

如何讲好聚合物的导电性(II)

——新型的载流子:孤子和极化子

王 涛^{1*}, 伍 洋¹, 欧阳雯静¹, 何平笙²

(1. 南昌大学材料科学与工程学院, 南昌 330031; 2. 中国科学技术大学高分子科学与工程系, 合肥 230026)

摘要:传统导体的载流子是电子或空穴,但在具有一维链式结构的聚合物中电子已不是导电的载流子。由液体介质流动形式——“孤波”导出的孤子,以及由孤子和反孤子组成的极化子是导电聚合物除电子外的载流子。极化子和孤子流动所需要的能量比电子流动所需的能量小,所以首先启动的“载流子”不是电子,而是极化子和孤子。

关键词:聚合物; 导电性; 孤子; 极化子

在本系列论文的第 I 篇中,我们讨论了为什么聚合物通常都是绝缘材料而非电导体,并介绍了导致一维导电聚合物分子不能导电的派尔斯不稳定性及派尔斯相变,以及与材料导电有关的现代理论观点^[1]。本文则是要介绍导电聚合物特殊的导电机理:它们的载流子不是电子(或空穴),而是以带有电荷(正电或负电)但没有自旋的“孤子”和“极化子”作为载流子。

1 一维导体特有的“孤子”态^[2~6]

我们知道,金属中传导电流的是电子,半导体的载流子有电子和空穴两种,它们不但具有电荷,而且具有自旋和自旋磁矩。聚合物导体中的导电机理完全不同,载流子是带有电荷(正电或负电)但没有自旋的孤子(Soliton)。

我们先来看一种特殊的液体介质流动形式——“孤波”的流动。流动的“孤波”有如下三个方面的特殊性(见图 1):

(1)孤波是一个能量定域在有限的范围以内的波形,在这个范围以外,孤波的波幅趋向为零,我们称之为定域性;

(2)孤波在传播过程中波形固定不变,并且它的传播速度也保持恒定,也就是说孤波具有很好的稳定性;

(3)即使两个孤波相向碰撞,碰撞后再次分开的孤波波形仍恢复到原来的形状,并以原有速度向前继续行进,这就是孤波的完整性。

孤波的这三个性质类似于粒子的性质,所以这种孤波就叫“孤子”。

除了具有波峰形式的孤波外,还存在另一种形式的孤波,其波形像一个台阶(见图 2)。在左半边,波幅为 u_1 ,在右半边,波幅为 u_2 ,在这两端水平直线之间有一个逐渐过渡的区域,形成一个台阶,这个左右各一半水平线形成一种均匀的“畴”,而当中的过渡区域将左右两个“畴”隔开,类似于墙壁,所以这个形状的波形被称为“畴壁”。对于这种孤波,体系的能量由波幅 u 的微商 $\partial u / \partial x$ 确定,而不决定于波幅 u 本身,

10.14028/j.cnki.1003-3726.2018.05.013

收稿:2017-11-29;修回:2018-02-06;

作者简介:王涛,南昌大学材料科学与工程学院特聘副教授;何平笙,中国科学技术大学高分子科学与工程系教授,退休后仍致力于高分子物理的教学研究;

* 通讯联系人, E-mail: wangt0715@ncu.edu.cn.

