

# 聚丁二炔 (polydiacetylene) 单晶中的 激光诱导光吸收\*

彭景翠

湖南大学应用物理系,长沙,410082

1991年1月11日收到

本文以聚丁(对甲苯硫酸)-2,4-己二炔-1,6-二醇酯 [polybis (p-toluene sulphonate) ester of 2,4-hexadiyne-1,6-diol] (PDA-TS) 单晶为例,分析其激光诱导光吸收机制,计算了单态和三态激子的结合能,认为 PDA-TS 中在 1.35 eV 处的激光诱导光吸收峰是由于从  $^1A_g$  到  $^3B_u$  的跃迁所致,这与实验事实符合。

PACC: 7110; 7215N; 7125C; 8120S

## 一、引言

所谓激光诱导光吸收,是在激光照射停止后,吸收谱的改变,通常由测量其透射谱的改变  $\delta T/T$  来确定。因为  $\delta T/T \ll 1$ , 故有  $\delta T/T \approx \delta\alpha/\alpha_0$ ,  $\alpha_0$  是对应于所用激光频率的吸收系数。测量激光诱导光吸收是研究电子激发态及其弛豫过程的一种非常有效的方法。近年来,人们对共聚物的激光诱导光吸收进行了很多研究;相比之下,理论工作做得较少。1982年 Orenstein 和 Baker 首次准确地测量了反式 (trans) 聚乙炔 (polyacetylene) 中的激光诱导光吸收谱<sup>[1]</sup>;它由位于 1.35 eV 的高能峰和 0.49, 0.17 和 0.06 eV 等处的低能峰组成。他们把高能峰解释为中性孤子对激发,而低能峰归于电荷孤子的光产生。对于基态非简并的共聚物,如 cis-(CH)<sub>x</sub><sup>[1]</sup>, 聚噻吩 (polythiophene)<sup>[2]</sup>, PDA-10H<sup>[3]</sup> 等,分别在 1.55, 1.35 和 1.32 eV 处观察到一个高能激光诱导光吸收峰,目前的模型都建议是由于极化子或双极化子的形式。

然而,在基态非简并的共聚物,聚丁(对甲苯硫酸)-2,4-己二炔-1,6-二醇酯 [poly (bis (p-toluene sulphonate) ester of 2,4-hexadiyne-1,6-diol)] (PDA-TS) 显得很特别。1984年, Orenstein 等人测量了 PDA-TS 单晶中的激光诱导光吸收谱<sup>[4]</sup>,如图 1 所示。从 0.8 eV 到 1.8 eV 的范围,激光诱导光吸收谱由一个在 1.35 eV 处的单反对称峰所组成,激光诱导光吸收峰沿链方向是强烈地极化的(各向异性大于  $10^2$ ),用极化子或双极化子模型解释 PDA-TS 中的激光诱导光吸收峰并不成功。Movaghar 和 Cade 在忽略 Coulomb 作用的情况下,讨论了 PDA-TS 中的极化子和双极化子<sup>[5]</sup>,它们的能级分别离

