

聚对苯撑 [poly(p-phenylene)] 的基态、 极化子和双极化子激发态

解士杰 梅良模

山东大学物理系

孙 鑫

复旦大学物理系

1988 年 11 月 28 日收到

本文在紧束缚模型基础上,对聚对苯撑类材料提出一简单的哈密顿量,并计算了系统的能带结构,给出基态、极化子、双极化子激发态,得到了双极化子比两个单极化子更容易激发这一重要结论.在能带中除发现能隙内的两个极化子定域能级外,还发现导带和价带都要发生二劈裂,带边上出现浅能级,它们对应的电子态均是定域的.

最近几年,掺杂有机聚合物引起了科学工作者的极大兴趣,其原因是掺杂后电导率可得到相当的提高,但其导电机制与传统的半导体掺杂后的电子导电不同,聚合物中的额外电荷会导致链的定域形变,这种变形强烈地影响了电子能带结构,由此产生极化子之类的缺陷,并在带隙内产生定域电子态,也可能再供给一个电荷以形成双电激发态,与反式聚乙炔不同,象聚对苯撑 (PPP),聚吡咯 (PPY) 和聚噻吩 (PT) 无简并基态^[1],因此不能形成孤子或畴壁之类的非线性激发态,只能形成极化子和双极化子,它们是主要的带电载流子^[2].对聚乙炔材料的研究,苏武沛等人提出的紧束缚模型取得了与实验较符合的结果^[3],但对聚对苯撑因其环状结构的存在,理论研究要困难一些,本文将在 SSH 模型^[3]

框架下提出一简单哈密顿量,并计算出聚对苯撑的基态,极化子和双极化子激发态,所得结果与最近的理论和实验结论^[2,4]进行了比较.

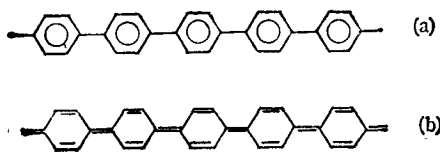


图 1 PPP 的两种共振结构
(a) 醌环, (b) 苯环

聚对苯撑 poly (p-phenylene) (缩写为 PPP) 由苯环对位连接组成,有两种共振式结构,对应于苯环和醌环(图 1),显然它是一种准一维结构. Brédas 曾用 Hückel 方法得出苯

环与醌环能量差为 0.31 eV,苯环更稳定些,带隙约为 3.5 eV,即约为聚乙炔的两倍,掺杂后会导致晶格破缺,出现极化子或双极化子,不能形成孤子,这是由于其两相能量不等的缘故^[1].

实验结果表明^[5],尽管聚对苯撑与聚乙炔在结构上不同,但其性质却有许多相似之处,为研究由多个苯环组成的长链的聚化和极化子元激发情况,我们将苯环重整化为一单链,碳原子之间的电子交迭积分 t 是变化的,但弹性常数 k 不变,在紧束缚模型的框架

下, 提出如下哈密顿量:

$$H = - \sum_{n,j} \left[t_0 - \alpha(u_{n+1} - u_n) - t_1 \cos \frac{2n\pi}{4} \right] (c_{n+1,j}^+ c_{n,j} + c_{n,j}^+ c_{n+1,j}) + \frac{1}{2} k \sum_n (u_{n+1} - u_n)^2 + \frac{1}{2} M \sum_n \dot{u}_n^2 \quad (1)$$

其中 $c_{n,j}^+$ 和 $c_{n,j}$ 表示电子在晶格位置 n 上的产生和湮灭算符; u_n 是第 n 原子偏离平衡态的位移; t_0 是电子跃迁常数; α 表征电声相互作用; k 是弹性常数; M 是原子基团 C—H 质量. t_1 的引入使得聚对苯撑基态简并消除, $t_1 = 0$ 即为通常的 SSH 哈密顿量^[3].

有了(1)式, 可对聚对苯撑的能带结构及极化子激发态进行计算, 它们由迭代方法^[6]推出的一组方程决定 ($u_n = (-1)^n \phi_n$),

$$- \left[t_0 + \alpha(-1)^n (\phi_{n+1} + \phi_n) - t_1 \cos \frac{n\pi}{2} \right] z_{\mu,n+1} - \left[t_0 + \alpha(-1)^{n-1} (\phi_n + \phi_{n-1}) - t_1 \cos \frac{(n-1)\pi}{2} \right] z_{\mu,n-1} = \epsilon_\mu z_{\mu,n}, \quad (2)$$

$$\phi_{n+1} + \phi_n = (-1)^n (2\alpha/k) \left(\sum_\mu z_{\mu,n} z_{\mu,n+1} - \frac{1}{N} \sum_n \sum_\mu z_{\mu,n} z_{\mu,n+1} \right), \quad (3)$$

式中用到了周期边界条件^[7]. $z_{\mu,n}$ 表示状态为 μ 的电子波函数的第 n 分量, ϵ_μ 是电子本征能量, \sum' 表示对电子占据态求和.

