

聚乙炔链中极化子和孤子对形成速率的计算

顾宗权 王永良

(中国科学院半导体研究所)

1983年12月27日收到

根据苏肇冰和于淦提出的聚乙炔中极化子及孤子对的形成理论, 本文具体计算了注入电子和电子-空穴对通过多声子跃迁形成电子极化子和孤子对的形成速率。我们计算的特点是严格考虑了多电子跃迁中的非正交性问题。

计算结果表明一个注入电子在不小于 4.7×10^{-14} 秒的时间内弛豫形成电子极化子, 很接近 Schrieffer 等人的计算结果。而电子-空穴对在大于 1×10^{-14} 秒的时间内形成孤子对, 与有关实验相符。

对光生中性孤子对及带电孤子对的俘获截面的比较表明, 生成中性孤子对的跃迁是禁戒的, 这与苏、于所讨论的选择定则是一致的。

一、引言

聚乙炔链是具有 Peierls 畸变的准一维半导体, 已知存在两种非线性元激发, 即电子(或空穴)极化子和孤子-反孤子对。由于低的形成能, 它们分别是比单电子(或空穴)激发态和电子-空穴激发态更为稳定的元激发。最近苏肇冰和于淦^[1]将晶格弛豫和多声子跃迁理论推广应用于聚乙炔系统, 发展了通过多声子无辐射跃迁和辐射跃迁形成极化子和孤子对的理论。他们具体计算了一个注入电子和电子-空穴对通过无辐射跃迁分别形成电子极化子和孤子-反孤子对的速率, 以及由基态通过光跃迁直接形成孤子对的俘获截面, 并讨论了跃迁过程的选择定则。由于多声子跃迁所涉及的初末两态是与不同对称性破缺的晶格位形自洽的多电子态, 多电子背景作用是重要的。苏和于在具体计算中采用了所谓的 Hartree 近似, 使多电子态之间的跃迁矩阵元可用两多电子态之间相对应的单电子波函数之间的矩阵元和重迭积分来表示, 从而使计算得以简化。但是这种近似对于足够长的 (CH)_n 链可能产生相当大的误差。根据苏、于对系统哈密顿量的划分, 我们由通常的多声子跃迁绝热近似理论导出了形式上与他们的理论相似的公式, 在这基础上作了与他们工作相平行的数值计算, 其中多电子态之间跃迁矩阵元具有严格的理论形式, 从而将苏、于的理论置于更为严格的基础之上。

本文首先概述对反式聚乙炔链中电子结构的认识, 接着讨论苏、于对系统哈密顿量的划分和对通常的晶格弛豫和多声子跃迁理论的推广。在第四部分中我们从绝热近似下多声子无辐射跃迁几率公式出发, 导出适用于聚乙炔链情况的公式。第五部分将给出单粒子算符在两个 N 电子行列式波函数间矩阵元的表达式, 最后一部分给出计算结果。

二、反式聚乙炔链的电子结构^[2,3]

一维聚乙炔链是具有强电声子耦合的系统,如果只考虑电子与长光学声子的耦合,其哈密顿量在连续晶格模型下为^[4]

$$H = H_0^e + H_0^p + H_{int}, \quad (1)$$

$$H_0^e = \int dx \phi^\dagger(x) \frac{\hbar v_F}{i} \frac{d}{dx} \tau_3 \phi(x), \quad (2)$$

$$H_0^p = \frac{1}{2\rho} \int dx [P(x)P(x) + \rho^2 u(x)\omega^2 u(x)], \quad (3)$$

$$H_{int} = 4\alpha \int dx \phi^\dagger(x) \tau_1 \phi(x) u(x). \quad (4)$$

其中 $\phi(x) = \begin{pmatrix} \phi_R(x) \\ \phi_L(x) \end{pmatrix}$ 为二分量的场算符, $u(x)$ 为交错位移算符, $P(x)$ 为其共轭动量, τ_1 和 τ_3 为泡利矩阵, 4α 是电声子耦合常数, v_F 为费米速度, ρ 为线密度。

由哈密顿量 H 的变分可导出确定单电子波函数 φ_n 和相应的晶格位形的自治方程组,即 Bogoliubov-de Gennes 方程(下简称 BdeG 方程)和能隙方程。在单频情况下 BdeG 方程和能隙方程为:

$$\left(\frac{\hbar v_F}{i} \frac{d}{dx} \tau_3 + \Delta(x) \tau_1 \right) \varphi_n(x) = \epsilon_n \varphi_n(x), \quad (5)$$

$$\Delta(x) = -\frac{g^2}{\omega^2} \sum_n \varphi_n^*(x) \tau_1 \varphi_n(x). \quad (6)$$

其中 $\Delta(x) = 4\alpha u(x)$ 为序参量, $g^2 = \frac{16\alpha^2}{\rho}$. (6) 式中 $\sum_n$ 表示对各种自旋的电子占据态求和。

已发现方程(5)(6)有三个解析解:

