О НЕВОЗМОЖНОСТИ АНТИФЕРРОМАГНИТНОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ В ОДНОМЕРНЫХ И ДВУМЕРНЫХ МОЛЕКУЛАХ С СОПРЯЖЕННЫМИ СВЯЗЯМИ

Л.Н.Булаевский

В работах [1,2] для объяснения щели в спектре π-электронов больших молекул с сопряженными связями (полиены, полиацены) используется гамильтониан

$$H = \beta \sum_{l,p,\sigma} a^{+}_{l\sigma} a_{l+p,\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{l,l'} F(l, l') n_l n_{l'},$$

$$n_l = \sum_{\sigma} n_{l\sigma}, \quad n_{l\sigma} = a^{+}_{l\sigma} a_{l\sigma}, \tag{1}$$

где β – резонансный π-электронный интеграл, $F(\ell,\ell')$ – кулоновское отталкивание π-электронов на атомах углерода ℓ и ℓ', суммирование по p идет по ближайшим соседям ℓ и число π-электронов N равно числу атомов углерода в цепи сопряжения. В [1,2] показано, что начиная с некоторого числа N основное состояние с антиферромагнитным упорядочением является более низким по энергии, чем обычное приближенное решение Паризера-Пара-Попла. Вместе с антиферромагнитным упорядочением в основном состоянии авторы получили щель в спектре одноэлектронных возбуждений, пропорциональную s-модулю среднего значения спина π-электрона на атомах углерода.

Используя, как и в [3], неравенство Боголюбова, мы покажем, что в бесконечных одномерных и двумерных системах, описываемых гамильтонианом (1) [4,5], антиферромагнитное упорядочение при температуре $T \neq 0$ невозможно.

Определяя среднее значение спина на атоме в присутствии сколь угодно слабого поля h, нарушающего симметрию (1), добавим к гамильтониану член

$$\frac{1}{2}\sum_{\ell} h e^{iQ\ell}(a^{+}_{\ell,+1} a_{\ell,+1} - a^{+}_{\ell,-1} a_{\ell,-1}) \tag{2}$$

с $e^{iQ\ell} = 1$ для первой подрешетки и $e^{iQ\ell} = -1$ для второй подрешетки. В полиенах имеем просто $e^{iQ\ell} = (-1)^{\ell}$.

В неравенстве Боголюбова

$$\frac{1}{2} < \{A, A^{+}\} >< [[C, H], C^{+}] > \geqslant kT\,|<[C, A]>|^{2} \tag{3}$$

определим операторы A и C следующим образом

$$A = \sum_{\ell} e^{i(Q-q)\ell} a^{+}_{\ell,-1} a_{\ell,+1},$$

$$C = \sum_{\ell} e^{iq\ell} a^{+}_{\ell,+1} a_{\ell,-1}. \tag{4}$$

Из (1), (2), (4) получаем для величин, входящих в (3)

$$<[C, A]> = \sum e^{iQ\ell} < (n_{\ell,+1} - n_{\ell,-1}) > = 2NS,$$

$$<[[C, H], C^{+}]> = -\beta \sum_{\ell,p,\sigma} (1 - e^{-iqp}) < a^{+}_{\ell\sigma} a_{\ell+p,\sigma} > +$$

$$+ hs = \epsilon f(q) + hs, \tag{5}$$

$$f(q) = \sum_{p}(1 - e^{-iqp}), \quad \epsilon = -\beta \sum_{\sigma} < a^{+}_{\ell\sigma} a_{\ell+p,\sigma} >$$

и ϵ – среднее значение кинетической энергии, приходящееся на одну пару атомов – есть конечная величина. Далее

$$<\{A, A^+\}> = \sum_{\ell,\ell'} \exp[i(q - Q)(\ell - \ell')] < a^+_{\ell,-1} a_{\ell,+1} a^+_{\ell',+1} a_{1',-1} +$$

$$+ a^+_{\ell,+1} a_{\ell,-1} a^+_{\ell',-1} a_{\ell',+1} > . \qquad (6)$$

Используя (3), (5) и (6), получаем неравенство

$$< \{A, A^+\} > \geqslant \frac{4Ns^2 kT}{\epsilon f(q) + hs}. \qquad (7)$$

Суммируя обе части (7) по импульсам q в первой зоне Бриллюэна, получаем с учетом (6)

$$<(n_{\ell,+1} - n_{\ell,-1})^2 > \geqslant 4s^2 kT \frac{1}{N} \sum_q \frac{1}{\epsilon f(q) + hs}, \qquad (8)$$

которое при $N \to \infty$ переходит в

$$< (n_{\ell,+1} - n_{\ell,-1})^2 > \geqslant 4s^2 kT \int \frac{dq}{\epsilon f(q) + hs}. \qquad (9)$$

Левая часть (9) не превосходит единицы, а в правой части можно ограничиться суммированием по области $q^2 \leqslant 1$. Тогда, учитывая, что $f(q) \leqslant aq^2$, где a – число порядка единицы, получим из (9)

$$1 \geqslant 4\pi s^{3/2} \frac{kT}{\sqrt{ha\epsilon}} \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{a\epsilon}{hs}}, \qquad (10)$$

$$1 \geqslant 4s^2 \frac{kT}{a\epsilon} \ln \left| 1 + \frac{a\epsilon}{hs} \right| \qquad (11)$$

для одномерных (10) и двумерных (11) решеток. В обоих этих случаях при $h \to 0$ получаем $s \to 0$.

В [6] было показано, что основное состояние молекул с гамильтонианом (1) можно описать с помощью спинового гамильтониана гайзенберговского типа, так как основное состояние принадлежит к типу квазигомеополярных. Для этого гамильтониана в [3] доказано эквивалентное утверждение о равенстве нулю среднего значения спина в узлах одно- и двумерных решеток при $h \to 0$ и $T \neq 0$.

Институт
химической физики
Академии наук СССР

Поступило в редакцию
2 декабря 1967 г.

Литература

[1] И.А.Мисуркин, А.А.Овчинников. Письма ЖЭТФ, 4, 248, 1966.
[2] И.А.Мисуркин, А.А.Овчинников. ТЭХ, 3, 431, 1967.
[3] N.D.Mermin, H.Wagner. Phys. Rev. Lett., 17, 1133, 1966.
[4] P.W.Andersen. Phys. Rev., 115, 2, 1959.
[5] J.Hubbard. Proc. Roy. Soc., A 281, 401, 1964.
[6] Л.Н.Булаевский. ЖЭТФ, 51, 230, 1966.