

金属卤化物中的晶格振动

魏建华 解士杰 梅良模

(山东大学物理系, 济南 250100)

(1999 年 11 月 26 日收到, 2000 年 4 月 29 日收到修改稿)

运用紧束缚双带模型对 MX 化合物晶格振动的计算发现, 晶格振动谱由一条声频支和三条光频支组成, 进一步得到了出现元激发时, 晶格振动色散关系中的分立频率和相应的定域振动模. 在 MX 化合物红外吸收谱的计算中发现对应不同元激发红外谱具有不同的特征.

关键词: 电荷密度波, 晶格振动, 红外吸收

PACC: 7145 Lr, 7138, 7130

1 引 言

金属卤化物是具有广泛应用前景和重要学术价值的一类新型功能材料, 主要由金属 M ($= Ni, Pd, Pt$) 和卤族元素 X ($= Cl, Br, I$) 交替排列形成一维的主链, 主链在三维空间平行排列, 由不同形式的配合基相互连接, 典型材料如 $[Pt(en)_2][Pt(en)_2X_2][ClO_4]$ ($X = Cl, Br, I; en = C_2H_2N_2$). MX 化合物代表着新一类可明显调节的准一维单晶系统, 为实验上研究掺杂和光诱导局域缺陷态(孤子、极化子、双极化子和激子等)提供了可能性; 通过改变组分 M 或 X , 这类材料具有可控的物理特性: 从 CDW 相到反铁磁相或自旋密度波(SDW)相等^[1-10]. 室温下这类材料电导率可从典型的绝缘体到典型的小能隙半导体, 其光谱和磁性也在很宽的范围内发生变化. 通过化学合成或结构调节就可以导致丰富的基态和激发态正是 MX 化合物优于其他低维化合物的地方. 对 MX 这类材料所表现出的低维、混价、强电子-声子、电子-电子相互作用及它们之间竞争的研究需要深化和发展多体理论, 这对于验证和发展当前一维结构的各种理论具有十分重要的意义^[10-20].

当凝聚态体系的周期性晶体结构中出现局部缺陷时, 晶格振动色散关系中会出现分立频率, 其对应的振动模具有局域特征, 有些振动模是红外或拉曼活性的, 可以从实验中观察到. 对于金属卤化物体系, 孤子、极化子或双极化子属于不同的晶格缺陷元激发, 它们会在红外或拉曼谱中产生不同的吸收峰.

因此, 借助这些光谱, 通过对金属卤化物晶格振动的研究, 可以更好地了解 and 认识孤子、极化子、双极化子等元激发.

对金属卤化物静态性质的研究已有比较系统的工作, 而晶格振动是研究金属卤化物宏观性质和微观过程的重要基础, 对这种材料的电学性质、光学特性、磁性、结构相变等一系列物理问题, 晶格振动都有着很重要的作用. 本文从紧束缚双能带模型出发, 通过对金属卤化物的基态和各种激发态的晶格振动谱的计算, 对这种材料的晶格振动性质进行系统的研究.

2 结果与讨论

对 MX 化合物晶格振动的理论研究采用如下的紧束缚双带模型,

$$H = \sum_{l,s} [-t_0 + \alpha(u_{l+1} - u_l)] (C_{l,s}^+ C_{l+1,s} + h.c.) + \sum_{l,s} [(-1)^s \gamma e_0 - \beta(u_{l+1} - u_{l-1})] (C_{l,s}^+ C_{l,s}) + \frac{k_{MX}}{2} \sum_l (u_{l+1} - u_l)^2 + \frac{1}{2} \sum_l M_l u_l^2, \quad (1)$$

其中 t_0 表示均匀晶格结构最近邻格点的电子跃迁积分; M, X 原子分别占据偶、奇格点, 其基团的在位能相差 $2e_0$; α, β ($= \beta_M, \beta_N$) 分别为格点上和格点间的电子-声子耦合能量; u_n 为格点相对于均匀结构的偏离; $C_{n,s}^+, C_{n,s}$ 为自旋 s 的电子在格点 n 上的产生和湮没算符; k_{MX} 为 M, X 原子基团间弹性力常数; U_n ($= U_M, U_X$) 为同一格点上相反自旋的电子之间的相互作用强度.

