

# 基态非简并导电聚合物——坐标空间研究\*

史 晶<sup>1)2)</sup> 高 琨<sup>1)</sup> 雷 杰<sup>1)</sup> 解士杰<sup>1)†</sup>

1) 山东大学物理学院, 济南 250100)

2) 济南铁道职业技术学院, 济南 250013)

(2008 年 4 月 10 日收到, 2008 年 7 月 21 日收到修改稿)

通过引入简并破缺项,建立了非等势垒 Kronig-Penney 方势阱模型,在实坐标空间中研究了基态非简并聚合物——顺式聚乙炔的基态及其激发态,并与紧束缚模型所得到的结果进行了比较,给出了体系的电子态、电荷密度等在实坐标空间的分布特征.发现在坐标空间研究可以更加准确地反映体系的电子态密度、电子空间密度分布等特征.

关键词: 聚合物, 方势阱, 基态, 极化子

PACC: 7120H, 7320D, 6740D, 7138

## 1. 引 言

高分子共轭聚合物作为一种新型的功能材料,既具有金属和半导体的电子性质,又具有有机塑料的易加工、柔韧性的机械特点,成为近几十年来的研究热点.对具有准一维特征的聚合物分子的结构和物性,特别是其独特的电磁光特性,可以说已经有了比较深入的理解.理论工作中无论从量化还是物理建模出发,都得到了与实验基本一致的结果.早在 20 世纪 70 年代初,Heeger, MacDiarmid 和 Shirakawa 等人发现,通过对聚乙炔进行掺杂,其电导率急剧升高,可增加几个甚至十几个数量级<sup>[1-3]</sup>.这一发现大大促进了人们对聚合物导电机理的研究和认识.目前,某些聚合物的电导率已接近甚至超过金属铜,成为有机良导体<sup>[4-6]</sup>,还有些聚合物在低温下甚至具有超导电性<sup>[7]</sup>.导电聚合物的研究使人们对有机固体的电特性认识更加深入.

与传统的无机材料不同,有机共轭聚合物具有很强的电子-晶格相互作用,电子的掺杂或激发会导致晶格畸变.因此,掺杂后聚合物中的载流子不再是电子或空穴,而是孤子、极化子、双极化子等电子-晶格的耦合态.这是有机半导体与传统的无机半导体的根本区别所在.此外,导电聚合物由于其链间耦合

比较弱,可以认为具有准一维结构.基于此, Su 等人早在 1978 年提出了基态简并聚合物——反式聚乙炔的 Su-Schrieffer-Heeger (SSH) 紧束缚模型<sup>[8,9]</sup>,成功地解决了反式聚乙炔中的许多关键问题.如通过提出孤子图像解释了反常电荷-自旋关系.然而此模型只适合基态简并的聚合物体系,对于实际中占绝大多数的基态非简并材料,如顺式聚乙炔(cis-PA)、聚对苯撑(PPP)、聚对苯乙炔(PPV)、聚噻吩(PT)、聚吡咯(PPY)及它们的衍生物,单纯的 SSH 模型不能给出很好的描述.基于此, Brazovskii 等人针对基态非简并材料的结构特点引入了对称破缺参数<sup>[10]</sup>,将 SSH 模型进一步扩展.此外,人们还发展了其他的一些方法,如连续的 TLM 模型<sup>[11]</sup>, BK (Brazovskii and Kirova) 模型<sup>[10]</sup>和刚性的 PPR (Pariser-Parr-Pople)<sup>[12]</sup>模型等,并在聚合物中获得了较为理想的结果.

然而上述模型哈密顿均具有电子-空穴对称性,导致电子能谱中的价带和导带对称,这明显与实际一维体系中电子态密度的能量分布不符.另外,虽然 SSH 模型很好的描述了聚合物等有机材料的软特性,却无法给出电子态在整个晶格空间的分布.基于此, Wu 等<sup>[13]</sup>和解士杰等<sup>[14]</sup>采用 Kronig-Penney 方势阱模型<sup>[15]</sup>在实坐标空间中对基态简并聚合物进行了一系列研究,很好地修正和补充了 SSH 模型所得到的结果.而本文将此模型扩展到基态非简并体系,

\* 国家自然科学基金(批准号:10874100, 10804062, 10574082)和博士学科点专项科研基金(批准号:20070422058)资助的课题.