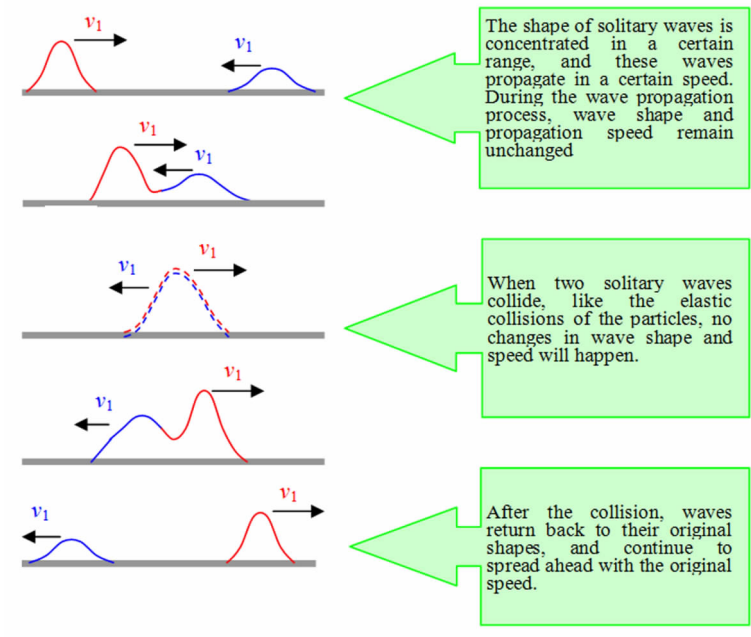


图 1 孤波和它们的碰撞示意图

Figure 1 Solitary waves and their collision

因此只有波形弯曲的地方才具有能量,平坦的部分不具有能量。能量集中在畴壁内,就具有定域性;同时这个畴壁能以不变的速度向前行进,形状保持不变,具有稳定性,所以这种畴壁的确也是一种孤子。

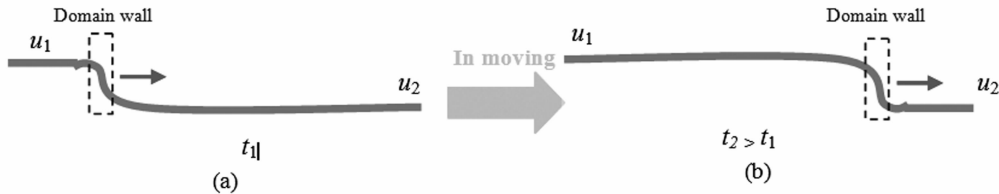


图 2 另外一种形态的孤子,其具有“畴壁”或者“交缠”形态

Figure 2 Another form of soliton with a “domain wall” or “kink” waveform

下面以经典的聚乙炔(Polyacetylene, PA)为例来深入讨论导电聚合物的载流子。

2 PA 中的载流子

2.1 PA 基态的简并性

PA 碳链上单键和双键交替出现,一长一短。这里有两种排布形式,叫二聚化结构。图 3(a)叫做 A 相,图 3(b)是 B 相,互为镜面对称,它们在能量上是相等的,这叫做二度简并的基态 A 相和 B 相(注意,顺式 PA 的基态只有一个,是顺-反式的 A 相,其基态是非简并的)。

2.2 反式 PA 中的孤子和极化子

2.2.1 PA 中的孤子 尽管在 -8°C 用 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3\text{-AlEt}_3$ 聚合得的 PA 中顺-反式占 $85\%\sim 95\%$,但随温度升高($150\sim 200^{\circ}\text{C}$ 处理 $15\sim 60\text{min}$)顺-反式会转化为反-反式 PA。如果处在基态 A 相的反式 PA 受激发,其中的一段变为 B 相,所需能量为 $2E_s$ 。这时 PA 高分子链中会出现两个过渡区域:在左半部由 A 相逐步过渡为 B 相, A 相和 B 相是两个不同的畴,它们的交界就是畴壁,因此, A 相过渡为 B 相的区域叫正畴壁。在右半部再由 B 相过渡回 A 相,此过渡区域叫反畴壁。

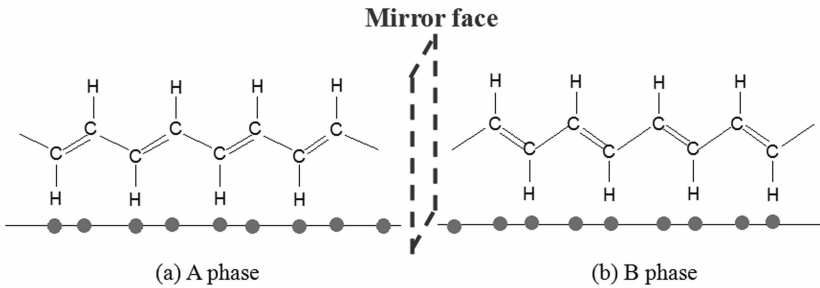


图 3 反式 PA 中的 A 相和 B 相,它们呈镜面对称

Figure 3 A-phase and B-phase in the trans-polyacetylene (They are mirror symmetry each other)

