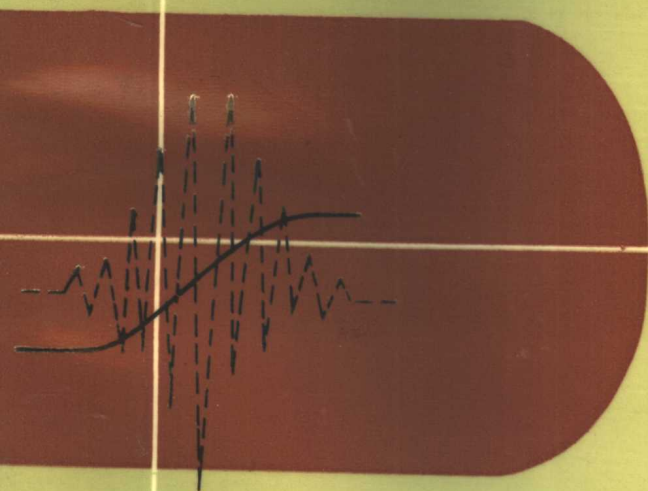


· 现代高分子科学丛书 ·

吴大诚 主编

高聚物中的孤子和极化子

孙 鑫 著



四川教育出版社

现代高分子科学丛书

高聚物中的孤子和极化子

孙 鑫 著

四川教育出版社

一九八七年·成都

责任编辑：杨亚碑

封面设计：邱云松

版面设计：刘江

现代高分子科学丛书 吴大诚 主编

*** 高聚物中的孤子和极化子 孙鑫 著**

四川教育出版社出版

(成都盐道街三号)

四川省新华书店发行

自贡新华印刷厂印刷

开本850×1168毫米 1/32 印张7 插页2 字数182千

1987年11月第一版

1987年11月第一次印刷

印数：1—660册

ISBN7-5408-0025-0/G·26

书号：7344·776

定价：2.65元

内容提要

本书系统介绍近年来在导电高聚物的物理和化学基本研究中所取得的进展，详细说明了高聚物中孤子、极化子、振动模等的物理图象、基本特性和形成过程，以及它们对理解高聚物的导电性质所起的作用。本书可供从事高分子研究的化学工作者和从事凝聚态研究的物理工作者作参考。阅读本书只需具备基本的量子力学和固体物理的知识，高年级大学生就能理解本书的基本内容。为了适合不同学术经历的读者，本书在陈述时分两个层次：首先描绘物理概念的直观图景，使不熟悉理论物理的读者也能明了各种新概念的物理意义；然后再介绍定量的物理理论，帮助准备从事基础研究的读者进入本学科的前沿。

导电高聚物是高分子研究的一个重要分支，因而在“现代高分子科学”丛书中将这方面的内容集中在本书中加以介绍。

FL63/34 13

序

Herman Staudinger 是本世纪最富有独创精神的化学家之一，由于他坚韧不拔的努力，高分子化学终于在二十年代后期作为一门独立学科而诞生了。尔后，愈来愈多的合成化学家、物理化学家和物理学家参加了高分子科学的研究工作，逐渐形成了包括高分子化学、物理化学和物理学的完整知识体系。在过去的半个多世纪中，出现了一代伟大的开拓者，除公认的奠基者**Staudinger**之外，其中的杰出代表还有**Carothers**、**Natta**、**Kirkwood**、**Kramers**、**Kuhn**、**Debye**和**Flory**。今天，十分遗憾，上面提及姓名的各位大师都已谢世，他们的同龄人中，健在者也已经停止了研究工作。由这些先驱所建立的高分子科学已经发展到比较完善的程度，可以称之为经典高分子科学（**Classial Polymer Science**），其内容充分反映在国内外繁多的教材和专著中。

高分子材料工业自三十年代后期开始跃进，天然高分子在生命现象中的重要性，也是高分子科学发展的动力和源泉。目前，这些领域的研究并非山穷水尽；相反，仍然有许多挑战性问题摆在科学界面

前。这些问题中，有一些用经典理论并不能很好解释，甚至完全不能解释。例如，高分子物理化学中最有影响、目前仍然流行的 Flory-Huggins 晶格模型就是一种“经典”的平均场理论。借鉴于固体物理学中对临界现象和相变研究的发展历史，可以肯定，“近代”理论的兴起并取代“经典”理论是一种必然的趋势。在高分子科学的其他分支领域中，也有这种趋势，只是在近代与经典理论之间的界限很难如此明确划分。或许，唯一可以肯定的仅仅是：近代高分子科学(Modern Polymer Science)的大厦已经破土动工。

