

自由基有机磁体中的孤子态研究*

冯长旭 杜文斌 马晗 张晓蓓 任俊峰 胡贵超†

(山东师范大学物理与光电学院 济南 250358)

摘 要

自由基有机磁体结合了有机材料和磁性材料的优势,但自旋自由基的存在也使其内在元激发磁电特性异于传统有机半导体。本文基于 Su-Schrieffer-Heeger 模型,考虑主链和自由基之间电子跃迁及电子-电子关联,研究了准一维自由基有机磁体中的孤子电荷自旋特性。结果表明,孤子能级和自旋分布依赖于自由基的悬挂模式。当自由基悬挂于主链偶数格点时,孤子态仅分布在主链奇数格点上,能带带隙中出现两条孤子浅能级,孤子态优选自旋与自由基自旋一致;而当自由基悬挂于主链奇数格点上时,孤子同时分布于主链和自由基,能带带隙中出现四条孤子浅能级,孤子优选自旋与自由基自旋取向相反。进一步通过电子态分析,阐明了不同自由基悬挂模式下孤子态与自由基的相互作用。该工作加深了人们对有机磁体中孤子元激发电荷自旋性质的理解。

关键词: 有机自旋电子学、有机磁体、自由基、孤子

PACS: 85.75.-d, 71.20.Rv, 75.50.Xx, 05.45.Yv

基金:国家自然科学基金(批准号: 12474212, 12274264)和山东省自然科学基金(批准号: ZR2025MS09)资助的课题。

† 通信作者, E-mail: hgc@sdu.edu.cn

第一作者, E-mail: 2024213006@stu.sdu.edu.cn

1 引言

近年来,有机自旋电子学因其在自旋电子学优势受到越来越多的关注^[1-4]。一方面,有机材料在低成本和柔性器件加工制备方面具有广阔的应用前景;另一方面,有机材料自旋-轨道耦合作用和超精细相互作用较弱^[3],电子自旋弛豫时间较长^[5]。另外,有机材料与金属电极接触时还可发生化学吸附,产生界面杂化态,调制界面自旋极化^[6-8]。众所周知,有机材料具有强的电子-晶格耦合作用,当存在电荷掺杂或光激发时,形成包含晶格畸变的各种非线性元激发,如孤子、极化子、双极化子和激子等^[9-15]。不同元激发具有独特的电荷自旋关系,在有机材料电荷自旋输运以及发光特性中扮演着重要角色。

有机磁体因结合了有机材料的柔性和铁磁体的磁特性,相关实验设计和理论研究一直是有机自旋电子学领域关注的焦点^[16, 17]。通过在有机共轭分子中悬挂含未配对电子的自旋自由基是人们设计合成纯有机铁磁体的有效方式,实验上已合成多种此类有机磁体^[18-21],如 poly-BIPO^[18]、*m*-PDPC^[19]、pyrro-PAN^[20]和 p-NPNN^[21]等,甚至在室温和空气环境下可稳定存在的自由基也有所报道^[22-25]。基于拓展的 Su-Schrieffer-Heeger (SSH) 模型^[9],人们已较好地理解了有机磁体基态磁特性,即自旋自由基通过主链 π 电子发生耦合,形成铁磁基态^[26-28]。近期,人们开始关注如何基于有机磁体设计自旋器件并研究自旋输运特性^[29-33]。如实验上测量了自由基分子的导电性能^[34, 35]及其作为离位侧基时对主链电导的调控行为^[36-38]。其中,阐明有机磁体中元激发的电荷自旋特性,是理解自旋输运现象的前提。

对于自由基有机磁体,其自旋自由基和主链 π 电子间的自旋关联,使得有机磁体的载流子的自旋电荷特性与常规聚合物有所不同。我们前期研究^[39, 40]发现,

由于自由基的自旋关联，有机磁体内的极化子会呈现电荷-自旋分布不一致的现象，并进一步导致极化子输运中的一些奇异现象，如场的方向依赖性、弱场下的间歇反弹^[41]、以及速度和解耦场的自旋相关性^[42]。有机磁体中的激子也因自由基的存在出现自发偶极矩，产生光致有机多铁现象^[43]。孤子作为聚合物材料中重要的元激发，个别研究也有所涉及。如 Xiong^[44]等人通过考虑电声耦合作用和电子关联项，发现了有机磁体 m-PDPC 在二重简并的对称性破缺相下形成孤子的现象。Wang^[45, 46]等人分别研究了单链和双链有机磁体内孤子形成的条件，讨论了电子-电子相互作用以及电子-晶格耦合作用强度对孤子形成的影响。然而，人们对自由基有机磁体中孤子的磁电特性研究尚不充分，如自由基的不同悬挂位置也会对孤子的磁电特性产生影响。本文基于 SSH+Anderson 模型，考虑电子-电子关联及主链和自由基之间的电子跃迁，研究了有机磁体自由基悬挂位置对孤子态的影响。研究发现，当分别在主链奇数格点和偶数格点悬挂自由基时，会产生两种截然不同的孤子态，其能级、自旋取向和分布存在显著的差异。

2 模型与方法

我们以典型的自由基有机磁体 poly-BIPO 为模型，如图 1 所示，其主链为反式聚乙炔链，其中奇（偶）数格点上的氢原子被自由基取代，每个自由基都含一个未配对电子。体系的哈密顿量为

$$H_p = H_0 + H_1, \quad (1)$$

其中 H_0 为主链拓展的 SSH 哈密顿量^[9]

$$H_0 = -\sum_{i,\sigma} (t_0 - \alpha y_i) \times (c_{i,\sigma}^+ c_{i+1,\sigma} + c_{i+1,\sigma}^+ c_{i,\sigma}) + \frac{K}{2} \sum_i y_i^2 + U \sum_i c_{i,\uparrow}^+ c_{i,\uparrow} c_{i,\downarrow}^+ c_{i,\downarrow}. \quad (2)$$

第一项为主链上 π 电子沿链的跃迁项， t_0 为均匀链中最近邻电子跃迁积分， α 为

电子-晶格耦合常数, $y_i=(u_{i+1}-u_i)$ 为晶格畸变, $c_{i,\sigma}^+$ ($c_{i,\sigma}$) 表示自旋为 σ ($\uparrow$ 或 $\downarrow$) 的电子在第 i 个格点上的产生 (湮灭) 算符。第二项为主链原子晶格畸变产生的弹性能, K 为弹性常数。第三项为同一格点内电子-电子 Hubbard 相互作用项, 强度为 U 。

