

# 苯基取代聚乙炔中的元激发<sup>\*</sup>

贾武林 吴永坚 安 忠 吴长勤

(复旦大学理论物理研究中心, 上海 200433)

(2002 年 3 月 9 日收到)

苯环取代聚乙炔是一类具有简并基态的发光聚合物. 利用扩展的 Su-Schrieffer-Heeger 模型, 研究了这类聚合物链中的孤子、极化子等元激发特性. 结果表明: 由于苯环与聚乙炔主链间的强  $\pi$ -电子耦合, 苯环取代抑制了聚乙炔主链的二聚化, 减小了导带与价带之间的能隙, 因此取代聚乙炔中的元激发具有较小的激发能, 同时具有更大的相干长度. 尽管苯基取代对元激发有很大的影响, 但是非取代聚乙炔中元激发的基本物理规律依然成立, 表明这些元激发的基本特性不受取代基团的影响.

关键词: 孤子, 极化子, 苯基取代聚乙炔

PACC: 7125V, 7138

## 1. 引 言

一维共轭聚合物作为一类很有应用前景的有机合成材料, 越来越受到人们的关注<sup>[1-20]</sup>. 特别是最近一段时间, 有机分子和高分子的研究又取得突破性进展, 如有机超导<sup>[1]</sup>、有机光电二极管<sup>[2]</sup>和有机固体激光等<sup>[3]</sup>. 有机发光材料由于它明显的市场潜力, 无论在应用上<sup>[4-6]</sup>, 还是在理论上<sup>[7-9]</sup>, 一直是科研工作者的兴趣所在. 根据基态特性,  $\pi$ -电子共轭聚合物可分为两类. 其一是简并基态聚合物. 由于它们具有两个能量简并的基态, 在这类聚合物中(如反式聚乙炔)可以形成孤子激发<sup>[10, 11]</sup>. 另一类是非简并基态聚合物. 由于禁闭效应, 这类聚合物(如聚对苯撑和聚对苯乙炔)不支持孤子激发, 只能存在极化子和双极化子激发<sup>[12]</sup>. 许多实验证明基态简并聚合物(如聚乙炔<sup>[12]</sup>及它的单取代衍生物<sup>[13]</sup>、聚庚二炔<sup>[14]</sup>、polygranniline<sup>[15]</sup>等)都是不发光的. 其原因主要是在简并聚合物中最主要的激发是孤子-反孤子对<sup>[12]</sup>. 然而, 最近的实验<sup>[20]</sup>发现了一种新的发光聚合物, 即聚双苯基乙炔( polydiphenylacetylene, 简称 PDPA ) (见图 1). 这是一个具有简并基态的发光聚合物, 实验同时也证实 PDPA 的激发态的确具有孤子特征(中性孤子和荷电孤子).

PDPA 的发光与人们对聚合物孤子理论的理解

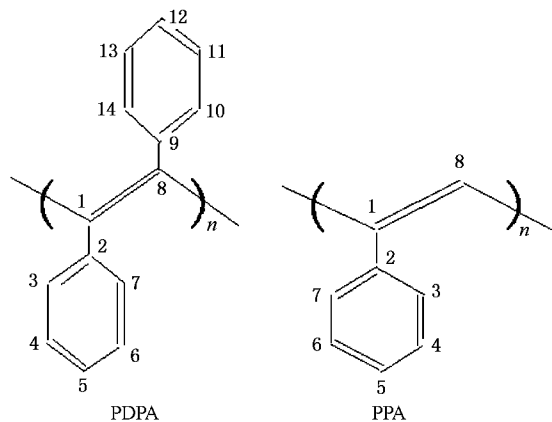


图 1 苯基取代聚乙炔结构示意图

相悖, 而人们普遍接受的电子关联机理<sup>[8]</sup>也不能解释它的发光原因. 电子关联的研究<sup>[8]</sup>表明有效二聚化的幅度( $\delta$ )与一维共轭聚合物电子激发态( $2A_g/1B_u$ )顺序有关, 而在有机发光材料中, 电子激发态( $2A_g/1B_u$ )的顺序又决定着聚合物的量子发光效率. 在较小有效二聚化  $\delta$  的聚合物(如聚乙炔)中, 最低激发态是  $2A_g$ , 即有  $E(2A_g) < E(1B_u)$ , 由于偶极跃迁禁戒, 这类聚合物不发光或具有很小的发光效率; 相反, 在较大有效二聚化  $\delta$  的聚合物(如 PPP, PPV 等)中, 最低激发态是  $1B_u$ , 即  $E(2A_g) > E(1B_u)$ . 这类聚合物是发光的, 并且已经制成了发光器件. 因此

\* 国家自然科学基金(批准号 90103034 和 19725414)资助的课题.

