

聚丁二炔 (polydiacetylenes) 链对光的吸收——Green 函数解法

彭 景 翠

湖南大学应用物理系, 长沙, 410082

1988年6月17日收到

利用 Green 函数方法研究聚丁二炔 (PDA's) 对光的吸收. 在紧束缚近似范围内, 定义一个包括 Coulomb 作用的 Hamiltonian, 然后利用无规位相近似 (RPA), 计算了两电子 Green 函数, 讨论了 PDA's 的某些激发态性质, 计算了吸收谱, 它与实验事实符合.

PACC: 7110; 7215N; 7850; 7210

一、引 言

自 Vardeny 等人报道了聚噻吩 (polythiophene) 对光的吸收的测量结果^[1]后, 对于在各类聚合物中类激子激发及类极化子 (双极化子) 激发的光学吸收性质, 引起了人们广泛兴趣^[2]. Grabowski 等人曾在著名的 SSH 模型^[3]的基础上, 加上电子间的 Coulomb 作用, 讨论了聚乙炔 (polyacetylene) 光感应激发时, 电子相关对带隙轮廓的影响, 但没有计算其光学吸收谱^[4]. 对于 PDA's 对光吸收的实验测量结果, 至今缺乏满意的理论解释.

本文将 Grabowski 等人的模型, 推广描述 PDA, 利用 Green 函数的方法, 讨论 PDA's 链对光的吸收. 由于 PDA's 能形成大炔的单晶^[5], 且具有极少的缺陷, 故它是准一维体系的极好模型, 引起了很多物理学家的重视^[6]. PDA 的结构比较复杂, 每个元胞包含有 4 个碳原子, 其中两个碳原子由一个三键相连, 另外两个碳原子都附有大的侧基原子团 R , 其结构如图 1 所示.

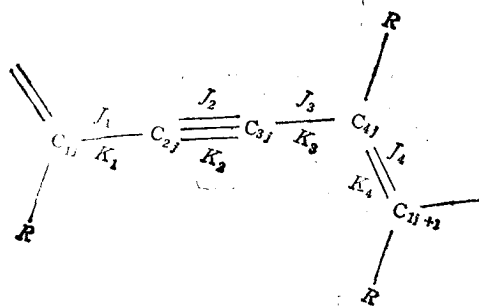


图1 聚丁二炔 (PDA) 的结构

根据多体理论^[7], 对光的吸收可以用两电子 Green 函数描述. 为此, 在 Grabowski 等人的模型 Hamiltonian 基础上, 利用 RPA 计算两电子 Green 函数, 讨论了 PDA's 的某些激发态性质, 计算了吸收谱, 并与实验测量结果进行比较.

二、基本公式和模型 Hamiltonian

一个体系对光的吸收横截面为^[7]

$$\sigma_a(\omega) = 4\pi^2 e^2 / (\omega c) \sum_n |\langle n | j_k^\perp | 0 \rangle|^2 \delta(E_n - E_0 - \hbar\omega), \quad (1)$$

式中 $j_k^\perp$ 是电流密度算子 $j(r)$ 在极化 ϵ_k 方向的 Fourier 分量。在偶极近似下,

$$j_k^\perp = -i\omega P_{kk'},^{[4]}$$

$P_{kk'}$ 是偶极算子。偶极近似适用于长波光, 这时可以利用紧束缚近似, 因此有

$$\sigma_a(\omega) = -[(4\pi e^2 \omega / c)] \text{Im} P_{k_1 k_1'}^{\dagger} L_{k_1 k_1' k_2 k_2'}(\omega) P_{k_2 k_2'}^{\dagger}, \quad (2)$$

式中 L 是存在相互作用时两粒子 Green 函数, 定义如下:

$$L_{k_a k_a' k_b k_b'}(\omega) = -(i\hbar)^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp(i\omega t) \langle T[\phi_{k_a}(t) \phi_{k_a'}^\dagger(t) \phi_{k_b}^\dagger \phi_{k_b'}] \rangle, \quad (3)$$

