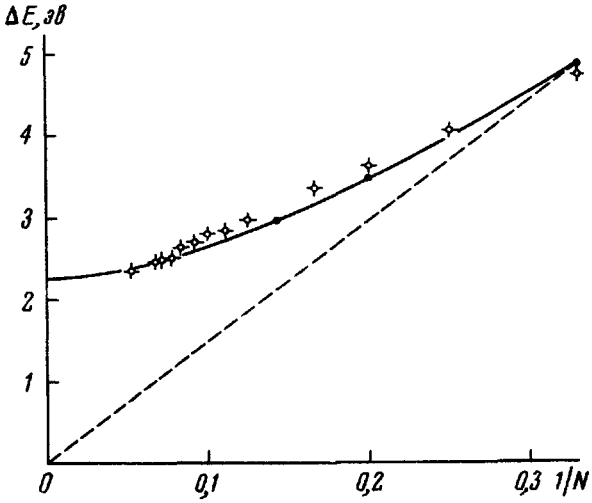
ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ДЛИННЫХ МОЛЕКУЛ С СОПРЯЖЕННЫМИ СВЯЗЯМИ

И.А.Мисуркин, А.А.Овчинников

Обычно считается, что при увеличении длины молекулы с сопряженными связями (мы будем рассматривать молекулы типа полиена $-(CH)_{2N}$) расстояния между электронными уровнями энергии изменяются как $\frac{1}{N}$, так что при достаточно больших N молекула становится одномерным металлом. Но экспериментальные данные противоречат этим представлениям. Действительно, при увеличении длины полиеновой цепочки величина первого электронного перехода стремится к конечной величине $\sim 2{,}24$ эв [1,2] (см. рисунок).

То, что металл переходит в диэлектрик при достаточно большом отталкивании электронов, заметил еще Мотт [3]. Однако для полиенов соображения Мотта не применимы, так как реально отталкивание не является слишком большим. В частности, известно, что графит при тех же электронных параметрах является металлом. Наличие щели в спектре можно было бы объяснить переходом молекулы при $N \to \infty$ в состояние с альтернированием длин связей [4]. Для реальных параметров электрон-фононного взаимодействия [5] величина щели на порядок меньше экспериментальной. Наконец, лэнгмюровские колебания в одномерной системе носят звуковой характер, и, следовательно, не могут объяснить

наблюдаемый спектр [6] . Ниже мы предлагаем объяснение указанного экспериментального факта на основе учета отталкивания электронов.



Величина первого электронного перехода молекулы $C_{2N}H_{2N}$ в зависимости от $\frac{1}{N}$: ✧ - эксперимент, —●— - наши вычисления, – – – – величина электронного перехода без учета отталкивания электронов

Гамильтониан электронов цепочки в приближении Хаббарда [7] имеет следующий вид:

$$H=\sum_{mn\sigma} T_{mn}\, c^{+}_{m\sigma}\, c_{n\sigma} + \frac{\gamma}{2}\sum_{n\sigma} c^{+}_{n-\sigma}\, c_{n-\sigma}\, c^{+}_{n\sigma}\, c_{n\sigma} \,, \qquad (1)$$

где: $c^{+}_{n\sigma}$ и $c_{n\sigma}$ - операторы рождения и уничтожения электрона со спином σ на атоме n и где все $T_{mn}=0$, кроме $T_{nn}=\alpha$ и $T_{n\pm1\,n}=\beta$. Учет других членов во взаимодействии электронов лишь перенормирует α и β.

Волновая функция (Ф) вычисляется по обобщенному методу самосогласованного поля Хартри - Фока, в котором электроны с разными спинами находятся на разных блоховских орбитах.

Величина щели в спектре при $N\to\infty$ равна $\Delta E=2\gamma\delta$ [1]. В основном состоянии спиновая плотность на атоме n равна

$$\langle \Phi | c^{+}_{n\sigma}\, c_{n\sigma} | \Phi \rangle = \frac{1}{2} + \sigma\,(-1)^{n}\delta \,, \qquad (2)$$

т.е. это состояние обладает антиферромагнитной спиновой структурой [2].

Рассмотрим функцию основного состояния при произвольных параметрах взаимодействия.

При $\frac{\gamma}{2|\beta|} \gg 1$ легко найти, что основное состояние антиферромагнитно с $\delta = \frac{1}{2}$ и отделено от возбужденного состояния щелью $\Delta E = \gamma$, согласно соображениям Мотта [3]. Далее, энергия основного состояния в этом пределе, в расчете на одну частицу, равна $\varepsilon \simeq \alpha - 0{,}5\frac{(2\beta)^2}{\gamma} + \dots$, тогда как точное решение дает $\varepsilon_{точн} \simeq \alpha - 0{,}69\frac{(2\beta)^2}{\gamma} + \dots$ [9]. Таким образом, плотность (2) дает качественно правильное поведение системы в этом предельном случае. Поэтому есть основания ожидать, что для полиенов, где $\frac{\gamma}{2|\beta|} \sim 1$, функция Ф является разумным приближением. В самом деле, для реальных значений электронных параметров, $\beta = -2{,}4$ эв, $\gamma = 5{,}42$ эв [10], рассчитанная зависимость первого электронного перехода $\Delta E(N)$ хорошо согласуется с экспериментом (см. рисунок).

