

原子无序起伏对反向极化稳定性的影响*

王鹿霞 刘德胜 解士杰

(山东大学物理与微电子学院, 济南 250100)

(2001 年 7 月 3 日收到; 2001 年 8 月 17 日收到修改稿)

考虑到缺陷、温度效应、掺杂等外界环境的影响, 用方形随机分布和高斯随机分布模拟了格点原子的无序起伏, 研究了在电场中高分子材料的双激子态反向极化的稳定性, 发现当原子涨落不大于 0.0148nm 时, 反向极化能够稳定存在. 在格点扰动达到原子间距的 1/4 时, 反向极化消失. 进一步研究了简并参数 t_e 与反向极化的关系, 同时讨论了在无序起伏较大时正向极化的起因.

关键词: 反向极化, 双激子态, 原子无序起伏

PACC: 7135, 7150, 6320

1 引 言

近年来, 聚合物的电致发光现象引起国内外学术界的极大关注, 非简并基态的共轭高分子, 例如 poly(paraphenylenevinylene) (PPV) 等具有优良的电致发光和非线性光学性质^[1]. 聚合物材料是准一维体系, 具有低维不稳定性, 电子激发的同时会引起低维体系键结构的畸变形成如自陷束缚激子等激发态^[2-5]. 由于自陷束缚激子参与上述光学过程^[1], 研究它们的性质是很有必要的. 孙鑫等利用电子-晶格耦合的紧束缚模型^[2,3] (SSH) 研究了高分子材料在沿链方向的均匀外电场下的基态、单激子态、双激子态的性质, 发现在电场作用下, 非简并基态结构的高分子材料的单激子态是正向极化, 而双激子态是反向极化.

高分子材料中的反向极化是一种非常有意思的物理现象, 具有反向极化特性的体系会体现出新的电子学特点, 它不仅在基础学研究方面很有意义, 而且在技术上也有潜在的应用价值, 可为开发具有负极化率的新型功能材料和研制量子开关器件提供理论基础, 因此反向极化现象引起物理和化学工作者的极大兴趣^[2,3,6-8]. 在以前的理论计算中^[2,3,6,8], 反向极化都是在理想情况下得到的, 即在绝对零度、没有任何外界扰动的理想一维分子链中得到的, 此时原子位移与电子激发同步, 系统始终处于能量最小状

态. 但在实际情况中外界因素如缺陷、杂质、温度效应总是存在的, 它们会导致系统偏离能量最小的状态, 出现瞬间或一定时间弛豫的晶格扭曲, 这样格点原子不可能静止不动, 总要在其平衡位置附近作无序运动, 若考虑到这些因素后, 反向极化能否出现, 是否稳定有待进一步研究. 本文讨论了几种不同的扰动因素, 并将其模型化, 分析了双激子态反向极化的稳定性.

2 基本公式

非简并基态结构的高分子材料的典型代表为顺式聚乙炔, 它可以看作是由 N 个 C 原子组成的有限链, 若沿链方向上加一个均匀外电场 E , 其电子哈密顿量^[9] 为

$$H_e = - \sum_{n,s} [t_0 - \alpha(u_{n+1} - u_n) + (-1)^n t_e] (C_{n+1,s}^+ C_{n,s} + C_{n,s}^+ C_{n+1,s}) + \sum_{n,s} eEna C_{n,s}^+ C_{n,s} + \sum_{n,s} eEu_n C_{n,s}^+ C_{n,s}, \quad (1)$$

其中第一项为电子的动能项, 后两项为外电场引起的势能项. t_e 是由非简并基态结构引起的对称破缺参数, $C_{n,s}^+$ ($C_{n,s}$) 是第 n 个格点自旋为 s 的电子的产生(湮没)算符, a 是二聚化前的晶格常量, 对聚乙炔 $a = 0.122\text{nm}$, $t_0 = 2.5\text{eV}$, 外电场引起的势能项中, 忽略了外电场在空间的变化, 这是由于相对于电磁波

* 国家自然科学基金(批准号: 10074040, 59871024)资助的课题.

