

УСТОЙЧИВОСТЬ ПЕРЕХОДА ДИЭЛЕКТРИК – МЕТАЛЛ В КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРАХ

Е.С.Шиховцева, О.А.Пономарев

*Институт физики молекул и кристаллов Уральского научного центра РАН
450065 Уфа, Россия¹⁾*

Поступила в редакцию 2 июля 1996 г.

Исследовано влияние радиационных потерь энергии на устойчивость перехода полимерных молекул из диэлектрического в высокопроводящее состояние. Рассмотрена возможность образования высокопроводящего канала, состоящего из нескольких полимерных молекул.

PACS: 71.20.Nk, 73.61.Pb

Экспериментальные исследования тонких пленок некоторых кислородсодержащих полимеров (полиарилефталиды, окисленного полипропилена и т.п.) показывают, что под влиянием малых внешних воздействий возможно переключение пленок из диэлектрического и высокопроводящее состояние [1–4]. При этом установлено, что переход в высокопроводящее состояние происходит не по всей пленке, а путем образования проводящих каналов. Такие каналы могут быть результатом солитоноподобного распространения проводящего состояния вдоль полимерной молекулы, обусловленного разрывом С–О-связей углерода основной молекулы с кислородом боковой группы и поворотом боковой группы [5,6]. Углерод основной молекулы переходит из состояния с Sp^3 -гибридизацией в состояние с Sp^2 -гибридизацией, и соответствующий фрагмент основной цепи становится проводящим. Наблюдаемая в экспериментах [1,7] по переключению поверхностная плотность проводящих каналов (число каналов на единицу площади электрода) зависит, в частности, от толщины пленки. Для достаточно толстых пленок переход вообще не наблюдается. Вероятность образования канала зависит от ориентации молекулы внутри пленки. Даже для тонких пленок $\sim 0.3\text{ мкм}$ при обычной длине молекулы рассматриваемых полимеров $\sim 100\text{ \AA}$ и оптимальной ориентации молекул – практически перпендикулярно поверхности электродов канал может состоять как минимум из трех молекул. В реальных условиях молекулы ориентированы произвольно и сильно изогнуты, поэтому для образования канала (квазиодномерного, но не прямого) требуется соединить также несколько молекул и необходимо учесть влияние межмолекулярных переходов на распространение проводящего состояния. Данная работа посвящена исследованию этого вопроса.

Квазиодномерная полимерная молекула с боковыми группами описывается гамильтонианом

$$H = \sum \epsilon_n a_{i,n}^+ a_{i,n} + \frac{J_1}{2} \sum (\sin^2 \varphi_{i,n} + \sin^2 \varphi_{i,n+g}) (a_{i,n}^+ a_{i,n+g} + a_{i,n+g}^+ a_{i,n}) + J_2 \sum \sin^2 (\varphi_{i,n+g} - \varphi_{i,n}) (a_{i,n}^+ a_{i,n+2g} + a_{i,n+2g}^+ a_{i,n}) + \sum_{i \neq j} J_{i,j} a_{i,n}^+ a_{j,n} + \sum \frac{(M_{i,n}^z)^2}{2I} +$$

¹⁾ e-mail: igor@physics.bashkiria.su

$$+\frac{U}{4} \sum (1 - \cos(4\varphi_{i,n})) + \frac{A}{2} \sum (1 - \cos(2\varphi_{i,n})). \quad (1)$$

Здесь $a_{i,n}^+$ и $a_{i,n}$ - операторы рождения и уничтожения электрона с энергией ϵ_n в n -м фрагменте i -й полимерной нити, $\varphi_{i,n}$ - угол поворота боковой молекулы, J_1 - параметр обменного взаимодействия между соседними фрагментами основной полимерной молекулы (J_1 принимает максимальное значение при $\varphi_{i,n} = \varphi_{i,n+g} = \pi/2$, когда соседние фрагменты находятся в проводящем состоянии; если соседние фрагменты находятся в диэлектрическом состоянии, то $J_1 = 0$), J_2 - параметр обменного взаимодействия между вторыми соседями. Этот член в гамильтониане играет основную роль в переходной области, когда $\varphi_{i,n} = 0$ и $\varphi_{i,n+g} = \pi/2$, $M_{i,n}^z$ - оператор момента импульса боковой молекулы, I - момент инерции боковой молекулы относительно поворота на угол $\varphi_{i,n}$, J_{ij} - параметр обменного взаимодействия между разными молекулами. Величины U и A определяют зависимость энергии боковой молекулы от ее положения относительно основной цепи. Так, например, для молекулы полиариленафталида $U \sim 8 \text{ эВ}$, $A \sim 2 \text{ эВ}$, а параметры обменного взаимодействия $J_1 \sim 3.2 \text{ эВ}$, $J_2 \sim 1 \text{ эВ}$.

