

# 掺杂聚乙炔中的电荷转移与孤子、 极化子等非线性元激发

解士杰 韩吉胜 姚 涛

(山东大学物理系, 济南 250100)

(1994年6月22日收到)

导电聚合物中的 $\pi$ 电子可以通过掺杂离子的桥梁作用及链间耦合作用在链与链之间转移。在给定掺杂离子浓度下,研究了聚乙炔链的基态,孤子,极化子等非线性激发态与链上净电荷之间的关系。指出了 Peierls 电子-声子相互作用、掺杂离子与 $\pi$ 电子的库仑相互作用等对体系的不同影响。

PACC: 8120S; 7138

## 1 引 言

高分子材料掺杂后,其电学、磁学等特性发生的一系列显著变化表明了掺杂离子的重要性。对聚乙炔进行掺杂时,掺杂离子将进入分子链之间的空隙内,同时电子发生转移,从掺杂离子转移到分子链上形成 $\pi$ 电子(施主),或者从链上转移到掺杂离子上形成束缚电子(受主)。实验发现,在垂直分子链的方向上,掺杂离子由多条聚乙炔链包围着,可形成有规则的结构<sup>[1,2]</sup>。但在沿分子链方向上还没有足够的实验数据,故理论上提出了均匀掺杂和无序掺杂两种模型来研究掺杂离子对聚乙炔分子链的静态、动态影响。在这一系列研究中,人们普遍认识到掺杂离子与分子链上 $\pi$ 电子相互作用的重要性,如掺杂离子势将对孤子、极化子等有较强的钉扎作用,在价带底端出现新的电子定域能级<sup>[3-5]</sup>,晶格振动模式中出现新的定域态<sup>[6]</sup>等。由于研究中只考虑了单一的聚合物链,普遍设定链上净电荷数与链周围掺杂离子数(即对该链有影响的有效掺杂离子数)是相等的,这种匹配现象有可能混淆掺杂离子对聚乙炔所带来的两种影响: 1) 电荷的转移改变了链上的 Peierls 电子-声子相互作用; 2) 掺杂离子势对 $\pi$ 电子的库仑作用。实际上,在具体材料中,每条聚乙炔链的长度都是有限的,且链与链之间存在一定的弱耦合作用, $\pi$ 电子可以在分子链之间转移。当考虑到掺杂离子的桥梁作用后,这种电荷转移的可能性更大,因此每条分子链上的净电荷数与周围掺杂离子的数目不是一一对应的。考虑到这种空间效应,在研究掺杂离子对聚乙炔链的结构、能谱的影响时,应引进两种浓度: 1) 掺杂离子浓度  $y_d$ , 即对所研究的分子链有影响的有效离子数与该链原子数之比,它决定掺杂离子产生的静电势场; 2) 净电荷浓度  $y_e$ , 即所研究的分子链上净电荷数与该链原子数之比,它决定分子链上因掺杂而导致的电-声子相互作用强度的变化。对整个样品材料而言,平均掺杂离

子浓度应等于平均净电荷浓度(单价掺杂),但就某一条链而言,尤其在低掺杂浓度下,可以存在  $y_e \neq y_d$ , 为了更清楚地了解上述两种相互作用对聚合物链的晶格结构、电子能谱等所产生的不同影响,本文将就单价掺杂聚乙炔链,在给定掺杂浓度  $y_d$  下,对不同净电荷浓度  $y_e$  的情况进行研究。

## 2 模型与公式

设一聚乙炔链周围有  $N_d$  个有效掺杂离子,与链之间的平均距离为  $d_m$ , 离子浓度  $y_d = N_d/N$ , 其中  $N$  为链上 CH 基团数。在紧束缚近似下,整个体系哈密顿量为

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

其中第一项为 SSH 哈密顿量<sup>[7]</sup>,

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

式中  $t_0$  为格点位置  $U_n = 0$  时的电子转移积分,  $\alpha$  为电子-声子耦合常数,  $c_{n,s}^\dagger(c_{n,s})$  代表自旋  $s$  的电子在格点  $n$  上的产生(湮没)算符,  $K$  代表最近邻格点的弹性常数。

(1) 式等号右端第二项代表掺杂离子的影响,它对链上  $\pi$  电子的作用表现为两种形式,即格点型 (Site-impurity)<sup>[4,5]</sup>,

$$H_{IMP} = \sum_{n,s} V_n c_{n,s}^\dagger c_{n,s}, \quad (3)$$

和键型 (Bond-impurity)<sup>[4,5]</sup>,

$$H_{IMP} = - \sum_m^{N_d} W (c_{m+1,s}^\dagger c_{m,s} + c_{m,s}^\dagger c_{m+1,s}), \quad (4)$$

