

# 关于一维晶体的表面态问题

庞 小 峰

(四川师范大学固体物理研究所)

1985年11月11日收到

本文和过去其他人所使用过的求解一维晶体的表面态的思路和方法不一样，是研究在发生 Peierls 相变后，产生了二聚化的一维晶体的表面态问题。所使用的方法是格林函数法。得到在切断二聚化原子长链的短键而不是长键后，在这个半无限长链的能隙中央出现一个零能的局域表面态。同时，我们也讨论了断链后的半无限长链固体中可能出现四个或两个非零的表面态，或无表面态出现的情况。

对于一维晶体（不论是无限长，或有限长或半无限长的情况）的表面态问题，很早以前就被许多人研究过<sup>[1-3]</sup>，并得出了这种表面态的一些性质。但是，所有这些研究中都忽略了由于维度性而引起的一维晶体的结构变化这一真实过程。具体来讲，过去我们的研究是从等距离排列的原子链出发来讨论一个长链固体的表面态问题的。低维物理学的研究表明：这个出发点是不符合一维晶体的客观实际的。对于一个真实的一维晶体，由于费米面上的电子（即  $K_F$  电子）和  $2K_F$  声子的相互作用，引起了结构的变化，即发生了 Peierls 相变，产生了二聚化，使原来等距离排列的原子发生相对位移，形成了长（单）键和短（双）键的交替排列（很象复式格子的分布）。如图 1 所示。这种变化的结果，使系统形成了两个基态（A 相和 B 相），出现二度简并。就能级分布情况来讲，二聚化前，系统的费米能级为  $K_F = \frac{1}{2a}$  ( $a$  是它的晶格常数)。并且是导体的。在二聚化以后，系统的费米能级为  $K'_F = \frac{1}{4a}$ ，刚好与原来布里渊区的边界重合，变成了半导体或绝缘体。常见的一个例子就是具有准一维结构的聚乙炔  $(CH)_x$ 。这时系统的基态由一个填满的价带和一个空的导带组成，其能隙为  $2\Delta$ ，如图 2 所示。

因此，我们研究一维晶体表面态问题时，不能再从等距离排列的原子链，而应从二聚

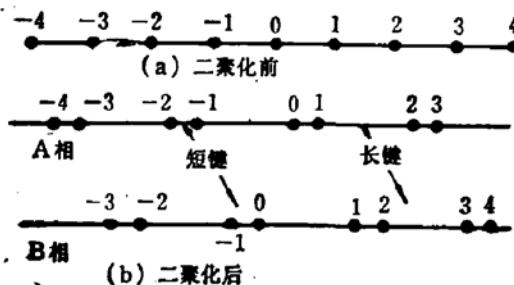


图 1 一维长链中的原子排列

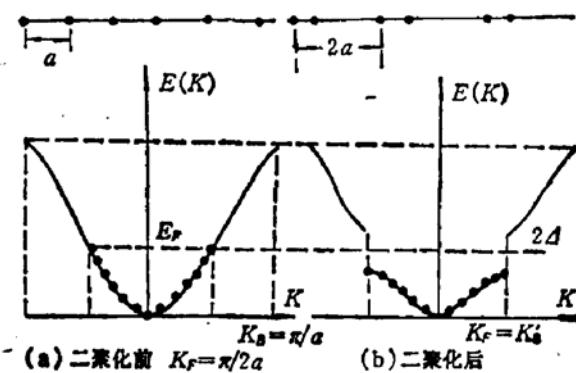


图 2 一维长链的能带

化后的原子链出发。可以预料，这样处理所获得的结果是不会同于原来的结论的。这会使

我们对表面态问题的研究深刻化。在这篇文章中，我们准备用 Green 函数方法来研究由相同原子组成的一维固体，在发生二聚化后所形成的表面态及其性质。并把人所共知的已发生二聚化的聚乙炔作为一个具体的研究对象。

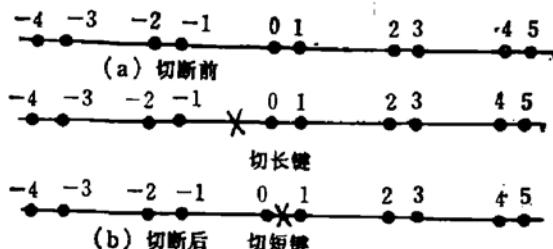


图 3 一维无限长链的切断情况

对于我们所研究的半无限长链可以认为是一个无限长链的一维晶体在某处切断或一个链环在某处断开后形成的。在这里我们让它在“0”的位置处切断（如图 3）。现在来考查在此情况下出现的表面态。