式中 $\phi_{k_i} (i = a, b)$ 是粒子的波函数; 根据 Bethe-Salpeter 方程, 有

$$L = L + L\Gamma L. \quad (4)$$

式中 L 是无相互作用时两粒子 Green 函数, Γ 是 4 点顶角函数, 定义为

$$\Gamma(x, x'; y, y') = \pm(i\hbar)^{-1} \delta \Sigma(x, x') / \delta G(y, y'), \quad (5)$$

式中 $\pm$ 号对应于 Boson (Fermion) 体系, G 是单粒子 Green 函数, Σ 是自能, 为了从 Dyson 方程求解单粒子 Green 函数, 必须对其自能作些近似, 这又要求从体系的 Hamiltonian 出发, 还要用到体系的某些对称性质。

其体系的 Hamiltonian 为^[4]

$$H = H_{\text{SSH}} + H_C, \quad (6)$$

$$\begin{aligned} H_{\text{SSH}} = \sum_{j=1}^N \left\{ \sum_{\sigma} \left[\sum_{\alpha=1}^4 \epsilon_{\alpha} a_{\alpha, j, \sigma}^\dagger a_{\alpha, j, \sigma} - \sum_{\alpha=1}^3 J_{\alpha} (a_{\alpha+1, j, \sigma}^\dagger a_{\alpha, j, \sigma} + a_{\alpha+1, j, \sigma} a_{\alpha, j, \sigma}^\dagger) \right. \right. \\ \left. \left. - J_4 (a_{1, j+1, \sigma}^\dagger a_{1, j, \sigma} + a_{1, j, \sigma}^\dagger a_{1, j+1, \sigma}) \right] + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^3 K_{\alpha} (u_{\alpha+1, j} - u_{\alpha, j})^2 \right. \\ \left. + \frac{1}{2} K_4 (u_{1, j} - u_{1, j+1})^2 \right\}, \quad (7) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} H_C = \sum_{j=1}^N \left\{ \frac{1}{2} U \sum_{\sigma} \sum_{\alpha=1}^4 a_{\alpha, j, \sigma}^\dagger a_{\alpha, j, \sigma} a_{\alpha, j, \sigma}^\dagger a_{\alpha, j, \sigma} \right. \\ \left. + \frac{1}{2} V \sum_{\sigma, \sigma'} \left[\sum_{\alpha=1}^3 a_{\alpha+1, j, \sigma}^\dagger a_{\alpha+1, j, \sigma'} a_{\alpha, j, \sigma}^\dagger a_{\alpha, j, \sigma'} \right. \right. \\ \left. \left. + a_{1, j, \sigma}^\dagger a_{1, j, \sigma'} a_{1, j+1, \sigma}^\dagger a_{1, j+1, \sigma'} \right] \right\}. \quad (8) \end{aligned}$$

参数 J_{α}, K_{α} 已在图 1 上标出; 由上式可以看出, 在处理 Coulomb 作用时, 是在 Hartree-Fock 近似基础上, 加上格点上的 (U) 与格点间的 (V) Hubbard 作用。 $a_{\alpha j \sigma}$ 表示在第 j 个原胞中, 在格点 α 上湮没一个自旋为 σ (注意其与 (1) 式及后面各式中 σ_a 的区别) 的电子的湮没算符, σ 表示与 σ 相反, N 是元胞数; ϵ 是在格点上电子动能, J_{α} 表示最近邻的电

子跳跃 (hopping) 积分:

$$J_\alpha = \beta \exp[-r|u_{\alpha i} - u_{\alpha+1, i}|] \quad (\alpha = 1, 2, 3). \quad (9)$$

对于相邻元胞间两最近邻格点, 这个跳跃积分要特别标出:

$$J_4 = \beta \exp[-r|u_{4i} - u_{1, i+1}|]. \quad (10)$$

为了从上述 Hamiltonian 中明显地看出电子-声子间作用, 把 $J_i (i = 1, 2, 3, 4)$ 按离子位移展开到一级项, 如:

$$J_\alpha a_{\alpha+1, i}^+ a_{\alpha i} \rightarrow [J_\alpha^0 + J'_\alpha |u_{\alpha i} - u_{\alpha+1, i}|] a_{\alpha+1, i}^+ a_{\alpha i}, \quad (11)$$

