

掺杂聚乙炔中的孤子振动定域模

解士杰 梅良模 孙国昌

山东大学物理系, 济南 250100

1992年5月28日收到

在 SSH 模型基础上, 本文研究了掺杂聚乙炔链中杂质势对孤子振动模的束缚影响. 不同边界条件下的数值计算发现 Goldstone 模将受到杂质钉扎并出现两个新的定域模 g_1' 和 g_2' . 另外, 还得到了其它已知的定域模 g_2, g_3 和 g_s , 这些定域模随杂质势的敏感程度各有不同, 在所取参数下取得了与实验基本一致的结果.

PACC: 6140K; 6350; 7850

一、引 言

高分子聚合物掺杂后表现出的奇异的电荷-自旋关系使人们提出了孤子、极化子等重要概念. 实验发现, 在聚乙炔中掺入钾, 钠等碱金属元素, 当浓度接近1%时, 电导率开始急剧增加, 但 Pauli 磁化率仍接近于零, 只有当浓度较高时 ($\geq 6\%$), 磁性才表现出来^[1], 这是孤子存在的有力证明. Raman 实验表明, 在掺杂聚乙炔的红外波段观察到三条吸收线 930, 1260 和 1370 cm^{-1} , 而在激光诱导的聚乙炔中观察到两条吸收线 1250 和 1370 cm^{-1} (图

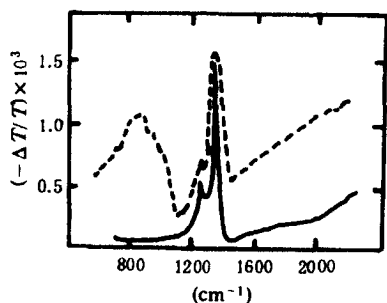


图1 反式聚乙炔中掺杂吸收光谱(·····)与光致吸收光谱(—)

1)^[1]. Mele 和 Rice 首先提出^[2], 由于聚乙炔中电子和晶格原子的相互耦合, 孤子中的晶格会出现一系列的定域振动模, 其中偶宇称模将对应于这些吸收线, 后来的一系列工作解释了 1260 和 1370 cm^{-1} 两条线^[3]. 对于吸收线 900 cm^{-1} , 只在掺杂光吸收中出现, 光致吸收中没有, 因而不是孤子本身的特性, 而是与杂质的存在有关的. Hicks 和 Cohen 等认为^[4,5], 该吸收线对应 Goldstone 模, 由于带电孤子受杂质离子的库仑势束缚, 其频率上移到一有限值. 但指出定

域模的数目不变. 我们认为, 对一维聚乙炔链, 定域掺杂势的存在将使系统势场的有序度降低, 无序度增加, 这会使系统中电子态和声子态的定域, 扩展性发生变化. Harigaya 等人已指出^[6], 掺杂聚乙炔中会出现新的杂质电子定域态. 因此, 本文将在周期性边界和自由端点边界下, 研究各种势强度掺杂聚乙炔中的孤子振动定域模和扩展模, 并对这些模的物理特性进行分析.

二、模型与计算公式

聚乙炔中掺入杂质时,杂质粒子(尤其是尺寸较小的碱金属原子)通常位于链与链之间的空隙内,对聚乙炔的链状结构破坏不大,而杂质粒子的价电子则转移到链内形成传导电子. Harigaya^[6], Phillpot^[7] 等人在 TLM 模型、SSH 模型等基础上计入掺杂离子的格点型(site-impurity)和键型(bond-impurity)等作用形式来描述杂质离子与 π 电子的相互作用,分别研究了掺杂对共轭聚合物的静态结构、电子结构等的影响,取得了一系列进展. 对掺杂聚乙炔的声子动力学过程,本文仍采用一维结构模型. 取哈密顿量为

$$H = H_{SSH} + H_{IMP}, \quad (1)$$

其中 H_{SSH} 为 SSH 哈密顿量^[8]

$$H_{SSH} = - \sum_{n,s} [t_0 - \alpha(u_{n+1} - u_n)] (a_{n+1,s}^+ a_{n,s} + a_{n,s}^+ a_{n+1,s}) + \frac{1}{2} K \sum_n (u_{n+1} - u_n)^2 + \frac{1}{2} M \sum_n \dot{u}_n^2, \quad (2)$$