根据微扰论,由系统的二级微扰项可以解出晶格的振动矩阵,对其进行对角化,就可以得到对应于某一确定位形(基态或元激发)的晶格振动频率和振动模,振动矩阵为

$$B_{m,il} = K_{MX}(2\delta_{m,il} - \delta_{m,il-1} - \delta_{m,il+1}) + 2 \sum_{\mu, \nu} \frac{C_{\mu, \nu}^m C_{\mu, \nu}^l}{\epsilon_{\mu} - \epsilon_{\nu}}, \quad (2)$$

其中

$$C_{\mu, \nu}^m = \sum_s \alpha (Z_{m-1, \mu s} Z_{m, \nu s} + Z_{m, \mu s} Z_{m-1, \nu s} - Z_{m, \mu s} Z_{m+1, \nu s} - Z_{m+1, \mu s} Z_{m-1, \nu s}) + \sum_s \beta_{m+1} \cdot (Z_{m+1, \mu s} Z_{m+1, \nu s} - Z_{m-1, \mu s} Z_{m-1, \nu s}). \quad (3)$$

表 1 计算 MX 晶格振动时各参数的取值

	t_0/eV	$\alpha/\text{eV/nm}$	e_0/eV	$\beta_M/\beta_X/\text{eV/nm}$	$K_{MX}/\text{eV/nm}^2$
PtCl	1.54	8.0	0.924	24/-12	690.0
PtBr	1.26	7.0	0.6	18/-9	612.5
PtI	1.99	10.0	0.398	21/-10	750.0

各参数的取值如表 1 所示.图 1(a)–(c)给出了我们计算得到的 PtCl, PtBr 和 PtI 的 CDW 基态的晶格振动色散关系.可以看到由于一维 MX 链的 $4a$ 周期结构,存在四支色散关系,如图所示,其中最下面的一支为声频支,表征原胞的集体振动,上面的三支为光频支,表征原胞内原子间的相对振动.它们所对应的原子位移用箭头示于图中.图中最大的带隙 Δ 位于最低的光频支与第二条光频支之间,它主要决定于 MX 两种原子质量之比 m_X/m_M (对应三种材料分别为 0.18, 0.41 和 0.65).二聚化发生后,周期变为 $4a$,此时出现四条色散关系,最低光频支与声频支之间出现小带隙 δ_1 ,最高光频支与第二光频支之间出现小带隙 δ_2 .从 PtCl–PtI,质量比 m_X/m_M 越来越接近于 1,相应的带隙 Δ 越来越小;从 PtCl–PtI,二聚化幅度越来越小,相应的带隙 δ_1, δ_2 也越来越小.

周期性的晶体结构中出现局部缺陷时,晶格振动色散关系中会出现分立频率. Bishop 等人曾对 Pt-Br 中极化子的情况进行了研究^[21],我们认为,要对这一问题进行准确的把握,应当全面考虑孤子、极化子和双极化子等各种元激发的情况.我们同样以 PtBr 为例,图 2(a)给出了计算所得的中性孤子晶格振动谱.计算发现,当 PtBr 链中激发起孤子后,在声子振动谱的带隙内发现了一条分离频率,如图 2(a)