1. 双聚化基态 序参量为常数:

$$\Delta(x) = \Delta. \quad (7)$$

此时单电子能谱为 $\epsilon(k) = \pm \sqrt{\hbar^2 v_F^2 k^2 + \Delta^2}$, 相应电子波函数是一些平面波。从 $\epsilon(k)$ 的表达式可知,当 $\Delta \neq 0$ 单电子谱会在费米面附近产生 2Δ 能隙,这是一维电声子耦合系统具有 Peierls 不稳定性直接结果。从化学键的观点看, $\Delta \neq 0$ 意味着 C 原子链键长的交替缩短和伸长,形成超晶格。

2. 孤子和反孤子对激发态 由于反式聚乙炔链的双聚化基态是两重简并的 ($\Delta(x) = \pm \Delta$ 能量相同),所以可存在局域的扭折型的孤子对,它们分别对应序参量 $\Delta(x)$ 由 $+\Delta$ 到 $-\Delta$ 和由 $-\Delta$ 到 $+\Delta$ 的转折点 $\Delta(x) = 0$. 这种情况下的序参量表达式为

$$\Delta(x) = \Delta \tanh \frac{\Delta}{\hbar v_F} (x + x_0) \tanh \frac{\Delta}{\hbar v_F} (x - x_0). \quad (8)$$

解 BdeG 方程可发现在能隙中间 $\epsilon = 0$ 处存在简并的束缚态,同时存在扩展的导带和价带态。扩展态是由双聚化基态的平面波经过与扭折孤子散射形成的,因而发生相移。由

于束缚态是从导带和价带拉出来的, 所以扩展态要少两个态。电子对束缚态的填充可以有三种情况, 它们都满足能隙方程, 即不填充、填充一个电子和填充两个电子, 分别对应带正电、中性和带负电的孤子态。所以当 $(\text{CH})_x$ 链形成孤子-反孤子对后, 两个多余价电子对简并束缚态的填充可以形成一对中性孤子对或一对各带正负电的带电孤子对。在后面我们将分别计算双聚化基态光跃迁形成一对中性孤子对和一对带电孤子对的几率, 计算表明前者的跃迁是禁戒的。

3. 极化子激发态 此时序参量

$$\Delta(x) = \Delta - \kappa \left(\text{th} \frac{\kappa}{\hbar v_F} (x + x_0) - \text{th} \frac{\kappa}{\hbar v_F} (x - x_0) \right) \quad (9)$$

其中 $\kappa = \Delta/\sqrt{2}$ 为极化子晶格位形的振幅, x_0 为半宽度, 它们满足关系: $\text{th} \frac{2\kappa x_0}{\hbar v_F} = \frac{\kappa}{\Delta}$ 。

解 BdeG 方程得到两个束缚态, 它们对称地位于能隙中 $\epsilon = \pm \kappa$ 处。连续态仍是一些经过散射了的平面波。由于能隙方程的要求, 电子对束缚态的填充只能是下两种情况, 即一个电子填充能量较低的成键态 $\epsilon = -\kappa$; 或两个电子填充成键态, 第三个电子填充 $\epsilon = \kappa$ 的反键态。前者称为空穴极化子, 后者称为电子极化子, 因为它们各自比双聚化基态少一电子和多一电子。显然这种填充方式只能通过空穴或电子的注入来实现, 因而极化子态对掺杂和注入是重要的。

电子极化子态和孤子-反孤子对态的形成能分别为 $\frac{2\sqrt{2}}{\pi} \Delta$ 和 $\frac{4\Delta}{\pi}$, 与相应的单电子激发能 Δ 和电子-空穴激发能 2Δ 相比要小, 所以是更稳定的激发态。

三、多声子跃迁理论的几点推广

苏肇冰和于渌提出, 一个单电子激发态和电子-空穴对激发态可以通过多声子无辐射跃迁分别形成电子极化子和孤子对。为了便于对无辐射跃迁几率的计算, 他们将系统哈密顿量重新划分为^[1]:

$$\mathcal{H}_0^e = \int dx \psi^+(x) \left[\frac{\hbar v_F}{i} \frac{d}{dx} \tau_3 + 4\alpha \tau_1 u_c(x) \right] \psi(x) + \frac{\rho}{2} \int dx u_c(x) \omega^2 u_c(x), \quad (10)$$

$$\mathcal{H}_0^{ph} = \frac{1}{2\rho} \int dx [P(x)P(x) + \rho^2(u(x) - u_c(x))\omega^2(u(x) - u_c(x))], \quad (11)$$

$$\mathcal{H}_{int} = \int dx \psi^+(x) 4\alpha(u(x) - u_c(x))\tau_1 \psi(x) + \int dx u_c(x) \rho \omega^2(u(x) - u_c(x)). \quad (12)$$

与(2)~(4)式比较, 原来的交错位移算符 $u(x)$ 被 $u(x) - u_c(x)$ 替代, 其中 $u_c(x)$ 是依赖电子态的平衡晶格位形(与序参量 $\Delta(x)$ 相联系)。因而这种划分反映了聚乙炔系统对称性破缺的事实。 $\mathcal{H}_{int}$ 是与 $u_c(x)$ 有关的, 因而依赖于电子态。根据 Born-Oppenheimer 近似, 系统的态矢量为电子部分 $|e\rangle$ 和声子部分 $|\hat{n}\rangle$ 之积, 其中 $|e\rangle$ 和 $|\hat{n}\rangle$ 分别是 $\mathcal{H}_0^e$ 和 $\mathcal{H}_0^{ph}$ 的本征矢。上述哈密顿量的划分保证 $\mathcal{H}_{int}$ 在属于它们自己的 $|e\rangle$