H_{IMP} 为杂质离子对 π 电子的影响,考虑单个杂质情况

$$H_{IMP} = V_d a_{m,s}^+ a_{m,s}, \quad (3)$$

这里取杂质势为短程 δ 形式. 文献[6]指出,长程与短程不会很大地改变能带结构. 在开链情况下,为使端点稳定,SSH 哈密顿量中还需加如下项^[9]:

$$H' = K' \sum_n^{N-1} (u_{n+1} - u_n), \quad (4)$$

N 为链上(CH)基团数, t_0 为二聚化前聚乙炔链中的电子转移积分, α 为电子-晶格耦合常数, $a_{n,s}^+$ ($a_{n,s}$) 为自旋 s 的电子在格点 n 上的产生(湮没)算符, M 为(CH)基团质量, K 为弹性常数. V_d 为杂质对 π 电子产生的库仑束缚势,这里取 site-impurity^[6], m 为杂质离子相对于链中的位置. 对质量较大的掺杂离子,不考虑其运动.

静态时的格点平衡位置及偏离此平衡位置时的振动矩阵由文献[9]给出 ($\varphi_n = (-1)^n u_n$). 周期性边界条件下,

$$\varphi_n + \varphi_{n+1} = 2(\alpha/R)(-1)^n \left[\sum_{\mu} Z'_{\mu,n} Z'_{\mu,n+1} - \frac{1}{N} \sum_n \sum_{\mu} Z'_{\mu,n} Z'_{\mu,n+1} \right], \quad (5)$$

$$B_{m,n} = K(\delta_{m,n-1} + 2\delta_{m,n} + \delta_{m,n+1}) + 2\alpha^2(-1)^{m+n} \sum_{\nu(\neq\mu)} \sum_{\mu} c_{\mu\nu}^m c_{\mu\nu}^n / (\epsilon_{\mu} - \epsilon_{\nu}), \quad (6)$$

其中 $c_{\mu\nu}^m = Z_{\mu,m}(Z_{\nu,m+1} - Z_{\nu,m-1}) + Z_{\nu,m}(Z_{\mu,m+1} - Z_{\mu,m-1})$.

端点自由边界条件下,

$$\varphi_n + \varphi_{n+1} = (-1)^n (R'/R) + 2(-1)^n (\alpha/R) \sum_{\mu} Z_{\mu,n} Z_{\mu,n+1}, \quad (7)$$

$$B_{m,n} = K[(\delta_{m,n} + \delta_{m,n+1})(1 - \delta_{n,N}) + (\delta_{m,n} + \delta_{m,n-1})(1 - \delta_{n,1})] + 2\alpha^2(-1)^{m+n} \sum_{\nu(\neq\mu)} \sum_{\mu} c_{\mu\nu}^m c_{\mu\nu}^n / (\epsilon_{\mu} - \epsilon_{\nu}), \quad (8)$$

其中 $c_{\mu\nu}^m = (1 - \delta_{m,N})(Z_{\mu,m+1}Z_{\nu,m} + Z_{\mu,m}Z_{\nu,m+1}) - (1 - \delta_{m,1})(Z_{\mu,m}Z_{\nu,m-1} + Z_{\mu,m-1}Z_{\nu,m})$. 而电子本征值和本征态 $(\epsilon_\mu, Z_{\mu,m})$ 分别满足下面的本征方程:

周期性边界条件下,

$$- [t_0 + \alpha(-1)^n(\varphi_n + \varphi_{n+1})]Z_{\mu,n+1} - [t_0 + \alpha(-1)^{n-1}(\varphi_{n-1} + \varphi_n)]Z_{\mu,n-1} + V_d\delta_{m,n}Z_{\mu,n} = \epsilon_\mu Z_{\mu,n}. \quad (9)$$

端点自由边界条件下,

$$- [t_0 + \alpha(-1)^n(\varphi_n + \varphi_{n+1})](1 - \delta_{n,N})Z_{\mu,n+1} - [t_0 + \alpha(-1)^{n-1}(\varphi_{n-1} + \varphi_n)](1 - \delta_{n,1})Z_{\mu,n-1} + V_d\delta_{m,n}Z_{\mu,n} = \epsilon_\mu Z_{\mu,n} \quad (10)$$

$$\text{其中 } \delta_{m,n} = \begin{cases} 1 & m = n; \\ 0 & m \neq n. \end{cases}$$

在 $N=81, 101$ 等不同长度的链上任意掺杂一个杂质粒子, 这时链中形成一带电孤子. 对于施主粒子 ($V_d < 0$), 孤子带负电; 对于受主粒子 ($V_d > 0$), 孤子带正电. 孤子两端的键交错处于不同的相, 每个格点的静态位置由平衡条件和本征方程迭代求得, 然后对角化矩阵(6)或(8)式, 得到所有振动模.