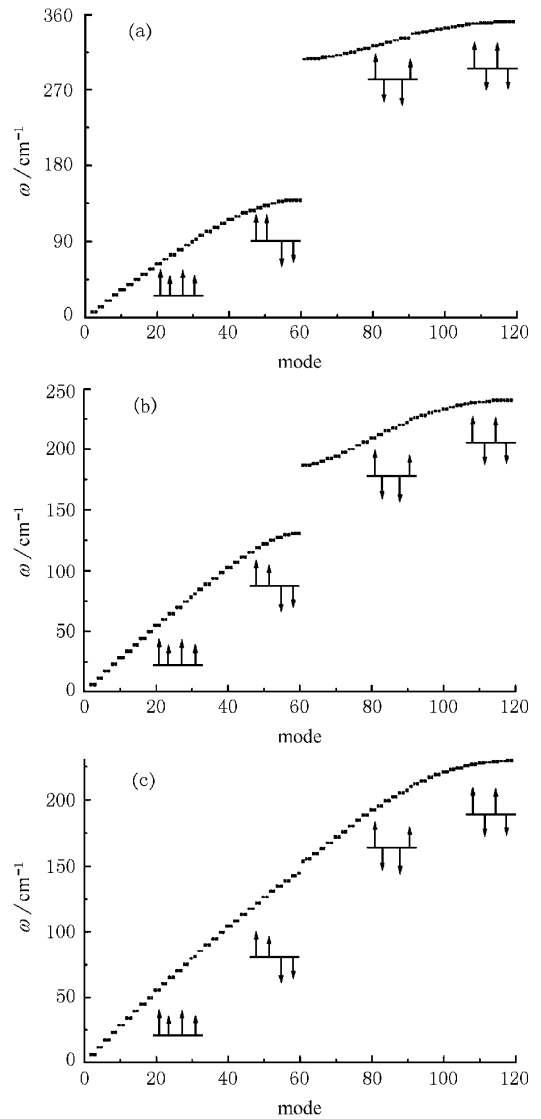


图 1 PtX 基态的晶格振动谱 (a)PtCl (b)PtBr (c)PtI

箭头所示,其对应的振动模定域在孤子附近.图 2(b)给出了这一振动模和对应的振动频率,该振动模为偶宇称模,具有红外活性,在红外谱中表现为峰结构.图 3 给出了负电孤子的声子振动谱和定域振动模,此时在振动谱中发现了两条分离频率,一条位于带隙内,另一条则位于光频支的顶部.这两条定域振动模都为偶宇称模,具有红外活性.在对正电孤子的计算中只得到一条偶宇称的定域振动模,如图 4 所示.

当 PtBr 中激发起极化子后,同样也会出现定域振动模.我们计算了极化子的情况,结果在负电和正电极化子各发现了三条定域振动模,如图 5 和图 6 所示.可以看到,负电极化子的声子振动谱发现了三条分离频率,两条位于带隙内,第三条则位于光频支的顶部.频率最低的定域振动模为奇宇称模,具有拉