$\otimes |\tilde{n}\rangle$ 中是对角的,因而 $|e\rangle \otimes |\tilde{n}\rangle$ 也是总哈密顿量的本征态。但是正如苏、于说明那样,在不同本征态之间是可以通过 $\mathcal{H}_{int}$ 发生多声子跃迁的,而且跃迁几率不依赖于 $\mathcal{H}_{int}$ 的划分,即 $\langle i|\mathcal{H}_{int}|j\rangle = \langle i|\mathcal{H}'_{int}|j\rangle$,其中 $\mathcal{H}'_{int}$ 和 $\mathcal{H}''_{int}$ 分别对应于 i 和 j 态。于是苏和于根据晶格弛豫和多声子跃迁理论^[9]导出了多声子无辐射跃迁的普遍理论公式以及在强耦合情况下的一些近似公式。他们的理论意味着晶格弛豫和多声子跃迁理论在下述意义上的推广: 1. 由单电子态的跃迁推广到多电子态之间跃迁。2. 跃迁的多电子态是与晶格位形严格自洽的。在通常的绝热近似理论中,电子运动对晶格的作用通过晶格平衡位置的移动(晶格弛豫)得到反映,但晶格的反作用并未考虑,因而不是自洽的。3. 电子跃迁的初末态是不正交的。

四、无辐射跃迁几率和光俘获截面

通常的绝热近似下的多声子无辐射跃迁几率公式为^[9]:

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ \left[\frac{1}{2} \sum_l \langle i|u_l|j\rangle ((Q_{il} + Q_{il}) + (Q_{il} - Q_{il})) \cdot (\cos \mu \epsilon_l + i \coth \beta \epsilon_l / 2 \cdot \sin \mu \epsilon_l) \right]^2 + \frac{1}{2} \sum_l |\langle i|u_l|j\rangle|^2 \left(\frac{\hbar}{\omega_l} \right) (\coth \beta \epsilon_l / 2 \cdot \cos \mu \epsilon_l + i \sin \mu \epsilon_l) \right\} \times \left(\frac{1}{2\pi} \right) \exp \left\{ -i\mu W_{ji} \right. \\ \left. + \sum_l \left(\frac{\omega_l}{2\hbar} \right) Q_{jil}^2 [\coth \beta \epsilon_l / 2 \cdot (\cos \mu \epsilon_l - 1) + i \sin \mu \epsilon_l] \right\} d\mu. \quad (13)$$

式中 u_l 为电子与第 l 个声子模的耦合常数, Q_{il} 和 Q_{il} 分别为与电子跃迁初末态相对应的第 l 个模的晶格弛豫, $\epsilon_l = \hbar\omega_l$ 为该模的能量, $Q_{jil} = Q_{ji} - Q_{il}$, W_{ji} 为跃迁能隙。

为将上式推广应用于聚乙炔链的情况要作一些修改。首先,上面的公式是基于电声子相互作用哈密顿量 $H_{int} = \sum_l u_l Q_l$ 的形式导出的,根据苏、于对系统哈密顿量的划分,

现在 H_{int} 具有 $\sum_l u_l (Q_l - Q_{il})$ 的形式,这相当于晶格坐标原点取在 Q_{il} 处,因而(13)

式中的 Q_{il} 和 Q_{il} 分别为零和 $Q_{il} - Q_{il}$ 。第二, $\sum_l u_l (Q_l - Q_{il})$ 为(12)的 $\mathcal{H}_{int}$,只是 $u(x)$ 和 ω^2 不再是算符而是相应的经典量。第三,电子态 $|i\rangle$ 和 $|j\rangle$ 是与晶格位形 Q_{il} 和 Q_{il} 自洽的多电子态。后两点对公式的形式没有影响。最后得到

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ \left[\frac{1}{2} \sum_l \langle i|u_l|j\rangle ((Q_{il} - Q_{il}) - (Q_{il} - Q_{il})) (\cos \mu \epsilon_l + i \coth \beta \epsilon_l / 2 \cdot \sin \mu \epsilon_l) \right]^2 + \frac{1}{2} \sum_l |\langle i|u_l|j\rangle|^2 \left(\frac{\hbar}{\omega_l} \right) (\coth \beta \epsilon_l / 2 \cdot \cos \mu \epsilon_l + i \sin \mu \epsilon_l) \right\} \times \left(\frac{1}{2\pi} \right) \exp \left\{ -i\mu W_{ji} \right. \\ \left. + \sum_l \left(\frac{\omega_l}{2\hbar} \right) Q_{jil}^2 [\coth \beta \epsilon_l / 2 \cdot (\cos \mu \epsilon_l - 1) + i \sin \mu \epsilon_l] \right\} d\mu, \quad (14)$$

