

有机铁磁体中链间次近邻电子跳跃 积分诱导的电荷密度波^{*}

田巨平^{1) 2)} 王为忠²⁾ 姚凯伦^{2) 3)}

¹⁾(江汉石油学院基础科学系, 荆州 434102)

²⁾(华中理工大学物理系, 武汉 430074)

³⁾(中国高等科学技术中心(世界实验室), 北京 100080;

中国科学院国际材料物理中心, 沈阳 110015)

(1998 年 10 月 23 日收到)

在链间耦合中同时计入相邻链相同格点间电子跳跃积分和相邻链次近邻格点间电子跳跃积分, 研究了链间耦合对电荷密度和自旋密度分布的影响. 结果表明, 链间耦合可以导致主链上出现电荷密度波, 不同格点间的链间耦合诱导自旋密度在侧基和主链间发生不同的转移.

PACC: 7730

1 引 言

有机铁磁体是一种具有广阔应用前景的新型功能材料, 但其目前的发展水平还远未达到应用的程度, 这主要是因为人们对有机铁磁体的磁作用机制还不够了解. 因此当前急需解决的问题是, 根据有机铁磁体已有的实验事实, 在充分考虑其微观结构的各种相互作用的基础上, 建立一个理论模型来研究材料中的各种作用因素对其性能的影响. 目前发现的纯有机高聚物铁磁体都是包含有机自由基的准一维结构, 根据这一实验事实采用图 1 (a) 的简化结构模型. 图 1 (a) 是两条相邻的有机高聚物铁磁体链, 每条链由主链和侧自由基组成, 沿主链上每个格点有一个碳原子, 每个碳原子含有四个价电子, 其中有三个电子与其相邻位置上的碳原子(或侧基原子)形成 σ 键, 它们是定域的, 不能在碳链中移动, 第四个电子是 π 电子, 可以在相邻的碳原子(或侧基原子)之间跃迁. 图 1 (a) 中的 R 表示一种含有未配对电子的侧自由基, 它可以是各种有机自由基, 由于我们考虑的是

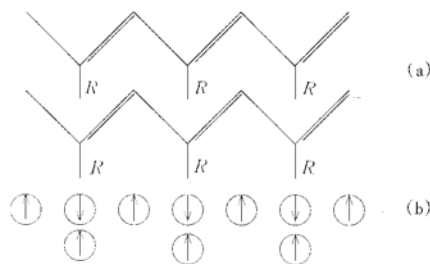


图 1 准一维有机高聚物铁磁体的简化结构 (a) 两条相邻的链; (b) Ovchinnikov 提出的电子自旋排列

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 19774023) 和国家高性能计算基金(批准号: 984050) 资助的课题.

系统的磁性质, 它只与未配对电子有关, 因此可以忽略 R 的具体化学结构. 对上述含侧基的有机高聚物铁磁体, Ovchinnikov^[1] 提出了一个一维的磁相互作用机制, 它把系统中所有的未配对电子都看作局域的自旋, 所有相邻的未配对电子(包括侧基上的电子)之间有反铁磁自旋关联, 即沿主链的 π 电子之间是反铁磁关联, 侧基上未配对电子与沿主链的 π 电子之间也是反铁磁耦合, 其电子自旋排列如图 1(b) 所示. 这样, 所有的侧基上未配对电子的自旋将平行排列, 从而得到高自旋的铁磁基态. 但是, Ovchinnikov 没有分析这种反铁磁相互作用的来源. 在实际的有机铁磁体材料中存在多种电子相互作用以及电子-声子相互作用. 方忠、姚凯伦等^[2-4] 提出了一个理论模型来描述准一维有机铁磁体, 详细研究了准一维有机铁磁体的各种结构特征以及多种作用因素对系统的电子性质及磁性质的影响, 得到了高自旋的铁磁基态. 但是他们的模型是纯一维的, 这对于描述真实的有机铁磁体是不够的, 因为我们知道纯粹的一维铁磁体是不存在的, 因此, 必须考虑系统的维度效应. 最近, 王为忠、姚凯伦等^[5] 建立了包含链间耦合的有机铁磁体的理论模型, 研究了链间耦合及各种相互作用(包括链内次近邻电子跳跃积分)对系统电荷密度、自旋密度分布、二聚化及铁磁态的稳定性的影响. 其中链间耦合是两条相邻链的相同格点间的电子跳跃积分, 没有考虑链间次近邻电子跳跃积分的作用. 然而, 当链间相互作用比较强时, 考虑到系统的拓扑结构, 链间次近邻电子跳跃相互作用也不能忽视, 它可以使系统的电子结构发生显著的变化, 在本文中我们将讨论由链间耦合诱导的电荷密度波相变.

