

Na 掺杂反式聚乙炔中的孤子晶格的能谱与电子束缚态*

安 忠 李占杰 姚凯伦

(华中理工大学物理系,激光技术国家重点实验室,武汉 430074)

(1993 年 7 月 16 日收到)

从离散的 SSH 模型出发,考虑了链内的电子相互作用,以及由杂质和周围链上的荷电孤子产生的库仑势的影响,探讨了各种掺杂浓度的反式聚乙炔中孤子晶格的能谱与电子束缚态。计算结果表明:在孤子晶格的能谱中,在价带底有两条定域能级,在导带顶存在着多个电子束缚态,随掺杂浓度的升高,束缚态的局域性减弱,禁带中的孤子能级形成孤子能带。当掺杂浓度高达 16.67% 时,所有的电子束缚态都消失,转变为扩展态。孤子晶格的禁带宽度随着掺杂浓度的增加而增大,最高占据态与导带底之间的能隙则随之逐渐减小。孤子能带底与价带顶之间的能隙在临界浓度附近有一极大值。还讨论了电子-电子相互作用对孤子晶格能谱的影响。

PACC: 7320H; 7280L

1 引 言

自从 SSH 模型^[1]和 TLM 模型^[2]问世以来,人们对轻掺杂聚乙炔作了大量的理论计算与实验研究,在轻掺杂聚乙炔的导电机理、光吸收机理等方面都已得到了满意的答案^[3]。但是,对重掺杂聚乙炔,还有许多问题没有解决。近年来,对重掺杂聚乙炔的金属相变机制的探讨倍受重视。在轻掺杂聚乙炔中,由于掺杂浓度低,孤子之间的距离远远大于孤子的宽度,同一链上孤子间的相互作用可忽略,所以对聚乙炔的研究大都是基于单个孤子进行的。从 TLM 模型出发,可得到一个位于能隙中央的孤子电子束缚态——孤子能级(midgap)^[4]。从离散的 SSH 模型出发,除了能隙中的孤子能级外,在能带边缘还存在几条浅离散能级^[5-7]。随着掺杂浓度的提高,孤子之间的距离逐渐缩小,此时孤子之间的相互作用不能再被忽略。孤子与反孤子周期性交替排列构成聚乙炔的另一种激发态——孤子晶格。实验和理论研究表明,这种激发态可能保持到聚乙炔的“金属”区域^[8-10]。因此研究孤子晶格的能谱及其电子态对探讨重掺杂的聚乙炔的性质有着重要意义。本文从分立的 SSH 模型出发,计算了各种掺杂浓度的聚乙炔中孤子晶格的能谱及电子束缚态。

* 国家自然科学基金资助的课题。

2 模型哈密顿量

本文所采用的哈密顿量为

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

式中 H_{SSH} 为 SSH 模型的哈密顿量,

$$H_{SSH} = - \sum_{n,s} [t_0 - \alpha(u_{n+1} - u_n)](C_{n+1,s}^\dagger C_{n,s} + H.c.) \\ + \frac{k}{2} \sum_n (u_{n+1} - u_n)^2 + \frac{M}{2} \sum_n u_n^2, \quad (2)$$

t_0 表示无电子晶格作用时最近邻电子的跃迁; α 为相应的电子晶格耦合序参量; u_n 为原子集团的位移; $C_{n,s}^\dagger, C_{n,s}$ 分别为一个自旋为 s 的电子在第 n 位置上的产生和湮没算符; k 为原子集团间弹性力常数; M 为集团质量.

H_{e-e} 为电子-电子相互作用项 (Hubbard 模型),

$$H_{e-e} = \frac{1}{2} U \sum_{n,s} C_{n,s}^\dagger C_{n,s} C_{n,-s}^\dagger C_{n,-s}, \quad (3)$$

U 为电子间相互作用常数. 计算中取为 $0 < U < 4.0 \text{ eV}$.

$$H_c = \sum_n (V_n^{\text{imp}} + V_n^{\text{sol}}) C_{n,s}^\dagger C_{n,s}, \quad (4)$$