这是与苏、于导出的普遍公式一致的。

由于我们感兴趣的是长光学声子的作用,故可采用单频模型,因而(14)式中对 μ 的积分在作最陡下降法的近似计算后可得到简单的解析表达式:

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} W_0 \left\{ \frac{1}{2} \sum_i \langle i | u_i | j \rangle (Q_{ii} - Q_{jj})^2 \left(1 - \frac{P}{s} \right) + \frac{1}{2} \sum_i |\langle i | u_i | j \rangle|^2 \left(\frac{\hbar}{\omega_0} \right) \left(\coth \beta \epsilon_0 + \frac{P^2}{s^2} \right)^{1/2} \right\}. \quad (15)$$

其中 W_0 为声子重叠积分平方,可表为^[5]

$$W_0 = \frac{1}{\epsilon_0} \frac{e^{-s(2\bar{n}+1)}}{[2\pi(4s^2\bar{n}(\bar{n}+1) + P^2)^{1/2}]^{1/2}} \left[\frac{2s(\bar{n}+1)}{P + (4s^2\bar{n}(\bar{n}+1) + P^2)^{1/2}} \right]^P \cdot e^{[4s^2\bar{n}(\bar{n}+1) + P^2]^{1/2}}. \quad (16)$$

式中 $P = W_{ii}/\epsilon_0$, $\bar{n} = \frac{1}{e^{\beta\epsilon_0/kT} - 1}$, s 为描述电声子耦合强度的 s 因子:

$$s = \sum_i \left(\frac{\omega_0}{2\hbar} \right) Q_{ii}^2 - \sum_i \left(\frac{\omega_0}{2\hbar} \right) (Q_{ii} - Q_{jj})^2. \quad (17)$$

在单频模型下可取原子位移为正则坐标,即通常所说的爱因斯坦模型。于是 $Q_i = \sqrt{M} u(ia)$, M 为 C 原子质量, a 为晶格常数。(15) 式中 $Q_{ii} = \sqrt{M} u_{ic}(ia) = \frac{\sqrt{M}}{4a} \Delta_i \times (ia)$ 。同样 $Q_{jj} = \frac{\sqrt{M}}{4a} \Delta_j(ia)$ 。对基态、孤子对和极化子的 $\Delta(ia)$ 可由式(7)(8)(9)得到。(15)式对 i 求和在采用爱因斯坦模型后表示对格点 i 的求和。在下节我们将给出 $\langle i | u_i | j \rangle$ 的具体表式。

对于辐射跃迁情况比较简单,只需将单电子态之间的偶极跃迁矩阵推广为多电子态之间的矩阵元而保持公式中的声子重叠积分不变。这里直接引用苏、于文中给出的两态之间辐射跃迁的俘获截面公式^[5]:

$$\sigma = \frac{2\pi e^2 v_F^2}{cn\omega} |\langle i | J | j \rangle|^2 W_0. \quad (18)$$

式中 c 为光速, n 为折射率, ω 为光子频率, J 为电流密度算符,对聚乙炔链可具体表为

$$J = ev_F \int dx \phi^+(x) \tau_3 \phi(x). \quad (19)$$

W_0 为声子重叠积分平方,在单频模型下由(16)表示。

五、两 N 电子行列式波函数重叠积分和单粒子算符矩阵元的表式

为了具体计算 $\langle i | u_i | j \rangle$ 矩阵元,需要知道 N 电子行列式波函数间的重叠积分及单粒子算符在行列式波函数间矩阵元用单电子波函数展开后的表达式。首先考虑重叠积分。用产生、消灭算符表示多电子态,则 N 电子行列式波函数 $|i\rangle$ 和 $|j\rangle$ 的重叠积分 $\langle i | j \rangle$ 可表为 $\langle 0 | \prod_n \bar{c}_n \prod_m c_m^+ | 0 \rangle$, 其中 $|0\rangle$ 表示真空态, c_m^+ 和 c_m 分别为产生和消灭一个 m

态电子的产生和消灭算符。下标 n 和 m 取值 1 到 N 。由于初态和末态不正交,所以 $\bar{c}_n$ 和 c_m 表示对应不同基函数的算符。如果用同一基函数表示,则有

$$\bar{c}_n = \sum_{l_n} \langle \bar{n} | l_n \rangle c_{l_n}. \quad (20)$$

于是:

$$\begin{aligned} \langle i | j \rangle &= \langle 0 | \prod_n \sum_{l_n} \langle \bar{n} | l_n \rangle c_{l_n} \prod_m c_m^\dagger | 0 \rangle \\ &= \sum_{l_1 \dots l_N} \langle 0 | \prod_n \langle \bar{n} | l_n \rangle c_{l_n} \prod_m c_m^\dagger | 0 \rangle. \end{aligned} \quad (21)$$