这套丛书不可能对近代高分子科学作完整介绍，仅约请中国科学院化学研究所、生物学部、复旦大学、中国科学技术大学和成都科技大学数位中年科学家和教授，执笔撰写，介绍近代高分子科学的部分主要内容，涉及到高分子流体的动力学和分子理论、高分子的断裂、天然大分子的晶体结构、高分子合金、聚合物中的孤子、高分子的分离、开环聚合与体积膨胀、高分子液晶以及高分子科学中的计算机模拟。本丛书仍然涉及到众多不同领域，作者的专业背景不尽相同，写作风格也因人而异。每位作者在各自的专门领域中显然有更大的发言权，他们对于选材的取舍拥有充分的自由，主编者对此不作过多限制。值得提出的是，本丛书作者中有

些自1979年开始陆续在国外进修并学成归国，有些目前仍在国外工作，各书中介绍的基础理论和最近发展，就是他们多年来潜心研究的心得，包括一部分他们自己的最新成果。本丛书适于高分子专业及相邻学科的大学高年级学生、研究生、教师以及科学工作者和工程技术人员学习参考。

在本丛书即将陆续发排付印之际，主编者愿借此机会，向具有精深学术造诣并表现友好合作精神的各位作者，向为出版丛书而付出辛勤劳动的四川教育出版社的同志，表示衷心的感谢。

当然，与其他任何书籍一样，这套丛书中的各本著作，其缺点和错误也绝不能幸免，尤其当论及一些最新结果时，论点的正确与否还有待时间的考验。但是，阅读手稿的经验使我深信，本丛书的读者从这里肯定可以更快了解到近代高分子科学中一些飞速发展的前沿。

吴大诚

1985年9月23日

前 言

近十几年来，特别是八十年代，高聚物（或称为高分子）的研究取得了长足进展，尤其令人注目的是导电高聚物的发展。1974年，白川英树（H. Shirakawa）等人在日本首次聚合成聚乙炔薄膜⁽¹⁾，它像通常的高聚物一样，是绝缘材料。后来，白川应邀去美国宾州大学与A. MacDiarmid和A. Heeger合作，在1977年，通过掺杂使聚乙炔的电导率提高了十二个数量级，达到了 $10^3 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ ，变成良导体，从而出现了导电聚合物⁽²⁾。目前已聚合成几十种导电高聚物（见附录一），这类新材料的出现现在化学和物理学之间开辟出一个活跃的边缘学科。

导电高聚物的迅速发展主要有两方面的原因：

一方面，导电高聚物提供了一类有广阔应用前景的新材料。由于它的电导率已接近金属良导体，既具有金属的高电导率，又具有聚合物的可塑性，质量又轻，成为一类新的有机导体，目前已在航天工业中用来作为屏蔽材料。对于这类高聚物，通过掺杂过程的控制，可使其电导率改变几个甚至十几个数量级，这就提供了一类有机半导体材料，它们正在用来制造半导体器件和太阳能电池。利用聚乙炔已制成了肖特基（Schottky）势垒⁽³⁾和多种p-n结⁽⁴⁾。由于它的能隙为1.5电子伏，对于能量范围在1.5—3.0电子伏的光子，具有很高的吸收系数（超过了 10^5厘米^{-1} ），这将与太阳光谱很好地相匹配，因而是很有前途的制造太阳能电池的材料⁽⁵⁾。这类高聚物的掺杂和去杂质过程是电化学过程⁽⁶⁾，因而可用来制造可充电的电池⁽⁶⁾，目前，用聚乙炔，聚苯胺制成的蓄电池已作为商品供应市场，在重量，充放电特性和能量密度等方面，都比传统的蓄电池优越。还须提到，在1980年已成功

地合成出第一个准一维的有机超导体 $(\text{TMTSF})_2 \cdot \text{X}^{(7)}$ ，五年来已将有机超导体的超导转变温度 T_c 从 0.9K 提高到 8K [在有机材料 $(\text{BEDT-TTF})_2 \text{I}_3$ 中]⁽⁸⁾，很有希望制造出具有高 T_c 的超导材料。