然后把声子场量子化^[7,8]

$$|u_{\alpha i} - u_{\alpha+1, i}| = \sum_{q_i} [\hbar(2M_i N Q_i)^{-1}]^{1/2} \exp(iqj) |(\epsilon_i^\alpha - \epsilon_i^{\alpha+1})| \cdot (b_{-q_i}^+ + b_{q_i}), \quad (12)$$

式中 M_i 是第 i 个元胞质量, $\hbar Q_i$ 是第 i 个光学模能量. 这样, 凡在 Hamiltonian 中与电子-声子作用有关的每一项, 都可写成如下形式:

$$(\sqrt{N})^{-1} \sum_i (b_i + b_i^+) g_{ij}^{\alpha\alpha'} a_{\alpha i}^+ a_{\alpha' i} a_{\alpha' i} a_{\alpha i}, \quad (13)$$

式中

$$g_{ij}^{\alpha\alpha'} = [\hbar(2M_i Q_i)^{-1}]^{1/2} [\exp(iqj) E_i^\alpha - \exp(iqj') E_i^{\alpha'}] J'_\alpha \quad (14)$$

常被称为电子-声子耦合系数.

三、两电子 Green 函数

从 PDA's 的紧束缚模型出发, 可以比较不同解的不同能量, 从而找出最低能量, 但这不能说明它们的稳定性. 事实上, 自洽 Hartree-Fock 近似仅仅给出极值解, 它们可能是极大、极小或鞍点. 为了决定是一种什么样的极值, 必须计算系统对外界微扰的线性响应, 这等价于计算两电子 Green 函数.

为了获得两电子 Green 函数所包含的关于稳定性的信息, 考虑一个算子 ρ_M^+ , 它产生一个能量为 E_M 的态, 并满足条件

$$[H, \rho_M^+] |0\rangle = E_M |0\rangle. \quad (15)$$

上式中 $|0\rangle$ 是基态. 如把两电子 Green 函数化到频率空间, 插入一组态的完全集合

$$\sum_n |n\rangle \langle n|,$$

并对时间 t 进行积分, 则可得

$$\begin{aligned} L_{M'M}(\omega) = & [-\langle 0 | \rho_M \rho_M^+ | 0 \rangle (E_M - \hbar\omega - i\eta)^{-1} \\ & - \langle 0 | \rho_{M'}^+ \rho_{M'} | 0 \rangle (E_{M'} + \hbar\omega - i\eta)^{-1}] \delta_{M'M}, \end{aligned} \quad (16)$$

式中 η 是一个正的无限少量; 在 ρ 是对角化的表象中, $L(\omega)$ 也是对角化的, $L(\omega)$ 的极点给出系统的激发态能量. 根据光吸收谱和反射谱的测量^[9], 一般认为其主要的元激发是在 2.0eV 附近的类激子激发, 这一问题在本文的第四部分还要详细的讨论.

在静止极限 ($\omega \rightarrow 0$) 下, (16) 式变为

$$L_{M'M}(0) = -[\langle 0|\rho_M\rho_M^\dagger|0\rangle + \langle 0|\rho_{M'}^\dagger\rho_{M'}|0\rangle]\delta_{M'M}E_M^{-1}. \quad (17)$$

因此, $L(0)$ 的本征值必须是负的, 因为方括号中的量和激发能量 E_M 必须是正的. 如果发现 L 的任何本征值是正的, 则存在一个负的 E_M , 这与 $|0\rangle$ 是基态的假设相矛盾, 因此一个正的 L 的本征值意味着系统不稳定. 如果 $|0\rangle$ 不是最低能量态, 而是一个极小值, 那么对于一个简单激发而言, 它可能是亚稳的. 原则上, 一个特定态的稳定性, 可以通过计算其静止 Green 函数并检查它的本征值的符号确定. 然而, 实际上这是不可能的, 因为 L 是一个无限维矩阵. 这个问题, 可以用两种不同的方法解决.

