

聚合物中产生双激子的新通道*

张锡娟¹⁾ 李广起^{2B)} 孙 鑫^{2B)}

¹⁾扬州大学理学院物理系,扬州大学复杂性科学研究中心,扬州 225002)

²⁾复旦大学理论物理研究中心和表面物理国家重点实验室,上海 200433)

³⁾上海技术物理研究所红外物理国家实验室,上海 200083)

(2001 年 6 月 16 日收到,2001 年 7 月 31 日收到修改稿)

由于聚合物中的双激子能产生新奇的光致极化反转现象,如何在聚合物中产生双激子成为一个重要的研究课题.在现在已知的产生双激子的通道以外,提出了一条新的通道:双电子激发,并用动力学方法研究了此通道产生双激子的弛豫过程(包括键结构畸变和电子态的方面),确定了双激子形成和极化反转所需要的时间.

关键词:聚合物,双激子,通道

PACC: 7150, 6230, 7870

1 引 言

聚合物是重要的光电功能材料^[1-4].已经发现,在聚合物中,由光激发导致的激发态有许多奇异的性质,它们是基态所没有的,特别是最近发现:聚合物中的双激子具有负极化率的现象,这是非常罕见的^[5,6].利用负极化可产生光致极化反转:高分子吸收一个光子后,它的电偶极矩的方向发生反转,这是在一个单分子中实现的,可以实现纳米量级的分子开关器件,具有很好的应用前景.因而,研究如何产生双激子,成为理论研究的重要内容.

现在,人们所知道的产生双激子的通道有两种:1)逐级激发.高分子中吸收一个光子,形成电子-空穴对,它使键结构畸变,在能隙中产生两个电子束缚态,形成一个自陷激子.自陷激子再吸收一个光子,二次激发形成双激子^[6].2)激子复合.是由两个激子在聚合物链中复合,使两个互相靠近的激子在一定的外电场作用下,演变为一个双激子^[7-9].

本文将研究一种新的产生双激子的过程:在双光子激发下,价带中的两个电子被激发至导带,通过价键的畸变而形成双激子.在这样一种产生双激子的过程中,键结构的演变过程如何?作为分子开关器件,开关响应的时间愈短愈好.这需要计算双电子激发形成双激子的弛豫时间是多少?

本文用晶格动力学的方法,模拟了晶格畸变的演化过程,就上述问题进行了定量的研究,确定了光致极化反转的弛豫时间.

2 理论公式

由于聚合物分子的链是准一维系统,它的能谱和键的畸变依赖于激发——自陷效应.由于自陷过程来源于链的低维不稳定性,物理过程与高分子的具体结构关系不大,各种聚合物都可以用 SSH^[10]模型来模拟.因此,系统的哈密顿量可以写为

$$H_{SSH} = H_e + H_u, \quad (1)$$

$$H_e = H_{e-l} + H_E, \quad (2)$$

$$H_{e-l} = - \sum_{l,s} \left\{ t_0 - \alpha' (u_{l+1} - u_l) + (-1)^l t_e \right\} \cdot [a_{l+1,s}^+ a_{l,s} + \text{H.c.}], \quad (3)$$

$$H_E = - \sum_{l,s} e \cdot n_{l,s} E (l \cdot a + u_l), \quad (4)$$

$$H_u = \frac{K}{2} \sum_l (u_{l+1} - u_l)^2. \quad (5)$$

这里 H_{e-l} 是电子-晶格之间的相互作用, H_E 是电子受外电场的作用, H_u 为晶格弹性势能, $a_{l,s}^+$ 和 $a_{l,s}$ 是电子在晶格 l 处,自旋为 S 的产生和湮没算符, u_l 是原子 l 的位移, $n_{l,s} = a_{l,s}^+ a_{l,s}$ 是电子数密度, $t_0 = 2.5-3.0\text{eV}$ 是电子的跃迁常数, $\alpha' = 40-60\text{eV/nm}$

* 国家重点基础研究发展规划项目(批准号:G1999064509)、国家自然科学基金(批准号:20074007)和江苏省自然科学基金(批准号:KJB140011)资助的课题.

是电子-晶格耦合常数, $K = 2000\text{--}3000\text{eV/nm}^2$, $t_e = 0\text{--}0.1\text{eV}$ 是非简并基态之间的能量差, $a = 0.122\text{nm}$ 为晶格常数.

