

准一维共聚物的电子结构研究*

刘德胜 解士杰

(山东大学物理系, 济南 250100)

韩圣洁

(山东大学光电研究所, 济南 250100)

(1999 年 11 月 28 日收到, 1999 年 12 月 27 日收到修改稿)

在紧束缚近似下, 建立了共聚物($\text{PPP}_x\text{-}y\text{-PA}_y$)的物理模型, 研究了组成共聚物的均聚物单体对体系晶格结构、能带结构等的影响, 发现共聚物的带隙可通过改变均聚物的配比或均聚物之间的相互作用来加以调制。

关键词: 共聚物, 界面耦合, 带隙

PACC: 7138, 7127, 8100

1 引 言

高分子聚合物作为新型有机功能材料, 在电、磁、光等方面具有不同于传统半导体或金属的独特性质. 这类材料易合成、造价低, 具有准一维结构, 通过掺杂, 电导率可从典型半导体到金属态水平^[1]. 1990 年, Burroughes 等^[2]首次合成以有机聚合物 PPV 为发光材料的电致发光器件(OLED), 在材料和发光器件研究领域引起了轰动.

目前, 对高分子聚合物的物性研究大多局限于单一的均聚物, 均聚物易合成, 结构较为简单, 物理模型容易建立, 对其性质也容易分析, 但均聚物的结构不易调制、物性单一. 由于均聚物材料的能带结构基本上固定, 用其作为有机发光材料, 就限制了有机 OLED 发光颜色的变化. 例如, PPV 的带隙 E_g 约为 $2.5 \text{ eV}^{[3]}$, 发绿色光^[2]; PPV 的衍生物 MEH-PPV 的 E_g 约为 $2.1 \text{ eV}^{[3]}$, 发桔红色光^[4]; 聚对苯撑 PPP 的 E_g 约为 $2.7\text{--}3.4 \text{ eV}^{[5]}$, 发蓝色光^[6], 等等. 最近几年来, 这方面的一个重要突破是采用性质可调的共聚物(copolymer). 它是采用两种不同能带结构的均聚物材料通过化学手段合成的高分子材料, 其能带结构及电特性均呈现出与均聚物不同的特征. 随着两种均聚物材料配比的改变, 共聚物的带隙 E_g 会出现红移或蓝移现象^[7-9], 因此被广泛地用来研制高性能和特殊波段的 light-emitting diode(缩写为

LED)器件.

目前, 国际上对共聚物的理论研究有多种方法, 例如(1)Austin-Model(AM1)基础上的价有效哈密顿(valence effective Hamiltonian, 缩写为 VEH)计算方法^[7]; (2)超晶格有机量子阱方法^[8]. 前者采用平均场方法计算共聚物的能带结构, 用以确定共聚物的晶格结构及电特性(电离势、电子亲和势和带隙等等); 后者则把共聚物的周期性结构作为有机量子阱看待. 由于组成共聚物的两种均聚物不同, 则对应的阱深亦不同, 通过计算共聚物的 highest occupied molecular orbital(缩写为 HOMO)和 lowest unoccupied molecular orbital(缩写为 LUMO)来确定共聚物的能带结构. 按组成分类, 共聚物又分为 diblock 和 multiblock 等. 但是, 由于受模型或计算方法等的限制, 所计算的基团数目太少(一般不大于 8 个), 且不考虑链端效应. 而实验已经证明共聚物的链长一般在 20—60 个格点之间, 而每个单体的长度的有限性, 使得链端效应总是存在的. 大量的实验表明, 共聚物与均聚物之间存在某些共性, 如它们都具有准一维结构, π 电子沿链方向的运动是其主要的电特征. 通过掺杂, 共聚物可成为半导体或导体, 等等. 所有这些现象都说明, 适用于均聚物的一些物理研究手段, 也可以用来研究共聚物. 本文将采用紧束缚近似, 以聚乙炔和聚对苯撑组成的共聚物为对象, 研究其晶格结构、能带结构和电子态, 并讨论组分的配比、界面耦合的强弱等对共聚物能带结构的影响.