由于费米产生和消灭算符的对易关系以及泡利原理的限制, $l_1 \dots l_N$ 只能取 1 到 N 并且各不相同,所以 $\sum_{l_1 \dots l_N}$ 实际上表示对 1 到 N 的 N 个数的一切置换 P 求和。于是由(21)式得到

$$\begin{aligned} \langle i | j \rangle &= \sum_P \langle \bar{1} | l_1 \rangle \dots \langle \bar{N} | l_N \rangle \langle 0 | c_{l_1} \dots c_{l_N} c_1^\dagger \dots c_N^\dagger | 0 \rangle \\ &= \sum_P (-1)^{P_{1 \dots N}^{1 \dots N}} \langle \bar{1} | l_1 \rangle \dots \langle \bar{N} | l_N \rangle \\ &= \left| \begin{array}{c} \langle \bar{1} | 1 \rangle \dots \langle \bar{1} | N \rangle \\ \dots \dots \dots \\ \langle \bar{N} | 1 \rangle \dots \langle \bar{N} | N \rangle \end{array} \right|. \end{aligned} \quad (22)$$

式中 $P_{1 \dots N}^{1 \dots N}$ 表示将 $l_1 \dots l_N$ 置换成 $1 \dots N$ 次序所需交换费米算符的次数。(22)式表示,两个 N 电子行列式波函数间的重叠积分可表为它们的单电子波函数重叠积分构成的行列式的值。

对于单粒子算符 $\int \phi^+(x) A \phi(x) dx$ 矩阵元表式的推导是相似的。上面的单粒子算符可以是辐射跃迁的电流密度算符(19),或是无辐射跃迁的 $\int dx \phi^+(x) 4\alpha(u(x) - u_c(x)) \times \phi(x)$ 。如上所述,由于初末电子态不正交,场算符 $\phi^+(x)$ 和 $\phi(x)$ 分别在两组不同基函数中展开: $\phi(x) = \sum_\mu c_\mu |\mu\rangle$, $\phi^+(x) = \sum_m \langle \bar{m} | \bar{c}_m^\dagger$ 。于是

$$\begin{aligned} \langle i | \int \phi^+(x) A \phi(x) dx | j \rangle &= \langle 0 | \bar{c}_1 \dots \bar{c}_N \int dx \phi^+(x) A \phi(x) c_1^\dagger \dots c_N^\dagger | 0 \rangle \\ &= \sum_m \sum_\mu \langle \bar{m} | A | \mu \rangle \langle 0 | \bar{c}_1 \dots \bar{c}_N \bar{c}_m^\dagger c_\mu c_1^\dagger \dots c_N^\dagger | 0 \rangle. \end{aligned} \quad (23)$$

显然,由于费米算符的对易关系, $\bar{c}_m^\dagger$ 只能是 $\bar{c}_1^\dagger$ 到 $\bar{c}_N^\dagger$ 中一个, c_μ 只能是 c_1 到 c_N 中的一个,并且 c_μ 对右边的作用是消去 $c_\mu^\dagger$ 和因交换 μ 次费米算符而出现的 $(-1)^\mu$ 因子。同样 $\bar{c}_m^\dagger$ 对左边的作用产生 $(-1)^m$ 因子并消去 $\bar{c}_m$ 算符。我们用 $(c_\mu^\dagger)$ 和 $(\bar{c}_m)$ 来表示消去括号内的算符。于是(23)式变成

$$\langle i | \int dx \phi^+(x) A \phi(x) | j \rangle = \sum_m \sum_\mu (-1)^{m+\mu} \langle \bar{m} | A | \mu \rangle \langle 0 | \bar{c}_1 \dots (\bar{c}_m) \dots$$

$$\bar{c}_N c_1^+ \cdots (c_\mu^+) \cdots c_N^+ |0\rangle. \quad (24)$$

进一步将(20)代入得

$$\langle i | \int dx \phi^+(x) A \phi(x) | j \rangle = \sum_{\bar{m}} \sum_{\mu} (-1)^{m+\mu} \langle \bar{m} | A | \mu \rangle \sum_{l_1, \dots, l_N} \langle \bar{1} | l_1 \rangle \dots$$

$$\dots \langle \bar{m} | l_m \rangle \dots \langle \bar{N} | l_N \rangle \times \langle 0 | c_{l_1} \dots (c_{l_m}) \dots c_{l_N} c_1^+ \dots (c_m^+) \dots c_N^+ | 0 \rangle, \quad (25)$$

与重叠积分的推导相同, $l_1 \cdots l_N$ 只能是 1 到 N 的任一置换, 而且仅当 $l_m = \mu$ 时才不为零。于是有

$$\begin{aligned} \langle i | \int dx \psi^\dagger(x) A \psi(x) | j \rangle &= \sum_m \sum_\mu (-1)^{m+\mu} \langle \bar{i} | A | \mu \rangle \sum_P (-1)^{P_{1 \dots (\mu) \dots N}} \\ &\times \langle \bar{1} | l_1 \rangle \dots \langle \bar{m} | l_m \rangle \dots \langle \bar{N} | l_N \rangle = \sum_m \sum_\mu (-1)^{m+\mu} \langle \bar{m} | A | \mu \rangle D_m^\mu. \end{aligned} \quad (26)$$