Гамильтониан (1) представляет собой модифицированный гамильтониан из [6]. Внесенные изменения не затрагивают сущности модели и ее физического обоснования. При этом гамильтониан (1) более точно описывает перевод полимерной цепочки в высокопроводящее состояние, так как полученное из (1) уравнение для угла $\varphi_{i,n}$ является слабовозмущенным уравнением синус-Гордона, в то время как гамильтониан в [6] дает уравнение синус-Гордона с более существенными поправками.

Значение угла $\varphi_{i,n}$ вдоль цепи характеризует проводимость полимерной молекулы. Уравнение движения для $\varphi_{i,n}$ имеет вид

$$\frac{d^2 y}{dt_1^2} = -\sin(y) + \frac{d^2 y}{dx_1^2} + \epsilon \sin\left(\frac{y}{2}\right) - \sigma_1 \left| \frac{dy}{dt_1} \right| - \sigma_2 \frac{dy}{dt_1}. \quad (2)$$

Здесь $y = 4\varphi_{i,n}$, $t_1 = 2t(U/I)^{1/2}$, $x_1 = x(2U/\beta)^{1/2}$, $\epsilon = -(A + \alpha)/U$,

$$\alpha = \frac{J_1}{2} \langle a_{i,n}^+ a_{i,n+g} + a_{i,n+g}^+ a_{i,n} \rangle, \quad \beta = \frac{J_2}{2} \langle a_{i,n}^+ a_{i,n+2g} + a_{i,n+2g}^+ a_{i,n} \rangle.$$

Предпоследний член в уравнении (2) не следует из гамильтониана (1), введен феноменологически и описывает потери на излучение, обусловленные взаимодействием боковой группы с основной цепью той же полимерной молекулы. Знак σ_1 , как и ϵ , зависит от того, является ли диэлектрическое или проводящее состояние основным для рассматриваемой молекулы. Для экспериментально исследовавшихся молекул основным является диэлектрическое состояние ($\varphi = 0$), а проводящее состояние ($\varphi = \pi/2$) метастабильно, при этом $\epsilon < 0$, $\sigma_1 > 0$. В таких полимерах поворот боковой группы из состояния с $\varphi = 0$ в состояние с $\varphi = \pi/2$ ($d\varphi/dt_1 > 0$) сопровождается перестройкой электронной структуры боковой молекулы с увеличением ее внутренней энергии. Для основной цепи этот переход является эндотермическим и происходит с замедлением. В процессе обратного поворота боковой группы из состояния с $\varphi = \pi/2$ в состояние с $\varphi = 0$ ($d\varphi/dt_1 < 0$) происходит перестройка электронной структуры боковой молекулы с выделением энергии. Вообще говоря, σ_1 является функцией от y , но здесь будем считать эту зависимость слабой.

Последнее слагаемое в (2) определяет потери энергии, обусловленные взаимодействием боковой группы с другими полимерными молекулами. Оно также введено феноменологически. Очевидно, что величина σ_2 не зависит от y , положительна для любого типа полимера, рассеяние энергии происходит как при увеличении, так и при уменьшении $\varphi_{i,n}$. Если индекс i соответствует не одной полимерной молекуле, а всему проводящему каналу, состоящему из нескольких молекул, то в правой части уравнения (2) появляется дополнительное слагаемое

