与 MX 模型完全一样, 尽管 MC 模型中的相互作用无正弦和余弦的调制. 为了看清两模型的差别, 我们在图 2 中给出非零

小动量声子 ( $q=0.1$ ) 的能量. 从图可见, 对声频支, MX 模型的声子仍为一常量, 没有重整化效应; 而对 MC 模型, 其重整化效应是明显的. 对光频声子, 两模型结果一样. 值得一提的是只要声子动量不为零,  $\lambda \rightarrow 0$ ,  $\Omega_0(q)/\omega_Q \rightarrow 1$ . 这个结果充分体现平均场近似下, 无论多弱的电-声耦合, 基态总是二聚化的.

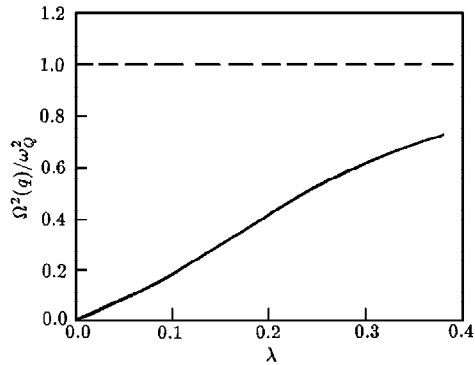


图1 动量  $q=0$  的声子能量 实线为光频声子, 虚线为声频声子

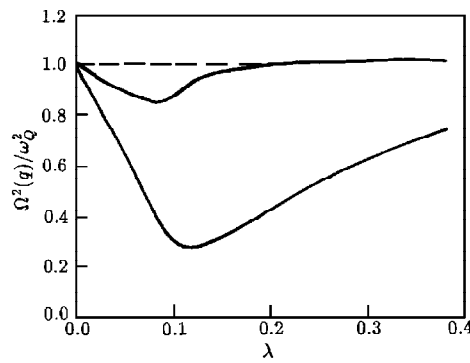


图2 动量  $q=0.1$  的声子能量 下实线为光频声子, 上实线为 MC 模型的声频声子, 虚线为 MX 模型的声频声子

其次, 讨论动量  $q=\pi/2$  的声子. 从方程(16)–(21)容易得到:  $c(\pi/2)=0$ , 即与  $q=0$  声子一样, 在  $q=\pi/2$  光频声子和声频声子无相互作用;  $a_1(\pi/2)=a_2(\pi/2)$ , 这说明在  $q=\pi/2$ , 声频声子与光频声子能量相同, 即对 MX 模型

$$\Omega^2(\pi/2) = \omega_Q^2 \left\{ 1 - \lambda t_0 \int_{-\pi/2}^{\pi/2} dk \frac{E'_k E_k - \Delta^2}{E_k E'_k (E_k + E'_k)} \right\}, \quad (23)$$

对 MC 模型

$$\Omega^2(\pi/2) = \omega_Q^2 \left\{ 1 - 2 \lambda t_0 \int_{-\pi/2}^{\pi/2} dk \frac{E'_k E_k - \Delta^2}{E_k E'_k (E_k + E'_k)} \right\}, \quad (24)$$

这里的  $E'_k \equiv E_{k+\pi/2}$ . 图3给出  $q=\pi/2$  声子对电-声耦合的依赖关系. 很明显, MC 模型的声子重整化比 MX 模型大得多.

最后讨论重整化声子的色散关系. 图4给出  $\lambda=0.2$  时的声子能量. 可见, 在小动量  $q$  时, MC 模型和 MX 模型的声频声子色散定性不同. 对 MC 模型, 重整化效应明显, 而对 MX 模型, 重整化效应可略. 这一点实际上在图2中已有体现. 正是这个不同导致 MC 模型与 MX 模型量子涨落对二聚化序的效应定性不同. 对光频声子和大动量声频声子, MC 模型和 MX 模型的重整化效应只有定量的差别. 从图4我们也看到, 与 SSH 模型不同, MX 模型和 MC 模型的声子均无能隙. 图3的光频声子和声频声子在  $q=\pi/2$  能量相同表明对任何电-声耦合强度, 均无声子能隙. 在研究聚乙炔中孤子附近的晶格振动时, 吴长勤和孙鑫<sup>[12]</sup>发现了一个新的局域模——“交错模”(staggered mode), 交错模恰好处在  $q=\pi/2$  的能隙中央. 它的发现解释了聚乙炔中三个红外吸收峰的物理起源. 在 MX 模型和 MC 模型中  $q=\pi/2$  无能隙是否意味着孤子等元激发的交错模不存在? 这有待进一步的证实.

