

# 电子-晶格耦合非线性项对极化子性质的影响\*

宋 瑞 刘晓静 王亚东 邸 冰 安 忠<sup>†</sup>

(河北师范大学物理科学与信息工程学院, 石家庄 050016)

(河北新型薄膜材料实验室, 石家庄 050016)

(2009 年 6 月 9 日收到; 2009 年 10 月 18 日收到修改稿)

基于一维紧束缚 SSH 模型, 讨论了电子晶格耦合二阶项对极化子静态和动力学性质的影响: 随着二阶项系数  $\beta$  的增加, 二聚化常数越来越大, 能隙越来越宽, 极化子的局域性不断增强, 但带宽几乎没有变化. 动力学方面由于二阶项的引入增强了电声相互作用, 随着  $\beta$  值的增大, 极化子的运动速度减小, 并且极化子的解离电场不断增大.

**关键词:** SSH 模型, 电-声耦合二阶项, 极化子

**PACC:** 7280L, 7138, 7210

## 1. 引 言

随着有机光致、电致发光器件的应用与发展, 共轭聚合物的光电性质成为当前低维凝聚态物理的一个研究热点<sup>[1,2]</sup>. 目前人们已经成功研制出有机电致发光器件, 这些器件的基本性质主要依赖于各种非线性元激发, 如激子、孤子、极化子和双极化子等<sup>[3]</sup>. 对各种元激发静态和动力学性质的研究是理论界的一个重要课题, 这不仅让我们理解电荷输运及光激发过程的微观物理机理, 更为合成和研制新型材料提供了理论指导. 有机共轭聚合物材料大多具有准一维的结构, 且具有较强的电子-晶格相互作用. 充分考虑电子-晶格耦合作用的 SSH 模型可较好地描述准一维有机聚合物体系的性质<sup>[4]</sup>, 被广泛的应用于能谱、电子态、振动模及动力学性质的研究<sup>[5-8]</sup>.

在有机共轭聚合物中注入一个电子(空穴), 由于电子(空穴)与晶格离子的耦合作用, 诱导晶格产生局部畸变, 电子(空穴)在局部畸变势场中形成定域的束缚态, 同时能隙中产生分立的局域能级  $\pm \omega_0$ , 这种元激发即为电子(空穴)极化子<sup>[5]</sup>. 普遍认为, 聚合物中的载流子主要是极化子和双极化子. 对于极化子静态的性质, 人们已进行了比较深

入的研究, 并指出其两条局域能级对极化子性质有很大的影响<sup>[6-10]</sup>, 电声耦合作用是形成极化子的关键<sup>[11,12]</sup>. 在动力学方面, Conwell 等人研究了在不同电场大小下极化子的运动特性, 并指出当电场为  $1.35 \times 10^5$  V/cm 时, 极化子的饱和速度约为 3.4 倍的声速<sup>[13,14]</sup>. Wu 等人利用 SSH 模型研究了极化子动力学性质并指出, 在电场作用下运动的极化子会不断释放出声子以保持稳定的运动状态<sup>[15]</sup>. 当电场足够大时, 极化子就会解体, 解体后电子不再局域在晶格位置, 而形成自由电子<sup>[11,16]</sup>. Johansson 和 Stafström 则给出了极化子在外场作用下分两个阶段解体的过程<sup>[17]</sup>.

以上计算模型当中都仅考虑了电子晶格耦合作用的线性项, 忽略了非线性项的作用. 虽然非线性项比线性项要小得多, 但可看作弹性势能项. An 等人<sup>[18]</sup>考虑了二阶项即  $\beta$  项对孤子的能谱和振动模的影响, 并给出了二聚化常数和能隙随  $\beta$  的变化, 即随着  $\beta$  值的增大, 二聚化常数相应增大, 而能隙也逐渐变宽. 由于电子晶格耦合作用直接影响极化子局域能级的性质, 而  $\beta$  项的引入会增强电声相互作用, 因此对极化子的静态及其动力学性质会产生影响.

本文基于一维紧束缚 SSH 模型, 计入电子-晶格耦合作用的非线性项, 重点讨论二阶项对极化子静

\* 国家自然科学基金(批准号: 10574037, 10747125), 新世纪优秀人才支持计划, 河北省杰出青年基金(批准号: A2009001512)资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail: zan @ hebtu. edu. cn

态和动力学性质的影响.

