

# 电子间相互作用对钠掺杂聚乙炔中 孤子对的影响

崔云龙 林森浩 张家骅

中国科学院上海原子核研究所, 上海, 201800

1991 年 4 月 3 日收到

本文的哈密顿量由静态 SSH 模型, Hubbard 模型及聚乙炔中钠离子唯象势构成, 用 Hartree-Fock 自洽场方法研究掺入的钠在反式聚乙炔中激发-相距  $15a$  ( $a$  为晶格常数) 的带负电荷的孤子对时, 电子间相互作用对聚乙炔能带和链电荷分布及孤子半宽度的修正。

PACC: 7780D; 6170T; 8120S

## 一、引 言

近年来, 对聚乙炔 (CH)<sub>x</sub> 掺杂理论和实验的研究都取得相当大的进展。Bryant 等人<sup>[1]</sup>用点电荷模拟掺杂剂, 从静态 SSH 模型和杂质唯象势出发, 研究单个杂质 n 型掺杂反式聚乙炔的能带。Conwell 等人<sup>[2,3]</sup>基于钠相对于反式聚乙炔链的规则排列, 提出钠掺杂聚乙炔半导体-金属新的相变机制。Cohen 等人<sup>[4]</sup>计算表明, 掺杂剂浓度的提高, 导致链间跃迁常数的增大。Voin<sup>[5]</sup>探讨了掺杂聚乙炔成为超导体的可能性。林森浩等<sup>[6,7]</sup>在化学掺杂后的聚乙炔膜中注入碱金属离子, 得到性能良好的聚乙炔二极管。然而电子间相互作用如何影响掺杂聚乙炔一直是没有回答的问题, 这对于聚乙炔导电性的定量研究尤显重要。

Subbaswamy 等人<sup>[8]</sup>在 SSH 模型<sup>[9]</sup>基础上引进 Hubbard 模型<sup>[10]</sup>, 计算电子间相互作用对单孤子能级的修正。Wu 等人<sup>[11]</sup>研究电子间相互作用对反式聚乙炔孤子定域态的影响。两者结果都表明引进电子间相互作用对解释未掺杂反式聚乙炔的性质是重要的。Heeger 等人<sup>[12]</sup>的 X 射线衍射实验和 Shacklette 等人<sup>[13]</sup>的电化学实验都标志着掺入反式聚乙炔钠的浓度约为 6% mol 时, 相对于聚乙炔链, 钠离子呈规则排列。从以上两个实验事实和文献[3]的分析, 可以推测约 1% mol 的掺杂, 钠在反式聚乙炔链中激发带负电的孤子对(或带负电极化子), 钠离子对对称地位于链中央并相距  $15a$ 。本文研究钠掺杂浓度约为 1% mol 的低剂量掺杂。计算中采用的哈密顿量由静态 SSH 模型、Hubbard 模型及聚乙炔中钠离子唯象势构成。由于掺杂浓度低, 因此唯象势中介电常数代之以未掺杂聚乙炔的介电常数是可以的, 忽略其它链荷电孤子、极化子及相应离子势场的影响是合理的。给出电子间相互作用对聚乙炔能带、链电荷分布及孤子半宽度的修正, 得到一些较有意义的结果。

## 二、理论公式

计算中所采用的哈密顿量由如下三部分构成:

$$H_{SSH} = - \sum_{n,s}^{N-1} [t_0 + \alpha(u_n - u_{n+1})](c_{n+1,s}^+ c_{n,s} + \text{H.c.}) + \sum_n \frac{K}{2} (u_{n+1} - u_n)^2, \quad (1)$$

$$H_{ion} = \sum_{n,s}^N V_n c_{n,s}^+ c_{n,s} - \sum_n V_n, \quad (2)$$

$$H_{e-e} = \frac{U}{2} \sum_{n,s}^N c_{n,s}^+ c_{n,s} c_{n,-s}^+ c_{n,-s}, \quad (3)$$