现在取  $X > 0$  的一段来研究。在二聚化后的位移有关系： $u_m = (-1)^m u$ 。<sup>(1)</sup> 存在。这里  $m$  是原子的编号， $u$  是某一给定原子的位移。则有： $u_0 = u$ 。

$$\text{显然有: } u = \begin{cases} +u_0 & \text{是断短键} \\ -u_0 & \text{是断长键} \end{cases} \quad (2)$$

在断链前，当我们考虑晶格位移和价电子之间的耦合效应时，系统的哈密顿函数可表示<sup>[6]</sup>：

$$H_0 = - \sum_{m,s} J_{m+1,m} (C_{m+1,s}^* C_{m,s} + C_{m,s}^* C_{m+1,s}) + \frac{1}{2} \sum_m K(u_{m+1} - u_m)^2 + \frac{1}{2} \sum_m M \dot{u}_m^2. \quad (3)$$

这里  $J_{m+1,m}$  是交换积分。它可近似表成：

$$J_{m+1,m} \approx J_0 - \alpha(u_{m+1} - u_m). \quad (4)$$

这里  $\alpha$  是晶格位移（声子）和传导电子相互作用常数。 $C_{m,s}^*$  和  $C_{m,s}$  是传导电子的产生和消灭算符。它们满足反对易关系。 $M$  是原子质量， $K$  是劲度系数。在 (3) 式中的第一项是传导电子的动能在二次量子化表象中的表示式。第二项和第三项分子是原子的弹性（束缚）能和动能的经典表示式。

若我们仅考虑相邻原子之间的相互作用的情况下，则有：

$$\langle \phi_{m'} | H_0 | \phi_m \rangle = \begin{cases} E_K & m = m' \\ T & m = m + 1 \\ 0 & \text{其余} \end{cases} \quad (5)$$

这里： $E_K = (\varepsilon_K^2 + \Delta_K^2)^{1/2}$ ， $\Delta_K = 4\alpha u \sin K a$ ， $\varepsilon_K = 2J_0 \cos K a$ <sup>(6)</sup>

在断链后，体系的哈密顿函数可表成：

$$H = H_0 + V. \quad (7)$$

这就是说断链的过程相当于有一作用势  $V$  作用于断链处附近的原子上，使 (1,0) 原子之间分开而无相互作用。于是有下列关系式：

$$\langle 0 | V | 1 \rangle = \langle 1 | V | 0 \rangle = -\langle 1 | H_0 | 0 \rangle = -T. \quad (8)$$

利用 (5) 式，可求得：

$$T = \langle \phi_m(1) | H_0 | \phi_m(0) \rangle = \langle 1 | - \sum_{m,s} J_{m+1,m} (C_{m+1,s}^* C_{m,s} + C_{m,s}^* C_{m+1,s}) | 0 \rangle \\ = -(J_0 - \alpha(u_1 - u_0)) = -(J_0 \pm 2\alpha u_0) = -(J_0 \pm J_1)(J_1 - 2\alpha u_0) \quad (9)$$

式中“+”对应短键，“-”对应长键。

对于这样的系统的 Dyson 方程可表成：

$$G = G^0 + G^0 V G, \quad (10)$$

相应的矩阵元为：

$$G(m,m) = G^0(m,m) + G^0(m,0) \langle 0 | V | 1 \rangle G(1,m) \\ = G^0(m,m) - T G^0(m,0) G(1,m). \quad (11)$$

$$\text{当 } m=1 \text{ 时有: } G(1,m) = G^0(1,m) - T G^0(1,0) G(1,m). \quad (12)$$

由 (11) 和 (12) 式可求得:

$$G(m,m) = G^0(m,m) - \frac{T G^0(m,0) G^0(1,m)}{1 + T G^0(1,0)}. \quad (13)$$

这里<sup>[6]</sup>:

$$G_{mm'}^0(\omega) = \begin{cases} \frac{1}{N} \sum_{\kappa} \frac{2\omega e^{iK\kappa(m-m')}}{(\omega + i\delta)^2 - E_{\kappa}^2} & ((m-m') \text{ 为偶数}) \\ -\frac{1}{N} \sum_{\kappa} \frac{2E_{\kappa}(\alpha_{\kappa} + \beta_{\kappa}(-1)^m)^2 e^{iK\kappa(m-m')}}{(\omega + i\delta)^2 - E_{\kappa}^2} & ((m-m') \text{ 为奇数}) \end{cases} \quad (14)$$