2 理论模型及计算方法

我们考虑图 1(a) 所示的有机铁磁体的两条相邻的链. 将主链上的 π 电子和侧基上的

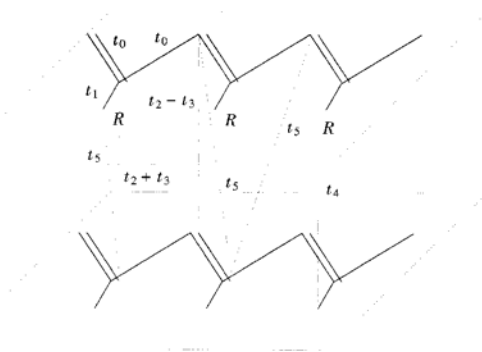


图 2 两条相邻链系统的链内和链间各种电子跳跃积分示意图

未配对电子当作巡游电子并考虑它们之间的跳跃相互作用, 电子-电子关联用 Hubbard 在位排斥能描述, 同样考虑晶格畸变及电子-声子相互作用. 为了把注意力集中在讨论链间次近邻电子跳跃相互作用上, 我们暂时忽略链内的电子次近邻跳跃相互作用和格点间的库仑排斥能, 链间耦合包括两条链相同格点间的电子跳跃积分和两条链次近邻格点间的电子跳跃积分(如图 2 所示). 这样系统总的哈密顿量可以写为^[6]:

$$H = H_0 + H', \quad (1)$$

$$H_0 = - \sum_{j,l,\sigma} t_0 + \gamma(u_{j,l} + u_{j,l+1}) (c_{j,1,l,\sigma}^\dagger + \text{H. c.}) - \sum_{j,l,\sigma} (T_1 c_{j,1,l,\sigma}^\dagger + \text{H. c.}) + \frac{\kappa}{2} \sum_{j,l} (u_{j,l} - u_{j,l+1})^2$$

$$+ U \sum_{j,l} (n_{j,1,l} n_{j,1,l,\beta} + n_{j,2,l} n_{j,2,l,\beta} \delta_l), \quad (2)$$

$$H' = - \sum_{l,\sigma} [T_2 + (-1)^l T_3] c_{1,1,l,\sigma}^\dagger c_{2,1,l,\sigma} - T_4 \sum_{l,\sigma} c_{1,2,l,\sigma}^\dagger c_{2,2,l,\sigma} \delta_l \\ - T_5 \sum_{l,\sigma} c_{1,1,l,\sigma}^\dagger (c_{2,1,l+1,\sigma} + c_{2,1,l-1,\sigma}) + (c_{2,1,l,\sigma}^\dagger c_{1,2,l,\sigma} + c_{1,1,l,\sigma}^\dagger c_{2,2,l,\sigma}) \delta_l] + \text{H. c.}, \quad (3)$$

(1) 式中 H_0 描述两条孤立的有机铁磁链的哈密顿量, H' 描述链间耦合. $c_{j,i,l,\sigma}^\dagger$ ($c_{j,i,l,\sigma}$) 代表第 j 条链上第 l 个格点的自旋为 σ ($= \alpha, \beta$) 的电子的上升或下降算符, 这里 $i=1$ 标志主链上的 π 电子, $i=2$ 标志侧基上未配对电子, α 和 β 分别表示自旋向上或自旋向下. t_0 表示所有的碳原子都处于平衡位置 (即没有晶格畸变) 时 π 电子沿主链的跳跃积分, γ 为相应的跳跃积分随最近邻点之间键长变化的比率, T_1 是主链上的 π 电子与其相连的侧基上未配对电子之间的跳跃积分. $u_{j,l}$ 表示第 j 条链上第 l 个格点的碳原子相对于平衡位置的偏移, κ 为晶格弹性常量, 它们描述系统中碳主链的弹性势能. 假定图 1 中侧自由基只与主链上偶数格点的碳原子相连, 那么, $\delta_l = 1$ (如果 l 为偶数), $\delta_l = 0$ (如果 l 为奇数). U 项中第一项是主链上 π 电子的 Hubbard 在位排斥能, 第二项是侧基上未配对电子的 Hubbard 在位排斥能. 这里, $n_{j,i,l,\sigma} = c_{j,i,l,\sigma}^\dagger c_{j,i,l,\sigma}$ 为第 j 条链的第 l 个格点上自旋为 σ 的电子数算符. T_2 (T_3) 是从第一条链的奇数格点 (偶数格点) 到第二条链对应的奇数格点 (偶数格点) 的电子跳跃积分. T_4 是从第一条链的侧基到第二条链对应的侧基的电子跳跃积分. T_5 是从第一条链的第 l 个格点到第二条链的第 $(l \pm 1)$ 个格点或到第二条链的第 l 个格点相连的侧基的电子跳跃积分 (如图 2 所示).

