

链间耦合对聚合物中双激子态反向极化的影响^{*}

高 琨 付吉永 刘德胜 解士杰[†]

(山东大学物理与微电子学院晶体材料国家重点实验室, 济南 250100)

(2004 年 6 月 8 日收到 2004 年 7 月 15 日收到修改稿)

从紧束缚模型出发, 研究了链间相互作用对双激子态反向极化的影响. 结果发现: 加链间耦合后, 双激子态仍主要局域在一条链中. 当简并破缺较小时, 反向极化程度随耦合强度的增加大幅提高; 当简并破缺较大时, 反向极化程度随耦合强度的增加基本不变.

关键词: 反向极化, 双激子态, 链间耦合

PACC: 4210N, 7135, 8120S

1. 引 言

自 1990 年英国剑桥大学发现高分子的电致发光现象^[1]以来, 高分子电致发光器件的研制已取得快速发展且已实用, 目前存在的最大问题是发光机理尚不清楚^[2]. 要解决机理问题必须根据高分子的特性来进行研究. 聚合物材料是准一维体系, 具有低维不稳定性, 电子激发的同时会引起低维体系键结构的畸变形成如自陷束缚激子等激发态^[3-6]. 由于自陷束缚激子参与上述光学过程^[1], 研究它们的性质是很有必要的. 在外电场作用下, 非简并基态结构的高分子材料中(如 cis-polyacetylene, PPV 等), 单激子态是正向极化, 而双激子态是反向极化^[3,4]. 高分子材料中的反向极化是一种非常有趣的物理现象, 具有反向极化特性的体系会体现出新的电子学特点, 它不仅在基础学研究方面很有意义, 而且在技术上也有潜在的应用价值, 可为开发具有负极化率的新型功能材料和研制量子开关器件提供理论基础, 因此反向极化现象引起了物理和化学工作者的极大兴趣.

由于单激子态和双激子态具有方向相反的极化率, 单激子态再吸收一个光子形成双激子态, 系统的极化率会发生反转, 这种现象称之为光致极化反转(PIPI). 孙鑫等人最早发现了光致极化反转现象, 并

对高分子材料中反向极化的起因和可能的应用做了较深刻的物理分析^[3,4,7-9]; 王鹿霞等相继研究了原子无序起伏和链长对反向极化稳定性的影响^[10,11]. 但是, 以前的这些理论计算都只单独考虑一条聚乙炔链, 而忽略了链与链之间的相互作用. 众所周知, 聚乙炔等高聚物并不是严格的一维体系(准一维体系), 链间耦合也起着相当重要的作用^[12-16]. 基于此, 本文在原来扩展的紧束缚模型基础上, 加上了链间电子转移项, 理论分析了链间耦合对双激子态反向极化的影响.

2. 模型和方法

考虑两条顺式聚乙炔链, 单链哈密顿量^[4,15,17] (忽略电子自旋指标)为

$$H_i = - \sum_n [t_0 - \alpha(u_{i,n+1} - u_{i,n}) + (-1)^n t_1] \times (C_{i,n+1}^+ C_{i,n} + C_{i,n}^+ C_{i,n+1}) + \frac{1}{2} K \sum_n (u_{i,n+1} - u_{i,n})^2 + \sum_n K(u_{i,n+1} - u_{i,n}) + \sum_n eEnaC_{i,n}^+ C_{i,n}, \quad (1)$$

上式等号右边第一项为电子的动能项; 第二项为体系弹性势能; 第三项是为了防止开链的塌缩而加入的有效场作用^[18]; 最后一项为外电场引起的势能项. $i = 1, 2$ 为聚乙炔链的序号; t_0 表示无电子晶格作用时最近邻电子的跃迁; t_1 为简并破缺项, 体现了顺

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 90103034, 10074040)资助的课题.