式中 D_m^{μ} 表示由单电子波函数重叠积分构成的行列式划去第 m 行第 μ 列后的余子式。所以(26)式用行列式表示为:

$$\begin{aligned} \langle i | \int dx \psi^+(x) A \psi(x) | j \rangle = & \left\| \begin{array}{c} \langle \bar{1}|A|1\rangle \cdots \langle \bar{1}|A|N\rangle \\ \langle \bar{2}|1\rangle \cdots \langle \bar{2}|N\rangle \\ \dots\dots\dots \\ \langle \bar{N}|1\rangle \cdots \langle \bar{N}|N\rangle \end{array} \right\| + \left\| \begin{array}{c} \langle \bar{1}|1\rangle \cdots \langle \bar{1}|N\rangle \\ \langle \bar{2}|A|1\rangle \cdots \langle \bar{2}|A|N\rangle \\ \dots\dots\dots \\ \langle \bar{N}|1\rangle \cdots \langle \bar{N}|N\rangle \end{array} \right\| \\ & + \cdots + \left\| \begin{array}{c} \langle \bar{1}|1\rangle \cdots \langle \bar{1}|N\rangle \\ \dots\dots\dots \\ \langle \overline{N-1}|1\rangle \cdots \langle \overline{N-1}|N\rangle \\ \langle \bar{N}|A|1\rangle \cdots \langle \bar{N}|A|N\rangle \end{array} \right\|. \quad (27) \end{aligned}$$

借助于(22)和(26)式可以得到 $\langle i|u_i|j\rangle$ 的具体表达式。由(12)(22)和(25)式可知

$$\begin{aligned}
\langle i | \mathcal{H}_{int} | j \rangle &= \langle i | \int dx \phi^*(x) 4\alpha(u(x) - u_c(x)) \tau_1 \phi(x) | j \rangle \\
&+ \int dx \rho \omega^2 u_c(x) (u(x) - u_c(x)) \cdot \langle i | j \rangle \\
&= \sum_m \sum_\mu (-1)^{m+\mu} D_\mu^m \langle \bar{m} | 4\alpha(u(x) - u_c(x)) \tau_1 | \mu \rangle \\
&+ \int dx \rho \omega^2 u_c(x) (u(x) - u_c(x)) \cdot \langle i | j \rangle \\
&= \sum_m \sum_\mu (-1)^{m+\mu} D_\mu^m \int dx \bar{\phi}_m^*(x) 4\alpha(u(x) - u_c(x)) \tau_1 \phi_\mu(x) \\
&+ \int dx \rho \omega^2 (u(x) - u_c(x)) \cdot \langle i | j \rangle.
\end{aligned} \tag{28}$$

将对 x 的积分表成对分裂晶格格点求和: $\int dx \rightarrow \sum_i a$, 上式变成

$$\begin{aligned} \langle i | \mathcal{H}_{int} | j \rangle = & \sum_l \left[\sum_m \sum_\mu (-1)^{m+\mu} D_\mu^m \frac{4\alpha a}{\sqrt{M}} \varphi_m^*(la) \tau_l \varphi_\mu(la) + \omega^2 Q_{ll} \langle i | j \rangle \right] \\ & \cdot (Q_l - Q_{il}), \end{aligned} \quad (29)$$

其中利用了 $u(la) = \frac{1}{\sqrt{M}} Q_l$ 以及 $u_c(la) = \frac{1}{\sqrt{M}} Q_{ll}$ 的对应关系。由于 $\langle i | \mathcal{H}_{int} | j \rangle = \sum_l \langle i | u_l | j \rangle (Q_l - Q_{ll})$, 所以

$$\langle i | u_l | j \rangle = \sum_m \sum_n (-1)^{m+n} D_{mn}^m \frac{4\alpha a}{\sqrt{M}} \bar{\varphi}_m^*(la) r_l \varphi_n(la) + \omega^2 Q_{ll} \cdot \langle i | j \rangle. \quad (30)$$

为了简化相互作用矩阵元的计算, 苏和于采用了所谓的 Hartree 近似, 即将多电子态之间的矩阵元用相对应的单电子态的矩阵元和重叠积分来表示。例如若波函数为 $\langle x_1 \cdots x_N | i \rangle = \prod_\alpha \langle x_\alpha | \alpha_i \rangle$ (其中指标 α 既表示电子态又表示电子坐标), 那么重叠积分 $\langle j | i \rangle$ 可用 $\prod_\alpha \langle \alpha_j | \alpha_i \rangle$ 近似, 矩阵元 $\langle j | \mathcal{H}_{int} | i \rangle$ 可表为 $\langle j | i \rangle \sum_\alpha \frac{\langle \alpha_j | \mathcal{H}_{int} | \alpha_i \rangle}{\langle \alpha_j | \alpha_i \rangle}$. 这种近似相当于用(22)和(27)式中的对角元乘积来代替行列式的值。从物理上讲, 这种近似忽略了跃迁初末两态的不正交性。表 1 给出双聚合基态与电子极化子态波函数重叠积分的严格计算值与 Hartree 近似值的比较。可以看到, 随着链长的增加, Hartree 近似值会导致数值估算的严重误差。