根据这一理论,发光聚合物的二聚化幅度至少应该大于聚乙炔中二聚化  $\delta$  值.然而,由于苯基取代聚乙炔中的苯环将抑制聚乙炔主链的二聚化,PDPA 的二聚化  $\delta$  值小于非取代聚乙炔的值,因此 PDPA 似乎应该不发光的.考虑 PDPA 的具体结构,即苯环替代的效应是理解 PDPA 发光的惟一途径,最近有研究<sup>[9]</sup>指出,也是由于苯环的替代,使 PDPA 中有效电子关联减小,从而实现小能隙材料发光.

由于苯基取代聚乙炔具有不同于非取代聚乙炔的奇异发光特性,对苯基取代聚乙炔性质的研究以及对其发光机理的理解,有助于新发光材料的设计及有机发光新机理的发现.众所周知,聚合物中元激发在很大程度上决定着聚合物的性质,是人们理解聚合物特性的重要方面.这一点在有机导电机理研究中早已得到证明<sup>[12]</sup>.本文将不以不发光的聚苯基单取代乙炔(polyphenylacetylene,简称 PPA)和发光的 PDPA 为例,通过一个扩展的 Su-Schrieffer-Heeger (SSH)<sup>[10,11]</sup>紧束缚模型来研究苯基取代聚乙炔中的孤子、极化子等元激发的性质.特别分析了苯基取代对孤子、极化子激发能、相干长度的影响,以及电荷在聚乙炔主链与苯环间的重新分布,并且比较了单取代与双取代聚乙炔中元激发的差异以及与非取代聚乙炔的区别.

## 2. 扩展的 SSH 模型

为了研究苯基取代聚乙炔的元激发性质,特别是苯基与聚乙炔主链的共轭性对系统性质的影响,我们考虑如下的紧束缚模型——扩展的 SSH 哈密顿量<sup>[10,11]</sup>:

$$H = H_1 + H_2 + H_3, \quad (1)$$

式中

$$H_1 = - \sum_{i,j,\sigma} (t_0 - \alpha d_{i,j}) \chi c_{i,\sigma}^+ c_{j,\sigma} + \text{H.c.} + \frac{1}{2} K \sum_{i,j} d_{i,j}^2 \quad (1a)$$

为聚乙炔主链上电子的跃迁和键畸变的弹性能,求和只对相邻格点;

$$H_2 = - t_0 \sum_{i,i',n,\sigma} (c_{i,m,\sigma}^+ c_{i',n,\sigma} + \text{H.c.}) \quad (1b)$$

为各苯环上相邻格点间电子的跃迁, $m$  为元胞指标;

$$H_3 = - t_{\perp} \sum_{n,\sigma} (c_{i,m,\sigma}^+ c_{i',n,\sigma} + \text{H.c.}) \quad (1c)$$

为聚乙炔主链和苯环上相邻格点间电子的跃迁, $d_{i,j} = (u_i - u_j)$  描写主链上碳原子间键长的变化量; $t_0$ ,

$t_{\perp}$  为单电子跃迁矩阵元, $\alpha$  为电声耦合常量, $K$  为主链碳原子间的有效弹性常量.如图 1 所示,对 PDPA 每一元胞有 14 个格点,而对 PPA 则为 8 个格点.

计算中选取  $t_0 = 2.4\text{eV}$ ,  $\alpha = 41\text{eV/nm}$ ,  $K = 2100\text{eV/nm}^2$ , 于是无量纲的电子-晶格耦合参数  $\lambda = 2\alpha^2/\pi K t_0 \approx 0.235$ . 苯基与聚乙炔链之间的耦合( $t_{\perp}$ )较难确定,其大小由苯基分子平面和聚乙炔分子平面之间的夹角决定,因此它应介于  $\alpha$  (夹角为  $90^\circ$ ) 和  $t_0$  (夹角为  $0^\circ$ ) 之间.为了研究苯基取代对聚乙炔链的二聚化以及各种元激发性质的影响,计算中考虑了各种可能的耦合强度( $0 \leq t_{\perp} \leq t_0$ ).