对于一个具有短程作用的系统, 重整化有限维 4 点顶角函数 $\Gamma = \Gamma + \Gamma L \Gamma$ (其中 Γ 是对应的无相互作用的 4 点顶角函数) 能够被计算, 它有着与 L 相同的极结构^[9]. 这些极点的频率依赖性能够被找到, 当这些模的一个其能量为 0 时, 不稳定性出现. 第二种方法是从 Γ 出发, 以一个因子 F 乘以它的有关的 L 的有限维部分, 从 (17) 式看出

$$F_M^\dagger L_{M'M}(0) F_M = |F_M|^2 L_{M_M}. \quad (18)$$

对于稳定态, (18) 式必须是一个简单的负数, 与表象无关; 所以, 倘若在 Γ 是有限维的那个表象中 F 是有限维的, 数 $F^\dagger L F$ 能够计算, 并对 F 的所有可能的对称, 该数必须是负的.

为了由 (4) 式计算 L , 必须在某个表象中寻找 L 与 Γ ; 这样, 积分方程能够变为一个有限维矩阵方程, 选择一个定域格点与原胞的表象, 在进行数值计算时, 把 Γ 简化为一个 10×10 矩阵, 因为 (6) 式所表示的作用的短程性质, 这样做是合理的.

为了在该表象中求解 Γ , 必须首先求解单粒子 Green 函数和自能, 这需要作些近似, 还要用到体系的某些对称性质. 在对 Fermion 自能 Σ 作近似计算时, 其自能应使粒子数、能量和动量守恒. 通常把电子自能分成两部分: Σ_{ee} 和 Σ_{ep} , 对前者利用 Hartree-Fock 近似 (HFA), 对后者利用平均场近似 (MFA).

为了在 HFA 之下求 Σ_{ee} , 可以借助如下形式的收缩:

$$\begin{aligned} & \langle T[\tilde{\psi}(x)\tilde{\psi}^\dagger(x')\tilde{\psi}^\dagger(y)\tilde{\psi}(y')] \rangle \rightarrow \\ & \langle T[\tilde{\psi}(x)\tilde{\psi}^\dagger(x')\tilde{\psi}^\dagger(y)\tilde{\psi}(y')] \rangle + \langle T[\tilde{\psi}(x)\tilde{\psi}^\dagger(x')\tilde{\psi}^\dagger(y)\tilde{\psi}(y')] \rangle. \end{aligned} \quad (19)$$

上式中波函数 ψ 上的 $\sim$ 表示 Heisenberg 表象, 在构造波函数时, 按照其元激发是类激子型激发来进行的; 于是有

$$L(x, x'; y, y') \rightarrow i\hbar[G(x, x')G(y, y') - G(x, y)G(y', x')]. \quad (20)$$

在 MFA 中, 可以假设一个场在另一个平均场中运动而解除它们之间耦合, 即可作替换

$$\phi^+\phi\phi \rightarrow \phi^+\phi\langle\phi\rangle + \rho\phi - \rho\langle\phi\rangle, \quad (21)$$

式中 ϕ 表示 Fermion 场, $\varphi = \phi + \phi^+$ 表示 Boson 场, ρ 是密度 $\langle\phi^+\phi\rangle$.

为了便于利用 Feynman 图看它的物理意义, 利用频率/动量空间比时间/真实空间更方便. 在动量空间中, 声子 Green 函数由下式定义:

$$D(k, i; k', i') = \hbar^{-1}\langle T[\varphi(k, i)\varphi(k', i')] \rangle. \quad (22)$$

变到频率空间中的 Fourier 变换后, 再插入一组声子态完整集合, 并进行积分, 则可找到无相互作用的 Green 函数 D_0 ,

$$D_0(k, k'; \omega) = [(2f_B(k) + 1)\hbar^{-1}][\{\omega - \Omega_k + \hbar^{-1}(i\eta)\}^{-1} - \{\omega + \Omega_{k'} - \hbar^{-1}(i\eta)\}^{-1}]\delta(k - k'), \quad (23)$$

式中 $f_B(k)$ 是 Boson-Einstein 函数 $[1 - e^{-\beta\hbar\Omega_k}]^{-1}$. η 是一个正的无限小量, 引进它是为了使积分收敛. $\hbar\Omega_k$ 是无相互作用体系的具有波矢 k 的本征能量. $(2f_B(k) + 1)$ 等于 $\coth(\beta\hbar\Omega_k/2)$, 可见 D_0 随温度增加. 在 0K 时, MFA 与 HFA 相同, 当温度不等于 0K 时, HFA 与 MFA 不完全等同, 因为对于前者而言, 每一项有一个 $\coth(\beta\hbar\Omega_k/2)$ 因子与其相联.

