

高分子中激子和双激子的极化率(解析计算)*

陈 科¹⁾²⁾ 赵二海¹⁾ 孙 鑫¹⁾ 付柔励²⁾

¹⁾ 复旦大学理论物理中心, 上海 200433

²⁾ 中国科学院上海技术物理研究所, 红外物理国家实验室, 上海 200083

(2000 年 2 月 24 日收到, 2000 年 4 月 1 日收到修改稿)

高分子的电致发光是载流子在电场中的输运和复合, 为了阐明它的机理, 需要研究高分子中激子的极化性质, 首先求得了激子和双激子的解析解, 然后用线性响应的 Green 函数方法计算了两者的极化率, 解析地证明了一个重要的结论: 激子的极化率为正, 双激子的极化率为负. 从激子跃迁至双激子, 高分子的电偶矩要反转方向.

关键词: 激子, 双激子, 解析解, 负极化率

PACC: 7150, 6320, 7870

1 引 言

自发现高聚物的电致发光以来^[1-3], 人们对其发光机理进行了深入地研究. 其中高聚物的激子态在发光过程中起了重要的作用, 所以对激子态的深入研究有助于帮助人们了解高聚物的光学性质. 但目前激子态只局限在数值计算研究^[4-7], 而数值计算往往很难看清物理的实质, 所以本文试图用 TLM 模型来得到激子态的解析解. 自从人们用 TLM 模型研究高聚物以来, 相继发现了孤子(soliton)^[8], 极化子(polaron)^[9-11], 孤子晶格(soliton lattice)^[12]的解析解, 这些都是掺杂(注入电子, 空穴, 缺陷)后基态的解, 而从未研究过激发态(exciton)的解析解. 本文通过反散射的方法构造解析解的形式, 然后再定出解的参数来得到解析解. 得到激子态解析解后, 继续研究其在电场中的性质, 用线性响应函数(Green function)的方法, 求出了激子态的极化率, 解析地证明了双激子会出现负的极化率.

2 激子态的解析解

对于非简并基态的高聚物, 由于存在禁闭(confinement)电子空穴对会形成束缚态, 就是自陷激子

(self-trapped exciton).

为此先来考虑加入对称破缺项的非简并基态的 SSH 哈密顿量^[13]:

$$H_{SSH} = - \sum_{n,s} [t_0 - \alpha(u_{n+1} - u_n) + (-1)^n t_e] \cdot (C_{n+1,s}^+ C_{n,s} + H.C) + \frac{K}{2} \sum_n (u_{n+1} - u_n)^2,$$

其中 t_e 是对称破缺项, 反应了非简并基态.

引入两个费米场算符 $\psi_{1s}(y_n)$ 和 $\psi_{2s}(y_n)$:

$$\psi_{1s}(y_n) = \frac{1}{\sqrt{2}} (-1)^n (ia_{2n,s} + a_{2n+1,s}),$$
$$\psi_{2s}(y_n) = \frac{1}{\sqrt{2}} (-1)^n (a_{2n,s} + ia_{2n+1,s}),$$

可验证 ψ 和 ψ^+ 满足费米对易关系:

$$\{\psi_{\alpha,s}(y_n), \psi_{\beta,s}(y_{n'})\}_+ = \delta_{\alpha\beta} \delta_{ss'} \delta_{nn'},$$
$$\{\psi_{\alpha,s}(y_n), \psi_{\beta,s}(y_{n'})\}_+ = 0.$$

利用上面的变换可得到连续介质近似下的 TLM 模型哈密顿量^[14]:

$$H_{TLM} = \int dy \left\{ \sum_s 2iat_0 \left[\psi_{1s}^+(y) \frac{\partial \psi_{2s}(y)}{\partial y} - \psi_{1s}^+(y) \frac{\partial \psi_{1s}(y)}{\partial y} + \bar{\Delta}(y) \mathbb{I} \psi_{1s}^+(y) \psi_{2s}(y) + \psi_{2s}^+(y) \psi_{1s}(y) \right] + \frac{K}{8a^2\alpha} \Delta^2(Y) \right\}, \quad (2)$$

* 国家自然科学基金(批准号: 59790050, 19874014), 国家高技术发展计划(批准号: 863-715-010)和高等学校博士点基金资助的课题.

其中 $\bar{\Delta}(y) = \Delta(y) + \Delta_e$, $\Delta(y_n) = 2\alpha(u_{2n+1} - u_{2n})\Delta_e = -t_e$.

引入变换:

$$\psi_{1s}(y) = \sum_i [u_{is}(y)b_{i1}^s - v_{is}(y)b_{i2}^s],$$

$$\psi_{2s}(y) = \sum_i [u_{is}(y)b_{i2}^s + v_{is}(y)b_{i1}^s].$$

若算子 b_{i1}^s 和 b_{i2}^s 满足费米对易关系:

$$\{b_{i\alpha}^s, b_{j\beta}^{s'}\}_\mp = \delta_{ij}\delta_{\alpha\beta}\delta_{ss'},$$

$$\{b_{i\alpha}^s, b_{j\beta}^s\}_\mp = 0.$$

则变换系数 $u_{is}(y)$ 和 $v_{is}(y)$ 满足下述关系:

$$\int_{-\infty}^{\infty} [u_{is}^*(y)u_{js}(y) + v_{is}^*(y)v_{js}(y)] dy = \delta_{ij},$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} [u_{is}(y)v_{js}^*(y) + u_{js}^*(y)v_{is}(y)] dy = 0.$$