## 3. 二聚化和电子能谱

考虑二聚化基态, $d_{i,j} = \pm d_0$ ,作 Fourier 变换,

$$c_{i,m,\sigma}^+ = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{ikn} c_{i,k,\sigma}^+, \quad (2)$$

在选取周期性边界条件时,

$$k = \frac{2\pi l}{N}, \quad l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \left(\frac{N}{2} - 1\right), \frac{N}{2},$$

式中  $N$  为元胞数, $i = 1, 2, \dots, m$ ,  $m$  为元胞中的格点数.对 PDPA,  $m = 14$ ,对 PPA,  $m = 8$ .于是(1)式可写为

$$H = \sum_{k,\sigma} \Phi_{k,\sigma}^+ H_k \Phi_{k,\sigma} + NKd_0^2, \quad (3)$$

式中

$$\Phi_{k,\sigma} = \begin{pmatrix} c_{1k\sigma} \\ c_{2k\sigma} \\ \vdots \\ c_{mk\sigma} \end{pmatrix}. \quad (4)$$

而  $H_k$  为  $m \times m$  的共轭矩阵,其对角元均为零,而上三角非零矩阵元如下:

$$(H_k)_{\lambda\beta} = -2 \left( t_0 \cos \frac{k}{2} - i\alpha d_0 \sin \frac{k}{2} \right) e^{ik/2},$$

$(H_k)_{i'i} = -t_0$ ,  $i, i'$  为同一苯基上的相邻格点,

$(H_k)_{i'i} = -t_{\perp}$ ,  $i, i'$  分别为主链及相连苯基上的相邻格点.

于是,电子的本征方程为

$$H_k \phi_{k\eta} = \epsilon_{k\eta} \phi_{k\eta}, \quad (5)$$

式中  $\eta = 1, 2, \dots, m$ , 而体系的总能量为

$$E_t = \langle H \rangle = \sum_{k,\sigma} \sum_{\eta} \epsilon_{k\eta} + NKd_0^2, \quad (6)$$

式中  $\langle H \rangle$  为(3)式在二聚化基态取平均,于是二聚

化  $d_0$  满足方程

$$\frac{\partial E_1}{\partial d_0} = 0. \quad (7)$$

利用 Hellmann-Feynman 定理, 有

$$2i\alpha \sum_{k,\sigma} \sin \frac{k}{2} e^{ik/2} c_{1k\sigma}^+ c_{8k\sigma} - \text{H.c.} + 2NKd_0 = 0, \quad (8)$$

即有

$$d_0 = -\frac{i\alpha}{NK} \sum_{k,\sigma} \left[ \sin \frac{k}{2} e^{ik/2} \sum_{j(\text{occ})} (\phi_{kj}^*) (\phi_{kj}) \right] - \text{c.c.} \quad (9)$$

图 2 给出  $t_{\perp} = 0.6t_0$  时的 PDPA (a) 和 PPA (b) 能带.

从图 2 可以看到, 由于只考虑最近邻的电子跃迁, 电子能带存在正负能级的对称, 在电子占据半满的情况下, 就是存在电子和空穴的对称. 由于苯基轨道与聚乙炔主链分子轨道的杂化, 减小了导带与价带之间的能隙 ( $E_g$ ). 苯基的最高占据分子轨道 (最低未占据分子轨道) 是二重简并的<sup>[21]</sup>, 其中一条是在整个分子上离域的  $\pi$  轨道, 另一条是局域在其中 4 个碳原子上的局域  $\pi$  轨道. 另外, 每个苯基还有一条离域的较低能量的占据轨道 (较高能量的未占据轨道). 从图 2 可以看到, 没有展宽的带就是苯基的局域轨道, 它们不与聚乙炔主链的  $\pi$  轨道杂化; 有大的展宽的带起源于离域的最高占据 (最低未占据) 分子轨道, 它们与聚乙炔主链的  $\pi$  轨道的强杂化决定了苯基取代聚乙炔的性质. 另外一条较小展宽的带是由于较深的离域苯基轨道与聚乙炔主链的  $\pi$  轨道杂化的结果, 因为大的单电子能量差, 它们对导 (价) 带, 特别是费米面附近的能谱不会有太大的影响.