其中(1)式为 SSH 哈密顿量的静态部分,式中  $t_0$  为无电子-晶格作用时最近邻电子的跃迁常数;  $c_{n,s}^+$  和  $c_{n,s}$  分别表示一个自旋为  $s$  的电子在第  $n$  个位置上的产生和湮没算符;  $\alpha$  为电子-晶格耦合参量;  $K$  为原子基团间的弹性力常数;  $u_n$  为基团偏离平衡位置的位移。(2)式是电子和基团  $(CH)^+$  在钠离子势场的库仑位能。(3)式为描述电子间相互作用而引进的 Hubbard 模型,其中  $U$  为 Hubbard 作用强度参量。单电子哈密顿量 (Hartree-Fock 近似)取为

$$H^{HF} = - \sum_{n,s}^{N-1} [t_0 + \alpha(u_n - u_{n+1})](c_{n+1,s}^+ c_{n,s} + \text{H.c.}) + \sum_{n,s}^N [V_n - V_0 + U(\chi_{n,-s} - 0.5)] c_{n,s}^+ c_{n,s}, \quad (4)$$

$$V_0 = \frac{1}{N} \sum_n V_n, \quad (4a)$$

$$\chi_{n,-s} = \langle c_{n,-s}^+ c_{n,-s} \rangle, \quad (4b)$$

$\chi_{n,-s}$  表示第  $n$  个位置上、自旋为  $-s$  电子的平均数目;  $V_0$  和  $0.5U_0$  的引进使导带、价带趋于对称。设  $\epsilon_{k,s}$  和  $Z_m^{k,s}$  分别表示  $H^{HF}$  的本征值和本征矢量,则波函数可写为

$$\psi_{k,s} = \sum_n Z_m^{k,s} c_{n,s}^+ |0\rangle, \quad (5)$$

代入 Schrödinger 方程,可得确定准单电子能谱的自洽方程组

$$- [t_0 + \alpha(u_{m-1} - u_m)] Z_{m-1}^{k,s} + (V_m + U\chi_{m,-s} - V_0 - 0.5U_0) Z_m^{k,s} - [t_0 + \alpha(u_m - u_{m+1})] Z_{m+1}^{k,s} = \epsilon_{k,s} Z_m^{k,s}; \quad (6a)$$

$$\chi_{m,-s} = \sum_k^{Occ} Z_m^{k,-s*} Z_m^{k,-s}. \quad (6b)$$

总能量  $E_t$  在 Hartree-Fock 近似表示为

$$E_t = \sum_{k,s}^{Occ} \epsilon_{k,s} - \frac{U}{2} \sum_{n,s} \chi_{n,s} \chi_{n,-s} + \frac{K}{2} \sum_n (u_{n+1} - u_n)^2 + 61U + 2V_0. \quad (7)$$

计算中取链长  $L = 119a$ , 亦即  $N = 120$ .

### 三、参数的选取

当聚乙炔链处于二聚化基态下, 选取其导带、价带能隙  $E_g = 1.8\text{eV}$ , 二聚化位移  $u_0 = 0.035\text{\AA}$ <sup>[3]</sup>, 则 SSH 模型中相应参数取为:  $t_0 = 2.5\text{eV}$ ,  $\alpha = 6.42\text{eV}/\text{\AA}$ ,  $K = 45\text{eV}/\text{\AA}^2$ , 此时平均每个晶格点束缚能为  $(E_t(u_0) - E_t(0))/N = -0.0249\text{eV}$ .

参量  $U$  的选取采用文献[8]的方法. 假定反式聚乙炔除存在二聚化基态外, 还存在自旋密度波 (SDW) 基态, 即  $\chi_{n,\pm} = \frac{1}{2} \pm (-1)^n \delta$ . 若聚乙炔链满足平移不变性, 在动量空间中方程组(6)可变为积分方程

$$\frac{U\delta}{\pi(U^2\delta^2 + 4t_0^2)^{1/2}} K(1 - z^2) = \delta, \quad (8)$$

则

$$E_t/N = -\frac{2}{\pi} (U^2\delta^2 + 4t_0^2)^{1/2} E(1 - z^2) + 2Ku^2 + U\delta^2 + U/4. \quad (9)$$

这里  $z^2 = (U^2\delta^2 + 16\alpha^2u^2)/(U^2\delta^2 + 4t_0^2)$ .  $K(x)$  和  $E(x)$  分别为第一类和第二类完全椭圆积分. 由

$$\frac{dE_t}{du} = 0; \quad \frac{d^2E_t}{du^2} > 0 \quad (10)$$

确定反式聚乙炔各基团偏离平衡位置位移  $u$ . 数值计算发现, 当  $U < 5.05\text{eV}$  时,  $\delta = 0$  为满足以上诸式的唯一解.