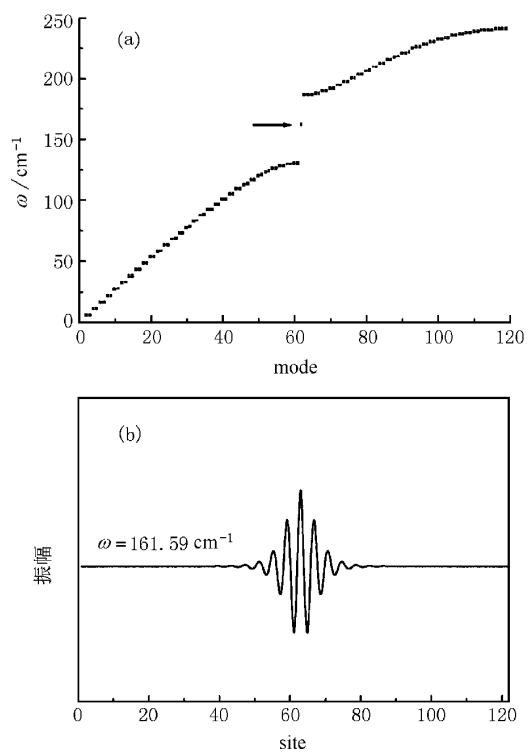


图2 (a) PtBr 中中性孤子的晶格振动谱 ;(b) 相应的定域振动模

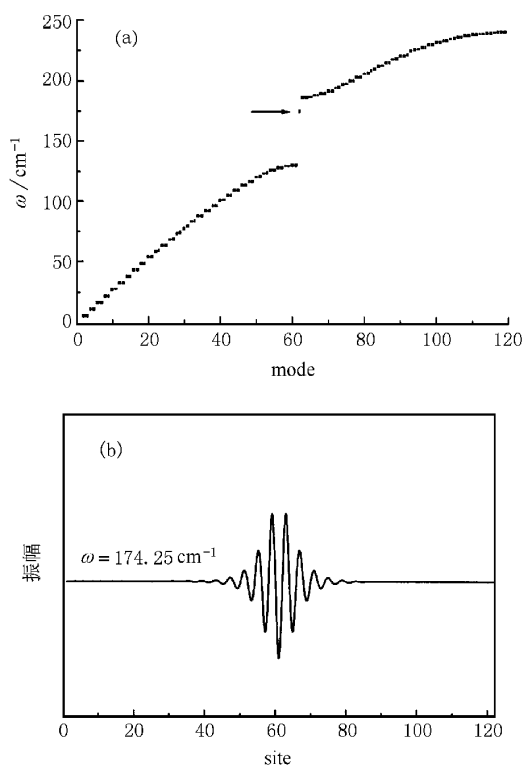


图4 (a) PtBr 中正电孤子的晶格振动谱 ;(b) 相应的定域振动模

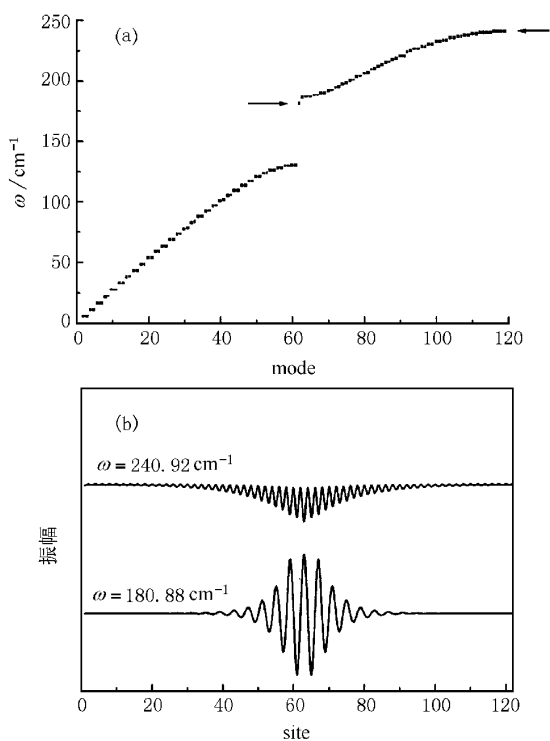


图3 (a) PtBr 中负电孤子的晶格振动谱 (b) 相应的定域振动模

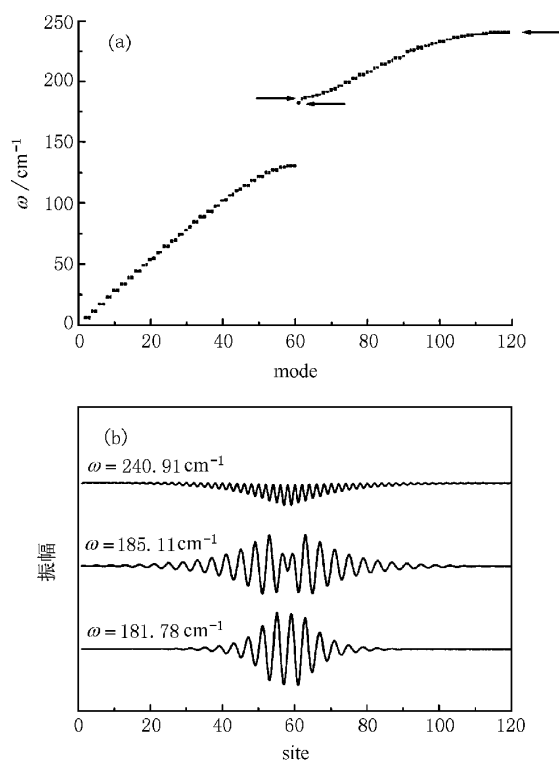


图5 (a) PtBr 中负电极化子的晶格振动谱 ;(b) 相应的定域振动模

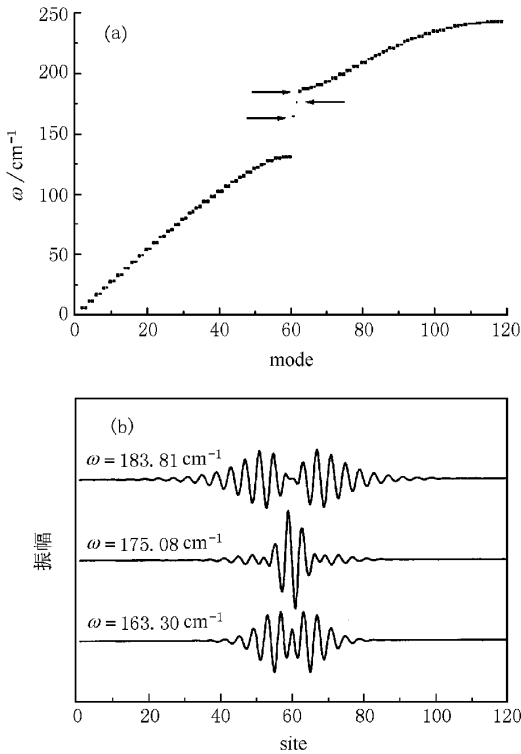


图 6 (a) PtBr 中正电极化子的晶格振动谱 ;(b) 相应的定域振动模

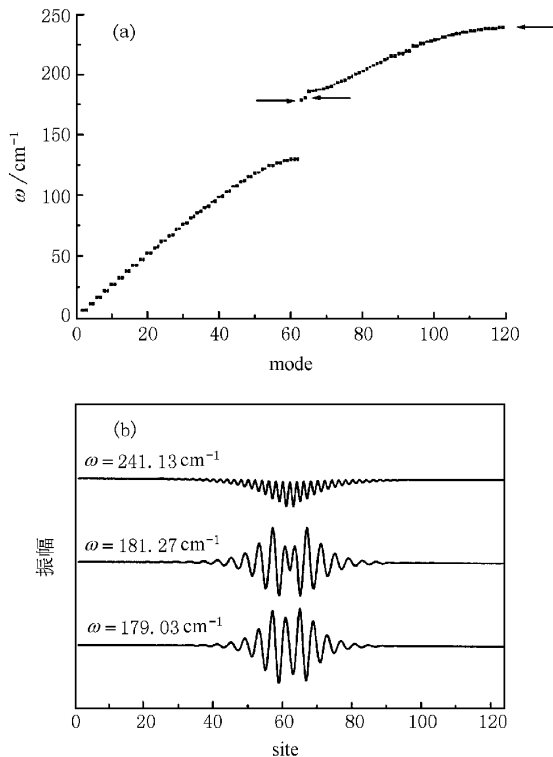