由 Γ 定义(5)式和 Hamiltonian, 可以看出电子-电子顶点 Γ_{ee} 是参数 U, V 的函数; 在 MFA 下, 电子-声子顶点 Γ_{ep} 为

$$\Gamma_{ep\alpha\alpha', i' \beta j \beta'}^{\sigma \sigma', \tau \tau'}(\omega) = N g_{ii'}^{\alpha \alpha'} D_0(\omega) g_{jj'}^{\beta \beta'} \delta_{\sigma \sigma'} \delta_{\tau \tau'}. \quad (24)$$

与 Γ_{ee} 不同, Γ_{ep} 是与频率有关的, 定义如下

Fourier 变换:

$$\Gamma_{\alpha k \alpha', k+q \beta k' \beta', k'+q}^{\sigma \sigma', \tau \tau'} = N^{-1} \exp[i(-k i_1 + (k+q) i' + k' j_1 - (k'+q) j')] \cdot \Gamma_{\alpha i \alpha', i' \beta j \beta'}^{\sigma \sigma', \tau \tau'}, \quad (25)$$

$$\Gamma_{l \alpha \alpha', l' \beta \beta'}^{\sigma \sigma', \tau \tau'} = N^{-1} \exp(il k_1) \Gamma_{\alpha k_1 \alpha', k_1+q \beta k' \beta', k'+q}^{\sigma \sigma', \tau \tau'} \exp(-il' k'_1) \quad (26)$$

和一个表象, 其中 l 与 l' 是相对元胞分离的, 这个表象可以被找到, 于是该顶点是有限维的.

对于自旋自由度的处理, 分别考虑其横向的 ($\sigma' = \bar{\sigma}$, $\tau' = \bar{\tau}$) 与纵向的 ($\sigma' = \sigma$, $\tau' = \tau$) 解, 横的顶点 $\Gamma^\perp$ 由下式定义:

$$\Gamma_{l \alpha \alpha', l' \beta \beta'}^{\sigma \sigma', \tau \tau'} = \Gamma_{l \alpha \alpha', l' \beta \beta'}^\perp \delta_{\sigma \tau} \delta_{\tau' \bar{\tau}}. \quad (27)$$

对于 Γ 的纵向解, 有两部分: 一个自旋对角子矩阵 Γ^d , 在其中所有的自旋是相同的; 另一个自旋非对角子矩阵 Γ^n , 在其中, 出去的电子(空穴)态不同于进入的电子(空穴)态, 因此

$$\Gamma_{l \alpha \alpha', l' \beta \beta'}^{\sigma \sigma', \tau \tau'} = \Gamma_{l \alpha \alpha', l' \beta \beta'}^d \delta_{\sigma \tau} \delta_{\tau \tau'} + \Gamma_{l \alpha \alpha', l' \beta \beta'}^n \delta_{\sigma \tau} \delta_{\tau' \bar{\tau}}. \quad (28)$$

为了使问题简化, 仅考虑 $q = 0$ 的特殊情况, 因为稳定性的分析仅依赖于静止 $q = 0$ 的两粒子 Green 函数, 而对于光的吸收或 Raman 散射, $q = 0$ 极限是很好的近似, 因为所用的光波跟晶格相邻格点间的距离相比较, 波长是很长的. 在动量和频率空间中, 非作用两粒子 Green 函数由下式给出:

$$L_{\alpha k \alpha', k'+q \beta k' \beta', k'+q}^{\sigma \sigma', \tau \tau'} = i\hbar^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp(i\omega t - \eta|t|/\hbar) \cdot \langle T[a_{\alpha k \sigma}(t) a_{\alpha k'+q, \sigma'}^\dagger a_{\beta k' \beta'}^\dagger a_{\beta k' \beta'}] \rangle. \quad (29)$$

为求解 L , L 被放在与 Γ 相同的表象中,

$$L_{l \alpha \alpha', l' \beta \beta'}^{\sigma \sigma', \tau \tau'}(q, \omega) = N^{-1} \exp(ik_1 l) L_{\alpha k_1 \alpha', k_1+q \beta k' \beta', k'+q}^{\sigma \sigma', \tau \tau'}(\omega) \exp(-ik'_1 l). \quad (30)$$

对于 $q = 0$ 情况, L 有 20 个不同的元素必须计算.