H_1 为自旋自由基的哈密顿量

$$H_1 = -t_{mR} \sum_{i,\sigma} \delta_{i,o(e)} (c_{i,\sigma}^+ c_{iR,\sigma} + c_{iR,\sigma}^+ c_{i,\sigma}) + U \sum_i c_{iR,\uparrow}^+ c_{iR,\uparrow} c_{iR,\downarrow}^+ c_{iR,\downarrow}, \quad (3)$$

其中, 第一项为主链和侧基之间的电子跃迁项, t_{mR} 为电子跃迁积分, $\delta_{i,o(e)}$ 表示侧基悬挂在奇 (偶) 数格点。 $c_{iR,\sigma}^+$ ($c_{iR,\sigma}$) 表示自旋为 σ 的电子在第 i 个侧基格点上的产生 (消灭) 算符。第二项描述同一侧基格点内的电子-电子 Hubbard 相互作用。该模型为自由基有机磁体的 Anderson 模型^[40, 43], 相比于仅将侧基视为局域自旋的 Kondo 模型^[39, 47], 该模型充分考虑到侧基与主链之间的电子跃迁及侧基位点的平带态, 可描述离域自由基。

在瓦尼尔表象下, 系统的稳态可通过自洽迭代电子本征方程和晶格平衡方程求解^[26]。其中, 电子本征方程为

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\mu,\sigma} Z_{\mu,i,\sigma} &= -(t_0 - \alpha y_i) Z_{\mu,i+1,\sigma} - (t_0 - \alpha y_{i-1}) Z_{\mu,i-1,\sigma} + U \bar{n}_{i,\sigma} Z_{\mu,i,\sigma} + t_{mR} \delta_{i,o(e)} Z_{\mu,iR,\sigma} \\ \varepsilon_{\mu,\sigma} Z_{\mu,iR,\sigma} &= -t_{mR} \delta_{i,o(e)} Z_{\mu,i,\sigma} + U \bar{n}_{iR,\sigma} Z_{\mu,iR,\sigma} \end{aligned} \quad (4)$$

$\varepsilon_{\mu,\sigma}$ 和 $Z_{\mu,i,\sigma}$ 分别为第 μ 个本征态的电子本征能量和波函数, $\bar{n}_{i(iR),\sigma} = \sum_{\mu,occ} |Z_{\mu,i(iR),\sigma}|^2$ 为第 i 个 (侧基) 格点上自旋为 σ 的平均电子数。occ 表示占据态求和。体系晶格畸变由晶格平衡方程求解

$$y_i = \frac{-2\alpha}{K} \sum_{\mu,occ,\sigma} Z_{\mu,i,\sigma} Z_{\mu,i+1,\sigma} + \frac{2\alpha}{(N_1-1)K} \sum_{i=1}^{N_1-1} \sum_{\mu,occ,\sigma} Z_{\mu,i,\sigma} Z_{\mu,i+1,\sigma}, \quad (5)$$

N_1 为有机铁磁体主链格点数。这里采用了固定边界条件。(4) 和 (5) 式需自洽迭代计算, 收敛精度为两次迭代晶格畸变误差小于 10^{-6} Å。计算过程中电子本征

态保持最低占据。在体系迭代到稳定状态后，体系内的电荷密度分布 $\rho_{c,i(iR)}$ 及自旋密度分布 $\rho_{s,i(iR)}$ 由下式求得， $\rho_{c,i(iR)} = 1 - [\bar{n}_{i(iR),\uparrow} + \bar{n}_{i(iR),\downarrow}]$ 和 $\rho_{s,i(iR)} = 1/2 [\bar{n}_{i(iR),\uparrow} - \bar{n}_{i(iR),\downarrow}]$ 。

数值计算所采用模型的参数如下^[26, 27, 48, 49]: $t_0 = 2.5 \text{ eV}$, $\alpha = 4.5 \text{ eV/\AA}$, $K = 21.0 \text{ eV/\AA}^2$, $u = U/t_0 = 0.6$, $t_1 = t_{mR}/t_0 = 0.3$ 。以上参数被广泛用来研究有机磁体 poly-BIPO 的磁电性质。以此所得结论对其它类似结构的有机磁体同样成立。

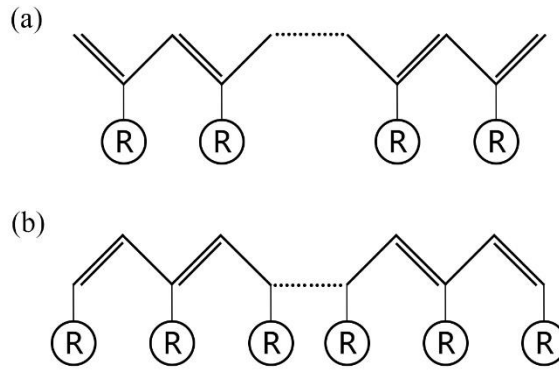


图 1 孤子态下的有机铁磁体 poly-BIPO 的分子结构示意图。(a) 自由基悬挂于主链偶数格点；(b) 自由基悬挂于主链奇数格点。

Fig.1. Molecular structure of the organic ferromagnet poly-BIPO in soliton state. (a) radicals on the even-number sites of the main chain; (b) radicals on the odd-number sites of the main chain.