在反式聚乙炔中掺入二个钠原子后, 钠将外层电子转移给链, 并激发一对带负电的孤子. 计算中依然用点电荷模拟钠离子, 并认为这两个钠离子相距  $15a$ , 聚乙炔是各向异性介质. 由文献[1,2]选取钠离子库仑势为

$$V_n = -\frac{e^2}{\epsilon_{\perp} \left[ (x_n - 53a)^2 + \frac{\epsilon_{\parallel}}{\epsilon_{\perp}} d^2 \right]^{1/2}} - \frac{e^2}{\epsilon_{\perp} \left[ (x_n - 68a)^2 + \frac{\epsilon_{\parallel}}{\epsilon_{\perp}} d^2 \right]^{1/2}}, \quad (11)$$

其中  $\epsilon_{\parallel}$  和  $\epsilon_{\perp}$  为平行于链和垂直于链方向的介电常数;  $d$  为钠离子到链的垂直距离;  $x_n = na + u_n \approx na$ . 选取  $\epsilon_{\parallel} = 11.5$ ,  $\epsilon_{\perp} = 2.5$ ,  $d = 2.4\text{\AA}$ ,  $a = 1.22\text{\AA}$ . 荷电孤子可以在链中运动. 由于钠离子势场的库仑作用, 本文只考虑孤子束缚在离子中心附近情形, 选取

$$u_n = -(-1)^n u_0 \tanh\left(\frac{x_n - 53a}{\xi}\right) \tanh\left(\frac{x_n - 68a}{\xi}\right), \quad (12)$$

$\xi$  为孤子半宽度, 在计算中作为参数, 以满足  $E_t$  取极小值.

### 四、结果与讨论

聚乙炔中的导电载流子是孤子, 孤子是在聚乙炔的  $\text{C}=\text{C}$  和  $\text{C}-\text{C}$  交替的键中形成的一段畴壁. 假定聚乙炔链长为  $119a$ , 即构型为  $(\text{CH})_{120}$ . 设想在其中部有一对孤子, 而掺杂剂钠离子位于孤子中心. 现在考虑电子间作用强度  $U$  对聚乙炔能带的影响.  $\epsilon_1$  为价

带底的能级;  $\epsilon_{120}$  为导带顶的能级; 费密面附近诸能级表示为  $\epsilon_{57}, \epsilon_{58}, \epsilon_{59}, \epsilon_{60}$  及  $\epsilon_{61}, \epsilon_{62}, \epsilon_{63}, \epsilon_{64}$ . 其它未表示出来;  $O^{latt}$  及  $O^{ion}$  分别对应未掺杂及掺杂钠离子 (浓度约为 1% mol)  $U = 0$  时的聚乙炔的单电子能级;  $U$  为 1, 2, 3, 4eV 对应相应的各准单电子能级. 结果如表 1 所示.

当  $U = 0$  时, 方程组 (6a) 的求解归结于 120 阶三对角矩阵本征值和本征向量的求解, 其本征值即为不考虑电子间相互作用的单电子能谱. 表 1 中第 2 行为忽略钠离子势场影响的计算结果. 电子填充的最高能级  $\epsilon_{61}$  与最低的空能级  $\epsilon_{62}$ , 相差约 0.8eV. 表 1 中第 3 行仍不考虑电子间的相互作用, 但计算中引进钠离子势场的影响, 结果导带底的几条能级  $\epsilon_{62}, \epsilon_{63}$  和  $\epsilon_{64}$  的间隔明显加宽, 孤子能级  $\epsilon_{60}$  与价带顶能级  $\epsilon_{59}$  之差趋于消失, 而  $\epsilon_{62} - \epsilon_{61} \approx 1.06\text{eV}$ . 与表 1 中第 2 行相比有明显的增加, 说明钠离子势场增宽了孤子能级  $\epsilon_{61}$  与导带的能隙. 当  $U \neq 0$  时, 方程组 (6) 是迭代方程组, 迭代次数随参量  $U$  的增加而很快增加. 相应于第  $i + 1$  次迭代任意第  $n$  个格点的平均电子数  $(\chi_{n,i})_{i+1}$ , 若满足迭代条件  $|(\chi_{n,i})_{i+1} - (\chi_{n,i})_i| < 1.0 \times 10^{-5}$ , 求得的本征值即为准单电子能谱. 表 1 中第 4 行至第 7 行列出  $U = 1, 2, 3, 4\text{eV}$  时的能级. 不难看出, 电子间相互作用对孤子能级  $\epsilon_{60}$  和  $\epsilon_{61}$  有明显的修正, 而对其它诸能级的影响不大. 电子填充的最高能级  $\epsilon_{61}$  与最低空能级  $\epsilon_{62}$  之差分别为 0.99, 0.94, 0.90 与 0.86eV, 介于 0.8 和 1.06eV 之间. 可以认为是合理的, 说明电子间的库仑排斥作用减弱了钠离子对孤子能级的影响.