† E-mail address: xsj@sdu.edu.cn

并将所得结论与其他模型进行比较.

## 2. 模型与公式

顺式聚乙炔分子可以看作是由 (CH) 单元组成的准一维分子链. 由于格点原子等距离排列是不稳定的, 要发生 Peierls 相变<sup>[16]</sup>, 形成沿分子链方向交替排列的短(双)键和长(单)键, 如图 1 所示. 图 1(a) 表示 H 原子位于双键的同侧, 称为 A 相, 而图 1(b) 则表示 H 原子位于双键的异侧称为 B 相, A 相与 B 相是不等价的, 所以顺式聚乙炔是基态非简并的.

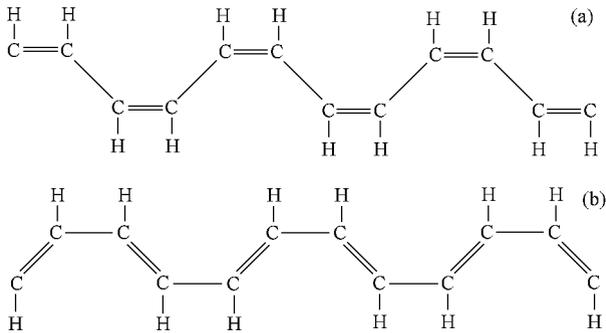


图 1 顺式聚乙炔 (a) A 相和 (b) B 相

在不考虑电子-电子相互作用时, 实坐标空间下顺式聚乙炔分子的哈密顿量可以写为

$$H = \sum_i \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_n \mathcal{V}(x_i - u_n) \right] + \frac{1}{2} K \sum_n (u_{n+1} - u_n)^2 + \frac{1}{2} M \sum_n \dot{u}_n^2, \quad (1)$$

其中  $u_n$  是分子链上第  $n$  个 (CH) 基团相对其等距离排列时的位移,  $K$  是基团间相互作用弹性力常数,  $M$  为基团的质量.  $\mathcal{V}(x_i - u_n)$  为相对等距离排列时第  $n$  个原子基团加在第  $i$  个电子上的势, 采用方势阱近似可以写为以下形式:

$$\begin{aligned} & \mathcal{V}(x - u_n) \\ &= V_0 \left[ (-1)^{n-1} V'/V_0 \right. \\ & \times \left( 1 - H\left(x - \left(na + u_n - \frac{1}{2}b\right)\right) \right) \\ & + (-1)^n V'/V_0 H\left(x - \left(na + u_n + \frac{1}{2}b\right)\right) \\ & + H\left(x - \left(na + u_n - \frac{1}{2}b\right)\right) \\ & \left. - H\left(x - \left(na + u_n + \frac{1}{2}b\right)\right) \right], \quad (2) \end{aligned}$$

其中  $H$  函数定义为

$$H(x - X) = \begin{cases} 1, & x > X, \\ 0, & x \leq X. \end{cases}$$

$V_0 \pm V'$  表示 H 原子在同(异)侧时的势垒高度,  $a$  为基团等距离间距,  $b$  表示势阱的宽度, 如图 2 所示. 无量纲参数  $V'/V_0$  为简并破缺量,  $V' = 0$  即为文献 [13, 14] 中的模型.

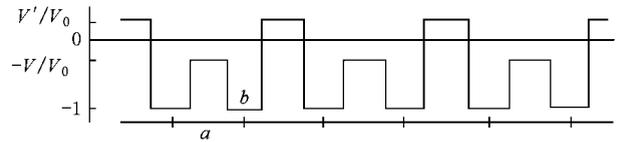


图 2 顺式聚乙炔 Kronig-Penney 方势阱模型

首先求解单电子哈密顿量

$$h = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \mathcal{V}(x - u_n),$$

其本征方程为

$$h\phi_\mu(x) = \epsilon_\mu \phi_\mu(x), \quad (3)$$

其中  $\epsilon_\mu$  为单电子能量本征值,  $\phi_\mu(x)$  为单电子波函数, 略去自旋指标.