Заметим, что для малых $N (N \lesssim 5)$ энергетически выгоднее состояние с $\delta = 0$. Для больших N $\delta \sim 0{,}2$, т.е. величина среднего магнитного момента на атоме углерода равна $\sim 0{,}4\mu_B$. К сожалению, прямых экспериментов по определению спиновой структуры полиенов не проводилось.

При $\frac{\gamma}{2|\beta|} \ll 1$, $\Delta E \sim |\beta| \exp\left(-\frac{2\pi|\beta|}{\gamma}\right)$. Недавно Бычков, Горьков и Дзялошинский [13] рассмотрели одномерный ферми-газ с отталкиванием между частицами при $\frac{\gamma}{2|\beta|} \equiv g \to 0$ и пришли к выводу, что переход в нетривиальное состояние со спиновой структурой отсутствует. Следует сказать, что их заключение верно лишь в том смысле, что отсутствует нетривиальное состояние, в котором ΔE имеет асимптотику $\sim \exp\left(-\frac{const}{g}\right)$. Действительно, воспользовавшись методом компенсации опасных диаграмм, развитом в работе Боголюбова и др. [14], получим уравнение для u_p и v_p (спиновая структура такова, что $(uv)_{p\sigma} = -(uv)_{p-\sigma}$):

$$2p(uv)_p = \frac{1}{2\pi}(u_p^2 - v_p^2)\int_{-p_0}^{p_0} dp' S^-(\xi)(uv)_{p'}, \quad (3)$$

где

$$u_p^2 = \frac{1}{2}\left(1 + \frac{p}{\sqrt{p^2+\Delta^2(p)}}\right),\ v_p^2 = \frac{1}{2}\left(1 - \frac{p}{\sqrt{p^2+\Delta^2(p)}}\right),\ \xi = \frac{g}{\pi}\ln\frac{2p_0}{|p|+|p'|+|p+p'|}.$$

Функция $S^-(\xi)$ найдена в логарифмическом приближении в работе Бычкова и др. [13] и равна

$$S^-(\xi) = g\left(\frac{3}{8}\frac{\xi}{1+\xi} + \frac{1}{1+\xi} - \frac{\xi}{8} - \frac{1}{4}\ln(1+\xi)\right).$$

Для такой функции $S^-(\xi)$ уравнение (3) имеет только тривиальное решение $\Delta(p)=0$. Однако члены порядка g^2 в $S^-(\xi)$ могут изменить это заключение. Например, если к $S^-(\xi)$ прибавить константу $g^2 S_0 > 0$, то тогда уравнение (3) будет иметь нетривиальное решение, причем щель на поверхности Ферми будет иметь асимптотику $\Delta(p=0) \sim \exp\left(-\frac{2\pi}{g}\ln\frac{1}{gS_0}\right)$. Таким образом, вопрос о существовании состояния со спиновой структурой для одномерного ферми-газа с отталкиванием между частицами при $g \to 0$ не может быть решен в логарифмическом приближении.

Авторы признательны Я.Б.Зельдовичу за интерес к работе и ряд замечаний, благодарны Л.П.Питаевскому, Л.П.Горькову, Г.В.Рязанову и В.Г.Ваксу за ценные дискуссии и ряд критических замечаний.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л.Я.Карпова

Поступило в редакцию
26 июня 1966 г.

Литература

[1] M.I.Dewar. J.Chem. Soc., 3544, 1952.

[2] I.N.Murrell. The theory of the electronic spectra of organic molecules, 1963.

[3] N.F.Mott. Proc. Phys. Soc., 62, 416, 1949; Phil. Mag., 6, 287, 1961.

[4] M.Tsuji, S.Huzinaga, T.Hasino. Revs. Mod. Phys., 32, 425, 1960.

[5] И.А.Мисуркин, А.А.Овчинников. Оптика и спектроскопия, 16, 228, 1964.

[6] Y.Mizuno, T.Izuyama. Progr. Theor. Phys., 21, 593, 1959; T.Izuyama. Progr. Theor. Phys., 22, 681, 1959.

[7] I.Hubbard. Proc. Roy. Soc., A276, 238, 1963, A277, 239, 1964.

[8] A.Overhauser. Phys. Rev. Lett., 4, 462, 1960.

[9] H.A.Bethe. Z.Phys., 71, 694, 1931.

[10] E.Weltin, I.Weber, E.Heilbronner. Theor. Chim. Acta, 2, 114, 1964.

[11] Д.А.Бычков, Л.П.Горьков, И.Е.Дзялошинский. Письма ЖЭТФ, 2, 147, 1965; ЖЭТФ, 50, 738, 1965.

[12] Н.Н.Боголюбов, В.В.Толмачев, Д.В.Ширков. "Новый метод в теории сверхпроводимости", Изд-во АН СССР, 1958.

---

1) В тривиальном состоянии $\delta = 0$.

2) Состояние такого типа для одномерного ферми-газа с отталкиванием между частицами рассматривал Оверхаузер [8], однако он пользовался другими вариационными функциями.

3) $S^{-}(\xi)$ – куперовская вершинная часть, ее обозначение совпадает с [13].