由于 A 相和 B 相能量相同,因而在上述激发过程中所投入的能量只能分布在正反畴壁中。在正反畴壁之中 PA 分子链,既不是 A 相,也不是 B 相,即碳原子之间既不是单键,也不是双键(图 4 中虚线表示的键)。要改变畴壁中原子的分布需要能量,不提供能量,畴壁的结构是稳定的。畴壁可在链上移动,但在匀速运动时,其形状不会改变。

当正、反畴壁相距很远时,没有相互作用,可单独地考察正、反畴壁。图 4(a)是正畴壁,左是 A 相,右是 B 相,碳原子的位置间隔不等,图 4(b)是反畴壁,左是 B 相,右是 A 相。由图可见,正、反畴壁的形式都是个台阶,且激发能量集中在正 - 反畴壁之间,从而具有定域性;同时,当畴壁运动时,其形式保持不变,从而具有稳定性。因此,正畴壁和反畴壁都是孤子,反畴壁也称为反孤子。它们中的原子分布有一定的对称性,改变一下符号,孤子与反孤子就能相互转换。

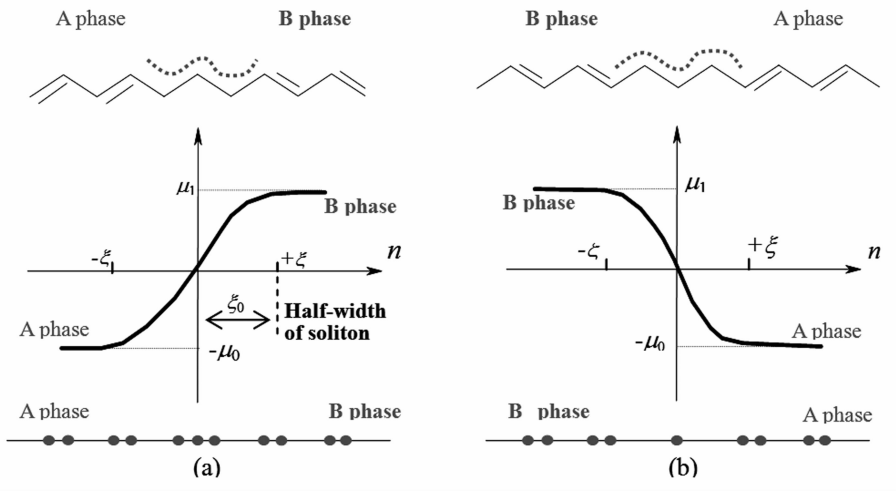


图 4 PA 中孤子(a)和反孤子(b)畴壁的结构示意图

Figure 4 Structure diagrams of soliton (a) and anti-soliton (b) domain wall in PA

2.2.2 PA 中的极化子 孤子和反孤子在有限长的高分子链上会有电荷相互作用。若孤子和反孤子为以下情况:

- (1) 总电荷为零。它们或带异号电荷,或都不带电。若带异号电荷,孤子和反孤子会不断接近,直至湮灭,这种孤子-反孤子对不能稳定存在;
- (2) 总电荷为 $\pm 2e$ 。孤子和反孤子带同号电荷,相互排斥,成为两个独立的畴壁;
- (3) 总电荷为 $\pm e$ 。即一个带电而另一个为中性,它们在相距较远时相互吸引,在靠的很近时相互排斥。当它们的距离 $2y_0$ 逐渐减小时,必然会在某个距离上这类的孤子与反孤子的相互作用等于零。

$2y_0$ 很大时,体系的总能量简单地等于单独的孤子与反孤子能量之和 $\frac{4}{\pi}\Delta_0$ ($2\Delta_0$ 是导带和价带的能隙),当两者接近时,总能量降低,当孤子与反孤子距离 $2y_0$ 达到 $1.24\xi_0$ (ξ_0 是孤子的半宽度,见图 5)时,体系的总能量达到极小值 $\frac{2\sqrt{2}}{\pi}\Delta_0$,此时,两者之间的相互作用力等于零,所以总能在一个恰当的孤子间距时达到吸引与排斥的均衡,从而稳定下来,此时在总能量曲线上呈现出一个作用能的最低点。当距离 $2y_0$ 进一步减小时,体系的总能量开始增加,这表示当距离小于 $1.24\xi_0$ 时,在孤子和反孤子之间出现了排斥力。如果两者的距离等于零,则孤子和反孤子相互湮灭。然而,由于该体系带有一个电荷,因而会在二聚化状态的价带中留有一个空穴(若体系带正电),或者在导带中多出一个电子(体系带负电),所以当 $2y_0=0$ 时体系的总能量等于 Δ_0 。