应该指出的是, 苯基取代聚乙炔导带与价带之间能隙由两个因素决定. 其一是二聚化常数, 随主链的二聚化减小, 能隙减小, 这与非取代聚乙炔中能隙-二聚化的关系 ( $E_g = 4ad_0$ ) 一致, 但是在苯基取代聚乙炔中, 能隙与二聚化常数之间不再是线性关系, 因为存在另一个影响能隙的因素——苯基与聚乙炔主链间跃迁积分 ( $t_{\perp}$ ), 在一定的二聚化常数下,  $t_{\perp}$  增加, 苯基取代聚乙炔的能隙进一步减小. 图 3 给出苯基取代聚乙炔 PDPA 的实际电子能隙和二聚化能隙 ( $E'_g = 4ad_0$ ) 随  $t_{\perp}$  的变化. 图 3 表明, 苯基取代聚乙炔中, 由于  $t_{\perp}$  的存在, 减弱了使主链发生 Peierls 相变的驱动力, 从而抑制了主链的二聚化, 并减小了导带与价带之间的能隙.

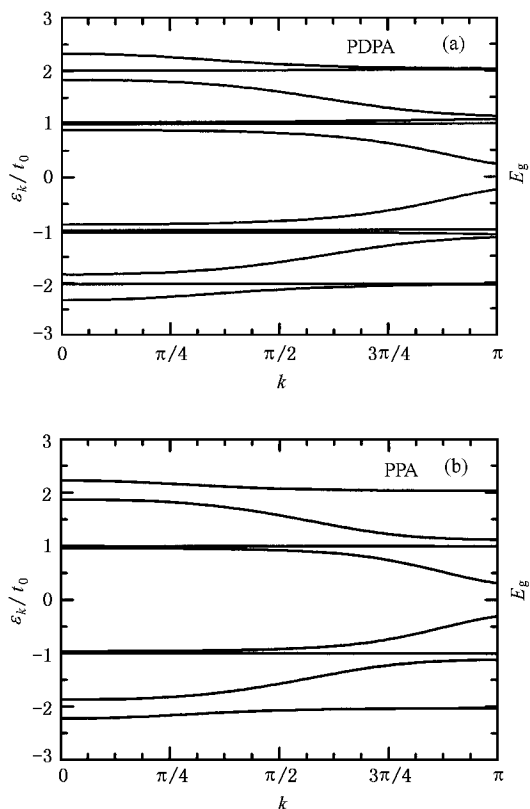


图 2 苯基取代聚乙炔的电子能谱 ( $t_{\perp} = 0.6t_0$ )

#### 4. 苯基取代聚乙炔中的孤子

现在考虑苯基取代聚乙炔中由于掺杂所引起的局域畸变. 此时, 体系不再具有平移不变, 我们讨论有限个元胞组成的系统. 为避免边界的影响, 采用周期性边界条件. 于是与上节相类似, 电子的本征方程为

$$H_e \phi_{\mu} = \epsilon_v \phi_{\mu}, \quad (10)$$

式中  $H_e$  为总哈密顿量 (1) 式中的电子部分, 而主链键结构可通过 Hellmann-Feynman 定理对总能量求极小得到, 其自洽方程为

$$d_{i,j} = \frac{1}{K} \left[ \alpha \sum_{\sigma} c_{i,\sigma}^+ c_{j,\sigma} + \text{H.c.} - \gamma \right] \\ = \frac{1}{K} \left[ 2\alpha \sum_{\mu \in \mathcal{A}(\text{occ})} \phi_{\mu}(i) \phi_{\mu}(j) - \gamma \right], \quad (11)$$

$\gamma$  为引入保证主链长度不变的拉格朗日乘子.

首先考虑有两个额外电子情况, 通过 (10) 和 (11) 式的自洽迭代, 就可确定晶格的位形和能谱结构. 由于苯基取代聚乙炔基态是能量简并的, 此时的主链结构就是一对分离的孤子和反孤子对, 在能隙中央形成两条能量简并的局域能级. 图 4 给出不同

