

# 掺杂聚乙炔中的边界效应与孤子对稳定性

孙国昌 解士杰 梅良模

山东大学物理系, 济南 250100

1992 年 10 月 20 日收到

在自然边界条件下,研究了含有两个杂质离子的反式聚乙炔链中孤子对的稳定性和电子能级结构. 所用哈密顿量在 SSH 模型基础上,附加了一个端点势,并包含了杂质的屏蔽库仑势及格点上 e-e 相互作用. 计算结果显示,杂质离子的库仑作用力程足够长时,链中形成稳定的孤子对,链端的影响增强这种稳定性. 带隙宽度随链的增长而变窄,但孤子能级至导带底的跃迁能量随链长变化不明显.

PACC: 7190;7870D

## 一、引 言

导电高分子聚合物(如聚乙炔等)掺杂后表现出一系列特殊的光、电、磁等现象<sup>[1]</sup>,引起化学家和物理学家的极大兴趣. 尤其是它可以任意掺杂,其电导率可在  $10^{-9} - 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$  范围内变化<sup>[2]</sup>,从典型的绝缘体变到典型的导体,并且有有机超导体存在<sup>[3]</sup>. 从材料科学的角度,它质量轻、原料丰富又具可塑性,有可能部分地取代金属,是一种有广泛应用前景的新电子材料. 导电高聚物中新型载流子——孤子的发现,促进了凝聚态物理等基础学科的发展,在孤子基础上建立的一整套有关非线性元激发的物理概念,构成了准一维凝聚态物理的重要组成部分.

近年来,人们对掺杂共轭聚合物的性质进行了大量的理论和实验研究,取得了一系列有意义的成果. Heeger 等人<sup>[4]</sup>的 X 射线衍射实验和 Shacklette 等人<sup>[5]</sup>的电化学实验都标志着掺入反式聚乙炔的钠的浓度约为 6%mol 时,在垂直于链的平面内,钠离子呈规则排列. Conwell 等人<sup>[6]</sup>基于钠相对于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>[7]</sup>的计算表明,掺杂浓度的提高导致链间跃迁常数的增大. Voit<sup>[8]</sup>探讨了掺杂聚乙炔成为超导体的可能性. Cohen 和 Glick<sup>[9]</sup>指出,由于杂质间的相互作用,杂质将形成集团. 最近,Harigaya<sup>[10]</sup>研究了杂质势对这种集团化的影响.

对于实际的聚乙炔材料,它们是由几十至上百个 CH 基团聚合而成的长短不一的分子链构成. 通常这类分子链是敞开的链,而不是闭合的环. 因此,端点效应必然对其各种性质产生一定影响,尤其对于中、小分子链,这种影响更不应忽视. 至今作者所见到的各种报道均采用周期性边界条件,计及链端影响的计算结果尚未见报道. 此外,关于掺杂对晶格和电子结构影响的机理至今尚未充分地了解,杂质沿链长方向的构形等实验信息目前仍十分缺乏,因此,从理论上对各种因素可能产生的影响进行研究是十分必要和有意义的.

本文在 SSH 模型的基础上,附加一项端点势,并考虑到杂质势和格点上 e-e 相互作

用,在自然边界条件下,研究了二杂质短聚乙炔链中孤子对的性质,并与周期性边界条件下的某些结果进行了比较.

## 二、理论公式

设由  $N$  个 CH 基团聚合成的反式聚乙炔链,掺杂两个格点型一价施主离子,链中电子数为  $N+2$ . 考虑到对称性,设杂质离子对称地位于链中心两侧,相距  $\Delta na$ . 体系哈密顿量为

$$H = H_{SSH} + V' + H_{imp} + H_{e-e}, \quad (1)$$

其中

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

$$V' = K' \sum_n^{N-1} (u_{n+1} - u_n) = K' (u_N - u_1), \quad (3)$$

$$H_{imp} = \frac{e^2}{\epsilon \cdot \Delta na} - \sum_{n,s}^N V_n a_{n,s}^+ a_{n,s}, \quad (4)$$