* 国家自然科学基金(批准号: 59871024)和山东大学杰出青年基金(批准号: Y64412)资助的课题.

2 模型与公式

聚乙炔 (trans-polyacetylene, 简称 PA) 和聚对苯撑 (poly(*p*-phenylene), 简称为 PPP) 是两种重要的高分子聚合物, 为区别于下面要讨论的共聚物, 我们将它们称之为均聚物. Su 等^[10]建立的 SSH 模型以及通过对该模型进行适当改进后^[11], 成功地解释了这两种均聚物的许多物理性质, 由此建立的孤子理论已成为低维凝聚态物理的重要图象. 人们熟悉的聚对苯乙炔 (poly(*p*-phenylene vinylene), 简称为 PPV), 可以看作均聚物 PA 和 PPP 的再聚合而形成, 它是研制有机 LED 的重要发光材料, 是一种最简单的共聚物. 一般情况下, 由 PA 和 PPP 形成的二体共聚物可写为 $(-PPP_x-PA_y-)$, 其中 x 和 y 分别为两均聚物的基团数量, $x = y = 2$ 时的共聚物链结构如图 1 所示.

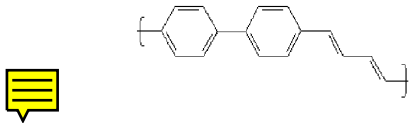


图 1 共聚物 2PPP/2PA 的分子结构

将共聚物看成是由两均聚物通过端点原子的耦合, π 电子可通过界面耦合从一种均聚物跃迁到另一种均聚物, 在紧束缚近似下, 我们得到描述共聚物 $(-PPP_x-PA_y-)$ 链的哈密顿量为

$$H = - \sum_{n,s} t_{n,m+1} (C_{n+1,s}^+ C_{n,s} + C_{n,s}^+ C_{n+1,s}) + \sum_n \frac{1}{2} K_n (u_{n+1} - u_n)^2 + \sum_n \frac{1}{n} M \dot{u}_n^2 \quad (1)$$

设本征值为 $\epsilon_{\mu,s}$ 的电子态为 $\phi_{\mu,s} = \sum_{n,s} Z_{\mu,m,s} |n,s\rangle$, 得本征方程

$$-t_{n-1,n} Z_{\mu,m-1,s} - t_{n,n+1} Z_{\mu,m+1,s} = \epsilon_{\mu,s} Z_{\mu,m,s} \quad (2)$$

体系的总能量为

$$E(\{u_n\}) = \sum_{\mu,s} \epsilon_{\mu,s} + \frac{1}{2} \sum_n K_n (u_{n+1} - u_n)^2 \quad (3)$$

电子转移积分与原子位移有关, 在均聚物 PPP 内我们取 $t_{n,m+1} = t_1 - \alpha_1 (u_{n+1} - u_n) - t'_1 \cos(n\pi/2)$, $K_n = K_1$; 在 PA 内, 取 $t_{n,m+1} = t_2 - \alpha_2 (u_{n+1} - u_n)$, $K_n = K_2$, 其中 t_1 (t_2) 为 PPP (PA) 链均匀结构下的

电子转移积分, α_1 (α_2) 为电子-声子耦合强度, K_1 (K_2) 为 PPP (PA) 内的晶格弹性常量. 在两种均聚物的界面耦合处, 取参量

$$t_{12} = \beta (t_1 + t_2) \sqrt{2}, \alpha_{12} = \beta (\alpha_1 + \alpha_2) \sqrt{2}, K_{12} = \beta (K_1 + K_2) \sqrt{2}.$$

很显然, 参量 β 的大小反映了界面耦合的强弱.