V_n^{imp} 和 V_n^{sol} 分别为杂质以及周围链上的荷电孤子在第 n 个格点上产生的库仑势^[8,9],

$$V_n^{\text{imp}} = -e^2 \sum_{n'} \frac{1 - \nu_{nn'}(1 - \exp(-\gamma|n - n'|a))}{\epsilon_\perp[(n - n')^2 a^2 + (\epsilon_\parallel/\epsilon_\perp)d_1^2]^{1/2}}, \quad (5)$$

$$V_n^{\text{sol}} = e^2 \sum_{n''} \frac{1 - \nu_{nn''}(1 - \exp(-\gamma|n - n''|a))}{\epsilon_\perp[(n - n'')^2 a^2 + (\epsilon_\parallel/\epsilon_\perp)d_2^2]^{1/2}}, \quad (6)$$

$a = 0.1222 \text{ nm}$ 为碳原子之间的平均距离, $d_1 = 0.24 \text{ nm}$ 为杂质到聚乙炔链的垂直距离, $d_2 = \sqrt{3}d_1$ 为两条相邻链之间的垂直距离. n', n'' 分别为杂质和邻近链上孤子中心的坐标. $\epsilon_\perp$ 和 $\epsilon_\parallel$ 为介电常数. 取 $\gamma = 3.73 \text{ nm}^{-1}$, $\epsilon_\perp = 11.5$, $\epsilon_\parallel = 2.5$, $\nu_{nn'} = \min(|n - n'|/l_s, 1)$, l_s 为杂质链上相邻 Na 离子之间的距离. 静态孤子晶格的数值解由下面一组方程决定:

$$\epsilon_i^s \phi_i^s(n) = -[t_0 - \alpha(u_{n+1} - u_n)]\phi_i^s(n+1) - [t_0 - \alpha(u_n - u_{n-1})]\phi_i^s(n-1) \\ + (V_n^{\text{imp}} + V_n^{\text{sol}} + U\chi_{n,s})\phi_i^s(n),$$

$$\chi_{n,s} = \sum_{i(\text{occ})} \phi_i^{-s}(n)\phi_i^{-s}(n),$$

$$u_{n+1} - u_n = -2\alpha/k \left[\sum_{i,s(\text{occ})} \phi_i^s(n)\phi_i^s(n+1) - \frac{1}{N} \sum_{i,s(\text{occ})} \sum_n \phi_i^s(n)\phi_i^s(n+1) \right], \quad (7)$$

指标 $i(\text{occ})$ 表示求和对占据态进行. 其中 ϕ_i^s 表示电子波函数, s 为电子态的标记, ϵ_i^s 为本征能量.

3 结果与讨论

在计算中,取一个包含 120 个碳原子的环,SSH 哈密顿中的各参数: $k = 2.100 \text{ eV} \cdot \text{nm}^{-2}$, $t_0 = 2.5 \text{ eV}$, $\alpha = 41.6 \text{ eV} \cdot \text{nm}^{-1}$, 计算精度为 10^{-5} . 我们计算了掺杂浓度从 1.67% 到 16.67% 的聚乙炔中孤子晶格的能谱——根据 $y = N_i/N$ 可知^[16,17], 其掺杂浓度分别对应于链中的孤子个数为 2 个到 20 个. 通过解自洽方程组(7), 可得到孤子晶格的静态位形分布、电子能谱及电子态. 图 1 中给出一条链上含有 1 个、2 个 (浓度为 1.67%) 和 10 个 (浓度为 8.33%) 孤子时的电子能谱图. 图 2 绘出掺杂浓度为 6.67% ($N_i = 8$) 时孤子晶格的位形图.

在低掺杂时,孤子之间的距离较远,可以认为正-反孤子之间是相互独立的,没有相互作用,这样即可得到如图 1(a) 所示的孤子能谱: 在禁带中有一条孤子能级 (midgap), 在导带 (cb) 及价带 (vb) 的边缘存在几条浅能级. 图 1(b) 绘出掺杂浓度为 1.67% ($N_i = 2$) 的电子能谱: 禁带中仍然存在着两个深的定域能级,即孤子能级,这与单个孤子的能谱相似,但在带边存在多条浅能级,价带底 4 条,价带顶 1 条,导带底 2 条,导带顶 10 条. 应该指出的是: 两条孤子能级偏离了禁带中央而靠近了价带顶,这是由于杂质势以及周围链上荷电孤子作用的结果. 随着浓度的增加,孤子之间的距离越来越远,它们之间的相互作用不能再被忽略. 当浓度大于 3.33%, 禁带 (sb) 中的孤子能级不再是离散的