哈密顿量  $h$  中包含未知的基团位移坐标  $u_n$ , 这可由系统静态总能量最小决定, 为此设每个格点相对其平衡位置都有一小的偏离  $u_n = u_n^0 + u'_n$ , 则有

$$\begin{aligned} h &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \mathcal{V}(x - \{u_n^0\}) \\ &+ \sum_n \left. \frac{\partial \mathcal{V}}{\partial u_n} \right|_{u_n^0} u'_n = h_0 + h'. \quad (4) \end{aligned}$$

根据微扰论, 计入弹性能, 近似到一阶项, 系统的总能量为

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= \sum_{\text{occ}} \epsilon_\mu^0 + \frac{1}{2} K \sum_n (u_{n+1}^0 - u_n^0)^2 \\ &+ \sum_{\text{occ}} h'_{\mu\mu} + K \sum_n (u_n^0 - u_{n+1}^0 \\ &+ 2u_n^0 - u_{n-1}^0) u'_n \\ &= E_0 + \sum_n \left[ \sum_{\text{occ}} a_{n,\mu} \right. \\ & \left. - K(u_{n+1}^0 - 2u_n^0 + u_{n-1}^0) \right] u'_n, \quad (5) \end{aligned}$$

其中

$$a_{n,\mu} = - \left. \phi_\mu^0(x) \frac{\partial \mathcal{V}(x - \{u_n\})}{\partial u_n} \right|_{u_n^0} \phi_\mu^0(x).$$

根据系统稳定平衡条件

$$\delta \mathcal{E}(\{u_n\}) \delta u_n \Big|_{u_n^0} = 0,$$

可得

$$\begin{aligned} & u_{n+1}^0 - 2u_n^0 + u_{n-1}^0 \\ &= -\frac{1}{K} \sum_{\text{occ}} \phi_{\mu}^0(x) \left| \phi_{\mu}^0(x) \right| \\ & \times \sum_n \frac{\partial \mathcal{K}(x - \{u_n\})}{\partial x} \Bigg|_{u_n^0} \phi_{\mu}^0(x), \quad (6) \end{aligned}$$

代入势函数可得

$$\begin{aligned} & u_{n+1}^0 - 2u_n^0 + u_{n-1}^0 \\ &= \frac{V_0}{K} \sum_{\text{occ}} [(1 + (-1)^{n-1} V'/V_0) \phi_{\mu}^*(x_n^-) \phi_{\mu}(x_n^-) \\ & \quad - (1 + (-1)^n V'/V_0) \phi_{\mu}^*(x_n^+) \phi_{\mu}(x_n^+)] \\ &= \frac{V_0}{K} [(1 + (-1)^{n-1} V'/V_0) P(x_n^-) \\ & \quad - (1 + (-1)^n V'/V_0) P(x_n^+)] \\ &= \frac{V_0}{K} [P_n^- - P_n^+] - (-1)^n \\ & \quad \times \frac{V'}{K} [P_n^- + P_n^+], \quad (7) \end{aligned}$$

其中  $P_n^{\pm} = P(x_n^{\pm})$  为第  $n$  个势阱左右壁上的电荷密度. 它给出了静态条件下 (CH) 基团的平衡位置. 第二项表示非简并效应.

在发生二聚化前, 晶格是等间距的 (7) 式中左边各量均为零, 从 (7) 式得

$$\frac{P(x_n^-)}{P(x_n^+)} = \frac{1 + (-1)^n V'/V_0}{1 + (-1)^{n-1} V'/V_0}.$$

由于简并破缺参数  $V'/V_0$  的存在, 所以势阱两端的电荷密度是不相等的.

设系统基态是均匀二聚化的, 引入  $u_n^0 = (-1)^n u_0$ , 从 (7) 式得

$$\begin{aligned} u_0 &= (-1)^{n+1} \frac{V_0}{4K} [(1 + (-1)^{n-1} V'/V_0) P(x_n^-) \\ & \quad - (1 + (-1)^n V'/V_0) P(x_n^+)] \\ &= (-1)^{n+1} \frac{V_0}{4K} [P_n^- - P_n^+] \\ & \quad + \frac{V'}{4K} [P_n^- + P_n^+], \quad (8) \end{aligned}$$

第二项为非简并效应.