3 结果与讨论

对于不含自由基的非磁普通聚合物体系，当晶格格点数为奇数时，由于强电子-晶格耦合体系出现二聚化拓扑缺陷，呈现孤子态^[9, 50]。对于中性孤子态，体系不含净电荷，但携带 $\hbar/2$ 的净自旋，同时带隙中间会出现单占据孤子能级。对于间隔悬挂自由基的有机磁体，我们考虑主链含 81 个格点。通过检验更长体系下的结果，证实了该链长足以在固定边界条件下刻画完整的孤子态。当主链发生孤子晶格畸变时，奇偶格点的对称性将被打破，此时间隔悬挂自由基会出现两种方式，偶数格点悬挂和奇数格点悬挂。下面我们分别讨论两种情况下的孤子态。

3.1 偶数格点悬挂自由基

当主链偶数格点悬挂自由基时，此时体系有 40 个自由基格点。体系的孤子态晶格构型如图 2(a) 所示。其中，我们定义平滑晶格位移为 $y_i = \frac{1}{4}(-1)^i(2y_i - y_{i+1} - y_{i-1})$ 。可见主链内出现了由二聚化 A 相过渡到 B 相的孤子畴壁，其宽度约为 25 个格点。主链左右端点附近的畸变由固定边界条件所导致。图中虚线表示的孤子区域定义为相邻键长晶格畸变差 $|y_{i+1} - y_i| > 10^{-3} \text{ \AA}$ ，边界除外。图 2(b)和(c)给出了中性孤子态下的电荷密度和自旋密度。可以看出，体系电荷密度分布为零，和普通聚合物类似。自旋密度分布表明，体系的净自旋主要分布在自由基格点上，形成铁磁序。每个自由基格点自旋数约为 $0.47 \hbar$ ，总自旋数为 $18.91 \hbar$ ，小于 $20 \hbar$ ，表明少量自旋由自由基转移到主链。主链相邻格点间的自旋相反，形成了亚铁磁序自旋密度波，向上的自旋分布在奇数格点，向下的自旋分布在偶数格点。在孤子区域内，自旋密度分布出现了孤子畸变，主链奇数格点自旋量增加，出现一峰值。此时主链总自旋量为 $1.59 \hbar$ ，包含主链孤子态贡献的 $0.5 \hbar$ 自旋以及自由基转移过来的 $1.09 \hbar$ 自旋。

图 2(d)给出了孤子态下的能带图。可以看出，能带分为六个子带，其中四条余弦形子带由主链 π 电子贡献，自旋劈裂不明显，中间能隙中两条显著自旋劈裂的平带则由自由基的未配对电子贡献。可以看到，能隙内平带附近出现了两条自旋分辨的浅能级，为孤子能级。在半满占据下，最低的三条子带，即两条余弦形子带和自旋向上的平带被占据，因此体系有净自旋分布，总自旋向上。

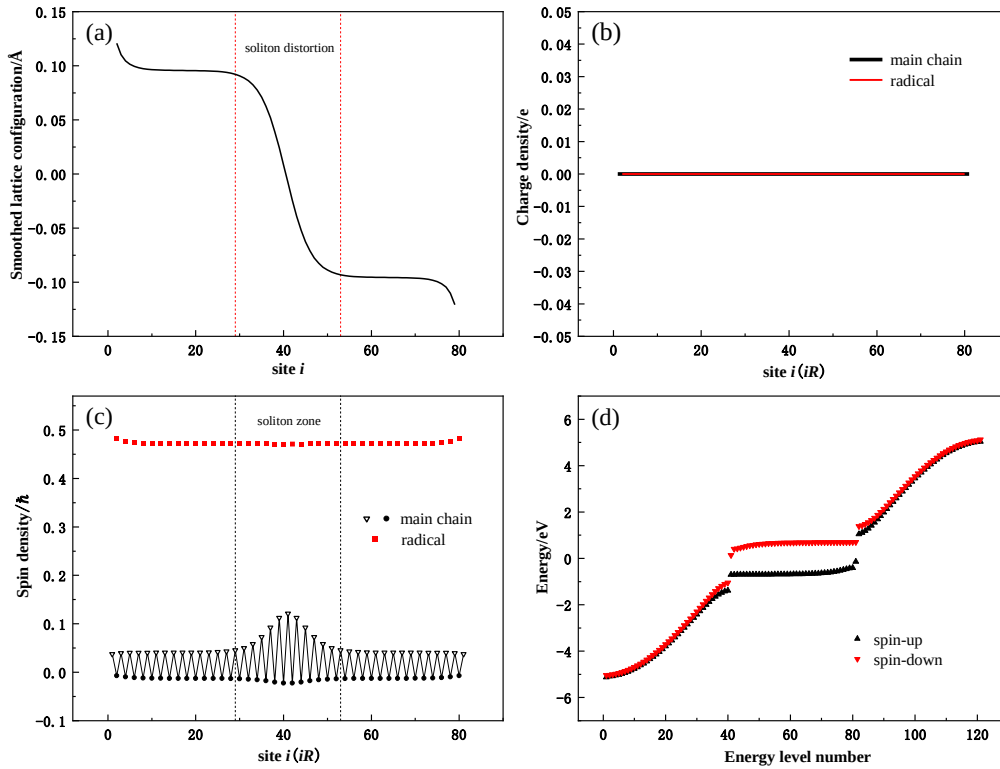


图 2 自由基悬挂于偶数格点时的孤子态。(a) 主链平滑晶格位移；(b) 体系电荷密度；(c) 体系自旋密度；(d) 自旋分辨能带图。图 (c) 中的倒三角形表示主链奇数格点，圆形表示偶数格点。

Fig.2. Soliton state in organic ferromagnets with radicals on even-number sites of the main chain.

(a) Smooth lattice displacement of the main chain; (b) charge density; (c) spin density; (d) spin-resolved band structure. Open triangles (filled circles) in (c) indicate odd (even) sites in the main chain.

为进一步揭示孤子自旋密度，我们定义了孤子形成所引起的自旋密度变化，计算方法为 $\Delta\rho_{s,i(iR)} = \rho_{s,i(iR)} - \rho_{s,i(iR)}^{ns}$ ，其中 $\rho_{s,i(iR)}^{ns}$ 为二聚化晶格下的背景自旋密度波，实际计算中我们采用图 2(c) 中远离孤子和端点区域的自旋密度平均值。如图 3(a) 所示，孤子净自旋主要分布在孤子区域内主链的奇数格点上，区域内自旋密度总和为 $0.38 \hbar$ ，小于单电子所带自旋量。这是区域内偶数格点上的自旋密度幅度变化带来的修正，因为孤子区域内晶格二聚化减弱，导致电子-电子作用引起的背景自旋密度波幅度增强^[39]。自由基上的自旋分布几乎不受孤子态影响。图 3(b)