横向响应由计算下式而得到:

$$L^{\sigma\sigma\sigma} = [I - L^{\sigma\sigma}\Gamma^{\perp}]^{-1}L^{\sigma\sigma}. \quad (31)$$

因为 Γ 中非对角元素的存在,纵向响应更复杂,

$$\begin{pmatrix} L^{\uparrow\uparrow\uparrow} & L^{\uparrow\uparrow\downarrow} \\ L^{\downarrow\downarrow\uparrow} & L^{\downarrow\downarrow\downarrow} \end{pmatrix} = \left(I - \begin{pmatrix} L^{\uparrow\uparrow} & 0 \\ 0 & L^{\downarrow\downarrow} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Gamma^d & \Gamma^n \\ \Gamma^n & \Gamma^d \end{pmatrix} \right)^{-1} \begin{pmatrix} L^{\uparrow\uparrow} & 0 \\ 0 & L^{\downarrow\downarrow} \end{pmatrix}. \quad (32)$$

上两式都可数值计算.

四、结果和讨论

由于 PDA's 的基态已有讨论^[10],这里仅讨论激发态的某些性质. 两电子 Green 函

数的计算不仅与 Hamiltonian 中参数数值有关,也与参数的对称性质有关. 对于 PDA's 体系而言,因为不同的子群使得邻近的碳原子不等价, $J_1 \approx J_2 \approx J_4$, $K_1 \approx K_2 \approx K_4$, 所有可能相的电子态都有一个周期性晶格形变跟其相联,如图 2 所示. 自旋密度波与键交替电荷密度波之间,电离电荷密度波(离子态)与键交替之间的转变是二级相变,但自旋密度波-离子态间的转变是一级相变.

对于出现在 Hamiltonian 中各个参量的作用,可归结为: 1) Hubbard 在格点上的排斥(U)有利于自旋密度波,而不利离子态,使得不同自旋的电子占据不同的格点; 2) 最近邻的 Coulomb 作用(V)有利于离子态,因为它降低 Hamiltonian 中的直接项;也有利于

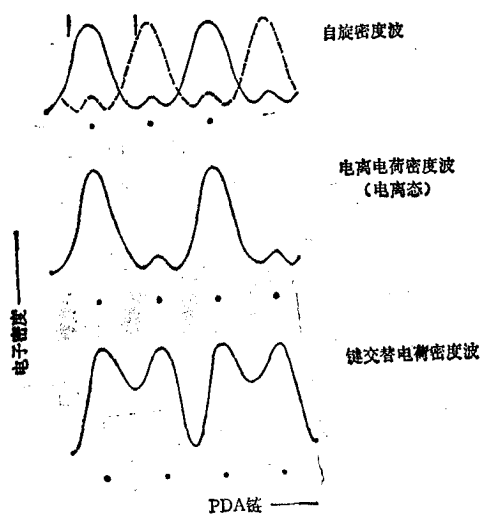


图2 PDA 链中几种不同的相的电子密度分布
· 为晶格格点

于键交替态,因为它降低交换项; 3) 增加次近邻 Coulomb 作用对离子态不利,由于次近邻电子之间的排斥,相互作用能减少; hopping 电子-声子作用稳定键交替态(以减少其他的作用为代价); 4) Fröhlich 在格点上的电子-声子作用有利于离子态.

不稳定性现在可以用上面所归纳的项解释: 自旋密度波不稳定性是由 Hubbard 作用所引起的,它有利于不同自旋去占据不同的格点; 引进一个次近邻 Coulomb 排斥,能够抵消部分在格点项,使得它有利于每个格点有着不同的电荷.