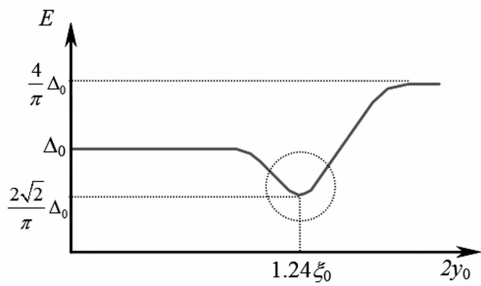


图 5 极化子形成过程中的体系能量变化曲线

Figure 5 The total energy curve of polaron in the forming process

因此,孤子和反孤子可以形成一个束缚态,其能量等于 $\frac{2\sqrt{2}}{\pi}\Delta_0$ 。在此束缚态中,由于两者之间距离只有 $1.24\xi_0$,孤子与反孤子的畴壁已交叠得很厉害。以致难于辨认原来的孤子和反孤子的形状。实际上,该束缚态已是一种新的稳定状态。这种被束缚在一起的孤子对就叫极化子(polaron),也是导电 PA 的载流子。当然要使极化子在高分子链上移动也需要激发能。极化子所需要的激发能就为 $\frac{2\sqrt{2}}{\pi}\Delta_0$,比孤子的激发能 $2\Delta_0/\pi$ 大,但仍比电子(或空穴)的激发能 Δ_0 小。

3 PA 畴壁中的电子状态

如果 PA 分子中 N 个碳原子排列成一条直线,形成长度为 $L=Na$ 的直链(a 为晶格常数, $a=0.122$ nm),假定碳原子间是等距离排列(见图 6(a)),PA 中每个原子具有一个价电子,共 N 个,那么电子的线密度为 $n=N/L=1/a$ 。第一能带是半满的(见图 6(a)),其它能带都空着,那么根据前面导体的能带说,PA 应该是导体。但是对于像 PA 那样的未满能带的一维晶格,因为等距离的原子排列在能量上比较高,原来的原子排列是不稳定的,这就是前面提到的派尔斯不稳定性,因此原子将发生位移降低体系的能量。由于 PA 的能带是未满的,碳原子将发生这样的位移:所有奇数碳原子向右位移 δa ,所有偶数碳原子向左位移 δa (约为 0.004 nm)。

晶格原子位移后,出现了长短键,结构周期变成了 $a'=2a$,两个靠近的原子形成了一个新的晶胞,这个过程就是上面说的“二聚化”。晶格二聚化后,原来等距离排列晶格的电子能谱(图中的虚线)在 $k'_B = \pm 1/4a$ 上产生一个能隙 $2\Delta(1.5\text{eV})$,它正好发生在 $k_B^{(1)} = \pm \frac{1}{2a}$ 处,即正好落在费米面 k_F 上,见图 6(b)。由图可见,新能隙 2Δ 的打开,使得 k'_B 内侧的能谱降低, k'_B 外侧的能谱增高。因为 k'_B 与 k_F 重合,电子都填在了 $|k| \leq |k'_B|$ 的区域内(第一布里渊区),并且能量降低了,虽然布里渊区外侧的能谱提高了,但