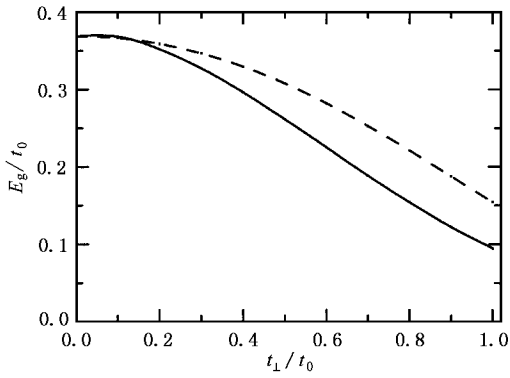


图3 苯基取代聚乙炔 PDPA 的电子能隙 虚线是由主链二聚化引起的能隙,两者的差别代表苯基与主链耦合对能隙的抑制

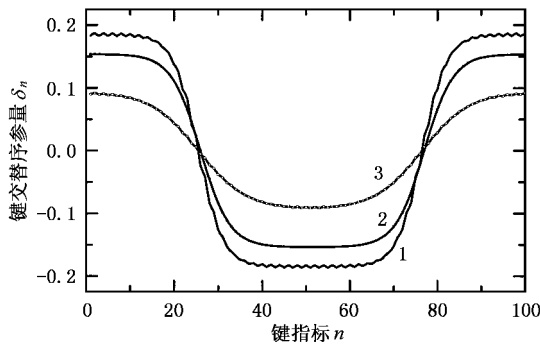


图4 苯基双取代聚乙炔 PDPA 中孤子对的键结构 键结构序参数  $\delta_n$  定义为  $(-1)^n d_n$ ,  $n$  为主链键指标,  $t_{\perp}/t_0$  分别取为 0 (曲线 1), 0.5 (曲线 2) 和 0.9 (曲线 3)

$t_{\perp}$  下得到 PDPA 的孤子-反孤子对键结构, PPA 有定性一样的结果, 只是变化稍慢. 从图 4 可见, 随  $t_{\perp}$  的增强, 孤子变得越来越宽. 孤子的宽度也可以由孤子的相干长度 ( $\xi_s$ ) 表示. 由孤子的解析表达式<sup>[10]</sup>  $\delta_n = \pm \delta_0 \tanh(y_n/\xi_s)$  与计算结果拟合可得: 对非取代聚乙炔 ( $t_{\perp} = 0$ ),  $\xi_s = 5.5a$ , 而当  $t_{\perp} = 0.5t_0$  和  $0.9t_0$  时, 对双取代的 PDPA,  $\xi_s = 6.6a$  和  $13.0a$ . 考虑到苯基取代对主链二聚化的影响, 这一结果可以理解. 苯基取代抑制了主链的二聚化, 而二聚化的减小增强了  $\pi$  电子的离域性, 因此减弱了孤子的定域特征. 这一特点也可以从主链的电子分布图观察到(见图 5). 随  $t_{\perp}$  的增大, 孤子的电荷分布越来越宽, 波幅越来越小. 需要指出的是: 主链上电子分布的幅度减小还有另外一个原因, 那就是部分电荷已经转移到了苯基中. 苯基取代聚乙炔中的元激发有别于非取代聚乙炔的一个重要特征是电荷转移. 在非取代聚乙