式中  $W$  表示位于第  $m$  与第  $m+1$  之间的掺杂离子对  $\pi$  电子所产生的转移积分,  $\sum$  表示对  $N_d$  个掺杂离子所产生的影响求和,  $V_n$  为掺杂离子与链上  $\pi$  电子静电库仑相互作用,这里取长程屏蔽库仑形式<sup>[6]</sup>,

$$V_n = \sum_m^{N_d} \frac{\pm z e^2}{\epsilon_\perp [(\pi - m)^2 a^2 + (\epsilon_\parallel / \epsilon_\perp) d_m^2]^{1/2}} e^{-\beta |\pi - m|}, \quad (5)$$

其中  $\epsilon_\parallel, \epsilon_\perp$  分别为材料中平行和垂直聚乙炔链方向的介电常数,  $d_m$  代表位置  $m$  处的掺杂离子到链的垂直距离,  $\beta$  为相互作用势屏蔽因子,  $z$  为掺杂离子价电荷数,  $a$  为二聚化前的晶格常数。对施主掺杂,  $V_n < 0$ ; 对受主掺杂,  $V_n > 0$ 。本文没有计入链间耦合效应,最近 Blackman<sup>[8]</sup> 和 Mizes<sup>[9]</sup> 等分别指出,链间耦合对一维系统中元激发的稳定性有重要影响,但当耦合强度较弱时,一维模型仍是导电聚合物系统较好的近似。

假设格点相对于其静态平衡位置有一小的偏离  $\delta\phi_n$ , 通过微扰论手段,可求得链上格点的静态平衡条件为  $(\phi_n = (-1)^n a U_n / t_0)$ ,

$$\phi_n + \phi_{n+1} = (-1)^n \pi \lambda \left[ \sum_{\mu,s} Z_{\mu,n,s} Z_{\mu,n+1,s} - \frac{1}{N} \sum_{\mu,s} Z_{\mu,n,s} Z_{\mu,n+1,s} \right], \quad (6)$$

式中  $Z_{\mu,n,s}$  表示本征值  $\epsilon_\mu$  的电子本征态, 满足如下本征方程(格点型):

$$-[1 + (-1)^s(\phi_n + \phi_{n+1})]Z_{\mu,n+1,s} - [1 + (-1)^{s-1}(\phi_{n-1} + \phi_n)]Z_{\mu,n-1,s} + V_n Z_{\mu,n,s} = \epsilon_\mu Z_{\mu,n,s}; \quad (7)$$

(键型):

$$-[1 + (-1)^s(\phi_n + \phi_{n+1}) + W\delta_{s,m}]Z_{\mu,n+1,s} - [1 + (-1)^{s-1}(\phi_{n-1} + \phi_n) + W\delta_{s-1,m}]Z_{\mu,n-1,s} = \epsilon_\mu Z_{\mu,n,s}; \quad (8)$$

$\Sigma'$  表示对占据能级求和,  $\delta_{i,j}$  为 Kroniker Delta 函数,

$$\delta_{i,j} = \begin{cases} 1 & i = j; \\ 0 & i \neq j. \end{cases} \quad (9)$$

上述推导中对晶格和电子态分别采用了周期性边界条件,

$$\mu_{n+N} = \mu_n, \quad Z_{\mu,n+N,s} = Z_{\mu,n,s}, \quad (10)$$

且能量以  $t_0$  为单位.

在给定的格点型(键型)掺杂聚乙炔链中, 联立求解(6),(7)式(或(6),(8)式), 可求得掺杂聚乙炔链的静态结构、电子能谱、系统总能量等, 它们将决定于链上净电荷浓度  $y_e$  及掺杂离子浓度  $y_d$ .

### 3 计算与分析

本文对格点型单价掺杂聚乙炔进行了定量计算, 掺杂离子沿链的方向均匀分布, 所取参数为<sup>[6]</sup>  $t_0 = 2.5 \text{ eV}$ ,  $\alpha = 41 \text{ eV} \cdot \text{nm}^{-1}$ ,  $K = 1870 \text{ eV} \cdot \text{nm}^{-2}$ , 对应  $\lambda = 2\alpha^2/\pi K t_0 = 0.24$ ;  $e_{\parallel} = 11.5$ ,  $e_{\perp} = 2.5$ ,  $d = 0.20 \text{ nm}$ ,  $a = 0.122 \text{ nm}$ ,  $\beta = 0.5$ ,  $e^2 = 14.3 \text{ eV} \cdot \text{nm}$ . 计算在  $N = 100$  的分子链上进行, 取掺杂离子数分别为  $N_d = 4, 10, 20$ , 对应掺杂离子浓度  $y_d = 4\%, 10\%, 20\%$ , 链上净电荷浓度  $y_e$ . 则在  $0 - y_d$  范围内变化.