## 2. 模型与公式

### 2.1. 静态模型与公式

SSH 模型当中只包含了跃迁积分  $t$  的线性项, 计入电子-晶格耦合平方项的 Hamiltonian<sup>[18]</sup> 可表示为

$$H = - \sum_n [t_0 - \alpha(u_{n+1} - u_n) + \beta(u_{n+1} - u_n)^2] (c_{n+1}^\dagger c_n + \text{H. c.}) + \frac{k}{2} \sum_n (u_{n+1} - u_n)^2 + \frac{M}{2} \sum_n \dot{u}_n^2, \quad (1)$$

其中  $t_0$  为原子等间距排列时最近邻电子间的跃迁,  $\alpha$  和  $\beta$  分别为电子晶格耦合作用的一阶项和二阶项的系数.  $u_n$  为第  $n$  个原子基团的位移,  $c_n^\dagger (c_n)$  是第  $n$  个格点处电子的产生(湮没)算符,  $k$  为弹性系数,  $M$  为(CH)基团的质量.

体系电子波函数由电子本征值方程得到

$$\varepsilon_i \varphi_i = - [t_0 - \alpha(u_n - u_{n+1}) + \beta(u_n - u_{n-1})^2] \varphi_i(n-1) - [t_0 - \alpha(u_{n+1} - u_n) + \beta(u_{n+1} - u_n)^2] \varphi_i(n+1). \quad (2)$$

晶格位形的方程为

$$u_{n+1} - u_n = \frac{2}{NK_{i(\text{occ})}} \sum [\alpha - 2\beta(u_{n+1} - u_n)] \times \varphi_i(n+1) \varphi_i(n) - \frac{2}{K_{i(\text{occ})}} \sum [\alpha - 2\beta(u_{n+1} - u_n)] \times \varphi_i(n+1) \varphi_i(n). \quad (3)$$

迭代求解(2)和(3)式可以自洽得到体系的静态性质, 其中  $\varepsilon_i$  是第  $i$  个本征能量,  $\varphi_i(n)$  是其对应的波函数在第  $n$  个格点的分量, 本文采取周期性边界条件.

### 2.2. 动力学模型与公式

基于以上静态模型, 加入电场后的 Hamiltonian 可写为

$$H = - \sum_n [t_0 - \alpha(u_{n+1} - u_n) + \beta(u_{n+1} - u_n)^2] (e^{-iyA(t)} c_{n+1}^\dagger c_n + \text{H. c.}) + \frac{k}{2} \sum_n (u_{n+1} - u_n)^2 + \frac{M}{2} \sum_n \dot{u}_n^2, \quad (4)$$

其中电子部分中的复相因子为外场作用, 它适用于周期性边界条件.  $A(t)$  为矢势, 与电场  $E(t)$  的关系为<sup>[10]</sup>  $E(t) = -\frac{1}{c} \frac{\partial A(t)}{\partial t}$ , 系数  $\gamma \equiv \frac{ea}{\hbar}$ ,  $c, e, a$  分别是光速, 电子电量和晶格常数.

体系电子波函数的演化遵从含时薛定谔方程

$$i\hbar \dot{\phi}_{n,\mu}(t) = - [t_0 - \alpha(u_n - u_{n-1}) + \beta(u_n - u_{n-1})^2] e^{-iyA} \phi_{n-1,\mu}(t) - [t_0 - \alpha(u_{n+1} - u_n) + \beta(u_{n+1} - u_n)^2] e^{iyA} \phi_{n+1,\mu}(t). \quad (5)$$

晶格部分采用经典的处理方法, 遵从牛顿运动方程

$$M\ddot{u}_n(t) = K[u_{n+1}(t) + u_{n-1}(t) - 2u_n(t)] + \alpha e^{-iyA} [\rho_{n,n-1}(t) - \rho_{n+1,n}(t)] + \alpha e^{iyA} [\rho_{n-1,n}(t) - \rho_{n,n+1}(t)] + 2\beta e^{-iyA} [(u_{n+1} - u_n)\rho_{n+1,n} - (u_n - u_{n-1})\rho_{n,n-1}] + 2\beta e^{iyA} [(u_{n+1} - u_n)\rho_{n,n+1} - (u_n - u_{n-1})\rho_{n-1,n}], \quad (6)$$

其中  $\rho_{n,n'}$  为密度矩阵元, 其表达式为  $\rho_{n,n'}(t) = \sum_\mu \phi_{n,\mu}^*(t) f_\mu \phi_{n',\mu}(t)$ ,  $f_\mu$  为初始占据状态决定的分布函数, 取值为 0, 1, 或 2.