因为原子的质量比电子大得多, 可以用绝热近似处理电子和晶格的耦合运动, 并略去原子运动的量子起伏. 根据电子的本征方程

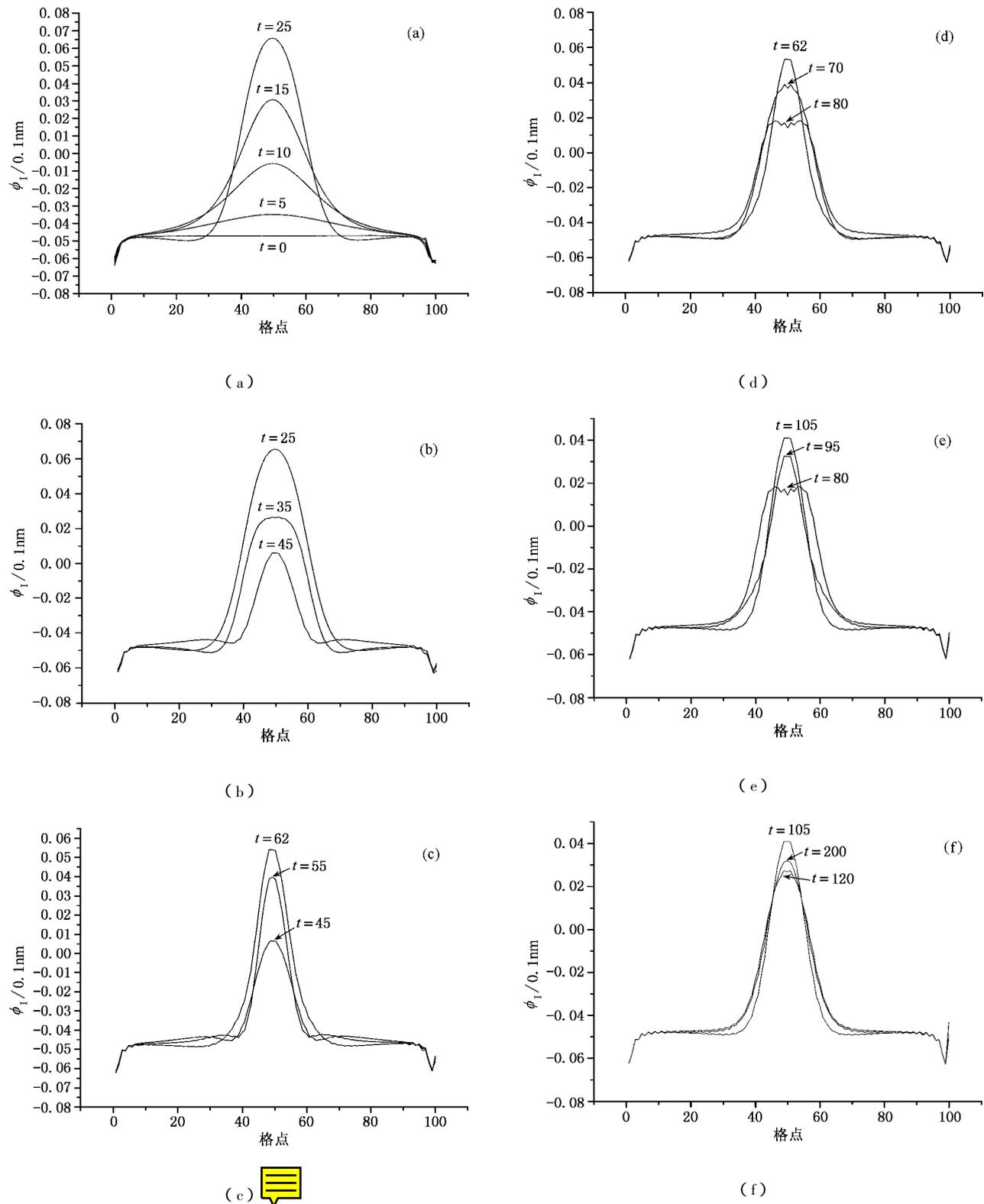


图 1 双激子晶格位形的演化过程

$$H_e \Phi_\mu = \epsilon_\mu \Phi_\mu, \quad (6)$$

可求出电子的本征值 ϵ_μ 和波函数 Φ_μ , 从而获得系统的总能量为

$$E(\{u_l\}) = \sum_\mu^{\text{occ}} \epsilon_\mu(\{u_l\}) + \frac{K}{2} \sum_l (u_{l+1} - u_l)^2, \quad (7)$$

它是格点位形 $\phi_l = (-1)^l u_l$ 的泛函.