[†] E-mail: xsj@sdu.edu.cn

式聚乙炔的非简并基态结构^[19]; α 为电子-晶格耦合参数; $u_{i,n}$ 为第 i 条链第 n 个原子基团的位移; $C_{i,n}^+$ ($C_{i,n}$) 为在第 i 条链上,第 n 个位置上的电子产生(湮没)算符; K 为原子基团间弹性力常数; a 是二聚化前的晶格常数.两条相邻链间的相互作用项可表示为

$$H_{\perp} = - \sum_n t_{\perp} (C_{1,n}^+ C_{2,n} + C_{2,n}^+ C_{1,n}), \quad (2)$$

其中 t_{\perp} 为两条链上第 n 个碳原子之间的交叠积分.

令 $\phi_{i,n} = (-1)^n u_{i,n}$, 利用能量最低原理,可用量子力学的微扰论把体系的总能量在平衡位置 $\{\phi_{i,n}^0\}$ 附近展开,令一阶项的系数为零,得到格点平衡条件为

$$(-1)^n (\phi_{i,n}^0 + \phi_{i,n+1}^0) = \frac{2\alpha}{K} \sum_{\mu} Z_{i,n,\mu}^0 Z_{i,n+1,\mu}^0 + K'/K, \quad (3)$$

其中电子波函数系数 $Z_{i,n,\mu}^0$ (当 $i=2$ 时, $i+1=1$) 来自零级电子本征方程

$$\begin{aligned} \epsilon_{i,\mu}^0 Z_{i,n,\mu}^0 = & - [t_0 + \alpha (-1)^{n-1} (\phi_{i,n}^0 + \phi_{i,n-1}^0) \\ & + (-1)^{n-1} t_1] Z_{i,n-1,\mu}^0 - [t_0 + \alpha (-1)^n \\ & \times (\phi_{i,n+1}^0 + \phi_{i,n}^0) + (-1)^n t_1] Z_{i,n+1,\mu}^0 \\ & + eEna Z_{i,n,\mu}^0 - t_{\perp} Z_{i+1,n,\mu}^0. \end{aligned} \quad (4)$$

格点净电荷密度分布为

$$\rho_{i,n} = \sum_{\mu} | Z_{i,n,\mu}^0 |^2 - 1, \quad (5)$$

迭代求解方程 (3) 和 (4) 可得体系的晶格位形分布、电子能级及其波函数、电荷密度分布和体系总能量.

3. 结果和讨论

双激子态是两个电子空穴对束缚在一起的结果,其中的电子-空穴对不是因为它们的库仑相互作用引起的,而是在非简并基态高聚物中由于电子-晶格相互作用引起的不稳定和禁闭效应使晶格产生约束势而形成的.人们已经清楚简并破缺项 t_1 对单链双激子态反向极化的影响,发现 t_1 越大,双激子态反向极化程度越弱甚至出现正向极化.究其原因,需要分析不同 t_1 值时,双激子态定域能级及其波函数的局域程度^[4,10,11]. 本文对 t_1 不再仔细讨论,重点分析链间耦合对反向极化的影响.对于顺式聚乙炔,选取参数 $a = 0.122\text{nm}$, $t_0 = 2.5\text{eV}$, $K = 2100\text{eV/nm}^2$, $K' = -51.263\text{eV/nm}$, $t_1 = 0.03\text{eV}$, 固定电场 $E = 10^5\text{V/cm}$.

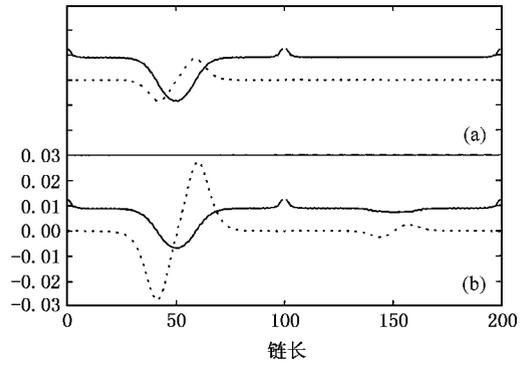


图 1 两条链晶格位形(实线)和电荷密度分布(虚线)($n=1-100$ 为第一条链, $n=101-200$ 为第二条链,下同)(a) 无耦合;(b) 耦合为 0.35eV