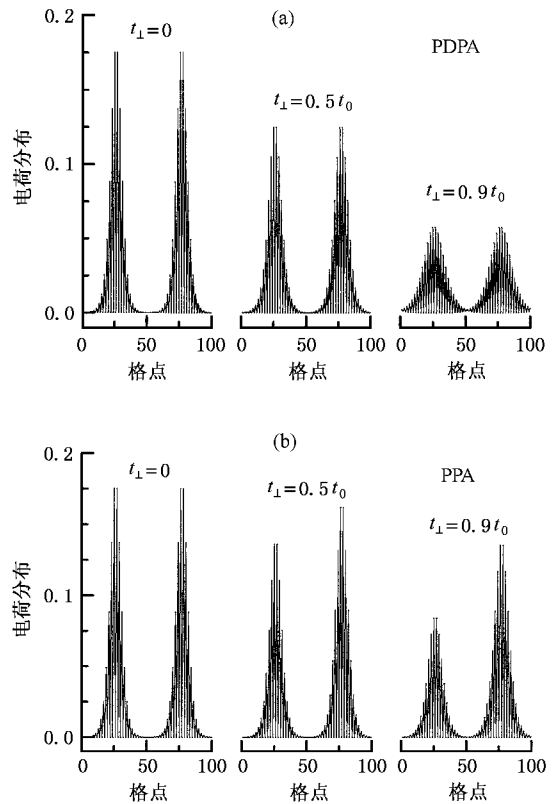


图5 苯基双取代聚乙炔 PDPA (a) 和单取代聚乙炔 PPA (b) 中孤子对激发在主链上电荷的分布

炔中, 外界注入的过剩电荷完全束缚在孤子缺陷中. 而在苯基取代聚乙炔中, 外界注入电荷的一部分能够离域到苯环上. 在苯基取代聚乙炔的激发态中, 类似的电荷离域也已经被注意到<sup>[9]</sup>. Shukla 和 Mazumdar<sup>[9]</sup>认为: 正是由于这种横向(垂直于聚乙炔主链方向)的电荷离域, 减弱了分子内的电子关联强度, 从而使得  $E(1B_u)$  降低,  $E(2A_g)$  相对升高. 在 PPA 中  $E(2A_g)$  略低于  $E(1B_u)$ , 而在 PDPA 中,  $E(2A_g)$  高于  $E(1B_u)$ , 因此解释了 PDPA 的强发光特性. 在我们的计算结果中, 电荷转移还具有如下特点: 1) 随  $t_{\perp}$  的增大, 电荷的转移量增加(见图 6), 这表明电荷的横向离域能力增强. 图 6 也反映出 PDPA 比 PPA 有更大的电荷转移量, 更强的横向电荷离域; 2) 转移的电荷均匀地分布在苯环的 3, 5, 7 位置(图 1), 而 2, 4, 6 位置上的转移电荷基本为零; 3) 电荷转移与主链上的电荷分布有关, 当主链格点上有电荷又有苯基时, 电荷将有一部分转移到苯基上, 反之, 当主链格点上有电荷没有苯基或有苯基没有电荷时不会发生电荷转移. 这一特点可以从 PPA 的电荷分布图中观察到(见图 5). 在苯基单取代 PPA 中,

苯基取代了主链上偶数格点的氢原子, 计算表明, 在孤子区域(左半部), 过剩电荷分布在主链的偶数格点上, 因此在这一区域有电荷转移发生, 而在反孤子区域(右半部), 过剩电荷分布在主链的奇数格点上, 偶数位置上的净电荷为零, 所以在这一区域没有主链和苯基间的电荷转移. 从图 5 可以清楚看到, 主链上孤子部分电荷分布的幅度明显小于反孤子部分. 对 PDPA, 孤子和反孤子的电荷分布相同, 这是因为奇数格点和偶数格点上的氢原子已全部被苯基取代. 需要指出的是 PPA 中孤子和反孤子的键结构位形一致, 因此说明电荷转移并不影响孤子的位形结构.

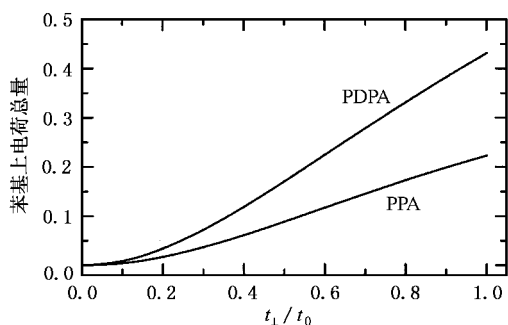


图 6 苯基取代聚乙炔孤子对激发中转移到苯基上电荷量

关于孤子激发能( $E_s$ )的计算表明: 尽管孤子的激发能随  $t_{\perp}$  的增大而减小, 但是它与能隙的关系仍然近似为基于非取代聚乙炔得到的关系式  $E_s = 2E_g/\pi$ . 这说明, 苯基取代尽管影响聚乙炔主链的二聚化、能隙以及电荷分布等, 但是并不影响孤子元激发这一基本特征.

## 5. 苯基取代聚乙炔中的极化子

当在苯基取代聚乙炔有一个额外电荷(以电子为例)时, 通过自洽迭代, 得到极化子的键结构位形和它的能谱结构(如图 7 所示). 从图 7 可见, 与孤子情形类似, 极化子的宽度随  $t_{\perp}$  的增大而变得越来越宽.

极化子的键结构序参数  $\delta_n$  也可以用如下解析表达式描述:

$$\delta_n = \delta_0 \left\{ 1 - \left[ \tanh\left(\frac{y_n + y_0}{\xi_p}\right) - \tanh\left(\frac{y_n - y_0}{\xi_p}\right) \right] \right\},$$

式中  $\delta_0$  为均匀二聚化时的序参量. 因为极化子可以看成是由一个带电孤子和一个中性孤子在相互吸引

的作用下相互靠近而形成, 因此  $\xi_p$  描述的是每个孤子的相干长度,  $y_0$  是两个孤子中心距离的一半. 通过拟合可见, 随  $t_{\perp}$  的增大,  $\xi_p$ ,  $y_0$  均增大. 与上节得到的  $\xi_s$  比较, 在相同的  $t_{\perp}$  下,  $\xi_p \approx \sqrt{2\xi_s}$ ,  $y_p \approx 0.46\xi_s$ . 这些关系与在非取代聚乙炔中得到的基本一致<sup>[12]</sup>, 因而再一次说明取代聚乙炔中元激发保持着与非取代聚乙炔相似的性质.