计算中各参数取值分别为  $t_0 = 2.5$  eV,  $K = 2100.0$  eV/nm<sup>2</sup>,  $\alpha = 41.0$  eV/nm<sup>[10]</sup>; 为了防止系统突变, 动力学计算中采取以下的电场形式: 当  $t < 0$  时,  $E(t) = 0$ ; 当  $0 < t < t_c$  时,  $E(t) = \frac{E_0}{t_c} t$ ; 当  $t_c < t < t_{\text{off}}$  时,  $E(t) = E_0$ ,  $t_c = 75$  fs, 是缓慢加大电场持续的时间,  $t_{\text{off}} = 1500$  fs 是所加电场持续的时间.

## 3. 结果与讨论

计算中选取含有 200 个碳原子的聚乙炔链, 聚乙炔材料中电子晶格相互作用一阶项系数  $\alpha$  的取值为 41.0 eV/nm, 由于  $\beta$  项是电子晶格耦合展开的二阶项, 我们使它比  $\alpha$  小一个量级, 从 0.0 到 10.0 eV/nm<sup>2</sup> 依次增大, 中间间隔为 2.5 eV/nm<sup>2</sup>.

### 3.1. 静态结果与讨论

首先考虑  $\beta$  项对体系基态性质的影响, 表 1 给出了  $\beta$  取不同值时, 二聚化常数和能隙的变化情况. 由表可见, 由于  $\beta$  项的加入, 二聚化程度和能隙都有

所增大,并且随着  $\beta$  值的增大,二聚化程度越来越强,能隙也越来越宽,但带宽受其影响很小,几乎没有变化.

表1 体系基态二聚化大小和能隙( $2\Delta$ )随 $\beta$ 值的变化情况

$\beta/\text{eV}/\text{nm}^2$	$u_0/\text{nm}$	$2\Delta/\text{eV}$	带宽/eV
0.0	0.0040	1.30	10.00
2.5	0.0043	1.40	10.00
5.0	0.0046	1.51	10.02
7.5	0.0050	1.63	10.03
10.0	0.0054	1.76	10.05

$\beta$  项的加入会对极化子的局域程度产生影响.

表2 给出了负电极化子的能隙和局域能级( $\Delta'$ )随 $\beta$ 值的变化情况,从表中可以看出,随着 $\beta$ 的增大,极化子的能隙也越来越大,局域能级越来越深.

表2 负电极化子的能隙和带宽随 $\beta$ 的变化情况

$\beta/\text{eV}/\text{nm}^2$	$2\Delta/\text{eV}$	$\Delta'$	带宽/eV
0.0	1.31	0.90	10.01
2.5	1.41	0.97	10.01
5.0	1.52	1.04	10.02
7.5	1.64	1.12	10.03
10.0	1.76	1.21	10.05

图1 给出极化子位形随 $\beta$ 值的变化,随着 $\beta$ 值的增加,极化子晶格缺陷不断变深,且宽度逐渐变窄. 为了清楚的表示极化子局域程度的变化,图2 给出了极化子的半宽和深度随 $\beta$ 的变化. 从图中可以看出:当 $\beta=0$ 时,极化子的深度大约为0.0051 nm,半宽大约为19个晶格宽度,随着 $\beta$ 的增大,极化子深度不断增大,半宽单调减小,当 $\beta$ 增大到10时,极化子深度增大为0.0066 nm,而半宽减小为约15个晶格宽度. 这表示极化子局域性不断增强.