在实际的运算过程中, 为了方便起见, 将系统的哈密顿量作如下的无量纲化变换: $h = H/t_0$, $u = U/t_0$, $t_i = T_i/t_0$ ($i = 1, 2, 3, 4, 5$), $\lambda = 2\gamma^2/t_0\pi\kappa$, $y_{j,l} = (-1)^l (u_{j,l} - u_{j,l+1}) \gamma/t_0$. 用王为忠、姚凯伦等^[5]的方法可以得到一组迭代方程:

$$- [1 + (-1)^l y_{j,l}] Z_{\mu,j,1,l+1}^\sigma - [1 + (-1)^{l-1} y_{j,l-1}] Z_{\mu,j,1,l-1}^\sigma - t_1 \delta_l Z_{\mu,j,2,l}^\sigma \\ + u \langle n_{j,1,l,\bar{\sigma}} \rangle Z_{\mu,j,1,l}^\sigma - t_5 (Z_{\mu,2,1,l+1}^\sigma + Z_{\mu,2,1,l-1}^\sigma + Z_{\mu,2,2,l}^\sigma \delta_l) \delta_{j,1} \\ - t_5 (Z_{\mu,1,1,l+1}^\sigma + Z_{\mu,1,1,l-1}^\sigma + Z_{\mu,1,2,l}^\sigma \delta_l) \delta_{j,2} \\ - [t_2 + (-1)^l t_3] (Z_{\mu,2,1,l}^\sigma \delta_{j,1} + Z_{\mu,1,1,l}^\sigma \delta_{j,2}) = \epsilon_\mu^\sigma Z_{\mu,j,1,l}^\sigma \quad (j = 1, 2), \quad (4)$$

$$u \langle n_{j,2,l,\bar{\sigma}} \rangle Z_{\mu,j,2,l}^\sigma - t_1 Z_{\mu,j,1,l}^\sigma \delta_l - t_4 (Z_{\mu,2,2,l}^\sigma \delta_{j,1} + Z_{\mu,1,2,l}^\sigma \delta_{j,2}) \delta_l \\ - t_5 (Z_{\mu,2,1,l}^\sigma \delta_{j,1} + Z_{\mu,1,1,l}^\sigma \delta_{j,2}) \delta_l = \epsilon_\mu^\sigma Z_{\mu,j,2,l}^\sigma \quad (j = 1, 2), \quad (5)$$

$$y_{j,l} = \pi \lambda (-1)^l \left[\sum_{\substack{\mu,\sigma \\ (\text{occ})}} Z_{\mu,j,1,l}^\sigma Z_{\mu,j,1,l+1}^\sigma - \frac{1}{N} \sum_l \sum_{\substack{\mu,\sigma \\ (\text{occ})}} Z_{\mu,j,1,l}^\sigma Z_{\mu,j,1,l+1}^\sigma \right]. \quad (6)$$

二聚化参量 $y_{j,l}$ 是由系统总能量相对于 $y_{j,l}$ 取极小值得到的, 系统各格点上的自旋密度分布 $\delta n_{j,i,l}$ 和电荷密度分布 $\langle n_{j,i,l} \rangle$ 可以用波函数 $\Psi_\mu = \sum_{j,i,l,\sigma} Z_{\mu,j,i,l}^\sigma c_{j,i,l,\sigma}^\dagger |0\rangle$ 的展开系数 $Z_{\mu,j,i,l}^\sigma$ 表示为^[5] $\langle n_{j,i,l} \rangle = \langle n_{j,i,l,\alpha} \rangle + \langle n_{j,i,l,\beta} \rangle = \sum_{\substack{\mu,\sigma \\ (\text{occ})}} Z_{\mu,j,i,l}^\sigma Z_{\mu,j,i,l}^{\sigma*}$, $\delta n_{j,i,l} = \frac{1}{2} (\langle n_{j,i,l,\alpha} \rangle - \langle n_{j,i,l,\beta} \rangle) = \frac{1}{2} \left[\sum_{\substack{\mu \\ (\text{occ})}} |Z_{\mu,j,i,l}^\alpha|^2 - |Z_{\mu,j,i,l}^\beta|^2 \right]$. 利用自洽迭代方程 (4) 和

(5), 就可以用数值计算方法对系统的性质进行研究.