给出了孤子占据态浅能级（自旋向上的第 81 个能级）的空间分布，进一步证实了孤子仅分布于主链奇数格点。

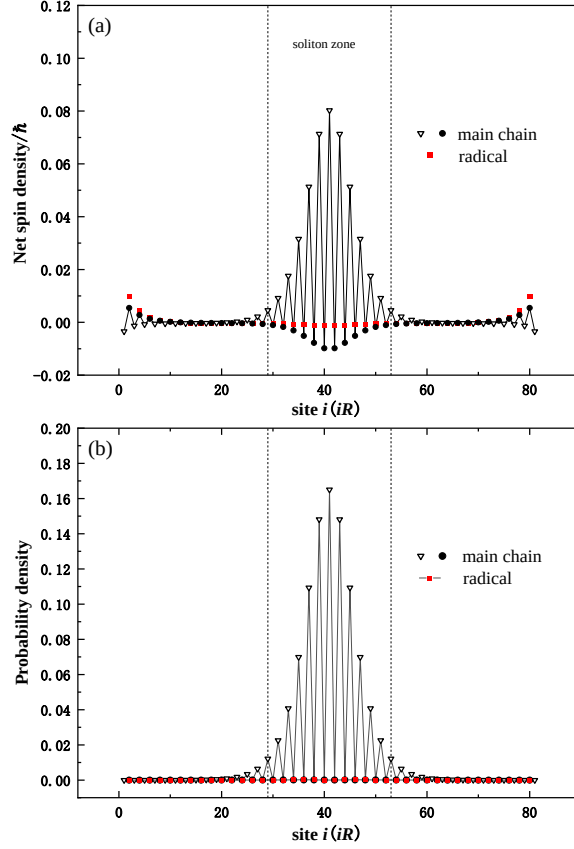


图 3 自由基悬挂于偶数格点时（a）孤子态净自旋密度；（b）浅能级轨道概率密度分布。

倒三角形表示主链奇数格点，圆形表示偶数格点。

Fig.3. (a) Net spin density of the soliton state and (b) probability density distribution of shallow-level orbitals with radicals on the even-number sites of the main chain. Open triangles (filled circles) indicate odd (even) sites in the main chain.

我们进一步分析了上述孤子态电荷自旋分布产生的物理机理。奇数格点主链晶格因二聚化拓扑缺陷形成孤子畸变，自旋来源于主链孤对电子，形成的孤子态波函数只分布在奇数格点。当自旋自由基悬挂在主链偶数格点时，主链孤子态与自由基不存在直接关联，相互作用弱，此时孤子态电荷自旋分布接近于普通聚合物中的状态。需要指出的是，这并不意味着自由基对孤子态没有作用。在普通聚

合物中，两种自旋取向的中性孤子态存在能量简并。然而，当偶数格点出现自旋向上的自由基时，其贡献的反铁磁自旋密度波使得主链奇数格点倾向于占据自旋向上的自旋，这使得自旋向上的孤子态能量更低，自旋简并消除。如果在外加磁场下，自由基自旋取向发生反转，其优选的孤子态自旋也将发生反转。

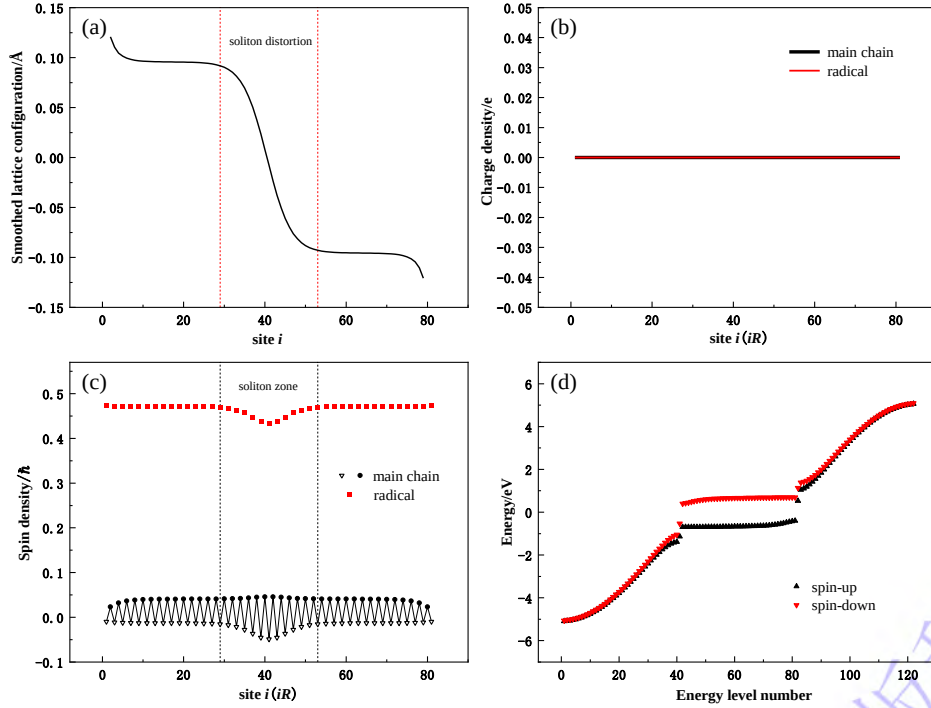


图 4 自由基悬挂于奇数格点时的孤子态。(a) 主链平滑晶格位移；(b) 体系电荷密度；(c) 体系自旋密度；(d) 自旋分辨能带图。图 (c) 中的倒三角形表示主链奇数格点，圆形表示偶数格点。

Fig.4. Soliton state in organic ferromagnets with radicals on odd-number sites of the main chain.

(a) Smooth lattice displacement of the main chain; (b) charge density; (c) spin density; (d) spin-resolved band structure. Open triangles (filled circles) in (c) indicate odd (even) sites in the main chain.