利用以上变换可得到电子的波函数本征方程

$$\begin{aligned} -iv_f \frac{\partial u_{is}(y)}{\partial y} + \bar{\Delta}(y)v_{is}(y) &= \epsilon_i u_{is}(y), \\ iv_f \frac{\partial v_{is}(y)}{\partial y} + \bar{\Delta}(y)u_{is}(y) &= -\epsilon_i v_{is}(y). \end{aligned} \quad (3)$$

对于静态问题,通过求体系总能量的极小可得到 $\Delta(y)$ 的自洽方程

$$\begin{aligned} \Delta(y) = -\frac{4\alpha^2 a}{K} \sum [u_{is}^*(y)v_{is}(y) \\ + u_{is}(y)v_{is}^*(y)]. \end{aligned} \quad (4)$$

(3)和(4)式就是电子-晶格的耦合方程,它是一组非线性方程组,这类方程可用数学上的一种反散射的方法来构造方程的解.

当系统能隙中出现二个束缚能级,边界条件满足 $\bar{\Delta}(y) \xrightarrow{|y| \rightarrow \infty} \bar{\Delta}_0$ 时,可用反散射法构造 $\Delta(y)$ 解的形式^[9,15-19]:

$$\begin{aligned} \bar{\Delta}(y) = \bar{\Delta}_0 - K_0 v_f [\tanh K_0(y + y_0) \\ - \tanh K_0(y - y_0)]. \end{aligned} \quad (5)$$

参数 K_0, y_0 同时满足

$$\tanh(2K_0 y_0) = \frac{K_0 v_f}{\bar{\Delta}_0}, \quad (6)$$

同时可构造电子的波函数.

(1)束缚态

$\omega = \pm \sqrt{\bar{\Delta}_0^2 - K_0^2 v_f^2}$, 是能隙中的两个分立能级.

$$u_{-0}(y) = N_0 [(1+i) \operatorname{sech} K_0(y + y_0)$$

$$+ (1-i) \operatorname{sech} K_0(y - y_0)], \quad (7)$$

$$\begin{aligned} u_{-0}(y) = -N_0 [(1-i) \operatorname{sech} K_0(y + y_0) \\ + (1+i) \operatorname{sech} K_0(y - y_0)], \end{aligned} \quad (8)$$

$$u_{+0}(y) = u_{-0}^*(y), v_{+0}(y) = -v_{-0}^*(y).$$

其中 $u_{-0}(y), v_{-0}(y), u_{+0}(y), v_{+0}(y)$ 分别为上下能级的波函数,

$$N_0 = \frac{1}{4} \sqrt{K_0}.$$

(2)散射态

$\omega = \pm \sqrt{k^2 v_f^2 + \bar{\Delta}_0^2}$, ω 为导带与价带的能谱,价带的波函数

$$\begin{aligned} u_{-}(k, y) = N_k e^{ik_0 y} [(\omega + \bar{\Delta}_0 - kv_f) \\ - \gamma(1+i) \tanh K_0(y + y_0) \\ + \gamma^*(1-i) \tanh K_0(y - y_0)], \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} u_{-}(k, y) = -N_k e^{ik_0 y} [(\omega + \bar{\Delta}_0 + kv_f) \\ - \gamma(1-i) \tanh K_0(y + y_0) \\ + \gamma^*(1+i) \tanh K_0(y - y_0)]. \end{aligned}$$

其中

$$\gamma = \frac{1}{2} K_0 v_f \left[1 - \frac{ik_0 v_f}{\omega - \bar{\Delta}_0} \right],$$

$$N_k = \frac{1}{2\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{\omega - \bar{\Delta}_0}{\omega(k^2 v_f^2 + K_0^2 v_f^2)}}.$$

导带波函数

$$u_{+0}(y) = u_{-0}^*(y), v_{+0}(y) = -v_{-0}^*.$$

以上就是用反散射法构造方程(3)的解的形式,其中包含了待定参数 y_0 和 K_0 ,由于 y_0 和 K_0 满足关系(6),所以二者不是独立的,只须定出其中一个,通过自洽方程(4)即可确定待定参数.

由于我们要求的是激子态,这里的激子与普通意义上的激子有所不同,普通意义上的激子是由于电子和空穴之间的库仑相互作用而结成的电子-空穴对,而这里是因为电子-晶格相互作用引起的不稳定和禁闭效应,体系的晶格会发生畸变,从而使体系的总能量降低,同时价带的最上面的一个能级上移,导带最下面的能级下移,使能隙中间出现两个束缚能级,被激发的电子就位于上面那个束缚能级,而下面的束缚能级上将会出现空穴,由于电子与空穴都是局域的,因而形成了电子-空穴对,可见这里的电子-空穴对主要不是因为它们之间的库仑相互作用引起的,而是非简并基态高聚物存在 confinement 使晶格产生一个约束势而形成了电子-空穴对.

激子态有两种电子占据方式,一种是两个束缚

能级分别被一个电子占据 ;另一种是下面那个束缚能级未被占据 ,上面的被两个自旋相反的电子占据 (如图 1).我们称第一种情况为单激子 ,第二种为双激子 .