3 电荷密度与自旋密度分布

我们仍然考虑图 1(a) 所示的两条相邻的链, 每条主链有 40 个碳原子, 每个碳原子上有一个 π 电子, 侧自由基只与偶数格点的碳原子相连, 每个侧基有一个未配对电子. 用 t_i ($i = 0, 1, \dots, 5$) 表示链内和链间的电子跳跃相互作用(如图 2). 为了讨论系统的基态, 在每次迭代过程中, 都将主链上的 π 电子和侧基上的未配对电子填充在尽可能低的能级上. 下面取参量 $\lambda = 0.4$, $u = 1.0$, $t_1 = 0.9$ 讨论系统的自旋密度和电荷密度分布情况.

若链间耦合只取为相邻链相同格点间电子跳跃积分, 则此时电荷密度在主链和侧基上是均匀分布的, 即在每个侧基和主链每个格点上都有一个电子. 当我们还考虑相邻链次近邻格点间电子跳跃积分时, 情况就不同了, 此时, 如果相邻链相同格点间电子跳跃积分相同, 即 $t_2 = t_4 \neq 0$, $t_3 = 0$, 电荷密度在主链和侧基上仍是均匀分布的; 如果相邻链相同格点间电子跳跃积分不同, 即 $t_3 \neq 0$ 或 $t_3 = 0$, $t_2 \neq t_4$, 则随着相邻链次近邻格点间电子跳跃积分 t_5 的增加, 电荷密度和自旋密度将重新分布. 图 3 和图 4 分别给出在链间耦合 $t_2 = t_4 = 0.2$, $t_3 \neq 0$ 时, 电荷密度(CD)和自旋密度(SD)在主链和侧基上的分布情况随着相邻

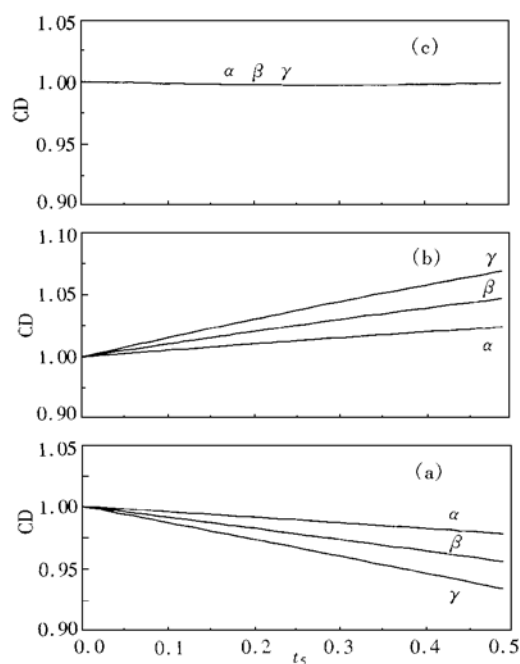


图 3 在链间耦合 $t_2 = t_4 = 0.2$, $t_3 \neq 0$ 时, 电荷密度(CD)的分布随着相邻链次近邻格点间电子跳跃积分 t_5 变化的曲线. 曲线 α , β 和 γ 分别对应 $t_3 = 0.1$; 0.2 ; 0.3