表 1 双聚合基态与电子极化子态重叠积分严格计算值与 Hartree 近似值比较

链长 (键数)	60	100	140	180	220	260
严格值	0.15185	0.66946×10^{-1}	0.45955×10^{-1}	0.35088×10^{-1}	0.28394×10^{-1}	0.23810×10^{-1}
近似值	0.50879×10^{-1}	0.17314×10^{-2}	0.10311×10^{-3}	0.78889×10^{-4}	0.69776×10^{-4}	0.67773×10^{-4}
近似值 严格值	0.335	0.259×10^{-1}	0.224×10^{-2}	0.225×10^{-3}	0.246×10^{-4}	0.285×10^{-4}

六、计算结果及与实验比较

基于前面所列的公式(15)(16)和(28), 我们计算了一个注入的电子激发态通过多声子无辐射跃迁形成电子极化子以及一对电子-空穴激发态形成孤子-反孤子对(中性和带电)的速率。对电子极化子, 跃迁能隙 $W_{ii} = \Delta$ — 电子极化子形成能 $\frac{2\sqrt{2}\Delta}{\pi} \approx 0.1\Delta$;

对孤子-反孤子对, $W_{ii} = 2\Delta$ — 孤子对形成能 $\frac{4\Delta}{\pi} \approx 0.73\Delta$ 。对 s 因子的估算可由(17)

式得到。将 $Q_{ll} = \frac{\sqrt{M}}{4\alpha} \Delta_i(la)$ 和 $Q_{ll} = \frac{\sqrt{M}}{4\alpha} \Delta_i(la)$ 代入, 并将对晶格格点求和变成对坐标 x 的积分, 则得

$$\begin{aligned} s &= \sum_l \left(\frac{\omega_0}{2\hbar} \right) Q_{ll}^2 = \sum_l \left(\frac{\omega_0}{2\hbar} \right) \frac{M}{16\alpha^2} (\Delta_i(la) - \Delta_i(la))^2 \\ &= \int dx \left(\frac{\omega_0}{2\hbar} \right) \frac{1}{g^2} (\Delta_i(x) - \Delta_i(x))^2. \end{aligned} \quad (31)$$

对电子极化子, 由(31)式估算 $s \approx 0.59\Delta$; 对孤子对, 情况比较复杂, s 依赖于孤子和反

孤子的间距 $2x_0$ 。由于现在理论中孤子和反孤子是无作用的, 要求 x_0 趋于无穷远, 这导致 s 值发散。因为除了在孤子和反孤子附近的晶格局部畸变区域对 s 有贡献外, 在它们之间的区域, 由于位形与基态相反 (若基态 $\Delta(x) = \Delta$, 该区域 $\Delta(x) = -\Delta$), 对 s 也有贡献, 正是这一部分使 s 发散。当然实际上孤子和反孤子对各种间距是以一定几率出现的, 因而可以从实验结果来估算某种“平均”的间距。苏和于通过双聚化基态到孤子对光俘获截面的线形与反式聚乙炔链光电流的能量关系的实验结果比较, 得到 s 约为 20, 在我们的估算中也取这个值。

表 2 和 3 分别给出电子极化子和孤子对的计算结果。后者的计算实际上是对中性孤子对和带电孤子对分别进行的, 但得到相同结果, 故统称为孤子-反孤子对。

表 2 一个注入电子激发态形成电子极化子的速率和弛豫时间

键长	60	100	140	180	220	260
重叠积分	0.15185	0.66946×10^{-1}	0.45955×10^{-1}	0.35088×10^{-1}	0.28394×10^{-1}	0.2381×10^{-1}
W_1 (1/秒)	9.281×10^{14}	4.117×10^{14}	2.826×10^{14}	2.158×10^{14}	1.746×10^{14}	1.464×10^{14}
W_2 (1/秒)	1.267×10^{14}	9.845×10^{13}	6.552×10^{13}			
$W = W_1 + W_2$	1.055×10^{15}	5.1015×10^{14}	3.4812×10^{14}	$< 2.813 \times 10^{14}$	$< 2.401 \times 10^{14}$	$< 2.1192 \times 10^{14}$
$\tau = \frac{1}{W}$ (秒)	9.48×10^{-16}	1.96×10^{-15}	2.87×10^{-15}	$> 3.55 \times 10^{-15}$	$> 4.164 \times 10^{-15}$	$> 4.719 \times 10^{-15}$

表中 W_1 表示(15)式中 $\frac{1}{2} \sum_i \langle i | u_i | j \rangle (Q_{ii} - Q_{jj})^2 \left(1 - \frac{P}{s}\right)^2$ 项对跃迁几率的贡献, W_2 表示 $\frac{1}{2} \sum_i |\langle i | u_i | j \rangle|^2 \left(\frac{\hbar}{\omega_0}\right) \left(\text{csch} \beta \epsilon_0 + \frac{P^2}{s^2}\right)^{1/2}$ 的贡献。由于计算工作量较大, 特别是 W_2 计算耗时约为 W_1 的 L 倍 (L 为键长), 所以实际计算只限于 142 个 C 原子链。但对电子极化子, 如表 2 所示, W_1 随键长的变化与重叠积分相似, 所以列出了 W_1 在 180, 220, 260 键长时的估算值, 并用方框以示区别, 由此得到弛豫时间估算值的下限。