的波长, 高分子的链长是小量. 若取 $E = 10^5 \text{ V/cm}$, 以格点原子数 $N = 100$ 的链为例, $eEna$ 大约在 10^{-3} eV 到 0.1 eV 之间, 而 $eEu_n \approx 10^{-4} \text{ eV}$, 从前的工作中均略去了电子移动 u_n 在外电场中引起的势能, 本文中因考虑格点的无序起伏运动, 运动起伏强时 u_n 起伏大, 引起的势能也变大, 因此上式中的最后一项必须计入在内, 但此时为保证整个系统在外场下的稳定性, 必须同时计入正电离子位移后的势能变化, 在哈密顿中加一项 H_b ,

$$H_b = -qE \sum_n u_n. \quad (2)$$

在没有掺杂电荷的中性链中 $q = e$. 由于本文取自然边界条件, 体系的弹性能为

$$H_{\text{elastic}} = \frac{1}{2}K \sum_n (u_{n+1} - u_n)^2 + \sum_n K' (u_{n+1} - u_n), \quad (3)$$

其中的线性项是为了防止链的塌缩而加入的.

体系的总哈密顿量为

$$H = H_e + H_b + H_{\text{elastic}}. \quad (4)$$

令 $\phi_n = (-1)^n u_n$, 利用能量最低原理, 可用量子力学的微扰论把体系的总能量在平衡位置 $\{\phi_n^0\}$ 附近展开, 近似到二阶项, 并令一阶项的系数为零, 得到格点平衡条件为

$$F(n) + eE \left(\sum_{\mu,s} Z_{\mu,n,s}^0 Z_{\mu,n,s}^0 - 1 \right) = F(n-1), \quad (5)$$

其中定义

$$F(n) = (-1)^n K (\phi_n^0 + \phi_{n+1}^0) - 2\alpha \sum_{\mu,s} Z_{\mu,n,s}^0 Z_{\mu,n+1,s}^0 - K', \quad (6)$$

对于聚乙炔链, $K = 2100 \text{ eV/nm}^2$, $K' = -1.25032\alpha^{[10,11]}$ 求解方程(1)–(5)可求得体系在电场的作用下无任何扰动的格点理想位形分布、电子波函数和体系总能量等物理量的解.

3 位形的扰动对双激子态反向极化的影响

激子态是在电场或光激发等外界作用下, 价带顶上的电子被激发到导带底上而形成的一种激发态, 若激发上一个电子, 则价带顶留下一个空穴, 电子空穴相互吸引形成一个束缚对, 称为单激子态; 若激发上两个电子, 则在价带顶留下两个空穴, 有可能形成两种状态: 1) 两个独立的单激子态; 2) 双激子态. 双激子态是两个电子束缚在一起的结果. 双激子

态中的电子-空穴对不是因为它们的库仑相互作用引起的, 而是在非简并基态高聚物中由于电子-晶格相互作用引起的不稳定和禁闭效应使晶格产生约束势而形成的. 物理图像上可以理解为额外的电子-空穴会导致晶格发生畸变, 形成局域的晶格畸变势场, 从而在带隙内产生定域能级, 体系总电子能量下降, 因此虽然反向极化会导致外场下能量的上升, 但系统总能量仍有可能是下降的. 从上节的基本公式出发, 可得到系统的反向极化.

在实际材料中, 杂质或其他分子链对双激子态会产生影响, 其影响可归结为两类: 1) 局域影响, 即链中某一部分格点偏离原来的理想位形; 2) 非局域性影响, 即整条链的位形并非总是保持其稳定位形 $\{u_n^0\}$, 而是每个格点都会有所偏离, 如温度造成的热起伏等. 由于第二种影响较为普遍, 本文只讨论非局域影响, 我们用方形随机分布模型和高斯随机分布模型来简化非局域影响.

3.1 晶格位形扰动的方形分布

假设高分子链在某种外界环境下晶格位形偏离其稳定位形 $\{u_n^0\}$, 每个格点偏离的大小 δu_n 是一定范围内的均匀分布, 设偏离后的格点位移为

$$u'_n = u_n + \delta u_n = u_n + (2R_n - 1) \alpha u_0, \quad (7)$$

其中 R_n 是加在第 n 个格点上在 $[0, 1]$ 间均匀分布的随机数, 链中每个格点的最大偏离量相应为 $[-\alpha u_0, \alpha u_0]$, u_0 为基态时二聚化的大小, 对于聚乙炔分子链, $u_0 = 0.004 \text{ nm}$, α 为扰动大小程度的参数, $\alpha = 14$ 对应于两格点聚集在一起, 因此实际情况中 $\alpha < 14$.