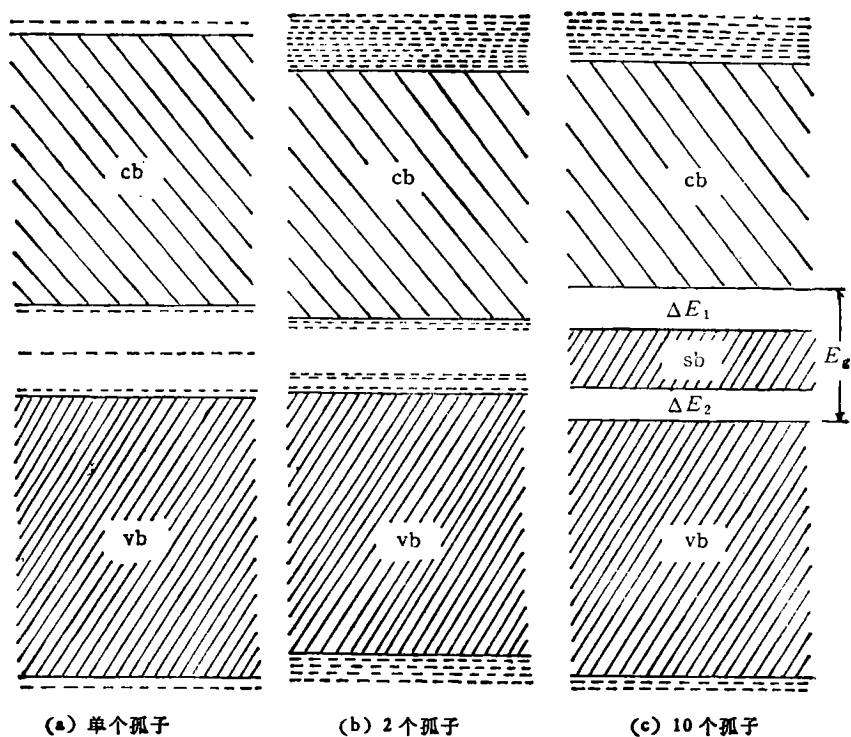


图 1 单个孤子与孤子晶格能谱的比较

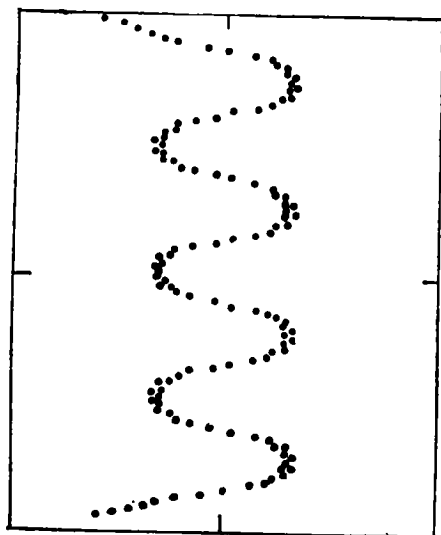


图2 掺杂浓度为6.67%时孤子晶格的位形图

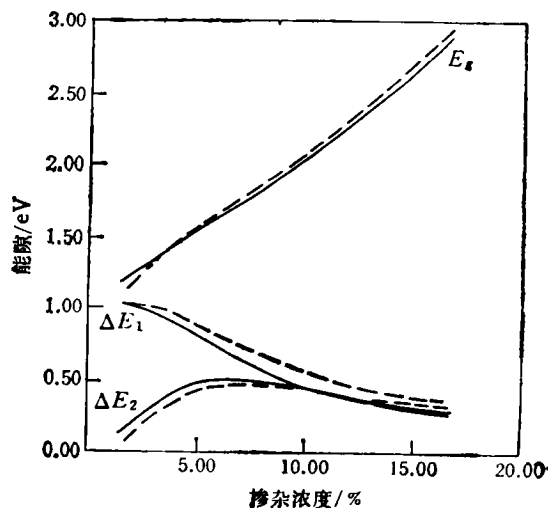


图3 禁带宽度 (E_g)、能隙 ΔE_1 和能隙 ΔE_2 随掺杂浓度的变化 实线为考虑电子相互作用；虚线为不考虑电子相互作用

定域能级,而形成了孤子能带。此时导带底和价带顶的束缚态也消失了,但价带底仍有两条定域能级,导带顶还存在7条定域能级。这些电子束缚态的局域性随着浓度的升高而减弱,当掺杂浓度高达10%时,导带顶只剩下两条定域能级,不过,价带底的两条离散能级仍然存在。