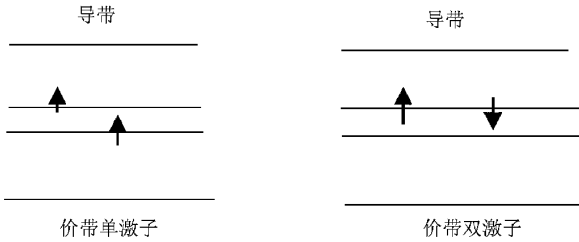


图 1

为了确定我们构造的解中的参数 ,我们把构造的波函数代入自洽方程 (4) 可得

$$\Delta(y) = -\frac{4\alpha^2 a}{K} \left\{ \int_{-k_f}^{k_f} \mathcal{A} [u_+^*(k, y)v_-(k, y) + v_+^*(k, y)u_-(k, y)] dk + n_+ [u_+^*(y)v_+(y) + v_+^*(y)u_+(y)] + n_- [u_-^*(y)v_-(y) + v_-^*(y)u_-(y)] \right\},$$

其中 n_+ 和 n_- 分别是上下两个束缚态的占据数 ,将波函数的具体形式代入上式可得

$$\Delta(y) = -\frac{4\alpha^2 a}{K} \left\{ -\frac{1}{\pi} \int_{-k_f}^{k_f} dk \left[\frac{\tilde{\Delta}(y)}{\omega} - \frac{\omega_0^2 K_0 v_f}{\omega(k^2 v_f^2 + K_0^2 v_f^2)} \right] \tanh K_0(y + y_0) - \tanh K_0(y - y_0) \right\} + n_+ \frac{\omega_0}{2v_f} [\tanh K_0(y + y_0) - \tanh K_0(y - y_0)] - n_- \frac{\omega_0}{2v_f} [\tanh K_0(y + y_0) + \tanh K_0(y - y_0)],$$

其中 $\tilde{\Delta}(y) = \Delta(y) + \Delta_e$, $\omega = \sqrt{k^2 v_f^2 + \tilde{\Delta}_0^2}$. 由于

$$4\alpha^2 a \int_{-k_f}^{k_f} \frac{dk}{\omega} = 1,$$

所以

$$\frac{1}{\pi} \int_{-k_f}^{k_f} \left(\frac{\omega_0^2 K_0 v_f}{(k^2 v_f^2 + K_0^2 v_f^2)\omega} - \frac{\Delta_e}{\omega} \right) dk + (n_+ - n_-) \frac{\omega_0}{2v_f} = 0, \tag{11}$$

其中

$$\frac{1}{\pi} \int_{-k_f}^{k_f} \left(\frac{\omega_0^2 K_0 v_f}{(k^2 v_f^2 + K_0^2 v_f^2)\omega} - \frac{\Delta_e}{\omega} \right) dk = 2\omega \frac{1}{v_f} \tan^{-1} \left(\frac{\omega_0}{K_0 v_f} \right).$$

将(11)式写成

$$2\omega \frac{1}{v_f} \tan^{-1} \left(\frac{\omega_0}{K_0 v_f} \right) - \frac{\Delta_e}{\pi} + (n_+ - n_-) \frac{\omega_0}{2v_f} = 0. \tag{12}$$

令 γ 为禁闭参数 , $\gamma = \ln \frac{\tilde{\Delta}_0}{\Delta_0} = \ln \frac{\Delta_0 + \Delta_e}{\Delta_0}$, 可将(12)式写成

$$\left[\sin^{-1} \frac{K_0 v_f}{\tilde{\Delta}_0} + \gamma \tan^2 \frac{K_0 v_f}{\sqrt{\tilde{\Delta}_0 - K_0^2 v_f^2}} + \frac{\pi}{4} (n_+ - n_- - 2) \right] \frac{K_0 v_f}{\tilde{\Delta}_0} = 0. \tag{13}$$

令 $\sin^{-1} \frac{K_0 v_f}{\tilde{\Delta}_0} = \theta$ (13)式可化为

$$\theta + \gamma \tan \theta - (n_+ - n_-) \frac{\pi}{4} - \frac{\pi}{2} = 0. \tag{14}$$

对于激子

$$n_+ = n_- = 1,$$

代入(14)式可得

$$\theta + \gamma \tan \theta = \frac{\pi}{2}.$$

当 $te = -0.053\text{eV}$ 时 , $\gamma = 0.12$ 可得

$$\theta = 1.23116, K_0 = 0.942876 \frac{\tilde{\Delta}_0}{v_f},$$

$$y_0 = 0.935091 \frac{v_f}{\Delta_0}.$$

同时可以求出激子总能量随 K_0 的变化 :

$$E(K_0) = \frac{4}{\pi} \left\{ K_0 v_f - \sqrt{\tilde{\Delta}_0^2 - K_0^2 v_f^2} \tan^{-1} \frac{K_0 v_f}{\sqrt{\tilde{\Delta}_0^2 - K_0^2 v_f^2}} + \frac{4}{\pi} \tilde{\Delta}_0 \left[\tanh^{-1} \frac{K_0 v_f}{\tilde{\Delta}_0} - \frac{K_0 v_f}{\tilde{\Delta}_0} \right] + 2\sqrt{\tilde{\Delta}_0^2 - K_0^2 v_f^2} \right\},$$

可作出 $E(K_0)$ 与 K_0 的关系 , 如图 2.