计算结果表明, 聚乙炔材料进行掺杂后, 电荷转移将会在聚乙炔链上激发起带电孤子或极化子, 元激发浓度完全决定于链上净电荷浓度  $y_e$ , 与链周围的掺杂离子势场或离子数 ( $y_d$ ) 无关. 图 1 画出了不同掺杂电荷浓度  $y_e$  下聚乙炔链的静态格点位形, 图 1 最下方为掺杂离子在该链上所产生的静电库仑势 ( $y_d = 4/100$ ). 可以看出, 当聚乙炔链为中时, 掺杂离子的钉扎势只是对二聚化的均匀结构产生微小的破坏, 并不会激发起孤子或子元激发. 当链上带一个净电荷时, 一个带电极化子将被激发起来; 当链上带两个净电荷时, 最低激发态是一对孤子、反孤子; 当链上带三个净电荷时, 最低激发态是一个极化孤子、反孤子; 以次类推. 当  $y_e = y_d$  时, 链上激发起来的孤子和极化子总数与掺杂离子数目完全相等, 这种匹配情况是目前人们研究中普遍设定的. 这些被激发元全部局域在掺杂离子附近.

的计算发现, 当掺杂离子势一定时, 体系的带宽基本上保持一常数  $\Delta =$  宽度却随净电荷浓度  $y_e$  发生很大变化. 若定义禁带  $E_g$  为最低空能级之差, 则  $E_g$  随电荷浓度  $y_e$  的变化如图 2 所示. 当  $y_e \neq y_d$  时, 禁带宽度(或元激发浓度)决定, 与周围掺杂离子数 ( $y_d$ ) 无关. 一

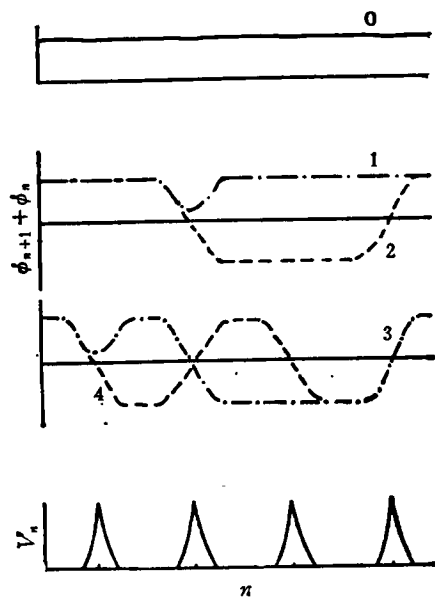


图1 聚乙炔链晶格位形和掺杂离子静电场分布 链内净电荷数分别为0(基态), 1(一个极化子), 2(孤子-反孤子), 3(一个极化子和一对孤子), 4(两对孤子)

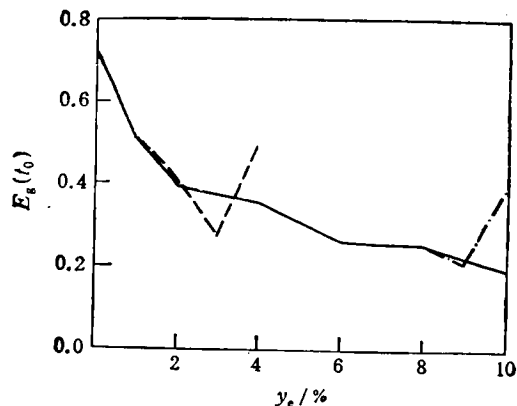


图2 带隙随链内净电荷浓度的变化规律  
——为  $y_d = 20/100$ ; ---为  $y_d = 10/100$ ; ...为  $y_d = 100$ ; -·-·-为  $y_d = 4/100$

且  $y_e = y_d$ , 即链内净电荷数与周围掺杂离子数相等时, 禁带出现极大值, 这是每个掺杂离子均钉扎一个元激发的特殊情况。通过对能级结构和电子态的分析发现, 本文的禁带实际上对应从孤子或极化子最高占据能级到导带底的跃迁。实验发现该跃迁对应一很宽的光吸收谱<sup>[10]</sup>。上述计算结果解释了这一现象, 即在实际的掺杂聚乙炔中, 各链上的净电荷浓度  $y_e$  不是完全相等的, 不同的  $y_e$  对应不同的禁带跃迁, 由此产生了较宽的吸收光谱。