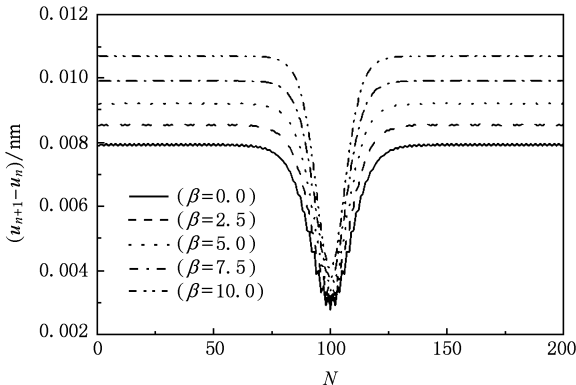


图1 极化子晶格位形随 $\beta$ 值的变化

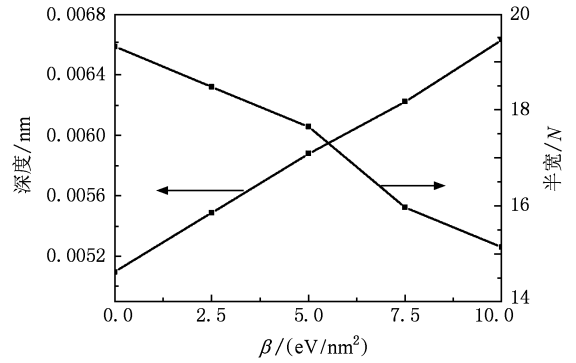


图2 极化子深度和半宽随 $\beta$ 值的变化

### 3.2. 动力学结果与讨论

下面讨论 $\beta$ 项对极化子动力学性质的影响. 仍旧选取含有200个碳原子基团的聚乙炔链,初始时刻一个电子极化子位于第60个格点处,沿链的方向由右至左加入强度为 $E_0 = 1.0 \times 10^5 \text{ V/cm}$ 的电场. 图3 给出电荷密度中心的演化随 $\beta$ 值的变化,周期边界条件下电荷密度中心定义为

$$x_c = \begin{cases} N\theta/2\pi, & \langle \cos\theta_n \rangle \geq 0, \langle \sin\theta_n \rangle \geq 0, \\ N(\theta + \pi)/2\pi, & \langle \cos\theta_n \rangle < 0, \\ N(\theta + 2\pi)/2\pi, & \text{其他,} \end{cases}$$

其中 $\langle \sin\theta_n \rangle, \langle \cos\theta_n \rangle$ 和 $\theta$ 的定义如下:

$$\langle \sin\theta_n \rangle = \sum_n \rho_n \sin\theta_n, \langle \cos\theta_n \rangle = \sum_n \rho_n \cos\theta_n,$$

$$\theta = \text{artan} \frac{\langle \sin\theta_n \rangle}{\langle \cos\theta_n \rangle},$$

$$\rho_n = (\rho_{n,n} - 1) \text{ 即格点 } n \text{ 上的电荷密度, } \theta_n = \frac{2n\pi}{N}.$$

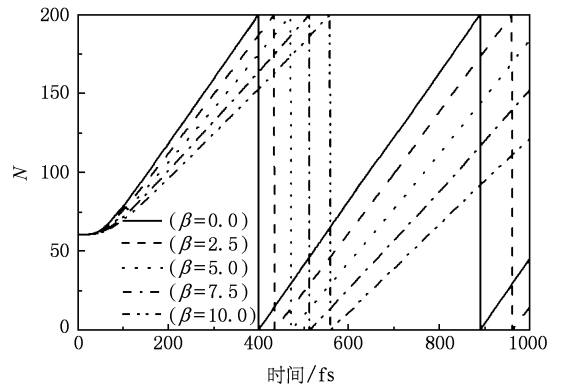


图3 不同 $\beta$ 值下极化子电荷密度中心位置随时间的变化

由图3可知,电场作用下,极化子沿链由左至右开始运动,并且很快达到饱和速度后开始做匀速运

动. 由图看出不同 $\beta$ 值体系中,极化子电荷密度中心并不重合,且随着时间的演化,中心位置差别越来越大. $\beta$ 值越大的体系,极化子运动越慢,这表明 $\beta$ 会影响极化子的运动速度.为了更清楚看出极化子饱和速度随 $\beta$ 不同的差异,图4给出极化子平均速度的变化曲线.从图中可以看出随着 $\beta$ 值的增大,极化子的平均速度单调减小:当 $\beta = 0.0$ 时,极化子的平均速度大约为 $0.042 \text{ nm/fs}$ ,当 $\beta$ 递增到 $10.0$ 时,极化子的平均速度减小为 $0.028 \text{ nm/fs}$ .我们知道,当 $\beta = 0.0$ 时,极化子的饱和速度约是 $3.4$ 倍的声速,而我们的计算表明当 $\beta = 5.0$ 时,极化子饱和速度约为 $2.4$ 倍声速.