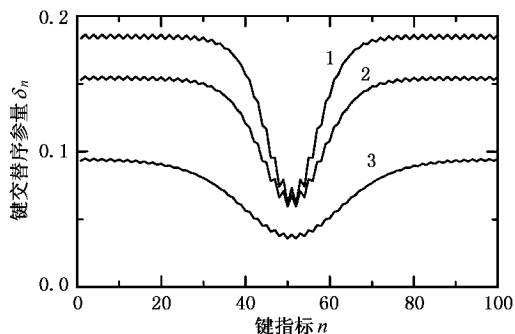


图 7 苯基双取代聚乙炔 PDPA 中极化子的键结构  $\delta_n$  定义同图 4,  $t_{\perp}/t_0$  分别取为 0 (曲线 1)、0.5 (曲线 2) 和 0.9 (曲线 3)

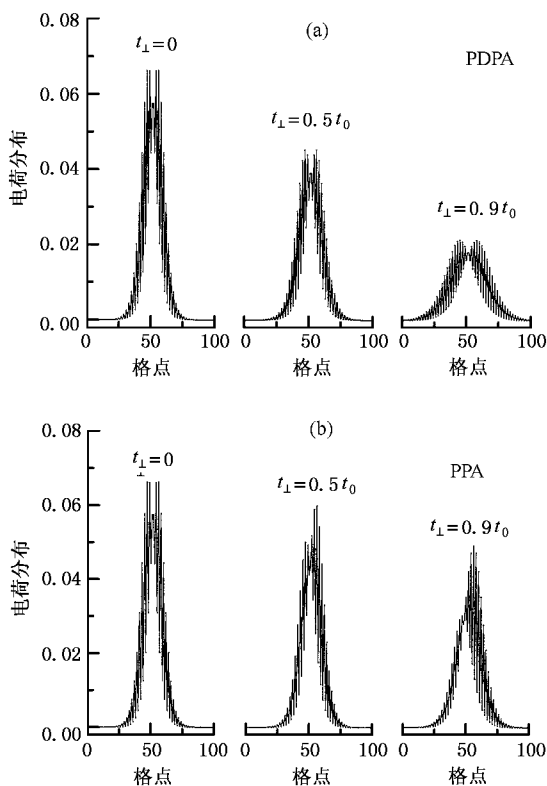


图 8 苯基双取代聚乙炔 PDPA (a) 和单取代聚乙炔 PPA (b) 中极化子激发在主链上电荷的分布

图 8 给出 PDPA 和 PPA 主链中极化子的电荷分布. 从图 8 可以看到, 主链与苯基之间的耦合作用也影响极化子的电荷分布, 随耦合增强, 电子分布变宽, 幅度减小. 同样地, 这起源于苯基取代抑制了主链的二聚化, 因而增强了  $\pi$  电子的离域性, 同时也由于发生了主链和苯基间的电荷转移. 基于与孤子时相同的原因, PPA 的电荷的分布不对称(如图 8 所示).

对极化子激发能 ( $E_p$ ) 的分析发现, 其值随  $t_{\perp}$  的增大而减小, 这是因为苯基取代减小了导带与价带间的能隙(见图 3).  $E_p$  和导带与价带之间的能隙的关系为  $E_p = \sqrt{2}E_g/\pi$ , 这与非取代聚乙炔中的关系一致. 同时我们也发现, 两条极化子能级的间隔 ( $2\Delta_m$ ) 和能隙的关系也与非取代聚乙炔时相似, 保持为  $\Delta_m = E_g/2\sqrt{2}$ . 其物理原因就在于孤子和极化子的性质主要取决于费米面附近的电子态, 而取代聚乙炔在费米面附近的能带结构与聚乙炔相似, 从而保持了

孤子和极化子量之间的关系.