当  $m' = m + 1$  时, 则有:

$$G_{mm+1}^0(\omega) = \begin{cases} \frac{1}{2(J_1^2 - J_0^2)} \left\{ -(J_0 + J_1) + i \left[ J_1 \left( \frac{1+B}{1-B} \right)^{\nu^2} - J_0 \left( \frac{1-B}{1+B} \right)^{\nu^2} \right] \right\} & (2J_1 \leq |\omega| \leq 2J_0), \\ \frac{1}{2(J_1^2 - J_0^2)} \left\{ -(J_0 + J_1) + J_1 \left( \frac{B+1}{B-1} \right)^{\nu^2} + J_0 \left( \frac{B-1}{B+1} \right)^{\nu^2} \right\} & |\omega| \leq 2J_1 \text{ 或 } |\omega| \geq 2J_0, \end{cases} \quad (15)$$

这里  $B = \frac{J_0^2 - J_1^2 - \frac{1}{2}\omega^2}{(J_0^2 - J_1^2)}$  (当  $m$  为奇数时),  $\left( J_1 = \frac{1}{2}\Delta \right)$ . 当  $m$  为偶数时, 只需将上式中的  $J_1$  用 “ $-J_1$ ” 代替即可。

当  $m = m'$  时, 则有:

$$G_{mm}^0(\omega) = \begin{cases} \frac{-i\omega}{[(4J_0^2 - \omega^2)(\omega^2 - \Delta^2)]^{\nu^2}} & \Delta \leq |\omega| \leq 2J_0 \\ \frac{-\omega}{[(4J_0^2 - \omega^2)(\Delta^2 - \omega^2)]^{\nu^2}} & 0 < |\omega| < \Delta \\ \frac{\omega}{[(\omega^2 - 4J_0^2)(\Delta^2 - \omega^2)]^{\nu^2}} & |\omega| > 2J_0. \end{cases} \quad (16)$$

将 (15) 式代入 (13) 式的分母后可求得:

$$1 + T G^0(1,0) = 1 + \frac{(J_0 \mp J_1)}{2(J_1^2 - J_0^2)} \left[ -(J_0 - J_1) - J_1 \left( \frac{4J_0^2 - \omega^2}{4J_1^2 - \omega^2} \right)^{\nu^2} \right. \\ \left. + J_0 \left( \frac{4J_1^2 - \omega^2}{4J_0^2 - \omega^2} \right)^{\nu^2} \right]. \quad (17)$$

下面我们分两种情况来讨论在能隙 ( $|\omega| \leq 2J_1$ ) 中所形成的局域表面态的情况。

(a), 当  $\omega \rightarrow 0$  时。则这时 (17) 式变成:

$$1 + TG^0(1, 0) = 1 + \frac{(J_0 + J_1)}{2(J_0^2 - J_1^2)} [-(J_0 - J_1) - J_0 + J_1] \\ - \left\{ \begin{array}{ll} 0 & \text{对应于短键} \\ \frac{2J_0}{J_1 + J_0} & \text{对应于长键} \end{array} \right\}, \quad (18)$$

当  $\omega > 0$ , 即断长键时。在  $\omega \rightarrow 0$  时, 由 (16) 式可知:  $G^0(m, m) \rightarrow 0$ 。

而

$$G^0(1, m) = G^0(m, 1) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{2\omega e^{iK_a(m-1)}}{(\omega + i\delta)^2 - E_{\mathbf{k}}^2} \quad (\text{当 } m \text{ 是奇数时}) \\ = \frac{\omega}{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{e^{i(m-1)\theta}}{(\omega + i\delta)^2 - 4J_0^2 \cos^2 \theta - 4J_1^2 \sin^2 \theta} d\theta$$