对于双激子

$$n_+ = 2, \quad n_- = 0,$$

代入(14)式可得

$$\theta + 0.12 \tan \theta = \pi.$$

计算可得

$$K_0 = 0.997346 \frac{\tilde{\Delta}_0}{v_f}, y_0 = 1.66028 \frac{v_f}{\tilde{\Delta}_0},$$

$$\theta = 1.49792.$$

系统的总能量

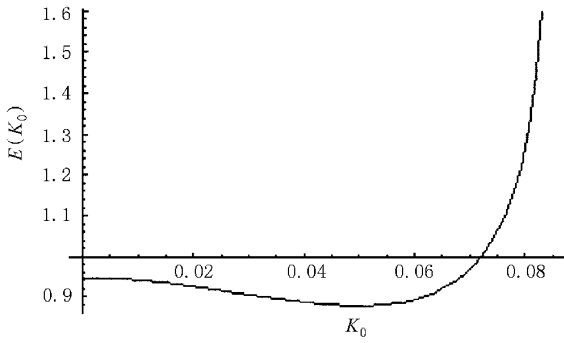


图 2 激子能量 $E(K_0)$ 随 K_0 的变化

$$E(K_0) = \frac{4}{\pi} \left\{ K_0 v_f - \sqrt{\tilde{\Delta}_0^2 - K_0^2 v_f^2} \tan^{-1} \frac{K_0 v_f}{\sqrt{\tilde{\Delta}_0^2 - K_0^2 v_f^2}} \right. \\ \left. + \frac{4}{\pi} \tilde{\Delta}_0 \left[\tanh^{-1} \frac{K_0 v_f}{\tilde{\Delta}_0} - \frac{K_0 v_f}{\tilde{\Delta}_0} \right] \right\} \\ + 4 \sqrt{\tilde{\Delta}_0^2 - K_0^2 v_f^2},$$

可得 $E(K_0)$ 与 K_0 的关系图(图 3)。

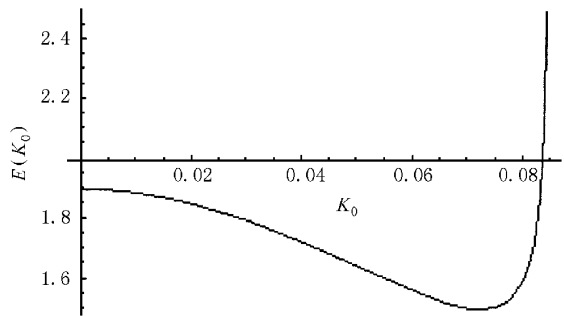


图 3 双激子能量 $E(K_0)$ 随 K_0 的变化

由 $E(K_0)$ 与 K_0 的关系图,可以看出单激子与双激子的能量都有一个极小,说明在那一点有一个稳定态,那一点的 K_0 也正是我们要定的参数。

由(5)式可得到单激子(图 4)与双激子(图 5)的位形图。

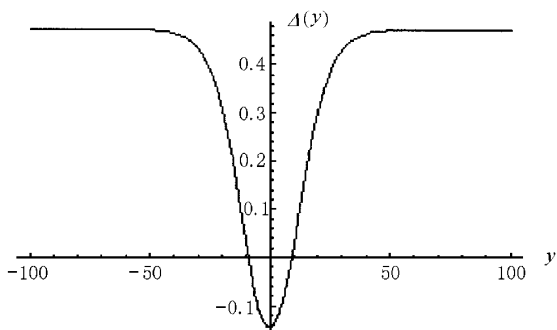


图 4 激子的位形图

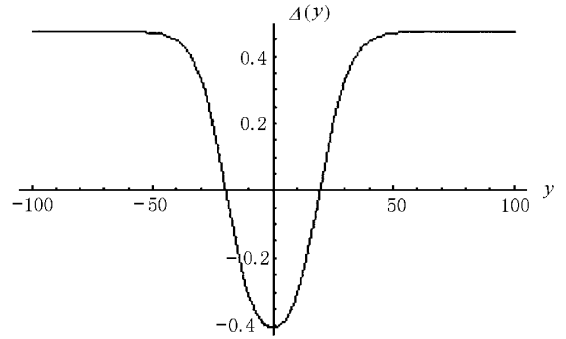


图 5 双激子的位形图

同时由电子的波函数可得到激子(图 6)和双激子(图 7)束缚态电子的密度分布:

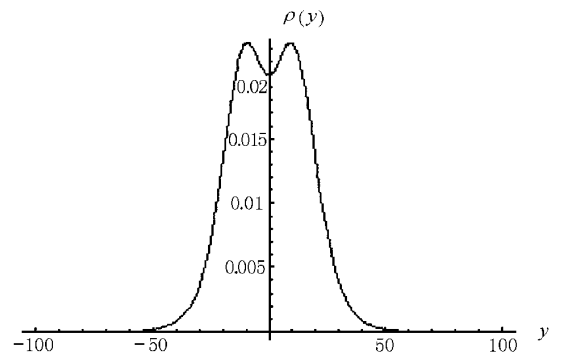


图 6 激子的束缚电子密度分布

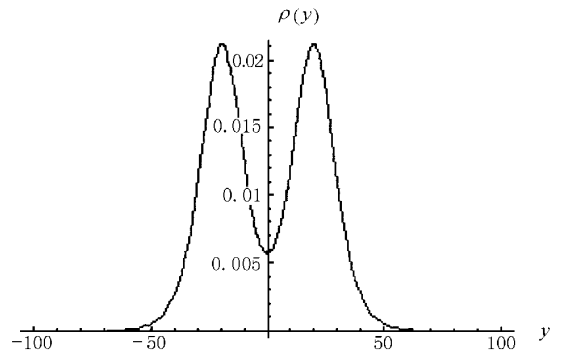


图 7 双激子的束缚电子密度分布

由图 6 和图 7 可以看到双激子的两个峰距离比激子远,这是因为双激子的 y_0 较大引起的,也就是正负孤子之间的距离。

根据(14)式可以得出随着 γ 增加而减小,说明正是因为非简并基态引起的禁闭使正负孤子束缚在一起而形成激子。

3 激子态的极化率

我们已得到了激子态的波函数的解析形式, 就可以用线性响应的理论来计算激子的极化率.