由于聚乙炔的畴壁中心 (即孤子中心) 向链的两侧逐渐过渡到单双键交替的正常状态, 所以孤子具有一定的宽度. 在忽略掺杂钠离子势场及电子间相互作用的情况下, 计算了孤子稳定构型的半宽度为  $5.5a$ , 与 TLM 模型<sup>[4]</sup>的解析结果  $(4t_0/E_g)$  一致. 当考虑到掺杂钠离子的库仑作用, 计算得到孤子的半宽度为  $4.1a$ . 与前者相比, 减少了  $1.4a$ . 说明掺杂剂钠离子的存在, 对聚乙炔链中的状态产生一定的影响, 改变了孤子的半宽度. 在计算中增加电子间相互作用参量  $U = 1, 2, 3, 4\text{eV}$  时, 孤子的半宽度分别为  $4.4a, 4.7a, 4.9a$  和  $5.1a$ , 表明电子间的库仑排斥作用部分抵消了钠离子势场的影响, 使孤子的半宽度增宽.

表 1 反式聚乙炔的(准)单电子能级(单位为 eV)

$U$	$\epsilon_1$	$\epsilon_{57}$	$\epsilon_{58}$	$\epsilon_{59}$	$\epsilon_{60}$	$\epsilon_{61}$	$\epsilon_{62}$	$\epsilon_{63}$	$\epsilon_{64}$	$\epsilon_{120}$
$O^{latt}$	-4.9985	-0.9871	-0.9380	-0.9123	-0.1136	0.1136	0.9123	0.9380	0.9871	4.9985
$O^{ion}$	-5.7132	-0.8602	-0.7564	-0.6724	-0.6705	-0.5839	0.4762	0.7530	1.0057	5.7931
1	-5.6694	-0.8593	-0.7093	-0.6719	-0.6686	-0.5154	0.4804	0.7613	1.0130	5.2950
2	-5.6278	-0.8586	-0.6754	-0.6718	-0.6480	-0.4537	0.4874	0.7715	1.0202	5.2929
3	-5.5879	-0.8581	-0.6728	-0.6717	-0.6049	-0.3993	0.5018	0.7861	1.0287	5.2928
4	-5.5493	-0.8576	-0.6723	-0.6716	-0.5632	-0.3488	0.5174	0.8010	1.0369	5.2928

聚乙炔链中的孤子周围存在着一定的电荷分布, 它们是与孤子的位置、半宽度及链上  $\pi$  电子间相互作用有着密切的联系. 本文研究了中心分别位于第 53 和 68 晶格点的两个孤子, 电子间相互作用对其周围电荷分布的影响. 结果如图 1 所示. 图中各点为在聚乙