3.2 奇数格点悬挂自由基

我们接下来改变自由基的悬挂位置，令其悬挂在主链奇数格点上，此时系统包含 81 个主链格点和 41 个自由基格点，其余参数不变。图 4 给出了对应的孤子态图像。可以发现，与偶数格点悬挂自由基相比，孤子态的晶格构型和电荷密度

保持不变，但自旋密度和能带发生了变化。自旋密度表明，不仅在主链奇数格点出现自旋向下的孤子自旋密度，孤子区域内自由基上的自旋分布也有所减少。能带图像也可以看出，虽然六条子带的自旋取向及能量分布与上述结果类似，但是能隙中的孤子浅能级由原来的两条变为四条，分别为自旋向上第 41 和 82 条，以及自旋向下第 41 和 82 条。

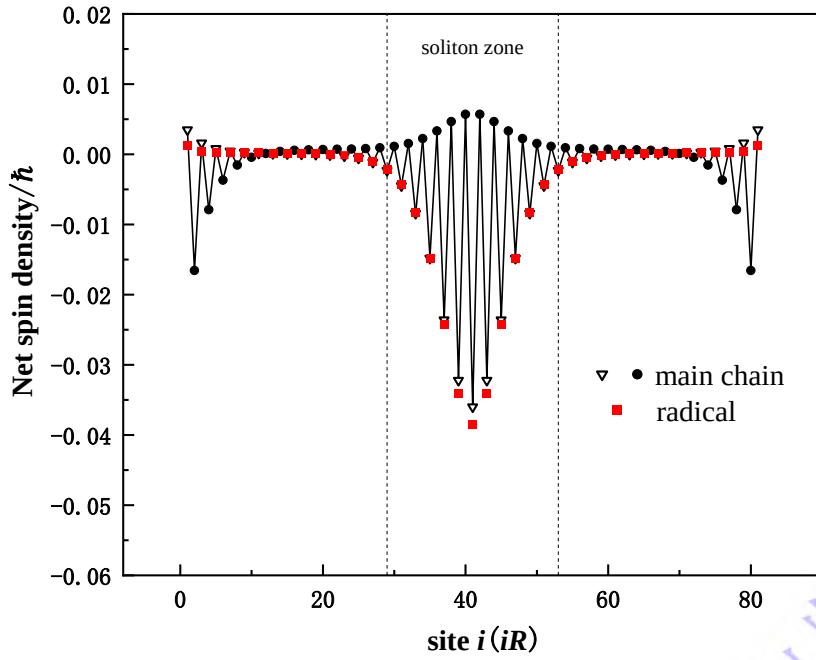


图 5 自由基悬挂于奇数格点时孤子态净自旋密度。倒三角形表示主链奇数格点，圆形表示偶数格点。

Fig.5. Net spin density of the soliton state with radicals attached to odd-number lattice sites of the main chain. Open triangles (filled circles) indicate odd (even) sites in the main chain.

图 5 我们同样给出了孤子的自旋密度分布。可以发现，此时孤子的净自旋同时分布在主链奇数格点和自由基格点，幅度相当。此时孤子区域总的净自旋为 $-0.38 \hbar$ ，与偶数格点悬挂时大小一致，但方向相反，表明此时孤子优选自旋变为自旋向下，这同样是自由基自旋关联引起的反铁磁自旋密度波带来的后果。

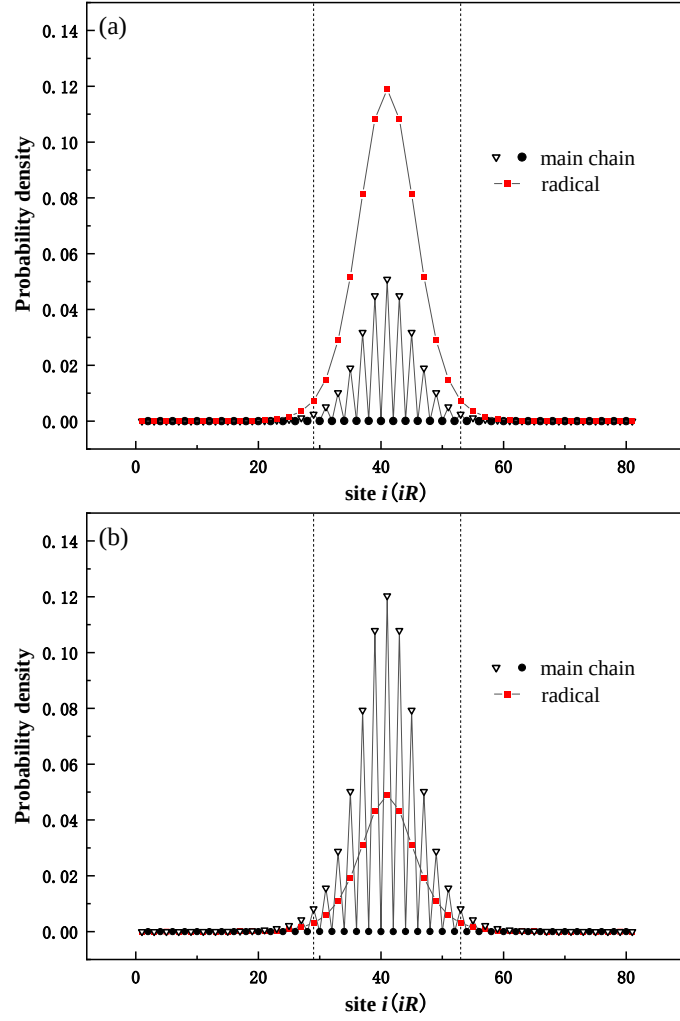


图 6 自由基悬挂于奇数格点时，孤子占据态浅能级轨道概率密度分布。(a) 自旋向上的第 41 条能级; (b) 自旋向下的第 41 条能级。倒三角形表示主链奇数格点，圆形表示偶数格点。

Fig.6. Probability density distribution of shallow levels of the soliton with radicals attached to odd-number sites. (a) The 41th level for spin-up electrons; (b) the 41th level for spin-down electrons. Open triangles (filled circles) indicate odd (even) sites in the main chain.