根据聚合物中的动力学理论^[11, 12]可得到原子运动和电子能谱的演变过程. 从 $E(\{u_l\})$ 可求得第 l 个原子受到的力为

$$f_l = - \frac{\partial E(\{u_l\})}{\partial u_l} = - \sum_\mu^{\text{occ}} \frac{\partial \epsilon_\mu(\{u_l\})}{\partial u_l} + K(2u_l - u_{l+1} - u_{l-1}). \quad (8)$$

由此, 利用原子的动力学方程可求出格点位形 $\phi_l(t)$ 随时间的变化^[7].

获得系统本征态 Φ_μ 以后, 电荷分布可用下列公式求得:

$$\rho_l = \sum |\Phi_\mu|^2 - n_0, \quad (9)$$

n_0 是正电背景分子的电偶极矩 P 可用 ρ_l 来计算,

$$P = \sum_l e \rho_l (l \cdot a + u_l). \quad (10)$$

这样就可以得到电偶极矩 $P(t)$ 随时间的变化, 并模拟出光致极化反转过程, 从中确定反转的弛豫时间.

3 结果与讨论

根据上述理论, 我们计算了双电子通道形成双激子的动力学过程. 当价带中的两个电子吸收两个光子跃迁至导带后, 导带中出现了两个电子, 价带中出现了两个空穴. 由于电子-晶格的相互作用, 使键结构发生畸变. 图 1 给出了在电场强度为 $E = 10^3$ V/cm 时, 形成双激子的晶格位形的演化过程, 晶格位形发生振荡. (a) 图表示时间在 0—25fs 过程中, 晶格畸变幅度逐步增大, 当 $t = 25$ fs 时, 畸变达到最大. 随后畸变回落 (b) 图所示, 在 $t = 45$ fs 时达到极小. 在 t 从 45fs 到 62fs 时, 畸变又增大 (见 (c) 图). 随后, 反复振荡 (见 (d)(e)(f) 图), 但振幅减小. 由此可见, 经过 120fs 后, 趋向稳定.

图 2 给出了能隙中产生的两个电子束缚态 Φ_u 和 Φ_d . 在形成双激子的过程中, 价带顶和导带底的能级随时间的演化如图 3 所示. 可以看出, 在开始 $t = 0$ 时, Φ_d 和 Φ_u 分别处在价带顶和导带底, 经过约

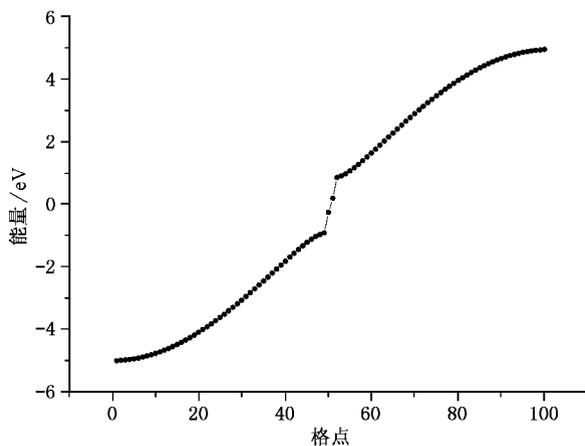


图 2 能隙中间产生了两个电子束缚态 Φ_u 和 Φ_d

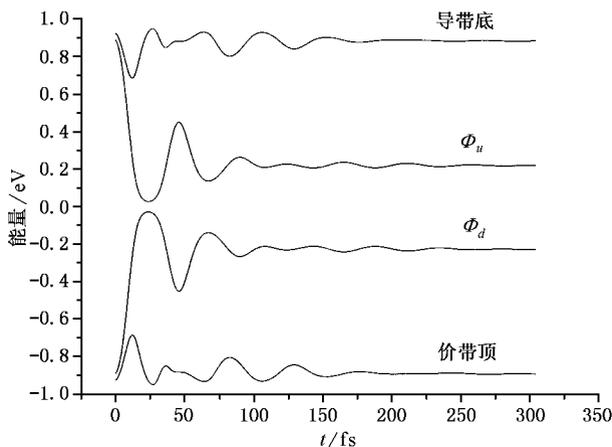


图 3 价带顶和导带底的能级随时间的演化

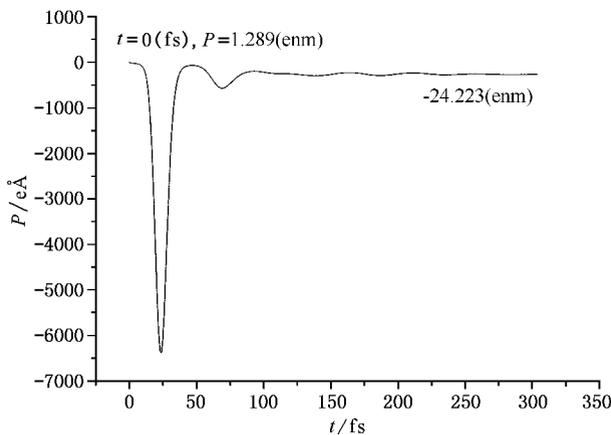


图 4 电偶极矩随时间的演化 ($t_e = -0.05$ eV)