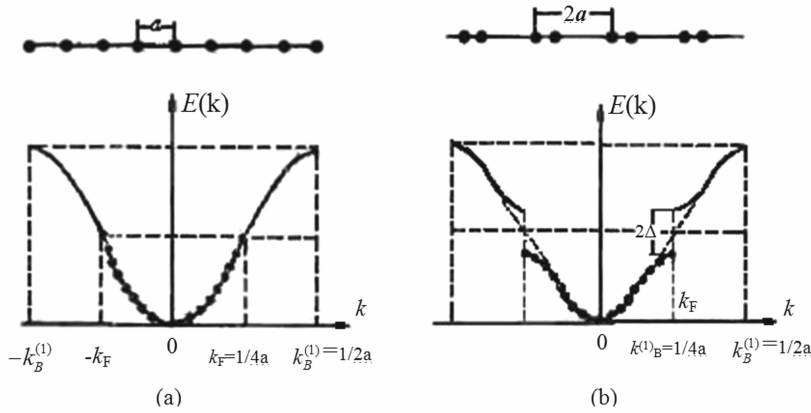


图 6 PA 中碳原子的能带：
(a)晶格中原子均匀排列；(b)晶格发生二聚化

Figure 6 The energy band of carbon atoms with the equidistant arrangement
(a) and after dimerization (b) in polyacetylene

那里并没有电子,所以二聚化后这个体系的总能量是降低的(约降低 $(-0.015\times N)\text{eV}$, N 是总原子数)。
二聚化后,原来半满的能带分裂为二,下面的一个能带完全填满电子,上面的则完全空着。因此,二聚化导致本来导电电子的 PA 成了绝缘体(或半导体)。当然,如果升高温度,到足够高的温度,晶格原子振动振幅加大,由派尔斯不稳定性所产生的原子位移逐渐模糊起来,能隙随之消失,产生派尔斯相变,PA 变为导体。可惜的是 PA 的能隙太大,约为 1.5eV ,产生派尔斯相变的温度将达数千度,这时 PA 早就分解了。

在反式 PA 中,一个孤子大约含有 15 个碳原子,能携带正电荷或负电荷,其数值等于电子的电量,但没有自旋和自旋磁矩,孤子的质量约为电子质量的 6 倍。孤子在 PA 链上移动,就形成电流。孤子中原子分布处于使原子能量最低的平衡位置,要使孤子在分子链上流动,就要改变链上原子的排列位置,以便在新的位置形成一个新的孤子,即需要能量激发。孤子的激发能 $E_s=2\Delta/\pi$,约为 0.44eV 。电子(或空穴)的激发能为 Δ ,比孤子的激发能大,所以先出现的载流子是孤子而不是电子(或空穴),并且孤子在链上的迁移活化能仅为 0.002eV 。

需要指出的是,孤子和电子(或空穴)在激发形式上有根本差别。产生一个电子(或空穴)只需要将它激发到导带上而无需改变晶格结构和电子能带结构,但当产生一个孤子时,除了使一个电子从价带跃迁到能隙中央的孤子能级外,还会引起这个原子晶格和所有的电子状态的改变,因此可以说孤子是一种“集体激发”,是所有电子和整个原子晶格协同作用的结果^[7,8]。

参考文献：

[1] 王涛,何平笙. 高分子通报,投稿中,2017.
[2] 孙鑫.《高聚物中的孤子和极化子》,成都:四川教育出版社,1987.
[3] 赵成大.《固体量子化学》第二版第五章,北京:高等教育出版社,2003.
[4] 吴其晔.《高分子凝聚态物理学》,北京:科学出版社,2012.
[5] 吴其晔.《高分子物理学》,北京:高等教育出版社,2011.
[6] 朱道本,王佛松.《有机固体》第八章,上海:上海科学技术出版社,1999.
[7] 何平笙.《新编高聚物的结构与性能》北京:科学出版社,2009.
[8] He P S. “Structure and Properties of Polymers”, London: Alpha Science, 2014.

How to Teach the Conductivity of Polymer (II) —New Types of Carrier: Soliton and Polaron

WANG Tao^{1*}, WU Yang¹, OUYANG Wen-jing¹, HE Ping-sheng²

(1. *School of Materials Science and Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, China;*

2. *Department of Polymer Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China*)

Abstract: The carriers in metals are electrons or holes, however, not the case in polymer with a chain structure. The soliton from the “solitary wave” and polaron forming from soliton and anti-soliton are another types of carriers for conductive polymers. The energy required for movement of polaron and soliton is smaller than that for electron movement in conductive polymers, therefore the carriers should be polaron and soliton instead of electron.

Key words: Polymer; Conductivity; Soliton; Polaron