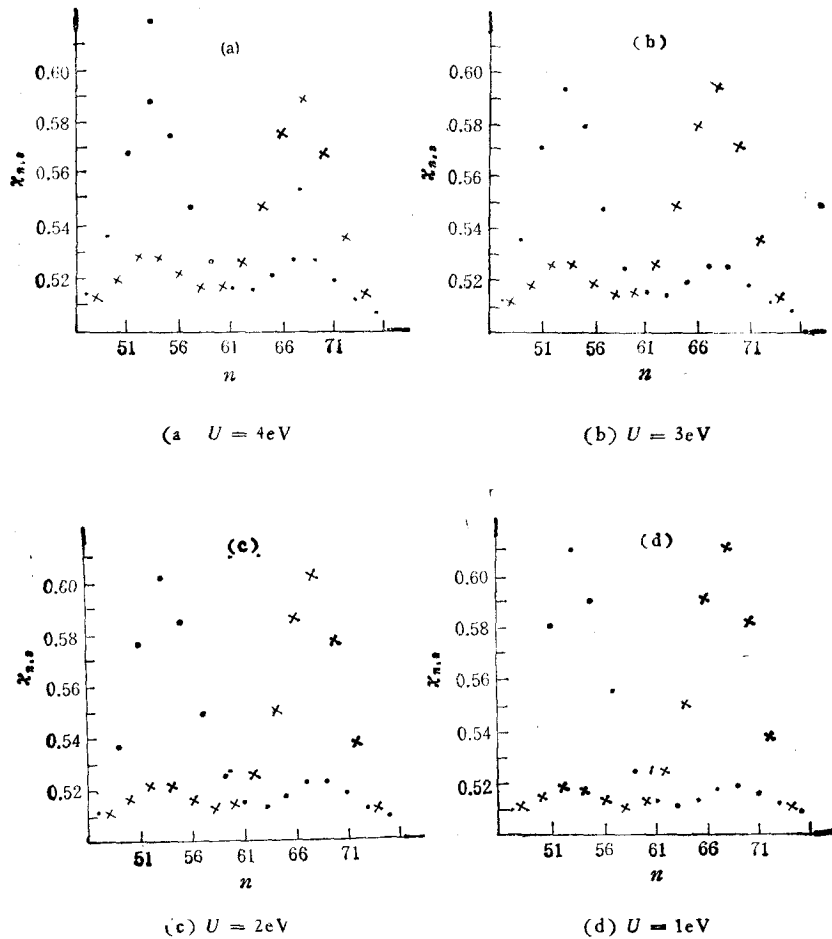


图1 电子间相互作用对孤子对附近各晶格点  $n$  电子平均数  $x_{n,s}$  的影响  
 $\times$  为偶数晶格点;  $\bullet$  为奇数晶格点

缺链的第  $n$  个晶格点上的任意自旋方向的电子平均数目。由图1可见, 当  $U$  从  $1\text{eV}$  增加到  $4\text{eV}$  时, 两个孤子中心附近的电荷分布都发生明显的变化。例如, 孤子中心的电子平均数  $x_{53,s}$  及  $x_{68,s}$  从  $0.61$  下降到  $0.59$ , 而附近的  $x_{51,s}$  和  $x_{67,s}$  从  $0.52$  增加到  $0.53$ 。说明电子间相互作用对孤子对电荷分布的影响是重要的, 使得孤子周围的电荷分布趋于疏散。

综上所述, 可以看出, 掺杂剂钠离子 ( $\approx 1\% \text{mol}$ ) 的存在对反式聚乙炔链中孤子的能级、电荷分布及半宽度都会产生一定的影响。如果考虑到聚乙炔链中  $\pi$  电子的库仑排斥作用, 它们会对钠离子势场产生一些抵消。抵消的大小, 由于掺杂剂及掺杂量的不同而异, 详细结果将另文报道。

作者感谢孙鑫教授的帮助。

- [1] G. W. Bryant and A. J. Glick, *Phys. Rev.*, **B26**(1982), 5855.
- [2] E. M. Conwell and S. Jeyadev, *Phys. Rev. Lett.*, **61**(1988), 361.
- [3] E. M. Conwell, H. A. Mizes and S. Jeyadev, *Phys. Rev.*, **B40** (1989), 1630.
- [4] R. J. Cohen and A. J. Glick, *Phys. Rev.*, **B42**(1990), 7659.

- [5] J. Voit, *Phys. Rev. Lett.*, **64** (1990), 323.
- [6] 林森浩等, 中国科学 (B辑), (5)(1991), 31.
- [7] Senhao Lin *et al.*, *Nucl. Instr. and Meth.*, **B39**(1989), 778.
- [8] K. R. Subbaswamy and M. Grabowski, *Phys. Rev.*, **B24**(1981), 2169.
- [9] W. P. Su, J. R. Schrieffer and A. J. Heeger, *Phys. Rev. Lett.*, **42**(1979), 1698.
- [10] J. Hubbard, *Proc. R. Soc.*, **A276**(1963), 238.
- [11] Changqin Wu and Xin Sun, *Phys. Rev.*, **B33**(1986), 8772.
- [12] M. Winokur, Y. B. Moon and A. J. Heeger, *Phys. Rev. Lett.*, **58**(1987), 2329.
- [13] L. W. Shacklette and J. E. Toth, *Phys. Rev.*, **B32** (1985), 5892.
- [14] H. Takayama, Y. R. Lin-liu and K. Maki, *Phys. Rev.*, **B21**(1980), 2388.

## EFFECT OF e-e INTERACTION ON THE SOLITON PAIR IN Na-DOPED TRANS-POLYACETYLENE

CUI YUN-LONG    LIN SEN-HAO    ZHANG JIA-HUA

*Shanghai Institute of Nuclear Research, Academia Sinica, Shanghai, 201800*

(Received 3 April 1991)

### ABSTRACT

The Hamiltonian we used includes the static SSH model, the Hubbard model and  $\text{Na}^+$  phenomenological potential in trans-polyacetylene. When the distance of the soliton pair in Na-doped trans-polyacetylene is  $15a$ , the effect of e-e interaction within an unrestricted Hartree-Fock scheme on the band structure of trans-polyacetylene, the charge density of the chain and the half-length of the soliton are studied.

**PACC:** 7780D; 6170T; 8120S