另一方面，在导电高聚物的导电机理的研究过程中涌现出许多新的物理概念，它们促进了凝聚态物理等基础学科的发展。在实验上发现某些导电高聚物中的载流子的特性与金属和半导体中的载流子很不一样，在金属和半导体中，载流子是电子或空穴，它们带电荷 $-e$ 或 $+e$ ，并具有自旋 $s = \frac{1}{2}$ ，然而聚乙炔中的载流子没有自旋⁽⁹⁾，经过对多种实验结果的理论分析，苏武沛，J. Schrieffer 和 A. Heeger 提出了孤子理论⁽¹⁰⁾，指出聚乙炔中的载流子是带电的孤子，比较好地解释了聚乙炔的电，磁，光，热等物理性质，在孤子的基础上建立了一套有关非线性元激发的物理概念，构成准一维凝聚态物理的重要组成部分。

在这一学科的发展过程中，显著的特点是化学与物理，实验与理论的密切配合。材料的聚合和化学特性的测定需要丰富的有机化学的知识和经验，材料的物理性能的测定和应用器件的设计要求熟悉物理学和电子学，对于材料的物理和化学性质的机理解释则需要理论物理的基本概念和数学计算。白川英树是有机化学家，MacDiarmid 是熟悉物理的化学家，Heeger 是熟悉化学的实验物理学家，Schrieffer 是荣获诺贝尔物理奖金的理论物理学家，苏武沛是 Schrieffer 的研究生，他们相互之间密切合作，将化学与物理，实验和理论结合起来，解决了材料制备，性能测试和机理分析等一系列课题，开辟出了一门新的学科。

由于这是一门由化学和物理相结合的边缘学科，实验现象和基本理论的联系又很紧密，因而引起了化学家和物理学家、实验研究工作者和理论研究工作者、资历高深的专家和年轻学生们的关注和兴趣，希望了解或从事这一新领域的研究，这需要查阅有关资料，目前这方面的内容还分散地出现在各篇论文和综述文章

之中，为了便于各种不同经历的读者都能掌握这门学科的概貌，需要有一本比较系统地介绍本学科的基本概念和研究动态的书，本书就是为了满足这一需要而写的。本书共分五章：第一章主要讨论高聚物的基态性质。由于高聚物具有链状结构，是准一维体系，它会出现三维体系所没有的一系列新特性。本章将系统介绍一维体系的重要特征。第二章讨论高聚物中的电荷密度波和自旋密度波。第三章讨论聚乙炔中新的载流子——孤子的形成和特性，描述它的物理图景和数学理论。第四章讨论高聚物中的另一种载流子——极化子，它的存在更为普遍，可在各种高聚物中形成；不但能带电荷 $\pm e$ ，而且能带两倍电荷 $\pm 2e$ ，后者又称为双极化子。第五章讨论高聚物中晶格原子和电子相互耦合而形成的各种振动模，特别是定域振动模，以及晶格的动力学过程。本书的部分内容是作者和合作者们所得到的研究结果。熟悉本书内容将有助于理解高聚物中的物理和化学过程，也是从事该领域研究工作的物理基础。

考虑到本书的读者将具有各种不同的学术阅历，有的从事化学领域的工作，有的从事物理领域的工作，有的进行实验研究，有的进行理论研究，各人的预备知识和感兴趣的课题很不一样。同时，在掌握这里所讨论的物理概念的深度上，其要求也不相同，有的希望大致了解一下基本物理概念，以便于查阅资料掌握发展动向，有的则要求深入进行这一领域中的基础理论的研究。为了适应各类读者的不同需要，使不同的对象都能阅读并获得一定的收益，本书对重要的物理概念将分两个层次来介绍：首先描绘这些新概念的物理图景，不牵涉比较高深的物理理论，使得不熟悉理论物理的读者也能对这些概念建立起一个直观图象，基本明了它们的物理意义，这是第一个层次。然后再进入第二个层次，在定性的物理图景的基础上，根据基本的物理原理加以必要的数学推导，介绍定量的系统的理论体系，即使在这一层次，我们也避开了过分严谨的数学理论，否则将使本书的内容过分抽

象，偏离了介绍基本物理概念的宗旨。为了照顾到某些读者希望深入钻研理论的需要，我们列出了有关的参考文献，在那里可以得到详尽的理论探讨。对于掌握了量子力学基本原理和固体物理基本概念的读者，阅读本书是没有困难的。对于并不要求从事基本理论研究的读者，在掌握了某个物理概念的第一层次的内容后，可以跳过讨论同一概念的第二层次的理论叙述，而进入到一个物理概念，本书叙述的安排将使读者可以主要只阅读各章第一层次的内容而不发生困难。