$$V_n = \sum_{i=1}^2 \frac{e^2 \exp[-\beta |n - n_i|]}{\epsilon [(n - n_i)^2 a^2 + \gamma d^2]^{1/2}}, \quad (5)$$

$$H_{e-e} = U \sum_{n,s}^N \chi_{n,s} a_{n,s}^+ a_{n,-s}, \quad (6)$$

$$\chi_{n,s} = \langle a_{n,-s}^+ a_{n,-s} \rangle. \quad (7)$$

(2)式即 SSH 模型哈密顿量<sup>[11]</sup>的静态部分, $t_0$ 为无电子-晶格相互作用时,最近邻电子的跃迁积分, $\alpha$ 为电子-声子耦合常数, $K$ 为基团间的弹性常数, $u_n$ 为基团偏离平衡位置的位移, $a_{n,s}^+$ 和  $a_{n,s}$ 为自旋为  $s$  的电子在  $n$  格点上的产生和湮没算符.(3)式为一附加的端点势.对于开链, $V'$ 是重要的,Kivelson<sup>[12]</sup>指出,此时 SSH 哈密顿量对  $\{u_n\}$  展开时,相对于链的均匀压缩或二聚化都是不稳定的,因为  $\pi$  电子能量的降低正比于压缩振幅,而弹性势能是准平方的.一个简单的稳定办法就是在 SSH 哈密顿量中加上一个线性项  $V'$ ,显然, $V'$ 只与端点有关,容易定出

$$K' = - \frac{4\alpha}{\pi}. \quad (8)$$

(4)式是杂质势<sup>[10]</sup>,其中等号右端第一项为杂质离子间的排斥相互作用,第二项为作用于  $\pi$  电子的屏蔽库仑势, $\beta$ 为屏蔽因子,决定库仑作用力程的大小, $\epsilon$ 为垂直于链长方向的介电常数, $\gamma$ 为平行链的介电常数与  $\epsilon$  的比值, $d$ 为杂质离子与链的垂直距离, $a$ 为晶格常数, $n_1$ 和  $n_2$ 为杂质离子的位置坐标, $\Delta n = |n_1 - n_2|$ . (5)式为格点上 e-e 相互作用<sup>[13]</sup>.

静态时,系统的总能量为

$$E = \sum_{\mu} \epsilon_{\mu} + \frac{K}{2} \sum_n^{N-1} (u_{n+1} - u_n)^2 + K' (u_N - u_1)$$

$$+ \frac{e^2}{\epsilon \cdot \Delta na} - \sum_{n,s}^N V_n \chi_{n,s} + \sum_{n,s}^N u \chi_{n,s} \chi_{n,-s}. \quad (9)$$

引入无量纲序参量  $\varphi_n = (-1)^n \frac{\alpha}{t_0} u_n$  和耦合参数  $\lambda = 2\alpha^2 / \pi K t_0$ , 能量均以  $t_0$  为单位, 则 SSH 哈密顿量仅依赖于参数  $\lambda$ . 稳定状态下由系统总能量为最小可以推出在自然边界条件下位形平衡条件为

$$\varphi_n + \varphi_{n+1} = (-1)^n \lambda [-2 + \pi \sum_{\mu,s}' Z_{n+1,\mu,s} Z_{n,\mu,s}], \quad (10)$$

其中  $Z_{n,\mu,s}$  为电子的本征值为  $\epsilon_\mu$  的本征态,  $\sum'$  表示对电子占据态求和.  $\epsilon_\mu$  和  $Z_{n,\mu}$  由下面的本征方程决定:

$$\begin{aligned} & - [1 + (-1)^{n-1} (\varphi_n + \varphi_{n-1})] Z_{n-1,\mu} - [1 + (-1)^n (\varphi_n + \varphi_{n+1})] Z_{n+1,\mu} \\ & + (u \chi_{n,s} - V_n) Z_{n,\mu} = \epsilon_\mu Z_{n,\mu}. \end{aligned} \quad (11)$$

在给定参数下, 自洽地迭代求解方程(10), (11)和(7), 便可求得电子能级、波函数、电子密度  $\chi_{n,s}$  及晶格位形  $\{\varphi_n\}$ , 并由(9)式算得系统总能量.