### 3. 结果与讨论

对于顺式聚乙炔, 我们参照 Wit<sup>[13]</sup> 和解士杰等人<sup>[14]</sup> 的工作选取参数为晶格常数  $a = 0.122 \text{ nm}$ , 晶格弹性常数  $K = 55.76 \text{ eV/nm}^2$ , 势阱宽度  $b = 0.06 \text{ nm}$ , 势阱高度  $V_0 = 37 \text{ eV}$ . 计算中我们选取简并

破缺项  $V'/V_0 = \pm 0.01$ , 通过计算表明改变参数仅影响所得数值结果的大小, 而不会改变本文讨论的基本物理内容.

#### 3.1. 基态

首先, 我们来确定顺式聚乙炔的基态. 图 3 给出了体系单个基团能量随二聚化位移  $u$  变化关系曲线. 可以看出曲线中存在两个极小值  $E_A = -19.07 \text{ eV}$  和  $E_B = -19.04 \text{ eV}$ , 分别对应位移  $u_A \approx -0.0034 \text{ nm}$  和  $u_B \approx 0.0026 \text{ nm}$ , 与 SSH 模型明显不同的是, A, B 相的二聚化位移是不相等的, 从 (8) 式中可以看出, 这一差别是简并破缺项引起的. 这表明顺式聚乙炔基态存在两种稳定构形, 称之为 A, B 两相. 其能量差  $\Delta E_{BA} \approx 0.03 \text{ eV/基团}$ , 与 Wang 等人<sup>[17]</sup> 所采用的修正 SSH 模型计算结果具有相同的数量级. 简并破缺项  $V'/V_0$  为可调参数, 可选择范围为  $0-0.035$ . 通过调节  $V'/V_0$  的数值, 可得到不同  $\Delta E_{BA}$ , 如图 4 所示.

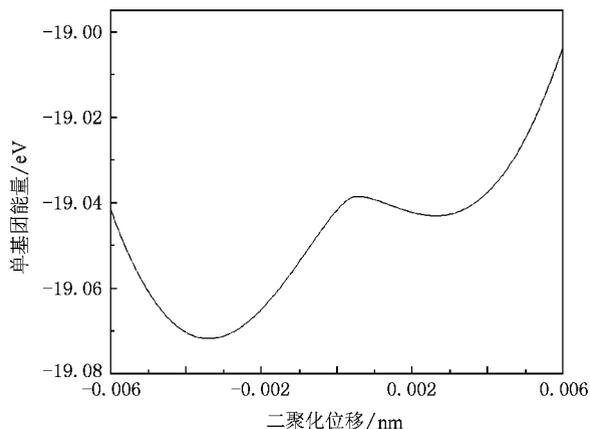


图 3 单基团能量随二聚化大小变化曲线

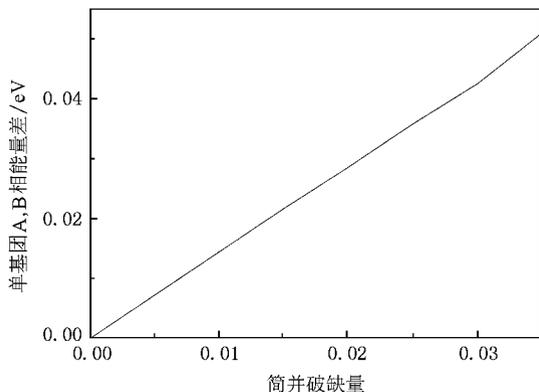


图 4 单基团 A, B 相能量差与简并破缺项的关系

人们采用光学方法对聚乙炔的能带结构进行了大量研究<sup>[18-21]</sup>. 然而人们注意到, 实验中吸收光谱和发射光谱给出的顺式聚乙炔的带隙也不尽相同, 有的给出 1.7—1.9 eV<sup>[18]</sup>, 而有的给出 2.0 eV<sup>[19]</sup>. 图 5 插图给出了顺式聚乙炔基态(A 相)下的能带结构, 带宽为 15.79 eV, 其中价带带宽 4.6 eV, 导带带宽 9.14 eV. 能隙 2.05 eV, 与实验结果<sup>[19]</sup>基本一致. 与 SSH 模型明显不同的是: 体系能带结构的电子-空穴对称性不存在. 维度性告诉我们一维体系的电子态密度随能量升高而指数减小, 为此, 我们通过高斯展开计算了体系的电子态密度<sup>[22]</sup>

$$\rho(\epsilon) = \sum_{\mu} \frac{n_{\mu}}{(2\pi\sigma)^2} \exp\left[-\frac{\epsilon - \epsilon_{\mu}}{2\sigma^2}\right], \quad (9)$$

式中  $\epsilon_{\mu}$  为电子本征能级,  $n_{\mu}$  为该能级的简并度,  $\sigma$  是展宽参数. 从图 5 中可以看出: 体系电子态密度随能量的增加下降, 与固体理论中一维体系电子态密度与能量的关系  $\rho(E) \sim E^{-1/2}$ <sup>[16]</sup> 是基本一致的.