图 7 (a) PtBr 中负电极化子的晶格振动谱 ;(b) 相应的定域振动模

曼活性,另外两条定域振动模都为偶宇称模,具有红外活性.正电极化子的声子振动谱也发现了三条分离频率,同负电极化子不同,它们都定域在带隙内部,其中频率最低的定域振动模为偶宇称模,具有红外活性,另外两条定域振动模都为奇宇称模,具有拉曼活性.

我们对负电和正电双极化子也进行了计算,同样也发现了定域振动模.结果如图 7 和 8 所示.在负电双极化子的声子振动谱的带隙内和光频支的顶端,发现了三条分离频率.其对应的定域振动模一条为奇宇称,另两条为偶宇称.正电双极化子的声子振动谱却只在带隙内发现了两条分离频率,对应的定域振动模一条为偶宇称,另一条为奇宇称.

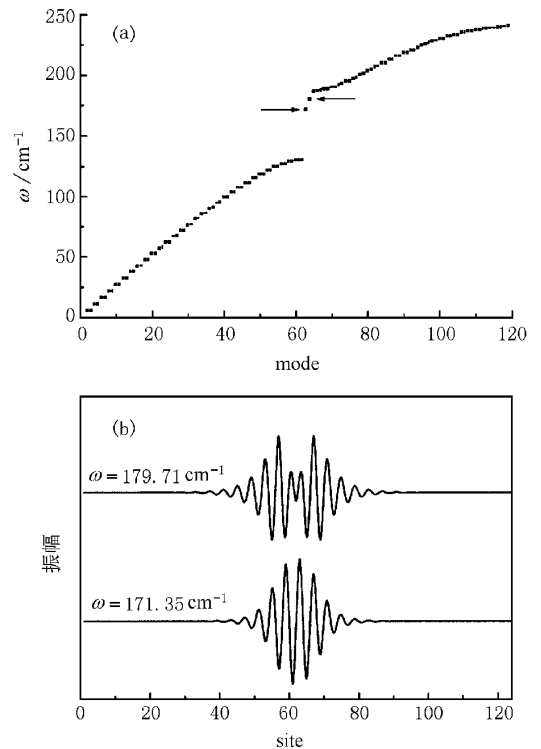


图 8 (a) PtBr 中正电极化子的晶格振动谱 ;(b) 相应的定域振动模

各元激发的局域振动模情况总结在表 2 中.我们的计算发现当 MX 链中激发起负电激发态时,会在光频支的顶端出现高频定域振动模,而对于中性或正电激发态,则没有这条高频定域模出现.