在电场中, 响应函数 $\chi(\omega)$ 就是极化率, 利用格林函数的技术可得到^[20-21]

$$\chi_m(\omega) = \sum_n |m\rangle\langle p|n| \left(\frac{1}{\omega_n - \omega_m - \omega} - \frac{1}{\omega_m - \omega_n - \omega} \right), \quad (15)$$

$\chi_m(\omega)$ 是在 m 能级上的电子的极化率.

首先给出格点表象下的极化强度:

$$p = \sum n a e C_{ns}^+ C_{ns},$$

将其变换到连续的形式

$$p = \int_{-\infty}^{+\infty} e y [\phi_{1s}^+(y) \phi_{1s}(y) + \phi_{2s}^+(y) \phi_{2s}(y)] dy. \quad (16)$$

根据(15)式可知, 只要求出 $|m\rangle\langle p|n|$ 就可以得到极化率 χ , 因此先求矩阵元 $|m\rangle\langle p|n|$.

由(16)式可得

$$|m\rangle\langle p|n| = \int_{-\infty}^{+\infty} e y dy |m\rangle\langle \phi_{1s}^+(y) \phi_{1s}(y) + \phi_{2s}^+(y) \phi_{2s}(y) | n|,$$

其中 $\phi_{1s}^+(y) \phi_{1s}(y) + \phi_{2s}^+(y) \phi_{2s}(y)$, 利用(3)式可表示为

$$\begin{aligned} \phi_{1s}^+(y) \phi_{1s}(y) &= \sum_{ij} [u_{is}^*(y) b_{i1}^{(s)+}(y) - v_{is}^*(y) b_{i2}^{(s)+}(y)] u_{js}(y) b_{j1}^{(s)}(y) \\ &\quad - v_{js}(y) b_{j2}^{(s)}(y)], \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \phi_{2s}^+(y) \phi_{2s}(y) &= \sum_{ij} [u_{is}^*(y) b_{i2}^{(s)+}(y) - v_{is}^*(y) b_{i1}^{(s)+}(y)] u_{js}(y) b_{j2}^{(s)}(y) \\ &\quad - v_{js}(y) b_{j1}^{(s)}(y)]. \end{aligned}$$

由上式可计算矩阵元 $|m\rangle\langle \phi_{1s}^+(y) \phi_{1s}(y) + \phi_{2s}^+(y) \phi_{2s}(y) | n|$, 但要分几种情况:

(1) $|m\rangle, |n\rangle$ 都为束缚态

令 $|+0\rangle$ 为上面那个能级的束缚态, $| -0\rangle$ 为下面那个能级的束缚态, 则

$$\begin{aligned} &+0 | \phi_{1s}^+(y) \phi_{1s}(y) + \phi_{2s}^+(y) \phi_{2s}(y) | +0 \\ &= u_{+0}^*(y) u_{+0}(y) + v_{+0}^*(y) v_{+0}(y), \\ &-0 | \phi_{1s}^+(y) \phi_{1s}(y) + \phi_{2s}^+(y) \phi_{2s}(y) | +0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &= -v_{+0}^*(y) u_{+0}(y) + u_{+0}^*(y) v_{+0}(y), \\ &-0 | \phi_{1s}^+(y) \phi_{1s}(y) + \phi_{2s}^+(y) \phi_{2s}(y) | -0 \\ &= -0 | \phi_{1s}^+(y) \phi_{1s}(y) + \phi_{2s}^+(y) \phi_{2s}(y) | -0^* \\ &= u_{+0}^*(y) u_{+0}(y) + v_{+0}^*(y) v_{+0}(y). \end{aligned}$$

(2) $|m\rangle$ 为束缚态, $|n\rangle$ 为散射态

令 $|i1\rangle$ 为导带的态矢, $|i2\rangle$ 为价带的态矢,

$$\begin{aligned} &i1 | \phi_{1s}^+(y) \phi_{1s}(y) + \phi_{2s}^+(y) \phi_{2s}(y) | -0 \\ &= -i2 | \phi_{1s}^+(y) \phi_{1s}(y) + \phi_{2s}^+(y) \phi_{2s}(y) | +0 \\ &= -u_{i1}^*(y) v_{+0}(y) + v_{i1}^*(y) u_{+0}(y), \\ &i2 | \phi_{1s}^+(y) \phi_{1s}(y) + \phi_{2s}^+(y) \phi_{2s}(y) | -0 \\ &= i1 | \phi_{1s}^+(y) \phi_{1s}(y) + \phi_{2s}^+(y) \phi_{2s}(y) | +0 \\ &= v_{i1}^*(y) v_{+0}(y) + u_{i1}^*(y) u_{+0}(y). \end{aligned}$$

(3) $|m\rangle, |n\rangle$ 都为散射态

$$\begin{aligned} &i1 | \phi_{1s}^+(y) \phi_{1s}(y) + \phi_{2s}^+(y) \phi_{2s}(y) | j1 \\ &= i2 | \phi_{1s}^+(y) \phi_{1s}(y) + \phi_{2s}^+(y) \phi_{2s}(y) | j2 \\ &= u_{i1}^*(y) u_{j1}(y) + v_{i1}^*(y) v_{j1}(y), \\ &i1 | \phi_{1s}^+(y) \phi_{1s}(y) + \phi_{2s}^+(y) \phi_{2s}(y) | j2 \\ &= j2 | \phi_{1s}^+(y) \phi_{1s}(y) + \phi_{2s}^+(y) \phi_{2s}(y) | i1^* \\ &= -u_{i1}^*(y) v_{j1}(y) + v_{i1}^*(y) u_{j1}(y). \end{aligned}$$