另外，考虑到在阅读论文资料时会遇到不熟悉的物理名词，这时可利用本书末的内容索引而在书中找到它们的解释，因而索引对查阅资料是很有帮助的。

由于导电高聚物是一门新的学科，正处于迅速发展之中，随着实验现象和理论观念的发展，一定会提出许多新的物理概念，已有的概念也会不断地修改和完善，因而本书介绍的内容不像已经定型的学科那样，具有完整的体系和规范的陈述。在这里，很多内容还不成熟，有的还在争论之中，加上作者的学识水平的限制，片面性和错误一定不少，敬请读者不吝指正。作者的意图只是将这一领域中现在的见解介绍给读者作为参考，希望读者用自己的研究成果来丰富和改进它，促进这一学科在我国得到更快地发展，并力争在国际上处于领先地位。

在本书的写作过程中得到钱人元教授、于渌教授和吴大诚教授的鼓励和帮助；我的研究生冯伟国和吴长勤同志帮助完成了许多具体工作；同时，得到四川教育出版社的大力协助。作者谨向他们致以深切的谢意。

1986年1月 孙鑫 谨识
于复旦大学

目 录

序

前言	(Vi)
----------	--------

第一章 派尔斯 (Peierls) 相变	(1)
------------------------------	-------

§ 1.1 聚乙炔的结构	(1)
--------------------	-------

§ 1.2 一维体系的电导和派尔斯相变	(4)
---------------------------	-------

§ 1.3 费米面	(8)
-----------------	-------

§ 1.4 一维晶格的布里渊区	(15)
-----------------------	--------

§ 1.5 二维和三维晶格的布里渊区	(25)
--------------------------	--------

§ 1.6 一维晶格的派尔斯不稳定性	(31)
--------------------------	--------

§ 1.7 聚乙炔的哈密顿量	(38)
----------------------	--------

§ 1.8 派尔斯不稳定性的理论	(43)
------------------------	--------

第二章 电荷密度波和自旋密度波	(51)
-----------------------	--------

§ 2.1 电荷密度波	(51)
-------------------	--------

§ 2.2 自旋密度波	(54)
-------------------	--------

§ 2.3 CDW形成的动力学过程	(58)
-------------------------	--------

§ 2.4 弗洛里赫 (Fröhlich) 超导	(65)
----------------------------------	--------

第三章 聚乙炔中的孤子	(69)
-------------------	--------

§ 3.1 聚乙炔中的载流子	(69)
----------------------	--------

§ 3.2 孤子	(71)
----------------	--------

§ 3.3 聚合物基态的简并性	(77)
-----------------------	--------

§ 3.4 反式聚乙炔中的孤子	(80)
-----------------------	--------

§ 3.5	孤子的电荷和自旋	(86)
§ 3.6	分数电荷	(95)
§ 3.7	电子—晶格的耦合方程	(103)
§ 3.8	孤子解	(116)
第四章	高聚物中的极化子	(124)
§ 4.1	极化子的形成	(124)
§ 4.2	极化子的结构和性质	(127)
§ 4.3	双极化子	(135)
§ 4.4	极化子理论	(140)
§ 4.5	非简并基态的高聚物理论	(149)
§ 4.6	孤子晶格	(155)
第五章	高聚物中的振动模和动力学过程	(160)
§ 5.1	红外活性振动模	(160)
§ 5.2	孤子的定域振动模	(163)
§ 5.3	交错振动模 (Staggered mode)	(166)
§ 5.4	动力学过程	(169)
§ 5.5	呼吸子 (breather)	(175)
附录一:	导电高聚物的室温电导率	(180)
附录二:	SSH哈密顿量的推导	(183)
附录三:	TLM哈密顿量的孤子振动模	(187)
附录四:	SSH哈密顿量的孤子振动模	(192)
参考文献		(200)
内容索引		(208)

第一章 派尔斯(Peierls)相变

§ 1.1 聚乙炔的结构

在已发现的各种导电聚合物中(见附录一),聚乙炔的结构最为简单,对它的化学和物理性质已进行了比较系统的测量。这为研究它的微观机理提供了必要的实验数据,因而将以聚乙炔作为典型来讨论导电聚合物中的物理过程。