初始时,第一条链上激发起一双激子态,第二条链为基态,相应的晶格位形与格点电荷密度分布如图 1(a) 所示,可见双激子态是反向极化的.加上链间耦合后的结果如图 1(b) 所示,可以看出,双激子态的反向极化程度明显提高,同时第二条链上也出现反向极化特征.为更直观地分析链间耦合对反向极化的影响,图 2 给出了反向极化的电荷转移量随

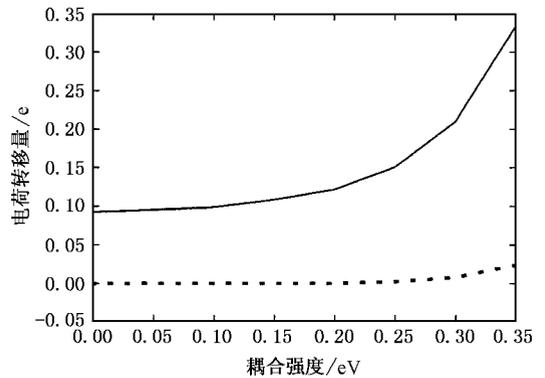


图 2 电荷转移量随耦合强度的变化曲线(实线和虚线分别表示第一条链和第二条链)

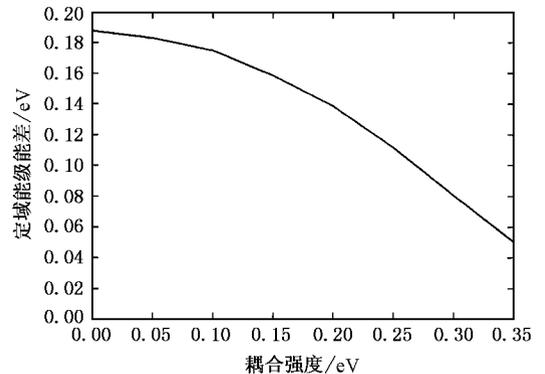


图 3 ϵ_{en} 与 ϵ_{en} 能差随耦合强度的变化关系曲线

链间耦合强度 t_{\perp} 的变化关系. 发现当 $t_{\perp} < 0.2\text{eV}$ 时, 电荷转移量受链间耦合影响较弱; 当 $t_{\perp} > 0.2\text{eV}$ 时, 双激子态电荷转移量显著增大, 而且第二条链上也出现了反向极化的迹象.

根据文献 [4, 7] 的分析, 双激子态静态极化率主要决定于其非占据定域能级 ϵ_{el} 和占据定域能级 ϵ_{cu} , 两条能级能量上越接近, 反向极化越强. 图 3 给

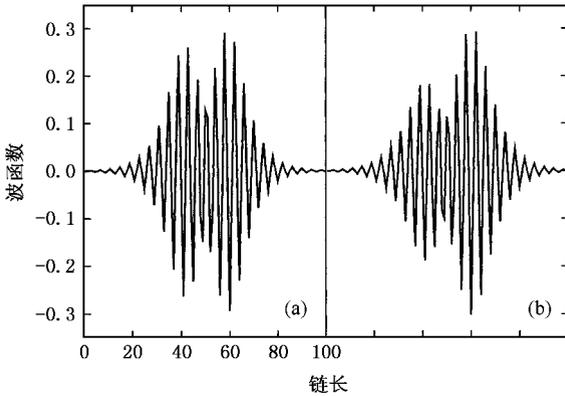


图 4 ϵ_{cu} 能级波函数在第一条链中的格点分布 (a) 无耦合; (b) 耦合为 0.35eV

出了定域能级能差 ($\epsilon_{\text{cu}} - \epsilon_{\text{el}}$) 随链间耦合强度的变化关系, 可以看出, 随着链间耦合的增加, 两条局域能级迅速接近, 系统的反向极化程度相应增强.