定态状况下, 掺杂电荷如何转移将由系统能量最低来决定。设一系列掺杂离子由  $A, B$  两列与其平行的聚乙炔链组成, 掺杂离子到两链的平均距离均为  $d$ , 掺杂离子浓度为  $y_d = 10\%$ , 计算得到的整个系统能量随其中一链的净电荷浓度的变化规律显示于图3中。结果表明, 当

$$y_e(A) = y_e(B),$$

即两链内净电荷浓度相等时, 系统能量趋于最低, 但并不明显。尤其在高掺杂

浓度下, 掺杂离子对  $\pi$  电子的“局域”钉扎效果越来越弱, 转移电荷是局域在掺杂离子附近的聚乙炔链上还是跃迁到其它链上将主要由聚乙炔的本身结构(如链的长短、缺陷、链间耦合的强弱等)决定。

进一步对无序掺杂的情况进行了研究, 得到了与上述周期性掺杂相似的一系列结果。

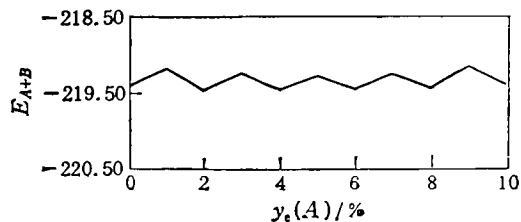


图3 体系总能量随A链内净电荷数的变化规律  
 $y_d = 10/100$

## 4 结 论

在实际的掺杂聚乙炔中,电荷可以通过掺杂离子的桥梁作用或链间耦合作用在链与链之间发生转移。本文的计算发现,由于掺杂离子的电荷转移,链内的电子-声子相互作用发生改变,从而产生孤子或极化子等非线性激发态。这些元激发都是带电的,其浓度由链内净电荷数决定,而与掺杂离子产生的静电库仑势无关。只有净电荷浓度与离子浓度完全相等时,掺杂离子对这些元激发的钉扎作用才比较明显。

通过对电子能谱的研究,得到禁带宽度  $E_g$  主要由聚乙炔链内的净电荷浓度决定,而与所考虑的掺杂离子势关系不大,但当链内净电荷浓度与链周围的掺杂离子浓度完全相等时,禁带将会出现一极大值,这一结论解释了掺杂聚乙炔实验中所发现的较宽的带间吸收。

感谢梅良模、孙鑫教授的指导。

- [1] M. Winokur, Y. B. Moon, A. J. Heeger, J. Barker, D. C. Bott and H. Shirakawa, *Phys. Rev. Lett.*, **58**(1987), 2329.
- [2] N. S. Murthy, L. W. Shacklette and R. H. Baughman, *Phys. Rev.*, **B40**(1989), 12550.
- [3] S. Stafstrom, *Phys. Rev.*, **B43**(1991-1), 9158.
- [4] K. Harigaya *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **63**(1989) 2401; *Phys. Rev.*, **B42**(1990), 1268; **B42**(1990), 1276; **B42**(1990), 11303; **B43**(1991), 4141; **B44**(1991-1), 7835.
- [5] E. M. Conwell and S. Jeyadev, *Phys. Rev. Lett.*, **61**(1988), 361; E. M. Conwell, H. A. Mizes and S. Jeyadev, *Phys. Rev.*, **B40**(1989), 1639; **B41**(1990), 5067.
- [6] Xie Shijie, MeiLiangmo, *Phys. Rev.*, **B47**(1993), 14905.
- [7] W. P. Su, J. R. Schrieffer and A. J. Heeger, *Phys. Rev.*, **B22**(1980), 2099; **28**(1983), 1138(E).
- [8] J. A. Blackman and M. K. Sabra, *Phys. Rev.*, **B47**(1993-1), 15437.
- [9] H. A. Mizes and E. M. Conwell, *Phys. Rev. Lett.*, **70**(1993), 1505.
- [10] A. J. Heeger, S. Kivelson, J. R. Schrieffer and W. P. Su, *Rev. Mod. Phys.*, **60**(1988), 781.

## CHARGE TRANSFER AND NONLINEAR EXCITATIONS IN DOPED POLYACETYLENE

XIE SHI-JIE    HAN JI-SHENG    YAO TAO

*(Department of Physics, Shandong University, Jinan 250100)*

*(Received 22 June 1994)*

### ABSTRACT

The conducting electrons in doped polymers can transfer from chains to chains due to the interchain couplings as well as the bridging of the doped counterions. The relationship of the ground state, soliton and polaron excitations with the net-charges in doped polyacetylene chains and with the counterion potentials were studied. The different rules of the Peierls electron-phonon interactions and the Coulomb confinements of the counterions to electrons in doped polyacetylene were discussed.

**PACC:** 8120S; 7138