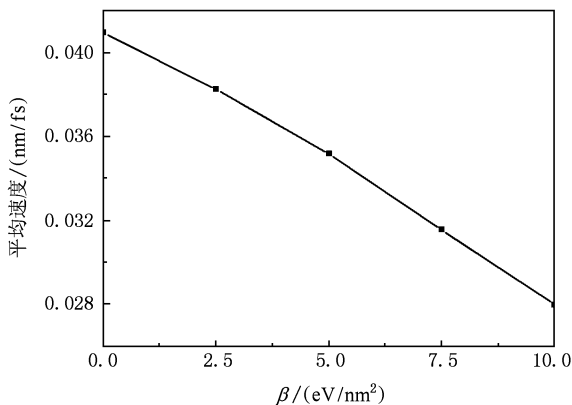


图4 极化子平均速度随 $\beta$ 值的变化

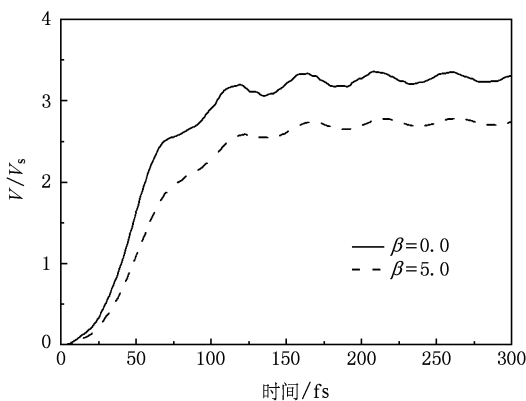


图5  $\beta$ 分别为 $0.0$ 和 $5.0$ 时极化子运动速度和声速比值的变化关系(电场作用下,极化子开始做加速运动,大约在 $100 \text{ fs}$ 达到饱和速度, $\beta$ 值越大, $V/V_s$ 越小)

图5给出了 $\beta$ 取值为 $0.0$ 和 $5.0$ 时极化子饱和速度与声速比值随时间演化的图像.图6给出极化子的解离电场随 $\beta$ 值的变化关系,从图中可以看到, $\beta$ 值越大,极化子的解离电场也越大, $\beta = 0.0$ 时的解离电场为 $3.9 \times 10^5 \text{ V/cm}$ ,而当 $\beta = 10.0$ 时的解离电场为 $6.4 \times 10^5 \text{ V/cm}$ ,由以上分析可见,电子晶格耦合作用的非线性项使极化子局域程度增强,从而影响极化子的运动速度,同时也影响极化子的解离电场.

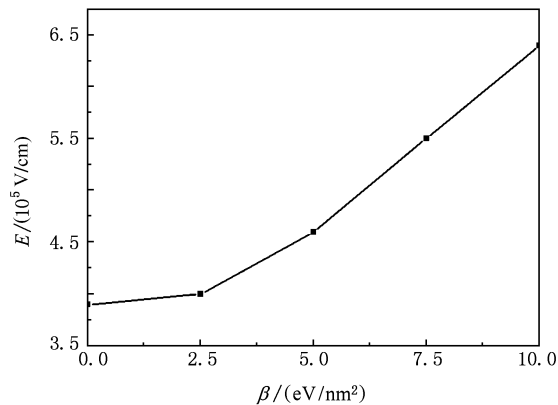


图6 极化子的解离电场随 $\beta$ 值的变化关系(从图中可以看到, $\beta$ 值越大,极化子的解离电场也越大)

## 4. 结 论

通过在SSH模型中加入电子晶格耦合二阶项,我们得到: $\beta$ 的增加会使体系基态二聚化常数增大,能隙逐渐变宽,但对整个带宽影响很小;极化子局域性不断增强.在动力学方面随着 $\beta$ 的增加,极化子的运动速度逐渐减小,解离电场不断增大.这是因为 $\beta$ 的加入增强了电子-晶格耦合作用,使得极化子局域程度增加,从而运动速度减小.通过本文模拟计算可以看到,作为电子-晶格相互作用的二阶项 $\beta$ 对体系静态及动力学性质都有一定影响.由于电子-晶格相互作用在有机聚合物材料中是影响载流子性质及运动的关键因素,因此考虑高阶项 $\beta$ 的影响具有一定的意义.