聚乙炔是由CH单体聚合而成的线型共轭高分子,链上的碳原子和氢原子都位于一个平面上,因而聚乙炔 $(\text{CH})_x$ 是平面型高分子,见图1.1,在碳链上,单键和双键交替出现,单键是长键,键长为 $1.45 \text{ \AA}$;双键是短键,键长为 $1.35 \text{ \AA}$ 。每个碳原子的最近邻有两个碳原子和一个氢原子,由于在这三条键中,相邻两条键之间的夹角都是 120° ,因而可以有几种同分异构体(Isomer),最常见的有两种,反式聚乙炔

$[\text{trans}-(\text{CH})_x]$ 和顺式聚乙炔 $[\text{cis}-(\text{CH})_x]$,其结构如图1.1a和图1.1b所示。对于反式,双键两端的两个氢原子位于双键的两侧;对于顺式,双键两端的两个氢原子位于同侧。在反式聚乙炔中,两个CH单位组成一个原胞;在顺式聚乙炔中,四个CH单位组成一个原胞,在图1.1中,原胞用虚线方框标出。反式异构体是热力学的稳定状态,含有不同比率的顺式和反式混合体只能维持在低温下(例

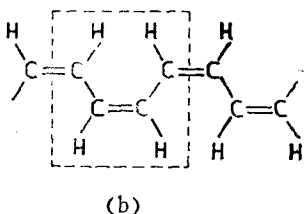
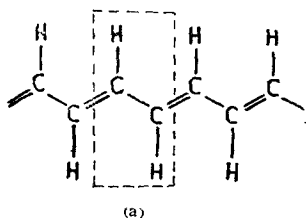
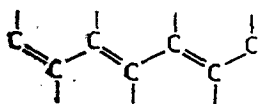


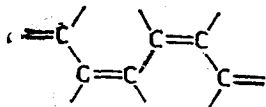
图1.1 反式和顺式聚乙炔的分子结构

如在聚乙炔的合成温度 -78°C 下),当温度升高时,顺式会逐渐转变为反式,在 150°C 下加热数分钟,可使顺式转化为反式^[11]。

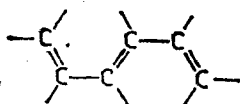
实际上,在保持相邻两键之间夹角为 120° 的条件下,可形成四种同分异构体,除了上面所提到的两种之外,还有另外两种,它们如图1.2所示。对于图1.2中的异构体a(即图1.1a中的反式聚乙炔),双键两端的两个氢原子位于键的两侧,同时单键两端的两个氢原子也位于键的两侧,因而又称为反-反式,简称为反式。对于图1.2中的异构体b(即图1.1b中的顺式),双键两端的两个氢原子位于键的同侧,但是单键两端的两个氢原子位于键的异侧,



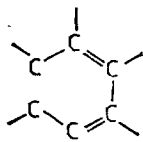
a. 反-反式



b. 顺-反式



c. 反-顺式



d. 顺-顺式

因而称为顺-反式(cis-transoid),简称为顺式。对于图1.2中的异构体c,双键两端的两个氢原子位于异侧,单键两端的两个氢原子位于同侧,因而称为反-顺式(trans-cisoid)。对于图1.2中的异构体d,单键和双键两端的两个氢原子都位于键的同侧,因而是顺-顺式,它具有螺旋状的结构。对于前三种同分异构体,它们的稳定性按次序愈来愈差,因而常见的只是前面两种,至于螺旋状的顺-顺式异构体,尽管从理论和实验上说明它是可能存在的,但对它的稳定性还没有定论。

早在30年代,就已合成出粉末状的聚乙炔,由于它难于溶解于溶剂中,而且在熔化以前早已分解,不能加工成型,因而未引起人们的重视。1973年,日本化学家白川英树等人用高浓