### 三、结果分析

为了突出短链的端点效应, 在  $N=32$  的聚乙炔链上对称地掺杂两个一价的施主离子, 掺杂浓度约为 6% mol. 取聚乙炔的  $t_0 = 2.5 \text{ eV}$ ,  $\alpha = 42 \text{ eV/nm}$ ,  $K = 1870 \text{ eV/nm}^2$ ,  $a = 0.122 \text{ nm}$ ,  $d = 0.24 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 2.5$ ,  $\gamma = 5.0$ ,  $e^2 = 1430 \text{ eV/nm}^2$ , 对应的  $\lambda = 0.24$ .  $U$  和  $\beta$  作为可变动的参数, 计算中分别取  $U=0$  (无 e-e 相互作用) 和  $U=1.2t_0 = 3 \text{ eV}$ ,  $\beta=0.1$  (长程库仑作用) 和  $\beta=0.3$  (短程库仑作用).

在上述参数下, 首先研究了二杂质聚乙炔链中形成束缚孤子对的可能性及其稳定性, 结果发现:

1. 杂质离子的库仑作用力程足够长时, 链中形成稳定的束缚孤子对. 在  $\beta=0.1$  时, 取  $N=32$ , 分别就  $U=0$  和  $U=3 \text{ eV}$ , 计算了聚乙炔链的总能量随杂质间距  $\Delta n$  变化的函数关系 (见图 1), 能量最小值出现在  $\Delta n=7$ , 随  $\Delta n$  的减小或增大, 系统总能量均迅速增加, 尤其当杂质离子靠近链端时, 能量剧增, 这明显不同于周期边界条件下的结果 (参见图 4). 由于杂质离子对孤子的钉扎作用, 孤子中心位于杂质附近, 链中形成稳定的束缚孤子对, 而不是双极化子<sup>[10]</sup>, 孤子对位形如图 2 所示. 在同样一组参数下, 增加链长, 计算结果表明, 杂质离子的平衡间距并不改变, 它只取决于杂质库仑作用的强弱. 从图 1 还可以看出,  $U=0$  和  $U=3 \text{ eV}$  时, 系统能量  $E(\Delta n)$  之差几乎为一常数, 这表明 e-e 相互作用对孤子对的形成及稳定性无明显影响.

2. 随库仑作用力程变短 ( $\beta$  增大), 孤子对平衡间距有所增大, 稳定程度有所降低. 当  $\beta=0.3$  时, 能量最小值出现在  $\Delta n=11$  处, 同时在  $\Delta n=7$  和 15 两处出现不稳定的极小值 (见图 3), 但当杂质靠近链端时, 系统能量仍有急剧增加, 这仍反映出端点的影响.

3. 周期边界条件下的计算结果<sup>[10]</sup>表明, 当  $\beta=0.1$  增至 0.3 时, 杂质离子集团化迅速瓦解 (见图 4), 我们的结果显示, 对于较短的聚乙炔链, 端点效应明显地增强孤子对的稳定性. 这种束缚孤子对的形成可能有助于解释红外光谱中观察到的掺杂导致的移动<sup>[9]</sup>.

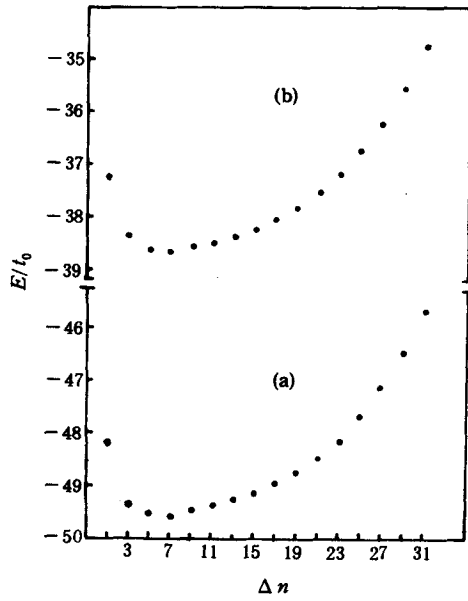


图 1  $E/t_0$  与  $\Delta n$  的函数关系  $N=32; \beta=0.1;$   
(a)  $U=0;$  (b)  $U=3eV$