要解释键交替态,则比较复杂,它可以由两种不同的方法产生,即被电子不稳定性或晶格不稳定性所产生,前者通常产生较宽的禁带. 电子不稳定性的出现,是因为在重迭积分中,它有利于一个反对称去减少最近邻的交换作用;另一方面 V 必须足够大,经过直接作用,去部分地抵消 U . 类似地, U 必须不能很大(小),因为它有利于形成自旋密度波态(离子态);晶格的不稳定性部分地来自电子-声子作用.

为了讨论电子-声子作用在激发态中所起的作用,引入磁化密度 M , 被定义为在格点上自旋向上和自旋向下的电荷密度之差

$$M = \rho_{aj}^{\dagger} a_j - \rho_{aj}^{\dagger} a_i = (\chi^{\dagger} - \chi^{\dagger})/u, \quad (33)$$

式中 χ 是磁化率。为了直观地表示电子-声子作用所作的贡献, 定义

$$P_i = 4J'_i(\sqrt{M_i Q})^{-1} \quad i = 0, 1, 2. \quad (34)$$

对于各种电子-声子作用, 磁化对 Hubbard(U) 的依赖关系画在图 3 中。

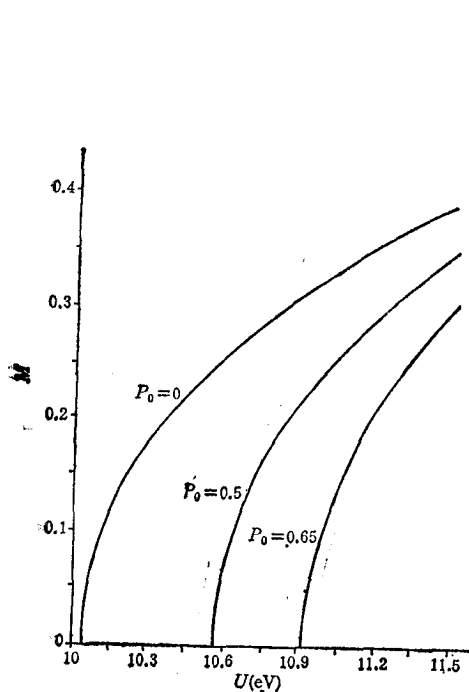


图 3 磁化对 Hubbard (U) 的依赖关系 π -电子 hopping 积分 (见(9)式): $r = 2.683 \text{ \AA}^{-1}$, $\beta = 111.8 \text{ eV}$; 键长 $l_0(\text{C}-\text{C}) = 1.428 \text{ \AA}$; $l_1(\text{C}\equiv\text{C}) = 1.191 \text{ \AA}$; $l_2(\text{C}=\text{C}) = 1.356 \text{ \AA}$; 相应的弹性系数: $K_1 = K_3 = 94.6 \text{ eV \AA}^{-2}$; $K_2 = 142.6 \text{ eV \AA}^{-2}$; $K_4 = 68.9 \text{ eV \AA}^{-2}$

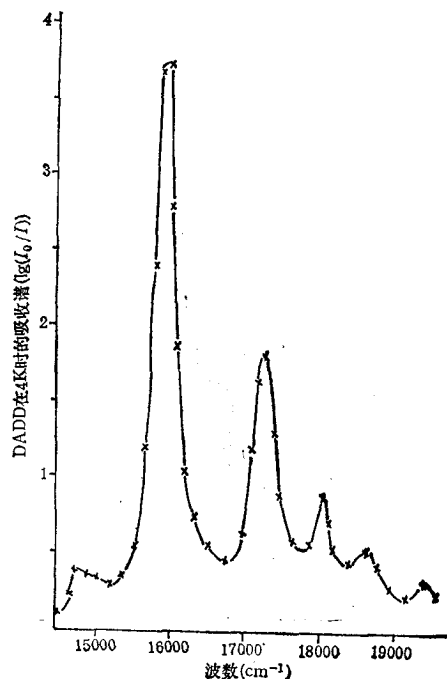


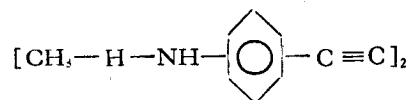
图 4 PDA 晶体对光的吸收谱 实线为计算结果;“x”为实验测量值^[13]