\* 国家自然科学基金资助的课题

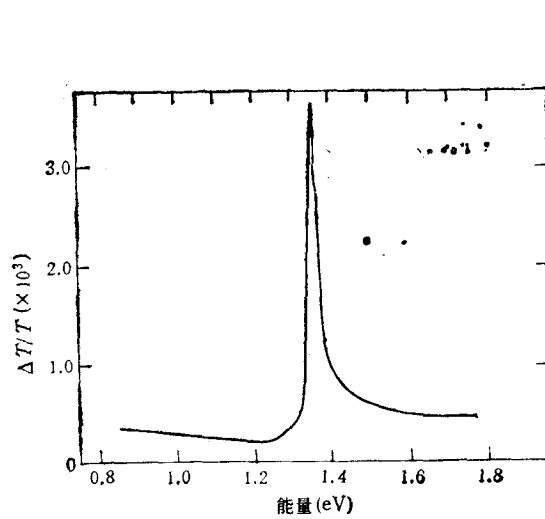


图1 用 3.48 eV 光子能量的激光照射 10 $\mu$ s 之后, PDA-TS 单晶透射的变化  $T = 4.2\text{K}$

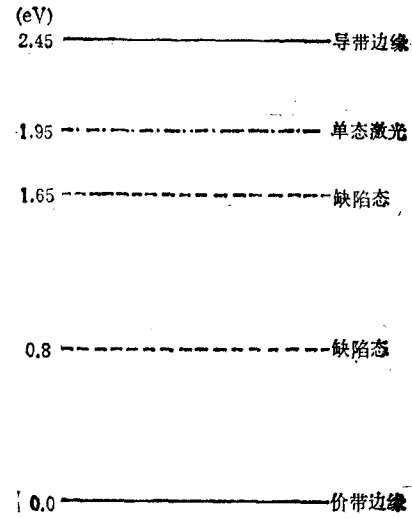


图2 PDA-TS 单晶中带隙内局域能级示意图

禁带中央  $\pm 1.04$  和  $\pm 0.7$  eV, 这些能级不能导至 1.35 eV 的跃迁。Hattori 等人根据光吸收和光导的研究, 得到 PDA-TS 中带隙内局域能级示于图 2 中<sup>[6]</sup>, 由图 2 中的能级也不能解释 1.35 eV 处的激光诱导光吸收峰。

Pratt 等人把这个峰归于三重激子态<sup>[7]</sup>, 但没有进行必要的理论解释。Tanaka 等人用局域密度函数近似处理势能, 利用自洽紧束缚近似, 估算了 PDA 中的激子结合能<sup>[8]</sup>, 对称的  ${}^1B_u$  和反对称的  ${}^1A_g$  的结合能分别为 1.33 和 0.57 eV, 而相应的三重态  ${}^3B_u$  和  ${}^3A_g$  分别为 1.8 和 0.57 eV, 两个三重态激子之间的能量差为 1.23 eV, 他们把 1.35 eV 的激光诱导光吸收峰归于这两个三重激子态之间的跃迁; 显然, 这个估算, 误差太大。

本文将从计算激子态的普遍公式出发, 计算 PDA-TS 中的激子谱, 并讨论其激光诱导光吸收机制。

## 二、PDA-TS 单晶中激子谱的计算

带结构的计算是研究激子谱的出发点, 但 PDA-TS 带结构的计算已有报道<sup>[9]</sup>, 本文直接从分析激子波函数和 Hamiltonian 入手。设  $a_i^+ \equiv a_{ic}^+$  和  $a_i \equiv a_{ic}$  分别为导带中电子的产生和湮没算符,  $d_i^+ \equiv a_{iv}^+$  和  $d_i \equiv a_{iv}$  为价带中空穴的产生和湮没算符, 则价带波函数可表示为

$$\phi = d_{i_1} \cdots d_{i_N} \phi_0, \quad (1)$$

式中  $\phi_0$  为真空态, 则分开为  $R_i$  的 e-h 对的波函数为

$$\phi_{i_+, i_-} = a_{i_+}^+ d_{i_-}^+ \phi, \quad (2)$$

其本征态为

$$\phi_{n, \mathbf{K}} = N^{-\frac{1}{2}} \sum_i \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_i) a_{i_+}^+ d_{i_-}^+ \phi. \quad (3)$$

具有动量为  $\mathbf{K}$  的激子波函数可由 e-h 对的波函数线性组合而构成,即

$$\phi_{\mathbf{K}} = \sum_i Y_{i,\mathbf{K}} \phi_{i,\mathbf{K}}, \quad (4)$$

Hamiltonian 为

$$\tilde{H} = E_{\text{HF}} + \hat{H}_e + \hat{H}_h + \hat{H}_{eh}, \quad (5)$$

式中  $E_{\text{HF}} = \langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle$  为在 Hartree-Fock 近似下,填满价带的能量,

$$\hat{H}_e = \sum_{R_1, R_2} a_{R_1}^\dagger a_{R_2} \langle W_c(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1) | \hat{H} | W_c(\mathbf{r} - \mathbf{R}_2) \rangle, \quad (6)$$

$$\hat{H}_h = - \sum_{R_1, R_2} d_{R_1}^\dagger d_{R_2} \langle W_v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1) \hat{H} W_v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_2) \rangle, \quad (7)$$

$\hat{H}$  为带结构计算中所用的 Fock 算子.