我们的计算表明, 一个注入电子在不小于 4.7×10^{-15} 秒时间内弛豫形成电子极化子; 电子-空穴对在大于 1×10^{-15} 秒时间内形成孤子对。根据 Su 和 Schrieffer^[6] 的数值计算, 形成电子极化子的衰减时间为 2×10^{-14} 秒, 很接近我们的结果。最近 H. Kuzmany^[7] 等人, 由共振 Raman 散射得到的阻尼常数推算得到一对光生电子-空穴对在 1.1×10^{-15} 秒时间内快速衰变成带电的孤子-反孤子对, 与我们的下限估算值很接近。

我们还利用(18)式计算了双聚化基态通过多声子辐射跃迁直接形成中性和带电孤子

表 3 电子-空穴激发态形成孤子-反孤子对的速率和弛豫时间

键长	62	102	142
W_1 (1/秒)	1.807×10^{15}	9.968×10^{14}	8.563×10^{14}
W_2 (1/秒)	7.446×10^{15}	7.258×10^{15}	7.180×10^{15}
$W = W_1 + W_2$	1.881×10^{15}	1.069×10^{15}	9.281×10^{14}
$\tau = \frac{1}{W}$ (秒)	5.32×10^{-16}	9.35×10^{-16}	1.08×10^{-15}

对的俘获截面 σ 。由于俘获截面的线形完全是由声子重叠积分 W_0 决定的, 苏、于在他们的文章中已给出了线形与反式聚乙炔键光电流谱的比较, 这里不再重复。然而对 σ 绝对量级的估算, 两种方法会给出相当大的差别。表 4 给出光生带电孤子对和中性孤子对俘获截面的计算结果, 所列数据对应多声子峰值 ($W_0 = 1$) 处的 σ 值。表中同时列出 Hartree 近似值以作比较。

表 4 光生带电孤子对和中性孤子对俘获截面 σ 的计算结果

键 长	62	102	142
带电孤子对 $\sigma(\text{cm}^2)$	35.83	33.06	32.35
(近似值)	(2.89)	(0.916)	(0.386 $\times 10^{-3}$)
中性孤子对 $\sigma(\text{cm}^2)$	0.2018 $\times 10^{-14}$	0.9408 $\times 10^{-13}$	0.3286 $\times 10^{-13}$
(近似值)	(0.3481 $\times 10^{-14}$)	(0.1917 $\times 10^{-13}$)	(0.1115 $\times 10^{-13}$)

苏和于根据哈密顿量对称性的分析, 得到跃迁过程的选择定则。他们指出, 通过光跃迁直接生成中性孤子对的跃迁是禁戒的, 生成带电孤子对的跃迁是允许的。但是通过光激发形成电子-空穴对后再通过无辐射跃迁形成中性孤子对, 上述选择定则是松弛了的。我们的计算结果证实了他们对选择定则的分析, 也与实验观测到的小的光生中性孤子对与带电孤子对分枝比相符。

本文的计算方法是由黄昆先生提供的, 在工作中曾与于淦、苏肇冰同志进行过有益的讨论, 得到不少帮助, 作者在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] Zhao-bin Su and Lu Yu, *Phys. Rev. B*, **27**, 5199 (1983). Su Zhao-bin and Yu Lu, *Commun. in Theor. Phys.*, (Beijing, China), **2**, 1203, 1323, 1341 (1983).
- [2] W. P. Su, J. R. Schrieffer and A. J. Heeger, *Phys. Rev.*, **B22**, 2099 (1980).
- [3] D. K. Campbell and A. R. Bishop, *Phys. Rev.*, **B24**, 4859 (1981).
- [4] H. Takayama, Y. R. Lin-Liu and K. Maki, *Phys. Rev.*, **B21**, 2388 (1980). S. A. Brazovskii, *JETP Lett.*, **28**, 606 (1978).
- [5] 黄 昆, 物理学进展, **1**, 31 (1981).
- [6] W. P. Su and J. R. Schrieffer, *Proc. Nat. Acad. Sci., U. S. A.* **77**, 5626 (1980).
- [7] H. Kuzmany, E. A. Imhoff, D. B. Fitchen and A. Sarhangi, *Phys. Rev.*, **B26**, 7109 (1982).

Calculation of Decay Rate for Polaron and Soliton Pair in Transpolyacetylene

Gu Zhongquan and Wang Yongliang

(Institute of Semiconductors, Academia Sinica)

Abstract

Using the multiphonon transition theory as applied to the problem of soliton pair and polaron generation in polyacetylene by Su and Yu, we have calculated the decay rate of an injected electron into a polaron and an electron-hole pair into a soliton pair. The main distinguishing feature of our calculation is that the nonorthogonality of the electronic wave functions in the N-electron transition is strictly taken into account.

It was shown that the nonradiative decay time of an injected electron into a polaron by lattice relaxation is not less than 4.7×10^{-15} s. which is comparable with the numerical result obtained by Schrieffer *et al.*, and that of an electron-hole pair into a soliton-pair is more than 1×10^{-14} s. which is in agreement with the experimental results.

The calculation of cross section for the soliton-pair photoproduction shows that the transition for neutral soliton-pair photoproduction is forbidden that is in agreement with the selection rule discussed by Su and Yu.