图1.2 聚乙炔的四种同分异构体 度的 $\text{Ti}(\text{OBu})_4\text{-ALEt}_3$ 催化体系合

成出具有银白色金属光泽的柔软薄膜⁽¹²⁾，它可以是自支承的薄膜，也可附着在玻璃或金属的衬底上，薄膜的厚度可从 0.1 微米变到 0.5 厘米。通过电子显微镜可看到聚乙炔薄膜是由混乱取向的细丝所组成的⁽¹³⁾，见图 1.3。细丝的直径随着不同的聚合条件而改变，比较典型的直径是 $200 \text{ \AA}$ ，由于每条 $(\text{CH})_x$ 链的分子直径约为 $5 \text{ \AA}$ ，相邻两条 $(\text{CH})_x$ 链之间的距离约为 $4 \text{ \AA}$ ，因而每根细丝是由上千条 $(\text{CH})_x$ 链组成的。聚乙炔薄膜的密度为 0.4 g/cm^3 ，薄膜中细丝之间的空隙很大，只有三分之一的体积为细丝所占据，因而细丝的有效表面积很大，可达到 $60 \text{ m}^2/\text{g}$ 。X 光衍射实验显示出细丝中的结晶度很高⁽¹⁴⁾，因而每一根细丝中的许多 $(\text{CH})_x$ 链的排列是有序的。在同一条链上，相邻碳原子之间是共价键，耦合比较强，其耦合常数 $t_0 = 2.0 - 2.5 \text{ eV}$ 。在聚乙炔晶体中，链与链之间的耦合类似于分子晶体中的耦合，比较微弱，其耦合常数只有 0.1 eV ，于是，电子基本上只能在同一条链上运动，从一条链向另一条链的跃迁几率很小，因而聚乙炔是准一维体系。

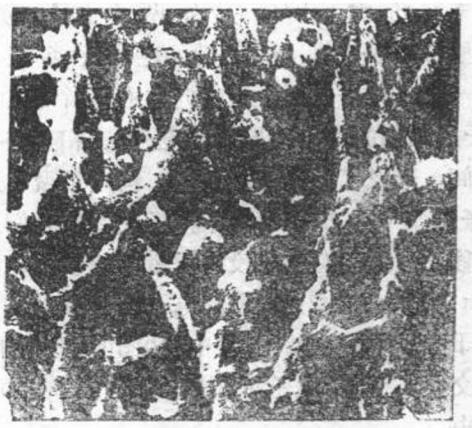


图 1.3 聚乙炔薄膜的细丝结构

从上面的介绍中看到，在聚乙炔薄膜中，细丝之间的空隙很大，在每根细丝中， $(\text{CH})_x$ 链之间的耦合很弱，这使得杂质比

较容易地在链间移动。由于每根细丝的直径只有 $200\text{ \AA}$ ，杂质只要扩散 $100\text{ \AA}$ 就能到达任何一条 $(\text{CH})_x$ 链，因而与一般的共价半导体材料相比较，在聚乙炔中进行掺杂要容易得多，在室温下就可以通过化学或电化学过程来掺进多种不同的施主和受主杂质。另一方面，由于 $(\text{CH})_x$ 链上的相邻碳原子之间的耦合较强，杂质很难替代碳原子而插到碳链中来，它们只能处于链与链之间的空隙中，因而掺杂并不影响 $(\text{CH})_x$ 链的完整性，这使得掺杂过程是可逆的^[15]。由此可见，聚乙炔中的掺杂不同于一般的半导体材料，前者是插隙式的(intercalation)，后者通常是替位式的。

§ 1.2 一维体系的电导和派尔斯相变

在聚乙炔中，每个碳原子有四个价电子，其中的三个是 sp^2 杂化轨道，第四个是 $2p_z$ 轨道。在 sp^2 的杂化轨道中有一个电子与氢原子组成共价键 C—H ，另外两个电子分别与左右近邻位置上的碳原子形成 σ 键，这种 σ 键的电子云类似于氢原子的 p 电子云，像一个哑铃，其两个锤指向左右两个碳原子，见图1.4中的a图，于是相邻的两个碳原子的电子云相互交叠在两个碳原子之间的空间，形成了 σ 键，这些 σ 键构成了聚乙炔的主链。由于 σ 键的电子云集中分布在两个碳原子之间，它们是定域的，不能在碳链中移动，因而对电导没有贡献，其作用是形成碳链。第四个电子是 π 电子，它的 $2p_z$ 轨道的电子云分布也像一只哑铃，其对称轴垂直于分子平面，如图1.4中的b图所示，相邻碳原子中的 π 电子云相互交叠，于是 π 电子可在相邻碳原子之间跃迁，因此 π 电子可以导电。

由此可见，在聚乙炔中，每个碳原子有一个导电电子(π 电子)，这类似于碱金属。根据通常的电导原理(三维空间中的电导理论)，每个原子有一个价电子的材料应该是良导体，象碱金