3.2 晶格位形扰动的高斯分布

热涨落等因素导致的原子偏离可能主要是小振幅的, 出现大振幅的概率很小, 格点原子在平衡位置附近作热起伏^[12,13], 这种情况可用高斯随机分布来模拟. 取高斯分布的平均值为零, 其方均根 σ 作为扰动参数.

计算中首先根据(1)–(5)式得到双激子态的稳定位形 $\{u_n\}$, 然后对其进行方形随机分布扰动和高斯随机分布扰动, 对每一组扰动后的位形 $\{u'_n\}$, 计算其电子能谱、电荷密度分布及其电荷转移量(正值表示反向极化), 选取大量随机分布重复以上计算并取平均, 得到以上这些量的平均值并与原来的理想双激子态下的结果进行比较.

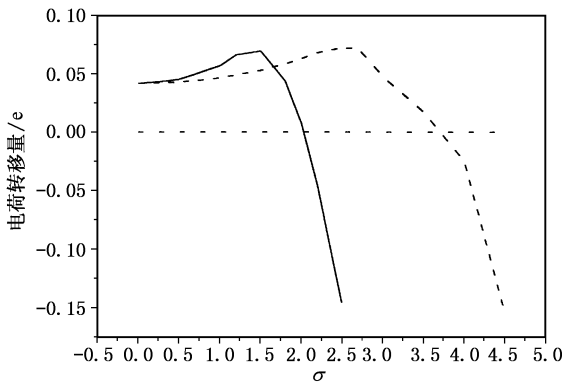


图1 电荷转移量随随机分布参数之间的变化曲线(实线和虚线分别表示高斯分布和方形分布)

以 $t_e = 0.05\text{eV}$ 的无限长高分子链为例, 我们计算了电荷转移量随扰动参数的变化关系, 发现(如图1)在方形分布扰动参数 $\sigma < 3.7$ (约 0.0148nm , 合 $1/8$ 个晶格常数) 和高斯分布参数 $\sigma < 2.0$ 时, 电荷转移量为正值, 反向极化稳定存在, 随着扰动参数的加大, 电荷转移量急剧下降并超过零点, 此时反向极化消失直至正向极化.

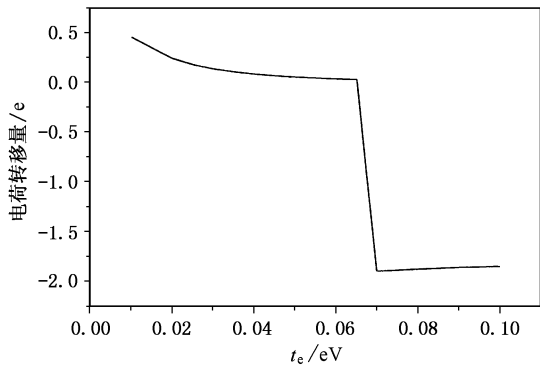


图2 电荷转移量随简并参数 t_e 的变化曲线

为了观察反向极化与简并参数 t_e 之间的关系, 在图2中画出了在高斯扰动参数 σ 为1时, 电荷转移量随简并参数 t_e 的变化曲线. 从图中明显可以看到随着 t_e 的增加电荷转移量逐渐减小, 在 $t_e = 0.07\text{eV}$ 附近, 反向极化突变为正向极化, 表明双激子态发生了解离, 分离成两个带有相反电荷的双极化子. 正电双极化子顺电场方向移动, 负电双极化子逆电场方向移动. 可以从能量角度理解这一现象, 在相同的电场强度下, t_e 的值越大, 表明基态时体系两相的能量差别越大, 越有利于双极化子的产生. 双极化子的能量在 t_e 大的时候小于双激子的能量, 因此

即使是反向极化, 在 t_e 较大时, 也已经出现正向极化的迹象, 使总电荷转移量减小, 随着 t_e 的增大, 电荷转移量减小, 当达到某一数值时, 双激子态完全解离成双极化子. 如图3(a), (b)分别是 t_e 为 0.05eV 和 0.1eV 无任何扰动下的晶格位形, 晶格位形进一步表明 t_e 较小时为双激子, t_e 较大时为两个双极化子.