取聚乙炔参数 $t_0 = 2.5 \text{ eV}$, $\alpha = 4.2 \text{ eV/nm}$, $K = 18.70 \text{ eV/nm}^2$, 得到 $k=0$ 时的光子频率 $\omega_0 \approx 1400 \text{ cm}^{-1}$, 对不同的杂质势强度, 数值计算得到了系统的稳定状态和振动模式. 在端点自由边界条件下, 形成孤子的最稳定状态为杂质离子处于链中心, 而周期边界条件下, 杂质离子可处于链中任意格点位置. 这种开链边界所造成的格点平移对称性破缺在链较长的情况下对系统的定态和动力学过程所产生的影响不会太大. 图2显示系统的各种静态特征. 由于掺杂离子的库仑束缚, 孤子宽度变窄, 定域性加强. 电子—空穴对称性被破坏, 同时价带底出现浅能级(对正电孤子, 浅能级出现在导带顶), 对应新的电子定域态. 端点自由的开链情况下, 端点附近的格点明显偏离其二聚化位置, 这是边界条件造成的.

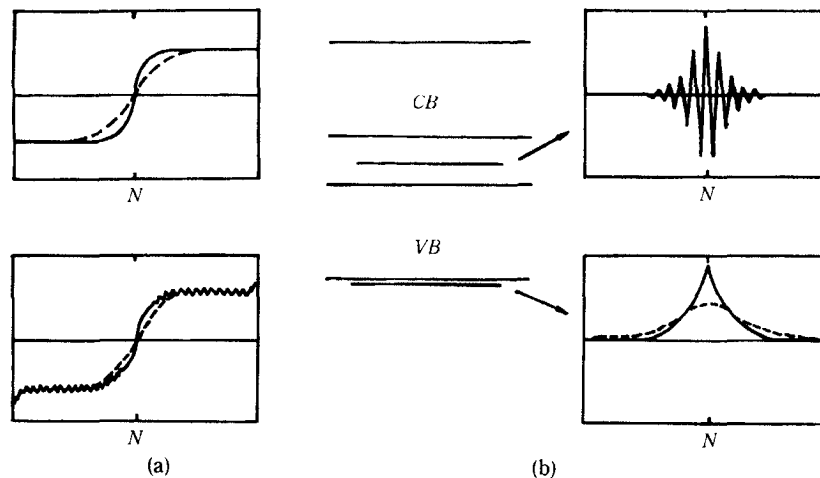


图2 掺杂反式聚乙炔链的静态特性 ($V_d=0$, 虚线; $V_d=-0.4t_0$, 实线)

(a) 为闭环和开链情况下的静态格点位形; (b) 为能带结构及定域电子态

聚乙炔链掺杂前后,孤子振动定域模的数目和频率都发生了很大变化.从表1给出的计算结果看出,不考虑杂质势($V_d=0$)时,孤子振动定域模共有5个: g_1 即为 Goldstone 模,频率为零; g_3, g_5 为另外两个偶宇称模,频率处于红外区.这正是图1给出的激光诱导实验结果.当计入杂质势($V_d \neq 0$)时,定域模出现了新的变化.首先,Goldstone 定理被破坏, g_1 模受到钉扎,频率上升为有限值,同时伴随出现一新的偶宇称模 g'_1 ,该模的定域强度与 V_d 有关.对于 $V_d = -0.4t_0$,算得频率 $\omega_1 \approx 930 \text{ cm}^{-1}$, $\omega'_1 \approx 943 \text{ cm}^{-1}$,与实验值基本符合.从图1中看出, $\sim 930 \text{ cm}^{-1}$ 处的吸收线很强烈,线宽很大,因此有可能包含两个相距很近的吸收峰.其次, g_3, g_5 的频率只是随 V_d 的变化而略有改变,很不敏感,说明这两个模是孤子的固有特征,通过比较激光诱导和掺杂诱导所产生的吸收峰位置也可证实这一点(参见图1).最后,伴随 g_2 模也出现一新的定域模 g'_2 ,而弱定域模 g_4 在杂质势的影响下变成了扩展的,不过这些模都是奇宇称的,没有红外活性, Raman 谱中观察不到.