近年来,随着红外技术的发展,红外吸收谱成了测定晶格振动特别是局域振动的重要实验手段.图 9(a)–(d)分别给出了我们计算得到的对应于 CDW 基态、中性孤子态、正电极化子态和负电双极化子态的红外吸收谱,具体计算过程可参见文献 [21]. 可

表 2 各元激发局域振动模的频率和宇称

元激发	定域模	宇称	频率/ cm^{-1}
中性孤子	g	偶	161.59
负电孤子	g_1	偶	180.88
	g_2	偶	240.92
正电孤子	g	偶	174.25
负电极化子	g_1	奇	181.78
	g_2	偶	185.11
	g_3	偶	240.91
正电极化子	g_1	偶	163.30
	g_2	奇	175.08
	g_3	奇	183.81
负电双极化子	g_1	奇	179.03
	g_2	偶	181.27
	g_3	偶	241.13
正电双极化子	g_1	奇	171.35
	g_2	偶	179.71

以看到,无论是基态还是缺陷态,系统的红外吸收谱在 240 cm^{-1} 处都出现一个很强的吸收峰,这同实验结果是一致的^[22, 23]。除此之外,实验测得的红外谱还在 170 cm^{-1} , 181 cm^{-1} 等处出现了吸收峰^[23, 23], 根据我们的理论计算,可以发现这些吸收峰来自于系统的缺陷态,例如在图 9(c) 中得到了约 170 cm^{-1} 在图 9(d) 中得到了约 180 cm^{-1} 的红外吸收峰。另外还可以看到在红外谱中有一些小峰,它们来自于扩展模,这些扩展模在缺陷态存在的时候成为红外活性的振动模。计算发现元激发的红外吸收谱形状各不相同,所以红外谱(和拉曼谱)有助于确定系统中元激发的类型。

3 结 论

本文计算了 MX 化合物的振动性质,发现其晶格振动谱由一条声频支和三条光频支组成。当出现元激发时,晶格振动色散关系中会出现分立频率,对应的定域振动模会在红外谱或拉曼谱中导致峰结构。在 MX 化合物红外吸收谱中发现了具有红外活性的定域模。