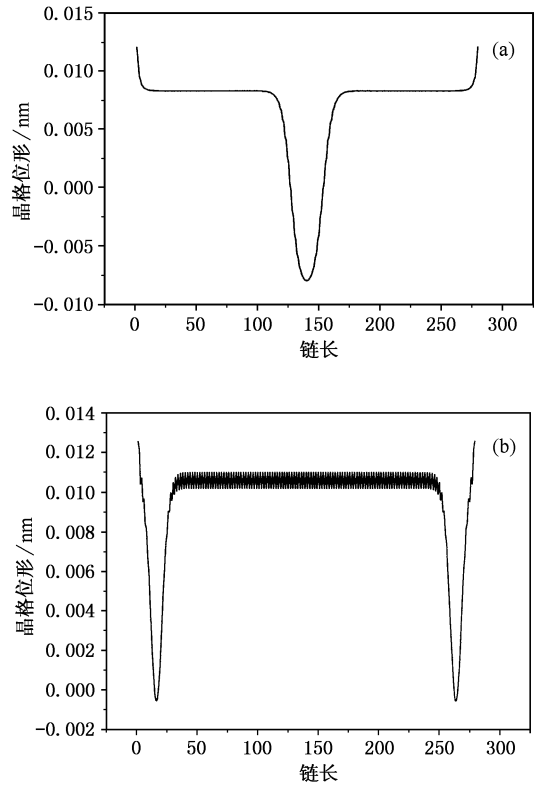


图3 t_e 分别为(a) 0.05eV 和(b) 0.1eV 时的晶格位形

图4和图5是高斯分布参数为 $\sigma = 1.0$ 时, $t_e = 0.05\text{eV}$ 的双激子态在某次无规扰动下的晶格位形和平均电荷密度分布. 由图4看到在 $\sigma = 1.0$ (扰动的均方根为 0.004nm) 的扰动下, 晶格位形较原来的稳定位形已有较大的偏离, 而反向极化仍稳定存在. 随着扰动的加大, 晶格位形较大地偏离了原来的稳定位形, 使系统成为一个无序系统. 在这种无序系统中双激子发生解离, 正电荷顺电场方向移动, 负电荷逆电场方向移动(如图6). 物理上可以解释为在电场中的高分子链同时存在电子-声子 ($e\text{-}p$) 相互作用和电子-电场 ($e\text{-}E$) 相互作用, 这两种相互作用存在竞争. 对于一个有序系统 ($\sigma = 0$), 若电场不是很大, $e\text{-}p$ 相互作用起主要作用, 系统呈现规律性, 如形成双激子态; 若电场很大, $e\text{-}E$ 相互作用起主要作用, 双激子态解离成两个带有相反电荷的双极化子^[14],

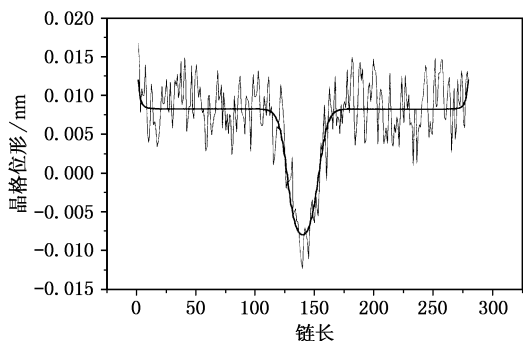


图4 高斯扰动参数为 $\sigma = 1.0$ 时的晶格位形(细线), 粗线表示扰动前的晶格位形

产生双激子或双极化子, 此时外电场起主要作用, 它使得电荷在外电场下重新分配, 电子向正极倾斜, 而正电荷向负极倾斜.