我们进一步研究了孤子态浅能级的空间分布。图 6 给出了两条占据态孤子浅能级，自旋向上第 41 条和自旋向下第 41 条能级的空间分布。可以看出，自旋向上第 41 条孤子态浅能级主要分布在孤子区域内的自由基格点，表明由自由基电子态贡献；而自旋向下第 41 条浅能级主要分布在主链奇数格点，表明由主链电子态贡献。由于电子-空穴对称性，自旋向下（上）第 82 条和自旋向上（下）第

41 条能级空间分布一致。因此，孤子的四条浅能级中，两条来自于主链，两条来自于自由基。

上述现象的物理机理可作如下理解：主链自旋向下的孤子态分布于奇数格点，而奇数格点上同时悬挂了自旋向上的自由基。由于主链格点和自由基格点跃迁项 t_{mR} 的作用，主链孤子态和自由基电子态存在直接作用。由于主链和自由基格点均为电中性，因此不存在电荷转移。但主链孤子态奇数格点部分向下的自旋转移到邻近的自由基格点，从而引起自由基格点自旋密度分布出现局域畸变，并贡献了两条额外的局域浅能级。我们检验了主链奇数格点上孤子的净自旋，其总量为 $-0.21 \hbar$ ，小于偶数格点悬挂自由基时孤子的净自旋。

3.3 主链与自由基 Hubbard 作用能差异的影响

在以上结果中，主链和自由基的 Hubbard 作用强度均设为 0.6 eV 。在实际情况中，当自由基携带未配对电子的原子种类与主链不同时，二者的 Hubbard 作用强度可能会存在差异。我们进一步讨论了主链与自由基 Hubbard 作用强度不相等时孤子态的图像。在计算中，我们固定主链的 Hubbard 作用强度，自由基的 Hubbard 作用强度分别考虑较弱 ($\Delta U=0.2 \text{ eV}$) 和较强 ($\Delta U=-0.2 \text{ eV}$) 两种情况。对于每种情况，我们分别检验了两种悬挂模式下体系的电荷密度及自旋密度分布。如图 7 所示，当主链与自由基的 Hubbard 作用能不相等时，孤子态的图像与之前结果类似，尤其是自旋密度。然而，由于 Hubbard 作用强度的差异，主链和自由基之间发生了电荷转移。例如当 $\Delta U=0.2 \text{ eV}$ 时，在偶（奇）数格点悬挂模式下大约 0.51 e (0.64 e) 的电子从主链转移到自由基，而当 $\Delta U=-0.2 \text{ eV}$ 时，电子则从自由基转移到主链，偶数和奇数格点悬挂时转移量分别为 0.28 e 和 0.37 e 。此时，体系出现振荡电荷的密度波，尤其在孤子区域，出现电荷密度畸变。

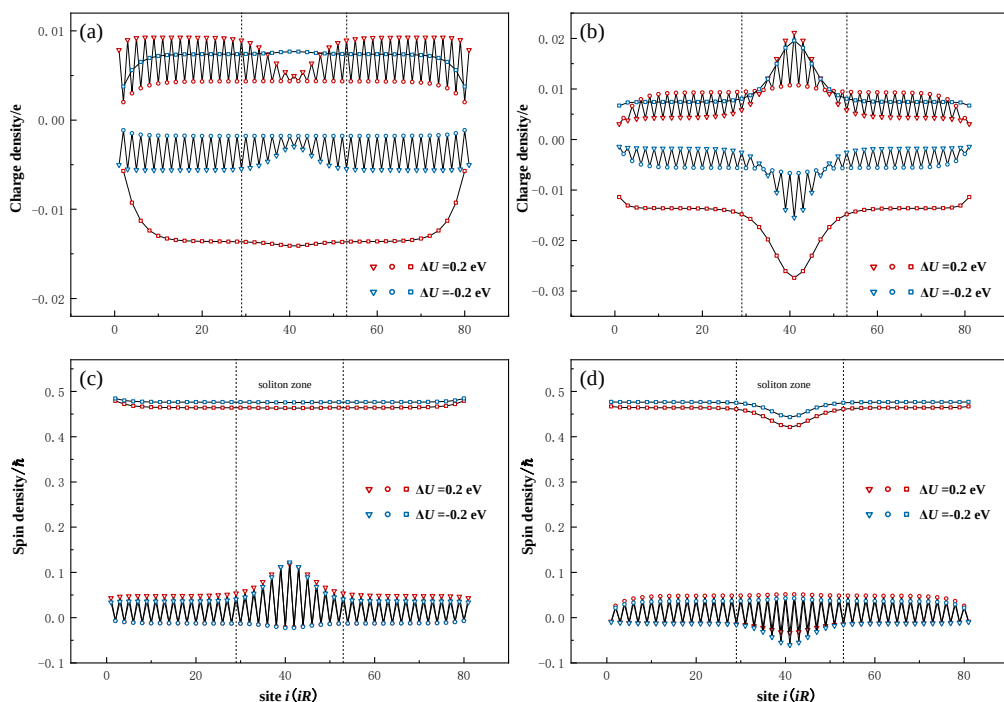


图 7 在不同 ΔU ($\Delta U = U_{\text{主链}} - U_{\text{侧基}}$) 下，孤子态电荷和自旋密度分布。(a) 和 (c) 对应自由基悬挂于偶数格点，(b) 和 (d) 对应自由基悬挂于奇数格点。倒三角形表示主链奇数格点，圆形表示主链偶数格点，方形表示自由基格点。

Fig.7. Charge and spin density of soliton states with different ΔU ($\Delta U = U_{\text{main}} - U_{\text{radical}}$). (a) and (c) are the case with radicals attached to even-number sites. (b) and (d) are the case with radicals attached to odd-number sites. Open triangles (circles) indicate odd (even) sites in the main chain, and squares indicate the radicals.

最后，我们讨论了有机磁体孤子态实验上可能的探测手段及其对器件自旋输运潜在的影响。对于孤子晶格畸变，可借助中子散射技术观测分子链的晶格畸变来确认。通过 X 射线自由电子激光技术或者自旋分辨扫描隧道显微镜，可以实现对气相单分子及沉积在衬底表面的分子进行电荷密度及自旋密度的检测^[39]，从而确定孤子电荷自旋分布。由于不同自由基悬挂模式下孤子优选自旋及能级的不同，对有机磁体的自旋态调制及相关单分子器件的输运也会带来不同的影响，例如电流自旋极化率或磁阻的变化。