$$-\sum_{k=1}^N \mu_k \delta(x_1 - \xi_k) F(y),$$

характеризующее потери энергии при передаче возбуждения с одной молекулы на другую. Физический механизм такой передачи состоит в следующем. Рассмотрим две близко расположенные взаимодействующие боковые группы разных полимерных молекул. В невозбужденном состоянии обе боковые молекулы имеют значения $\varphi = 0$ относительно своих основных молекул и находятся в равновесии друг с другом, так что их энергия взаимодействия минимальна. При прохождении возбуждения по одной из молекул происходит поворот ее боковой группы на $\pi/2$, равновесие нарушается и происходит разрыв C-O-связи соседней боковой молекулы с ее основной цепью. Далее возбуждение распространяется уже вдоль этой полимерной молекулы; k - номер межмолекулярного перехода в рассматриваемом канале при общем числе переходов в канале, равном N , ξ_k - координата k -го перехода, μ_k - коэффициент потерь энергии в k -м переходе. Функция $F(\varphi)$ характеризует зависимость потерь энергии от состояния боковой группы. В невозбужденном состоянии $\varphi = 0$, π излучения энергии не происходит и $F = 0$; при $\varphi = \pm\pi/2$ потери энергии максимальны. Простейшая функция, отвечающая этим требованиям, $F(\varphi) = 1 - \cos(2y)$.

Односолитонные решения уравнения (2) согласно [8] ищем в виде

$$y = 4 \operatorname{arctg} \left[\exp \left(\pm \frac{x_1 - X(t_1)}{\sqrt{1 - u^2(t_1)}} \right) \right], \quad (3)$$

$$X(t_1) = \int_0^{t_1} u(t') dt' + x_0(t').$$

Знаки $+$ и $-$ соответствуют распространению солитона и антисолитона в положительном направлении вдоль канала. Скорость солитона (антисолитона) $u(t_1)$ лежит в интервале $-1 \leq u(t_1) \leq 1$; $u(t_1)$ и $X(t_1)$ определяются из решения системы

$$\begin{aligned} \frac{du}{dt_1} = \mp \frac{c}{2} (1 - u^2)^{3/2} \pm \sigma_1 |u| (1 - u^2) - \sigma_2 u (1 - u^2) \pm \\ \pm \frac{u}{4} (1 - u^2) \sum_i \mu_i \operatorname{sech} \left(\frac{\xi_i - X}{\sqrt{1 - u^2}} \right) \left[1 + \operatorname{th} \left(\frac{\xi_i - X}{\sqrt{1 - u^2}} \right) \right], \end{aligned} \quad (4)$$

$$\frac{dX}{dt_1} = u \mp \frac{u}{4} (1 - u^2) \sum_i \mu_i (\xi_i - X) \operatorname{sech} \left(\frac{\xi_i - X}{\sqrt{1 - u^2}} \right) \left[1 \pm \operatorname{th} \left(\frac{\xi_i - X}{\sqrt{1 - u^2}} \right) \right].$$

Соответственно верхние знаки в правой части (4) дают солитонные решения и нижние – антисолитонные.

Рассмотрим сначала решения системы (4), определяющие движение возбуждения по отрезку канала, представляющему собой одну полимерную молекулу ($\mu_i = 0$). Из первого уравнения системы следует, что кроме $u = \pm 1$ при $\sigma_2 > \sigma_1$ появляются еще два равновесных значения скорости ($du/dt_1 = 0$): в области положительных u для солитона $u_p = [1 + 4((\sigma_2 - \sigma_1)/\varepsilon)^2]^{-1/2}$ и в области отрицательных u для антисолитона $u_n = -[1 + 4((\sigma_2 - \sigma_1)/\varepsilon)^2]^{-1/2}$. Таким образом, снятие вырождения происходит только в том случае, когда потери энергии от взаимодействия с соседними молекулами превосходят потери энергии от внутримолекулярного трения. В противном случае, $\sigma_2 < \sigma_1$, как и при движении без трения, на больших t_1 всегда устанавливается движение с $u = \pm 1$. Перевод полимерной нити из диэлектрического состояния ($\varphi = 0$) в проводящее ($\varphi = \pi/2$) состояние происходит при распространении солитона в отрицательном направлении ($u < 0$) или антисолитона – в положительном направлении ($u > 0$). На рис.1 показана эволюция солитонов, образовавшихся в точке $X = 0$ с разными начальными скоростями u_0 . Из рисунка видно, что чем больше величина начальной скорости антисолитона, тем большую область X^* антисолитон переводит в проводящее состояние. При $u_0 \rightarrow 1$ $X^* \rightarrow \infty$.