电子态的变化也显示了链间耦合有利于反向极化. 图 4 给出了链间耦合前后双激子态的占据定域能级 ϵ_{cu} 波函数在第一条链中的格点分布. 可见, 考虑链间相互作用后, 波函数振幅沿电场方向趋于增加, 反方向趋于减小, 进一步说明了链间耦合导致反向极化的增强. 但在简并破缺较大的情况下, 我们的研究发现, 链间耦合对反向极化几乎没有影响.

4. 结 论

实际的高分子材料中, 分子链之间总是存在一定的相互作用, 我们以顺式聚乙炔链为模型, 研究了链间耦合对双激子态反向极化的影响. 发现当简并破缺较小时, 链间耦合有利于双激子态的反向极化; 简并破缺较大时, 双激子态反向极化随耦合强度变化不大. 加链间耦合后, 双激子态仍主要局域在一条链中, 不会在链间扩展开.

- [1] Burroughes J H *et al* 1990 *Nature* **347** 539
- [2] Blatchford J W *et al* 1996 *Phys. Rev. Lett.* **76** 1513
- [3] Sun X *et al* 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 2830
- [4] Fu R L *et al* 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 94 (in Chinese) [傅柔励等 1998 物理学报 **47** 94]
- [5] Shakin V A 1994 *Phys. Rev. B* **50** 4306
- [6] Xiong Y 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 1138 (in Chinese) [熊 焯 1999 物理学报 **48** 1138]
- [7] Sun X, Fu R L, Yonemitsu K and Nasu K 2001 *Phys. Rev. A* **64** 032504
- [8] Fu R L and Sun X 2000 *Progress in Physics* **20** 243
- [9] Chen K, Zhao E H, Sun X and Fu R L 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1778 (in Chinese) [陈 科、赵二海、孙 鑫、傅柔励 2000 物理学报 **49** 1778]
- [10] Wang L X *et al* 2002 *Journal of Chemical Physics* **116** 6760
- [11] Wang L X, Liu D S and Xie S J 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 362 (in Chinese) [王鹿霞、刘德胜、解士杰 2002 物理学报 **51** 362]
- [12] Baeriswyl D and Maki K 1988 *Phys. Rev. B* **38** 8135
- [13] Fesser K 1989 *Phys. Rev. B* **40** 1962
- [14] Mizes H A and Conwell E M 1993 *Phys. Rev. Lett.* **70** 1505
- [15] Xie S J *et al* 1997 *Phys. Rev. B* **56** 13162
- [16] Li Z J, Lin H Q and Yao K L 1997 *Z. Phys. B* **104** 77
- [17] An Z, Li Z J, Liu Z L and Yao K L 1994 *Acta Phys. Sin.* **43** 516 (in Chinese) [安 忠、李占杰、刘祖黎、姚凯伦 1994 物理学报 **43** 516]
- [18] Stafstrom S and Chao K A 1984 *Phys. Rev. B* **29** 7010
- [19] Shimo Y and Abe S 1994 *Phys. Rev. B* **49** 14113

Effect of interchain coupling on the inversed polarization of a biexciton in conjugated polymers^{*}

Gao Kun Fu Ji-Yong Liu De-Sheng Xie Shi-Jie[†]

(*State Key Laboratory of Crystal Materials , School of Physics and Microelectronics , Shandong University , Jinan 250100 ,China*)

(Received 8 June 2004 ; revised manuscript received 15 July 2004)

Abstract

Effect of interchain coupling on the inversed polarization of a biexciton has been studied in the framework of a tight-binding approximation. It was found that a biexciton state is mainly confined in one chain even the interchain coupling is included. The inversed polarization will be enhanced remarkably with the interchain coupling in the case of a weak non-degenerate confinement. However, the inversed polarization will keep nearly unchanged for a strong non-degenerate confinement.

Keywords : inversed polarization , biexciton state , interchain coupling

PACC : 4210N , 7135 , 8120S

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 90103034 , 10074040).

[†] E-mail : xsj@sdu.edu.cn