自旋密度波态与离子态一直是可简并的, 但键交替态不是, 对于 J_1 比 J_2 大的情况, 有着不同的解, 这就开辟了一条讨论具有两个非简并的极小的影响的途径, 正如 Bishop 所作的那样, 他讨论了聚丁二炔中的 solitons^[11]。

一个没有电子-电子作用的一维体系, 态密度具有一个反比平方根奇异性, 在带边缘处发生响应^[12], 任何电子-电子作用都会抹掉这个奇异性, 并在带内产生激子模^[9], 我们的数值结果也证实了这个结论。

从光吸收谱的分析可以确定在光的作用下, 系统的元激发类型; 由于 PDA 链的基态不具有简并特性, 故不可能存在孤子型激发, 如果是极化子或双极化子型激发, 则其吸收谱至少存在 3 个强度很强的峰; 但实验测量表明: PDA 晶体在 2.0 eV 处有 δ 型的尖峰, 这是典型的类激子型吸收特征。利用简单的双带模型和前述的比较复杂的数值计算结果都表明, 对 PDA 链, 其禁带宽度在 $2.4\text{--}2.6 \text{ eV}$ 之间, 在 15950 cm^{-1} 处出现一个很强的激

子型即 δ 函数型吸收。我们的计算表明,对于单态和三重态激子,在 $30 \text{ \AA}$ 左右的范围内是非定域的,这与 Suhai 的结果^[14]是一致的, Sixl 等人在这方面也做出了很好的结果^[15];但是,本文所使用的 Green 函数方法,应该说,具有较大的普遍性。图 4 给出 PDA 链的光吸收谱的数值计算结果,也给出准一维聚丁二炔晶体 (DADD)



的实验测量结果。

- [1] Z. Vardeny, E. Ehrenfreund, D. Brafman, U. Nowak, H. Schaffer, A. J. Heeger and F. Wudl, *Phys. Rev. Lett.*, **56**(1986), 671.
- [2] Thierry Martin and David K. Campbell, *Phys. Rev.*, **B35**(1987), 7732.
- [3] W. P. Su, J. R. Schrieffer and A. J. Heeger, *Phys. Rev. Lett.*, **42**(1979), 1698.
- [4] M. Grabowski, D. Hone and J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.*, **B31**(1985), 7850.
- [5] J. Ladik, J. M. Antre and M. Seel, *Quantum Chemistry of Polymer-Solid State Aspects*, Dordrecht, Riedel, (1984), p. 191.
- [6] S. Patai and W. Rappaport, *The chemistry of Functional Groups*, Chichester, Wiley, (1983), p. 917.
- [7] A. L. Fetter and J. D. Walecka, *Quantum Theory of Many Particle Systems*, McGraw Hill, (1971), p. 78.
- [8] S. Barisic, *Phys. Rev.*, **B5**(1972), 932.
- [9] N. A. Cade and W. Young, *J. Phys.*, **C12**(1979), 819.
- [10] E. G. Wilson, *J. Phys.*, **C8**(1975), 727.
- [11] A. R. Bishop, *Solid State Comm.*, **33**(1980), 995.
- [12] D. Bloor and F. H. Preston, *Phys. Status Solidi*, **A37**(1976), 427; **A37**(1976), 607.
- [13] O. C. Bederl, Thesis Uni. of Lond., (1981).
- [14] S. Suhai, *Phys. Rev.*, **B28**(1984), 4570.
- [15] H. Sixl, W. Heuman, R. Huber, V. Denner and E. Sigmund, *Phys. Rev.*, **B31**(1985), 142.

LIGHT ABSORPTION OF POLYDIACETYLENE CHAINS —GREEN'S FUNCTION STUDY

PENG JING-CUI

Department of Applied Physics, Hunan University, Changsha, 410082

(Received 17 June 1988)

ABSTRACT

Light absorption of polydiacetylene chains has been investigated using Green's function. In tight-binding approximation, we defined a Hamiltonian at first, then computed two-electron Green's function using random phase approximation, discussed some properties of excited states for PDA's, calculated light absorption spectra and compared with experiments.

PACC: 7110; 7215N; 7850; 7210