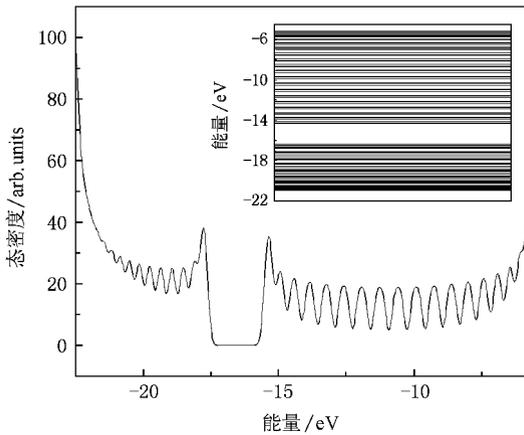


图 5 顺式聚乙炔基态的电子态密度曲线

SSH 模型只给出了电子在格点上的分布情况, 无法给出整个空间的详细分布. 图 6 我们给出了实坐标空间的计算结果. 可以看出: 电子密度在空间的连续分布, 但主要集中在格点附近(阱内), 在格点之间的键上(垒内)电子密度呈衰减形式. 另外, 对于顺式聚乙炔, 由于氢原子位置的不等价, 使得电子在键上的分布是不相等的. 在目前的参数下, 两相邻键上的电子密度之差约为 0.19 e/nm, 它随  $V'/V_0$  的变化发生改变.

紧束缚近似研究顺式聚乙炔是通过 SSH 模型进行修正, 在哈密顿中引入简并破缺项<sup>[23]</sup>. 而本文是引入简并破缺势  $V'$ , 通过调整势垒高度偏差得

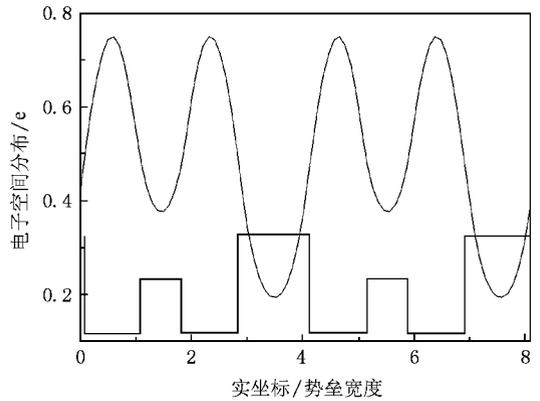


图 6 顺式聚乙炔基态的电子密度分布

出体系的 A, B 相, 为此, 我们进一步研究了顺式聚乙炔 A 相能隙宽度与简并破缺参数  $V'/V_0$  的关系, 如图 7 所示. 能隙随简并破缺参数变大而变大, 由于简并破缺项是由氢原子引起的, 因此通过改变氢原子(如取代), 可以改变聚合物的能隙.

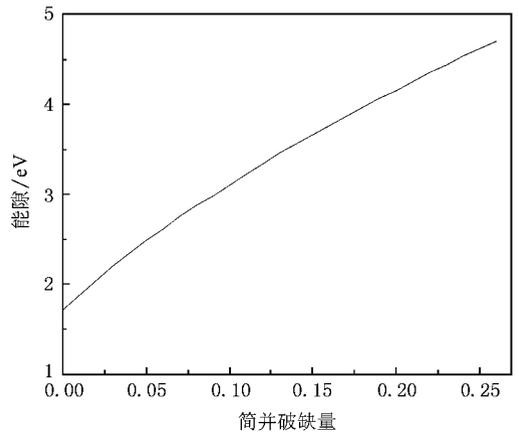


图 7 能隙随简并破缺参数变化关系,  $V_0 = 37$  eV



图 8 极化子能带结构

### 3.2. 极化子与双极化子

在基态非简并的系统中,由于 A, B 两相之间存在能量差,链中不存在单个的孤子,但可以存在极化子或双极化子.我们对负电极化子(基态下掺杂一个电子)的情况进行了计算,发现导带和价带之间的能隙中出现两条分立能级,如图 8 所示,其对应的电子态是定域的.晶格二聚化被破坏并出现一个局域的