这里  $\theta = K_a$ 。利用留数定理, 可求得:

$$G^0(1, m) = G_{m0}^0 \left[ \left( \frac{4J_0^2 - \omega^2}{4J_0^2 - 4J_1^2} \right)^{1/2} - \left( \frac{4J_1^2 - \omega^2}{4J_0^2 - 4J_1^2} \right)^{1/2} \right]^{m-1}. \quad (19)$$

同理可求得:

$$G^0(m, 0) = G_{0m}^0 \left[ \left( \frac{4J_1^2 - \omega^2}{4J_0^2 - 4J_1^2} \right)^{1/2} - \left( \frac{4J_0^2 - \omega^2}{4J_0^2 - 4J_1^2} \right)^{1/2} \right]^{m-1}. \quad (20)$$

当  $m$  是偶数时, 同理也可以求得:

$$G^0(1, m) = G_{m0}^0 \left[ \left( \frac{4J_0^2 - \omega^2}{4J_0^2 - 4J_1^2} \right)^{1/2} - \left( \frac{4J_1^2 - \omega^2}{4J_0^2 - 4J_1^2} \right)^{1/2} \right]^{m-2}. \quad (21)$$

$$G^0(m, 0) = G_{0m}^0 \left[ \left( \frac{4J_1^2 - \omega^2}{4J_0^2 - 4J_1^2} \right)^{1/2} - \left( \frac{4J_0^2 - \omega^2}{4J_0^2 - 4J_1^2} \right)^{1/2} \right]^m. \quad (22)$$

将以上我们求得的关系式代入 (13) 式后, 经简单运算, 可得知  $G(m, m) \rightarrow 0$ 。这表明  $G(m, m)$  是有限的而无奇点存在。因此, 在  $\omega \rightarrow 0$  时, 断长键后, 半无限长链不会在能隙中间形成零能的局域表面态。

当  $\omega < 0$  时, 即断短键时, 由 (23) 式可知, 此时分母中应保留  $\omega + i\delta$  的最低级小量, 即:

$$1 + TG(1, 0) = 1 + \frac{1}{2(J_0 - J_1)} [-2(J_0 - J_1)] - \frac{(J_0 + J_1)^2}{16J_0^2 J_1^2} \\ \times (\omega + i\delta)^2 + O(\omega^4) = -\frac{(J_0 + J_1)^2}{16J_0^2 J_1^2} (\omega + i\delta)^2 \quad (23)$$

将 (23) 式和 (19) 式—(22) 式代入 (13) 式, 经运算后, 可得:

$$G(m, m) = \left\{ \begin{array}{ll} \left( \frac{J_0 - J_1}{J_0 + J_1} \right)^{m-1} \cdot \frac{4J_0 J_1}{(J_1 + J_0)^2} \left( \frac{P}{\omega} - i\pi\delta(\omega) \right) & (m \text{ 为奇数}) \\ 0 & (m \text{ 为偶数}) \end{array} \right\}. \quad (24)$$

这里  $P$  表示取主值。

由传导电子的状态密度  $\rho_m(\omega)$  和 Green 函数  $G(m, m)$  之间的关系为:

$$\rho_m(\omega) = -\frac{1}{\pi} \operatorname{Sgn}\omega \operatorname{Im} G(m, m). \quad (25)$$

在(24)式代入(25)式后, 可得到它对应的状态密度:

$$\rho_m(\omega) = \begin{cases} \left(\frac{J_0 - J_1}{J_0 + J_1}\right)^{m-1} \frac{4J_0 J_1}{(J_1 + J_0)^2} \delta(\omega) & m \text{ 为奇数时,} \\ 0 & m \text{ 为偶数时} \end{cases}$$

则整个状态密度  $\rho$  则为各格点贡献之和, 即:

$$\rho = \sum_m \rho_m = \begin{cases} \frac{4J_0 J_1}{(J_1 + J_0)^2} \sum_{m=1}^{\infty} \left(\frac{J_0 - J_1}{J_0 + J_1}\right)^{m-1} \delta(\omega) = \delta(\omega) & m \text{ 为奇数时} \\ 0 & m \text{ 为偶数时} \end{cases}. \quad (26)$$