120fs 后, 在价带和导带之间形成了稳定的两条能级. 计算发现, 该两条能级的能量差 ΔE 与外加电场

无关,主要决定于非简并基态的能量差 t_e . 当 t_e 为 0.04eV , $\Delta E = 0.375\text{eV}$; 当 t_e 为 0.05eV , $\Delta E = 0.448\text{eV}$; 当 t_e 为 0.06eV , $\Delta E = 0.517\text{eV}$. 可见 t_e 愈小 ΔE 愈小. 说明对于非简并基态的聚合物,电子-空穴对之间存在禁闭效应,主要来自 t_e , t_e 愈大禁闭效应愈强.

根据 (10) 式,我们计算了分子的电偶极矩 P , 并得到 P 随时间的演化曲线,如图 4 所示. 当 $t = 0$ 时,高分子还未畸变, $P = 1.29\text{enm}$ 是一个正的值,随

着晶格畸变, $P(t)$ 也发生振荡. 经过 120fs , P 稳定在一个负的数值,发生了极化反转.

对于不同结构的聚合物, t_0 , α' , K , t_e 有一定的取值范围,计算结果表明,产生双激子的弛豫时间在 110fs — 150fs 的范围变化.

综合上述结果,得到了双电子通道的三种弛豫过程: 1) 晶格弛豫,如图 1 所示; 2) 电子能谱演变,如图 3 所示; 3) 极化反转,如图 4 所示. 这三种弛豫过程都表明该通道形成双激子的弛豫时间为 120fs .

- [1] Burroughes J H, Bradley D D C, Brown A R, Marks R N, Mackay K, Friend R H, Burn P L and Holms A B 1990 *Nature*(London) **347** 539
- [2] Zhang J *et al* 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 2308 [in Chinese] 章健等 1999 *物理学报* **48** 2308]
- [3] Li L *et al* 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 1536 [in Chinese] 李蕾等 1998 *物理学报* **47** 1536]
- [4] Jiang H *et al* 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 2327 [in Chinese] 姜浩等 1999 *物理学报* **48** 2327]
- [5] Sun X, Fu R L, Yonemitsu K and Nasu K 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 2830
- [6] Klimov V I, Mcbranch D W, Barashkov N and Ferraris J 1998 *Phys. Rev.* **B59** 7654
- [7] Zhao R H *et al* 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 2032 [in Chinese] 赵二海, 李蕾等 1998 *物理学报* **47** 2032]
- [8] Zhao R H *et al* 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 2110 [in Chinese] 赵二海等 1999 *物理学报* **48** 2110]
- [9] Chen K *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1778 [in Chinese] 陈科等 2000 *物理学报* **49** 1778]
- [10] Heeger A J, Kivelson S, Schrieffer J R and Su W P 1988 *Rev. Mod. Phys.* **60** 781
- [11] Su W P and Schrieffer J R 1980 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **77** 5626
- [12] Sun X *et al* 1996 *Phys. Rev.* **B53** 15481

New channel for producing biexciton in polymers*

Zhang Xi-Juan¹⁾ Li Guang-Qi^{2B)} Sun Xin²⁾

¹⁾ Department of Physics and Complexity Science Center, Yangzhou University, Yangzhou 225002, China)

²⁾ Research Center for Theoretical Physics and State Key Laboratory of Surface Physics, Fudan University, Shanghai 200433, China)

³⁾ National Laboratory of Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics, Shanghai 200083, China)

(Received 16 June 2001 ; revised manuscript received 31 July 2001)

ABSTRACT

How to excite the biexcitons in a polymer is an essential subject, since the biexciton possesses an effect of photo-induced polarization reversion. This paper proposes a new channel to produce the biexciton through two-electron excitation. The relaxation processes of both lattice distortion and electronic states are simulated by studying its dynamics, and the relaxation time of biexciton formation and polarization reversion is determined.

Keywords : polymer, biexciton, channel

PACC : 7150, 6320, 7870

* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. G1999064509) by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 20074007), and by the Natural Science Foundation of Jiangsu Province, China (Grant No. K J B 140011).