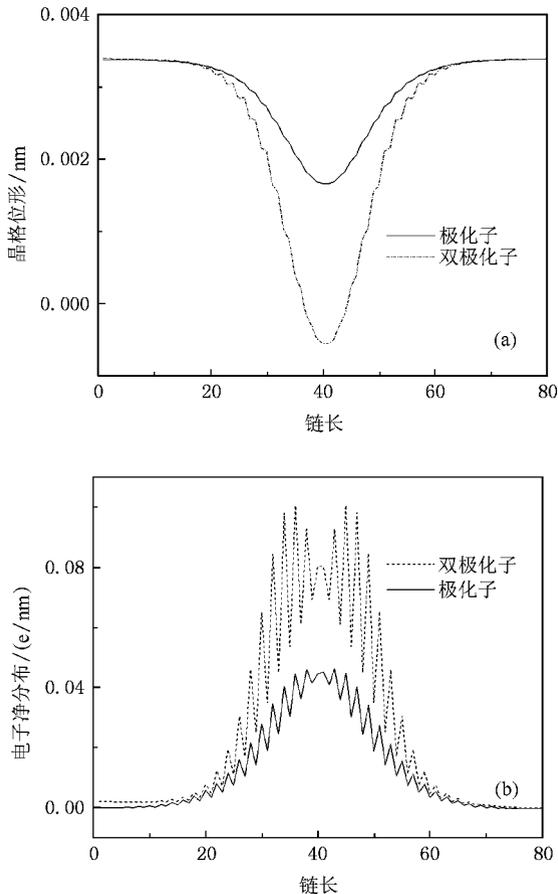


图 9 (a)极化子(实线)、双极化子(虚线)晶格位形 (b)极化子(实线)、双极化子(虚线)净电子密度分布

晶格缺陷,如图 9(a),掺杂的电子被局域在该晶格缺陷中,如图 9(b)所示.

注入两个电子会形成双极化子束缚态,双极化子的缺陷明显要大于单极化子的缺陷.双极化子的能隙中也出现两条孤立能级,它们对应的电子态是局域的.由于双极化子缺陷大,两条孤立能级比单极化子的更靠近一些.所得结果与 SSH 等模型所得出的结论基本一致.所不同的是电子空间分布的连续性和能带结构的不对称性.由于能带结构不对称,造成能隙中两条分立能级与价带顶和导带底的能差存在差异,这说明电子从价带顶跃迁至  $\epsilon_d$ (靠近价带顶的分立能级)能级所对应的吸收光谱峰值与电子从  $\epsilon_c$ (靠近导带底的分立能级)能级跃迁至导带底所对应的吸收光谱的峰值将存在差异.

可见,非等势垒的方势阱模型研究基态非简并共轭聚合物,与 SSH 模型和其他模型的结论基本一致.其优势在于得到体系能带结构更接近一维体系的实际情况,为分析实验现象提供了理论依据.在实空间中所得到的体系电子空间分布,将有利于研究电子相互作用对聚合物中各种元激发形成的影响.

## 4. 结 论

本文给出了实坐标空间下研究基态非简并系统的一个物理模型,得到顺式聚乙炔的基态、极化子和双极化子,并给出了相应的晶格位形、能带结构、电子态密度和电荷密度,分析了非简并效应对聚合物能带结构的影响,指出通过调整氢原子位置或氢原子取代可改变聚合物的能隙,由此来调整聚合物的性质.实坐标空间的模型不但可以得出与其他模型已有的物理图像,而且能更加准确地得出元激发的电子态密度和电子空间密度,对理解聚合物中各种元激发的细微结构具有一定的意义.