4 总结

本文通过拓展 SSH 模型, 计入电子-晶格耦合和电子-电子关联, 并采用非局域自旋的 Anderson 模型处理主链和自由基之间电子跃迁, 研究了自由基有机磁体内中性孤子态的磁电特性。结果发现, 孤子的能态和自旋电荷分布与自由基的悬挂位置有关。当自由基悬挂于主链的偶数格点时, 主链的孤子态与自由基相互作用弱, 孤子态仅分布于主链奇数格点, 能带带隙中出现两条孤子浅能级, 电荷自旋分布类似于普通聚合物。但由于系统的反铁磁自旋密度波影响, 孤子自旋简并消除, 其优选自旋与自由基自旋一致。当自由基悬挂于奇数格点时, 主链的孤子态与自由基相互作用增强, 出现自旋转移, 孤子态同时分布在主链和自由基格点, 能带带隙中出现四条孤子浅能级。孤子优选自旋与自由基自旋取向相反。该理论结果有助于人们理解自由基有机磁体中元激发的电荷自旋特性, 为未来设计研究有机磁体器件奠定理论基础。

参考文献

- [1] Naber W J M, Faez S, Wiel W G v d 2007 *Appl. Phys.* **40** R205
- [2] Wolf S A, Awschalom D D, Buhrman R A, Daughton J M, von Molnar S, Roukes M L, Chtchelkanova A Y, Treger D M 2001 *Science* **294** 1488
- [3] Dediu V A, Hueso L E, Bergenti I, Taliani C 2009 *Nat. Mater.* **8** 707
- [4] Li D, Yu G 2021 *Adv. Funct. Mater.* **31** 2100550
- [5] Pramanik S, Stefanita C G, Patibandla S, Bandyopadhyay S, Garre K, Harth N, Cahay M 2007 *Nat. Nanotechnol.* **2** 216
- [6] Sanvito S 2010 *Nat. Phys.* **6** 562

- [7] Yi D, Wu Z, Yang L, Dai Y, Xie S J 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 187305 (in Chinese)
[伊丁, 武镇, 杨柳, 戴瑛, 解士杰 2015 物理学报 **64** 187305]
- [8] Li J, Ding S S, Hu W P 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 067201 (in Chinese) [李婧, 丁帅
帅, 胡文平 2022 物理学报 **71** 067201]
- [9] Su W P, Schrieffer J R, Heeger A J 1979 *Phys. Rev. Lett.* **42** 1698
- [10] Heeger A J, Kivelson S, Schrieffer J R, Su W P 1988 *Rev. Mod. Phys.* **60** 781
- [11] Suzuki N, Ozaki M, Etemad S, Heeger A J, MacDiarmid A G 1980 *Phys. Rev. Lett.* **45** 1209
- [12] Campbell D K, Bishop A R, Fesser K 1982 *Phys. Rev. B.* **26** 6862
- [13] Ghosh R, Spano F C 2020 *Acc. Chem. Res.* **53** 2201
- [14] Chen J, Heeger A J, Wudl F 1986 *Solid State Commun.* **58** 251
- [15] Wang Z, Li Y, Li B, Wang J, Wu Y, Yin R, Wang J, Meng X, Liang Y, Wang X, Deng Q S, Tan Y Z, Fan Q, Ma C, Tan S, Li Q, Yang J, Wang B 2026 *Natl. Sci. Rev.* **13** nwag144
- [16] Korshak Y V, Medvedeva T V, Ovchinnikov A A, Spector V N 1987 *Nature* **326** 370
- [17] Miller J S, Epstein A J, Reiff W M 1988 *Science* **240** 40
- [18] Cao Y, Wang P, Hu Z, Li S, Zhang L, Zhao J 1988 *Synth. Met.* **27** 625
- [19] Iwamura H, Sugawara T, Itoh K, Takui T 1985 *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **125** 251
- [20] Katulevskii Y A, Magrupov M A, Muminov A A 1991 *Phys. Status Solidi A* **127** 223
- [21] Takahashi M, Turek P, Nakazawa Y, Tamura M, Nozawa K, Shiomi D, Ishikawa

- M, Kinoshita M 1991 *Phys. Rev. Lett.* **67** 746
- [22] Mahmood J, Park J, Shin D, Choi H-J, Seo J-M, Yoo J-W, Baek J-B 2018 *Chem* **4** 2357
- [23] Jiang Q, Zhang J, Mao Z, Yao Y, Zhao D, Jia Y, Hu D, Ma Y 2022 *Adv. Mater.* **34** 2108103
- [24] Zhu Z, Zhang D, Xiao T, Fang Y H, Xiao X, Wang X G, Jiang S D, Zhao D 2023 *Angew. Chem. Int. Ed.* **62** e202314900
- [25] Li S, Xu G, Luo Y, Li Z H, Lu Z 2026 *J. Am. Chem. Soc.* **148** 3927
- [26] Fang Z, Liu Z L, Yao K L 1994 *Phys. Rev. B.* **49** 3916
- [27] Fang Z, Liu Z L, Yao K L, Li Z G 1995 *Phys. Rev. B.* **51** 1304
- [28] Fang Z, Liu Z L, Yao K L, Li Z G 1994 *Acta Phys. Sin.* **43** 1866 (in Chinese) [方忠, 刘祖黎, 姚凯伦, 李再光 1994 物理学报 **43** 1866]
- [29] Yoo J W, Edelstein R S, Lincoln D M, Raju N P, Xia C, Pokhodnya K I, Miller J S, Epstein A J 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 247205
- [30] Li B, Zhou M, Lu Y, Kao C-Y, Yoo J-W, Prigodin V N, Epstein A J 2012 *Org. Electron.* **13** 1261
- [31] Wang W Z 2006 *Phys. Rev. B.* **73** 235325
- [32] Wang W Z 2007 *Phys. Rev. B.* **75** 085303
- [33] Wang H, Hu G C, Ren J F 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 127201 (in Chinese) [王辉, 胡贵超, 任俊峰 2011 物理学报. **60** 127201]
- [34] Casares R, Rodriguez-Gonzalez S, Martinez-Pinel A, Marquez I R, Gonzalez M T, Diaz C, Martin F, Cuerva J M, Leary E, Millan A 2024 *J. Am. Chem. Soc.* **146**