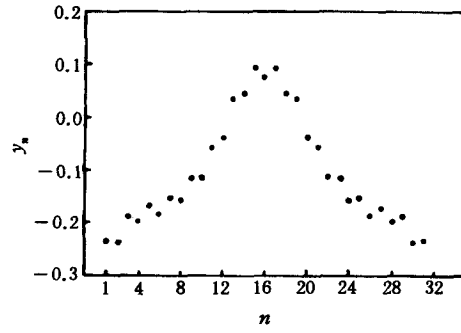


图 2 聚乙炔链中稳定的孤子对位形  
 $y_n = \varphi_n + \varphi_{n+1}; N=32; \Delta n=7; \beta=0.1, U=3eV$

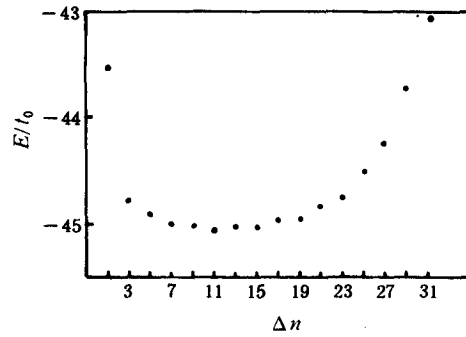


图 3  $E/t_0$  与  $\Delta n$  的函数关系  
 $N=32; \beta=0.3; U=0$

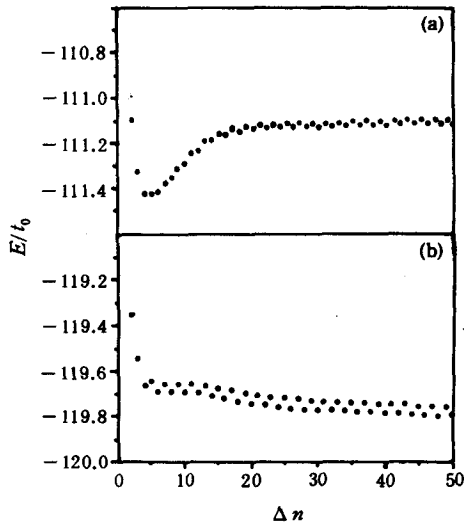


图 4 周期边界条件下,  $E/t_0$  与  $\Delta n$  的函数关系  
 $N=100;$  (a)  $\beta=0.1;$  (b)  $\beta=0.3$

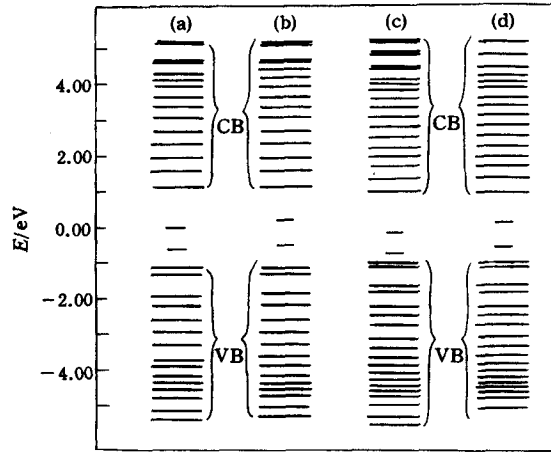


图 5 反式聚乙炔链的能级结构  $\beta=0.1; \Delta n=7;$   
(a)  $N=32, U=0;$  (b)  $N=32, U=3eV;$   
(c)  $N=40, U=0;$  (d)  $N=40, U=3eV$

在形成稳定孤子对的情况下( $\beta=0.1, \Delta n=7$ ),还考察了链长、杂质势及 e-e 相互作用对掺杂聚乙炔链电子能级结构的影响,结果如图 5 所示.可以看出:

1)在不计及杂质势时,两孤子能级关于带隙中心是对称的<sup>[14]</sup>,计入杂质库仑势后,对于负电孤子,两孤子能级明显地移向价带,且价带顶部出现两条浅能级,它们对应的电子态是定域的.