3 计算与讨论

对于聚对苯撑, 取参量 $t_{01} = 2.5 \text{ eV}$, $K_1 = 2100.0 \text{ eV/nm}^2$, $\alpha_1 = 45.0 \text{ eV/nm}$, 破坏基态简并的聚合参量取 $t_1 = 1.0 \text{ eV}$, 对应 PPP 的带隙 $E_g \approx 2.73 \text{ eV}$; 对于聚乙炔, $t_{02} = 2.5 \text{ eV}$, $K_2 = 2100.0 \text{ eV/nm}^2$, $\alpha_2 = 41.0 \text{ eV/nm}$, 对应 PA 的带隙为 $E_g \approx 1.30 \text{ eV}$, 与实验结果^[5,7]基本相符.

3.1 共聚物 $(-PPP_x-PA_y-)$ 的电子结构

一般来说, 当高分子链的长度大于 20 个键长时, 电子受边界的影响可以忽略^[12]. 我们首先计算了链长足够大时, 均聚物 PPP, PA 以及共聚物 $(-PPP_x-PA_y-)$ 的基态能带结构, 结果如图 2 所示 (这里, 我们取界面耦合参量 $\beta = 1.0$). 相比而言, PPP 属于大能隙均聚物, PA 属于小能隙均聚物.

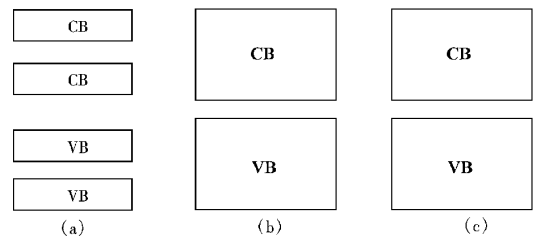


图 2 PPP 和 PA 以及共聚物 $(-PPP_{15}-PA_{30}-)$ 的能带结构 (a) 为 PPP (b) 为 PA (c) 为 $(-PPP_{15}-PA_{30}-)$

两种均聚物形成共聚物后, 能带结构发生很大变化. 由图 2 可以看出, 共聚物 $(-PPP_{15}-PA_{30}-)$ 的能带宽度为 10.63 eV , 由一条导带和一条价带组成, 带隙为 1.39 eV , 该值介于两均聚物的带隙宽度之间, 但又非其算术平均值. 变化更大的是电子态, 共聚物的电子态分布中, 除了存在各自均聚物内的电子态外, 还出现了杂化态, 即电子态扩展于整个共聚物链内. 典型的电子态分布如图 3 所示. 对电子态所处的能级位置分析发现, 如果将两种均聚物的能带叠在一起, 那么两能带重合区域所对应的电子态