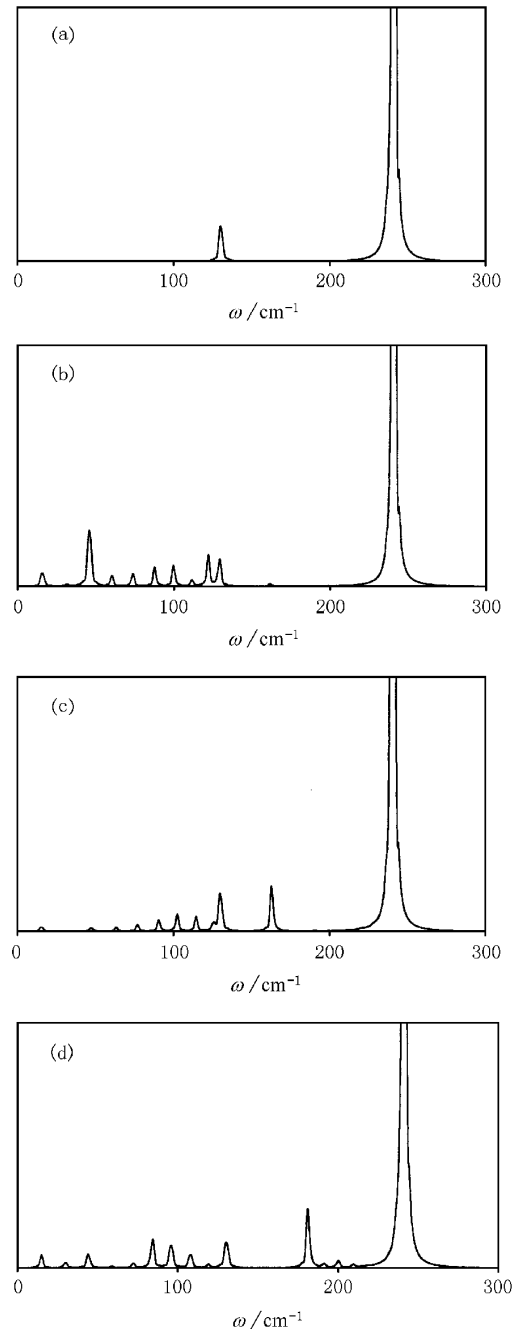


图 9 PtBr 的红外吸收谱 (a) CDW 基态; (b) 中性孤子; (c) 正电极化子; (d) 负电双极化子

- [1] J. T. Gammel, A. Saxena, I. Batistic', A. R. Bishop, S. R. Phillpot, *Phys. Rev.* **B45** (1992) 6408.
- [2] S. M. Weber-Milbrodt, J. T. Gammel, A. R. Bishop, E. Y. Loh, *Phys. Rev.* **B45** (1992) 6435.
- [3] B. Scott *et al.*, *J. Mol. Struct.*, **356** (1995) 207.
- [4] E. Matsushita, *Phys. Rev.* **B51** (1995) 17332.
- [5] N. Kuroda, M. Sakai, Y. Nishina, K. Sasaki, *Phys. Rev. Lett.* **68** (1992) 3056.
- [6] M. Alouani *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **69** (1992), 3104; **71** (1993) 1415.

- [7] G. S. Kanner *et al.* , *Phys. Rev.* , **B50**(1994) ,18682.
- [8] X. Sun Z. G. Yu K. H. Lee T. Y. Park D. L. Lin ,*Synth. Metals* , **70** (1995) ,1199.
- [9] Z. G. Yu , X. Sun , J. H. Zhu , X. C. Shen , *Phys. Rev.* , **B50** (1994) ,18633.
- [10] Z. G. Yu , K. H. Lee , T. Y. Park , Y. Takahashi , X. Sun , *J. Phys.* , **C6** (1994) ,6773.
- [11] M. Alouani R. C. Albers , *Synth. Met.* , **55—57** (1993) ,3352.
- [12] H. Okamoto *et al.* , *Phys. Rev.* , **B54** (1996) ,8438.
- [13] R. J. Donohoe *et al.* , *Phys. Rev.* , **B45** (1992) ,13185.
- [14] N. Kuroda , M. Nishida , N. Matsushita , M. Yamashita , *Synth. Metals* , **71** (1995) ,1921.
- [15] X. Z. Huang *et al.* , *Synth. Metals* , **55—57** (1993) ,3443.
- [16] A. Saxena *et al.* , *Synth. Metals* , **71** (1995) ,1659.
- [17] Z. Shui *et al.* , *Solid State. Commun.* , **97** (1996) ,1063.
- [18] Y. Wada , T. Furuta , M. Yamashita and K. Toriumi , *Synth. Metals* , **70** (1995) ,1195.
- [19] K. Iwano , *Synth. Metals* , **70** (1995) ,1201.
- [20] K. Iwano , *J. Phys. Soc. Jpn.* , **66** (1997) ,1088.
- [21] I. Batistic , A. R. Bishop , *Phys. Rev.* , **B45** (1992) ,5282.
- [22] R. J. H. Clark , *Advances in Infrared and Raman Spectroscopy* , edit by R. J. H. Clark and R. E. Hester (Wiley , New York 1984) , and references therein.
- [23] L. Degiorgi , P. Wachter , M. Haruki , S. Kurita , *Phys. Rev.* , **B40** (1989) ,3285.
- [24] X. H. Huang , A. Saxena , A. R. Bishop , L. A. Worl S. P. Love , B. I. Swanson , *Solid State Commun.* , **84** (1992) ,957.

THE LATTICE VIBRATION OF MX COMPOUNDS

WEI JIAN-HUA XIE SHI-JIE MEI LIANG-MO

(*Department of Physics , Shandong University , Jinan 250100 , China*)

(Received 26 November 1999 ; revised manuscript received 29 April 2000)

ABSTRACT

In our calculations of lattice vibration , one acoustic and three optical branches were found to compose the phonon vibrating spectrum. Some isolated modes with frequencies lying outside the continuum branches arise under the defect states. These localized modes result in the sharp peaks in the infrared absorption and Raman spectra.

Keywords : Charge density waves , Lattice vibration , Infrared absorption

PACC : 7145Lr , 7138 , 7130