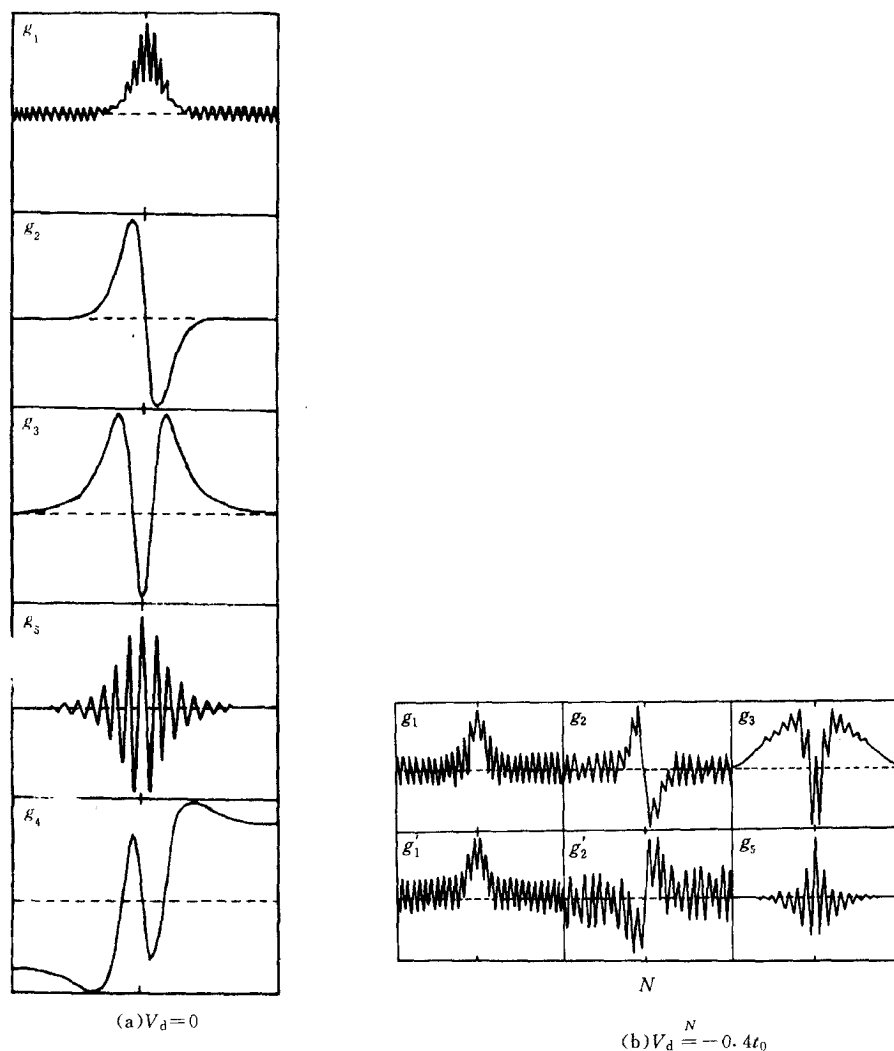


图3 闭环情况下的孤子振动定域模

表1 掺杂聚乙炔中孤子振动定域模的特性

模	宇称	频 率 (cm^{-1})						实验值
		$V_d=0$		$V_d=-0.2t_0$		$V_d=-0.4t_0$		
		闭环	开链	闭环	开链	闭环	开链	
g_1	偶	0	~ 0	662	655	930	923	~ 930
g_1'	偶	—	—	679	679	943	946	
g_2	奇	1123	1127	1154	1162	1193	1214	—
g_2'	奇	—	—	1163	1170	1209	1228	
g_3	偶	1295	1300	1324	1330	1347	1354	1370
g_4	偶	1344	1343	1341	1341	1335	1334	1260
g_4	奇	1348	—	—	—	—	—	—