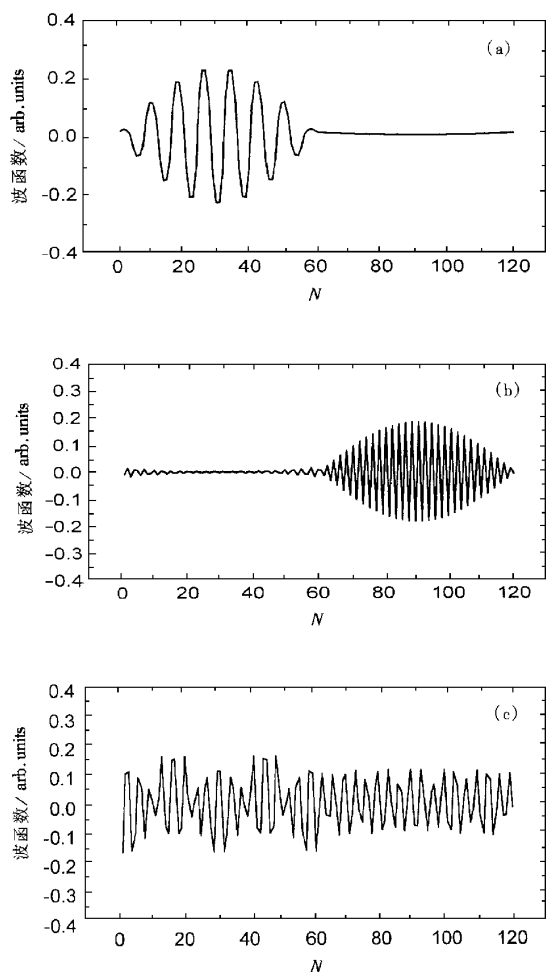


图3 几种典型的电子态分布 (a)局域在 PPP 内 (b)局域在 PA 内 (c)杂化态

为杂化态,其余对应的电子态则局域在各自的均聚物内(以下简称局域态).本文计算中,PA的带宽为 $4t_0 = 10$ eV,比PPP的(10.56 eV)小,PA的带隙也比PPP的要窄,因此,在 $(-PPP_{15}-PA_{30}-)$ 的价带底与导带顶附近能级的电子态局域在PPP内(如图3(a));而价带顶与导带底附近能级的电子态局域在PA内(如图3(b));另外,由于PPP存在子带隙,该区域落入PA的能带内,因此, $(-PPP_{15}-PA_{30}-)$ 能带中相对应区域的电子态局域在PA内(如图3(b)).局域态与杂化态共存是共聚物的特征.它完全区别于单一的高分子均聚物,这一特征将会明显影响到共聚物的掺杂或光激发行为.

3.2 单体组分对共聚物带隙的影响

通过计算,我们发现均聚物浓度比例对共聚物的带隙有较大的影响.取界面耦合常量 $\beta = 1.0$,本

文对三种配比(基团数目比)PPP:PA = 2:1, 1:1 和 1:2 情况进行了研究,对每种给定配比,变化共聚物尺寸,计算结果见图4.

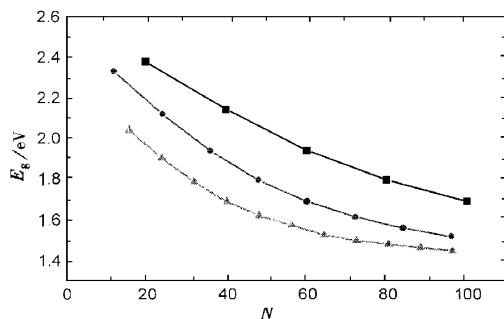


图4 均聚物比对共聚物能带结构的影响(“■”为 $2n$ PPP/ $1n$ PA; “●”为 $1n$ PPP/ $1n$ PA; “▲”为 $1n$ PPP/ $2n$ PA)

可以看出,共聚物带隙介于两种均聚物能隙之间,其大小与均聚物配比有关.对于共聚物 $(-PPP_x-PA_y-)$,带隙随均聚物PPP比例的增加而变大,随PA比例的增加而变小.尽管本文采用了周期性边界条件,在给定配比下,改变均聚物链长,发现其带隙也发生很大变化,随着共聚物链的变短,带隙增加.只有当共聚物链足够长的情况下,其带隙才趋于一稳定值,这一点与均聚物的情况不同^[13].

3.3 界面耦合对共聚物能带及键结构的影响

均聚物之间的相互作用是影响共聚物性质的另一因素.这种相互作用在本文建立的模型中归结为两种均聚物之间的界面耦合常量 β .图5和图6分别给出了不同耦合常量 β 下共聚物的带隙以及两

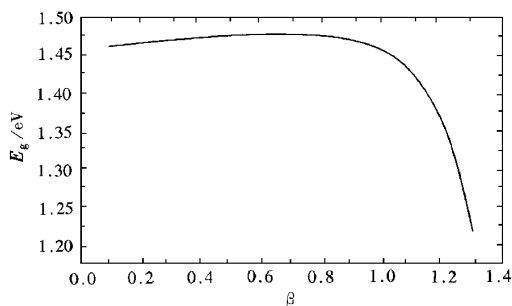


图5 二体共聚物 $(-PPP_x-PA_y-)$ 的带隙随 β 的变化关系($x=10, y=20$)

均聚物界面之间C—C键长的变化.由图5可以看出,在界面耦合 $\beta \leq 0.7$ 时,带隙随 β 的增大只有微小的增加,变化不明显.当 $\beta \geq 0.7$ 后,带隙开始减