将波函数的具体形式代入以上矩阵元可以得到

$$\begin{aligned} &+0 | \phi_{1s}^+(y) \phi_{1s}(y) + \phi_{2s}^+(y) \phi_{2s}(y) | +0 \\ &= -0 | \phi_{1s}^+(y) \phi_{1s}(y) + \phi_{2s}^+(y) \phi_{2s}(y) | -0 \\ &= 4N_0^2 (S_+^2 - S_-^2), \\ &-0 | \phi_{1s}^+(y) \phi_{1s}(y) + \phi_{2s}^+(y) \phi_{2s}(y) | +0 \\ &= +0 | \phi_{1s}^+(y) \phi_{1s}(y) + \phi_{2s}^+(y) \phi_{2s}(y) | -0^* \\ &= 4iN_0^2 (S_+^2 - S_-^2), \\ &i1 | \phi_{1s}^+(y) \phi_{1s}(y) + \phi_{2s}^+(y) \phi_{2s}(y) | j1 \\ &= j2 | \phi_{1s}^+(y) \phi_{1s}(y) + \phi_{2s}^+(y) \phi_{2s}(y) | j2 \\ &= -N_k N_{k'} e^{i(k-k')y} [(\omega + \Delta_0 - kv_f) - \chi(1+i)t_+ \\ &\quad + \gamma^*(1-i)t_- - \mathbf{I}(\omega + \Delta_0 - k'v_f) \\ &\quad - \gamma^*(1-i)t_+ + \gamma(1+i)t_-] + N_k N_{k'} e^{i(k-k')y} \\ &\quad \cdot [(\omega + \Delta_0 + kv_f) - \chi(1-i)t_+ \\ &\quad + \gamma^*(1+i)t_- - \mathbf{I}(\omega + \Delta_0 + k'v_f) \\ &\quad - \gamma^*(1+i)t_+ + \gamma(1-i)t_-], \\ &i1 | \phi_{1s}^+(y) \phi_{1s}(y) + \phi_{2s}^+(y) \phi_{2s}(y) | -0 \\ &= -i2 | \phi_{1s}^+(y) \phi_{1s}(y) + \phi_{2s}^+(y) \phi_{2s}(y) | +0 \\ &= -N_k N_0 e^{ik_0 y} [(\omega + \Delta_0 - kv_f) - \chi(1+i)t_+ \\ &\quad + \gamma^*(1-i)t_- - \mathbf{I}(1+i)S_+ + (1-i)S_-] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + N_k N_0 e^{ik_y} [(\omega + \Delta_0 + kv_f) - \chi(1-i)t_+ \\
& + \gamma^*(1+i)t_- \mathbf{I}(1-i)S_+ + (1+i)S_-], \\
& i1 |\phi_{1s}^+(y)\psi_{1s}(y) + \phi_{2s}^+(y)\psi_{2s}(y)|j2 \\
= & j2 |\phi_{1s}^+(y)\psi_{1s}(y) + \phi_{2s}^+(y)\psi_{2s}(y)|i1^* \\
= & - N_k N_{k'} e^{i(k-k')y} [(\omega + \Delta_0 - kv_f) - \chi(1+i)t_+ \\
& + \gamma^*(1-i)t_- \mathbf{I}(\omega' + \Delta_0 + k'v_f) \\
& - \gamma^*(1+i)t_+ + \gamma'(1-i)t_-] \\
& + N_{k'} N_k e^{i(k-k')y} [(\omega + \Delta_0 + kv_f) \\
& - \chi(1-i)t_+ + \gamma^*(1+i)t_- \mathbf{I}(\omega' + \Delta_0 \\
& + k'v_f) - \gamma^*(1-i)t_+ + \gamma'(1+i)t_-],
\end{aligned}$$

其中

$$\begin{aligned}
S_+ &= \text{sech}K_0(y + y_0), S_- = \text{sech}K_0(y - y_0), \\
t_+ &= \tanh K_0(y + y_0), t_- = \tanh K_0(y - y_0).
\end{aligned}$$

利用(15)式就可以得到体系各个能级电子的极化率.

(1)束缚态电子的极化率

(a)下能隙束缚态:

$$\begin{aligned}
\chi_{-}(\omega) &= | +0 | p | -0 | \left[\frac{1}{\omega_{+0} - \omega_0 - \omega} \right. \\
& - \left. \frac{1}{\omega_0 - \omega_{+0} - \omega} \right] + \int_{-k_f}^{k_f} dk | i1 | p | -0 |^2 \\
& \cdot \left(\frac{1}{\omega_{i1} - \omega_0 - \omega} - \frac{1}{\omega_0 - \omega_{i1} - \omega} \right),
\end{aligned}$$

由于 $-0 | p | -0 = 0$, 所以没有加上这一项, 第二项是求和化为积分.