它刚好是一个状态。这表明在  $(0, 1)$  之间断链后所形成的一个半无限长链固体确实出现了一个表面态。这个表面态处在能隙  $(-2J_1, 2J_1)$  的中心(能量为零)。所对应的波函数是一个  $\delta$  函数[如图 4(a)]。依此可以推得对于一个有限长链(它存在两个端面), 则就应出现两个表面态。并都是处在能隙中心附近。这和我们过去用紧束缚法以及 MO-LCAO 方法得到的结果是相同的。但是这里仅是在切断短键和原子数为奇数的条件下, 而不是任意切断和原子数为任意数的情况下出现的。这是与过去结果迥然不同的一点, 应当特别注意。

我们还可以求得这个表面态是断链后, 距表面十多个原子层的贡献结果。

(b), 非零能表面态。从上面研究可知, 只要  $G(m, m)$  出现奇异性, 即

$$1 + G^0(1, 0) = 0 \quad (27)$$

时, 便会出现表面态。这时它所对应的状态密度是  $\delta$  函数。在上面, 我们仅研究了(27)式的  $\omega = 0$  的零能表面态。实际上, (27)式不止这个解, 即它还存在非零能解。下面我们将通过对(27)式的求解来得出这些非零能的表面态。

这里我们仅讨论断短键时的情况, 至于断长键时, 可以类推出其结果。

由(17)式, 我们可以得到:

$$1 + T G^0(1, 0) = 1 + \frac{(J_0 + J_1)}{2(J_0^2 - J_1^2)} \times \left[ -(J_0 - J_1) - J_1 \left( \frac{4J_0^2 - \omega^2}{4J_1^2 - \omega^2} \right)^{1/2} + J_0 \left( \frac{4J_1^2 - \omega^2}{4J_0^2 - \omega^2} \right)^{1/2} \right] = 0,$$

设  $Y = \left( \frac{4J_0^2 - \omega^2}{4J_1^2 - \omega^2} \right)^{1/2}$ , 则上式可变为:

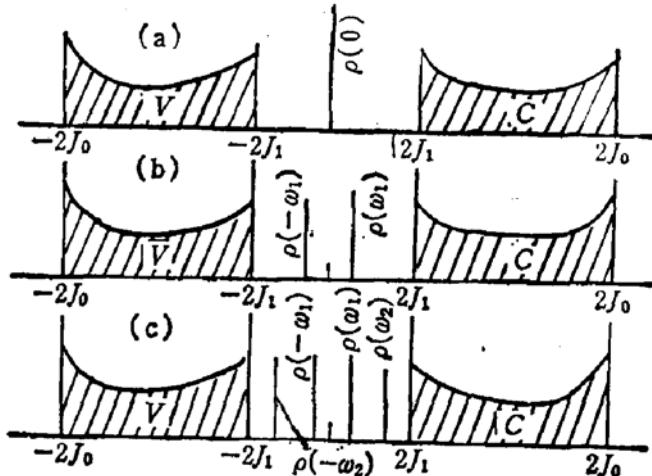


图 4 断链后的半无限长链的表面态情况

$$J_1 Y^2 - A_0 Y - J_0 = 0. \quad (28)$$

这里  $A_0 = J_0 - J_1$ . 另外, 由于在能隙之中,  $Y$  一定不会为零, 这一点应注意。

(28) 式的解可以立即写出, 为:

$$Y_{1,2} = \frac{A_0 \pm (A_0^2 + 4J_0J_1)^{1/2}}{2J_1} = \frac{(J_0 - J_1) \pm \sqrt{(J_0 - J_1)^2 + 4J_1J_0}}{2J_1} = C_{\pm},$$

$$\text{于是有: } \frac{4J_0^2 - \omega^2}{4J_1^2 - \omega^2} = C_{\pm}^2.$$

由此我们可以求得局域表面态的非零能量为:

$$\left. \begin{aligned} \omega &= \pm \left( \frac{4J_0^2 - 4J_1^2 C_{\pm}^2}{1 - C_{\pm}^2} \right)^{1/2}. \\ \text{即:} \quad \omega_1 &= \pm \left( \frac{4J_0^2 - 4J_1^2 C_+^2}{1 - C_+^2} \right)^{1/2} \\ \omega_2 &= \pm \left( \frac{4J_0^2 - 4J_1^2 C_-^2}{1 - C_-^2} \right)^{1/2}. \end{aligned} \right\}, \quad (29)$$