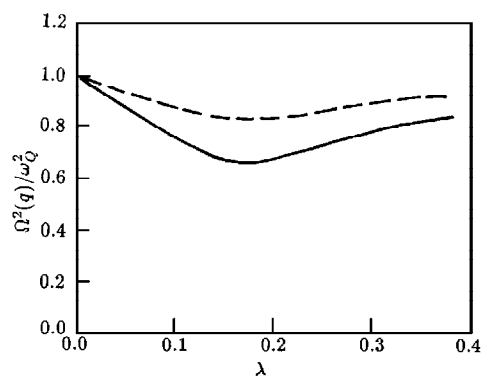


图 3 动量  $q=\pi/2$  的声子能量 实线为 MC 模型, 虚线为 MX 模型

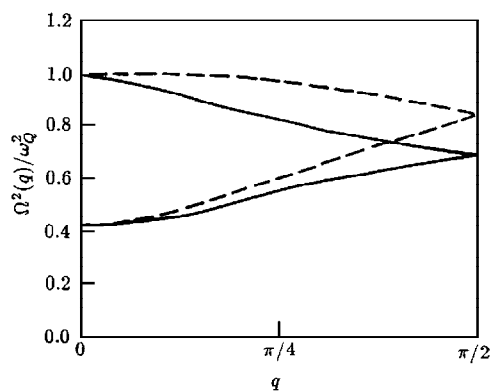


图 4  $\lambda=0.2$  的声子色散关系 实线为 MC 模型, 虚线为 MX 模型

- [1] R. E. Peierls, *Quantum Theory of Solids* (Oxford University Press, London, 1955).
- [2] T. W. Hagler and A. J. Heeger, *Phys. Rev.*, **B49**(1994), 7313.
- [3] W. P. Su, J. Schrieffer and A. J. Heeger, *Phys. Rev.*, **B22**(1980), 2099.
- [4] E. Fradkin and J. E. Hirsch, *Phys. Rev.*, **B27**(1983), 1680.
- [5] Q. F. Huang, C. Q. Wu and X. Sun, *Phys. Rev.*, **B52**(1995), 5637.
- [6] C. Q. Wu, Q. F. Huang and X. Sun, *Phys. Rev.*, **B52**(1995), R15683.
- [7] H. J. Schulz, *Phys. Rev.*, **B18**(1978), 5756.
- [8] M. Nakahara and K. Maki, *Phys. Rev.*, **B25**(1982), 7789.
- [9] F. Ling, C. Q. Wu and X. Sun, *Commun. Theor. Phys.*, **10**(1988), 161.
- [10] 凌 帆、吴长勤、孙 鑫, *物理学报*, **39**(1990), 802.
- [11] W. A. Little, *Phys. Rev.*, **134**(1964), A1416.
- [12] C. Q. Wu, X. Sun and R. L. Fu, *Chinese Phys. Lett.*, **2**(1985), 561; X. Sun, C. Q. Wu and X. C. Shen, *Solid State Commun.*, **56**(1985), 1039.

# ELECTRON-PHONON INTERACTIONS AND PHONON EXCITATIONS IN ONE-DIMENSIONAL SYSTEMS

WANG LIAN-TAO WU CHANG-QIN

(*Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433*)

(Received 25 July 1995)

## ABSTRACT

Electron-phonon interactions and phonon excitations are studied on the models both for the halogen-bridged mixed-valence transition-metal linear complexes (MX) and the molecular crystals (MC). The renormalized phonon dispersions are obtained under the adiabatic approximation. We find: (1) the electron-phonon interactions are different for the two models, and then the renormalization correction on the acoustic phonons is negligible for the MX model whereas the correction is obvious for the MC model; (2) no gap exists between the two branches of phonons for the two models, which is different with that of the Su-Schrieffer-Heeger model for polymers.

PACC: 6320K; 6320D