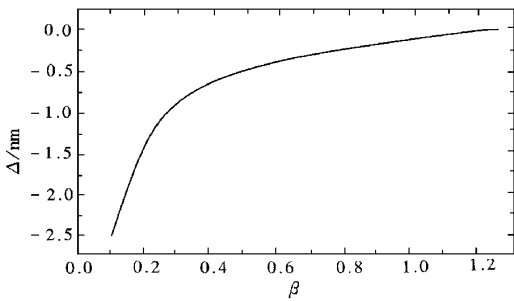


图6 β 与共聚物中两单聚物界面之间 C—C 键长改变的关系 ($x=15, y=30$)

小,但只有当较强耦合 $\beta > 1.0$ 下,带隙的减少才明显起来.对界面耦合键的分析发现(如图6所示, Δ 为界面键长的改变量),随着耦合强度的增加,该键变短,当 $\beta > 1.0$ 时,界面耦合键的尺度与均聚物内的键长趋于一致,而此时各均聚物内部仍存在晶格的聚化现象.通过对界面键电荷密度的计算发现,在耦合强度 $\beta = 0.60$ 时,界面键电荷密度只有 0.074au .随着耦合强度的增强,界面键电荷密度也逐渐增大,当 $\beta = 1.50$ 时,界面键电荷密度则达到 1.55au (如图7所示).我们可以认为,当界面耦合较弱($\beta <$

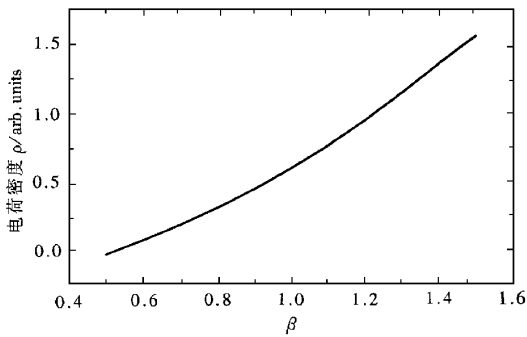


图7 β 与共聚物中两单聚物界面键电荷密度的关系 ($x=15, y=30$)

1.0)时,界面附近电子密度较小,因此,界面相当于电子的势垒;而当 $\beta > 1.0$ 时,界面附近电子密度较大,界面更相当于电子的势阱.

4 结 论

紧束缚模型成功地解释了高分子聚合物的许多物理现象,建立的孤子理论对于认识高聚物的光电特性具有重要作用.本文将其推广到共聚物系统,对共聚物的能带结构、晶格结构进行了分析研究. Heeger 等^[4]利用共聚物来控制有机发光器件中发光材料的带隙,进而达到调谐有机发光二极管发光颜色的目的,并测出以 MEH-PPV 和 PPV 组成的共聚物,其发光波长为 508 nm (2.44 eV),是蓝-绿色光,与均聚物 MEH-PPV 和 PPV 所发出光的颜色均不同^[2-4]. Jenekhe 等^[9]对共聚物 poly(α [5,5'-bithiophenediyl]benzylidene-block- α [5,5'-bithiophenequinodimethanediy] (PBTBQ) 等的三阶非线性光学系数的观察表明, π 电子非局域尺度,键长和电荷运输等可以通过改变共聚物的分子结构来加以改变. Heeger 等^[8]采用 VEH^[14] 能带结构计算方法,研究了 PPP 和 PA 组成的共聚物的电子特征,发现可以通过改变二均聚物的配比对共聚物的能带结构加以调制.因此,我们计算的结果与上面的实验和理论结果取得了较好的一致.本文建立的共聚物模型,图象清晰,便于理论分析,在此基础上,可以进一步研究共聚物中的各种元激发现象.同时,我们可以把讨论共聚物中界面耦合对电子、晶格结构的影响的方法,用于有机 LED 有机发光层与金属电极界面间以及有机发光层界面间存在的相互作用^[15,16]的研究中.

感谢梅良模教授对本工作的指导.