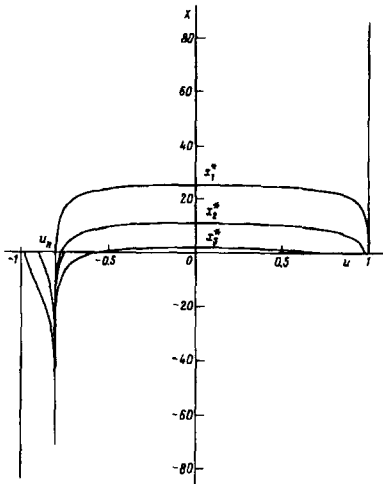


Рис.1. Фазовые диаграммы для антисолитонов, образовавшихся в начальный момент времени $t_1 = 0$ в точке $X = 0$ с начальными скоростями $u_0 = -1.0, -0.98, -0.9, -0.75, 0.7, 0.98, 0.999, 1.0$; $\mu_i = 0, \sigma_1 = 0.01, \sigma_2 = 0.1, \varepsilon = -0.15$

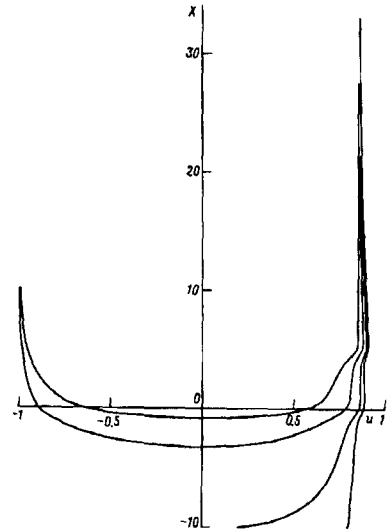


Рис.2. Фазовые диаграммы солитонов, движущихся по составному каналу с $\xi_1 = 5, \xi_2 = 0, \mu_1 = \mu_2 = 0.4$. Представлены два солитона, образовавшиеся в точке $X_{01} = 10$ с отрицательными скоростями $u_{01} = -0.99, u_{02} = -0.995$, и два солитона, образовавшихся в точке $X_{02} = -10$ с положительными скоростями $u_{03} = 0.2$ и $u_{04} = 0.8$

Перескоки возбуждений с молекулы на молекулу принципиально не меняют картину. Решения системы уравнений (4) таковы, что увеличение значений

μ_i вплоть до $\mu_i \rightarrow 0.5$, когда теория возмущений уже неприменима, дает лишь небольшое искажение формы кривых.

На рис.2 показаны фазовые диаграммы двух "включающих" солитонов, первоначально движущихся в отрицательном направлении из точки образования $X_{01} = 10$, и двух "выключающих" солитонов, движущихся в положительном направлении из точки образования $X_{02} = -10$; $\mu_i = 0.4$ соответствует величине 3.2эВ обменного интеграла между переходными боковыми группами, принадлежащими соседним полимерным молекулам.

Захват или отражение солитона (антисолитона) за счет межмолекулярных перескоков может происходить только в том случае, если канал содержит несколько близко расположенных (на расстоянии порядка размера мономерного звена) межмолекулярных переходов.

Таким образом, доказана возможность образования составных молекулярных высокопроводящих каналов в тонких полимерных пленках. Вероятность образования канала определяется степенью скрученности полимерных молекул и взаимной ориентацией боковых групп. С увеличением толщины пленки h число образовавшихся каналов падает, так как отсеиваются каналы с недостаточно большими начальными скоростями антисолитонов (или недостаточно большими абсолютными величинами отрицательной начальной скорости солитонов), чтобы величина X^* превосходила толщину пленки. Канал с $X^* < h$ не достигает поверхности.

-
1. Н.С.Ениколопан, Л.Н.Григоров, С.Г.Смирнова, Письма в ЖЭТФ **49**, 326 (1989).
 2. В.Н.Архангородский, Е.Г.Гук, А.М.Ельяшевич и др., ДАН СССР **309**, 603 (1989).
 3. А.Н.Лачинов, А.Ю.Жеребов, В.М.Корнилов, Письма в ЖЭТФ **52**, 742 (1990).
 4. О.В.Демичева, Е.И.Шклярова, А.В.Волкова и др. Высокомолекулярные соединения **32(Б)**, 659 (1990).
 5. O.A.Ponomarev and E.S.Shikhovtseva, Synthetic Metals **68**, N2, 99 (1995).
 6. О.А.Пономарев, Е.С.Шиховцева, ЖЭТФ **107**, 637 (1995).
 7. О.В.Демичева, С.Г.Смирнова, В.М.Андреев, Л.Н.Григоров, Высокомолекулярные соединения **32(Б)**, 3 (1990).
 8. D.W.Mc.Langlin and A.C.Scott, Phys. Rev. **A18**, 1652 (1978).