- [35] Tahir H, Liu K, Yang Y-F, Baruah K, Savoie B M, Boudouris B W 2025 *Nat. Commun.* **16** 652
- [36] Zhang H, Chen L, Liu X, Sun F, Zhang M, Quintero S M, Zhan Q, Jiang S, Li J, Wang D, Casado J, Hong W, Zheng Y 2024 *Sci. Adv.* **10** eadp7307
- [37] Zhang H, Chen L, Huang Y, Liu X, Moles Quintero S, Hong W, Wang D, Casado J, Zheng Y 2025 *Chem. Sci.* **16** 5099
- [38] Dai D, Zhan Q, Shi T, Liu X, Chen L, Quintero S M, Wang D, Casado J, Zheng Y 2026 *Chem. Sci.*
- [39] Hu G C, Wang H, Ren J F, Xie S J, Timm C 2014 *Org. Electron.* **15** 118
- [40] Miao Y, Qiu S, Zhang G, Ren J, Wang C, Hu G 2018 *Org. Electron.* **55** 133
- [41] Kan H, Miao Y, Qiu S, Zhang G, Ren J, Wang C, Hu G 2020 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22** 15707
- [42] Wang H, Shi H Y, Yuan X J, Zhao J F, Bu H X, Hu G C 2022 *J. Phys. Chem. Lett.* **13** 614
- [43] Li H, Ma H, Li D, Zhang H, Miao Y, Ren J, Timm C, Hu G 2023 *New J. Phys.* **25** 103016
- [44] Xiong B, Wang W Z 2005 *Phys. Rev. B.* **71** 174431
- [45] Wang W Z, Yao K L, Lin H Q 2000 *J. Chem. Phys.* **112** 487
- [46] Wang W Z 2003 *Chin. Phys. Lett.* **20** 2015
- [47] Hu G C, Zuo M Y, Li Y, Ren J F, Xie S J 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104**
- [48] Xie S J, Zhao J Q, Wei J H, Wang S G, Mei L M, Han S H 2000 *Europhys. Lett.*

[49] Hu G C, Guo Y, Wei J H, Xie S J 2007 *Phys. Rev. B.* **75** 165321

[50] Su W P, Schrieffer J R, Heeger A J 1980 *Phys. Rev. B.* **22** 2099

录用稿件，非最终出版稿

Soliton state in organic ferromagnets with spin radicals*

FENG Changxu DU Wenbin MA Han ZHANG Xiaobei REN Junfeng HU Guichao[†]

(School of Physics and Optoelectronics, Shandong Normal University, Jinan 250358, China)

Abstract

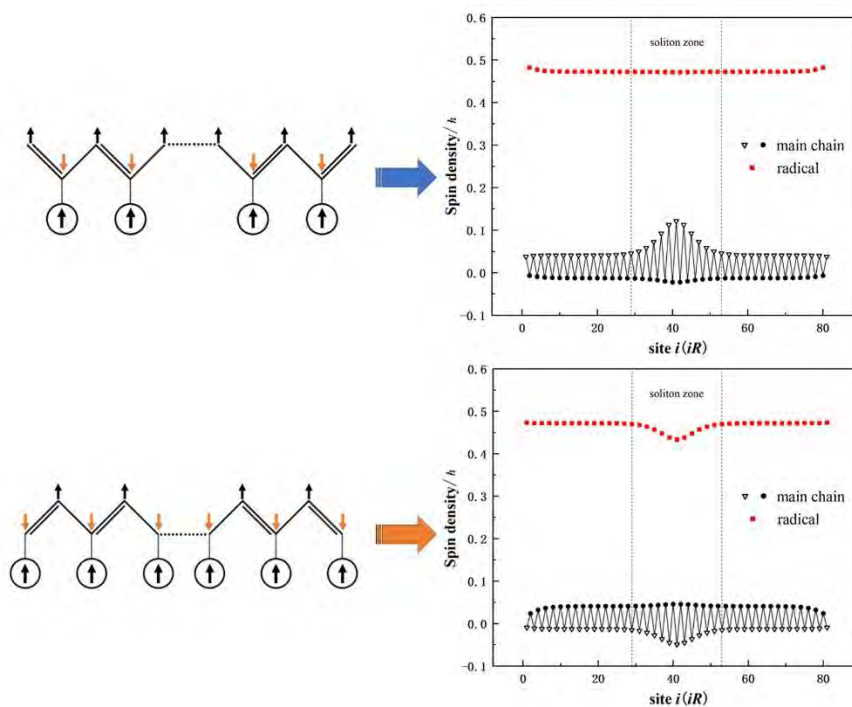
Organic ferromagnets with spin radicals combine the advantages of organic materials and magnetic materials, which are promising in the design of flexible organic spintronic devices. However, the presence of spin radicals makes the charge and spin properties of excitations different from those in normal organic materials. Based on the extended Su–Schrieffer–Heeger model including electron hopping, electron-lattice coupling and electron–electron interactions, we investigate charge and spin properties of solitons in finite quasi-one-dimensional organic ferromagnets with fixed-end boundary condition. The results demonstrate that the energy levels and spin density of the soliton depend on the hanging mode of the radicals on the main chain. When the radicals hang on the even-number sites of the main chain, the soliton state is localized only on odd-number sites of the main chain. Two shallow soliton levels appear in the band gap, and the preferential spin of the soliton is the same as that of the radicals. In contrast, when the radicals hang on the odd-number sites of the main chain, the soliton state distributes in both the main chain and radicals, where four shallow soliton levels emerge in the band gap. The preferential spin of the soliton is opposite to the radical spin. By analyzing the probability density of the soliton state, the mechanism of these phenomena is explained as the different interactions between the soliton state and radicals under different hanging modes of radicals, where the disturbance to the solitons from the antiferromagnetic spin density differs. The effect of different electron–electron interactions for the main chain and radicals are also

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12474212 ,12274264), and the Shandong Provincial Natural Science Foundation (Grant No. ZR2025MS09).

[†] Corresponding author. E-mail: hgc@sdnu.edu.cn

The first author. E-mail: 2024213006@stu.sdnu.edu.cn

discussed, where charge transfer between the main chain and radicals occurs and thus makes the charge density of the soliton nonzero. The work reveals the unique charge and spin properties of soliton excitations in organic magnets, which will be helpful for further design of organic spintronic devices.



Keywords: organic spintronics, organic ferromagnets, radicals, solitons

PACS: 85.75.-d, 71.20.Rv, 75.50.Xx, 05.45.Yv