如孙鑫等人指出^[7], 若系统能量以 t_0 为单位, 那么其性质将只依赖于耦合参量

$$\lambda = 2\alpha^2 / (\pi k t_0),$$

对 PPP 取 $N = 4 \times 30$, $\lambda = 0.24$, $t_1 = (0.01 \sim 0.3)t_0$, 计算了其基态及各种极化子态, 结果如下.

1. 基态 系统的基态为中性, 苯环结构, 周期为 $4a$. 对于 $t_1 = 0.27t_0$, 求得醌环比苯环能量高 $0.055t_0$, 基态能带结构见图 2(a), 导带和价带内又出现新的带隙, 价带内的带隙为 $0.71t_0$, 导带与价带之间的带隙为 $0.91t_0$, 能带对于该能隙中央对称. 电子-空穴满足对称性, 不存在电子束缚态. 因 t_0 通常为几个电子伏, 故我们求得的结果与 Brédas 等人^[4]及实验结果^[8]一致.

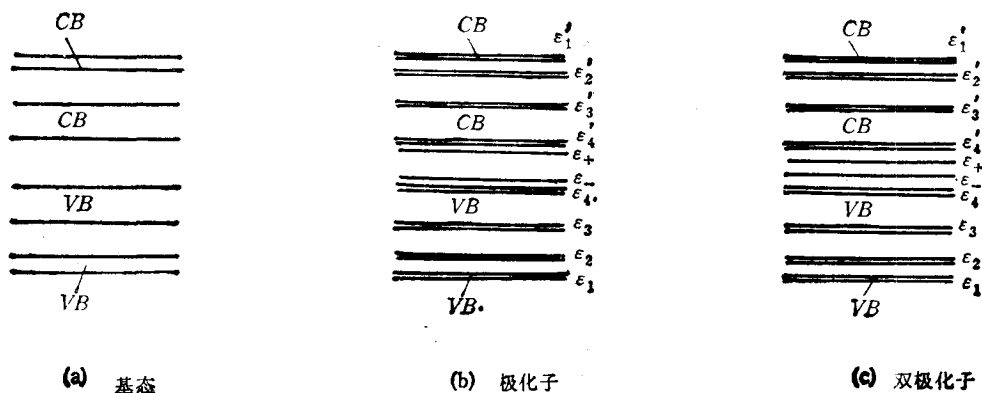
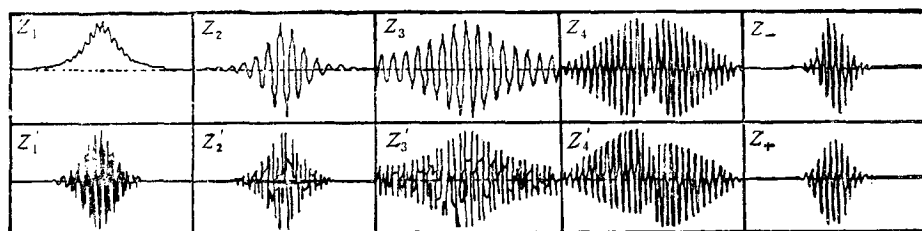
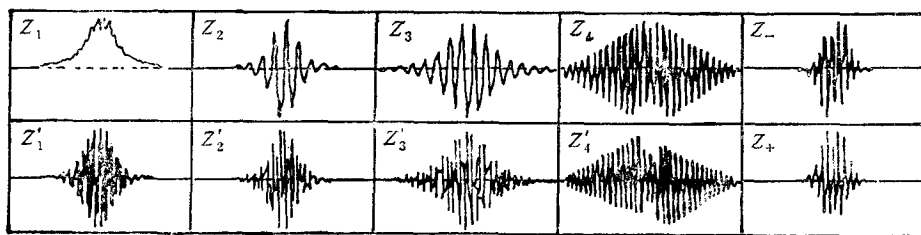


图 2 PPP 的能带

2. 极化子、双极化子态 由于系统基态非简并, 故不能存在孤子, 只能存在极化子. 计算表明, PPP 链中可存在稳定的单极化子和双极化子, 中性极化子不稳定而衰减为基态, 我们对负电极化子的情况进行了计算, 当链中出现极化子时, 能带结构会发生重大变化(图 2(b), 图 2(c)), 导带和价带发生二劈裂, 同时导带与价带之间的带隙中出现极化子定域能级, 各能带边缘上出现电子浅能级, 它们对应的电子态均是定域的. 因此, 极化子的出现会产生 10 个电子定域态, 按能级从小到大排列分别将这些电子态绘于图 3 中, 其中有两个是 Brédas 给出的极化子电子定域态^[4], 其它则为带边浅能级对应的电子态, 这些新的定域态均为振荡式的, 它们是分立晶格的特性.