## 6. 结 语

本文通过扩展的 SSH 模型, 讨论了苯基取代聚乙炔中孤子和极化子元激发的性质, 特别是苯基与主链间的耦合强度对主链的二聚化、导带和价带间的能隙及对孤子、极化子的键结构位形、电荷分布、激发能的影响. 我们发现, 苯基取代抑制了主链的二聚化, 因而增强了  $\pi$  电子离域, 减小了导、价带之间的能隙, 相应地, 孤子、极化子的宽度变大, 激发能降低. 特别地, 我们发现在主链与苯基之间发生了电荷转移, 并且这种转移由主链上的电荷分布以及苯基与主链间的耦合强度决定. 这种横向的电荷离域在苯基取代聚乙炔中有非常重要的意义. 同时还发现, 尽管苯基取代对元激发有很大的影响, 但是非取代聚乙炔中元激发的基本物理规律依然成立, 表明这些元激发的基本特性不受取代基团的影响.

- [ 1 ] Schön J H , Koloc Ch and Batlogg B 2000 *Nature* **406** 702
- [ 2 ] Schön J H , Koloc Ch , Bucher E and Batlogg B 2000 *Nature* **403** 408
- [ 3 ] Schön J H , Koloc Ch , Dodabalapur A and Batlogg B 2000 *Science* **289** 599
- [ 4 ] Miyata S and Nalwa H S 1997 *Organic Electroluminescent Materials and Devices* ( Amsterdam : Goldon and Breach )
- [ 5 ] Burroughes J H *et al* 1990 *Nature* **347** 539
- [ 6 ] Tada K *et al* 1997 *Proc. SPIE* **3145** 171
- [ 7 ] Rothberg L *et al* 1987 *Phys. Rev. B* **36** 7529
- [ 8 ] Soos Z G and Ramasesha S 1984 *Phys. Rev. B* **29** 5410  
Soos Z G , Ramasesha S and Galvão D S 1993 *Phys. Rev. Lett.* **71** 1609
- [ 9 ] Shukla A and Mazumdar S 1999 *Phys. Rev. Lett.* **83** 3944
- [ 10 ] Su W P , Schrieffer J R and Heeger A J 1979 *Phys. Rev. Lett.* **42** 1698
- [ 11 ] Su W P , Schrieffer J R and Heeger A J 1980 *Phys. Rev. B* **22** 2099
- [ 12 ] Heeger A J , Kivelson S , Schrieffer J R and Su W P 1988 *Rev. Mod. Phys.* **60** 781
- [ 13 ] Yoshino K *et al* 1994 *Solid State Commun.* **90** 41  
Yoshino K *et al* 1994 *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** L254
- [ 14 ] Zemach R *et al* 1985 *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **118** 423
- [ 15 ] Coplin K A *et al* 1994 *Phys. Rev. Lett.* **72** 3706
- [ 16 ] Fu R L *et al* 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 94 ( in Chinese ) [ 傅柔励等 1998 物理学报 **47** 94 ]
- [ 17 ] Liu D S *et al* 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 1327 ( in Chinese ) [ 刘德胜等 1999 物理学报 **48** 1327 ]
- [ 18 ] Liu D S *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1556 ( in Chinese ) [ 刘德胜等 2000 物理学报 **49** 1556 ]
- [ 19 ] An Z *et al* 2000 *Chin. Phys. J.* **9** 37
- [ 20 ] Gontia L *et al* 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 4058
- [ 21 ] Salem L 1966 *The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems* ( New York : Benjamin )

# Elementary excitations in phenyl-substituted polyacetylenes<sup>\*</sup>

Jia Wu-Lin   Wu Yong-Jian   An Zhong   Wu Chang-Qin

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

( Received 9 March 2002 )

## Abstract

Phenyl-substituted polyacetylene is a kind of photo-emissive conjugated polymers , which have a degenerate ground state . By using an extended Su-Schrieffer-Heeger model , we investigate the elementary excitations , such as soliton and polaron , in these polymer chains . It is found that the phenyl-substitution will suppress the dimerization in the polyacetylene chain and then the band-gap due to the strong  $\pi$ -electron coupling between the phenyl and polyacetylene chain , so that there will be a smaller creation energy and a longer coherent length for these excitations . In spite of the influence of the phenyl-substitution on the elementary excitations , the basic characters of these excitations are unchanged .

**Keywords** : soliton , polaron , phenyl-substituted polyacetylene

**PACC** : 7125V , 7138

---

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant Nos .90103034 and 19725414 ).