[1] Chang C K, Fincher C R, Park Y W *et al* 1977 *Phys. Rev. Lett.* **39** 1098  
 [2] Shirakawa H, Louis E J, MacDiarmid A G *et al* 1977 *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **10** 579  
 [3] Chang C K, Louis E J, Druy M A *et al* 1978 *J. Am. Chem. Soc.* **100** 1013  
 [4] Park Y, Heeger A J, Druy M A *et al* 1980 *J. Chem. Phys.* **73** 946  
 [5] Naarmann H, Theophilou N 1965 *Synth. Met.* **22** 1

[6] Feast W J, Tsiouklis J, Pouwer K L, Gronendaal L, Weijer E 1996 *Polymer* **37** 5017  
 [7] Greene R L, Street G B, Suter L J 1975 *Phys. Rev. Lett.* **34** 577  
 [8] Su W P, Schrieffer J R, Hegger A J 1980 *Phys. Rev.* **22** 2099  
 [9] Labella V P, Bullock D W, Ding Z, Emery C, Venkatesan A, Oliver W F, Salamo G J, Thibado P M, Mortazavi M 2001 *Science* **292** 1518  
 [10] Brazovskii S A, Kirova N N 1981 *Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz* **33** 6  
 Brazovskii S A, Kirova N N 1981 *JETP Lett.* **33** 4

- [ 11 ] Takayama H ,Lin-Liu Y R ,Maki K 1980 *Phys. Rev. B* **21** 2388
- [ 12 ] Wolfram U , Wolfgang F 1998 *Phys. Rev. B* **57** 10512
- [ 13 ] Wu C Q ,Sun X ,Naus K 1987 *Phys. Rev. Lett.* **59** 831
- [ 14 ] Xie S J ,Mei L M ,Sun X 1991 *Acta Phys. Sin.* **40** 957 ( in Chinese ) [ 解士杰、梅良模、孙 鑫 1991 物理学报 **40** 957 ]
- [ 15 ] Feng D , Jin G J 2003 *Condensed Matter Physics* ( Beijing :Higher Education Press ) p196 ( in Chinese ) [ 冯 端、金国钧 2003 凝聚态物理学( 北京 :高等教育出版社 ) 第 196 页 ]
- [ 16 ] Xie S J , Han S H 2001 *Condensed Matter Physics* ( Jinan :Shandong Education Press ) p148 ( in Chinese ) [ 解士杰、韩圣浩 2001 凝聚态物理( 济南 :山东教育出版社 ) 第 148 页 ]
- [ 17 ] Wang C L , Su Z B ,Martino F 1986 *Phys. Rev. B* **33** 1512
- [ 18 ] Moses D ,Feldblum A ,Ehrenfreund E ,Heeger A J ,Chung T C , MacDiarmid A G 1982 *Phys. Rev. B* **26** 3361
- [ 19 ] Lauchlan L ,Etemad S ,Chung T C ,Heeger A J ,MacDiarmid A G 1981 *Phys. Rev. B* **24** 3701
- [ 20 ] Orenstein Joseph ,Baker G L 1982 *Phys. Rev. Lett.* **49** 1043
- [ 21 ] Vardeny Z ,Orenstein Joseph ,Baker G L 1983 *Phys. Rev. Lett.* **50** 2032
- [ 22 ] Piaggi A ,Tubino R ,Colombo L 1995 *Phys. Rev. B* **51** 1624
- [ 23 ] Shimo Y ,Abe S 1994 *Phys. Rev. B* **49** 14113

## A real space study on the conducting polymer with a ground-state nondegenerate structure \*

Shi Jing<sup>1,2)</sup> Gao Kun<sup>1)</sup> Lei Jie<sup>1)</sup> Xie Shi-Jie<sup>1)†</sup>

1 *School of Physics and Microelectronics ,Shandong University ,Jinan 250100 ,China*

2 *Jinan Railway Institute of Technology ,Jinan 250013 ,China*

( Received 10 April 2008 ; revised manuscript received 21 July 2008 )

### Abstract

The ground and the excited states for the nondegenerate polymer such as cis-PA have been studied using the Kronig-Penney model with unequal potential barriers in the real space. The electronic states ,the electron density distributions ,and the lattice distortions in the system with different states are obtained. By comparing with those obtained in the Su-Schrieffer-Heeger( SSH) model ,we find that our results of electron state densities and electron density distribution are more precise.

**Keywords :** polymer , square potential well , ground state , polaron

**PACC :** 7120H , 7320D , 6740D , 7138

\* Project supported by the National Natural Science Foundation ( Grant Nos. 10874100 , 10804062 , 10574082 ) and the Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education ( Grant No.20070422058 ).

† Corresponding author. E-mail :xsj@sdu.edu.cn