由 (29) 式可知, 当  $4J_0^2 > 4J_1^2 C_{\pm}^2$  和  $1 - C_{\pm}^2 > 0$  时, 便可以出现四个非零能的表面态: “ $\pm \omega_1$ ,  $\pm \omega_2$ ”。如果,  $4J_0^2 < 4J_1^2 C_{\pm}^2$  或  $1 < C_{\pm}^2$  时, 只有两个非零能表面态存在, 即  $\pm \omega_1$ 。如果有  $4J_0^2 < 4J_1^2 C_+^2$  或  $1 < C_+^2$  关系存在时, 便有  $\pm \omega_2$  两个表面态出现。但若条件:  $1 < C_{\pm}^2$ , 或  $4J_0^2 < 4J_1^2 C_+^2$  满足时, 便不会有表面态存在。

由这一研究得知: 在切断二聚化后的一维长链后所得的一个半无限长固体, 可以出现四个, 二个非零能表面态, 也可以不出现表面态(如图 4 所示)。由 (29) 式可知, 这完全依赖于这种一维固体的晶体结构和电子结构, 即由这种材料本身的特性所决定。例如, 对于具有准一维链结构的聚乙炔, 其  $J_0 = 2.6 \text{ eV}$ ,  $J_1 = 0.35 \text{ eV}$ <sup>[6]</sup>。将它代入 (29) 式, 可知  $\omega_3$  无实根存在, 这表明它仅存在两个非零能的表面态, 其能量分别为  $\omega_1 = 0.019 \text{ eV}$ ,  $\omega_1' = -0.019 \text{ eV}$ 。它们对称地分布于能隙之中(如图 4(b))。如果某一维晶体出现四个表面态, 它们也对称地分布于能隙之中(如图 4(c))。这是这种表面态的一个特点。另外, 所出现的这些表面态也可以“移植”到相邻的上、下能隙之中, 对称地分布着。得到这种分布的条件是:  $|\omega_1|$  和  $|\omega_2|$  要大于  $|2J_1|$  和  $|2J_0|$ 。因此它也依赖于这种材料的晶体结构和电子结构。

当然, 利用 (25) 式, 我们也可以求出对应于这些表面态的状态密度。这里不再作具体运算。例如, 对于四个表面态的情况, 我们总可表成:

$$\rho_n(\omega) \approx A_n(\omega)(\delta(\omega - \omega_1) + \delta(\omega + \omega_1) + \delta(\omega - \omega_2) + \delta(\omega + \omega_2)). \quad (30)$$

其中  $A_n(\omega)$  的数值因材料的不同而异, 但运用前面类似的方法, 不难将它具体算出。

总结起来, 二聚化后的一维半无限长晶体的表面态问题很类似于复式格子或不同原子组成的有限长链固体的表面态问题<sup>[7]</sup>。但表面态的个数和能级的分布等是有些不同的。它除了有一个零能表面态外, 还可能有四个或二个非零表面态存在。也可能一个表面态也不存在。这一切完全由晶体本身的特性, 即它的晶体结构和电子结构等来决定。这就是说, 不同的一维晶体应有不同的表面态分布。我们不能笼统地讲一个半无限长链或一个有限长链固体有多少个表面态。这一点应特别注意。它是与以前的结论不相同的。

### 参 考 文 献

- [1] S. G. Davison and J. Koutecky, *Proc. Phys. Soc.*, **89**, 237(1966).
- [2] J. D. Levine and S. G. Davison, *Phys. Rev.*, **174**, 911(1968).
- [3] S. G. Davison and J. Grindlay, *Surf. Scie.*, **11**, 99(1968).
- [4] W. M. Fairbairn, *Surf. Scie.*, **9**, 439(1968).
- [5] 庞小峰, 半导体学报, **6**, 90(1985).
- [6] W. P. Su, J. R. Schrieffer and A. J. Heeger, *Phys. Rev.*, **B22**, 2099(1980).

## On Surface State for One-Dimension Crystal

Pang Xiaofeng

(*Institute of Solid State Physics, Sichuan Normal University*)

### Abstract

The surface state with zero-energy and non-zero energy for the dimerized one-dimension crystal has been found by means of Green function method. The properties of this surface state have been studied.