- [1] Burroughes J H, Bradley D D C, Brown A R, Marks R N, Mackay K, Friend R H, Burns P L, Holmes A B 1990 *Nature* **347** 539
- [2] Pei Q B, Yu G, Zhang C, Yang Y, Heeger A J 1995 *Science* **269** 1086
- [3] Heeger A J, Kivelson S, Schrieffer J R, Su W P 1988 *Rev. Mod. Phys.* **60** 781
- [4] Drechsler S L, Malek J, Eschrig H, Köpple H, Cederbaum L S 1993 *Synth. Met.* **57** 4272
- [5] Sun X 1990 *The Soliton And Polaron In High Polymers* (Chengdu: Sichuan Education Press) p135 (in Chinese)  
[孙 鑫 1990 高聚物中的孤子和极化子(成都:四川教育出版社)第 135 页]
- [6] Brazovskii S A, Kirova N N, Sov 1981 *Phys. JETP. Lett.* **33** 4
- [7] Campbell D K, Bishop A R, Fesser K 1982 *Phys. Rev. B* **26** 6862
- [8] Brazovskii S, Kirova N 1981 *Chem. Scripta* **17** 171
- [9] Wang L X, Liu D S, Xie S J 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 362 (in Chinese) [王鹿霞、刘德胜、解士杰 2002 物理学报 **51** 362]
- [10] Zhang X J, Li G Q, Sun X 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 134 (in Chinese) [张锡娟、李广起、孙 鑫 2002 物理学报 **51** 134]
- [11] Liu X J, Gao K, Li Y, Fu J Y, Wei J H, Xie S J 2007 *Synth. Met.* **157** 380
- [12] Yu J F, Wu C Q, Sun X, Nasu K 2004 *Phys. Rev. B* **70** 064303
- [13] Rakhmanova S V, Conwell E M 2000 *Synth. Met.* **110** 37
- [14] Wang L X, Zhang D C, Liu D S, Han S H, Xie S J 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2547 (in Chinese) [王鹿霞、张大成、刘德胜、韩圣浩、解士杰 2003 物理学报 **52** 2547]
- [15] Wu C Q 2005 *Synthetic Metals* **152** 493
- [16] Rakhmanova S V, Conwell E M 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 1518
- [17] Johansson A A, Starström S 2004 *Phys. Rev. B* **69** 235205
- [18] An Z, Li Z J, Liu Y, Li Y C 1997 *Z. Phys. B* **103** 61

## Effects of nonlinear electron-lattice interaction on polarons<sup>\*</sup>

Song Rui Liu Xiao-Jing Wang Ya-Dong Di Bing An Zhong<sup>†</sup>

(College of Physics, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050016, China)

(Hebei Advanced Thin Films Laboratory, Shijiazhuang 050016, China)

(Received 9 June 2009; revised manuscript received 18 October 2009)

### Abstract

Based on the Su-Schrieffer-Heeger (SSH) model extended to include the square term of the electron-lattice interaction, the dynamic characteristics of polarons are investigated. With increasing of the coefficient of the square term ( $\beta$ ), the energy gap between the valance band and the conduction band increases. but the total width of the energy band does not change. At the same time, it is found that the dimerization amplitude and the localization of polarons are strengthened by the nonlinear electron-lattice interaction. Furthermore, the results show that the polaron velocity is suppressed by the nonlinear electron-lattice interaction, and the critical electric field strength to dissociate the polaron increases with  $\beta$  increasing.

**Keywords:** SSH model, the square term of the electron-lattice interactions, polaron

**PACC:** 7280L, 7138, 7210

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10574037, 10747125), Program for New Century Excellent Talents in University (NCET), Hebei Province Outstanding Youth Science Fund (Grant No. A2009001512).

<sup>†</sup> Corresponding author, E-mail: zan@hebtu.edu.cn