定义一个 Coulomb 势,

$$W \begin{bmatrix} \xi_1 & \xi_2 & \xi_3 & \xi_4 \\ R_1 & R_2 & R_3 & R_4 \end{bmatrix} = \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \left[ \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} W_{\xi_1}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1) W_{\xi_2}(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_2) \right. \\ \left. \cdot W_{\xi_3}(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_3) W_{\xi_4}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_4) \right], \quad (8)$$

则 Hamiltonian 中的 e-h 作用部分为

$$\hat{H}_{eh} = - \sum_{R_1, \dots, R_4} a_{R_1}^\dagger a_{R_2} d_{R_3}^\dagger d_{R_4} \\ \cdot \left\{ W \begin{bmatrix} c & v & v & c \\ R_1 & R_2 & R_3 & R_4 \end{bmatrix} - W \begin{bmatrix} v & c & v & c \\ R_2 & R_1 & R_3 & R_4 \end{bmatrix} \right\}, \quad (9)$$

式中  $W(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$  为 Wannier 函数,由于它不是 Fock 算子的本征函数,故在计算带结构时,必须把它变到 Bloch 表象中去,两者可通过么正变换联系起来,

$$W_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) = N^{-\frac{1}{2}} \sum_{\mathbf{K}} \exp(-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_i) \varphi_{i,\mathbf{K}}. \quad (10)$$

计算带结构由

$$\hat{H} \varphi_{i,\mathbf{K}} = \varepsilon_{i,\mathbf{K}} \varphi_{i,\mathbf{K}} \quad (11)$$

出发. 如果选取  $E_{\text{HF}} = 0$ , 则有

$$\phi_{\mathbf{K}} = [E_{\mathbf{K}} - (\hat{H}_e + \hat{H}_h)]^{-1} \hat{H}_{eh} \phi_{\mathbf{K}}, \quad (12)$$

代入(4)式,有

$$Y_{i,\mathbf{K}} = \sum_p \sum_j \langle \phi_{i,\mathbf{K}} | [E_{\mathbf{K}} - (\hat{H}_e + \hat{H}_h)]^{-1} | \phi_{p,\mathbf{K}} \rangle \\ \cdot \langle \phi_{p,\mathbf{K}} | \hat{H}_{eh} | \phi_{i,\mathbf{K}} \rangle Y_{p,\mathbf{K}}. \quad (13)$$

这里不进行带结构的计算,直接引用文献[9]的结果,故仍然化到 Wannier 表象中去,可得 e-h 作用矩阵元为

$$\langle \phi_{p,\mathbf{K}} | \hat{H}_{eh} | \phi_{i,\mathbf{K}} \rangle = - \sum_u \exp(-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_u) \\ \cdot \left\{ W \begin{bmatrix} c & v & v & c \\ R_p + R_u & 0 & R_u & R_i \end{bmatrix} - W \begin{bmatrix} v & c & v & c \\ 0 & R_p + R_u & R_u & R_i \end{bmatrix} \right\} \\ = V^{(v,c)}(\mathbf{R}_p, \mathbf{R}_i, \mathbf{K}). \quad (14)$$

这样,方程(4)中的系数为

$$Y_{i,K}^{(v,c)} = \sum_p \sum_r G^{(v,c)}(R_i, R_p, E_K) V^{(v,c)}(R_p, R_i, K) Y_{i,K}^{(v,c)}, \quad (15)$$

式中  $G^{(v,c)}(R_i, R_p, E_K)$  为 Green 函数矩阵元,

$$G^{(v,c)}(R_i, R_p, E_K) = N^{-1} \sum_k \frac{\exp[ik \cdot (R_i - R_p)]}{E_K - (\epsilon_{c,k} - \epsilon_{v,k-K})}. \quad (16)$$

由行列式

$$D = |GV - I| = 0, \quad (17)$$

即可求出激子谱  $E_K$ , 式中  $I$  为单位矩阵.