三、分析与结论

聚乙炔链中,掺杂离子所产生的局域势破坏了孤子的格点平移对称性,系统的有序度降低,电子和声子定域态的数目和强度发生改变是可以想象的. 对于一包含 N 个(CH)基团的聚乙炔链,周期性结构下,体系中的电子态和声子模均为扩展的,而当链中出现一孤子时(此时 N 为奇数),周期性结构破坏,体系中出现 $(N-1)/2$ 个扩展的价带电子态, $(N-1)/2$ 个扩展的导带电子态,带隙中央出现定域的孤子电子态. 声子模式中也将出现5个定域振动模. 计算发现,其中4个定域模(g_1, g_2, g_3, g_4)来自光频支, g_4 是光频支中频率最低的振动模,定域性较弱,且与电子—晶格耦合强度及边界条件有关. 对于 g_5 模,它的二分之一来自于声频支,二分之一来自于光频支,其频率也正好落入光频与声频的能隙中央, $\omega_5 = \frac{1}{2}[\omega_0(\pi/2) + \omega_\infty(\pi/2)]$. 当计入杂质势后,价带底的电子态出现定域性的同时,声子模式中也出现了新的定域模 g'_1 和 g'_2 , 它们都来自声频支. 在 $V_d = -0.2t_0, -0.4t_0$ 时的计算发现,杂质势对能量较高的光频支振动模影响较小,只是 g_4 模此时变成了扩展的,而对能量较低的声频支振动模影响较大, g_1, g_2 模的频率都将发生移动,但仍落入声频支内,在其频率附近出现新的声频定域模式 g'_1 和 g'_2 , 同时声频支中少了两个扩展模,这些新模式的出现是杂质局域势场与原来的孤子晶格势场相互耦合,共同作用的结果. V_d 越大, g'_1, g'_2 的定域性越强, V_d 越小, g'_1, g'_2 的定域性越弱. 当 $V_d \rightarrow 0$ 时, g'_1, g'_2 也将趋向于原来的声频支扩展模. 图3给出掺杂前后,孤子振动定域模的振幅图. 可见计入掺杂势后,原来的5个振动模定域性减弱,并出现新的与杂质有关的定域模 g'_1 和 g'_2 , 前者是偶宇称,后者是奇宇称,两种边界条件下给出了类似的结果. 改变链长时,除弱定域模 g_4 外,其它定域模不发生变化.

衷心感谢孙鑫教授的指导.

- [1] A. J. Heeger, S. Kivelson, J. R. Schrieffer and W. P. Su, *Rev. Mod. Phys.*, **60**(1988), 78.
- [2] E. J. Mele and M. J. Rice, *Phys. Rev.* **B23**(1981), 5397.
- [3] X. Sun, C. Wu and X. Shen, *Sol. Stat. Commun.*, **56**(1985), 1039.
- [4] J. C. Hicks and J. T. Gammel, *Phys. Rev.*, **B37**(1988-I), 6315.
- [5] R. J. Cohen and A. J. Glick, *Phys. Rev.*, **B36**(1987-I), 2907.
- [6] K. Harigaya, Y. Wada and K. Fesser, *Phys. Rev. Lett.*, **63**(1989), 2401; *Phys. Rev.*, **B42**(1990), 1268; 1270; 11303; *Phys. Rev.*, **B44**(1991), 7835.
- [7] S. R. Phillpot, D. Baeriswyl, A. R. Bishop and P. S. Lomdahl, *Phys. Rev.*, **B15**(1987), 7533.
- [8] W. P. Su, J. R. Schrieffer and A. J. Heeger, *Phys. Rev. Lett.*, **42**(1979), 1698; *Phys. Rev.*, **B22**(1980), 2099.
- [9] 解士杰、李仲益、孙鑫, *物理学报*, **36**(1987), 1141.

THE IRAY MODES AROUND CHARGED-SOLITON IN DOPED POLYACETYLENE

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

Department of Physics, Shandong University, Jinan, 250100

(Received 28 May 1992)

ABSTRACT

With a local potential of site-impurity in the frame work of the SSH model, the Coulomb effect of the dopant ions on the vibrational modes around the charged-soliton in doped polyacetylene has been studied. The calculated results showed that the Goldstone theorem will be destroyed and the translation mode g_1 will be pinned by the dopant potential. At the same time, a new even-parity mode g'_1 has been found. The appearance of g_1 and g'_1 interpret well the broad peak at 930 cm^{-1} . In addition, other localized modes have also been discussed.

PACC: 6140K; 6350; 7850