$$\begin{aligned}
& i2 |\phi_{1s}^+(y)\psi_{1s}(y) + \phi_{2s}^+(y)\psi_{2s}(y)| -0 \\
= & i1 |\phi_{1s}^+(y)\psi_{1s}(y) + \phi_{2s}^+(y)\psi_{2s}(y)| +0 \\
= & N_k N_0 e^{ik_y} [(\omega + \Delta_0 - kv_f) - \chi(1-i)t_+ \\
& + \gamma^*(1+i)t_- \mathbf{I}(1+i)S_+ + (1-i)S_-] \\
& + N_k N_0 e^{ik_y} [(\omega + \Delta_0 - kv_f) - \chi(1+i)t_+ \\
& + \gamma^*(1-i)t_- \mathbf{I}(1-i)S_+ + (1+i)S_-],
\end{aligned}$$

(b)上能隙的束缚态:

$$\begin{aligned}
\chi_{+}(\omega) &= | -0 | p | +0 | \left[\frac{1}{\omega_0 - \omega_{+0} - \omega} \right. \\
& - \left. \frac{1}{\omega_{+0} - \omega_0 - \omega} \right] + \int_{-k_f}^{k_f} dk | i1 | p | +0 |^2 \\
& \cdot \left(\frac{1}{\omega_{i1} - \omega_{+0} - \omega} - \frac{1}{\omega_{+0} - \omega_{i1} - \omega} \right).
\end{aligned}$$

(2)价带上的电子的极化率

$$\chi_{i2} = | -0 | p | i2 | \left[\frac{1}{\omega_0 - \omega_{i2} - \omega} \right.$$

$$\begin{aligned}
& \left. - \frac{1}{\omega_{i2} - \omega_0 - \omega} \right] + \int_{-k_f}^{k_f} dk | +0 | p | i2 |^2 \\
& \cdot \left(\frac{1}{\omega_{+0} - \omega_{i2} - \omega} - \frac{1}{\omega_{i2} - \omega_{+0} - \omega} \right) \\
& + \int_{-k_f}^{k_f} dk | j1 | p | i2 | \left[\frac{1}{\omega_{j1} - \omega_{i2} - \omega} \right. \\
& \left. - \frac{1}{\omega_{i2} - \omega_{j1} - \omega} \right].
\end{aligned}$$

所以总的极化率为

$$\begin{aligned}
\chi(\omega) &= n_{-0} \chi_{-}(\omega) + n_{+0} \chi_{+}(\omega) \\
& + n_{i2} \sum_{i2} \chi_{i2}(\omega).
\end{aligned}$$

把求和化为积分

$$\begin{aligned}
\chi(\omega) &= n_{-0} \chi_{-}(\omega) + n_{+0} \chi_{+}(\omega) \\
& + n_{i2} \int_{-k_f}^{k_f} \chi_{i2}(\omega) dk,
\end{aligned}$$

其中 n_{-0}, n_{+0}, n_{i2} 是各个能级上电子的占据数. 对于激子的极化率

$$\chi(\omega) = \chi_{-}(\omega) + \chi_{+}(\omega) + 2 \int_{-k_f}^{k_f} \chi_{i2}(\omega) dk.$$

将前面的结果代入上式, 就可得到激子的极化率. 对于双激子的极化率

$$\chi_{\text{biexciton}}(\omega) = 2\chi_{+}(\omega) + 2 \int_{-k_f}^{k_f} \chi_{i2}(\omega) dk,$$

其中

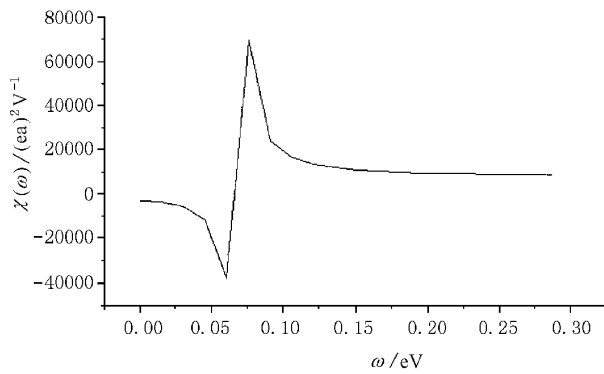
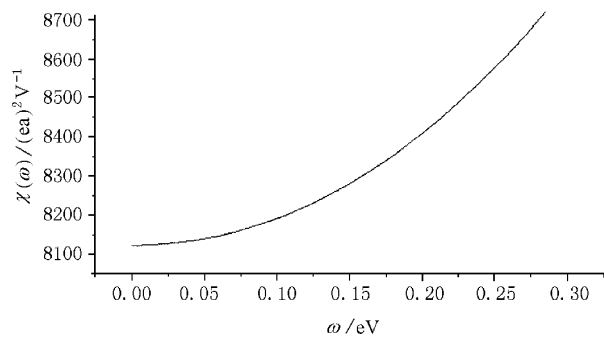
$$\begin{aligned}
\chi_{i2} &= | -0 | p | i2 | \left[\frac{1}{\omega_0 - \omega_{i2} - \omega} \right. \\
& - \left. \frac{1}{\omega_{i2} - \omega_0 - \omega} \right] + \int_{-k_f}^{k_f} dk | j1 | p | i2 |^2 \\
& \cdot \left(\frac{1}{\omega_{j1} - \omega_{i2} - \omega} - \frac{1}{\omega_{i2} - \omega_{j1} - \omega} \right).
\end{aligned}$$

这是因为上面的束缚能级已被电子占满, 价带的电子不能跃迁上去, 所以只剩下上面二项的贡献.

将前面的结果代入上式, 即可得到双激子的极化率.