上述 Hamiltonian 中没有包含与自旋有关的项, e-h 对的波函数  $\phi_{i,i,l}^{(v,c)}$  也没有反映自旋的影响,当分析单态和三态激子时,把 Wannier 函数的轨道部分乘以自旋本征态,再进行线性组合,即

$$\Psi_{i,i,l}^{(v,c)} = \sum_{i',j'} \alpha_{ij} \phi_{i',i,l}^{(v,c)} |s_i s_j\rangle, \quad (18)$$

式中  $|s_i s_j\rangle$  为电子-空穴的自旋本征态. 用  $\Psi_{i,i,l}^{(v,c)}$  代替  $\phi_{i,i,l}^{(v,c)}$ , 对单态和三态分别进行组合,电子和空穴部分与前述的相同,但相应的 e-h 作用矩阵元变为<sup>[10]</sup>

$${}^M V^{(v,c)}(R_p, R_i, K) = - \sum_{\mu} \exp(-iK \cdot R_{\mu}) \cdot \left\{ \bar{W} \begin{bmatrix} c & v & v & c \\ R_p + R_{\mu} & 0 & R_{\mu} & R_i \end{bmatrix} - 2\delta_M \bar{W} \begin{bmatrix} v & c & v & c \\ 0 & R_p + R_{\mu} & R_{\mu} & R_i \end{bmatrix} \right\}, \quad (19)$$

式中花括号的每一项都是两电子(空穴)  $\phi$  中心积分,与(8)式类似,只是用  $e^2/[\epsilon|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|]$  代替(8)式的  $e^2/|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|$ . 对于单态而言,  $\delta_M = 1$ , 对于三态而言,  $\delta_M = 0$ . (19)式等号右端第一项为导带中电子与价带中空穴间的 Coulomb 作用,对单态和三态都存在,不过被介电常数所屏蔽;第二项表示带间交换作用,仅在单态中才起作用,其主要部分是偶极-偶极耦合,计算时,对轨道的积分在 10 个邻近的元胞内进行,非对角元素随距离迅速衰减. 计算中所用的参数与文献[11]完全相同.

### 三、结果与讨论

在计算 e-h 作用矩阵元时,如果采用静介电常数  $\epsilon = 4$ <sup>[12]</sup>, 则得到单态激子  ${}^1B_u$ (对称)和  ${}^1A_g$ (反对称)的结合能分别为 1.35 和 0.58 eV, 相应的三重态  ${}^3B_u$  和  ${}^3A_g$  分别为 1.82 和 0.58 eV, 与 Tanaka 等人的结果<sup>[8]</sup>相同,  ${}^3B_u$  与  ${}^3A_g$  间的能量间隔为 1.24 eV, 与实验测量值相差 0.11 eV. 可以认为这主要有两方面的原因: 一是价带中空穴的产生会引起额外的散射,引起以自能的形式所产生的修正;同样,在导带中一个额外电子的引入,它要跟满的价带中电子相关联,以  $(N+1)$  粒子系统中电子和空穴自能的形式对导带中单电子能级产生修正. 光激发首先产生电子-空穴对,然后弛豫成激子,由于电子-声子耦合,在计算单粒子能级时,应该用电子极化子和空穴极化子的能级来代替由(11)式所得的值. 价带中空穴极化子的能量等于 HF 粒子的能量加上价带中电子和空穴的自能,即  $\Sigma_v^{(N)}(e) + \Sigma_v^{(N)}(h)$ ; 对于电子极化子,情况类似,不过其修正是  $\Sigma_c^{(N+1)}(e) + \Sigma_c^{(N+1)}(h)$ .

利用文献[13]关于 PDA-TS 中的 Raman 散射时对自能的计算, 这个修正大约是单电子能级的 (5—8)%<sup>[13]</sup>.

第二个原因是在计算矩阵元(19)式时, 采用了  $\epsilon = 4$  的静介电常数. 事实上, 介电常数是随 e-h 间的距离而变的, 例如, Hermanson 建议<sup>[14]</sup>

$$\epsilon^{-1}(r) = \epsilon_0^{-1} + [(\epsilon_0 - 1)/\epsilon_0] \exp(-\theta r), \quad (20)$$

式中  $\theta$  为一个特征长度, 可以近似地取  $\theta = a^{-1}$ ,  $a$  为晶格常数. 虽然  $\epsilon_0$  的准确值不知道, 但在计算时, 我们试探性地取  $\epsilon_0 = 4$ , 由这所引起的对矩阵元的数值结果的偏差在 5% 以内. 考虑这两个因素之后, 则  ${}^3B_u$  和  ${}^3A_g$  的结合能分别为 1.86 和 0.55 eV, 则从  ${}^3A_g$  到  ${}^3B_u$  的跃迁能为 1.31 eV, 与测量值 (1.35 eV 的激光诱导光吸收峰) 符合得很好.