2)考虑 e-e 相互作用后,价带和导带各能级相对之间无太明显的变化,但两个孤子能级在禁带中的位置要发生较大变化.上孤子能级至导带底的跃迁能量由 1.1eV 下降到 0.8eV,下孤子能级至导带底的跃迁能量由 1.7eV 下降到 1.6eV, e-e 相互作用部分地抵消了杂质势对孤子能级的影响.

3)随着链长的增加, $N=32$  变为  $N=40$ ,带隙宽度由 2.25eV 下降为 1.97eV,在聚乙炔材料的电子吸收光谱实验中,可以看到对应于价带至导带跃迁的光吸收峰很宽,这可能与样品中聚乙炔链有较宽的链长分布有关;而孤子能级至导带底的跃迁能量随链长的变化并不明显,在光吸收谱中与此对应的吸收峰就比较窄.

作者衷心感谢孙鑫教授的指导.

- [ 1 ] A. J. Heeger, *Comments on Sol. Stat. Phys.*, **X**(1981), 53.
- [ 2 ] Y. Park *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **73**(1980), 946;  
P. J. Nigrey *et al.*, *Mal Cryst Lig Cryst* (1980), P. 77.
- [ 3 ] D. Jerome, A. Mazaud, M. Ribault and K. Bechgaard,  
*J. Phys. Lett. (Pairs)*, **41**(1980), L95.
- [ 4 ] M. Winokur, Y. B. Moon and A. J. Heeger, *Phys. Rev. Lett.*, **58**(1987), 2329.
- [ 5 ] L. W. Shacklette and J. E. Toth, *Phys. Rev.*, **B32**(1985), 5892.
- [ 6 ] E. M. Conwell and S. Jeyadev, *Phys. Rev. Lett.*, **61**(1988), 361.  
E. M. Conwell, H. A. Mazes and S. Jeyadev, *Phys. Rev.*, **B40**(1989), 1630.
- [ 7 ] R. J. Cohen and A. J. Glick, *Phys. Rev.*, **B42**(1990), 7659.
- [ 8 ] J. Voit, *Phys. Rev. Lett.*, **64**(1990), 323.
- [ 9 ] R. J. Cohen and A. J. Glick, *Phys. Rev.*, **B40**(1989), 8010.
- [ 10 ] K. Harigaya, *Phys. Rev.*, **B45**(1992), 4479.
- [ 11 ] W. P. Su, J. R. Schrieffer and A. J. Heeger, *Phys. Rev. Lett.*, **42**(1979), 1698.
- [ 12 ] W. P. Su, *Sol. State Commun.*, **35**(1980), 899.
- [ 13 ] 胡维军、梅良模、孙鑫, *物理学报*, **41**(1992), 479.
- [ 14 ] 崔云龙、林森浩、张家骅, *物理学报*, **41**(1992), 511.

## BOUNDARY EFFECTS ON THE STABILITY OF THE SOLITON PAIRS IN A DOPED POLYACETYLENE CHAIN

SUN GUO-CHANG XIE SHI-JIE MEI LIANG-MO

*Department of Physics, Shandong University, Jinan 250100*

(Received 20 October 1992)

### ABSTRACT

The stability of soliton pairs and the electronic energy level structures in a doped polyacetylene chain have been studied under natural boundary conditions. In the Hamiltonian an end point potential was added to the SSH model, and the screened Coulomb potential of impurities and e-e interaction on the lattice points were also included. The calculated results show that, as the range of Coulomb interaction is long enough, stable soliton pairs are formed in the chain, and the stability is enhanced by the influence of the ends. The gap width becomes narrow with the increase of chain length. But the dependence of transition energy from soliton level to band bottom on chain length is not very significant.

**PACC:**7190;7870D