下面是当 $t_0 = 2.0 \text{ eV}$, $\Delta_e = 0.053 \text{ eV}$, $K = 530 \text{ eV/nm}$, $\alpha = 70 \text{ eV/nm}$, $a = 0.14 \text{ nm}$, 激子与双激子的交流极化率随频率而变化的计算结构.

由图8可见双激子的静态极化率是负的. 其中 $\chi_{\text{biexciton}}(0) = -3035.433(\text{ea})^2/\text{eV}$, 单位中的e是

图 8 双激子的极化率 $\chi(\omega)$ 图 9 激子的极化率 $\chi(\omega)$

质子所带的电荷量 $e = 1.6 \times 10^{-19}$ 库, a 是晶格常数 $a = 0.14$ nm. 由图 9 可知激子的静态极化率是正的. 因此由激子跃迁到双激子时, 电偶矩要反转方向.

4 结 论

本文前一部分得到了激子与双激子的解析解, 解析解在研究和分析激子和双激子的性质有一些特殊的好处, 使人们对其有一个更加直观的了解, 而且便于作理论上的进一步分析和处理. 本文后一部分就利用激子和双激子的解析解来计算激子与双激子的极化率, 发现双激子会出现负的极化率, 这是用经

典物理学不能解释的, 但在量子力学中就会出现这种反常的现象, 这种状态只会出现在激发态, 处于激发态上的电子会对负极化有贡献, 但一般的系统这种贡献很小, 不能抵消正极化的部分, 但在双激子体系中, 由于存在两个靠得很近的局域能级, 使负极化达到很大以至于超过正极化的贡献, 因此像双激子具有这种特殊的能级结构的体系中会出现负极化的现象.

- [1] I. H. Burroughes *et al.*, *Nature*, **347** (1990) 539.
- [2] Q. Pei *et al.*, *Science*, **269** (1990) 1086.
- [3] W. Graupner *et al.*, *Synthetic Metals*, **101** (1999) 277.
- [4] V. A. Shakin, *Phys. Rev.*, **B50** (1994) A306.
- [5] Y. Shimoi, S. Abe, *Phys. Rev.*, **B50** (1994) 14113.
- [6] Z. Shuai, J. L. Bredas, *Phys. Rev.*, **B52** (1995) 13730.
- [7] Z. G. Yu *et al.*, *Phys. Rev.*, **B52** (1995) 4849.
- [8] Hajime Takayama, Y. R. Lin-Lin, Kazumi Maki, *Phys. Rev.*, **B21** (1980) 2388.
- [9] D. K. Campbell, A. R. Bishop, *Nucl. Phys.*, **B200** (1982) 297.
- [10] D. K. Campbell, A. R. Bishop, *Phys. Rev.*, **B24** (1981) 4859.
- [11] D. K. Campbell, A. R. Bishop, K. Fesser, *Phys. Rev.*, **B26** (1982) 6862.
- [12] B. Horovite, *Phys. Rev. Lett.*, **46** (1981) 742.
- [13] A. J. Heeger, S. Kivelson, J. R. Schriffer, *Rev. Mod. Phys.*, **60** (1988) 781.
- [14] X. Sun, Soliton and Polaron in Polymer, chapter 4 [孙鑫, 高聚物中的孤子和极化子 (1987) 第四章].
- [15] A. Scott, F. Chu, D. McLaughlin, *Proc. IEEE*, **61** (1973) 1443.
- [16] W. A. Bardeen, M. S. Chanovitz, S. D. Drell, M. Weinstein, T. M. Yan, *Phys. Rev.*, **D11** (1975) 1094.
- [17] Sun-Sheng Shei, *Phys. Rev.*, **D14** (1976) 535.
- [18] Roger F. Dashen, Drosi Hasslacher, Andre Neveu, *Phys. Rev.*, **D12** (1975) 2443.
- [19] David K. Campbell, Yao-Tang Liao, *Phys. Rev.*, **D14** (1976) 2093.
- [20] Er-hai Zhao *et al.*, *Acta Physica Sinica*, **48** (1999) 2110 (in Chinese) [赵二海等, 物理学报 **48** (1999) 2110].
- [21] P. M. Chaikin *et al.*, Principle of Condensed Matter Physics, Cambridge University press, 1995, chapter 7.

THE POLARIZABILITY OF EXCITON AND BIEXCITON IN POLYMER(ANALYTICAL CALCULATION)*

CHEN KE¹⁾ ZHAO ER-HAI¹⁾ SUN XIN¹⁾ FU ROU-LI²⁾

¹⁾ *Research Center for Theoretical Physics ,Fudan University ,Shanghai 200433 ,China)*

²⁾ *National Laboratory of Infrared Physics ,Chinese Academy of Sciences ,Shanghai 200083 ,China)*

(Received 24 February 2000 ; revised manuscript received 1 April 2000)

ABSTRACT

Since the electroluminescence in polymer comes from the transportation and combination of carriers in the electric field ,it is essential to study the polarization property of the excitation in polymer. First we obtain the analytic solutions of exciton and biexciton ,then their polarizabilities are calculated using the Green function method. An important result is that we analytically proved that the polarizability of the exciton is positive and that of the biexciton is negative. It follows that the polarization will be reversed when the exciton becomes biexciton.

Keywords : exciton , biexciton , analytic solution , negative polarizability

PACC : 7150 , 6320 , 7870

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 59790050 ,19874014) and by the Foundation of High Technology Research and Development Plan of China (Grant No. 863-715-010) and the Foundation of Academic Doctor Dot.