在 PDA-TS 中, 激子的扩展范围是 25—30 Å, 这比 trans-(CH)<sub>x</sub> 的 ( $\approx 5$  Å) 扩展范围大得多<sup>[15]</sup>, 这反映在这两种共聚物中, Coulomb 作用的不同影响.

一般而言, 单态直接被光产生, 如 PDA-TS 中 2.0eV 附近强的光吸收即被认为是单态激子的吸收<sup>[16]</sup>, 但由于单态和三重态交叉, 故在激光诱导光吸收中, 三重态起着重要的作用. Su 认为 PDA-TS 中 1.35 eV 处的激光诱导光吸收峰跟光生三重态相联系, 是中性极化子(即极化子——激子)的激发, 他从 SSH 模型<sup>[17]</sup>出发, 加上 Hubbard 项后, 估算其 Coulomb 作用是向上移动约 1eV; 这样, 1.35eV 的高能峰就移到导带边缘而被湮没, 而 0.5 eV 的低能峰向上移动 1eV, 就是所观察到的激光诱导光吸收峰<sup>[18]</sup>, 与我们的结果一致.

需要指出的是, 由于 PDA-TS 链含有共轭三键, 根据我们所提出的对含有共轭三键的聚合物的掺杂机制的分析<sup>[19]</sup>, 三键上的  $\pi$  电子激发时, 会产生从乙炔结构向丁三烯结构的转变, 这应当可以从红外激光诱导光吸收谱找到证据, 实验肯定了这一点<sup>[7]</sup>.

- [1] J. Orenstein and G. L. Baker, *Phys. Rev. Lett.*, **49**(1982), 1043.
- [2] Z. Vadeny *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **56**(1986), 67.
- [3] F. L. Pratt, K. S. Wong, W. Hayes and D. Bloor, *J. Phys. D*, **20**(1987), 1361.
- [4] J. Orenstein, S. Etemad and G. L. Baker, *J. Phys. C*, **17**(1984), L297.
- [5] B. Movaghar and N. A. Cade, *J. Phys. C*, **16**(1982), L807.
- [6] T. Hattori, W. Hayes and D. Bloor, *J. Phys. C*, **17**(1984), L881.
- [7] F. L. Pratt, K. S. Wong, W. Hayes and D. Bloor, *J. Phys. C*, **20**(1987), L41.
- [8] H. Tanaka, M. Inoue and E. Hanamura, *Solid State Commun.*, **63**(1987), 103.
- [9] A. Karpfer, *J. Phys. C*, **13**(1980), 5673.
- [10] R. S. Knox, *Theory of Exciton*, Academic, New York, (1963).
- [11] Jingcui Peng, *Phys. Rev.*, **B39**(1989), 7620; 彭景翠, *物理学报*, **39**(1990), 429.
- [12] J. Hermanson and J. C. Phillips, *Phys. Rev.*, **150**(1966), 652.
- [13] 彭景翠, *中国科学(A辑)*, (11)(1988), 1196.
- [14] J. Hermanson, *Phys. Rev.*, **150**(1966), 660.
- [15] 彭景翠, *物理学报*, **34**(1985), 1075.
- [16] D. Bloor, in *Quantum Chemistry of Polymers, -Solid State Aspects*, edited by J. Ladik and J. M. Andre, Dordrecht, Boston, Lancaster, (1984).
- [17] W. P. Su, J. R. Schrieffer and A. J. Heeger, *Phys. Rev.*, **B22**(1980), 2099.
- [18] W. P. Su, *Phys. Rev.*, **B36**(1987), 6040.
- [19] 彭景翠, *中国科学(A辑)*, (8)(1990), 819.

## PHOTO-INDUCED ABSORPTION IN POLYDIACETYLENE SINGLE CRYSTAL

PENG JING-CUI

*Department of Applied Physics, Hunan University, Changsha, 410082*

(Received 11 January 1991)

### ABSTRACT

Photo-induced absorption in poly (bis (p-toluene sulphonate) ester of 2,4-hexadiyne-1, 6-diol) (PDA-TS) single crystal is studied theoretically. A mechanism of photo-induced absorption is proposed as exciton excitation. The binding energies for single and triple excitons are calculated and the photo-induced absorption peak at 1.35eV is considered as resulting from the transition  ${}^3A_g \rightarrow {}^3B_u$ . This agrees with experimental data.

**PACC:** 7110; 7215N; 7i25C; 8120S