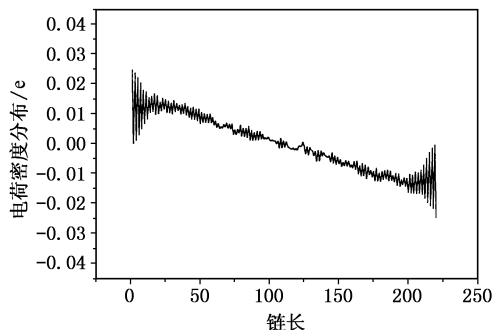


图6 高斯扰动参数为 $\sigma = 4.0$ 时的电荷密度分布

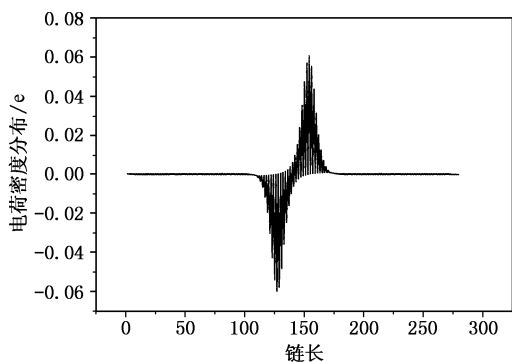


图5 高斯扰动参数为 $\sigma = 1.0$ 时的电荷密度分布

4 结 论

理想状态下, 高分子材料中的双激子态的静态极化率为负值, 具有反向极化的特性. 若分子链处于一定的外界环境中, 受到诸如缺陷、温度效应等外界因素的影响, 其分子链的晶格结构必然会受到某种程度的影响. 我们假定高分子链处于方形随机分布和高斯随机分布两种扰动模型下, 计算了高分子链的平均电荷密度分布与扰动后的晶格位形等, 发现在扰动较小时双激子态的反向极化能够稳定存在, 在较大的扰动下, 双激子态出现解离, 正电荷顺电场方向移动, 电子逆电场方向移动.

正电荷沿电场方向移动, 负电荷逆电场方向移动. 在扰动不大时, 系统仍然呈现上述规律. 在扰动较大时, 整条链实际是一个无序系统, 系统无规律, 无法

- [1] Burroughes J H, Bradley D D C, Brown A R *et al* 1990 *Nature* **347** 539
- [2] Sun X, Fu R L, Yonemitsu K *et al* 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 2830
- [3] Fu R L, Ye H J, Li L 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 94 (in Chinese) [傅柔励、叶红娟、李蕾等 1998 物理学报 **47** 94]
- [4] Shakin V A 1994 *Phys. Rev.* **B50** 4306
- [5] Xiong Y 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 1138 (in Chinese) [熊焯 1999 物理学报 **48** 1138]
- [6] Zhao Er H, Fu R T, Sun X *et al* 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 2031 (in Chinese) [赵二海、傅荣堂、孙鑫等 1998 物理学报 **47** 2031]
- [7] Dinescu L and Lemieux R P 1999 *Advance materials* **11** 42
- [8] Chen K, Zhao Er H, Sun X *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1778

(in Chinese) [陈科、赵二海、孙鑫等 2000 物理学报 **49** 1778]

- [9] Heeger A J, Kivelson S, Schrieffer J R *et al* 1988 *Rev. Mod. Phys.* **60** 781
- [10] Xie S J, Wei J H, Mei L M *et al* 1998 *J. Phys: Condens Matter* **10** 2291
- [11] Stafstrom S, Chao K A 1984 *Phys. Rev.* **B29** 7910
- [12] Fu R L, Ye H J, Fu R T *et al* 1997 *Acta Phys. Sin.* **46** 695 (in Chinese) [傅柔励、叶红娟、傅荣堂等 1997 物理学报 **46** 695]
- [13] Zhang J, Wu C Q, Sun X 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 2308 (in Chinese) [章健、吴长勤、孙鑫 1999 物理学报 **48** 2308]
- [14] Jiang H, Xu X H, Sun X *et al* 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 2327 (in Chinese) [姜浩、徐晓华、孙鑫等 1999 物理学报 **48** 2327]

Effect of atomic disorder fluctuation on the stability of photoinduced polarization inversion^{*}

Wang Lu Xia Liu De Sheng Xie Shi Jie

(School of Physics and Microelectronics, Shandong University, Jinan 250100, China)

(Received 3 July 2001; revised manuscript received 17 August 2001)

Abstract

Under the influence of exoteric surrounding such as defect, temperature effect and adulteration, the stability of biexciton state photoinduced polarization inversion was studied, by means of stimulation with square and Gaussian random parameters. It was found that the photoinduced polarization inversion remains steadily when the atomic disorder fluctuation was less than 0.0148nm. The photoinduced polarization inversion disappeared when the lattice disorder ranges from 0 to a quarter of the lattice constant. The relationship of confinement constant t_e and photoinduced polarization inversion was studied. The reasons of normal polarization origin from the strong lattice disorder were also discussed.

Keywords: photoinduced polarization inversion, biexciton state, atomic disorder fluctuation

PACC: 7135, 7150, 6320

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China(Grant Nos. 10074040, 59871024).