图3给出在考虑电子相互作用 ($U = 1.25 \text{ eV}$) 和忽略电子相互作用的两种情况下,孤子晶格的禁带宽度 (E_g)、孤子能带顶与导带底之间的能隙 (ΔE_1) 以及孤子能带底与价带顶之间的能隙 (ΔE_2) 分别随掺杂浓度的变化。图3表明: 禁带宽度 (E_g) 随浓度的增加而增大,而能隙 ΔE_1 则随浓度的增大而减小。值得注意的是: 能隙 ΔE_2 随浓度的变化有一极大值,极值处于掺杂浓度为6.67%的位置,这正好是聚乙炔发生相变的临界浓度附近。图3还显示: 当浓度小于3.33%时,电子相互作用使得孤子晶格的禁带宽度增大,而浓度大于3.33%时,电子相互作用使禁带宽度减小,同时也降低了最高占据态与导带底之间的能隙 (ΔE_1)。我们发现 U 的增大,仅仅使上面各量的偏离程度变大,但是其变化趋势不变。电子-电子相互作用对局域能级的个数也没有影响。

4 结 论

在孤子晶格的能谱中,禁带中的孤子能级形成孤子能带,在能带边缘存在多个电子束缚能级,其局域性随掺杂浓度的升高而减弱。孤子能谱的禁带宽度随浓度的增加而增大,孤子能带顶与导带底之间的能隙随之减小。同时,孤子能带与价带之间的能隙在临界浓度附近达到极大值。

- [1] W.P. Su, J.R. Schrieffer and A.J. Heeger, *Phys. Rev.*, **B22** (1980), 2099.
- [2] H. Takayama, Y.R. Lin-liu and K. Marki, *Phys. Rev.*, **B21**(1980), 2388.

- [3] A.J. Heeger, S.Kivelson, J.R. Schrieffer and W.P. Su, *Rev.Mod. Phys.*, **60**(1988), 781.
- [4] H. Ito., A. Terai, Y.Ono and Y. Wada, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **53**(1984), 3519.
- [5] R. Fu, Z. Shuai, J. Lin, X. Sun and J.C. Hicks, *Phys. Rev.*, **B38**(1988), 6298.
- [6] 姚凯伦、李占杰、邢彪, *物理学报*, **41**(1992), 87.
- [7] Z.J. Li, Biao Xing and K.L. Yao, *Phys. Rev.*, **B44**(1991), 5029.
- [8] S.Stafstrom, *Phys. Rev.*, **B43**(1991), 9158.
- [9] E.M. Conwell, H.A. Mizes and S. Jeyadev, *Phys. Rev.*, **B40**(1989), 1630.
- [10] Y.H. Kim and A.J. Heeger, *Phys. Rev.*, **B40**(1989), 8393.

ENERGY SPECTRA AND LOCALIZED ELECTRON STATES OF SOLITON LATTICE IN Na-DOPED TRANS (CH)_x

AN ZHONG LI ZHAN-JIE YAO KAI-LUN

(National Laboratory of Laser Technology, Wuhan 430074

Department of Physics, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074)

(Received 16 July 1993)

ABSTRACT

Starting from the extensional discrete model SSH Hamiltonian containing an external Coulomb potential arising from interchain charged solitons and the counterions, the intrachain electron-electron interaction, the energy spectra and electron states of soliton lattice have been studied in trans-polyacetylene. The results show that: two bound states have been found at the bottom of valence band and several other states at the top of conduction band. With the increasing of the dopant concentration, the localization of bound states are weakened and the discrete soliton energy levels in the forbidden band move into the soliton band. When the dopant concentration is up to 16.67%, all the discrete electron states of soliton lattice disappear and become extended ones. It is found that the forbidden band width increases and the gap (between the top of the soliton band and the bottom of conduction band) narrows with the doping level increasing. Furthermore, the gap (from the bottom of the soliton band to the top of valence band) has a maximum at the critical doping level. Finally, the effect of e-e interaction on the energy spectra of soliton lattice is discussed.

PACC: 7320H; 7280L