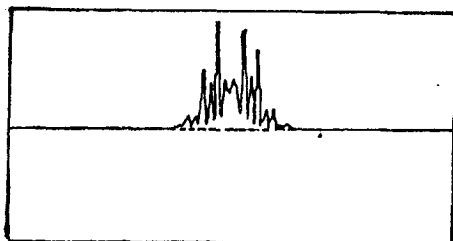
(a) 单极化子



(b) 双极化子

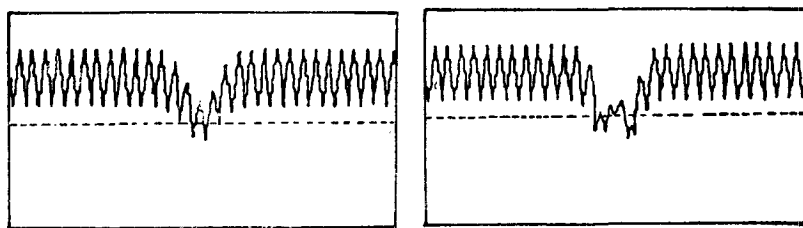
图 3 PPP 中的电子束缚态

计算还表明, 由于极化子的存在, 电荷密度随之发生变化, 电荷的大部分聚集在缺陷附近(图 4).

图 4 链中间存在一个双极化子时的电荷密度分布 $\langle c_i^\dagger c_i \rangle$

对于极化子的形成能, 计算发现, 链中形成一个单极化子约需 $\Delta E_s = 0.41t_0$ 的能量, 而形成一个双极化子约需 $\Delta E_d = 0.63t_0$ 的能量, 这从二者的位形上可给予解释(图 5), 单极化子宽度约为 5 个醌环宽, 而双极化子约为 6 个醌环宽, 因为电子之间相互作用使得双极化子变宽, 其两定域能级 ϵ_{\pm} 更加远离带边, 由此具有较大的能量, 但是 $\Delta E_d < 2\Delta E_s$, 因此, 随着掺杂浓度的增大, 越来越多的单极化子会两两配对偶合成双极化子. 这是目前的多数结论^[9].

总之, 聚对苯撑等具有 $4a$ 周期的准一维基态非简并体系中, 不能形成孤子, 只能形成带电极化子, 且双极化子比两个单极化子更容易激发, 它们是主要的带电载流子.



(a) 单极化子

(b) 双极化子

图 5 静态位形分布

- [1] 孙鑫, 高聚物中的孤子和极化子, 四川教育出版社, (1987), 第 79 页.
 [2] J. L. Brédas, J. C. Scott, K. Yakushi and G. B. Street, *Phys. Rev.*, **B30**, (1984), 1023.
 [3] W. P. Su, J. R. Schrieffer and A. J. Heeger, *Phys. Rev. Lett.*, **42**, (1979), 1698; *Phys. Rev.*, **B22**, (1980), 2099.
 [4] J. L. Brédas, R. R. Chance and R. Silbey, *Phys. Rev.*, **B26**, (1982), 5843.
 [5] M. Peo, S. Roth, K. Dranfeld, B. Ticke, H. Gross, A. Grupp and H. Sixl, *Sol. Stat. Comm* **35**(1980), 119.
 [6] S. Stafstrom and K. A. Chao, *Phys. Rev.*, **B29** (1984), 7010; *ibid.*, **B30** (1984), 2098.
 [7] X. Sun, C. Wu, R. Fu, S. Xie and K. Nasu, *Phys. Rev.*, **B35** (1987), 4021.
 [8] L. W. Schacklette, R. R. Chance, D. M. Ivory, G. G. Miller and R. H. Baughman *Synth. Met.*, **1**(1979), 307.
 [9] D. Bertho and C. Jouanin, *Phys. Rev.*, **B35**, (1987), 626.

GROUND STATE AND POLARON AND BIPOLARON EXCITATIONS IN POLY (P-PHENYLENE)

XIE SHI-JIE MEI LIANG-MO

Physics Department, Shandong University, Jinan

SUN XIN

Physics Department, Fudan University, Shanghai

(Received 28 November 1988)

ABSTRACT

We have proposed a simple Hamiltonian for poly(p-phenylene) in the framework of SSH tight binding model. The calculations presented to the ground state, polaron and bipolaron show that the formation of doubly charged bipolaron is energetically more favorable than the formation of two polarons with single charge. Because the period of the chain is $4a$, the CB and VB band will split in two, and when there is a polaron (or bipolaron) in the chain, shallow energy levels will emerge near each band edge besides the polaron (or bipolaron) energy levels, all the corresponding electronic states are localized.