- [1] A. J. Heeger, S. Kivelson, J. R. Schriber, W. P. Su, *Rev. Mod. Phys.* **60** (1988) 781.
- [2] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Bums, A. B. Holmes, *Nature*, **347** (1990) 539.
- [3] P. L. Burn, A. B. Holmes, A. Kraff, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. H. Friend, R. W. Gymer, *Nature* **356** (1992) 47.
- [4] D. Braun, A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.* **58** (1991) 1982; G. Gustafsson, Y. Gao, G. M. Treacy, F. Klavetter, N. Colaner, A. J. Heeger, *Nature* **357** (1992) 477.
- [5] G. Leising, K. Pichler, F. Stelzer, In "Electronic Properties of Conjugated Polymers", edited by H. Kuzmany, M. Mehring, S. Roth (Springer, Heidelberg, 1989) p. 100.
- [6] G. Grem, G. Leditzky, B. Ultrich, G. Leising, *Adv. Mater.* **4** (1992) 36.
- [7] D. Moses, A. Feldblum, A. Denenstein, E. Ehrenfreund, T. C. Chung, A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev.* **B26** (1982) 3361.
- [8] F. Meyers, A. J. Heeger, J. L. Brédas, *J. Chem. Phys.* **97** (1992) 2750.

- [9] Samson A. Jenekhe , W. C. Chen , *Appl. Phys. Lett.* , **57** (1990) , 126 .
- [10] W. P. Su , J. R. Schriffer , A. J. Heeger , *Phys. Rev. Lett.* , **42** (1979) , 1698 ; *Phys. Rev.* , **B22** (1980) , 2099 .
- [11] S. J. Xie , L. M. Mei , X. Sun , *Acta Physica Sinica* , **38** (1989) , 1339 (in Chinese) 魏建华、解士杰、梅良模、孙 鑫 , *物理学报* , **38** (1989) , 1339 [S. J. Xie , L. M. Mei , X. Sun , *Acta Physica Sinica* , **38** (1989) , 1506 (in Chinese) 解士杰、梅良模、孙 鑫 , *物理学报* , **38** (1989) , 1506] .
- [12] D. S. Liu , J. Q. Zhao , J. H. Wei , S. J. Xie , L. M. Mei , *Acta Physica Sinica* , **48** (1999) , 1327 (in Chinese) 刘德胜、赵俊卿、魏建华、解士杰、梅良模 , *物理学报* , **48** (1999) , 1327] .
- [13] J. H. Wei , S. J. Xie , L. M. Mei , *Acta Physica Sinica* , **46** (1997) , 747 (in Chinese) 魏建华、解士杰、梅良模 , *物理学报* , **46** (1997) , 747] .
- [14] J. M. André , J. L. Brédas , J. Delhalle , D. J. Vanderveken , D. P. Vercauteren , J. G. Fripiat , In " Modern Techniques in Computational Chemistry : MOTEC-90 " , edited by E. Clementi (ESCOM , Leiden , 1990) , p. 766 .
- [15] S. T. Lee , Y. M. Wang , X. Y. Hou , C. W. Tang , *Appl. Phys. Lett.* , **74** (1999) , 670 .
- [16] X. Zhou , J. He , L. S. Liao *et al.* , *Appl. Phys. Lett.* , **74** (1999) , 609 .

ELECTRONIC STRUCTURE OF DIBLOCK COPOLYMER*

LIU DE-SHENG XIE SHI-JIE

(Department of Physics , Shandong University , Jinan 250100 , China)

HAN SHENG-HAO

(Institute of Opto-electronic Materials and Devices , Shandong University , Jinan 250100 , China)

(Received 28 November 1999 ; revised manuscript received 27 December 1999)

ABSTRACT

We proposed a tight-binding model for diblock copolymers. Electronic structure calculations presented for poly(*p*-phenylene)/polyacetylene revealed that the band gap of copolymers can be tuned by changing the concentration ratio of the homopolymers. The effect of homopolymer interactions on the band structure of copolymers has been studied. The results were compared with the known experimental data.

Keywords : copolymer , interface coupling , band gap

PACC : 7138 , 7127 , 8100

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 59871024) and by the Outstanding Young Teachers Foundation of Shandong University , China (Grant No. Y64412) .