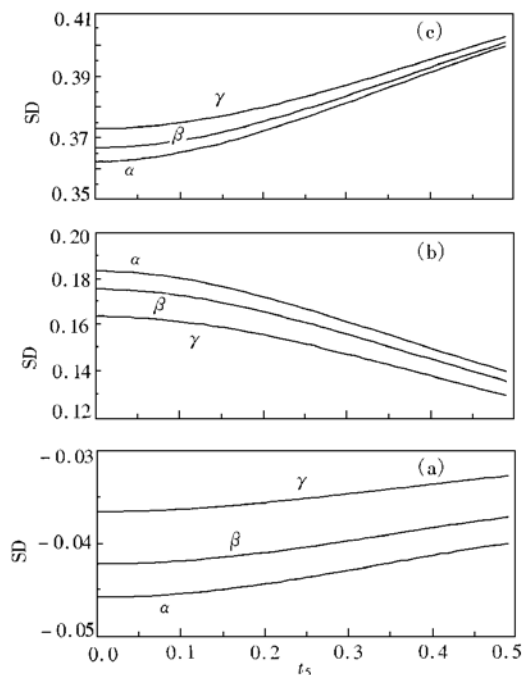


图 4 在链间耦合 $t_2 = t_4 = 0.2$, $t_3 \neq 0$ 时, 自旋密度(SD)的分布随着相邻链次近邻格点间电子跳跃积分 t_5 变化的曲线. (a), (b) 和 (c) 分别对应于偶数格点、奇数格点和侧基; 曲线 α , β 和 γ 分别对应 $t_3 = 0.1$; 0.2 ; 0.3 (链间电子跳跃积分 t_3 已作无量纲化变换 $t_5 = T_5/t_0$)

链次近邻格点间电子跳跃积分 t_5 变化的曲线, 曲线 α , β 和 γ 分别对应 $t_3 = 0.1; 0.2; 0.3$. 从图 3 可以看出, 随着 t_5 的增加, 主链奇数格点的电荷密度增大而偶数格点的电荷密度减小, 侧基上的电荷密度几乎不变. 这个结果表明系统沿主链出现电荷密度波(CDW). 比较曲线 α , β , γ 可以发现, 随着链间耦合中的振荡部分 t_3 的增大, CDW 的振幅也增大. 计算结果还表明, 链间耦合 t_2 不影响电荷密度的分布; 相邻链对应的侧基间电子跳跃积分 t_4 对电荷密度分布的影响也很小. 在图 4 中, 取向上自旋为正自旋, 向下自旋为负自旋, 由图 4 可见, 随着相邻链次近邻格点间电子跳跃积分 t_5 的增大, 主链奇数格点的自旋密度减小, 侧基的自旋密度增大, 而主链偶数格点的自旋密度只有轻微的上升. 这说明相邻链次近邻格点间电子跳跃相互作用使自旋密度从主链向侧基转移, 在此情形下侧基对系统铁磁性的贡献增大, 而主链的贡献减小. 比较曲线 α , β , γ 可以看出随着 t_3 的增大, 自旋密度从主链向侧基转移更多些. 比较图 3 与图 4, 还发现主链偶数格点的自旋向上和自旋向下的电子分别向侧基和主链奇数格点转移.

总之, 在链间耦合中同时计入相邻链相同格点间电子跳跃积分和相邻链次近邻格点间电子跳跃积分时, 链间耦合可以导致主链上出现 CDW, 不同格点间的链间耦合诱导自旋密度在侧基和主链间发生不同的转移.

- [1] A. A. Ovchinnikov and V. N. Spector, *Synth. Met.*, **B27**(1988), 615.
- [2] Z. Fang, Z. L. Liu and K. L. Yao, *Phys. Rev.*, **B49**(1994), 3916.
- [3] Z. Fang, Z. L. Liu, K. L. Yao and Z. G. Li, *Soli. Stat. Common.*, **93**(1995), 613.
- [4] Z. Fang, Z. L. Liu, K. L. Yao and Z. G. Li, *Phys. Rev.*, **B51**(1995) 1304.
- [5] W. Z. Wang, K. L. Yao, H. Q. Lin, *J. Phys.*, **C10**(1998), 1.
- [6] W. Z. Wang, K. L. Yao, H. Q. Lin, *Europhys. Lett.*, **38**(1997), 539.

CHARGE DENSITY WAVE INDUCED BY INTERCHAIN NEXT-NEAREST-NEIGHBORING HOPPING INTERACTION OF ELECTRONS IN ORGANIC FERROMAGNETS*

TIAN JU-PING^{a)} WANG WEI-ZHONG^{b)} YAO KAI-LUN^{b) c)}

^{a)} (*Department of Basic Science, Jianghua Petroleum Institute, Jingzhou 434102*)

^{b)} (*Department of Physics, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074*)

^{c)} (*China Center of Advanced Science and Technology (CCAST) (World Laboratory), Beijing 100080;*
International Center for Material Physics, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015)

(Received 23 October 1998)

ABSTRACT

Based on our interchain coupled theoretical model for quasi one-dimensional organic ferromagnet, we took into account the nearest and the next nearest hopping interactions between neighboring chains, to study the charge density wave and the spin density wave along the main chain. The calculated results showed that the interchain coupling results in the transfers of charge density and spin density between the main chain and the side radicals of the two coupled chains.

PACC: 7730

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 19774023) and the National High Performance Computing Foundation of China (Grant No. 984050), China.